

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ЭТИЛЕНА В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ТРИХЛОРОТРИС-(ТЕТРАГИДРОФУРАНАТ)ХРОМ(III) С ЛИГАНДАМИ SOS-ТИПА

И.А. Бабенко, В.А. Безбородов, А.И. Вильмс

Илья Аркадьевич Бабенко *, Виктор Александрович Безбородов, Алексей Иванович Вильмс
Кафедра общей и неорганической химии, Иркутский государственный университет, ул. Карла Маркса, 1, Иркутск, Российская Федерация, 664003
E-mail: legatt112@yandex.ru *, vitekchem@gmail.com, alexvilms@bk.ru

В настоящей работе представлены результаты исследования поведения каталитических систем, формируемых на основе трихлоротрис-(тетрагидрофураната)хрома(III) в присутствии серосодержащих тридентатных лигандов SOS-типа и активируемых различными алюминийорганическими соединениями. При формировании каталитических систем использовались следующие соединения: лиганды SOS-типа – бис-(2-метилтиоэтиловый) эфир, бис-(2-этилтиоэтиловый) эфир и бис-(2-фенилтиоэтиловый) эфир, алюминийорганические соединения – триэтилалюминий, триизобутилалюминий, трибутилалюминий, триоктилалюминий и метилалюмооксан. В ходе тестовых экспериментов, направленных на выбор активатора, при температуре 40 °С и давлении этилена 2 МПа наилучшие результаты были получены для триэтилалюминия, поэтому дальнейшие эксперименты по каталитическому превращению этилена проводились только с этим активатором. Для изучения влияния температуры реакции и давления этилена в реакционной зоне провели исследования каталитических систем состава трихлоротрис(тетрагидрофуранат)хром(III)/лиганд/триэтилалюминий в интервале температур от 40 до 80 °С и давлении этилена 2 - 3 МПа с мольным соотношением компонентов Cr : L : AlEt₃ = 1 : 1 : 20. В результате исследований показано, что во всех случаях при использовании тридентатных лигандов SOS-типа формируемые нами каталитические системы проявили склонность не только к полимеризации, но и олигомеризации этилена. Наилучшие результаты в области олигомеризации этилена в гексены проявила система состава трихлоротрис-(тетрагидрофуранат)хром(III)/бис-(2-метилтиоэтиловый) эфир /триэтилалюминий, в которой содержание гексеновой фракции составляет 54 - 55 масс.%, при этом селективность по гексену-1 достигает 88 - 89%.

Ключевые слова: этилен, полимеризация, олигомеризация, комплексы хрома, гомогенный катализ

CATALYTIC CONVERSION OF ETHYLENE ON SYSTEMS BASED ON TRICHLOROTRIS-(TETRAHYDROFURANATE)CHROMIUM(III) WITH SOS-TYPE LIGANDS IN COMBINATION WITH VARIOUS ORGANOALUMINUM COCATALYSTS

I.A. Babenko, V.A. Bezborodov, A.I. Vilms

Ilya A. Babenko *, Viktor A. Bezborodov, Alexey I. Vilms
Department of General and Inorganic Chemistry, Irkutsk State University, Karl Marx st., 1, Irkutsk, 664003, Russia
E-mail: legatt112@yandex.ru *, vitekchem@gmail.com, alexvilms@bk.ru

This work presents the results of studying the behavior of catalytic systems formed on the basis of trichlorotris-(tetrahydrofuranate)chromium(III) in the presence of sulfur-containing tridentate SOS-type ligands and activated by various organoaluminum compounds. In the formation of catalytic systems, the following compounds were used: SOS-type ligands - bis-(2-methylthioethyl) ether, bis-(2-ethylthioethyl) ether and bis-(2-phenylthioethyl) ether, organoaluminum compounds - triethylaluminum, triisobutylaluminum, tributylaluminum and methylaluminumoxane. In the course

of test experiments aimed at choosing an activator at a temperature of 40 °C and an ethylene pressure of 2 MPa, the best results were obtained for triethylaluminum. Therefore, further experiments on the catalytic conversion of ethylene were carried out only with this activator. To study the effect of the reaction temperature and ethylene pressure in the reaction zone, catalytic systems of the trichlorotris-(tetrahydrofuranate)chromium(III)/ligand/triethylaluminum composition were studied in the temperature range from 40 to 80 °C and an ethylene pressure of 2 - 3 MPa with a molar ratio of components Cr : L : AlEt₃ = 1 : 1 : 20. As a result of studies, it was shown that in all cases when using tridentate ligands of the SOS type, the catalytic systems formed by us showed a tendency not only to polymerization, but also to oligomerization of ethylene. The best results in the field of ethylene oligomerization into hexenes were shown by the system of the composition trichlorotris-(tetrahydrofuranate)chromium(III) / bis-(2-methylthioethyl) ether/triethylaluminum, in which the content of the hexene fraction is 54 - 55 wt.%, while the selectivity to hexene-1 reaches 88 - 89%.

Key words: ethylene, polymerization, oligomerization, chromium complexes, homogeneous catalysis

Для цитирования:

Бабенко И.А., Безбородов В.А., Вильмс А.И. Каталитическое превращение этилена в системах на основе трихлоротрис-(тетрагидрофуранат)хром(III) с лигандами SOS-типа. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 4. С. 85–91

For citation:

Babenco I.A., Bezborodov V.A., Vilms A.I. Catalytic conversion of ethylene on systems based on trichlorotris-(tetrahydrofuranate)chromium(III) with SOS-type ligands in combination with various organoaluminum cocatalysts. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [ChemChemTech]. 2021. V. 64. N 4. P. 85–91

ВВЕДЕНИЕ

Каталитическое превращение этилена в высшие линейные альфа-олефины (ЛАО) с использованием различных металлокомплексных систем является актуальной задачей современности. Восребованность ЛАО обуславливается широким спектром применения в различных областях химической промышленности: крупнотоннажных процессах сополимеризации этилена или пропилена (получение полиэтиленов средней, низкой и сверхнизкой плотности и модифицированных марок полипропилена), синтезе низкомолекулярных продуктов на их основе (например, высших спиртов, кислот, основ синтетических масел для авиа- и автотехнологии и т.д.) [1, 2].

В литературе встречаются примеры использования огромного числа различных органических электронодонорных лигандов, применяемых в реакции ди- и тримеризации этилена, сочетающие в своей структуре различные гетероатомы, такие как N, P, O и S [3-16]. Среди этого широкого спектра различных органических лигандов, используемых в процессах олигомеризации этилена, хочется отметить ряд каталитических систем (КС) [17-22], при формировании которых применяются тридентатные серосодержащие органические лиганды, демонстрирующие хорошую активность и высокую селективность в тримеризации этилена в гексен-1.

Известно, что изменение структуры стабилизирующего лиганда, используемого в КС, может

значительно повлиять на ее поведение. В работе [23] описана попытка использования схожих по структуре лигандов, синтезированных на основе бис-(2-децилтиоэтил) сульфида (SSS-тип) и бис-(2-децилтиоэтилового) эфира (SOS-тип). В случае использования лиганда SSS-типа система проявила высокие значения по выходу гексенов и селективности по гексену-1, тогда как применение в аналогичных условиях лиганда SOS-типа приводило к образованию исключительно полиэтилена.

С целью проверки, возможно ли осуществление процесса олигомеризации этилена в системах с лигандами SOS-типа, нами синтезирован ряд лигандов SOS-типа схожего строения [24] и применен в реакции каталитического превращения этилена в КС состава CrCl₃(THF)₃/L/AlR₃, где L – бис-(2-метилтиоэтиловый) эфир (MeSC₂H₄)₂O, бис-(2-этилтиоэтиловый) эфир (EtSC₂H₄)₂O и бис-(2-фенилтиоэтиловый) эфир (PhSC₂H₄)₂O, AlR₃ – триэтилалюминий (ТЭА), триизобутилалюминий (ТИБА), трибутилалюминий (ТБА), триоктилалюминий (ТОА) и метилалюмооксид (МАО) в интервале температур от 40 до 80 °C при давлении этилена 2-3 МПа. В настоящей работе представлены результаты исследования КС, которые демонстрируют возможность протекания не только реакции полимеризации, но и олигомеризации этилена с применением лигандов SOS-типа, несмотря на полученные ранее экспериментальные данные [23] с аналогичным лигандом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Триидентатные лиганды (MeSC₂H₄)₂O,

(EtSC₂H₄)₂O и (PhSC₂H₄)₂O синтезировались по известной методике [24] на основе реакции бис-(2-хлорэтилового) эфира с диоранилдигалогенидами в присутствии гидразингидрата и КОН. Использовались коммерчески доступные реактивы: [Cr(THF)₃Cl₃] (без предварительной очистки); ТЭА, ТИБА, ТБА и ТОА (гексановый раствор с концентрацией 1 моль/л); MAO (толуольный раствор с концентрацией 1 моль/л).

Формирование каталитической системы осуществлялось по следующей схеме: в Шленк-колбу, продуваемую аргоном, помещались навеска [Cr(THF)₃Cl₃] и 10 мл растворителя (циклогексан) и включали перемешивание. В полученную суспензию вводили последовательно 1 мл раствора соответствующего лиганда (молярное соотношение Cr : L = 1 : 1), а также 4,4 мл раствора алюминийорганического сокатализатора (молярное соотношение Cr : Al = 1 : 20), после чего раствор перемешивался в течение 10 мин. После полного растворения [Cr(THF)₃Cl₃] полученный раствор вносили в реактор.

Олиго- и полимеризацию этилена проводили в термостатируемом реакторе из нержавеющей стали объемом 0,1 л. Перемешивание реакционной массы осуществляли с помощью магнитной мешалки. Температуру реакции поддерживали при помощи термостата, подающего теплоноситель в рубашку реактора. Перед началом эксперимента реактор вакуумировали в течение 30 мин при температуре реакции, после чего заполняли этиленом до 0,6 МПа. Затем в реактор вводили последовательно: 34,6 мл чистого растворителя, 15,4 мл раствора катализатора, заранее сформированного в отдельном сосуде Шленка. После введения всех компонентов КС давление в реакторе доводилось до рабочего, подача этилена в реактор непрерывная. Время проведения эксперимента – 60 мин. По окончании эксперимента реактор охлаждали, избыточное давление стравливалось в атмосферу, после чего реактор вскрывали и отбирали 5 мл раствора для проведения хроматографического исследования, ПЭ отфильтровывали и сушили.

Анализ продуктов жидкой фазы проводили на хроматографе ХРОМАТЕК-КРИСТАЛ 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 0,5 мкм; скорость газа-носителя (гелий) составляет 20 мл/мин⁻¹, воздуха – 200 мл/мин⁻¹, водорода – 20 мл/мин⁻¹. Программируемый нагрев

капиллярной колонки от 40 до 65 °С со скоростью 5 °С/мин⁻¹, от 65 до 180 °С со скоростью 15 °С/мин⁻¹ и от 180 до 200 °С со скоростью 35 °С/мин⁻¹. Температура в испарителе и детекторе составляла 220 °С. Анализируемую пробу объемом 0,1 мкл вводили с помощью микрошприца.

Образовавшийся ПЭ промывали спиртом, сушили в вакуум-сушильном шкафу и взвешивали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Учитывая литературные данные [23], а также тот факт, что зачастую природа применяемого алюминийорганического сокатализатора (АОС) существенно влияет на поведение формируемых КС, на первом этапе исследований КС состава [Cr(THF)₃Cl₃]/L/AlR₃ нами осуществлен выбор наиболее подходящего сокатализатора. Для этого сформирован и протестирован ряд систем в следующих условиях: растворитель – циклогексан; соотношение компонентов Cr : L : Al = 1 : 1 : 20; T = 40 °С; P_{C₂H₄} = 2 МПа; концентрация катализатора в реакторе [Cr^{III}L₃] = 1,1 · 10⁻⁵ [мол]; суммарный объем 50 мл; продолжительность эксперимента – 60 мин. Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 1.

Исходя из данных, представленных в табл. 1, видно, что, несмотря на разницу в природе лигандов L₁-L₃, применение в качестве АОС таких соединений, как ТИБА, ТОА и MAO, приводит к образованию значительного количества высокомолекулярных продуктов ΣC₈₊ (более 40 масс.%), тогда как в случае ТЭА и ТБА их содержание во всех случаях практически не изменяется и находится в диапазоне 32-35 и 22-28 масс.% соответственно.

Активация систем ТЭА при использовании лигандов L₁ и L₂ способствует образованию продуктов тримеризации этилена с содержанием гексеновой фракции 54 и 48 масс.% и селективностью по гексену-1 порядка 87-89%, тогда как для лиганда L₃ суммарное количество гексенов и высокомолекулярных продуктов ΣC₈₊ имеют близкие значения. Также стоит отметить, что в этих системах в ряду L₁, L₂ и L₃ (заместители Me-, Et- и Ph- соответственно) наблюдается рост доли образующегося ПЭ с 9 до 24 масс.%.

Системы, активируемые ТБА, во всех случаях демонстрируют близкие значения по количеству ПЭ (38-40 масс.%) и гексенов (18-20 масс.%); содержание бутенов и высокомолекулярных продуктов ΣC₈₊ в диапазонах 12-21 и 22-28 масс.% соответственно.

Таблица 1

Экспериментальные данные КС состава $[\text{Cr}(\text{THF})_3\text{Cl}_3]/\text{L}_n/\text{AIR}_3$ с лигандами SOS-типа в зависимости от природы используемого сокатализатора

Table 1. The experimental data of CS with composition $[\text{Cr}(\text{THF})_3\text{Cl}_3]/\text{L}_n/\text{AIR}_3$ with SOS-type ligands depending on the nature of the cocatalyst used

№ опыта	AIR ₃	Выход ПЭ	Содержание олигомеров			Активность КС, Г _{прод} · (Г _{Cr} · Ч) ⁻¹
			∑C ₄ (1-C ₄)	∑C ₆ (1-C ₆)	∑C ₈₊	
масс. %						
L ₁ = (MeSC ₂ H ₄) ₂ O						
1	ТЭА	9	5 (35)	54 (89)	32	9078
2	ТИБА	7	1 (87)	14 (5)	78	6369
3	ТБА	38	12 (9)	20 (74)	28	7280
4	ТОВА	17	<1 (79)	16 (90)	66	9640
5	МАО	15	<1 (0)	45 (1)	40	2248
L ₂ = (EtSC ₂ H ₄) ₂ O						
6	ТЭА	11	6 (27)	48 (87)	35	7830
7	ТИБА	19	1 (93)	14 (3)	66	4133
8	ТБА	40	18 (5)	19 (80)	23	11414
9	ТОВА	13	2 (97)	10 (85)	75	8729
10	МАО	16	1 (0)	13 (12)	70	3209
L ₃ = (PhSC ₂ H ₄) ₂ O						
11	ТЭА	24	9 (19)	33 (81)	34	7280
12	ТИБА	7	<1 (88)	14 (1)	78	5682
13	ТБА	39	21 (7)	18 (77)	22	7430
14	ТОВА	35	<1 (69)	9 (78)	55	7243
15	МАО	11	<1 (0)	13 (5)	75	2860

Таблица 2

Продукты превращения этилена на КС состава $[\text{Cr}(\text{THF})_3\text{Cl}_3]/\text{L}/\text{ТЭА}$ с лигандами SOS-типа в зависимости от температуры и давления этилена

Table 2. The products of the conversion of ethylene on CS with the composition $[\text{Cr}(\text{THF})_3\text{Cl}_3]/\text{L}/\text{TEA}$ with SOS-type ligands depending on the temperature and pressure of ethylene

№ опыта	T, °C	P _{СЭР4} , МПа	Выход ПЭ	Содержание олигомеров			Активность КС, Г _{прод} · (Г _{Cr} · Ч) ⁻¹
				∑C ₄ (1-C ₄)	∑C ₆ (1-C ₆)	∑C ₈₊	
масс. %							
КС1 $[\text{Cr}(\text{THF})_3\text{Cl}_3]/(\text{MeSC}_2\text{H}_4)_2\text{O}/\text{ТЭА}$							
16	40	2	9	5 (35)	54 (89)	32	9078
17	60	2	16	8 (38)	47 (84)	29	5644
18	80	2	12	7 (47)	51 (84)	30	3534
19	40	3	7	5 (27)	55 (88)	33	13961
20	60	3	9	8 (40)	54 (86)	29	10240
21	80	3	14	8 (43)	46 (82)	32	5132
КС2 $[\text{Cr}(\text{THF})_3\text{Cl}_3]/(\text{EtSC}_2\text{H}_4)_2\text{O}/\text{ТЭА}$							
22	40	2	11	6 (27)	48 (87)	35	7830
23	60	2	13	11 (28)	46 (82)	30	4783
24	80	2	26	11 (27)	37 (77)	26	2622
25	40	3	10	8 (22)	45 (84)	37	13412
26	60	3	3	13 (29)	49 (80)	35	8029
27	80	3	24	11 (32)	40 (79)	25	5270
КС3 $[\text{Cr}(\text{THF})_3\text{Cl}_3]/(\text{PhSC}_2\text{H}_4)_2\text{O}/\text{ТЭА}$							
28	40	2	24	9 (19)	33 (81)	34	7280
29	60	2	27	7 (27)	32 (76)	34	6993
30	80	2	22	9 (32)	35 (79)	34	2810
31	40	3	18	11 (23)	37 (81)	34	12825
32	60	3	31	12 (33)	30 (79)	27	12363
33	80	3	18	7 (29)	24 (65)	51	2747

Применение сокатализатора с разветвленным алкильным заместителем (ТИБА), в сравнении с линейным заместителем аналогичного состава (ТБА), приводит к образованию преимущественно высокомолекулярных продуктов $\sum C_{8+}$ за счет снижения доли продуктов ди-, три- и полимеризации этилена.

Исходя из полученных данных очевидно, что дальнейшее использование ТИБА, ТБА, ТОА и МАО в качестве сокатализаторов при изучении КС состава $[Cr(THF)_3Cl_3]/L_n/AIR_3$ с лигандами SOS-типа не рационально, поэтому в остальных экспериментах в качестве активатора применялся ТЭА.

На втором этапе исследований нами протестированы КС состава $[Cr(THF)_3Cl_3]/L/ТЭА$ в интервале температур от 40 до 80 °С и давлении этилена 2-3 МПа в следующих условиях: растворитель – циклогексан; соотношение компонентов Cr : L : Al = 1 : 1 : 20; концентрация катализатора в реакторе $[Cr(THF)_3Cl_3] = 1,1 \cdot 10^{-5}$ [мол]; суммарный объем 50 мл; продолжительность эксперимента – 60 мин. Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 2.

Среди всех представленных систем (табл. 2) лучшие значения в тримеризации этилена в гексены демонстрирует КС1 – количество гексенов составляет более 50 масс.% (исключение – опыты 17 и 21), при этом селективность по гексену-1 составляет 84-89%. Увеличение длины алкильного заместителя при атоме серы в лиганде (КС2) способствует снижению количества гексенов за счет увеличения доли ПЭ, бутенов и высокомолекулярных продуктов $\sum C_{8+}$. Введение в систему лиганда с ароматическим заместителем (КС3) приводит к более серьезным изменениям в составе продуктов. В частности, количество образующихся гексенов и высокомолекулярных продуктов $\sum C_{8+}$ в КС3 имеет

близкие значения. Исключение составляет опыт 33, в котором количество высокомолекулярных продуктов достигло своего максимального значения в 51 масс.%, тогда как количество гексенов составляет не более 24 масс.%.

Стоит отметить, что увеличение температуры при одинаковом давлении этилена приводит к снижению суммарной активности КС. Вероятнее всего это связано с термической нестабильностью образующихся *in situ* активных центров олиго- и полимеризации этилена.

ВЫВОДЫ

В ходе проведенных исследований было показано, что:

- в отличие от литературных данных [23], все сформированные нами КС с лигандами SOS-типа способствуют протеканию процессов олиго- и полимеризации этилена;

- среди АОС, использованных в качестве сокатализаторов, лучшие результаты в реакции олигомеризации этилена демонстрируют системы, активируемые ТЭА;

- лучшие результаты в реакции олигомеризации этилена получены для КС1 (см. табл. 2 опыты 16, 19 и 20), в которых содержание гексеновой фракции составляет 54-55 масс.%, а селективность по гексену-1 86-89%.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Иркутской области в рамках научного проекта № 20-43-383001.

The study was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research and the Government of the Irkutsk Region within the framework of the scientific project No. 20-43-383001.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Плаксунов Т.К., Белов Г.П., Потапов С.С.** Высшие линейные α -олефины и сополимеры этилена на их основе. Производство и применение. Черноголовка: РИО ИПХФ РАН. 2008. 292 с.
2. **Белов Г.П., Матковский П.Е.** Технологии получения высших линейных α -олефинов. *Нефтехимия*. 2010. Т. 50. № 4. С. 296-302. DOI: 10.1134/S0965544110040055.
3. **McGuinness D.S.** Olefin oligomerization via metallacycles: dimerization, trimerization, tetramerization, and beyond. *Chem. Rev.* 2011. V. 111. N 3. P. 2321-2341. DOI: 10.1021/cr100217q.
4. **Agapie T.** Selective ethylene oligomerization: recent advances in chromium ca-talysis and mechanistic investigation. *Coord. Chem. Rev.* 2011. V. 255. N 7-8. P. 861-880. DOI: 10.1016/j.ccr.2010.11.035.

REFERENCES

1. **Plaksunov T.K., Belov G.P., Potapov S.S.** Higher linear α -olefins and ethylene copolymers based on them. Production and application. Chernogolovka: RIO IPCP RAS. 2008. 292 p. (in Russian)
2. **Belov G.P., Matkovsky P.E.** Processes for the production of higher linear α -olefins. *Petrol. Chem.* 2010. V. 50. N 4. P. 283-289. DOI: 10.1134/S0965544110040055.
3. **McGuinness D.S.** Olefin oligomerization via metallacycles: dimerization, trimerization, tetramerization, and beyond. *Chem. Rev.* 2011. V. 111. N 3. P. 2321-2341. DOI: 10.1021/cr100217q.
4. **Agapie T.** Selective ethylene oligomerization: recent advances in chromium ca-talysis and mechanistic investigation. *Coord. Chem. Rev.* 2011. V. 255. N 7-8. P. 861-880. DOI: 10.1016/j.ccr.2010.11.035.

5. **van Leeuwen P.W.N.M., Clement N.D., Tschan M.J.L.** New processes for the selective production of 1-octene. *Coord. Chem. Rev.* 2011. V. 255. N 13-14. P. 1499-1517. DOI: 10.1016/j.ccr.2010.10.009.
6. **Белов Г.П.** Тетрамеризация этилена в октен-1 (Обзор). *Нефтехимия.* 2012. Т. 52. № 3. С. 163-178. DOI: 10.1134/S0965544112030036.
7. **Bryliakov K.P., Talsi E.P.** Frontiers of mechanistic studies of coordination polymerization and oligomerization of α -olefins. *Coord. Chem. Rev.* 2012. V. 256. N 23-24. P. 2994-3007. DOI: 10.1016/j.ccr.2012.06.023.
8. **Otero A., Fernandez-Baeza J., Lara-Sanchez A., Sanchez-Barba L.F.** Metal complexes with heteroscorpionate ligands based on the bis(pyrazol-1-yl)methane moiety: Catalytic chemistry. *Coord. Chem. Rev.* 2013. V. 257. N 11-12. P. 1806-1868. DOI: 10.1016/j.ccr.2013.01.027.
9. **Sa S., Lee S.M., Kim S.Y.** Chromium-based ethylene tetramerization with diphosphinoamines bearing pendent amine donors. *J. Mol. Catal. A.: Chem.* 2013. V. 378. P. 17-21. DOI: 10.1016/j.molcata.2013.05.015.
10. **Stennett T.E., Hey T.W., Ball L.T., Flynn S.R., Radcliffe J.E., McMullin C.L., Wingad R.L., Wass D.F.** N,N-diphospholylamines – a new family of ligands for highly active, chromium-based, selective ethene oligomerisation catalysts. *ChemCatChem.* 2013. V. 5. N 10. P. 2946-2954. DOI: 10.1002/cctc.201300306.
11. **Shao H., Li Y., Gao X., Cao C., Tao Y., Lin J., Jiang T.** Microporous zeolite supported Cr(acac)₃/PNP catalysts for ethylene tetramerization: Influence of supported patterns and confinement on reaction performance. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2014. V. 390. P. 152-158. DOI: 10.1016/j.molcata.2014.03.020.
12. **Suttill J.A., Wasserscheid P., McGuinness D.S., Gardiner M.G., Evans S.J.** A survey of pendant donor-functionalised (N,O) phosphine ligands for Cr-catalysed ethylene tri- and tetramerization. *Catal. Sci. Technol.* 2014. V. 4. P. 2574-2588. DOI: 10.1039/C4CY00457D.
13. **Zhou Y., Wu H., Xu S., Zhang X., Shi M., Zhang J.** Highly active chromium-based selective ethylene tri-/tetramerization catalysts supported by PNPO phosphazane ligands. *Dalton Trans.* 2015. V. 44. P. 9545-9550. DOI: 10.1039/C5DT00801H.
14. **Wang T., Gao X., Shi P., Pei H., Jiang T.** Mixed aluminoxanes: efficient cocatalysts for bisphosphineamine/Cr(III) catalyzed ethylene tetramerization toward 1-octene. *Appl. Petrochem. Res.* 2015. V. 5. P. 143-149. DOI: 10.1007/s13203-015-0103-4.
15. **Алферов К.А., Бабенко И.А., Белов Г.А.** Новые каталитические системы на основе соединений хрома для селективного синтеза гексена-1 и октена-1. *Нефтехимия.* 2017. Т. 57. № 1. С. 3-32. DOI: 10.7868/S0028242117010026.
16. **Bariashir C., Huang C., Solan G.A., Sun W.-H.** Recent advances in homogeneous chromium catalyst design for ethylene tri-, tetra-, oligo- and polymerization. *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 385. P. 208-229. DOI: 10.1016/j.ccr.2019.01.019.
17. **McGuinness D.S., Wassercscheid P., Keim W., Morgan D., Dixon J.T., Bollmann A., Maumela H., Hess F., Englert U.** First Cr(III)–SNS complexes and their use as highly efficient catalysts for the trimerization of ethylene to 1-hexene. *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125, N 18. P. 5272-5273. DOI: 10.1021/ja034752f.
5. **van Leeuwen P.W.N.M., Clement N.D., Tschan M.J.L.** New processes for the selective production of 1-octene. *Coord. Chem. Rev.* 2011. V. 255. N 13-14. P. 1499-1517. DOI: 10.1016/j.ccr.2010.10.009.
6. **Belov G.P.** Tetramerization of ethylene to octane-1 (a review). *Petrol. Chem.* 2012. V. 52, N 3. P. 139-154. DOI: 10.1134/S0965544112030036
7. **Bryliakov K.P., Talsi E.P.** Frontiers of mechanistic studies of coordination polymerization and oligomerization of α -olefins. *Coord. Chem. Rev.* 2012. V. 256. N 23-24. P. 2994-3007. DOI: 10.1016/j.ccr.2012.06.023.
8. **Otero A., Fernandez-Baeza J., Lara-Sanchez A., Sanchez-Barba L.F.** Metal complexes with heteroscorpionate ligands based on the bis(pyrazol-1-yl)methane moiety: Catalytic chemistry. *Coord. Chem. Rev.* 2013. V. 257. N 11-12. P. 1806-1868. DOI: 10.1016/j.ccr.2013.01.027.
9. **Sa S., Lee S.M., Kim S.Y.** Chromium-based ethylene tetramerization with diphosphinoamines bearing pendent amine donors. *J. Mol. Catal. A.: Chem.* 2013. V. 378. P. 17-21. DOI: 10.1016/j.molcata.2013.05.015.
10. **Stennett T.E., Hey T.W., Ball L.T., Flynn S.R., Radcliffe J.E., McMullin C.L., Wingad R.L., Wass D.F.** N,N-diphospholylamines – a new family of ligands for highly active, chromium-based, selective ethene oligomerisation catalysts. *Chem. Cat. Chem.* 2013. V. 5. N 10. P. 2946-2954. DOI: 10.1002/cctc.201300306.
11. **Shao H., Li Y., Gao X., Cao C., Tao Y., Lin J., Jiang T.** Microporous zeolite supported Cr(acac)₃/PNP catalysts for ethylene tetramerization: Influence of supported patterns and confinement on reaction performance. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2014. V. 390. P. 152-158. DOI: 10.1016/j.molcata.2014.03.020.
12. **Suttill J.A., Wasserscheid P., McGuinness D.S., Gardiner M.G., Evans S.J.** A survey of pendant donor-functionalised (N,O) phosphine ligands for Cr-catalysed ethylene tri- and tetramerization. *Catal. Sci. Technol.* 2014. V. 4. P. 2574-2588. DOI: 10.1039/C4CY00457D.
13. **Zhou Y., Wu H., Xu S., Zhang X., Shi M., Zhang J.** Highly active chromium-based selective ethylene tri-/tetramerization catalysts supported by PNPO phosphazane ligands. *Dalton Trans.* 2015. V. 44. P. 9545-9550. DOI: 10.1039/C5DT00801H.
14. **Wang T., Gao X., Shi P., Pei H., Jiang T.** Mixed aluminoxanes: efficient cocatalysts for bisphosphineamine/Cr(III) catalyzed ethylene tetramerization toward 1-octene. *Appl. Petrochem. Res.* 2015. V. 5. P. 143-149. DOI: 10.1007/s13203-015-0103-4.
15. **Alferov K.A., Babenko I.A., Belov G.P.** New catalytic systems on the basis of chromium compounds for selective synthesis of 1-hexene and 1-octene. *Petrol. Chem.* 2017. V. 57. P. 1-30. DOI: 10.7868/S0028242117010026.
16. **Bariashir C., Huang C., Solan G.A., Sun W.-H.** Recent advances in homogeneous chromium catalyst design for ethylene tri-, tetra-, oligo- and polymerization. *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 385. P. 208-229. DOI: 10.1016/j.ccr.2019.01.019.
17. **McGuinness D.S., Wassercscheid P., Keim W., Morgan D., Dixon J.T., Bollmann A., Maumela H., Hess F., Englert U.** First Cr(III)–SNS complexes and their use as highly efficient catalysts for the trimerization of ethylene to 1-hexene. *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125, N 18. P. 5272-5273. DOI: 10.1021/ja034752f.

18. Temple C.N., Gambarotta S., Korobkov I., Duchateau R. New insight into the role of the metal oxidation state in controlling the selectivity of the Cr-(SNS) ethylene trimerization catalyst. *Organometallics*. 2007. V. 26. N 18. P. 4598-4603. DOI: 10.1021/om700452u.
19. Mohamadnia Z., Ahmadi E., Haghghi M.N., Salehi-Mobarakeh H. Synthesis and optimization of ethylene trimerization using [bis-(20dodecylsulfanyl-ethyl)-amine]CrCl₃ catalyst. *Catal. Lett.* 2011. V. 141. P. 474-480. DOI: 10.1007/s10562-010-0492-z.
20. Ahmadi E., Mohamadnia Z., Haghghi M.N. High productive ethylene trimerization catalyst based on CrCl₃/SNS ligands. *Catal. Lett.* 2011. V. 141. P. 1191-1198. DOI: 10.1007/s10562-011-0594-2.
21. Albahily K., Gambarotta S., Duchateau R. Ethylene oligomerization promoted by a silylated-SNS chromium systems. *Organometallics*. 2011. V. 30. N 17. P. 4655-4664. DOI: 10.1021/om200505a.
22. Albahily K., Shaikh Y., Ahmed Z., Korobkov I., Gambarotta S., Duchateau R. Isolation of a self-activating ethylene trimerization catalyst of a Cr-SNS system. *Organometallics*. 2011. V. 30. N 15. P. 4159-4164. DOI: 10.1021/om2004699.
23. Moulin J.O., Evans J., McGuinness D.S., Reid G., Rucklidge A.J., Tooze R.P., Tromp M. Probing the effects of ligand structure on activity and selectivity of Cr(III) complexes for ethylene oligomerisation and polymerization. *Dalton Trans.* 2008. V. 9. P. 1177-1185. DOI: 10.1039/B716078J.
24. Леванова Е.П., Вильмс А.И., Безбородов В.А., Бабенко И.А., Сосновская Н.Г., Истомина Н.В., Албанов А.И., Руссавская Н.В., Розенцвейг И.Б. Синтез полидентатных халькогенсодержащих лигандов с использованием систем гидразингидрат-основание. *ЖОХ*. 2017. Т. 87. № 3. С. 387-392. DOI: 10.1134/S1070363217030069.
18. Temple C.N., Gambarotta S., Korobkov I., Duchateau R. New insight into the role of the metal oxidation state in controlling the selectivity of the Cr-(SNS) ethylene trimerization catalyst. *Organometallics*. 2007. V. 26. N 18. P. 4598-4603. DOI: 10.1021/om700452u.
19. Mohamadnia Z., Ahmadi E., Haghghi M.N., Salehi-Mobarakeh H. Synthesis and optimization of ethylene trimerization using [bis-(20dodecylsulfanyl-ethyl)-amine]CrCl₃ catalyst. *Catal. Lett.* 2011. V. 141. P. 474-480. DOI: 10.1007/s10562-010-0492-z.
20. Ahmadi E., Mohamadnia Z., Haghghi M.N. High productive ethylene trimerization catalyst based on CrCl₃/SNS ligands. *Catal. Lett.* 2011. V. 141. P. 1191-1198. DOI: 10.1007/s10562-011-0594-2.
21. Albahily K., Gambarotta S., Duchateau R. Ethylene oligomerization promoted by a silylated-SNS chromium systems. *Organometallics*. 2011. V. 30. N 17. P. 4655-4664. DOI: 10.1021/om200505a.
22. Albahily K., Shaikh Y., Ahmed Z., Korobkov I., Gambarotta S., Duchateau R. Isolation of a self-activating ethylene trimerization catalyst of a Cr-SNS system. *Organometallics*. 2011. V. 30. N 15. P. 4159-4164. DOI: 10.1021/om2004699.
23. Moulin J.O., Evans J., McGuinness D.S., Reid G., Rucklidge A.J., Tooze R.P., Tromp M. Probing the effects of ligand structure on activity and selectivity of Cr(III) complexes for ethylene oligomerisation and polymerization. *Dalton Trans.* 2008. V. 9. P. 1177-1185. DOI: 10.1039/B716078J.
24. Levanova E.P., Vilms A.I., Bezborodov V.A., Babenko I.A., Sosnovskaya N.G., Istomina N.V., Albanov A.I., Russavskaya N.V., Rozentsveig I.B. Synthesis of polydentate chalcogen-containing ligands using the system hydrazine hydrate-base. *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. V. 87. N 3. P. 396-401. DOI: 10.1134/S1070363217030069.

Поступила в редакцию 02.11.2020

Принята к опубликованию 25.01.2021

Received 02.11.2020

Accepted 25.01.2021