

## ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА НА КОМПЛЕКСАХ ХРОМА(III) С ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРРОЛА

© 2017 г. А. И. Вильмс<sup>1,\*</sup>, И. А. Бабенко<sup>1,\*\*</sup>, В. А. Безбородов<sup>1</sup>,  
А. В. Иванов<sup>2,3,\*\*\*</sup>, Г. П. Белов<sup>4,\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup>Иркутский государственный университет

<sup>2</sup>Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

<sup>3</sup>Иркутский научный центр СО РАН

<sup>4</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка Московская обл.

\*E-mail: alexvilms@bk.ru,

\*\*E-mail: legatt112@yandex.ru

\*\*\*E-mail: ivanov@irioch.irk.ru

\*\*\*\*E-mail: gbelov@cat.icp.ac.ru

Поступила в редакцию 14.06.2016 г.

Изучено влияние природы комплексного соединения хрома(III) и различных замещенных лигандов пиррольного ряда в реакции олигомеризации этилена в каталитической системе (КС) типа комплекс Cr(III)-пиррольный лиганд (L)/AlEt<sub>3</sub>, где Cr(III) = Cr(EN)<sub>3</sub>, Cr(acac)<sub>3</sub> и CrCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>; L = пиррол, 2-фенилпиррол; 2-формилпиррол; N-метилпиррол и N-винил-2-фенилпиррол. Показано, что наибольшее влияние на поведение КС оказывает природа лиганда, участвующего в формировании КС. Кислотно-основные свойства используемых лигандов были оценены с помощью квантово-химических расчетов. Полученные данные позволили выявить зависимость селективности КС от новности лигандов.

**Ключевые слова:** этилен, хром(III), гексен-1, олигомеризация, полимеризация, тримеризация, пирролы.

DOI: 10.7868/S0028242117010142

На сегодняшний день перед учеными академических и отраслевых институтов, а также различных промышленных фирм стоит задача получения различных мономерных и олигомерных соединений, которые повсеместно используются во всех областях химической индустрии в качестве полупродуктов или исходного сырья. Среди различных классов олефинов и в гомологическом ряду  $\alpha$ -олефинов лидерами по объему производства и потребления являются этилен, пропилен, бутен-1, гексен-1 и октен-1 [1]. В последние годы особенно востребованным среди этих олефинов становится гексен-1, рост спроса на который постоянно растет.

Первое упоминание о получении гексена-1 на хромовых катализаторах появилось в 1967 г. в работе Манника [2]. Позднее, в процессе исследования различных многокомпонентных каталитических систем (КС), сформированных на основе хрома(III), были найдены катализаторы селективной тримеризации этилена [3–5].

Изучением хром-пиррольных систем в разные годы занималось много исследователей. Среди наиболее успешных разработок на основе КС типа Cr(III)/АОС/L/M, где L = N-донорный лиганд пиррольного ряда, следует отметить разработки, выполненные исследователями различных зарубежных нефтеперерабатывающих компаний. Сотрудники фирмы Phillips Petroleum в ходе своих исследований сумели достичь селективности по гексену-1 83 мас. %, применяя неорганический полимер хрома(III) состава Cr(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>Cl [6] и 93 мас. % используя комплексное соединение Cr(EN)<sub>3</sub> и 2,5-диметилпиррол (2,5-DMP) в качестве стабилизирующего лиганда при температуре 115°C и давлении 10 МПа [7]. Японская фирма Mitsubishi Chem. Co., применившая в своих разработках 2,5-DMP, сумела достичь селективности по гексену-1 порядка 95 мас. % при температуре 105°C и давлении 5 МПа [8]. Изменение природы стабилизирующего лиганда привело к качественному изменению состава реакционной смеси –

наряду с проявлением высокой селективности по гексену-1 наблюдается повышение доли образующихся октенов и деценов, наличие которых, само по себе, осложняет процесс выделения целевого продукта из реакционной массы.

В данной работе были изучены особенности превращения этилена при использовании КС типа Cr(III)-L/AlEt<sub>3</sub>, где Cr(III): Cr(ЭН)<sub>3</sub>, Cr(acac)<sub>3</sub> или CrCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>; Cr(ЭН)<sub>3</sub>/AlEt<sub>3</sub> (КС1), Cr(ЭН)<sub>3</sub>-L<sub>1</sub>/AlEt<sub>3</sub> (КС2), Cr(ЭН)<sub>3</sub>-L<sub>2</sub>/AlEt<sub>3</sub> (КС3), Cr(ЭН)<sub>3</sub>-L<sub>3</sub>/AlEt<sub>3</sub> (КС4), Cr(ЭН)<sub>3</sub>-L<sub>4</sub>/AlEt<sub>3</sub> (КС5) и Cr(ЭН)<sub>3</sub>-L<sub>5</sub>/AlEt<sub>3</sub> (КС6), Cr(acac)<sub>3</sub>-L<sub>1</sub>/AlEt<sub>3</sub> (КС7) и CrCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>-L<sub>1</sub>/AlEt<sub>3</sub> (КС8), где L<sub>1</sub> – пиррол, L<sub>2</sub> – 2-фенилпиррол, L<sub>3</sub> – 2-формилпиррол, L<sub>4</sub> – N-метилпиррол, L<sub>5</sub> – N-винил-2-фенилпиррол. Все опыты проводили в интервале температур 60–80°C и давлении этилена 2–3 МПа, а также была оценена селективность и активность изученных КС.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Операции с растворителями и компонентами КС проводили в стандартных Шленк-колбах в атмосфере аргона. Циклогексан очищали и высушивали по стандартным методикам [9]. Комплексные соединения хрома были синтезированы по известным методикам [10–12]. L<sub>1</sub>, L<sub>3</sub>, L<sub>4</sub>, и AlEt<sub>3</sub> производства фирмы Aldrich применяли без предварительной очистки. L<sub>2</sub> и L<sub>5</sub>, были синтезированы по реакции Трофимова [13, 14].

Для получения катализатора в одной Шленк-колбе готовили раствор комплексного соединения хрома(III) и лиганда общим объемом 20 мл, выдерживая мольное соотношение компонентов (цвет раствора не изменялся). В другой Шленк-колбе приготавливали раствор сокатализатора и добавляли циклогексана столько, чтобы суммарный объем был 20 мл.

Процесс олигомеризации этилена проводили на термостатируемой установке объемом 0.1 л, изготовленной из нержавеющей стали. Перемешивание осуществляли с помощью магнитной мешалки. Температуру реакции поддерживали термостатом, подающим теплоноситель в рубашку реактора. Перед проведением эксперимента реактор вакуумировали в течение 30 мин при температуре реакции, затем заполняли этиленом до 0.6 МПа, после чего при помощи специального шприца вводили последовательно: 10 мл циклогексана, 20 мл раствора комплекса и лиганда, 20 мл раствора сокатализатора. Давление доводили до рабочего. Подача этилена в зону реакции была непрерывной. Время проведения эксперимента 60 мин, после чего реактор охлаждали, избыточное давление сбрасывали. Полученные продукты, состоящие из жидкой и твердой фазы, отбирали на анализ.

Количественный анализ жидкой фазы на наличие α-олефинов проводили на газовом хроматографе “Хроматэк-Кристалл 5000.2” с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке для анализа нефтехимических продуктов CP-Sil PONA CB CP7531 фирмы AGILENT, длина колонки 50 м, внешний диаметр 0.21 мм, толщина слоя фазы 0.5 мкм, скорость газа-носителя гелия – 20 мл мин<sup>-1</sup>, воздуха – 200 мл мин<sup>-1</sup>, водорода – 20 мл мин<sup>-1</sup>. Осуществляли программируемый нагрев капиллярной колонки от 40 до 65°C со скоростью 5 град мин<sup>-1</sup>, от 65 до 180°C со скоростью 15 град мин<sup>-1</sup> и от 180 до 200°C со скоростью 35 град мин<sup>-1</sup>. Температура в испарителе и детекторе – 220°C. Жидкую пробу объемом 0.1 мкл вводили с помощью микрошприца.

Полимер (ПЭ) промывали спиртом, сушили в вакуум-сушильном шкафу и взвешивали.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Представленные в настоящей работе результаты исследования являются продолжением изучения хром-пиррольных каталитических систем. Ранее нами были изучены каталитические системы, в которых в качестве стабилизирующего лиганда был использован 2,5-диметилпиррол [15–17]. Позднее были проведены исследования с менее основным и более компактным стабилизирующим лигандом – незамещенным пирролом [18].

Учитывая полученные ранее результаты, в данной работе было исследовано влияние природы пиррольных лигандов на кинетику, селективность и активность КС. Природу лигандов меняли путем введения в пиррольное кольцо различных заместителей. Результаты экспериментов представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, двухкомпонентная КС1 в отсутствии пиррольного производного характеризуется высоким содержанием полиэтилена (ПЭ), при этом в реакционной смеси также обнаруживаются другие продукты олигомеризации – бутены (C<sub>4</sub>), гексены (C<sub>6</sub>) (с селективностью по гексену-1 до 88 мас. %) и олигомеры C<sub>8+</sub> (октены и более высокомолекулярные олигомеры).

Введение в КС пиррола заметно меняет распределение продуктов (КС2). Доля ПЭ в данной системе не превышает 1 мас. %, тогда как доля гексенов составляет более 80 мас. %. (с селективностью по гексену-1 до 95 мас. %) Наряду с высокой селективностью, КС2 проявляет также высокие значения по активности – 20821 г<sub>гексена-1</sub> (г<sub>Cr ч</sub>)<sup>-1</sup>.

При формировании КС3 и КС4 применялись пирролы, имеющие заместители только во втором положении. Применение L<sub>2</sub> приводит к небольшому понижению доли образующихся гексенов в реакционной смеси, при этом селектив-

**Таблица 1.** Экспериментальные данные для изученных КС

КС	C <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> ( $\alpha$ -C <sub>6</sub> )	C <sub>8+</sub>	ПЭ	Активность КС, $\Gamma_{\text{продукта}} (\Gamma_{\text{Cr Ч}})^{-1}$	Активность КС, $\Gamma_{\text{гексен-1}} (\Gamma_{\text{Cr Ч}})^{-1}$
	мас. %					
КС1	9	28 (88)	22	41	9933	1476
КС2	8	80 (95)	11	<1	27432	20821
КС3	5	72 (96)	15	8	8709	5500
КС4	5	31 (84)	12	52	7772	961
КС5	7	38 (85)	38	17	22759	6243
КС6	3	22 (54)	29	46	11999	780

Условия:  $T = 60^\circ\text{C}$ ;  $P = 2$  МПа; растворитель – циклогексан; Cr : Al : L = 1 : 20 : 3 (мол);  $[\text{Cr}(\text{EH})_3] = 1.1 \times 10^{-5}$  (мол); суммарный объем в реакторе – 50 мл; 60 мин; порядок ввода: растворитель, раствор катализатора с лигандом, раствор алюминийорганического соединения.

ность по гексену-1 практически не меняется. В случае использования L<sub>3</sub> среди продуктов возрастает содержание ПЭ в КС4, что, скорее всего, можно объяснить как наличием более сильного акцептора во втором положении, так и возможным образованием хелатных хромовых комплексов, которые также склонны к полимеризации.

При формировании КС5 и КС6 использовались N-замещенные лиганды пиррольного ряда. Обе эти системы похожи на “безлигандную” КС1 – характеризуются высоким содержанием ПЭ, а доли продуктов олигомеризации (гексенов и C<sub>8+</sub>) практически равны.

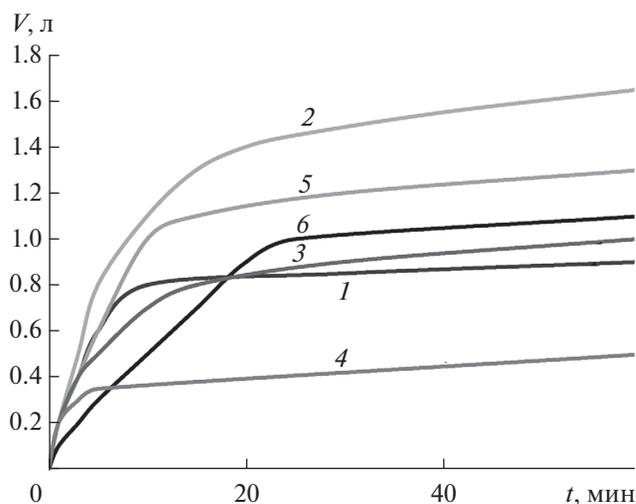
Как видно из рис. 1, в ряду КС2 > КС5 > КС6 > КС3 > КС1 > КС4 наблюдается заметное понижение активности, причем активность КС2 в 3.5 раза больше, чем КС4. В большинстве случаев в начальный период времени отмечается плавный рост кривой, которая затем выходит на плато. КС2 имеет не только наибольшую активность, но и наибольшую скорость реакции в начальный период времени (до 5-ой минуты), который затем плавно, в течение следующих 15–20 мин, выходит на плато. Подобная кинетика реакции наблюдается для КС6, которая имеет начальный участок до 25 мин, в остальных же КС начальный участок имеет продолжительность не более 10 минут, после чего кинетическая кривая выходит на плато.

Исходя из вышесказанного, можно сделать промежуточный вывод о том, что в КС типа Cr(EH)<sub>3</sub>-L/AlEt<sub>3</sub> немаловажную роль играет наличие NH-кислотности у стабилизирующего пиррольного лиганда. Меняя природу заместителя во втором положении пиррольного кольца можно существенно изменять NH-кислотность, что позволяет “управлять” селективностью процесса. Дальнейшие исследования были направлены на изучение при температуре 60 и 80°C. Результаты представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, повышение температуры в большинстве случаев приводит к уменьшению

селективности по гексену-1. Увеличение давления этилена приводит в первую очередь к возрастанию активности КС; при этом на селективности это практически не сказывается.

На рис. 2а видно, что в ряду КС2 > КС7 > КС3 > КС8 ≈ КС4 происходит снижение активности изучаемых систем. Все кинетические кривые характеризуются наличием начального участка продолжительностью от 5 до 10 мин, который далее переходит в плато. Повышение температуры (рис. 2б) приводит к небольшому изменению активности в ряду КС2 > КС7 ≈ КС3 > КС8 > КС4. В отличие от других систем, для КС2 начальный период также составляет 5, затем происходит более плавное снижение скорости реакции. В течение последующих 15–20 минут скорость реакции практически не меняется.



**Рис. 1.** Кинетические кривые поглощения этилена в зависимости от времени при  $P = 2$  МПа,  $T = 60^\circ\text{C}$ . Условные обозначения: 1 – КС1; 2 – КС2; 3 – КС3; 4 – КС4; 5 – КС5; 6 – КС6.

Таблица 2. Экспериментальные данные для систем КС2, КС3, КС4, КС7 и КС8

КС	T, °C	P <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> , МПа	C <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> (α-C <sub>6</sub> )	C <sub>8+</sub>	ПЭ	Активность КС,	Активность КС,
							Γ <sub>продукта</sub> (Γ <sub>Cr ч</sub> ) <sup>-1</sup>	Γ <sub>гексен-1</sub> (Γ <sub>Cr ч</sub> ) <sup>-1</sup>
							мас. %	
КС2	60	2	8	80 (95)	11	<1	27432	20821
	60	3	6	76 (95)	13	5	21853	14961
	80	2	11	64 (95)	19	6	21694	12474
	80	3	11	64 (94)	20	5	19596	11122
КС3	60	2	5	72 (96)	15	8	8709	5500
	60	3	11	65 (95)	15	9	18722	10532
	80	2	18	55 (93)	22	5	14415	6980
	80	3	21	51 (94)	19	9	21313	9301
КС4	60	2	5	31 (84)	12	52	7772	961
	60	3	8	57 (92)	12	23	14590	5727
	80	2	8	41 (87)	15	36	8694	2007
	80	3	5	38 (40)	27	30	3258	363
КС7	60	2	2	77 (95)	12	9	16131	10698
	60	3	4	73 (95)	14	9	23065	14416
	80	2	4	66 (94)	18	12	12739	6961
	80	3	сл.	61 (94)	31	8	27040	14420
КС8	60	2	2	78 (93)	13	7	5320	3618
	60	3	2	86 (94)	9	3	20717	16142
	80	2	3	74 (90)	11	12	4321	2542
	80	3	2	81 (91)	12	5	12125	8528

Условия: растворитель – циклогексан; Cr : Al : L = 1 : 20 : 3 (мол); [CrL<sub>3</sub>] = 1.1 × 10<sup>-5</sup> (мол); суммарный объем в реакторе – 50 мл; 60 минут; порядок ввода: растворитель, раствор катализатора с лигандом, раствор алюминийорганического соединения.

**Влияние природы исходного комплексного соединения хрома(III).** Наиболее перспективной системой по таким параметрам как активность и селективность по гексену-1, является система, сфор-

мированная на основе Cr(En)<sub>3</sub> (КС2) (табл. 2, при T = 60°C и P = 2 МПа). Из рис. 2 видно, что при повышении температуры в ряду КС2 > КС7 > КС8 распределение кривых по активности сохраняет-

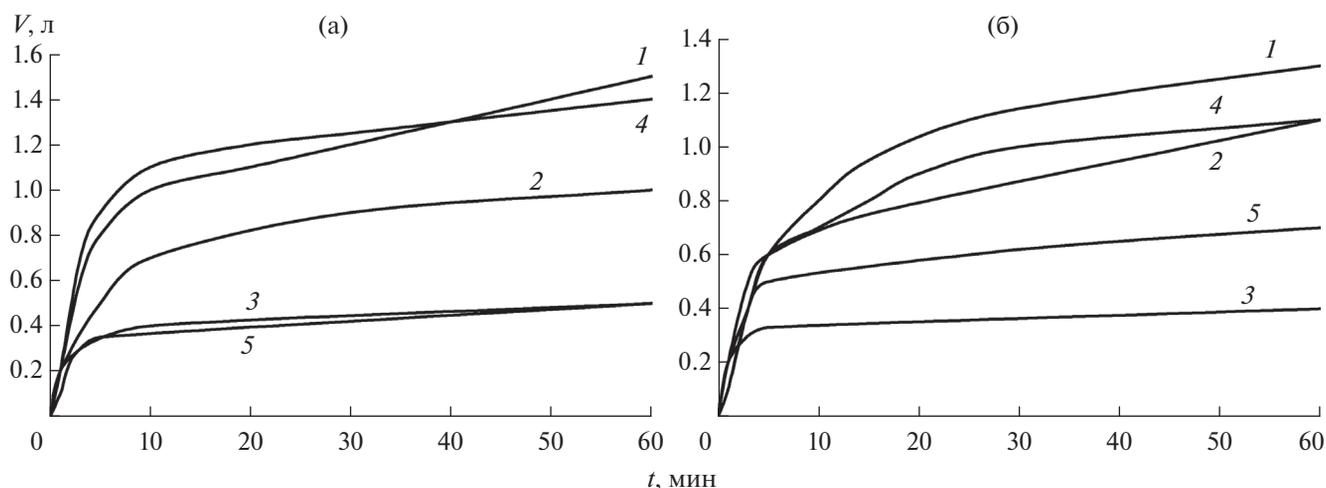


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения этилена в зависимости от времени при P = 2 МПа: а) T = 60°C и б) T = 80°C. Условные обозначения: 1 – КС2; 2 – КС3; 3 – КС4; 4 – КС7; 5 – КС8.

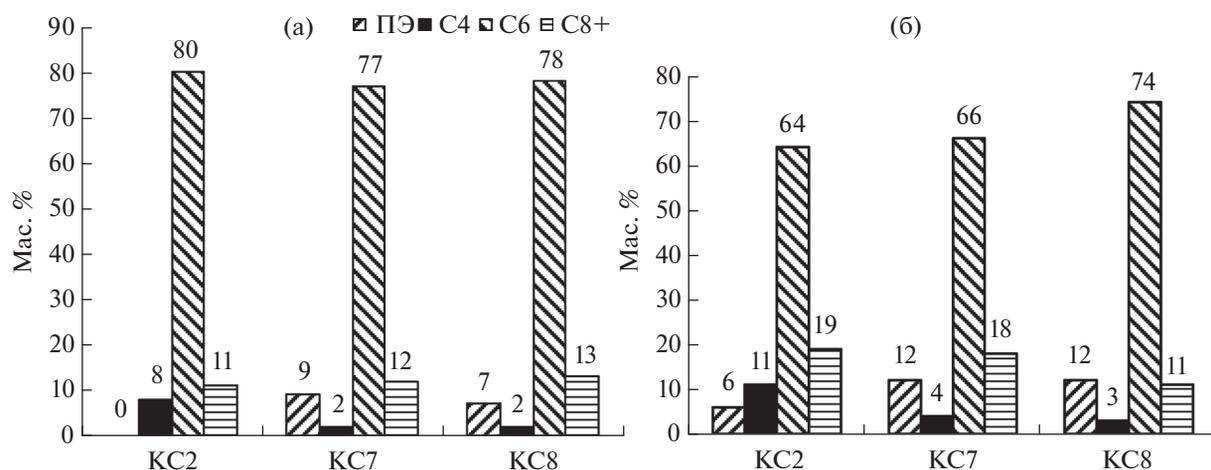


Рис. 3. Продукты реакции КС при  $P = 2$  МПа,  $T = 60^\circ\text{C}$  (а) и  $T = 80^\circ\text{C}$  (б), где Cr(III) – Cr(En)<sub>3</sub> (KC2); Cr(acac)<sub>3</sub> (KC7) и CrCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> (KC8).

ся. Наибольшую активность имеет КС2, тогда как активность КС8 меньше в 5 раз.

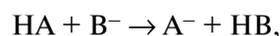
Оценка влияния природы исходного комплексного соединения на поведение КС приведена на рис. 3. Очевидно, изменение природы комплекса Cr(III), на основе которого происходит формирование активных центров КС, практически не влияет на количество образовавшихся гексенов – наблюдается лишь незначительное понижение доли гексенов в реакционной смеси не более, чем на 3 мас. %. В основном, природа исходного комплексного соединения Cr(III) оказывает свое влияние на образование ПЭ и бутенов.

Наибольшее влияние на поведение КС оказывает непосредственно лиганд, участвующий в формировании КС. Можно сказать, что лиганд играет “определяющую” роль.

**Влияние природы пиррольного лиганда.** Природа лигандов определяется главным образом их кислотно-основными свойствами, которые сказываются на “взаимоотношениях” в паре лиганд-комплексобразователь. Эти свойства можно оценить по величине  $pK_a$ . Определение истинных значений  $pK_a$  использованных пирролов представляет определенные трудности, поэтому было оценено  $\Delta pK_a$  в ряду пирролов путем проведения квантово-химических расчетов.

На первом этапе энтальпии и свободные энергии Гиббса пиррола и его производных, а также сопряженных анионов для газовой фазы оценены в рамках метода G2(MP2) [19] с использованием программы Gaussian-09 [20]. Для незамещенного пиррола рассчитанная энтальпия отрыва протона (табл. 3) находится в удовлетворительном согласии с экспериментальной оценкой  $359.54 \pm 0.25$  ккал/моль [21]. Энергии отрыва протона убывают в ряду 2,5-диметилпиррол > пиррол > 2-фенилпиррол > 2-формилпиррол (табл. 3).

Сравнительные кислотности пирролов в циклогексане оценивались по изменению свободных энергий реакций:



$$G = -2.303RT \lg K = 2.303RT pK,$$

где  $K$  – константа равновесия.

Тогда

$$K = \frac{[\text{HB}][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{B}^-]} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \frac{[\text{HB}]}{[\text{H}^+][\text{B}^-]} = \frac{K_a^{\text{A}}}{K_a^{\text{B}}},$$

$$pK = pK_a^{\text{A}} - pK_a^{\text{B}} = \Delta pK_a = \frac{\Delta G}{2.303RT}.$$

На втором этапе расчетов свободные энергии сольватации (табл. 4) были рассчитаны в рамках

Таблица 3. Стандартные энтальпии ( $H/a.e.$ ) и энергии отрыва протона в газовой фазе ( $H/\text{ккал/моль}$ )

	Пиррол	Анион	$H^*$
2,5-Диметилпиррол	-288.226397	-287.656779	358.92
Пиррол	-209.769341	-209.200097	358.68
2-Фенилпиррол	-440.376593	-439.824030	348.21
2-Формилпиррол	-322.950526	-322.404349	344.21

\* Стандартная энтальпия протона принята равной 1.4809 ккал/моль.

**Таблица 4.** Свободные энергии Гиббса ( $G/a.e.$ ), энергии сольватации (ккал/моль), изменения энергии Гиббса при переносе протона  $G/kcal/mole$  и изменения констант кислотностей  $pK_a$  относительно незамещенного пиррола

	Свободные энергии Гиббса		Энергии сольватации		$\Delta G$	$\Delta pK_a$
	пиррол	анион	пиррол	анион		
2,5-Диметилпиррол	-288.266081	-287.696667	-1.32	-26.70	1.6	1.2
Пиррол	-209.800746	-209.231063	-1.47	-28.66	0.0	0.0
2-Фенилпиррол	-440.420265	-439.867445	-1.61	-24.20	-6.0	-4.4
2-Формилпиррол	-322.986908	-322.440218	-2.23	-26.49	-11.5	-8.4

**Таблица 5.** Сравнение зависимости селективности от величины  $\Delta pK_a$  лиганда

	$\Delta pK_a$	Селективность по гексену-1, мас. %		
		$Cr(EN)_3$	$Cr(acac)_3$	$CrCl_3(THF)_3$
2,5-Диметилпиррол	1.2	74	60	—
Пиррол	0.0	76	73	73
2-Фенилпиррол	-4.4	69	53	61
2-Формилпиррол	-8.4	26	43	57

континуальной модели РСМ [22] и просуммированы с полученными в G2MP2 свободными энергиями пирролов и образуемых ими анионов. Принимая в качестве НА незамещенный пиррол, получаем, что кислотность 2,5-диметилпиррола на 1.2 лог. ед. меньше, а кислотности 2-фенилпиррола и 2-формилпиррола — на несколько порядков больше (табл. 4).

Для проведения оценки влияния основности лиганда взяты результаты для КС, в которых использовались пирролы с различными по характеру заместителями (пиррол, 2-фенилпиррол, 2-формилпиррол, 2,5-диметилпиррол [17]). В табл. 5 представлены данные для КС при условиях: мольные соотношения  $Cr : Al : L = 1 : 20 : 3$ ,  $T = 60^\circ C$ ,  $P = 2$  МПа.

Как видно из табл. 5, во всех случаях в изученных КС увеличение основности в ряду пиррол > 2-фенилпиррол > 2-формилпиррол приводит к понижению селективности по гексену-1. Введение менее основного 2,5-диметилпиррола в КС, сформированную на основе  $Cr(EN)_3$ , практически не влияет на селективность. В случае формирования КС на основе  $Cr(acac)_3$  наблюдается понижение селективности на 13 мас. %.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые были изучены кинетические особенности КС, таких как  $Cr(EN)_3/AlEt_3$  (КС1),  $Cr(EN)_3-L_1/AlEt_3$  (КС2),  $Cr(EN)_3-L_2/AlEt_3$  (КС3),  $Cr(EN)_3-L_3/AlEt_3$  (КС4),  $Cr(EN)_3-L_4/AlEt_3$  (КС5) и  $Cr(EN)_3-L_5/AlEt_3$  (КС6),  $Cr(acac)_3-L_1/AlEt_3$  (КС7) и  $CrCl_3(THF)_3-L_1/AlEt_3$  (КС8).

В ходе исследований выявлено, что наличие различных заместителей при атоме азота в пиррольном кольце приводит к слабой координации такого лиганда. Это позволяет рассматривать данные КС как условно “безлигандные”, а применение подобных лигандов при формировании КС данного типа нежелательно.

Природа исходного комплекса Cr(III) практически не влияет на образование гексенов, а лишь оказывает влияние на образование ПЭ и бутенов. Наибольшее же влияние на поведение КС оказывает природа лиганда, участвующего в формировании комплекса. Так, максимальное значение селективности среди изученных КС по гексену-1 для КС-2 составляет 76 мас. %, наибольшая активность равна  $20821 \Gamma_{\text{гексена-1}} (\Gamma_{Cr} \text{ ч})^{-1}$ , для КС-8 селективность по гексену-1 равна 81 мас. %, активность равна  $16142 \Gamma_{\text{гексена-1}} (\Gamma_{Cr} \text{ ч})^{-1}$ .

Для оценки кислотно-основных свойств используемых лигандов были привлечены квантово-химические расчеты. Получены данные, которые позволили выявить зависимость селективности от основности лигандов. Увеличение основности в ряду пиррол > 2-фенилпиррол > 2-формилпиррол приводит к понижению селективности по гексену-1 и повышению выхода высокомолекулярных продуктов. Таким образом, имея информацию об основности предполагаемого стабилизирующего лиганда, можно прогнозировать поведение изучаемой КС, что позволит более эффективно и рационально проводить дальнейшие исследования при разработке селективных катализаторов для превращения этилена.

Авторский коллектив выражает благодарность д.х.н., профессору Кобычеву Владимиру Борисовичу, сотруднику Лаборатории квантовой химии при ФГБОУ ВО ИГУ, за помощь при проведении квантово-химических расчетов и обсуждении полученных результатов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Плаксунов Т.К., Белов Г.П., Потапов С.С.* Высшие линейные  $\alpha$ -олефины и сополимеры этилена на их основе. Производство и применение. Черноголовка: РИО ИПХФ РАН, 2008. 292 с.
2. *Manyk, R.M., Walker W.E., Wilson T.* // Patent US 3300458 A. 1967.
3. *Conroy B.K., Reagen W.K.* // Patent CA 2 020 509 A1. 1991.
4. *Pettijohn T.M., Reagen W.K., Martin S.J.* // Patent US 5331070 A. 1994.
5. *Reagen W.K., McDaniel M.P.* // Patent US 5382738 A. 1995.
6. *Reagan W.K.* // Patent CA 2 021 410 A1. 1991.
7. *Freeman J.W., Buster J.L., Knudsen R.D.* // Patent US 5856257 A. 1999.
8. *Araki Y., Nakamura H., Nanba Y., Okano T.* // Patent US 5856612 A. 1999.
9. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 541.
10. *Briggs J.R.* // Patent US 4668838. 1987.
11. *Баудлер М., Брауэр Г., Губер Ф., Квасник В., Шенк П.В., Шмайсер М., Штойдель Р.* Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти т. Т. 5. М.: Мир, 1985. С. 1622.
12. *Баудлер М., Брауэр Г., Губер Ф., Квасник В., Шенк П.В., Шмайсер М., Штойдель Р.* Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти т. Т. 5. М.: Мир, 1985. С. 1590.
13. *Trofimov B.A., Mikhaleva A.I., Ivanov A.V., Shcherbakova V.S., Ushakov I.A.* // Tetrahedron. 2015. V. 71. № 1. P. 124.
14. *Ivanov A.V., Shcherbakova V.S., Mikhaleva A.I., Trofimov B.A.* // Russian Journal of Organic Chemistry. 2014. V. 50. № 12. P. 1775 [Журн. органической химии. 2014. Т. 50. № 12. С. 1794].
15. *Хасбиуллин И.И., Белов Г.П., Вильмс А.И.* // Известия Академии наук. Сер. Химическая. 2011. № 6. С. 1133 [Rus. Chem. Bull. 2011. V. 60. № 6. P. 1158].
16. *Хасбиуллин, И.И., Белов Г.П., Харлампиди Х.Э., Вильмс А.И.* // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 6. С. 450 [Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 6. P. 442].
17. *Хасбиуллин И.И.* Дис. ... канд. хим. наук. Казань, Казанский национальный исследовательский технологический университет. 2013. 160 с.
18. *Вильмс А.И., Бабенко И.А., Белов Г.П.* // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 2. С. 131 [Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 2. P. 128].
19. *Curtiss L.A., Raghavachari K., Pople J.A.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 1293.
20. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J.* // Gaussian 09, Revision A.1, Inc., Wallingford CT, 2009.
21. *Gianola A.J., Ichino T., Hoenigman R.L., Kato S., Bierbaum, V.M., Lineberger W.C.* // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. № 46. P. 10326.
22. *Tomasi J., Mennucci B., Cancès E.* // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). 1999. V. 464. P. 211.