

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202291598 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.11.25

(22) Дата подачи заявки
2019.12.27

(51) Int. Cl. *B01J 31/04* (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)
B01J 23/26 (2006.01)
B01J 31/18 (2006.01)
B01J 31/16 (2006.01)
B01J 21/02 (2006.01)
B01J 31/14 (2006.01)
B01J 31/12 (2006.01)
B01J 37/34 (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01)
C07C 2/22 (2006.01)
C07C 2/32 (2006.01)
C07C 2/30 (2006.01)

(54) КОМПОЗИЦИЯ ОКСОКАРБОКСИЛАТА ПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА И СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ

(86) PCT/RU2019/001041

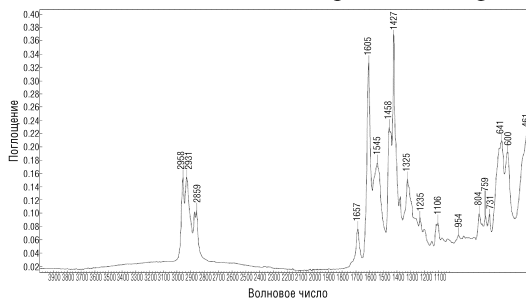
(87) WO 2021/133202 2021.07.01

(71) Заявитель:
ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ
ОБЩЕСТВО "СИБУР
ХОЛДИНГ" (ПАО "СИБУР
ХОЛДИНГ") (RU)

(72) Изобретатель:
Ленёв Денис Алексеевич, Щеглова
Надежда Михайловна, Липских
Максим Владимирович (RU)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к области получения оксокарбоксилатов переходных металлов, которые могут быть использованы в качестве источников переходных металлов в гомогенных каталитических системах. В частности, изобретение относится к области получения оксокарбоксилатов хрома, используемых в качестве источников переходных металлов в каталитических системах олигомеризации олефинов, в частности, олигомеризации этилена в гексен-1, октен-1, децены и другие олефины. Более подробно, изобретение относится к композиции оксокарбоксилата переходного металла, полученной приведением в контакт а) соединения предшественника переходного металла и б) карбоновой кислоты, по существу, при отсутствии растворителя, с получением композиции оксокарбоксилата переходного металла. Настоящее изобретение позволяет получить композиции оксокарбоксилатов переходных металлов, которые могут быть использованы в качестве источника переходного металла в высокоактивных и высокоселективных каталитических системах олигомеризации олефинов.



202291598

A1

A1

202291598

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-301963ЕА/042

КОМПОЗИЦИЯ ОКСОКАРБОКСИЛАТА ПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА И СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к области получения оксокарбоксилатов переходных металлов, которые могут быть использованы в качестве источников переходных металлов в гомогенных каталитических системах. В частности, изобретение относится к области получения оксокарбоксилатов хрома, используемых в качестве источников переходных металлов в каталитических системах олигомеризации олефинов, в частности, олигомеризации этилена в гексен-1, октен-1, децены и другие олефины.

Уровень техники

Процесс селективной олигомеризации этилена известен как эффективный способ получения α -олефинов, которые находят применение в качестве полупродуктов в химической промышленности или непосредственно в качестве целевого сырья в полимерной химии. В частности, процесс тримеризации этилена имеет большое промышленное значение, т.к. получаемые в таком процессе тример - гексен-1 - или тетрамер - октен-1 - особенно востребованы, например, для производства линейного полиэтилена низкой, средней и высокой плотности и других не менее ценных продуктов.

Обычно каталитические системы для процессов олигомеризации олефинов, в частности для селективной тримеризации этилена в гексен-1 или селективной тетрамеризации этилена в октен-1, содержат источник переходного металла, который может представлять собой карбоксилат переходного металла.

Карбоксилаты переходных металлов, такие как карбоксилаты хрома, в составе хром-пиррольных, хром-дифенилфосфиновых и прочих хромсодержащих каталитических систем, позволяют проводить селективную олигомеризацию олефинов. Так, карбоксилаты хрома позволяют проводить селективную олигомеризацию этилена в гексен-1, а также в смесь изомерных деценов, таких, как 5-метилнонен-1, 5-метиленнонан, 4-этилоктен-1, децен-1, децен-4, и другие изомерные и разветвленные C₁₀ олефины. Также, известны процессы совместного получения гексена-1 и октена-1 в присутствии хромсодержащих каталитических систем с различными фосфорсодержащими лигандами. Гексен-1 и октен-1 могут быть использованы как сомомеры в производстве полиэтилена и других полиолефинов, тогда как олефины C₁₀ могут быть использованы в качестве сырья для получения ПАВ, смазочных масел, буровых растворов, и т.д.

В каталитических системах олигомеризации наиболее широко применяются хорошо растворимые в органических растворителях карбоксилаты переходных металлов, такие, как соли металлов и доступных карбоновых кислот, таких как 2-этилгексановая кислота, 2-пропилгептановая кислота и др.

Для стабильного получения активных и селективных каталитических систем и последующих эффективных процессов олигомеризации с их использованием, очень важно

высокое качество исходного сырья, в том числе химическая идентичность исходного сырья. Однако одной из основных проблем является неэффективность способов получения карбоксилатов переходных металлов, в результате чего коммерчески доступные образцы карбоксилатов переходных металлов, в частности карбоксилатов хрома, часто имеют отличия в концентрации переходного металла от 5 до 10%, а также непостоянный химический состав.

Из уровня техники известны различные способы получения карбоксилатов переходных металлов.

Так в патентах US3838101 и US4017429 описан способ получения 2-этилгексаноата хрома (III) путем взаимодействия водного раствора 2-этилгексаноата натрия с водным раствором нонагидрата нитрата хрома (III) с последующей обработкой полученной реакционной массы, содержащей «гидратированную» соль хрома (III) с полосой поглощения в ИК-спектре 2750 нм (3636 см^{-1}), 2-этилгексановой кислотой при нагревании до исчезновения указанной полосы поглощения. Кислотная обработка реакционной массы, содержащей «гидратированную» соль, должна производиться после предварительной дегидратации в вакууме. При этом соотношение активной и неактивной форм солей хрома, представляющих собой «гидратированную» и дегидратированную соль соответственно, можно рассчитать по соотношению пиков в ИК-спектре при 1615 и 1540 см^{-1} , соответственно.

Аналогично, в заявке US2007043181 улучшенные композиции 2-этилгексаноата хрома (III) могут быть получены с помощью удаления воды из неактивной «гидратированной» формы соли хрома путем азеотропной отгонки с этилбензолом, осушки цеолитами и т.п., и последующей обработкой 2-этилгексановой кислотой. При этом контроль прохождения реакции также осуществляется по соотношению полос 1600 см^{-1} и 1540 см^{-1} ИК-спектра. При этом в US2007043181 утверждается, что полоса поглощения 1540 см^{-1} соответствует олигомерам карбоксилатов хрома.

Недостатком указанных способов получения карбоксилатов хрома является длительное время осушки и кислотной обработки продуктов: не менее 6 ч при температуре от 140 до 200°C . Другим недостатком указанных способов является то, что продукты реакции представляют собой смесь неопределенного состава, что, в свою очередь, негативно влияет на воспроизводимость результатов реакции олигомеризации этилена.

Также из уровня техники известен способ приготовления углеводородных растворов смешанных карбоксилатов хрома с пониженной вязкостью (US3932285). Недостатком указанного способа является необходимость использования дорогостоящего дополнительного компонента - н-гексановой кислоты, а также неопределенность состава получаемого раствора.

Идентичность состава неактивной «гидратированной» формы соли хрома раскрыта, например, в публикациях J. Y. Jeon, D. S. Park, D. H. Lee, S. C. Eo, S. Y. Park, M. S. Jeong, Y. Y. Kang, J. Lee and B. Y. Lee, Dalton Trans., 2015, 44, pp. 11004-11012, и в

заявке WO2015133805. В указанных документах состав 2-этилгексаноата хрома (III) был определен как $\{\text{Cr}(\text{OH})[\text{OCOC}_7\text{H}_{15}]_2\}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с полосой поглощения -ОН группы в ИК-спектре при 3630 см^{-1} . Указанный 2-этилгексаноат хрома (III) был использован в качестве компонента катализатора тримеризации этилена в заявке WO2015133805. Однако недостатком использованного 2-этилгексаноата хрома (III) является высокое содержание воды и гидроксильных лигандов, которые являются каталитическими ядами. Кроме того, в вышеуказанных документах описывается гелеобразование при растворении указанного 2-этилгексаноата хрома (III) в ароматических растворителях, что затрудняет его использование в синтезе каталитической системы олигомеризации.

Кроме того, из RU2629943 известны способы получения безводных карбоксилатов хрома в безводных условиях. При этом осуществляют взаимодействие безводного соединения-предшественника хрома, такого как трис-тетрагидрофуранат хлорида хрома и безводного карбоксилата натрия в присутствии безводного растворителя, такого как тетрагидрофуран, в течение 24 ч. При этом получают безводный карбоксилат хрома с формулой $\text{Cr}[\text{OCOC}_7\text{H}_{15}]_3$.

Также известен способ приготовления безводных карбоксилатов хрома по статье V. D. Makhaev, L. A. Petrova, K. A. Alferov, and G. P. Belov, Russian Journal of Applied Chemistry, 2013, Vol. 86, No. 12, pp. 1819–1824. В этом случае используется механохимический способ синтеза карбоксилата хрома по реакции безводного хлорида хрома с безводным 2-этилгексаноатом натрия. При этом в указанной публикации показано, что эффективность безводной соли хрома в олигомеризации этилена находится на том же уровне, что и эффективность обычных коммерчески доступных карбоксилатов хрома.

Недостатком указанных способов является высокая стоимость синтетических соединений-предшественников, а также необходимость строгого соблюдения безводных условий синтеза и хранения соли хрома с целью поддержания содержания воды в количестве менее 20 ч. на млн.

Известен способ получения карбоксилатов хрома из гидрата нитрата хрома в метаноле в присутствии карбоксилата натрия (Vlachos et al. Inorganica Chimica Acta 357 (2004), pp. 3162-3172). Однако недостатком данного способа является использование легковоспламеняемого диэтилового эфира и наличие молекул метанола в координационной сфере хрома.

По данным Baranwal et al., Journal of Molecular Structure 920 (2009), pp. 472-477, получение смешанного карбоксилата хрома (III) с формулой $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_3(\text{OCOR})_3]\text{OOCCH}_3$, может включать нагревание оксоацетата хрома(III), а именно трехъядерного μ_3 -Оксо-гексакис-(μ_2 -ацетато-О,О')-трихрома(III) ацетата гидрата, в присутствии длинноцепной карбоновой кислоты при кипячении в толуоле. Вытесненную уксусную кислоту, и воду удаляют в максимально возможной степени путем отгонки. Однако недостатком предложенных способов является использование дорогостоящего соединения-предшественника: трехмерного оксоацетата хрома (III).

Также, в соответствии данными уровня техники по патенту RU2629943, карбоксилат хрома(III) получают путем восстановления оксида хрома (VI) (CrO_3) в присутствии карбоновой кислоты, где карбоновая кислота является восстановителем. Например, промышленное производство карбоксилатов хрома (III), таких как $\text{Cr}(\text{2-этилгексаноат})_3$, может включать нагревание смеси, содержащей оксид хрома (VI) и избыток 2-этилгексановой кислоты. Однако недостатком данного способа является использование канцерогенных и опасных для окружающей среды соединений хрома (VI), а также окисление 2-этилгексановой кислоты в побочные продукты.

В соответствии со способом, описанным в Y. Fang et al. / *Applied Catalysis A: General* 235 (2002), pp. 33-38, приготовление 2-этилгексаноата хрома (III) включает нагревание безводного хлорида хрома (III) и 2-этилгексановой кислоты в вакууме при 230°C с последующей экстракцией диэтиловым эфиром для удаления непрореагировавшего хлорида хрома (III). Недостатком указанного способа является выделение коррозионно-активного хлористого водорода (HCl), а также необходимость использования легковоспламеняющегося экстрагента (диэтилового эфира).

По данным Palacios et al, *Hydrometallurgy* 72 (2004), pp. 139-148, композиции неodeканоата (версатата) цинка можно получать прямой реакцией оксида цинка с неodeкановой (версатиковой) кислотой. Однако данный способ не может быть использован для других переходных металлов, например, хрома (III), так как оксид хрома (III) нерастворим в слабых кислотах даже в высокодисперсном состоянии.

Также, по данным Peterangelo et. al., *J. Phys. Chem. B* (2007) 111, pp. 7073-7077, карбоксилаты цинка могут существовать в виде координационных полимеров, придающих карбоксилатам цинка повышенную вязкость. Однако данные о координационном состоянии карбоксилатов хрома отсутствуют.

Таким образом, известные из уровня техники карбоксилаты переходных металлов и способы их получения являются недостаточно эффективными, а также требуют больших экономических и временных затрат.

Кроме того, недостаточно эффективными являются способы олигомеризации олефинов в присутствии каталитических систем, содержащих описанные в уровне техники карбоксилаты переходных металлов.

В связи с этим одним из перспективных направлений является разработка карбоксилата переходного металла, который будет иметь определенный состав, в том числе за счет наличия оксо-кластеров переходного металла, который также позволит улучшить продуктивность и селективность каталитических систем олигомеризации олефинов на его основе, а также способа его получения, который, в свою очередь, будет простым и экономически эффективным.

Сущность изобретения

Задачей настоящего изобретения является разработка композиции оксокарбоксилата переходного металла, которая может быть использована в качестве источника переходного металла для получения каталитических систем олигомеризации

олефинов, а также разработка способа ее получения.

Еще одной задачей настоящего изобретения является разработка эффективной каталитической системы на основе композиции оксокарбоксилата переходного металла и способа олигомеризации олефинов с использованием такой системы.

Технический результат заключается в получении композиции оксокарбоксилата переходного металла, характеризующейся постоянством состава и постоянством эффективности в реакциях олигомеризации олефинов, а также в упрощении способа получения композиции оксокарбоксилата переходного металла.

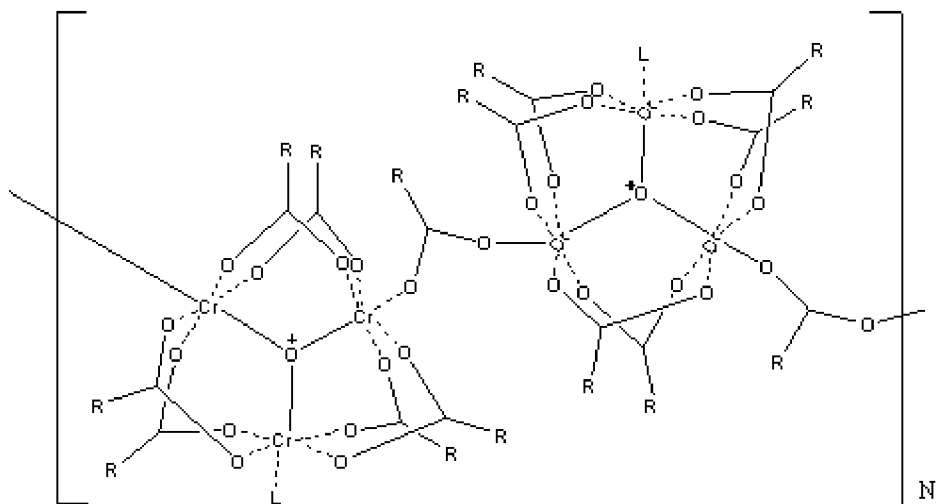
Еще один технический результат заключается в разработке наиболее эффективной каталитической системы, способствующей активной и селективной олигомеризации олефинов.

Данная техническая задача решается и достижение технического результата обеспечивается за счет получения композиции оксокарбоксилата переходного металла путем предварительного получения соединения предшественника переходного металла с последующим его взаимодействием с карбоновой кислотой.

Авторами настоящего изобретения было обнаружено, что указанная композиция оксокарбоксилата переходного металла может быть получена, например, путем взаимодействия карбоновой кислоты и свежеприготовленного гидроксида переходного металла, где время от момента получения гидроксида переходного металла до момента его использования не превышает 72 ч.

Также авторами настоящего изобретения было обнаружено, что предлагаемый в настоящем изобретения способ получения композиции оксокарбоксилата переходного металла позволяет получать трехъядерные оксокарбоксилаты переходных металлов, в том числе трехъядерные оксокарбоксилаты хрома (III) с химической формулой μ_3 -Оксо-гексакис-(μ_2 -карбоксилато-О,О')-трихрома(III) карбоксилат, например μ_3 -Оксо-гексакис-(μ_2 -(2-этилгексаноато)-О,О')-трихрома(III) 2-этилгексаноат или $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_6]^+ [\text{OOCSC}_7\text{H}_{15}]^-$.

В том числе, композиция оксокарбоксилата хрома может представлять собой координационный полимер, такой как *катена*-карбоксилато-(О,О')- μ_3 -оксо-гексакис-(μ_2 -карбоксилато-О,О')-трихром (III) с общей формулой (1):



Кроме того, авторами настоящего изобретения было обнаружено, что наиболее эффективную каталитическую систему олигомеризации олефинов можно получать из композиции оксокарбоксилата переходного металла по изобретению, при совместном использовании в каталитической системе с СВЧ-облученным активатором - соединением алкилалюминия.

Настоящее изобретение позволяет получить композиции оксокарбоксилатов переходных металлов, которые могут быть использованы в качестве источника переходного металла в высокоактивных и высокоселективных каталитических системах олигомеризации олефинов.

Описание фигур

Для пояснения технических решений, раскрывающих суть настоящего изобретения, представлены Фиг. 1, Фиг. 2, Фиг. 3, Фиг. 4, Фиг. 5, Фиг. 6, Фиг. 7, Фиг. 8, Фиг. 9.

На Фиг. 1 представлен инфракрасный спектр полученной по Примеру 8 композиции оксокарбоксилата хрома (III).

На Фиг. 2 представлено наложение ИК-спектров полученных по Примерам 8 и 9 композиций.

На Фиг. 3 представлен инфракрасный спектр коммерчески доступного образца композиции карбоксилата хрома (III).

На Фиг. 4 представлен спектр дифракции жесткого рентгеновского рассеяния $G(r)$ композиции оксокарбоксилата хрома (III), полученной по примеру 10.

На Фиг. 5 представлен спектр дифракции жесткого рентгеновского рассеяния $G(r)$ коммерчески доступного образца композиции карбоксилата хрома(III).

На Фиг. 6 представлены кривые экспериментальной $G(r)$ композиции оксокарбоксилата хрома (III), полученной по Примеру 10 в сравнении с оптимизированной кривой $G(r)$ для теоретической модели μ_3 -Оксо-гексакис-(μ_2 -изобутирато-О,О')-трихрома (III).

На Фиг. 7 представлены кривые экспериментальной $G(r)$ коммерчески доступного образца композиции оксокарбоксилата хрома(III) в сравнении с оптимизированной кривой

$G(r)$ для теоретической модели μ^3 -Оксо-гексакис-(μ^2 -изобутирато-О,О')-трихрома (III).

На Фиг. 8 представлена проекция структурной модели μ^3 -Оксо-гексакис-(μ^2 -изобутирато-О,О')-трихрома (III).

На Фиг. 9 приведена программа на языке программирования Python, рассчитывающая теоретический $G(r)$ для структурной модели.

Подробное описание изобретения

Далее приводится описание различных аспектов реализации настоящего изобретения.

Под термином «оксокарбоксилат переходного металла» в настоящем изобретении понимают соединение, содержащее одну или более карбоксилатных функциональных групп, а также дополнительно оксидные лиганды, и в котором атом кислорода находится в общей плоскости с окружающими его тремя атомами металла, составляющими практически равносторонний треугольник, а карбоксилатные группы образуют мостики между атомами металла.

Под термином «композиция оксокарбоксилата переходного металла» в настоящем изобретении понимают композицию, которая содержит по меньшей мере один оксокарбоксилат переходного металла.

Термин «комнатная температура» в настоящем изобретении применяют для описания любой температуры от 15°C до 35°C при условии, что к реакционному сосуду напрямую не подводят внешний источник нагревания или охлаждения. Соответственно, термин «комнатная температура» охватывает любые диапазоны, поддиапазоны и комбинации поддиапазонов температур от 15°C до 35°C при условии, что к реакционному сосуду напрямую не подводят внешний источник нагревания или охлаждения.

Термин «атмосферное давление» в настоящем изобретении применяют для описания давления воздушного столба у поверхности земли, т.е. без применения внешних устройств для изменения давления. В целом, при работе не при экстремальных высотах «атмосферное давление» составляет примерно 1 атмосферу (примерно 14,7 фунт/кв. дюйм или примерно 101 кПа).

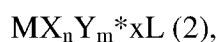
Если не указано иное, для любого конкретного соединения, описанного в настоящем изобретении, представленная общая структура или название также охватывают все структурные изомеры, конформационные изомеры и стереоизомеры, которые могут возникать при конкретном наборе заместителей. Таким образом, общая ссылка на соединение включает все структурные изомеры, если явно не указано иное. Кроме того, ссылка на общую структуру или название охватывает все энантиомеры, диастереомеры и другие оптические изомеры, как в энантиомерной, так и в рацемической формах, а также смеси стереоизомеров, насколько допускается или требуется из контекста. Для любой конкретной представленной формулы или названия любая представленная общая формула или название также охватывают все конформационные изомеры, региоизомеры и стереоизомеры, которые могут

возникать при конкретном наборе заместителей.

Под термином «по существу в отсутствии растворителя» понимают проведение процесса без использования какого-либо растворителя, т.е. содержание дополнительного растворителя не превышает 1 мас. %.

В соответствии с настоящим изобретением композиция оксокарбоксилата переходного металла может быть **получена способом, который включает** приведение в контакт соединения-предшественника переходного металла и карбоновой кислоты при нагревании по существу в отсутствии растворителя в течение времени, достаточного для формирования композиции оксокарбоксилата переходного металла.

В соответствии с настоящим изобретением соединение-предшественник переходного металла может представлять собой соединение с общей формулой (2):



где М представляет собой переходный металл со степенью окисления +k; лиганд X может представлять собой оксидный лиганд O^{2-} или гидроксильный лиганд OH^- ; сульфидный лиганд S^{2-} или гидросульфидный лиганд HS^- ; лиганд Y может представлять собой галогенид, который может быть выбран из фторида, хлорида, бромида или йодида, нитрата, сульфата, карбоната, сульфита или гидроксида OH^- ; n и m могут быть одинаковыми или различными и представлять собой целое или дробное число от 0 до 4, причем сумма (n+m) равняется степени окисления металла; а x может быть любым неотрицательным числом; L может быть любым нейтральным лигандом, таким как, но не ограничивается им, вода, метанол и прочие спирты, простым эфиром, например, таким как тетрагидрофуран, амином, например, таким как аммиак, метиламин или пиридин, нитрилом, например, таким как ацетонитрил, сульфоксидом, например, таким как диметилсульфоксид, фосфином, например, таким как фосфин или алкил(арил)фосфин, и прочими соединениями, которые могут образовывать комплексное соединение с соединением переходного металла.

В соответствии с настоящим изобретением переходный металл М в соединении-предшественнике переходного металла может быть выбран из металлов Групп от 4 до 11 Периодической системы химических элементов, утвержденной Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК, IUPAC), например, таких как титан (Ti), цирконий (Zr), ванадий (V), ниобий (Nb), хром (Cr), марганец (Mn), железо (Fe), кобальт (Co) или медь (Cu). Предпочтительно переходный металл представляет собой титан (Ti), цирконий (Zr), хром (Cr), железо (Fe) или кобальт (Co), более предпочтительно хром (Cr), железо (Fe) или кобальт (Co), наиболее предпочтительно хром (Cr). Таким образом, переходный металл в композиции оксокарбоксилата переходного металла представляет собой такой же переходный металл, как и переходный металл в соединении-предшественнике переходного металла.

В целом, степень окисления переходного металла +k в соединении-предшественнике переходного металла может представлять собой любую положительную степень окисления, возможную для переходного металла. В одном из аспектов

переходный металл в соединении-предшественнике переходного металла может иметь степень окисления от +1 до +6. В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения переходный металл в соединении-предшественнике переходного металла может иметь степень окисления +2, +3, +4, или +5, предпочтительно +2, +3 или +4, более предпочтительно +2 или +3, наиболее предпочтительно +3. Следует отметить, что степень окисления переходного металла может быть обозначена римской цифрой в скобках после названия переходного металла, например, хром в степени окисления +3 может быть обозначен как хром (III).

В соответствии с настоящим изобретением соединение-предшественник переходного металла может представлять собой галогениды переходного металла, такие как фториды, хлориды, бромиды или йодиды, например, хлорид хрома (III), бромид хрома (III), хлорид хрома (II), бромид хрома (II), или оксиды переходного металла, например, оксид хрома (IV) CrO_2 , оксид хрома (III), оксид хрома (II), оксид-хлорид хрома (III) CrOCl , и другие соединения переходного металла.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения, когда переходный металл представляет собой хром, соединение-предшественник хрома может представлять собой гидрат гидроксида хрома (III), такой как $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, например, гидроксид хрома (III) гексагидрат ($\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Также соединение-предшественник хрома может представлять собой метагидроксид хрома (III) $\text{CrO}(\text{OH})$. В некоторых вариантах реализации изобретения может быть использован хлорид хрома (III) гидрат $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или нитрат хрома (III) гидрат $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Наиболее предпочтительно, если соединение-предшественник хрома представляет собой свежеприготовленный гидроксид хрома (III). «Свежеприготовленный» в контексте настоящего изобретения означает, что время от момента получения до момента использования соответствующего соединения не превышает 72 ч, предпочтительно 16 ч, более предпочтительно 8 ч.

В том случае, если в качестве соединения-предшественника хрома используют свежеприготовленный гидроксид хрома (III), он может быть получен путем воздействия основания на раствор соли хрома (III), как описано в Руководстве по неорганическому синтезу, Г.Брауэр, Т.5, с. 1595, М. «Мир», 1985. В том числе, для простоты обработки коллоидного гидроксида хрома (III), его можно осаждать с помощью полимерного катионного или анионного флокулянта, такого, как катионный или анионный полиакриламид, например, анионный полиакриламид может представлять собой частично гидролизированный полиакриламид со звеньями нейтрализованной акриловой кислоты.

В соответствии с настоящим изобретением карбоновая кислота может представлять собой органическое соединение с группой -C(=O)-OH с числом атомов углерода от 3 до 10, предпочтительно от 4 до 8. Примерами карбоновых кислот являются, но не ограничиваются ими линейные алифатические кислоты, такие как пропионовая кислота, масляная кислота, н-пентановая кислота, н-гексановая кислота, н-октановая кислота, н-декановая кислота, разветвленные алифатические кислоты, такие как изомасляная кислота, 2-этилгексановая кислота, 2-пропилгептановая кислота, недекановая

(версатиковая) кислота, циклоалифатические кислоты, такие как циклопропанкарбоновая кислота, циклобутанкарбоновая кислота, циклоароматические кислоты, такие как бензойная кислота, 2-, 3- или 4-метилбензойная (толуиловая) кислота, 4-трет-бутилбензойная кислота, 3,5-диметилбензойная кислота, или их смеси, и др. Также, карбоновая кислота может представлять собой ненасыщенную кислоту, такую как, но не ограничиваются ею, акриловая кислота, 2-бутеновая (кротоновая) кислота, метакриловая кислота, *транс*, *транс*-2,4-гексадиеновая (сорбиновая) кислота, и другие моно- и полиненасыщенные кислоты, или их смеси. Предпочтительно карбоновую кислоту выбирают из н-гексановой кислоты, 2-этилгексановой кислоты, 2-пропилгептановой кислоты, неодекановой (версатиковой) кислоты, или их смесей. Наиболее предпочтительно карбоновая кислота представляет собой 2-этилгексановую кислоту. 2-этилгексановая кислота может представлять собой смесь энантиомеров (2RS)-2-этилгексановой кислоты. Также 2-этилгексановая кислота может быть энантиомерно обогащенной 2-этилгексановой кислотой, в том числе с соотношением энантиомеров равным (75-95):(5-25), предпочтительно более чем 90:10, наиболее предпочтительно более чем 95:5 R-изомера по отношению к S-изомеру, или наоборот. Также, кислота может быть смесью разных кислот, например, 2-этилгексановой кислоты и н-октановой кислоты.

В соответствии с настоящим изобретением контактирование соединения-предшественника переходного металла и карбоновой кислоты осуществляют при мольном соотношении соединение-предшественник переходного металла:карбоновая кислота от 1:500 до 1:2, предпочтительно от 1:100 до 1:5, более предпочтительно от 1:30 до 1:10. Предпочтительно, когда соединение-предшественник переходного металла берут в недостатке по отношению к карбоновой кислоте, а также в недостатке по отношению к теоретическому соотношению соединение-предшественник переходного металла:карбоновая кислота 3:7.

Контактирование соединения-предшественника переходного металла и карбоновой кислоты может осуществляться непосредственно при комнатной температуре и атмосферном давлении. Более предпочтительно, когда контактирование соединения-предшественника переходного металла и карбоновой кислоты осуществляют при повышенной температуре с целью отгонки летучих побочных продуктов. Так, температура контактирования может находиться в диапазоне от 100 до 300°C, предпочтительно в диапазоне от 150 до 250°C. Давление, при котором осуществляется контактирование, может быть любым и находиться в диапазоне от 0,001 атм до 20 атм. Предпочтительно, чтобы давление находилось в диапазоне от 0,1 атм до 5 атм, наиболее предпочтительно в диапазоне от 0,2 атм до 2 атм. Наиболее предпочтительно, контактирование должно осуществляться при температуре кипения кислоты при выбранном давлении. Например, контактирование соединения-предшественника переходного металла с 2-этилгексановой кислотой при атмосферном давлении может осуществляться при температуре от 220 до 230°C.

Кроме того, наиболее предпочтительно, когда контактирование соединения-

предшественника переходного металла и карбоновой кислоты происходит с отгонкой несмешивающихся с карбоновой кислотой летучих побочных продуктов, в том числе с отгонкой воды. Степень удаления воды из реакционной смеси в таком случае является индикатором прохождения реакции. При этом общее содержание воды в смеси может быть любым, поскольку избыточная вода удаляется из зоны реакции с парами органической кислоты.

Для исключения побочных процессов окисления и образования смолистых веществ, контактирование соединения-предшественника переходного металла и карбоновой кислоты предпочтительно осуществлять в атмосфере инертного газа, например, такого как аргон, азот или углекислый газ.

В соответствии с настоящим изобретением время контактирования соединения-предшественника переходного металла и карбоновой кислоты может быть любым временем, достаточным для формирования композиции оксокарбоксилата переходного металла. Время контактирования может составлять от 1 мин до 720 ч, предпочтительно от 5 мин до 72 ч, более предпочтительно, от 10 мин до 24 ч, более предпочтительно от 10 мин до 10 ч, наиболее предпочтительно от 15 мин до 3 ч.

Контактирование соединения-предшественника переходного металла и карбоновой кислоты можно осуществлять в любом подходящем оборудовании, известном из уровня техники, например в металлическом реакторе, снабженном по меньшей мере одним из элементов, таких как рубашка, перемешивающее устройство, теплообменник-конденсатор, аппарат для разделения водного и органического слоев.

После протекания контактирования соединения-предшественника переходного металла и карбоновой кислоты и, соответственно, химической реакции образования композиции оксокарбоксилата переходного металла, раствор композиции оксокарбоксилата переходного металла в карбоновой кислоте желательно отфильтровать от соединений, которые не растворяются в карбоновой кислоте, и которые включают в себя соединение-предшественник переходного металла, неорганические соли, и прочие нерастворимые побочные продукты.

Фильтрацию осуществляют с помощью любых известных из уровня техники аппаратов, например, с помощью фильтров, таких как нейлоновый фильтр. Фильтрацию проводят при температуре от 20 до 40°C включительно.

После стадии фильтрации раствор целевого продукта - композиции оксокарбоксилата переходного металла - упаривают при повышенной температуре с отгонкой избытка карбоновой кислоты. Температура упаривания может составлять от 50 до 200°C, наиболее предпочтительно от 100 до 200°C. Предпочтительно, упаривание продукта осуществляют в вакууме, предпочтительно в вакууме от 0,00001 до 0,1 атм, наиболее предпочтительно в вакууме от 0,0001 до 0,01 атм.

Из-за того, что при упаривании раствор приобретает повышенную вязкость, упаривание желательно проводить в течение достаточно длительного промежутка времени. Предпочтительно, чтобы упаривание происходило в течение не менее 1 ч,

наиболее предпочтительно от 1 до 3 ч.

Упаривание можно проводить с использованием любых устройств, известных из уровня техники. Наиболее предпочтительно упаривание осуществляют с использованием тонкопленочных испарителей.

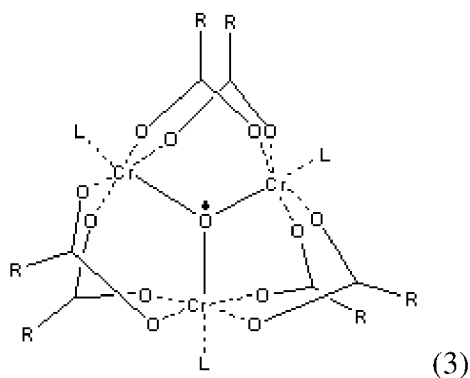
После упаривания композиции оксокарбоксилата переходного металла ее можно растворить в подходящем органическом растворителе для снижения ее вязкости. Примерами подходящих органических растворителей являются, но не ограничиваются ими, любые ароматические, алифатические или циклоалифатические углеводородные растворители, такие как толуол, этилбензол, ксилол, нефрас (гексан-гептановая фракция), циклогексан, н-гептан, н-октан, н-декан, н-додекан, изооктан, IsoparTM.

Таким образом, путем растворения получаемой в соответствии с настоящим изобретением высоковязкой композиции оксокарбоксилата переходного металла в органическом растворителе можно получить товарную форму композиции оксокарбоксилата переходного металла с требуемым содержанием переходного металла в растворе. Например, содержание переходного металла в растворе может варьироваться в диапазоне от 1 до 10 мас.%. Предпочтительно, для удобства перевозки, и в то же время удовлетворительной текучести раствора, содержание переходного металла в растворе может варьироваться в диапазоне от 5 до 9 мас.%.

В одном из аспектов настоящее **изобретение относится к композиции оксокарбоксилата переходного металла**. В одном из вариантов реализации изобретения композиция оксокарбоксилата переходного металла может представлять собой, может содержать или может состоять из продукта, полученного способом по настоящему изобретению. В другом варианте реализации изобретения композиция оксокарбоксилата переходного металла может быть описана, как композиция, имеющая конкретные спектроскопические отличительные признаки. В некоторых вариантах реализации изобретения композиция оксокарбоксилата переходного металла может иметь конкретные отличительные признаки на инфракрасном спектре (ИК-спектре). В других вариантах реализации изобретения композиция оксокарбоксилата переходного металла может иметь конкретные отличительные части спектра дифракции жесткого рентгеновского излучения. В других вариантах реализации изобретения композиция оксокарбоксилата переходного металла может иметь спектр дифракции жесткого рентгеновского излучения, согласующийся с рассчитанным спектром дифракции жесткого рентгеновского излучения теоретической модели трехъядерного оксокарбоксилата переходного металла.

В некоторых вариантах реализации настоящее изобретение относится к композиции оксокарбоксилата хрома (III), полученной при помощи способа в соответствии с настоящим изобретением.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения композиция оксокарбоксилата хрома (III) может содержать в своем составе катион μ^3 -оксо-гексакис-(μ^2 -карбоксилато-О,О')-трихрома(III). Данный катион имеет следующее строение (3):



где R представляет собой углеводородный радикал, который может быть выбран из н-алкильного радикала, изоалкильного радикала, циклоалкильного радикала, алкенильного радикала или ароматического радикала, например, метил, этил, пропил, бутил, изопропил, изобутил, н-пентил, изопентил, 1-этилпентил, а L является опциональным лигандом, т.е. может присутствовать либо отсутствовать. В тех случаях, когда лиганд L присутствует, он может представлять собой нейтральный лиганд, такой, как H_2O , метанол, этанол, или другой нейтральный лиганд, содержащий неподеленную пару электронов, такой, как тетрагидрофуран, либо отрицательно заряженный лиганд (анион), такой, как галогенид или карбоксилат. В том числе, лиганд L может быть мостиковым карбоксилатом.

В соответствии с настоящим изобретением одним из способов, которые могут быть применены для идентификации композиций различных оксокарбоксилатов переходных металлов с различной молекулярной структурой, является инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия). Другим способом, который может быть применен для идентификации композиций различных оксокарбоксилатов переходных металлов согласно настоящему изобретению, является дифракция жесткого рентгеновского излучения. Конкретные отличительные признаки, относящиеся к инфракрасной спектроскопии и дифракции жесткого рентгеновского излучения, независимо описаны далее в настоящей заявке, и любые из указанных отличительных признаков могут быть применены, индивидуально или в любой из комбинаций, для описания оксокарбоксилатов переходных металлов согласно настоящему изобретению.

Спектроскопический анализ композиции оксокарбоксилата переходного металла, в частности, инфракрасная абсорбционная спектроскопия, может дать полезную информацию, относящуюся к композиции. Характеристики ИК-спектров композиций оксокарбоксилатов представлены, например, в публикации Vlachos et al. *Inorganica Chimica Acta* 357 (2004) 3162-317, в которой описываются ИК-спектры трехъядерных оксокарбоксилатов хрома (III).

Кроме того, в данной публикации отмечается, что композиции оксокарбоксилатов переходных металлов содержат несколько атомов переходного металла, соединенных с атомами кислорода, в частности треугольные мостиковые комплексы переходного металла, содержащие M_3O фрагмент, где M_3O фрагмент (где

М представляет собой переходный металл) в соответствии с Cannon, R. D and White R. P, Progress in Inorganic Chemistry; Volume 36, 1988, pp. 195-298 имеет частоты валентных ассиметричных колебаний ν_{asym} ИК-пик (M_3O) находящиеся в диапазоне от 750 см^{-1} до 500 см^{-1} . В случае треугольных мостиковых комплексов хрома частоты валентных симметричных колебаний ν_{sym} ИК-пик (Cr_3O) находятся в диапазоне примерно от 700 см^{-1} до 600 см^{-1} .

В одном из аспектов любая из композиций оксокарбоксилатов переходных металлов, описанных в настоящем изобретении, или любая из композиций оксокарбоксилатов переходных металлов, полученных способом по настоящему изобретению, содержащие в своей структуре представленные выше хромовые кластеры состава Cr_3O , могут иметь ИК-полосу поглощения $659\pm 20\text{ см}^{-1}$, в том числе при определенном соотношении высоты (интенсивности) к другим полосам поглощения в ИК-спектре. Например, соотношение высоты полосы при $659\pm 20\text{ см}^{-1}$ к высоте полосы при $1610\pm 20\text{ см}^{-1}$ может составлять не менее 0,1:1, предпочтительно не менее 0,2:1, более предпочтительно не менее 0,33:1.

В одном из аспектов любая из композиций оксокарбоксилатов переходных металлов, описанных в настоящем изобретении, или любая из композиций оксокарбоксилатов переходных металлов, полученных способом по настоящему изобретению, могут быть исследованы при помощи дифракции жесткого рентгеновского излучения для определения структуры или структур молекул оксокарбоксилата переходного металла, содержащихся в композиции оксокарбоксилата переходного металла, и/или сравнения с расчетными данными по дифракции жесткого рентгеновского излучения для теоретических моделей материалов, предположительно присутствующих в композиции оксокарбоксилата переходного металла. Например, в публикации «A homoleptic chromium (III) carboxylate», O. L. Sydora, R. T. Hart, N. A. Eckert, E. Martinez Baez, A. E. Clark and C. J. Benmore, Dalton Trans (DOI: 10.1039/c8dt00029h) проведено сравнение значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для карбоксилата хрома(III), полученного при помощи процесса метатезиса в тетрагидрофуране, на основе теоретической квантовохимической модели мономерного триацетата хрома (III).

В одном из аспектов любая из композиций оксокарбоксилатов переходных металлов, описанных в настоящем изобретении, или любая из композиций оксокарбоксилатов переходных металлов, полученных способом по настоящему изобретению, могут содержать значительные количества трехъядерного оксокарбоксилата переходного металла. Для проверки данного предположения можно сравнить значения парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для любой из композиций оксокарбоксилатов переходного металла, описанных в настоящем изобретении, или любой из композиций оксокарбоксилатов переходного металла, полученных при помощи способа в соответствии с настоящим

изобретением, с расчетными значениями парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для теоретической модели трехъядерного оксокарбоксилата переходного металла.

Модель трехъядерного оксокарбоксилата переходного металла может быть получена с применением любого количества способов, доступных специалистам в данной области. В одном из примеров модель оксокарбоксилата хрома(III) может быть получена с применением подходящего пакета квантовохимических программ, где используют оптимизацию, согласно которой предполагается наличие высокоспиновых кластеров Cr_3O с четырехспиновым основным состоянием, с помощью геометрической оптимизации, в которой используют, например, DFT BLYP и набор базисов aug-cc-PVTZ и эффективный потенциал ядра Cr, а также 6-31G(d,p) для атомов H, C, O. Значения парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для модели оксокарбоксилата переходного металла могут быть рассчитаны с применением способов и/или программ, доступных специалистам в данной области (например, PDFFit библиотеки функций и программ, реализованной в PDFgui - версия 1.0 - C. L. Farrow, P. Juhás, J. W. Liu, D. Bryndin, E. S. Božin, J. Bloch, Th. Proffen and S. J. L. Billinge, PDFfit2 and PDFgui: computer programs for studying nanostructure in crystals, J. Phys.: Condens. Matter 19, 335219 (2007)), и могут быть применены для расчета значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для модели оксокарбоксилата хрома.

Сравнение значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для композиций оксокарбоксилатов переходного металла, описанных в настоящем изобретении, или полученных при помощи способа по настоящему изобретению, с расчетными значениями парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для теоретической модели трехъядерного оксокарбоксилата переходного металла может быть проведено с применением способов, известных и применяемых специалистами в данной области техники. Один из способов сравнения может быть применен для проверки критерия согласованности. Чем ближе результат проверки критерия согласованности, R^2 , к 1, тем более вероятно содержание в композиции оксокарбоксилата переходного металла значительного количества трехъядерного оксокарбоксилата переходного металла.

Следует отметить, что в случае проведения сравнения с применением расчетных значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для теоретической модели трехъядерного оксокарбоксилата переходного металла не следует ожидать значения критерия согласованности R^2 очень близкого к 1, поскольку сравнение проводится с теоретической моделью трехъядерного оксокарбоксилата переходного металла, которая, по сути, не является фактической структурой трехъядерного оксокарбоксилата переходного металла. Авторы настоящего изобретения предположили, что даже если композиции

оксокарбоксилатов переходного металла, описанных в настоящем изобретении или композиций оксокарбоксилатов переходного металла, полученных при помощи способа по настоящему изобретению, представляют собой чистый трехъядерный оксокарбоксилат переходного металла, значение критерия согласованности R^2 будет отличаться от 1, поскольку вероятно будут иметь место различия между структурой теоретической модели трехъядерного оксокарбоксилата переходного металла и фактической структурой чистого трехъядерного оксокарбоксилата переходного металла. Различия между такими структурами могут приводить к различиям в измеренных значениях парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ и расчетных значениях парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$. Следовательно, не следует ожидать значения критерия согласованности, R^2 , равного 1. Тем не менее, значение критерия согласованности, R^2 , существенно. Значения парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для композиций оксокарбоксилатов переходного металла, содержащих значительные количества трехъядерного оксокарбоксилата переходного металла, имеют значения критерия согласованности, R^2 , существенно более близкие к 1 по сравнению с композицией оксокарбоксилата переходного металла, содержащей значительные количества моноядерных, двухъядерных и многоядерных видов карбоксилатов переходного металла.

Следовательно, в одном из вариантов реализации изобретения любая из композиций оксокарбоксилатов переходного металла, описанных в настоящем изобретении, или любая из композиций оксокарбоксилатов переходного металла, полученных способом по настоящему изобретению, может быть сравнена с теоретической моделью оксокарбоксилата переходного металла. Если любая из композиций оксокарбоксилатов переходного металла, описанных в настоящей заявке, или любая из композиций оксокарбоксилатов переходного металла, полученных способом по настоящему изобретению, содержит значительные количества трехъядерного оксокарбоксилата переходного металла, можно ожидать, что значения парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для композиции трехъядерного оксокарбоксилата переходного металла будут близки к значениям парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для аутентичного трехъядерного оксо-изобутирата переходного металла или расчетными значениями парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для теоретической модели трехъядерного оксокарбоксилата, например, трехъядерного оксо-изобутирата переходного металла. Не ограничиваясь теорией, предположительно любая из композиций оксокарбоксилатов переходного металла, описанных в настоящем изобретении, или любая из композиций оксокарбоксилатов переходного металла, полученных способом по настоящему изобретению, в значительной мере схожи по значениям парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ с аутентичным трехъядерным

оксо-изобутиратом переходного металла или с расчетными значениями парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для теоретической модели трехъядерного оксо-изобутирата переходного металла. В частности, предположительно сопоставление приемлемо вплоть до значения r , равного 6 ангстрем, включительно, при котором вклады межмолекулярных взаимодействий и отличных от водорода атомов карбоксилатной группы, расположенных за атомом углерода, присоединенным к карбоксилатному ($C=O$) атому углерода, предположительно невелики.

Значение критерия согласованности R^2 может быть рассчитано с применением уравнения $R^2=1-(SS_{err}/SS_{tot})$. В уравнении $R^2=1-(SS_{err}/SS_{tot})$ SS_{err} представляет собой сумму квадратов разностей между значениями парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для композиции карбоксилата переходного металла и а) значениями парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для фактического трехъядерного оксокарбоксилата переходного металла или б) расчетными значениями парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для теоретической модели трехъядерного оксокарбоксилата переходного металла. В уравнении $R^2=1-(SS_{err}/SS_{tot})$ SS_{tot} представляет собой сумму квадратов разностей между значениями парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для композиции оксокарбоксилата переходного металла и среднего для значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для композиции оксокарбоксилата переходного металла. Для получения корректных значений критерия согласованности исследование следует проводить с применением достаточного для формирования выборки количества значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$. В данном случае значение критерия согласованности может быть рассчитано с применением значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ с шагом 0,01 ангстрема в диапазоне значений r , для которого рассчитывается значение критерия согласованности. Как правило, значения парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ могут соответствовать значениями r с точностью до сотых долей ангстрема. Тем не менее, значения парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ могут быть основаны на любом наборе значений $G(r)$ для значений r с шагом 0,01 ангстрема. Кроме того, для обеспечения наилучшей основы для значения критерия согласованности (и во избежание интерполяции значений $G(r)$) значения парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для композиции карбоксилата переходного металла и значения парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для фактического трехъядерного оксокарбоксилата переходного металла или расчетные значения парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для теоретической модели трехъядерного оксокарбоксилата

переходного металла должны относиться к аналогичным значениям r .

В одном из вариантов реализации изобретения значение критерия согласованности может быть основано на диапазоне значений r для значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для композиции оксокарбоната переходного металла и значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для фактического трехъядерного оксокарбоната переходного металла или расчетных значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для теоретической модели трехъядерного оксокарбоната переходного металла.

В некоторых вариантах реализации изобретения минимальное значение r диапазона значений критерия согласованности для сопоставления значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для композиции оксокарбоната переходного металла и значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для фактического трехъядерного оксокарбоната переходного металла или расчетных значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для теоретической модели трехъядерного оксокарбоната переходного металла может составлять 1,2 ангстрема; альтернативно, 1,3 ангстрема; альтернативно, 1,4 ангстрема; альтернативно, 1,6 ангстрема; или, альтернативно, 1,8 ангстрема. В некоторых вариантах реализации изобретения максимальное значение r диапазона значений критерия согласованности для сопоставления значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для композиции оксокарбоната переходного металла и значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для фактического трехъядерного оксокарбоната переходного металла или расчетных значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для теоретической модели трехъядерного оксокарбоната переходного металла может составлять 6 ангстрем; альтернативно, 5,5 ангстрем; альтернативно, 5,0 ангстрем; альтернативно, 4,5 ангстрема; альтернативно, 4,0 ангстрема; альтернативно, 3,5 ангстрема; альтернативно, 3,4 ангстрема; альтернативно, 3,3 ангстрема; альтернативно, 3,2 ангстрема; альтернативно, 3,1 ангстрема; или, альтернативно, 3,0 ангстрема. В одном из вариантов реализации изобретения значение критерия согласованности может быть основано на применении критерия согласованности для сопоставления значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для композиции оксокарбоната переходного металла и значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для фактического трехъядерного оксокарбоната переходного металла или расчетных значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для теоретической модели трехъядерного оксокарбоната переходного металла в диапазоне значений r от любого из минимальных значений r , описанных в настоящем

изобретении, до любого из максимальных значений r , описанных в настоящем изобретении. В некоторых неограничивающих вариантах реализации изобретения значение критерия согласованности может быть основано на применении критерия согласованности для сопоставления значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для композиции оксокарбоксилата переходного металла и значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для фактического трехъядерного оксокарбоксилата переходного металла или расчетных значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для теоретической модели трехъядерного оксокарбоксилата переходного металла в диапазоне значений r от 1,3 ангстрема до 4 ангстрем; или, альтернативно, значение критерия согласованности основано на применении критерия согласованности в диапазоне значений r от 1,3 ангстрем до 3,2 ангстрем; альтернативно, от 1,3 ангстрема до 3,3 ангстрема; альтернативно, от 1,3 ангстрема до 3,4 ангстрема; альтернативно, от 1,3 ангстрема до 3,5 ангстрема; альтернативно, от 1,3 ангстрема до 3,6 ангстрема; альтернативно, от 1,3 ангстрема до 3,7 ангстрема; альтернативно, от 1,3 ангстрема до 3,8 ангстрема; альтернативно, от 1,3 ангстрема до 3,9 ангстрема; альтернативно, от 1,3 ангстрема до 4,0 ангстрема.

Значения r указанных диапазонов могут показаться произвольными. Тем не менее, выбор максимального значения r диапазонов, не ограничиваясь теорией, может быть основан на предположении, что межмолекулярные вклады и влияние вращения связей, расположенных за атомом углерода, присоединенным к карбоксилатному ($C=O$) атому углерода, не могут быть точно учтены для рассчитанной парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения теоретической модели оксокарбоксилата переходного металла. Таким образом, большие значения r могут быть выбраны для исключения таких трудностей при описании модели. Нижний предел значений r указанных диапазонов, не ограничиваясь теорией, может быть основан на предположении, что наиболее важные и/или наиболее значимые расстояния между атомами могут составлять по меньшей мере от 1,2 до 1,3 ангстрем. Кроме того, связи длиной менее 1,2 ангстрем представляют собой связи углерод-водород, которые обеспечивают вклад менее 1 процента в интенсивность рассеяния и, как правило, не учитываются при обработке и моделировании данных. Таким образом, нижний предел значений r может быть подобран для охвата вкладов наиболее важных и/или значительных расстояний между атомами.

В одном из вариантов реализации изобретения критерий согласованности может быть применен для значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для любой из композиций оксокарбоксилатов переходного металла, описанных в настоящем изобретении, и/или любой из композиций оксокарбоксилатов переходного металла, полученных способом по настоящему изобретению, и значений парной функции распределения жесткого

рентгеновского излучения $G(r)$ для аутентичного трехъядерного оксокарбоксилата переходного металла. В другом варианте реализации изобретения критерий согласованности может быть применен для значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для любой из композиций оксокарбоксилатов переходного металла, описанных в настоящем изобретении, и/или любой из композиций оксокарбоксилатов переходного металла, полученных способом по настоящему изобретению, и значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для теоретической модели трехъядерного оксокарбоксилата переходного металла. В одном из вариантов реализации изобретения значение критерия согласованности, R^2 , может быть основано на значениях парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ в любом из диапазонов r , описанных в настоящем изобретении. В одном из вариантов реализации изобретения R^2 для критерия согласованности (в любом из диапазонов r , описанных в настоящем изобретении) для значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для любой из композиций оксокарбоксилатов переходного металла, описанных в настоящем изобретении, и/или любой из композиций оксокарбоксилатов переходного металла, полученных способом по настоящему изобретению, и значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для аутентичного трехъядерного оксокарбоксилата переходного металла или расчетных значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для теоретической модели трехъядерного оксокарбоксилата переходного металла может составлять по меньшей мере 0,55; альтернативно, по меньшей мере 0,60; альтернативно, по меньшей мере 0,625; альтернативно, по меньшей мере 0,65; альтернативно, по меньшей мере 0,675; альтернативно, по меньшей мере 0,70; альтернативно, по меньшей мере 0,725; альтернативно, по меньшей мере 0,75; альтернативно, по меньшей мере 0,775; альтернативно, по меньшей мере 0,80; альтернативно, по меньшей мере 0,825; альтернативно, по меньшей мере 0,85; альтернативно, по меньшей мере 0,875; или, альтернативно, по меньшей мере 0,90. В других вариантах реализации изобретения R^2 для критерия согласованности (в любом из диапазонов r , описанных в настоящем изобретении) для значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для любой из композиций оксокарбоксилатов переходного металла, описанных в настоящем изобретении, и/или любой из композиций оксокарбоксилатов переходного металла, полученных способом по настоящему изобретению, и значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для аутентичного трехъядерного оксокарбоксилата переходного металла или расчетных значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для теоретической модели одноядерного карбоксилата трехъядерного оксокарбоксилата переходного металла может варьироваться от 0,55 до 1; альтернативно, от 0,60 до 1; альтернативно, от 0,625 до 1; альтернативно, от 0,65 до

1; альтернативно, от 0,675 до 1; альтернативно, от 0,70 до 1; альтернативно, от 0,725 до 1; альтернативно, от 0,75 до 1; альтернативно, от 0,775 до 1; альтернативно, от 0,80 до 1; альтернативно, от 0,825 до 1; альтернативно, от 0,85 до 1; альтернативно, от 0,875 до 1; или, альтернативно, от 0,90 до 1.

В одном из вариантов реализации изобретения критерий согласованности может быть применен для значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для любой из композиций оксокарбоксилатов переходного металла, описанных в настоящем изобретении, и/или любой из композиций оксокарбоксилатов переходного металла, полученных способом по настоящему изобретению, и значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для аутентичного трехъядерного оксо-изобутирата переходного металла. В другом варианте реализации изобретения критерий согласованности может быть применен для значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для любой из композиций оксокарбоксилатов переходного металла, описанных в настоящем изобретении, и/или любой из композиций оксокарбоксилатов переходного металла, полученных способом по настоящему изобретению, и значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для теоретической модели трехъядерного оксо-изобутирата переходного металла. В одном из вариантов реализации изобретения значение критерия согласованности, R^2 , может быть основано на значениях парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ в любом из диапазонов r , описанных в настоящем изобретении. В одном из вариантов реализации R^2 для критерия согласованности (в любом из диапазонов r , описанных в настоящем изобретении) для значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для любой из композиций оксокарбоксилатов переходного металла, описанных в настоящем изобретении, и/или любой из композиций оксокарбоксилатов переходного металла, полученных способом по настоящему изобретению, и значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для аутентичного трехъядерного оксо-изобутирата переходного металла или расчетных значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для теоретической модели трехъядерного оксо-изобутирата переходного металла может составлять по меньшей мере 0,55; альтернативно, по меньшей мере 0,60; альтернативно, по меньшей мере 0,625; альтернативно, по меньшей мере 0,65; альтернативно, по меньшей мере 0,675; альтернативно, по меньшей мере 0,70; альтернативно, по меньшей мере 0,725; альтернативно, по меньшей мере 0,75; альтернативно, по меньшей мере 0,775; альтернативно, по меньшей мере 0,80; альтернативно, по меньшей мере 0,825; альтернативно, по меньшей мере 0,85; альтернативно, по меньшей мере 0,875; или, альтернативно, по меньшей мере 0,90. В одном из вариантов реализации изобретения R^2 для критерия согласованности (в любом из диапазонов r , описанных в настоящем

изобретении) для значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для любой из композиций оксокарбоксилатов переходного металла, описанных в настоящем изобретении, и/или любой из композиций оксокарбоксилатов переходного металла, полученных способом по настоящему изобретению, и значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для аутентичного трехъядерного оксо-изобутирата переходного металла или расчетных значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для теоретической модели трехъядерного оксо-изобутирата переходного металла может варьироваться от 0,55 до 1; альтернативно, от 0,60 до 1; альтернативно, от 0,625 до 1; альтернативно, от 0,65 до 1; альтернативно, от 0,675 до 1; альтернативно, от 0,70 до 1; альтернативно, от 0,725 до 1; альтернативно, от 0,75 до 1; альтернативно, от 0,775 до 1; альтернативно, от 0,80 до 1; альтернативно, от 0,825 до 1; альтернативно, от 0,85 до 1; альтернативно, от 0,875 до 1; или, альтернативно, от 0,90 до 1.

В неограничивающем варианте реализации изобретения значения парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для любой из композиций оксокарбоксилатов хрома (III), описанных в настоящем изобретении, и/или любой из композиций оксокарбоксилатов хрома (III), полученных способом по настоящему изобретению, могут быть сопоставлены со значениями парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для аутентичного трехъядерного оксокарбоксилата хрома (III) с применением критерия согласованности. В другом неограничивающем варианте реализации изобретения значения парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для любой из композиций оксокарбоксилатов хрома(III), описанных в настоящем изобретении, и/или любой из композиций оксокарбоксилатов хрома (III), полученных способом по настоящему изобретению, могут быть сопоставлены с расчетными значениями парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для теоретической модели трехъядерного оксокарбоксилата хрома(III) с применением критерия согласованности. В других неограничивающих вариантах реализации изобретения значения парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для любой из композиций оксокарбоксилатов хрома (III), описанных в настоящем изобретении, и/или любой из композиций оксокарбоксилатов хрома (III), полученных способом по настоящему изобретению, могут быть сопоставлены со значениями парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для аутентичного трехъядерного оксо-изобутирата хрома (III) с применением критерия согласованности. В другом неограничивающем варианте реализации изобретения значения парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для любой из композиций оксокарбоксилатов хрома (III), описанных в настоящем изобретении, и/или любой из композиций оксокарбоксилатов хрома (III), полученных способом по настоящему изобретению, могут быть сопоставлены с

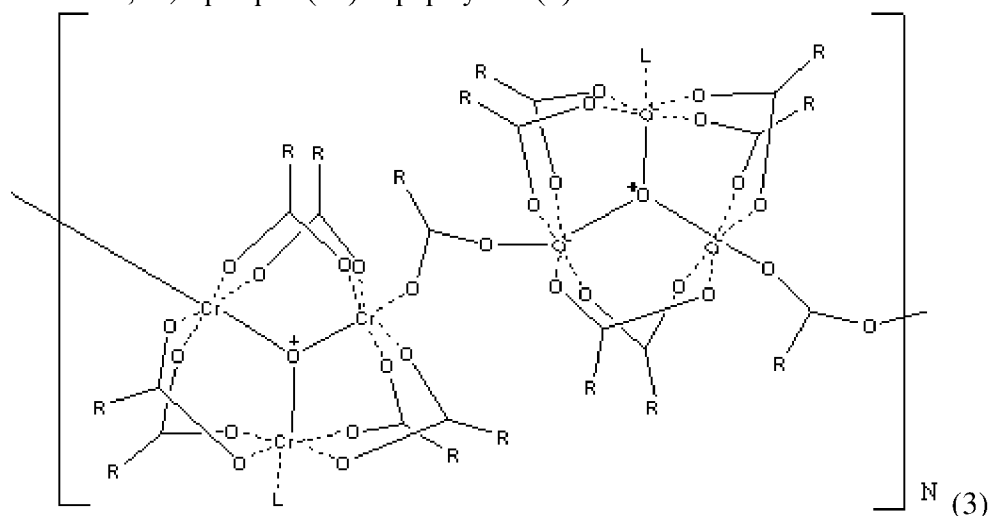
расчетными значениями парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для теоретической модели трехъядерного оксо-изобутирата хрома (III) с применением критерия согласованности. В любом из вариантов реализации изобретения или аспектов, описанных в настоящем изобретении, значение критерия согласованности, R^2 , для критерия согласованности (в любом из диапазонов r , описанных в настоящем изобретении) для значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для любой из композиций оксокарбоксилатов хрома (III), описанных в настоящем изобретении, и/или любой из композиций оксокарбоксилатов хрома (III), полученных способом по настоящему изобретению, и значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для аутентичного трехъядерного оксокарбоксилата хрома (III), значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для аутентичного трехъядерного оксо-изобутирата хрома (III), расчетных значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для теоретической модели трехъядерного оксокарбоксилата хрома (III) или расчетных значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для теоретической модели трехъядерного оксо-изобутирата хрома(III) может составлять по меньшей мере 0,55; альтернативно, по меньшей мере 0,60; альтернативно, по меньшей мере 0,625; альтернативно, по меньшей мере 0,65; альтернативно, по меньшей мере 0,675; альтернативно, по меньшей мере 0,70; альтернативно, по меньшей мере 0,725; альтернативно, по меньшей мере 0,75; альтернативно, по меньшей мере 0,775; альтернативно, по меньшей мере 0,80; альтернативно, по меньшей мере 0,825; альтернативно, по меньшей мере 0,85; альтернативно, по меньшей мере 0,875; или, альтернативно, по меньшей мере 0,90. В любом из вариантов реализации изобретения или аспектов, описанных в настоящем изобретении, значение критерия согласованности, R^2 , для критерия согласованности (в любом из диапазонов r , описанных в настоящем изобретении) для значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для любой из композиций оксокарбоксилатов хрома (III), описанных в настоящем изобретении, и/или любой из композиций оксокарбоксилатов хрома (III), полученных способом по настоящему изобретению, и значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для аутентичного трехъядерного оксокарбоксилата хрома (III), значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для аутентичного трехъядерного оксо-изобутирата хрома (III), расчетных значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для теоретической модели трехъядерного оксокарбоксилата хрома (III) или расчетных значений парной функции распределения жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ для теоретической модели трехъядерного оксо-изобутирата хрома (III) может варьироваться от 0,55 до 1; альтернативно, от 0,60 до 1; альтернативно, от 0,625 до 1; альтернативно, от 0,65 до 1; альтернативно, от 0,675

до 1; альтернативно, от 0,70 до 1; альтернативно, от 0,725 до 1; альтернативно, от 0,75 до 1; альтернативно, от 0,775 до 1; альтернативно, от 0,80 до 1; альтернативно, от 0,825 до 1; альтернативно, от 0,85 до 1; альтернативно, от 0,875 до 1; или, альтернативно, от 0,90 до 1.

В некоторых неограничивающих вариантах реализации изобретения любая из композиций оксокарбоксилатов хрома (III), описанных в настоящем изобретении, и/или любая из композиций оксокарбоксилатов хрома (III), полученных способом по настоящему изобретению, могут быть охарактеризованы с применением любого из характеризующих вариантов реализации, описанных в настоящем изобретении, индивидуальных или в любой из комбинаций, например, присутствия или отсутствия инфракрасного пика, описанного в настоящем изобретении, высот любого из инфракрасных пиков, описанных в настоящем изобретении, разделения по длинам волн для любого из инфракрасных пиков, описанных в настоящем изобретении, отношений высот любого из инфракрасных пиков, описанных в настоящем изобретении, присутствия или отсутствия любого из пиков дифракции жесткого рентгеновского излучения, описанных в настоящем изобретении, и/или любого из значений критерия согласованности R^2 , описанных в настоящем изобретении, и т.п. Каждый из указанных характеризующих элементов описан в настоящем изобретении и, без ограничений, может быть применен для описания композиции(й) оксокарбоксилата хрома (III) согласно настоящему изобретению.

Также, наличие максимумов распределения в спектре дифракции жесткого рентгеновского излучения при 3,3 ангстрем может косвенно свидетельствовать о наличии коротких расстояний Cr --- Cr в хромовых кластерах Cr_3O .

В том числе, в соответствии с еще одним вариантом осуществления настоящего изобретения, композиция оксокарбоксилата хрома может представлять собой координационный полимер, такой как *катена*-карбоксилато-(O,O')- μ 3-оксо-гексакис-(μ 2-карбоксилато-O,O')-трихром(III) с формулой (3):



где R представляет собой углеводородный радикал, который может быть выбран из н-алкильного радикала, изоалкильного радикала, циклоалкильного радикала,

алкенильного радикала или ароматического радикала, например, метил, этил, пропил, бутил, изопропил, изобутил, н-пентил, изопентил, 1-этилпентил, N может быть любым от 1 до 50, а L - является опциональным лигандом, и, если он присутствует, может представлять собой нейтральный лиганд, такой, как H_2O , метанол, этанол, или другой нейтральный лиганд, содержащий неподеленную пару электронов, такой, как тетрагидрофуран, либо отрицательно заряженный лиганд (анион), такой, как галогенид или карбоксилат.

Наличие подобных координационных полимеров может быть доказано по наличию дополнительной полосы поглощения в ИК-спектре композиции оксокарбоксилата при $1670 \pm 35 \text{ см}^{-1}$, по аналогии с координационными полимерами карбоксилатов цинка по данным Peterangelo et. al., J. Phys. Chem. B (2007) 111, 7073-7077.

Например, состав оксо-2-этилгексаноата хрома может быть представлен формулой: $C_{56}H_{105}Cr_3O_{15}$, с молекулярной массой мономерной единицы 1174,41 г/моль, и содержанием хрома в сухом веществе: Cr, 13,28%. При этом, содержание хрома может быть и больше, и меньше в зависимости от степени удаления летучих компонентов и остатков карбоновой кислоты.

В соответствии с настоящим изобретением получаемые композиции оксокарбоксилата переходного металла могут быть использованы в качестве источника переходного металла для получения высокоэффективной и высокоселективной каталитической системы олигомеризации олефинов. В том числе, авторы настоящего изобретения обнаружили, что при совместном использовании в каталитической системе олигомеризации олефинов СВЧ-активированного соединения алюминия в качестве активатора, наряду с получаемой по настоящему изобретению композицией оксокарбоксилата переходного металла, получаемая каталитическая система олигомеризации олефинов является наиболее эффективной и селективной.

Также настоящее изобретение относится к **способу олигомеризации олефинов** в присутствии каталитической системы, при получении которой в качестве источника переходного металла используют композицию оксокарбоксилата переходного металла по настоящему изобретению.

В соответствии с настоящим изобретением способ олигомеризации олефинов включает взаимодействие в условиях олигомеризации сырья, содержащего исходный олефин, с каталитической системой, которая содержит 1) источник хрома, 2) азотсодержащий лиганд и 3) алкилалюминий в качестве активатора, и, необязательно, соединением цинка.

В соответствии с настоящим изобретением источник хрома может представлять собой композицию оксокарбоксилата хрома (III) по настоящему изобретению, или композицию оксокарбоксилата хрома (III), полученную способом по настоящему изобретению.

Азотсодержащий лиганд, входящий в состав каталитической системы, представляет собой органическое соединение, включающее в себя фрагмент пиррольного

кольца, то есть пятичленного ароматического кольца с одним атомом азота. Подходящими азотсодержащими лигандами являются пиррол, 2,5-диметилпиррол, пирролид лития C_4H_4NLi , 2-этилпиррол, 2-аллилпиррол, индол, 2-метилиндол, 4,5,6,7-тетрагидроиндол, но не ограничиваются ими. Наиболее предпочтительно использование пиррола или 2,5-диметилпиррола.

Алкилалюминий может представлять собой алкилалюминиевое соединение, а также галогенированное алкилалюминиевое соединение, алкоксиалкилалюминиевое соединение и их смеси. Для повышения селективности каталитической системы предпочтительно использование не контактировавших с водой (не гидролизированных) указанных соединений, представленных общими формулами AlR_3 , AlR_2X , $AlRX_2$, AlR_2OR , $AlRXOR$ и/или $Al_2R_3X_3$, где R - алкильная группа, X - атом галогена. Подходящими алкилалюминиевыми соединениями являются, но не ограничиваются ими: триэтилалюминий, диэтилалюминийхлорид, трипропилалюминий, триизобутилалюминий, диэтилалюминий этоксид и/или этилалюминийсесквихлорид или их смеси. Наиболее предпочтительным является использование триэтилалюминия или смеси триэтилалюминия и диэтилалюминийхлорида.

Согласно настоящему изобретению указанная каталитическая система может быть получена путем смешения в углеводородном растворителе источника хрома и азотсодержащего лиганда, с последующим их смешением с алкилалюминием. При этом предпочтительно дополнительно активировать алкилалюминий с помощью СВЧ-облучения (облучение микроволновым излучением).

Смешение компонентов каталитической системы можно осуществлять любым способом, известным в данной области техники. Смешение компонентов каталитической системы осуществляют в течение от 1 минуты до 30 минут предпочтительно не менее чем 2 минуты, не менее чем 4 минуты, не менее чем 8 минут, не менее чем 15 минут, не менее чем 25 минут.

Альтернативно, алкилалюминий, который подвергают активации путем микроволнового облучения (также называемого здесь «СВЧ-облучение»), может постепенно подаваться на смешение с другими компонентами каталитической системы непосредственно из емкости, подвергающейся действию СВЧ-облучения, так что время смешения может быть любым удобным временем, без утраты облучаемым компонентом особых свойств, приобретаемых под действием СВЧ-излучения.

Порядок смешения компонентов каталитической системы может быть любым. Предпочтительно, алкилалюминий добавляют к смеси источника хрома и азотсодержащего лиганда. Смешение компонентов осуществляют в присутствии углеводородного растворителя в любом из подходящих устройств, известных из уровня техники, например, в барботажном аппарате, аппарате с мешалкой, статическом смесителе.

Подходящими углеводородными растворителями являются, но не ограничиваются ими: гексен-1, бензол, толуол, этилбензол, ксилол или их смеси. Предпочтительно в

качестве растворителя используют ароматические углеводороды, способствующие увеличению стабильности каталитической системы и получению высокоактивной и селективной каталитической системы. Предпочтительно ароматический углеводородный растворитель выбирают из группы, состоящей из толуола, этилбензола или их смесей. Наиболее предпочтительным ароматическим углеводородом является этилбензол.

После осуществления стадии смешения и получения каталитической системы возможно удаление углеводородного растворителя из смеси. Как известно из уровня техники (например, патент RU2104088), присутствие ненасыщенного ароматического углеводорода в реакционной смеси при проведении процесса олигомеризации может снизить активность каталитической системы и увеличить количество побочных продуктов, таких как полимеры. Удаление растворителя можно проводить любым известным способом, например, созданием разрежения (вакуумированием). Однако стоит отметить, что в случае проведения процесса олигомеризации олефинов при повышенных температурах присутствие ненасыщенного углеводородного растворителя, например, такого как этилбензол, может быть предпочтительным, т.к. указанный растворитель повышает стабильность каталитической системы.

СВЧ-облучение алкилалюминия можно осуществлять как в виде соединения как такового, преимущественно в жидком агрегатном состоянии, так и в виде раствора в углеводородном растворителе, например, в гексане, циклогексане, C10-C12 углеводородных фракциях.

В ходе облучения необходимо, чтобы компоненты каталитической системы, которые подвергаются активации, находились в сосуде, прозрачном для микроволнового излучения, например, в сосуде, изготовленном из стекла, фторопласта, полипропилена.

Используемое микроволновое (СВЧ-) излучение может иметь частоту в диапазоне от 0,2 до 20 ГГц. Особенно предпочтительно использование СВЧ-излучения с частотой 2,45 ГГц, которое не создает радиопомех и широко используется в бытовых и промышленных источниках СВЧ-излучения.

Номинальная мощность СВЧ-излучения составляет от 1 Вт до 5000 Вт на 1 г используемого алкилалюминия в пересчете на элементарный алюминий.

Для достижения лучших результатов, предпочтительно, чтобы время облучения составляло от 20 секунд до 20 минут, предпочтительно 15 минут. Облучение длительностью свыше 20 минут обычно не дает дополнительных преимуществ для свойств получаемой каталитической системы. Облучение длительностью менее 20 секунд может оказаться недостаточным для существенного изменения свойств компонентов, которые подвергаются активации, что в свою очередь приведет к недостаточному увеличению активности и/или селективности получаемой каталитической системы.

Смешение активированного с помощью СВЧ-облучения (микроволнового облучения) алкилалюминия с источником хрома и азотсодержащим лигандом осуществляют спустя не более 3 минут после окончания облучения, предпочтительно не более 1 минуты после окончания облучения.

В случае если промежуток времени между смешением облученного алкилалюминия с источником хрома и азотсодержащим лигандом составляет 3 минуты и более, свойства получаемой каталитической системы значительно ухудшаются по сравнению с системой, в которой указанный промежуток времени составляет менее 1 минуты.

Соотношения компонентов каталитической системы могут варьироваться. Мольное соотношение алюминий:хром может составлять от 5:1 до 500:1, предпочтительно от 10:1 до 100:1, наиболее предпочтительно от 20:1 до 50:1. Мольное соотношение лиганд:хром может варьироваться от 2:1 до 50:1, предпочтительно, от 2,5:1 до 5:1.

Как указано выше, процесс олигомеризации олефинов в соответствии с настоящим изобретением может осуществляться путем взаимодействия в условиях олигомеризации сырья, содержащего исходный олефин, в присутствии каталитической системы, и, необязательно, соединения цинка.

Соединение цинка может использоваться как в виде индивидуального соединения, так и в смеси с другими соединениями, например, в виде раствора в углеводородах.

Соединение цинка или смесь таких соединений может быть напрямую добавлена в каталитическую систему на стадии ее приготовления или отдельно в реактор олигомеризации.

Соединение цинка используют в качестве дополнительного активатора каталитического центра, в частности хрома. Предпочтительно соединение цинка используют в отсутствие видимого и УФ-излучения с целью увеличения его стабильности.

Соединение цинка может представлять собой металлический цинк, цинк-медную пару, активированный цинк, алкилцинковые соединения, в частности, диметил, диэтил и дибутилцинк, арилцинковые соединения, такие как дифенил и дитолилцинк, амиды цинка, в частности пирролиды цинка и цинк-порфириновые комплексы, оксигенаты цинка (включая формиат, ацетат, основной ацетат, 2-этилгексаноат и другие карбоксилаты цинка), галогениды цинка, в частности, безводный хлорид цинка, или их комбинации. Предпочтительно использование соединений цинка, растворимых в растворителях, используемых в процессе олигомеризации.

Соотношение цинк:хром может варьироваться и составлять от 2:1 до 100:1, предпочтительно от 5:1 до 50:1.

Приготовленную в соответствии с настоящим изобретением каталитическую систему вводят в реактор олигомеризации любым известным из уровня техники способом в разбавленном или неразбавленном виде. Предпочтительно осуществлять разбавление каталитической системы углеводородным растворителем. По причинам, изложенным выше, особенно предпочтительно использовать разбавление насыщенным углеводородным растворителем или их смесью. Однако предпочтительно, чтобы содержание ароматических соединений не превышало 2 мас. %.

В качестве растворителя в процессе олигомеризации используют углеводородный

растворитель, например, алкан, циклоалкан, смесь различных алканов и/или циклоалканов. В состав углеводородного растворителя могут входить также ненасыщенные углеводороды, такие как олефины или ароматические соединения. Подходящими углеводородными растворителями или компонентами растворителя являются гептан, циклогексан, декан, ундекан, изо-декановая фракция, гексен-1. Предпочтительно в качестве растворителя используют гептан, циклогексан, ундекан, наиболее предпочтительно используют циклогексан или гептан.

В качестве исходного олефина в процессе олигомеризации олефинов используют олефины, представляющие собой этилен (этен), пропилен (пропен) и бутилен (бутен). Предпочтительно в качестве исходного олефина используют этилен (этен).

Процесс олигомеризации олефинов проводят с целью получения продуктов олигомеризации - высших олефинов. Промышленно важными процессами являются процессы получения продуктов олигомеризации - α -олефинов - из этилена. α -Олефины представляют собой соединения с двойной углерод-углеродной связью ($C=C$) в α -положении.

α -Олефины, получаемые в процессе олигомеризации могут включать различные C_4 - C_{40} олефины и их смеси. Например, α -олефины, полученные в процессе олигомеризации этилена, могут представлять собой бутен-1, гексен-1, октен-1, децен-1, высшие α -олефины, или их смеси. Предпочтительно процесс олигомеризации представляет собой процесс тримеризации этилена с получением целевого α -олефина - гексена-1.

В целом способ и условия проведения олигомеризации α -олефинов могут быть любыми известными из уровня техники способами и условиями, например, известными из WO 2011093748.

Процесс олигомеризации может быть осуществлен в любом из реакторов, известных из уровня техники. Подходящими реакторами являются реактор с мешалкой непрерывного действия, реактор периодического действия, реактор идеального вытеснения, трубчатый реактор. Реактор может представлять собой газо-жидкостной реактор, например, автоклав с мешалкой, барботажную колонну (барботажный реактор) с прямо- или противотоком подачи газа и жидкости, а также барботажный газлифтный реактор.

В предпочтительном варианте осуществления способа, когда процесс олигомеризации представляет собой процесс тримеризации этилена с получением гексена-1, давление этилена варьируют в интервале от 1 до 200 атм, предпочтительно от 10 до 60 атм, наиболее предпочтительно, от 15 до 40 атм. Предпочтительно увеличивать давление этилена для увеличения скорости олигомеризации.

Температура процесса олигомеризации может изменяться в диапазоне от 0 до 160°C, предпочтительно от 40 до 130°C. Наиболее предпочтительно поддерживать температуру в реакторе в диапазоне от 80 до 120°C. При такой температуре побочный полимерный продукт, в частности полиэтилен, не будет осаждаться из раствора и будет

выводиться из реактора в виде раствора, а каталитическая система будет наиболее активной и селективной. Проведение процесса олигомеризации при более высоких температурах (выше 120°C) может привести к дезактивации каталитической системы.

В соответствии с предлагаемым способом время реакции может варьироваться. Время реакции может быть определено как время пребывания сырья и растворителя в реакционной зоне олигомеризации. При использовании проточных реакторов непрерывного действия время реакции может быть определено как среднее время пребывания. Время реакции может варьироваться в зависимости от используемого в качестве сырья олефина, температуры реакции, давления и других параметров процесса. В вариантах осуществления способа время реакции не превышает 24 ч. Время реакции может быть менее чем 12 ч, менее, чем 6 ч, менее, чем 3 ч, менее чем 2 ч, менее чем, 1 ч, менее, чем 30 мин, менее, чем 15 мин, менее, чем 10 мин. Наиболее предпочтительное время реакции от 30 мин до 90 мин.

Согласно предлагаемому способу олефин и каталитическая система могут контактировать с водородом, который подают в реактор олигомеризации и используют в качестве разбавителя. Водород может ускорять реакцию олигомеризации и/или увеличивать активность металлоорганического катализатора. Кроме того, водород может приводить к уменьшению количества образуемого в качестве побочного продукта полимера и ограничивать осаждение полимера на стенках оборудования.

Процесс олигомеризации олефинов осуществляют в отсутствии воды и кислорода.

Исходный олефин, растворитель, каталитическая система могут быть введены в реактор олигомеризации в любой последовательности. Предпочтительно компоненты вводят в следующей последовательности: растворитель, каталитическая система с последующим дозированием исходного олефина.

Согласно настоящему изобретению реакционная масса, выходящая из реактора, может содержать исходный олефин, каталитическую систему, целевой α -олефин, побочные продукты, растворитель, а также побочный полимерный продукт, который может образоваться в процессе олигомеризации.

Олигомеры целевого α -олефина могут включать изомеры олефина, и массовое соотношение целевого α -олефина к соответствующим изомерам должно быть по меньшей мере 99,5:0,5.

Реакционная масса, выходящая из реактора, проходит стадию дезактивации, на которой она контактирует с агентом дезактивации каталитической системы с получением реакционной массы, содержащей остатки каталитической системы.

Подходящими агентами дезактивации каталитической системы, известными из уровня техники, являются вода, спирты, амины, аминоспирты или их смеси, а также различные сорбенты, такие как силикагель, оксид алюминия, алюмосиликаты или их смеси с водой, спиртами, аминами, аминоспиртами. В качестве спиртов могут быть использованы метанол, этанол, н-пропанол, изопропанол, н-бутанол, изобутанол, трет-бутанол, 2-этилгексанол, этиленгликоль, пропиленгликоль, триэтиленгликоль,

полиэтиленгликоль или их смеси. Примерами подходящих аминов являются аммиак, метиламин, диметиламин, триметиламин, этиламин, диэтиламин, триэтиламин, три-н-пропиламин, диизопропилэтиламин, три-н-бутиламин, пиперазин, пиридин, этилендиамин, диэтилентриамин или их смеси. Примеры аминоспиртов включают этаноламин, диэтанолламин, триэтанолламин, метилдиэтанолламин, додецилдиэтанолламин, 1-амино-2-пропанол, или их смеси.

Предпочтительно в качестве агента дезактивации каталитической системы используют спирты или аминоспирты, такие как 2-этилгексанол, этиленгликоль, пропиленгликоль, диэтанолламин, триэтанолламин, наиболее предпочтительно используют 2-этилгексанол.

Введение агента дезактивации каталитической системы осуществляют в линию выгрузки реакционной массы из реактора олигомеризации. Предпочтительно точка ввода агента дезактивации расположена вблизи реактора олигомеризации. Указанная линия выгрузки реакционной массы из реактора олигомеризации должна иметь минимальное количество застойных зон, а также пониженное гидравлическое сопротивление, во избежание осаждения побочного полимерного продукта и для увеличения эффективности дезактивации каталитической системы. Альтернативно агент дезактивации каталитической системы может быть введен в аппарат, в котором осуществляют выделение из реакционной массы фракции, содержащей исходный олефин.

Выделение из реакционной массы, выходящей из реактора, фракции, содержащей исходный олефин, осуществляют в любом подходящем оборудовании, известном из уровня техники. Примерами такого оборудования являются, но не ограничиваются ими, отстойные аппараты периодического или непрерывного действия, например, отстойные аппараты с переливной стенкой. Размеры и форма отстойного аппарата зависят от концентрации суспензии побочного полимерного продукта и скорости осаждения.

Скорость отстаивания зависит от температуры, так как при изменении температуры суспензии побочного полимерного продукта изменяется ее вязкость.

Процесс выделения осуществляют при температуре от 60 до 120 °C, предпочтительно от 70 до 110 °C, более предпочтительно при температуре от 80 до 110 °C, и давлении от 0 до 60 атм, предпочтительно от 0 до 40 атм, более предпочтительно от 0 до 30 атм.

После дезактивации каталитической системы реакционная масса, содержащая остатки каталитической системы, поступает на стадию разделения и выделения целевых продуктов.

Данное изобретение более конкретно описано со ссылкой на приведенные ниже примеры. Эти примеры приведены только для иллюстрации настоящего изобретения и не ограничивают его.

Осуществление изобретения

Методы исследования композиции оксокарбоксилата переходного металла

Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия)

Спектры получены с помощью ИК-Фурье спектрометра Varian Excalibur NE 3600, приставка неполного внутреннего отражения (НПВО) Pike Miracle (материал кристалла - ZnSe/алмаз). Диапазон сканирования: $4000-400\text{ см}^{-1}$, количество сканирований - 32, спектральное разрешение - 4 см^{-1} . Образцы анализировались после предварительной пробоподготовки, включавшей осушку в вакууме в течение 3 ч при 200°C .

Анализ дифракции жесткого рентгеновского излучения.

Исследование дифракции жесткого рентгеновского излучения композиций оксокарбоксилата переходного металла проводили на станции P02.1 (High Resolution Powder Diffraction Beamline) на кольце PETRA III в DESY (Гамбург, Германия). Энергия рентгеновского излучения составляла 60 кэВ, размер щелей для коллимации составлял 0,1 мм (вертикальный) на 0,1 мм (горизонтальный). В качестве детектора рассеянного излучения использовали 2D детектор PerkinElmer (1622 Flat Panel) с разрешением 2 мегапикселя (2048×2048) с размером пикселя 200 мкм x 200 мкм. Калибровку расстояния образец-детектор осуществляли с помощью стандарта LaB_6 .

Для анализа данных использовали язык программирования Python версии 2.7, а также библиотеки numpy, scipy и matplotlib. Азимутальное интегрирование картин рассеяния проводили с помощью библиотеки pyFAI. Для нормализации интенсивности когерентной части рассеяния использовали табличные значения форм-факторов рассеяния из [Chantler et. al., X-Ray Form Factor, Attenuation, and Scattering Tables, NIST Standard Reference Database 66]. Для измерения образцы помещали в слой между двумя каптоновыми лентами, толщиной 50 мкм. Толщина образца составляла около 1 мм. Рассеяние от каптонового слоя учитывалось вычитанием из интегрированных картин рассеяния вклада интенсивности, полученного из дифракционной картины образца, состоящего только из двух слоев ленты. Рассчитывались интегрированные картины рассеяния после нормировки на табличные значения форм-факторов рассеяния, рассчитанные для формулы $\text{CrC}_{24}\text{H}_{45}\text{O}_6$. Далее рассчитывались кривые отклонения $F(q)$ от табличного форм-фактора, которые затем путем преобразования Фурье давали «сжатую» функцию парного распределения $G(r)$.

Для сравнения экспериментальных значений $G(r)$ и значений для теоретической модели обобщенного оксокарбоксилата хрома была построена модель $\mu 3$ -Оксо-гексакис-($\mu 2$ -изобутирато-О,О')-трихрома(III). Геометрия оксо-трихромового кластера основана на публикации Figgis, Robertson, Nature 205, 94-695 (13 February 1965). Углеродородные остатки были смоделированы в программе ChemBio3D Ultra, www.cambridgesoft.com. Координаты атомов модели $\mu 3$ -Оксо-гексакис-($\mu 2$ -изобутирато-О,О')-трихрома(III) приведены ниже в Таблице 1. На Фиг.8 представлена проекция структурной модели $\mu 3$ -Оксо-гексакис-($\mu 2$ -изобутирато-О,О')-трихрома(III), соответствующая данным координатам атомов.

Таблица 1. Координаты атомов в использованной модели $\mu 3$ -Оксо-гексакис-($\mu 2$ -изобутирато-О,О')-трихрома(III)

Атом	X, Å	Y, Å	Z, Å
Cr	-1.833694	-0.537144	-0.000218
O	-2.423632	0.773020	1.379062
O	-0.772227	2.296648	1.486710
O	-0.879329	2.351390	-1.362310
O	-2.418625	0.713263	-1.438011
C	-1.867281	1.797639	1.888942
C	-1.918634	1.807377	-1.848538
Cr	0.436559	1.823179	0.004095
Cr	1.353681	-1.331870	-0.001633
O	-0.015652	-0.008247	-0.020090
O	-1.631410	-1.918178	-1.389917
O	0.567375	-2.392510	-1.466627
C	-0.627572	-2.523284	-1.878463
O	0.535628	-2.468099	1.384670
O	-1.628698	-1.858178	1.448251
C	-0.641025	-2.539366	1.861417
O	2.514080	-0.435239	-1.367795
O	1.783251	1.691272	-1.468328
C	2.505696	0.729960	-1.876346
O	1.899840	1.691607	1.353570
O	2.459694	-0.485768	1.441376
C	2.534727	0.711234	1.856699
C	-0.883208	-3.511985	3.030362
C	-0.450602	-4.930869	2.616575
H	3.951152	0.047674	-4.862667
C	-2.379682	-3.516317	3.393882
C	3.449322	0.998504	3.019193
C	4.530521	2.005919	2.585920
H	2.734189	1.387205	-4.956502
H	2.867711	1.423523	3.846314
C	-2.626211	2.413251	3.078241
H	4.537785	2.793770	-3.816646

C	-2.346143	3.926348	3.139082
H	-3.727756	2.241015	2.949364
C	-2.592390	2.508521	-2.998675
C	-4.041799	2.004908	-3.129783
H	-2.595659	3.591510	-2.816595
H	4.158775	2.929791	-2.049729
C	3.553227	1.045029	-2.963872
H	2.826261	3.074557	-3.291298
C	3.094432	0.531639	-4.342497
C	3.781932	2.566430	-3.031934
H	4.530995	0.565993	-2.692159
C	-0.940742	-3.460594	-3.060083
H	-1.938875	-3.187688	-3.494074
C	-2.156331	1.750471	4.386498
C	-0.970595	-4.926400	-2.589749
H	5.206094	2.218113	3.444607
C	4.120050	-0.308639	3.480822
H	4.795623	-0.096445	4.339508
H	4.719199	-0.734122	2.644907
H	3.339200	-1.032743	3.804419
C	-1.606249	2.630407	-4.175225
C	0.147106	-3.285083	-4.135870
H	4.046318	2.954545	2.262773
H	-4.539698	2.523047	-3.979723
H	-4.598994	2.228452	-2.192590
H	-4.038152	0.909232	-3.325354
H	-2.104148	3.148545	-5.025165
H	2.276878	-0.221910	-4.207702
H	-1.292577	1.614351	-4.503872
H	-0.720373	3.224561	-3.857460
H	-1.223361	-5.587583	-3.448107
H	-1.738013	-5.048773	-1.793342
H	0.026937	-5.212985	-2.189590

H	-0.303457	-3.390257	-5.147545
H	0.935584	-4.058456	-4.003321
H	0.604752	-2.275139	-4.042170
H	5.128478	1.573711	1.752605
H	-2.894898	4.371475	3.999023
H	-2.695839	4.407044	2.198119
H	-1.255105	4.096947	3.278011
H	-2.705086	2.195599	5.246438
H	-1.065844	1.927392	4.521803
H	-2.368850	0.658662	4.347041
H	-0.285619	-3.183078	3.921200
H	-0.625654	-5.633885	3.461497
H	0.633479	-4.930073	2.364511
H	-1.051118	-5.261491	1.739740
H	-2.554733	-4.219333	4.238805
H	-2.974593	-3.851048	2.514790
H	-2.689746	-2.493224	3.703579

Функция парного распределения $G(r)$ для данной модели изолированного молекулярного кластера, без учета периодичности реальной композиции хрома, статического и динамического беспорядка, рассчитывалась в соответствии с формулой Дебая по программе на языке программирования Python версии 2.7, приведенной на Фиг. 9. При этом в качестве исходных координат использовался файл chromium tris coordinates.xyz, в качестве файла результатов расчета использовался файл output.dat. Для запуска программы использовалась среда Anaconda2 (64 bit), версия 5.3.0.

Экспериментальные и расчетные значения $G(r)$ от 1 до 9,99 ангстрем приведены в Таблице 2.

Таблица 2. Экспериментальные и теоретические значения $G(r)$ для оксокарбоксилатов хрома

г, ангстрем	$G(r)$ - коммерчески доступный образец композиции	$G(r)$ - Пример 10	$G(r)$ - теоретическая модель
1,00	0,310	0,22	-1,95
1,01	0,325	0,22	-1,85
1,02	0,336	0,23	-1,73
1,03	0,343	0,23	-1,61
1,04	0,345	0,22	-1,48
1,05	0,341	0,21	-1,35
1,06	0,332	0,20	-1,21

1,07	0,316	0,18	-1,08
1,08	0,293	0,16	-0,96
1,09	0,263	0,13	-0,84
1,10	0,224	0,09	-0,73
1,11	0,179	0,05	-0,63
1,12	0,125	0,01	-0,53
1,13	0,064	-0,04	-0,44
1,14	-0,005	-0,10	-0,35
1,15	-0,080	-0,16	-0,26
1,16	-0,162	-0,22	-0,17
1,17	-0,249	-0,28	-0,07
1,18	-0,340	-0,35	0,04
1,19	-0,434	-0,42	0,16
1,20	-0,530	-0,48	0,28
1,21	-0,625	-0,55	0,41
1,22	-0,720	-0,61	0,52
1,23	-0,812	-0,67	0,63
1,24	-0,898	-0,72	0,71
1,25	-0,978	-0,77	0,77
1,26	-1,050	-0,80	0,79
1,27	-1,112	-0,83	0,77
1,28	-1,162	-0,85	0,70
1,29	-1,198	-0,86	0,60
1,30	-1,221	-0,86	0,46
1,31	-1,227	-0,84	0,29
1,32	-1,217	-0,82	0,09
1,33	-1,190	-0,78	-0,12
1,34	-1,146	-0,72	-0,34
1,35	-1,085	-0,66	-0,55
1,36	-1,007	-0,58	-0,75
1,37	-0,912	-0,50	-0,91
1,38	-0,803	-0,40	-1,05
1,39	-0,681	-0,30	-1,15
1,40	-0,547	-0,19	-1,20
1,41	-0,404	-0,08	-1,21
1,42	-0,254	0,04	-1,17
1,43	-0,100	0,16	-1,09
1,44	0,055	0,27	-0,97
1,45	0,208	0,38	-0,83
1,46	0,356	0,48	-0,66
1,47	0,496	0,58	-0,47
1,48	0,624	0,66	-0,29
1,49	0,738	0,73	-0,11
1,50	0,835	0,78	0,05
1,51	0,913	0,82	0,19
1,52	0,969	0,85	0,28
1,53	1,001	0,85	0,34
1,54	1,009	0,84	0,35

1,55	0,991	0,80	0,31
1,56	0,948	0,75	0,23
1,57	0,879	0,68	0,11
1,58	0,785	0,59	-0,05
1,59	0,669	0,49	-0,24
1,60	0,531	0,38	-0,45
1,61	0,375	0,25	-0,67
1,62	0,204	0,12	-0,89
1,63	0,021	-0,02	-1,10
1,64	-0,169	-0,16	-1,30
1,65	-0,364	-0,30	-1,48
1,66	-0,557	-0,44	-1,65
1,67	-0,746	-0,57	-1,78
1,68	-0,924	-0,69	-1,90
1,69	-1,088	-0,80	-1,98
1,70	-1,233	-0,89	-2,04
1,71	-1,356	-0,96	-2,07
1,72	-1,452	-1,01	-2,07
1,73	-1,518	-1,04	-2,05
1,74	-1,553	-1,05	-2,00
1,75	-1,554	-1,03	-1,92
1,76	-1,519	-0,99	-1,81
1,77	-1,448	-0,92	-1,67
1,78	-1,342	-0,83	-1,49
1,79	-1,201	-0,71	-1,28
1,80	-1,028	-0,58	-1,02
1,81	-0,823	-0,43	-0,72
1,82	-0,592	-0,26	-0,38
1,83	-0,337	-0,08	0,00
1,84	-0,063	0,11	0,43
1,85	0,225	0,30	0,91
1,86	0,523	0,50	1,42
1,87	0,824	0,69	1,96
1,88	1,124	0,88	2,53
1,89	1,416	1,06	3,11
1,90	1,696	1,23	3,68
1,91	1,958	1,38	4,24
1,92	2,197	1,52	4,77
1,93	2,409	1,63	5,25
1,94	2,590	1,72	5,65
1,95	2,736	1,79	5,97
1,96	2,846	1,83	6,19
1,97	2,918	1,85	6,29
1,98	2,950	1,84	6,27
1,99	2,943	1,81	6,14
2,00	2,896	1,76	5,89
2,01	2,813	1,68	5,54
2,02	2,694	1,59	5,09

2,03	2,543	1,47	4,58
2,04	2,363	1,35	4,01
2,05	2,159	1,21	3,43
2,06	1,934	1,06	2,83
2,07	1,694	0,90	2,26
2,08	1,443	0,75	1,72
2,09	1,186	0,59	1,24
2,10	0,929	0,44	0,82
2,11	0,676	0,29	0,46
2,12	0,432	0,15	0,17
2,13	0,202	0,03	-0,05
2,14	-0,012	-0,09	-0,21
2,15	-0,205	-0,19	-0,31
2,16	-0,375	-0,28	-0,38
2,17	-0,520	-0,36	-0,41
2,18	-0,639	-0,42	-0,41
2,19	-0,730	-0,46	-0,40
2,20	-0,794	-0,49	-0,39
2,21	-0,831	-0,51	-0,37
2,22	-0,842	-0,52	-0,36
2,23	-0,830	-0,51	-0,36
2,24	-0,795	-0,50	-0,36
2,25	-0,741	-0,47	-0,38
2,26	-0,671	-0,44	-0,40
2,27	-0,588	-0,41	-0,42
2,28	-0,495	-0,38	-0,45
2,29	-0,395	-0,34	-0,47
2,30	-0,292	-0,30	-0,49
2,31	-0,190	-0,27	-0,50
2,32	-0,091	-0,23	-0,50
2,33	0,002	-0,20	-0,48
2,34	0,087	-0,17	-0,46
2,35	0,160	-0,15	-0,42
2,36	0,221	-0,13	-0,37
2,37	0,268	-0,12	-0,31
2,38	0,301	-0,10	-0,25
2,39	0,318	-0,10	-0,18
2,40	0,319	-0,09	-0,11
2,41	0,306	-0,09	-0,04
2,42	0,278	-0,09	0,02
2,43	0,236	-0,09	0,08
2,44	0,183	-0,09	0,13
2,45	0,118	-0,09	0,18
2,46	0,044	-0,09	0,21
2,47	-0,037	-0,09	0,22
2,48	-0,123	-0,09	0,23
2,49	-0,214	-0,09	0,21
2,50	-0,306	-0,09	0,18

2,51	-0,399	-0,09	0,13
2,52	-0,491	-0,08	0,06
2,53	-0,580	-0,08	-0,02
2,54	-0,665	-0,08	-0,11
2,55	-0,746	-0,08	-0,21
2,56	-0,820	-0,08	-0,31
2,57	-0,887	-0,08	-0,41
2,58	-0,948	-0,09	-0,51
2,59	-1,000	-0,10	-0,59
2,60	-1,044	-0,11	-0,66
2,61	-1,079	-0,13	-0,71
2,62	-1,106	-0,15	-0,74
2,63	-1,124	-0,17	-0,74
2,64	-1,133	-0,19	-0,72
2,65	-1,133	-0,22	-0,68
2,66	-1,125	-0,25	-0,61
2,67	-1,107	-0,28	-0,52
2,68	-1,080	-0,32	-0,41
2,69	-1,044	-0,35	-0,29
2,70	-0,999	-0,38	-0,15
2,71	-0,944	-0,40	-0,01
2,72	-0,880	-0,42	0,14
2,73	-0,807	-0,44	0,30
2,74	-0,724	-0,45	0,45
2,75	-0,632	-0,45	0,60
2,76	-0,531	-0,45	0,75
2,77	-0,421	-0,43	0,89
2,78	-0,303	-0,41	1,02
2,79	-0,178	-0,38	1,15
2,80	-0,045	-0,34	1,27
2,81	0,093	-0,30	1,39
2,82	0,235	-0,25	1,50
2,83	0,381	-0,19	1,60
2,84	0,528	-0,12	1,70
2,85	0,675	-0,05	1,80
2,86	0,820	0,01	1,90
2,87	0,961	0,08	1,99
2,88	1,095	0,15	2,09
2,89	1,221	0,22	2,19
2,90	1,336	0,28	2,28
2,91	1,439	0,33	2,38
2,92	1,527	0,38	2,47
2,93	1,599	0,42	2,55
2,94	1,654	0,44	2,62
2,95	1,689	0,46	2,66
2,96	1,705	0,46	2,68
2,97	1,700	0,46	2,66
2,98	1,674	0,44	2,61

2,99	1,628	0,41	2,51
3,00	1,562	0,37	2,38
3,01	1,478	0,33	2,20
3,02	1,375	0,28	1,98
3,03	1,257	0,22	1,72
3,04	1,125	0,16	1,45
3,05	0,982	0,09	1,16
3,06	0,830	0,03	0,87
3,07	0,672	-0,03	0,59
3,08	0,511	-0,08	0,33
3,09	0,350	-0,13	0,10
3,10	0,192	-0,18	-0,09
3,11	0,040	-0,21	-0,22
3,12	-0,104	-0,23	-0,31
3,13	-0,237	-0,24	-0,34
3,14	-0,356	-0,24	-0,30
3,15	-0,460	-0,22	-0,21
3,16	-0,548	-0,20	-0,05
3,17	-0,617	-0,16	0,16
3,18	-0,668	-0,11	0,42
3,19	-0,699	-0,06	0,74
3,20	-0,712	0,01	1,10
3,21	-0,707	0,08	1,49
3,22	-0,683	0,15	1,91
3,23	-0,644	0,23	2,35
3,24	-0,590	0,30	2,79
3,25	-0,524	0,38	3,23
3,26	-0,447	0,45	3,66
3,27	-0,361	0,51	4,06
3,28	-0,270	0,57	4,42
3,29	-0,175	0,62	4,74
3,30	-0,080	0,65	5,00
3,31	0,014	0,68	5,20
3,32	0,104	0,69	5,33
3,33	0,189	0,69	5,39
3,34	0,266	0,68	5,38
3,35	0,333	0,65	5,30
3,36	0,390	0,61	5,15
3,37	0,435	0,57	4,93
3,38	0,467	0,51	4,66
3,39	0,487	0,45	4,35
3,40	0,493	0,37	3,99
3,41	0,487	0,30	3,61
3,42	0,468	0,22	3,22
3,43	0,437	0,14	2,81
3,44	0,395	0,05	2,42
3,45	0,343	-0,03	2,03
3,46	0,282	-0,10	1,67

3,47	0,213	-0,18	1,33
3,48	0,138	-0,24	1,02
3,49	0,058	-0,30	0,74
3,50	-0,025	-0,36	0,49
3,51	-0,111	-0,41	0,27
3,52	-0,198	-0,45	0,08
3,53	-0,284	-0,48	-0,08
3,54	-0,369	-0,50	-0,23
3,55	-0,451	-0,52	-0,35
3,56	-0,530	-0,54	-0,45
3,57	-0,605	-0,55	-0,54
3,58	-0,674	-0,55	-0,60
3,59	-0,738	-0,55	-0,65
3,60	-0,796	-0,55	-0,69
3,61	-0,848	-0,55	-0,71
3,62	-0,892	-0,55	-0,72
3,63	-0,929	-0,54	-0,72
3,64	-0,959	-0,54	-0,70
3,65	-0,982	-0,54	-0,68
3,66	-0,996	-0,54	-0,65
3,67	-1,004	-0,54	-0,62
3,68	-1,003	-0,54	-0,59
3,69	-0,995	-0,55	-0,57
3,70	-0,979	-0,55	-0,55
3,71	-0,957	-0,55	-0,53
3,72	-0,927	-0,56	-0,53
3,73	-0,891	-0,56	-0,55
3,74	-0,848	-0,57	-0,57
3,75	-0,800	-0,57	-0,61
3,76	-0,746	-0,56	-0,66
3,77	-0,688	-0,56	-0,73
3,78	-0,627	-0,55	-0,80
3,79	-0,563	-0,54	-0,87
3,80	-0,497	-0,53	-0,95
3,81	-0,430	-0,51	-1,03
3,82	-0,364	-0,49	-1,10
3,83	-0,300	-0,47	-1,17
3,84	-0,238	-0,44	-1,24
3,85	-0,181	-0,42	-1,29
3,86	-0,129	-0,39	-1,33
3,87	-0,083	-0,36	-1,36
3,88	-0,045	-0,34	-1,39
3,89	-0,015	-0,31	-1,40
3,90	0,005	-0,29	-1,41
3,91	0,015	-0,28	-1,42
3,92	0,015	-0,26	-1,42
3,93	0,004	-0,25	-1,43
3,94	-0,017	-0,25	-1,44

3,95	-0,049	-0,25	-1,46
3,96	-0,091	-0,26	-1,48
3,97	-0,142	-0,28	-1,52
3,98	-0,202	-0,30	-1,56
3,99	-0,268	-0,32	-1,61
4,00	-0,340	-0,35	-1,67
4,01	-0,416	-0,38	-1,73
4,02	-0,494	-0,42	-1,79
4,03	-0,573	-0,45	-1,86
4,04	-0,650	-0,49	-1,92
4,05	-0,724	-0,52	-1,98
4,06	-0,792	-0,55	-2,03
4,07	-0,853	-0,58	-2,07
4,08	-0,906	-0,61	-2,10
4,09	-0,948	-0,62	-2,13
4,10	-0,979	-0,63	-2,14
4,11	-0,997	-0,64	-2,14
4,12	-1,002	-0,63	-2,13
4,13	-0,994	-0,62	-2,10
4,14	-0,971	-0,59	-2,05
4,15	-0,935	-0,56	-2,00
4,16	-0,886	-0,52	-1,92
4,17	-0,825	-0,48	-1,83
4,18	-0,753	-0,42	-1,71
4,19	-0,671	-0,36	-1,58
4,20	-0,581	-0,30	-1,42
4,21	-0,485	-0,23	-1,25
4,22	-0,385	-0,16	-1,05
4,23	-0,282	-0,09	-0,83
4,24	-0,178	-0,02	-0,59
4,25	-0,077	0,04	-0,34
4,26	0,021	0,10	-0,07
4,27	0,113	0,16	0,21
4,28	0,198	0,22	0,49
4,29	0,274	0,26	0,76
4,30	0,340	0,30	1,03
4,31	0,395	0,33	1,29
4,32	0,439	0,36	1,52
4,33	0,470	0,38	1,73
4,34	0,490	0,39	1,92
4,35	0,497	0,39	2,07
4,36	0,493	0,39	2,20
4,37	0,479	0,38	2,30
4,38	0,454	0,36	2,37
4,39	0,421	0,35	2,43
4,40	0,381	0,33	2,47
4,41	0,335	0,31	2,50
4,42	0,285	0,28	2,53

4,43	0,232	0,26	2,56
4,44	0,178	0,24	2,59
4,45	0,124	0,23	2,62
4,46	0,073	0,21	2,66
4,47	0,025	0,20	2,70
4,48	-0,019	0,19	2,73
4,49	-0,057	0,19	2,76
4,50	-0,089	0,19	2,77
4,51	-0,114	0,20	2,76
4,52	-0,132	0,20	2,73
4,53	-0,142	0,22	2,67
4,54	-0,144	0,23	2,59
4,55	-0,138	0,25	2,47
4,56	-0,126	0,26	2,33
4,57	-0,106	0,28	2,17
4,58	-0,080	0,30	1,99
4,59	-0,049	0,31	1,80
4,60	-0,013	0,33	1,61
4,61	0,027	0,34	1,43
4,62	0,070	0,35	1,26
4,63	0,115	0,36	1,10
4,64	0,161	0,37	0,96
4,65	0,208	0,37	0,85
4,66	0,254	0,37	0,76
4,67	0,300	0,36	0,69
4,68	0,343	0,36	0,65
4,69	0,385	0,35	0,63
4,70	0,424	0,34	0,62
4,71	0,460	0,32	0,63
4,72	0,493	0,31	0,66
4,73	0,522	0,29	0,70
4,74	0,548	0,28	0,75
4,75	0,570	0,26	0,82
4,76	0,588	0,25	0,89
4,77	0,603	0,24	0,97
4,78	0,614	0,23	1,07
4,79	0,622	0,22	1,18
4,80	0,627	0,22	1,29
4,81	0,629	0,22	1,42
4,82	0,628	0,22	1,55
4,83	0,624	0,22	1,68
4,84	0,618	0,23	1,82
4,85	0,610	0,23	1,95
4,86	0,600	0,24	2,08
4,87	0,588	0,26	2,20
4,88	0,575	0,27	2,30
4,89	0,561	0,28	2,39
4,90	0,547	0,30	2,45

4,91	0,531	0,31	2,50
4,92	0,515	0,32	2,52
4,93	0,499	0,34	2,52
4,94	0,484	0,35	2,49
4,95	0,469	0,36	2,44
4,96	0,454	0,36	2,37
4,97	0,441	0,37	2,28
4,98	0,429	0,37	2,17
4,99	0,418	0,37	2,05
5,00	0,409	0,37	1,92
5,01	0,401	0,37	1,78
5,02	0,396	0,37	1,64
5,03	0,392	0,36	1,50
5,04	0,390	0,35	1,37
5,05	0,389	0,34	1,25
5,06	0,390	0,33	1,14
5,07	0,393	0,32	1,04
5,08	0,396	0,31	0,95
5,09	0,400	0,30	0,88
5,10	0,404	0,28	0,81
5,11	0,408	0,27	0,76
5,12	0,411	0,26	0,72
5,13	0,413	0,25	0,68
5,14	0,413	0,23	0,65
5,15	0,412	0,22	0,62
5,16	0,407	0,21	0,58
5,17	0,400	0,19	0,55
5,18	0,389	0,18	0,51
5,19	0,375	0,17	0,47
5,20	0,357	0,15	0,41
5,21	0,334	0,14	0,36
5,22	0,308	0,13	0,29
5,23	0,277	0,12	0,22
5,24	0,243	0,11	0,15
5,25	0,205	0,09	0,07
5,26	0,163	0,08	-0,02
5,27	0,119	0,07	-0,10
5,28	0,072	0,06	-0,18
5,29	0,023	0,06	-0,27
5,30	-0,027	0,05	-0,34
5,31	-0,078	0,05	-0,41
5,32	-0,129	0,04	-0,48
5,33	-0,180	0,04	-0,53
5,34	-0,230	0,05	-0,56
5,35	-0,279	0,05	-0,59
5,36	-0,325	0,05	-0,59
5,37	-0,369	0,06	-0,58
5,38	-0,410	0,07	-0,55

5,39	-0,449	0,08	-0,50
5,40	-0,483	0,09	-0,44
5,41	-0,515	0,11	-0,36
5,42	-0,543	0,12	-0,27
5,43	-0,568	0,13	-0,18
5,44	-0,589	0,14	-0,08
5,45	-0,607	0,15	0,02
5,46	-0,621	0,16	0,11
5,47	-0,632	0,17	0,19
5,48	-0,641	0,17	0,25
5,49	-0,646	0,17	0,30
5,50	-0,649	0,17	0,33
5,51	-0,649	0,16	0,34
5,52	-0,646	0,15	0,33
5,53	-0,640	0,14	0,30
5,54	-0,632	0,12	0,26
5,55	-0,621	0,10	0,20
5,56	-0,606	0,08	0,13
5,57	-0,588	0,05	0,06
5,58	-0,567	0,03	-0,01
5,59	-0,543	0,00	-0,09
5,60	-0,514	-0,03	-0,17
5,61	-0,482	-0,06	-0,24
5,62	-0,445	-0,09	-0,30
5,63	-0,404	-0,12	-0,36
5,64	-0,360	-0,14	-0,41
5,65	-0,311	-0,16	-0,46
5,66	-0,259	-0,18	-0,50
5,67	-0,204	-0,19	-0,53
5,68	-0,146	-0,20	-0,55
5,69	-0,087	-0,20	-0,57
5,70	-0,026	-0,20	-0,58
5,71	0,035	-0,20	-0,58
5,72	0,095	-0,19	-0,58
5,73	0,153	-0,17	-0,57
5,74	0,208	-0,15	-0,56
5,75	0,259	-0,13	-0,54
5,76	0,305	-0,11	-0,51
5,77	0,344	-0,09	-0,48
5,78	0,376	-0,06	-0,43
5,79	0,399	-0,04	-0,39
5,80	0,413	-0,02	-0,33
5,81	0,418	0,00	-0,28
5,82	0,412	0,02	-0,22
5,83	0,396	0,03	-0,16
5,84	0,369	0,04	-0,11
5,85	0,333	0,05	-0,05
5,86	0,288	0,05	-0,01

5,87	0,234	0,04	0,03
5,88	0,172	0,03	0,06
5,89	0,105	0,02	0,08
5,90	0,034	0,00	0,08
5,91	-0,041	-0,02	0,08
5,92	-0,116	-0,05	0,06
5,93	-0,190	-0,08	0,03
5,94	-0,262	-0,10	0,00
5,95	-0,329	-0,13	-0,04
5,96	-0,389	-0,15	-0,08
5,97	-0,442	-0,18	-0,13
5,98	-0,485	-0,20	-0,17
5,99	-0,518	-0,21	-0,20
6,00	-0,539	-0,22	-0,24
6,01	-0,548	-0,23	-0,27
6,02	-0,544	-0,22	-0,29
6,03	-0,527	-0,22	-0,31
6,04	-0,499	-0,20	-0,32
6,05	-0,458	-0,18	-0,34
6,06	-0,407	-0,15	-0,35
6,07	-0,347	-0,12	-0,36
6,08	-0,279	-0,09	-0,37
6,09	-0,205	-0,05	-0,38
6,10	-0,126	0,00	-0,39
6,11	-0,045	0,04	-0,40
6,12	0,036	0,08	-0,41
6,13	0,115	0,13	-0,42
6,14	0,190	0,17	-0,42
6,15	0,260	0,21	-0,41
6,16	0,323	0,24	-0,40
6,17	0,376	0,27	-0,38
6,18	0,420	0,29	-0,35
6,19	0,453	0,31	-0,31
6,20	0,475	0,32	-0,26
6,21	0,484	0,32	-0,21
6,22	0,483	0,31	-0,14
6,23	0,470	0,30	-0,08
6,24	0,447	0,28	-0,01
6,25	0,415	0,26	0,05
6,26	0,375	0,23	0,11
6,27	0,328	0,19	0,16
6,28	0,277	0,15	0,19
6,29	0,223	0,12	0,22
6,30	0,168	0,08	0,23
6,31	0,113	0,04	0,23
6,32	0,062	0,00	0,21
6,33	0,014	-0,03	0,18
6,34	-0,028	-0,06	0,13

6,35	-0,062	-0,09	0,08
6,36	-0,088	-0,11	0,02
6,37	-0,105	-0,12	-0,05
6,38	-0,113	-0,13	-0,13
6,39	-0,110	-0,14	-0,20
6,40	-0,098	-0,13	-0,28
6,41	-0,076	-0,12	-0,36
6,42	-0,045	-0,11	-0,45
6,43	-0,006	-0,09	-0,53
6,44	0,040	-0,07	-0,61
6,45	0,092	-0,04	-0,68
6,46	0,148	-0,01	-0,76
6,47	0,207	0,01	-0,83
6,48	0,268	0,04	-0,90
6,49	0,329	0,07	-0,96
6,50	0,388	0,09	-1,01
6,51	0,445	0,11	-1,06
6,52	0,497	0,13	-1,10
6,53	0,545	0,14	-1,13
6,54	0,587	0,15	-1,16
6,55	0,622	0,15	-1,17
6,56	0,650	0,15	-1,19
6,57	0,670	0,14	-1,19
6,58	0,684	0,12	-1,19
6,59	0,690	0,11	-1,19
6,60	0,689	0,08	-1,19
6,61	0,682	0,06	-1,19
6,62	0,670	0,03	-1,19
6,63	0,652	0,00	-1,19
6,64	0,630	-0,03	-1,19
6,65	0,605	-0,06	-1,20
6,66	0,578	-0,09	-1,22
6,67	0,549	-0,12	-1,24
6,68	0,518	-0,14	-1,26
6,69	0,488	-0,17	-1,29
6,70	0,458	-0,18	-1,31
6,71	0,428	-0,20	-1,34
6,72	0,399	-0,21	-1,37
6,73	0,372	-0,21	-1,40
6,74	0,345	-0,21	-1,43
6,75	0,320	-0,21	-1,45
6,76	0,296	-0,20	-1,46
6,77	0,272	-0,19	-1,47
6,78	0,249	-0,17	-1,48
6,79	0,225	-0,16	-1,47
6,80	0,202	-0,14	-1,46
6,81	0,177	-0,12	-1,45
6,82	0,152	-0,10	-1,43

6,83	0,124	-0,08	-1,40
6,84	0,095	-0,06	-1,38
6,85	0,064	-0,04	-1,35
6,86	0,032	-0,03	-1,32
6,87	-0,003	-0,02	-1,29
6,88	-0,040	-0,01	-1,27
6,89	-0,079	0,00	-1,25
6,90	-0,119	0,00	-1,23
6,91	-0,160	0,00	-1,22
6,92	-0,202	0,00	-1,21
6,93	-0,244	-0,01	-1,21
6,94	-0,286	-0,02	-1,22
6,95	-0,326	-0,03	-1,22
6,96	-0,366	-0,04	-1,23
6,97	-0,403	-0,06	-1,24
6,98	-0,438	-0,08	-1,25
6,99	-0,470	-0,09	-1,26
7,00	-0,499	-0,11	-1,27
7,01	-0,525	-0,13	-1,27
7,02	-0,547	-0,15	-1,26
7,03	-0,566	-0,16	-1,25
7,04	-0,581	-0,17	-1,24
7,05	-0,594	-0,19	-1,22
7,06	-0,603	-0,20	-1,20
7,07	-0,610	-0,21	-1,18
7,08	-0,614	-0,21	-1,15
7,09	-0,617	-0,22	-1,12
7,10	-0,618	-0,22	-1,09
7,11	-0,617	-0,22	-1,06
7,12	-0,617	-0,22	-1,03
7,13	-0,615	-0,21	-1,00
7,14	-0,614	-0,21	-0,97
7,15	-0,613	-0,20	-0,94
7,16	-0,612	-0,19	-0,91
7,17	-0,611	-0,18	-0,88
7,18	-0,611	-0,17	-0,84
7,19	-0,611	-0,16	-0,80
7,20	-0,610	-0,14	-0,76
7,21	-0,609	-0,13	-0,71
7,22	-0,607	-0,12	-0,66
7,23	-0,604	-0,10	-0,61
7,24	-0,599	-0,09	-0,56
7,25	-0,592	-0,08	-0,50
7,26	-0,583	-0,06	-0,44
7,27	-0,570	-0,05	-0,39
7,28	-0,554	-0,04	-0,34
7,29	-0,534	-0,02	-0,30
7,30	-0,511	-0,01	-0,26

7,31	-0,483	0,00	-0,23
7,32	-0,450	0,01	-0,22
7,33	-0,414	0,02	-0,21
7,34	-0,373	0,03	-0,22
7,35	-0,329	0,04	-0,24
7,36	-0,281	0,04	-0,27
7,37	-0,230	0,04	-0,31
7,38	-0,177	0,05	-0,37
7,39	-0,122	0,05	-0,43
7,40	-0,065	0,04	-0,50
7,41	-0,007	0,04	-0,57
7,42	0,050	0,03	-0,65
7,43	0,107	0,02	-0,73
7,44	0,163	0,01	-0,80
7,45	0,217	0,00	-0,88
7,46	0,269	-0,02	-0,94
7,47	0,319	-0,03	-1,01
7,48	0,366	-0,05	-1,07
7,49	0,409	-0,06	-1,12
7,50	0,449	-0,08	-1,16
7,51	0,485	-0,10	-1,20
7,52	0,517	-0,11	-1,24
7,53	0,546	-0,13	-1,27
7,54	0,571	-0,14	-1,29
7,55	0,592	-0,15	-1,31
7,56	0,609	-0,16	-1,33
7,57	0,622	-0,17	-1,34
7,58	0,632	-0,18	-1,36
7,59	0,638	-0,18	-1,37
7,60	0,640	-0,18	-1,38
7,61	0,638	-0,17	-1,39
7,62	0,632	-0,17	-1,40
7,63	0,622	-0,16	-1,42
7,64	0,607	-0,15	-1,43
7,65	0,588	-0,14	-1,44
7,66	0,564	-0,13	-1,45
7,67	0,535	-0,12	-1,46
7,68	0,500	-0,10	-1,48
7,69	0,461	-0,09	-1,49
7,70	0,416	-0,08	-1,50
7,71	0,366	-0,07	-1,52
7,72	0,311	-0,07	-1,53
7,73	0,251	-0,06	-1,55
7,74	0,187	-0,06	-1,56
7,75	0,119	-0,06	-1,57
7,76	0,047	-0,07	-1,59
7,77	-0,026	-0,07	-1,60
7,78	-0,101	-0,08	-1,61

7,79	-0,176	-0,10	-1,63
7,80	-0,250	-0,11	-1,64
7,81	-0,322	-0,13	-1,65
7,82	-0,390	-0,14	-1,66
7,83	-0,453	-0,16	-1,66
7,84	-0,509	-0,17	-1,67
7,85	-0,558	-0,19	-1,68
7,86	-0,597	-0,20	-1,68
7,87	-0,627	-0,21	-1,69
7,88	-0,647	-0,22	-1,69
7,89	-0,655	-0,22	-1,70
7,90	-0,651	-0,22	-1,70
7,91	-0,636	-0,22	-1,71
7,92	-0,609	-0,21	-1,71
7,93	-0,572	-0,20	-1,72
7,94	-0,525	-0,18	-1,72
7,95	-0,468	-0,16	-1,73
7,96	-0,405	-0,14	-1,74
7,97	-0,336	-0,11	-1,75
7,98	-0,263	-0,09	-1,76
7,99	-0,188	-0,06	-1,77
8,00	-0,113	-0,03	-1,78
8,01	-0,041	-0,01	-1,79
8,02	0,026	0,02	-1,81
8,03	0,086	0,04	-1,82
8,04	0,138	0,06	-1,83
8,05	0,179	0,07	-1,83
8,06	0,208	0,08	-1,84
8,07	0,224	0,09	-1,84
8,08	0,226	0,09	-1,85
8,09	0,213	0,08	-1,84
8,10	0,186	0,06	-1,84
8,11	0,144	0,05	-1,83
8,12	0,090	0,02	-1,83
8,13	0,022	0,00	-1,82
8,14	-0,056	-0,04	-1,80
8,15	-0,143	-0,07	-1,79
8,16	-0,237	-0,10	-1,78
8,17	-0,335	-0,14	-1,76
8,18	-0,435	-0,18	-1,74
8,19	-0,535	-0,21	-1,73
8,20	-0,632	-0,24	-1,71
8,21	-0,722	-0,27	-1,69
8,22	-0,804	-0,29	-1,67
8,23	-0,876	-0,30	-1,65
8,24	-0,936	-0,31	-1,63
8,25	-0,982	-0,32	-1,61
8,26	-1,012	-0,31	-1,60

8,27	-1,026	-0,30	-1,58
8,28	-1,024	-0,28	-1,57
8,29	-1,005	-0,26	-1,57
8,30	-0,971	-0,23	-1,57
8,31	-0,921	-0,19	-1,57
8,32	-0,857	-0,15	-1,58
8,33	-0,782	-0,11	-1,60
8,34	-0,696	-0,07	-1,62
8,35	-0,602	-0,03	-1,65
8,36	-0,502	0,02	-1,68
8,37	-0,399	0,06	-1,72
8,38	-0,295	0,09	-1,76
8,39	-0,193	0,13	-1,80
8,40	-0,094	0,15	-1,85
8,41	-0,002	0,17	-1,89
8,42	0,082	0,19	-1,93
8,43	0,157	0,19	-1,97
8,44	0,222	0,19	-2,01
8,45	0,275	0,18	-2,05
8,46	0,316	0,17	-2,08
8,47	0,345	0,14	-2,10
8,48	0,362	0,12	-2,12
8,49	0,368	0,08	-2,14
8,50	0,364	0,04	-2,16
8,51	0,352	0,00	-2,17
8,52	0,332	-0,04	-2,17
8,53	0,307	-0,08	-2,18
8,54	0,277	-0,12	-2,18
8,55	0,246	-0,16	-2,18
8,56	0,215	-0,19	-2,17
8,57	0,186	-0,22	-2,17
8,58	0,160	-0,24	-2,16
8,59	0,139	-0,26	-2,15
8,60	0,124	-0,27	-2,15
8,61	0,116	-0,27	-2,14
8,62	0,115	-0,27	-2,13
8,63	0,122	-0,25	-2,12
8,64	0,137	-0,24	-2,11
8,65	0,159	-0,21	-2,10
8,66	0,188	-0,18	-2,09
8,67	0,223	-0,15	-2,08
8,68	0,263	-0,11	-2,07
8,69	0,306	-0,07	-2,06
8,70	0,351	-0,03	-2,05
8,71	0,397	0,01	-2,04
8,72	0,442	0,05	-2,04
8,73	0,484	0,09	-2,03
8,74	0,522	0,13	-2,03

8,75	0,554	0,16	-2,02
8,76	0,581	0,18	-2,02
8,77	0,600	0,20	-2,02
8,78	0,611	0,21	-2,02
8,79	0,614	0,21	-2,02
8,80	0,609	0,21	-2,02
8,81	0,596	0,21	-2,02
8,82	0,575	0,19	-2,02
8,83	0,547	0,17	-2,02
8,84	0,513	0,15	-2,03
8,85	0,474	0,13	-2,03
8,86	0,431	0,10	-2,04
8,87	0,386	0,07	-2,04
8,88	0,340	0,04	-2,05
8,89	0,294	0,00	-2,06
8,90	0,249	-0,02	-2,07
8,91	0,207	-0,05	-2,07
8,92	0,168	-0,08	-2,08
8,93	0,134	-0,10	-2,09
8,94	0,105	-0,11	-2,10
8,95	0,081	-0,12	-2,11
8,96	0,062	-0,13	-2,12
8,97	0,049	-0,13	-2,13
8,98	0,041	-0,12	-2,13
8,99	0,037	-0,11	-2,14
9,00	0,037	-0,10	-2,14
9,01	0,040	-0,08	-2,14
9,02	0,044	-0,06	-2,14
9,03	0,049	-0,04	-2,14
9,04	0,054	-0,01	-2,14
9,05	0,057	0,01	-2,14
9,06	0,057	0,04	-2,13
9,07	0,054	0,06	-2,13
9,08	0,046	0,09	-2,13
9,09	0,034	0,11	-2,12
9,10	0,016	0,13	-2,12
9,11	-0,008	0,14	-2,12
9,12	-0,037	0,15	-2,12
9,13	-0,072	0,16	-2,12
9,14	-0,112	0,17	-2,12
9,15	-0,155	0,17	-2,12
9,16	-0,201	0,16	-2,13
9,17	-0,250	0,16	-2,13
9,18	-0,299	0,15	-2,13
9,19	-0,347	0,13	-2,14
9,20	-0,392	0,12	-2,14
9,21	-0,435	0,10	-2,14
9,22	-0,472	0,09	-2,15

9,23	-0,503	0,07	-2,15
9,24	-0,526	0,05	-2,15
9,25	-0,540	0,04	-2,15
9,26	-0,546	0,02	-2,15
9,27	-0,541	0,01	-2,15
9,28	-0,526	0,00	-2,16
9,29	-0,500	-0,01	-2,16
9,30	-0,464	-0,01	-2,16
9,31	-0,419	-0,02	-2,16
9,32	-0,364	-0,02	-2,16
9,33	-0,301	-0,01	-2,16
9,34	-0,232	-0,01	-2,17
9,35	-0,156	0,00	-2,17
9,36	-0,076	0,00	-2,17
9,37	0,006	0,01	-2,18
9,38	0,090	0,02	-2,18
9,39	0,173	0,04	-2,19
9,40	0,255	0,05	-2,19
9,41	0,332	0,06	-2,19
9,42	0,405	0,07	-2,19
9,43	0,471	0,08	-2,19
9,44	0,530	0,09	-2,19
9,45	0,580	0,10	-2,19
9,46	0,622	0,11	-2,18
9,47	0,654	0,12	-2,18
9,48	0,676	0,12	-2,17
9,49	0,688	0,13	-2,16
9,50	0,690	0,13	-2,16
9,51	0,682	0,13	-2,15
9,52	0,666	0,13	-2,14
9,53	0,641	0,13	-2,13
9,54	0,608	0,12	-2,13
9,55	0,568	0,12	-2,12
9,56	0,523	0,11	-2,12
9,57	0,472	0,11	-2,12
9,58	0,417	0,10	-2,12
9,59	0,360	0,09	-2,12
9,60	0,300	0,08	-2,12
9,61	0,239	0,08	-2,12
9,62	0,178	0,07	-2,12
9,63	0,117	0,06	-2,12
9,64	0,058	0,05	-2,12
9,65	0,000	0,05	-2,12
9,66	-0,056	0,04	-2,12
9,67	-0,108	0,03	-2,11
9,68	-0,158	0,03	-2,11
9,69	-0,204	0,02	-2,11
9,70	-0,246	0,02	-2,10

9,71	-0,285	0,02	-2,10
9,72	-0,320	0,01	-2,09
9,73	-0,350	0,01	-2,09
9,74	-0,378	0,01	-2,09
9,75	-0,401	0,02	-2,08
9,76	-0,420	0,02	-2,08
9,77	-0,436	0,02	-2,09
9,78	-0,449	0,03	-2,09
9,79	-0,458	0,03	-2,10
9,80	-0,464	0,04	-2,11
9,81	-0,467	0,05	-2,12
9,82	-0,468	0,06	-2,13
9,83	-0,466	0,07	-2,14
9,84	-0,462	0,08	-2,15
9,85	-0,456	0,10	-2,17
9,86	-0,449	0,11	-2,18
9,87	-0,441	0,12	-2,19
9,88	-0,433	0,13	-2,21
9,89	-0,424	0,14	-2,22
9,90	-0,415	0,15	-2,23
9,91	-0,407	0,16	-2,24
9,92	-0,400	0,17	-2,25
9,93	-0,395	0,17	-2,26
9,94	-0,391	0,18	-2,27
9,95	-0,389	0,18	-2,28
9,96	-0,389	0,17	-2,29
9,97	-0,391	0,17	-2,29
9,98	-0,395	0,16	-2,30
9,99	-0,401	0,15	-2,30

Теоретические значения $G(r)$ были оптимизированы для максимального соответствия экспериментальной кривой $G(r)$. Для этого использовалась формула $G(r)_{\text{optimized}} = G(r)_{\text{theoretical}} * C + F_{\text{ас}}$. При этом минимизировалась сумма квадратов разности $G(r)_{\text{experimental}} - G(r)_{\text{optimized}}$ по всем значениям r от 1,80 ангстрем до 6,00 ангстрем с шагом 0,01 ангстрем. Для минимизации использовалась функция «Поиск решения» программы Microsoft Excel пакета Microsoft Office профессиональный плюс 2010. Для коммерчески доступного образца композиции значение C составило около 0,321, значение $F_{\text{ас}}$ около -0,171. Для композиции по примеру 10 значение C составило около 0,223, значение $F_{\text{ас}}$ около -0,107. При этом статистический коэффициент детерминации модели R^2 для коммерчески доступного образца композиции карбоксилата хрома составил 0,50, для композиции по примеру 10 коэффициент детерминации модели R^2 составил 0,72.

На Фиг. 6 представлены кривые экспериментальной $G(r)$ композиции оксокарбоксилата хрома (III), полученной по примеру 10, в сравнении с оптимизированной кривой $G(r)$ для теоретической модели μ_3 -Оксо-гексакис-(μ_2 -изобутирато-О,О')-трихрома (III).

На Фиг. 7 представлены кривые экспериментальной $G(r)$ коммерчески доступного

образца композиции оксокарбоксилата хрома (III) в сравнении с оптимизированной кривой $G(r)$ для теоретической модели $\mu 3$ -Оксо-гексакис-($\mu 2$ -изобутирато-О,О')-трихрома (III).

Визуально, качество модели (близость кривых) для композиции оксокарбоксилата хрома (III), полученной по изобретению, гораздо выше (Фиг. 6), чем для коммерчески доступного образца композиции карбоксилата хрома (Фиг. 7). При этом четко видно соответствие пика при 3,30 ангстрем модели и композиции по Примеру 10, соответствующее расстояниям Cr---Cr в кластере Cr_3O .

Пример 1. Получение гидроксида хрома (III) (с использованием центрифугирования)

В стакане растворяют 12,0 г хлорида хрома (III) гексагидрата в 500 мл воды и добавляют к раствору 100 мл 2 н. водного раствора аммиака. Получившуюся тонкую суспензию гидроксида хрома разделяют с помощью центрифугирования и промывают осадок деионизованной водой (6 x 300 мл) до отсутствия хлорида в промывных водах по тесту с нитратом серебра, каждый раз отделяя осадок с помощью центрифугирования. Осадок сушат на воздухе при 20 °С в течение 12 ч. Получают 5,5 г гидроксида хрома гидрата в виде порошка серо-голубого цвета с содержанием хрома 31% (по данным элементного анализа), который используют далее.

Пример 2. Получение гидроксида хрома (III) (с использованием флокулянта)

В стакане растворяют 12,0 г хлорида хрома (III) гексагидрата в 500 мл воды и добавляют к раствору 100 мл 2 н водного раствора аммиака. Получившуюся тонкую суспензию разрушают при добавлении 100 мл 0,05% водного раствора флокулянта - полиакриламида SNF AN 132N. Осадок декантируют, промывают деионизованной водой до отсутствия хлорида в промывных водах по тесту с нитратом серебра и сушат на воздухе при 20 °С в течение 12 ч. Получают 8,1 г гидроксида хрома гидрата в виде порошка серо-голубого цвета с содержанием хрома 26% (по данным элементного анализа), который используют далее.

Пример 3. Получение композиции оксо-2-этилгексаноата хрома (III) в виде раствора в 2-этилгексановой кислоте (атмосферное давление)

В заполненную азотом колбу, снабженную насадкой Дина-Старка, обратным холодильником, термопарой, высокотемпературной баней и магнитной мешалкой, в противотоке азота загружают 21,0 г 2-этилгексановой кислоты и 1,0 г гидроксида хрома гидрата, полученного по Примеру 1. Реакционную массу постепенно нагревают до 226-227 °С и кипятят в течение 4 ч. Затем реакционную массу охлаждают до 60 °С, фильтруют. Получают маслянистую жидкость темно-зеленого цвета с концентрацией хрома и конверсией гидроксида хрома, приведенными в Таблице 3, где «конверсия гидроксида хрома» показывает долю гидроксида хрома, перешедшего в раствор композиции оксо-2-этилгексаноата хрома (III) в 2-этилгексановой кислоте, от общего количества загруженного в реактор гидроксида хрома.

Пример 4. Получение композиции оксо-2-этилгексаноата хрома (III) в виде

раствора в 2-этилгексановой кислоте (давление 0,2 атм)

В заполненную азотом колбу, снабженную насадкой Дина-Старка, обратным холодильником, термопарой, высокотемпературной баней и магнитной мешалкой, в противотоке азота загружают 21,0 г 2-этилгексановой кислоты и 1,0 г гидроксида хрома гидрата, полученного по Примеру 1, и хранящегося при комнатной температуре в течение 3 суток после выделения. Реакционную массу постепенно нагревают до 180°C при пониженном давлении 0,2 атм и кипятят в данном режиме до прекращения образования воды в течение 2 ч. Затем реакционную массу охлаждают до 60°C, фильтруют. Получают маслянистую жидкость темно-зеленого цвета с концентрацией хрома и конверсией гидроксида хрома, приведенными в Таблице 4.

Пример 5. Получение композиции оксо-2-этилгексаноата хрома (III) с использованием гидроксида хрома (III) по Примеру 2 (давление 0,2 атм)

В заполненную азотом колбу, снабженную насадкой Дина-Старка, обратным холодильником, термопарой, высокотемпературной баней и магнитной мешалкой, в противотоке азота загружают 41,9 г 2-этилгексановой кислоты и 2,0 г гидроксида хрома гидрата, полученного по Примеру 2. Реакционную массу постепенно нагревают до 180°C при пониженном давлении 0,2 атм и кипятят в данном режиме до прекращения образования воды в течение 30 минут. Затем реакционную массу охлаждают до 60°C, фильтруют. Получают маслянистую жидкость темно-зеленого цвета с концентрацией хрома и конверсией гидроксида хрома, приведенными в Таблице 3.

Пример 6. Получение композиции оксо-2-этилгексаноата хрома (III) с использованием гидроксида хрома (III) по Примеру 2 (атмосферное давление)

В заполненную азотом колбу, снабженную насадкой Дина-Старка, обратным холодильником, термопарой, высокотемпературной баней и магнитной мешалкой, в противотоке азота загружают 41,9 г 2-этилгексановой кислоты и 2,0 г гидроксида хрома гидрата, полученного по Примеру 2. Реакционную массу постепенно нагревают до 226°C и кипятят в данном режиме до прекращения образования воды в течение 1 ч. Затем реакционную массу охлаждают до 60°C, фильтруют. Получают маслянистую жидкость темно-зеленого цвета с концентрацией хрома и конверсией гидроксида хрома, приведенными в Таблице 3.

Пример 7. Получение композиции оксо-2-этилгексаноата хрома (III)

В заполненную азотом колбу, снабженную насадкой Дина-Старка, обратным холодильником, термопарой, высокотемпературной баней и магнитной мешалкой, в противотоке азота загружают 27,5 г 2-этилгексановой кислоты и 2,0 г гидроксида хрома гидрата, полученного по Примеру 2, и хранящегося при комнатной температуре в течение 14 суток после выделения. Реакционную массу постепенно нагревают до 226°C и кипятят в данном режиме до прекращения образования воды в течение 1,5 ч. Затем реакционную массу охлаждают до 60°C, фильтруют. Получают маслянистую жидкость темно-зеленого цвета с концентрацией хрома и конверсией гидроксида хрома, приведенными в Таблице 3.

Таблица 3. Условия и результаты экспериментов по Примерам 3-7

Эксперимент	Гидроксид хрома (III), № примера	Срок хранения, ч	Условия эксперимента		Концентрация хрома, %		Конверсия, %
			Т, °С	Время, ч	Эксп.	Теор.	
Пример 3	1	96	226	4	0,67	1,46	46
Пример 4	1	144	180 (0,2 атм)	2	0,17	1,46	12
Пример 5	2	12	180 (0,2 атм)	0,5	0,85	1,23	69
Пример 6	2	16	226	1	0,99	1,23	80
Пример 7	2	336	226	1,5	0,99	1,86	53

По данным Таблицы 3 наблюдается зависимость конверсии гидроксида хрома (III) от срока его хранения после осаждения. Так, в Примерах 5 и 6 достигается наибольшая конверсия 69-80% гидроксида хрома (III), при сроке его хранения 12-16 ч. При старении вещества конверсия снижается до 53% (Пример 7). Проведение реакции в вакууме снижает конверсию гидроксида хрома (Примеры 3,4).

Пример 8. Получение композиции оксо-2-этилгексаноата хрома (III) (упаривание раствора по Примеру 4 при 150°C)

Раствор соли, полученный по Примеру 4, в количестве 3,9390 г упаривают в вакууме при температуре 150°C в течение 3 ч. Получают 0,0720 г вязкого остатка темно-зеленого цвета. ИК-спектр продукта приведен на Фиг. 1.

Высоты базовых инфракрасных пиков композиции по Примеру 8 по сравнению с коммерчески доступным образцом указаны в Таблице 4. Из таблицы видно, что в композиции по Примеру 8 соотношение высот полосы поглощения электромагнитного излучения при $659 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ к высоте полосы при $1610 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ составляет 0,62:1, а отношение высоты полосы поглощения при $1688 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ к высоте полосы при $1610 \pm 15 \text{ см}^{-1}$ составляет 0,21:1. При этом в коммерчески доступном образце композиции карбоксилата хрома максимума при $1610 \pm 15 \text{ см}^{-1}$ не наблюдается.

Таблица 4. Высоты базовых инфракрасных пиков композиции по Примеру 8 и коммерчески доступного образца.

Композиция	$1688 \pm 20 \text{ см}^{-1}$	$1610 \pm 20 \text{ см}^{-1}$	$659 \pm 20 \text{ см}^{-1}$
Коммерчески доступный образец	0,013	-	0,112
Пример 8	0,06	0,29	0,18

Пример 9. Получение композиции оксо-2-этилгексаноата хрома (III) (упаривание раствора по Примеру 7 при 150°C)

Раствор соли, полученный по Примеру 7, в количестве 4,6440 г упаривают в вакууме при температуре 150°C в течение 3 ч. Получают 0,4290 г вязкого остатка темно-зеленого цвета. Содержание хрома в остатке $11,0 \pm 0,3\%$. Наложение ИК-спектров продуктов по Примерам 8 и 9 приведено на Фиг. 2.

Наложение спектров показывает, что спектры солей, полученных по разным примерам, практически идентичны.

Пример 10. Получение композиции оксо-2-этилгексаноата хрома (III) (упаривание раствора по Примеру 9 при 200°C)

Остаток соли из Примера 9 упаривают в вакууме при температуре 200°C в течение 3 ч. Содержание хрома в остатке $13,5\% \pm 0,3\%$.

Таким образом, из Примера 10 следует, что содержание хрома в композиции оксо-2-этилгексаноата хрома (III) по изобретению может достигать 13,5%, что соответствует формуле $C_{56}H_{105}Cr_3O_{15}$.

Значения $G(r)$, полученные для оксокарбоксилата из Примера 10, приведены на Фиг. 4. Значения $G(r)$, полученные для карбоксилата хрома коммерчески доступного образца, приведены на Фиг. 5.

Пример 11. Получение каталитической системы олигомеризации этилена с использованием композиции 2-этилгексаноата хрома (III) по Примеру 9

Темно-зеленый остаток соли по Примеру 9 смешивают с изопарафиновой фракцией IsoparTM до общей массы раствора 1,00 г (4,7% Cr), и используют для приготовления каталитической системы олигомеризации этилена следующим образом. Каталитическую систему получают путем смешения 1 г указанного раствора хромовой соли с 0,42 г 2,5-диметилпиррола (ДМП) в 24 мл этилбензола, и добавляют к полученной смеси 12 г 25% раствора триэтилалюминия (ТЭА) в IsoparTM, и затем 9,6 г 15% раствора диэтилалюмийхлорида (ДЭАХ) в IsoparTM. Полученную смесь выдерживают 45 мин при комнатной температуре и разбавляют циклогексаном до объема 90 мл. Затем раствор фильтруют через фильтр из политетрафторэтилена 0,45 мкм.

Пример 12. Получение каталитической системы олигомеризации этилена с использованием композиции 2-этилгексаноата хрома (III) по Примеру 9 и СВЧ-облучением соединений алкилалюминия

Каталитическую систему получают аналогично Примеру 11, однако перед смешением с раствором ДМП и хромовой соли растворы ТЭА и ДЭАХ смешивают друг с другом и подвергают СВЧ-облучению в камере СВЧ-облучателя MARS-6 в течение 15 мин.

Пример 13. Олигомеризация этилена

Раствор каталитической системы по Примерам 11-12 использовали в олигомеризации этилена следующим образом.

Стальной реактор объемом 1,0 л, снабженный термостатируемой рубашкой, линиями подачи этилена и водорода, вакуумировали, затем дозировали в него водород до достижения давления 0,1 бар изб. После этого в реактор загружали с помощью насоса 400 г циклогексана. С помощью шприца в противотоке водорода вносили в реактор каталитическую систему в виде раствора в циклогексане (6 мл). Включали перемешивание со скоростью 800 об/мин с помощью газозахватной мешалки. Дозировали водород до давления 1,1 атм, после этого дозировали этилен до достижения давления в реакторе 15,1 атм. Во время реакции поддерживали температуру в реакторе 100 °C с помощью термостата, а также дозировали этилен для поддержания давления 15,1 атм. Через 30

минут отбирали пробу из реактора, прекращали подачу этилена, затем сбрасывали давление в реакторе, охлаждали его до 40 °С и сливали содержимое. Добавляли 10 г силикагеля с влажностью 20%, выдерживали в течение 15 мин, затем хроматографировали. Результаты анализа методом ГХ приведены в Таблице 5.

Пример 14. Получение каталитической системы олигомеризации этилена (сравнительный)

Каталитическую систему олигомеризации этилена готовят по Примеру 11, но заменяют композицию оксо-2-этилгексаноата хрома (III) на продукт, приготовленный в соответствии с безводным способом по статье V. D. Makhaev, L. A. Petrova, K. A. Alferov, and G. P. Belov, Russian Journal of Applied Chemistry, 2013, Vol. 86, No. 12, pp. 1819–1824. Раствор каталитической системы используют в олигомеризации этилена в соответствии с Примером 13. Результаты приведены в Таблице 5.

Пример 15. Получение каталитической системы олигомеризации этилена (сравнительный)

Каталитическую систему олигомеризации этилена готовят по Примеру 12, но заменяют композицию оксо-2-этилгексаноата хрома (III) на продукт, приготовленный в соответствии с безводным способом по статье V. D. Makhaev, L. A. Petrova, K. A. Alferov, and G. P. Belov, Russian Journal of Applied Chemistry, 2013, Vol. 86, No. 12, pp. 1819–1824. Раствор каталитической системы используют в олигомеризации этилена в соответствии с Примером 13. Результаты приведены в Таблице 5.

Пример 16. Получение каталитической системы олигомеризации этилена (сравнительный)

Каталитическую систему олигомеризации этилена готовят по Примеру 11, но заменяют композицию оксо-2-этилгексаноата хрома (III) на продукт, приготовленный в соответствии со способом по патенту US4017429. Раствор каталитической системы используют в олигомеризации этилена в соответствии с Примером 13. Результаты приведены в Таблице 5.

Пример 17. Получение каталитической системы олигомеризации этилена (сравнительный)

Каталитическую систему олигомеризации этилена готовят по Примеру 12, но заменяют композицию оксо-2-этилгексаноата хрома (III) на продукт, приготовленный в соответствии со способом по патенту US4017429. Раствор каталитической системы используют в олигомеризации этилена в соответствии с Примером 13. Результаты приведены в Таблице 5.

Пример 18. Получение каталитической системы олигомеризации этилена (сравнительный)

Каталитическую систему олигомеризации этилена готовят по Примеру 11, но заменяют композицию оксо-2-этилгексаноата хрома (III) на коммерчески доступный образец карбоксилата хрома (III). Раствор каталитической системы используют в олигомеризации этилена в соответствии с Примером 13. Результаты приведены в Таблице

5.

Пример 19. Получение каталитической системы олигомеризации этилена

Каталитическую систему олигомеризации этилена готовят по Примеру 12, но заменяют композицию оксо-2-этилгексаноата хрома (III) на коммерчески доступный образец карбоксилата хрома (III). Раствор каталитической системы используют в олигомеризации этилена в соответствии с Примером 13. Результаты приведены в Таблице 5.

Пример 20. Олигомеризация этилена (с использованием соединения цинка)

Раствор каталитической системы по Примеру 12 используют в олигомеризации этилена согласно Примеру 13 со следующим отличием: перед дозированием циклогексана в реактор загружают 150 мг диэтилцинка.

Таблица 5. Результаты экспериментов по Примерам 11, 12, 14-20

Пример	Хромовая соль	Облучение СВЧ	A	m(C6)	S(C6)	P	S(C10)
11	По примеру 9	Нет	35,0	51,9	95,0	98,8	4,8
12	По примеру 9	Да	79,5	114,8	92,6	99,5	6,6
14	Makhaev et al.	Нет	40,2	58,8	93,7	98,7	6,0
15	Makhaev et al.	Да	67,2	94,3	90,0	99,0	8,0
16	US4017429	Нет	33,5	49,8	95,3	99,0	4,8
17	US4017429	Да	60,7	83,3	88,0	99,0	8,2
18	Коммерчески доступный	Нет	25,5	38,2	96,0	98,0	3,9
19	Коммерчески доступный	Да	39,2	55,0	90,0	98,5	8,2
20	По примеру 9	Да	70,7	102,9	93,3	99,7	5,8

A - активность каталитической системы, кг олефинов/(г Cг·ч), S(C6) - селективность каталитической системы по гексеновой фракции среди других продуктов, % , m(C6) - масса гексеновой фракции, г, P(C6-1) - чистота гексена-1 среди изомерных гексенов, S(C10) - селективность катализатора по олефинам C10 среди других продуктов %; все показатели по результатам первых 30 мин олигомеризации.

По данным Таблицы 5, каталитическая система из композиции оксо-2-этилгексаноата хрома (III), приготовленная в соответствии с настоящим изобретением, соизмерима по активности, селективности и эффективности с альтернативными 2-этилгексаноатами хрома (III) (Примеры 11, 14, 16, 18). Однако, неожиданно, в случае применения СВЧ-облучения для активации алкилалюминия (Примеры 12, 20),

каталитическая система из композиции оксо-2-этилгексаноата хрома (III), приготовленная в соответствии с настоящим изобретением, является существенно более активной, эффективной и селективной, чем другие каталитические системы с альтернативными 2-этилгексаноатами хрома (III). При этом активность каталитической системы может достигать 79,5 кг/г Сг·ч (Пример 12), а чистота гексена-1 может достигать 99,7% (Пример 20).

Можно предположить, что данное сочетание повышенной активности, эффективности и селективности именно для композиции трехъядерного оксокарбоксилата хрома (III) по настоящему изобретению связано со специфическим взаимодействием тримеров хрома с подвергнутыми СВЧ-активации мономерными соединениями алкилалюминия, такими как AlEt_3 (мономер) и AlEt_2Cl (мономер).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция оксокарбоксилата переходного металла, полученная приведением в контакт:

соединения предшественника переходного металла; и
карбоновой кислоты;

при по существу отсутствии растворителя, с получением композиции оксокарбоксилата переходного металла.

2. Композиция по п. 1, отличающаяся тем, что соединение-предшественник переходного металла представляет собой соединение с общей формулой $MX_nY_m \cdot xL$, где М представляет собой переходный металл со степенью окисления +k; X представляет собой оксидный лиганд O^{2-} или гидроксильный лиганд OH^- , сульфидный лиганд S^{2-} или гидросульфидный лиганд HS^- ; лиганд Y представляет собой галогенид, такой как фторид, хлорид, бромид или йодид; нитрат, сульфат, карбонат, сульфит или гидроксид OH^- ; n и m могут быть одинаковыми или различными и представлять собой целое или дробное число от 0 до 4, причем сумма (n+m) равняется степени окисления металла М; x представляет собой неотрицательное число; L представляет собой нейтральный лиганд, такой как, вода, метанол; простой эфир, такой как тетрагидрофуран; амин, такой как аммиак, метиламин или пиридин; нитрил, такой как ацетонитрил; сульфоксид, такой как диметилсульфоксид; фосфин, такой как фосфин или алкил(арил)фосфин.

3. Композиция по п. 1 или 2, отличающаяся тем, что переходный металл в соединении-предшественнике переходного металла представляет собой титан (Ti), цирконий (Zr), ванадий (V), ниобий (Nb), хром (Cr), марганец (Mn), железо (Fe), кобальт (Co) или медь (Cu), предпочтительно представляет собой титан (Ti), цирконий (Zr), хром (Cr), железо (Fe) или кобальт (Co), более предпочтительно представляет собой хром (Cr), железо (Fe) или кобальт (Co), и наиболее предпочтительно представляет собой хром (Cr).

4. Композиция по п. 1 или п. 2, отличающаяся тем, что степень окисления +k переходного металла в соединении-предшественнике переходного металла составляет от +1 до +6, предпочтительно составляет +2, +3 или +4, более предпочтительно составляет +2 или +3, и наиболее предпочтительно составляет +3.

5. Композиция по п. 1, в которой переходный металл представляет собой титан (Ti), цирконий (Zr), ванадий (V), ниобий (Nb), хром (Cr), марганец (Mn), железо (Fe), кобальт (Co) или медь (Cu), предпочтительно представляет собой хром (Cr), более предпочтительно представляет собой хром (Cr) со степенью окисления +3.

6. Композиция по п. 1, отличающаяся тем, что соединение-предшественник хрома представляет собой хлорид хрома (III), бромид хрома (III), хлорид хрома (II), бромид хрома (II), оксиды переходного металла, такие как оксид хрома (IV) CrO_2 , оксид хрома (III), оксид хрома (II), оксид-хлорид хрома (III) $CrOCl$, гидроксид хрома (III) гидрат $(Cr(OH)_3 \cdot xH_2O)$, такой как гидроксид хрома (III) гексагидрат $(Cr(OH)_3 \cdot 6H_2O)$, метагидроксид хрома (III) $CrO(OH)$, хлорид хрома (III) гидрат $CrCl_3 \cdot 3H_2O$ или нитрат хрома (III) гидрат $Cr(NO_3)_3 \cdot xH_2O$.

7. Композиция по п. 6, отличающаяся тем, что соединение-предшественник хрома представляет собой гидроксид хрома (III).

8. Композиция по п. 6, отличающаяся тем, что гидроксид хрома (III) представляет собой свежеприготовленный гидроксид хрома (III), время от момента получения которого до момента его использования не превышает 72 ч, предпочтительно 16 ч, более предпочтительно 8 ч.

9. Композиция по любому из пп. 1-8, отличающаяся тем, что свежеприготовленный гидроксид хрома (III) получают с использованием полимерного флокулянта.

10. Композиция по п. 9, отличающаяся тем, что полимерный флокулянт представляет собой катионный или анионный флокулянт, такой как катионный или анионный полиакриламид, в частности анионный частично гидролизированный полиакриламид со звеньями нейтрализованной акриловой кислоты.

11. Композиция по п. 1, отличающаяся тем, что карбоновая кислота имеет от 3 до 10 атомов углерода, в частности имеет от 4 до 8 атомов углерода.

12. Композиция по п. 11, отличающаяся тем, что карбоновая кислота представляет собой линейную алифатическую кислоту, такую как пропионовая кислота, масляная кислота, н-пентановая кислота, н-гексановая кислота, н-октановая кислота, н-декановая кислота, разветвленную алифатическую кислоту, такую как изомасляная кислота, 2-этилгексановая кислота, 2-пропилгептановая кислота, неодекановая (версатиковая) кислота, циклоалифатическую кислоту, такую как циклопропанкарбоновая кислота, циклобутанкарбоновая кислота, циклоароматическую кислоту, такую как бензойная кислота, 2-, 3- или 4-метилбензойная (толуиловая) кислота, 4-трет-бутилбензойная кислота, 3,5-диметилбензойная кислота, ненасыщенную кислоту, такую как, акриловая кислота, 2-бутеновая (кротоновая) кислота, метакриловая кислота, *транс,транс*-2,4-гексадиеновая (сорбиновая) кислота, или их смеси.

13. Композиция по п. 11, отличающаяся тем, что карбоновая кислота представляет собой н-гексановую кислоту, 2-этилгексановую кислоту, 2-пропилгептановую кислоту, неодекановую (версатиковую) кислоту, или их смеси, предпочтительно представляет собой 2-этилгексановую кислоту.

14. Композиция по п. 11, отличающаяся тем, что 2-этилгексановая кислота представляет собой смесь энантиомеров (2RS)-2-этилгексановой кислоты.

15. Композиция по п. 11, отличающаяся тем, что 2-этилгексановая кислота представляет собой энантиомерно обогащенную 2-этилгексановую кислоту с энантиомерным составом более чем 75:25, предпочтительно более чем 90:10, наиболее предпочтительно более чем 95:5 R-изомера по отношению к S-изомеру, или наоборот.

16. Композиция по п. 1, отличающаяся тем, что допустимое содержание дополнительного растворителя не превышает 1 мас. %.

17. Композиция по п. 1, отличающаяся тем, что контактирование соединения-предшественника переходного металла и карбоновой кислоты осуществляют в мольном соотношении соединение-предшественник переходного металла:карбоновая кислота от

1:500 до 1:2, предпочтительно от 1:100 до 1:5, более предпочтительно от 1:30 до 1:10.

18. Композиция по п. 1, отличающаяся тем, что контактирование соединения-предшественника переходного металла и карбоновой кислоты осуществляют при температуре в диапазоне от 100 до 300°C, предпочтительно в диапазоне от 150 до 250°C.

19. Композиция по п. 1, отличающаяся тем, что контактирование соединения-предшественника переходного металла и карбоновой кислоты осуществляется при давлении в диапазоне от 0,001 атм до 20 атм, предпочтительно при давлении в диапазоне от 0,1 атм до 5 атм, наиболее предпочтительно в диапазоне от 0,2 атм до 2 атм.

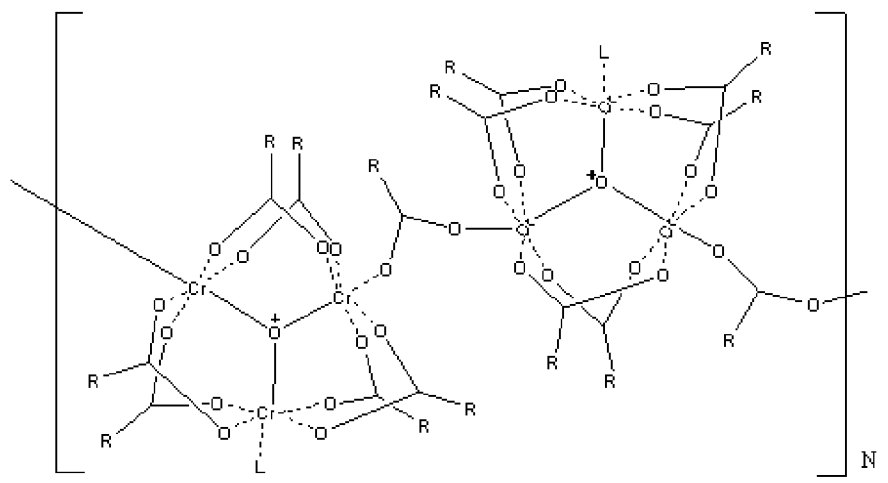
20. Композиция по п. 1, отличающаяся тем, что время контактирования соединения-предшественника переходного металла и карбоновой кислоты составляет от 1 мин до 720 ч.

21. Композиция по п. 20, отличающаяся тем, что время контактирования соединения-предшественника переходного металла и карбоновой кислоты составляет от 5 мин до 72 ч, предпочтительно от 10 мин до 24 ч, более предпочтительно от 10 мин до 10 ч, наиболее предпочтительно от 15 мин до 3 ч.

22. Композиция по п. 1, которая включает в себя трехъядерный оксокарбоксилат хрома (III) с химической формулой μ_3 -Оксо-гексакис-(μ_2 -карбоксилато-О,О')-трихрома(III) карбоксилат.

23. Композиция по п. 1, которая представляет собой координационный полимер *катена*-карбоксилато-(О,О')- μ_3 -оксо-гексакис-(μ_2 -карбоксилато-О,О')-трихром (III).

24. Композиция по п. 23, которая представляет собой координационный полимер с формулой



где R представляет собой углеводородный радикал, который выбирают из n-алкильного радикала, изоалкильного радикала, циклоалкильного радикала, алкенильного радикала или ароматического радикала, в частности такого как метил, этил, пропил, бутил, изопропил, изобутил, n-пентил, изопентил, 1-этилпентил, N представляет собой число от 1 до 50, а L является необязательным лигандом, который, если он присутствует, представляет собой нейтральный лиганд, такой, как H₂O, метанол, этанол, или нейтральный лиганд, содержащий неподеленную пару электронов, в частности такой как тетрагидрофуран, либо отрицательно заряженный лиганд (анион), в частности такой как

галогенид или карбоксилат.

25. Композиция по п. 1, отличающаяся тем, что представляет собой композицию в виде раствора в органическом растворителе с содержанием переходного металла от 1 до 10 мас. %.

26. Композиция по п. 25, отличающаяся тем, что органический растворитель представляет собой ароматический, алифатический или циклоалифатический углеводородный растворитель, такой как толуол, этилбензол, ксилол, нефрас (гексан-гептановая фракция), циклогексан, н-гептан, н-октан, н-декан, н-додекан, изооктан, Isopar™.

27. Композиция по п. 25, отличающаяся тем, что содержание переходного металла предпочтительно находится в диапазоне от 5 до 9 мас. %.

28. **Композиция оксокарбоксилата переходного металла**, характеризующаяся наличием ИК-спектра, полученного методом неполного внутреннего отражения, с соотношением высоты полосы поглощения электромагнитного излучения при $659 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ к высоте полосы при $1610 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ не менее 0,1:1, предпочтительно не менее 0,2:1, более предпочтительно не менее 0,33:1.

29. **Композиция оксокарбоксилата переходного металла**, имеющая значения критерия согласованности R^2 по меньшей мере 0,55, или по меньшей мере 0,70, или по меньшей мере 0,80, или по меньшей мере 0,90, при сопоставлении значений спектра парной функции распределения дифракции жесткого рентгеновского излучения $G(r)$ композиции оксокарбоксилата переходного металла и $G(r)$ для теоретической модели трехъядерного оксокарбоксилата хрома (III) в диапазоне r от 1,3 до 4 ангстрем.

30. Композиция по п. 29, имеющая значения критерия согласованности R^2 по меньшей мере 0,55 при сопоставлении значений спектра $G(r)$ композиции оксокарбоксилата переходного металла и $G(r)$ для теоретической модели трехъядерного оксокарбоксилата хрома (III) в диапазоне r от 1,3 до 3,5 ангстрем.

31. **Композиция оксокарбоксилата переходного металла**, характеризующаяся наличием ИК-спектра, полученного методом неполного внутреннего отражения, с соотношением высоты полосы поглощения электромагнитного излучения при $659 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ к высоте полосы при $1610 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ не менее 0,1:1, и имеющая значения критерия согласованности R^2 по меньшей мере 0,55 при сопоставлении значений спектра $G(r)$ композиции оксокарбоксилата переходного металла и $G(r)$ для теоретической модели трехъядерного оксокарбоксилата хрома (III) в диапазоне r от 1,3 до 4 ангстрем.

32. Композиция по п. 31, характеризующаяся наличием ИК-спектра, полученного методом неполного внутреннего отражения, с соотношением высоты полосы поглощения электромагнитного излучения при $659 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ к высоте полосы при $1610 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ не менее 0,2:1, предпочтительно не менее 0,33:1.

33. Композиция по п. 31, у которой значение критерия согласованности R^2 составляет по меньшей мере 0,70, предпочтительно по меньшей мере 0,80, более предпочтительно составляет по меньшей мере 0,90 при сопоставлении значений спектра

$G(r)$ композиции оксокарбоксилата переходного металла и $G(r)$ для теоретической модели трехъядерного оксокарбоксилата хрома (III) в диапазоне r от 1,3 до 4 ангстрем.

34. Композиция по п. 31, у которой значение критерия согласованности R^2 составляет по меньшей мере 0,55 при сопоставлении значений спектра $G(r)$ композиции оксокарбоксилата переходного металла и $G(r)$ для теоретической модели трехъядерного оксокарбоксилата хрома (III) в диапазоне r от 1,3 до 3,5 ангстрем.

35. Способ получения композиции оксокарбоксилата переходного металла, включающий контактирование:

соединения предшественника переходного металла; и
карбоновой кислоты;

при по существу отсутствии растворителя, с получением композиции оксокарбоксилата переходного металла.

36. Способ по п. 35, отличающийся тем, что соединение-предшественник переходного металла представляет собой соединение с общей формулой $MX_nY_m \cdot xL$, где M представляет собой переходный металл со степенью окисления $+k$; X представляет собой оксидный лиганд O^{2-} или гидроксильный лиганд OH^- , сульфидный лиганд S^{2-} или гидросульфидный лиганд HS^- ; лиганд Y представляет собой галогенид, такой как фторид, хлорид, бромид или йодид; нитрат, сульфат, карбонат, сульфит или гидроксид OH^- ; n и m могут быть одинаковыми или различными и представлять собой целое или дробное число от 0 до 4, причем сумма $(n+m)$ равняется степени окисления металла M ; x представляет собой неотрицательное число; L представляет собой нейтральный лиганд, такой как, вода, метанол; простой эфир, такой как тетрагидрофуран; амин, такой как аммиак, метиламин или пиридин; нитрил, такой как ацетонитрил; сульфоксид, такой как диметилсульфоксид; фосфин, такой как фосфин или алкил(арил)фосфин.

37. Способ по п. 35 или п. 36, отличающийся тем, что переходный металл в соединении-предшественнике переходного металла представляет собой титан (Ti), цирконий (Zr), ванадий (V), ниобий (Nb), хром (Cr), марганец (Mn), железо (Fe), кобальт (Co) или медь (Cu), предпочтительно представляет собой титан (Ti), цирконий (Zr), хром (Cr), железо (Fe) или кобальт (Co), более предпочтительно представляет собой хром (Cr), железо (Fe) или кобальт (Co), и наиболее предпочтительно представляет собой хром (Cr).

38. Способ по п. 35 или п. 36, отличающийся тем, что степень окисления $+k$ переходного металла в соединении-предшественнике переходного металла составляет от +1 до +6, предпочтительно составляет +2, +3 или +4, более предпочтительно составляет +2 или +3, и наиболее предпочтительно составляет +3.

39. Способ по п. 35, отличающийся тем, что в получаемой композиции оксокарбоксилата переходного металла переходный металл представляет собой титан (Ti), цирконий (Zr), ванадий (V), ниобий (Nb), хром (Cr), марганец (Mn), железо (Fe), кобальт (Co) или медь (Cu), предпочтительно представляет собой хром (Cr), более предпочтительно представляет собой хром (Cr) со степенью окисления +3.

40. Способ по п. 35, отличающийся тем, что соединение-предшественник хрома

представляет собой хлорид хрома (III), бромид хрома (III), хлорид хрома (II), бромид хрома (II), оксиды переходного металла, такие как оксид хрома (IV) CrO_2 , оксид хрома (III), оксид хрома (II), оксид-хлорид хрома (III) CrOCl , гидроксид хрома (III) гидрат $(\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O})$, такой как гидроксид хрома (III) гексагидрат $(\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, метагидроксид хрома (III) $\text{CrO}(\text{OH})$, хлорид хрома (III) гидрат $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или нитрат хрома (III) гидрат $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

41. Способ по п. 40, отличающийся тем, что соединение-предшественник хрома представляет собой гидроксид хрома (III).

42. Способ по 40, отличающийся тем, что гидроксид хрома (III) представляет собой свежеприготовленный гидроксид хрома (III), причем время от момента его получения до момента использования не превышает 72 ч, предпочтительно 16 ч, более предпочтительно 8 ч.

43. Способ по п. 42, отличающийся тем, что свежеприготовленный гидроксид хрома (III) получают с использованием полимерного флокулянта.

44. Способ по п. 43, отличающийся тем, что полимерный флокулянт представляет собой катионный или анионный флокулянт, такой как катионный или анионный полиакриламид, в частности анионный частично гидролизированный полиакриламид со звеньями нейтрализованной акриловой кислоты.

45. Способ по п. 35, отличающийся тем, что карбоновая кислота имеет от 3 до 10 атомов углерода, в частности имеет от 4 до 8 атомов углерода.

46. Способ по п. 45, отличающийся тем, что карбоновая кислота представляет собой линейную алифатическую кислоту, такую как пропионовая кислота, масляная кислота, пентановая кислота, н-гексановая кислота, н-октановая кислота, н-декановая кислота, разветвленную алифатическую кислоту, такую как изомасляная кислота, 2-этилгексановая кислота, 2-пропилгептановая кислота, неодекановая (версатиковая) кислота, циклоалифатическую кислоту, такую как циклопропанкарбоновая кислота, циклобутанкарбоновая кислота, циклоароматическую кислоту, такую как бензойная кислота, 2-, 3- или 4-метилбензойная (толуиловая) кислота, 4-трет-бутилбензойная кислота, 3,5-диметилбензойная кислота, ненасыщенную кислоту, такую как, акриловая кислота, 2-бутеновая (кротоновая) кислота, метакриловая кислота, *транс,транс*-2,4-гексадиеновая (сорбиновая) кислота, или их смеси.

47. Способ по п. 45, отличающийся тем, что карбоновая кислота представляет собой н-гексановую кислоту, 2-этилгексановую кислоту, 2-пропилгептановую кислоту, неодекановую (версатиковую) кислоту, или их смеси, предпочтительно представляет собой 2-этилгексановую кислоту.

48. Способ по п. 45, отличающийся тем, что 2-этилгексановая кислота представляет собой смесь энантиомеров (2RS)-2-этилгексановой кислоты.

49. Способ по п. 45, отличающийся тем, что 2-этилгексановая кислота представляет собой энантиомерно обогащенную 2-этилгексановую кислоту с энантиомерным составом более чем 75:25, предпочтительно более чем 90:10, наиболее предпочтительно более чем

95:5 R-изомера по отношению к S-изомеру, или наоборот.

50. Способ по п. 35, отличающийся тем, что допустимое содержание дополнительного растворителя не превышает 1 мас. %.

51. Способ по п. 35, отличающийся тем, что контактирование соединения-предшественника переходного металла и карбоновой кислоты осуществляют в мольном соотношении (соединение-предшественник переходного металла) : (карбоновая кислота) от 1:500 до 1:2, предпочтительно от 1:100 до 1:5, более предпочтительно от 1:30 до 1:10.

52. Способ по п. 35, отличающийся тем, что контактирование соединения-предшественника переходного металла и карбоновой кислоты осуществляют при температуре в диапазоне от 100 до 300°C, предпочтительно в диапазоне от 150 до 250°C.

53. Способ по п. 35, отличающийся тем, что контактирование соединения-предшественника переходного металла и карбоновой кислоты осуществляется при давлении в диапазоне от 0,001 атм до 20 атм, предпочтительно при давлении в диапазоне от 0,1 атм до 5 атм, наиболее предпочтительно в диапазоне от 0,2 атм до 2 атм.

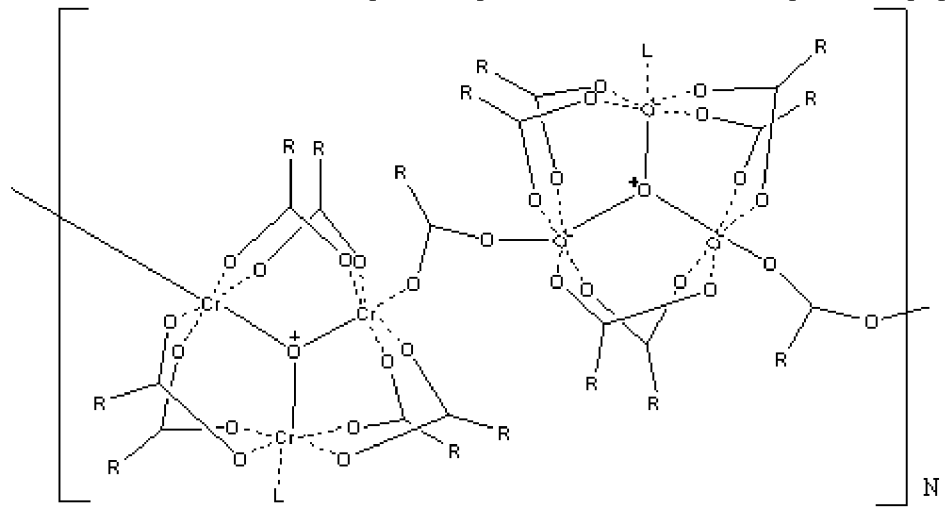
54. Способ по п. 35, отличающийся тем, что время контактирования соединения-предшественника переходного металла и карбоновой кислоты составляет от 1 мин до 720 ч.

55. Способ по п. 54, отличающийся тем, что время контактирования соединения-предшественника переходного металла и карбоновой кислоты составляет от 5 мин до 72 ч, предпочтительно от 10 мин до 24 ч, более предпочтительно от 10 мин до 10 ч, наиболее предпочтительно от 15 мин до 3 ч.

56. Способ по любому из пп. 35-55, в котором получаемая композиция оксокарбоксилата хрома (III) включает в себя трехъядерный оксокарбоксилат хрома (III) с химической формулой μ_3 -Оксо-гексакис-(μ_2 -карбоксилато-О,О')-трихрома (III) карбоксилат.

57. Способ по любому из пп. 35-55, в котором получаемая композиция оксокарбоксилата хрома (III) представляет собой координационный полимер, такой как *катена*-карбоксилато-(О,О')- μ_3 -оксо-гексакис-(μ_2 -карбоксилато-О,О')-трихром (III).

58. Способ по п. 57, в котором координационный полимер имеет формулу



где R представляет собой углеводородный радикал, который выбирают из n-алкильного радикала, изоалкильного радикала, циклоалкильного радикала, алкенильного радикала или ароматического радикала, в частности такого как метил, этил, пропил, бутил, изопропил, изобутил, n-пентил, изопентил или 1-этилпентил, N представляет собой число от 1 до 50, а L является необязательным лигандом, который, если он присутствует, представляет собой нейтральный лиганд, такой, как H_2O , метанол, этанол, или нейтральный лиганд, содержащий неподеленную пару электронов, в частности такой как тетрагидрофуран, либо отрицательно заряженный лиганд (анион), в частности такой как галогенид или карбоксилат.

59. Способ по п. 35, отличающийся тем, что включает стадию фильтрации полученной композиции оксокарбоксилата переходного металла.

60. Способ по п. 35, отличающийся тем, что включает стадию упаривания композиции оксокарбоксилата переходного металла с целью удаления остатка карбоновой кислоты.

61. Способ по п. 35, отличающийся тем, что включает стадию получения композиции оксокарбоксилата переходного металла в виде раствора в органическом растворителе с содержанием переходного металла от 1 до 10 мас.%.
 62. Способ по п. 61, отличающийся тем, что органический растворитель представляет собой ароматический, алифатический или циклоалифатический углеводородный растворитель, такой как толуол, этилбензол, ксилол, нефрас (гексан-гептановая фракция), циклогексан, n-гептан, n-октан, n-декан, n-додекан, изооктан, Isopar™.

63. Способ по п. 61, отличающийся тем, что содержание переходного металла предпочтительно находится в диапазоне от 5 до 9 мас.%.
 64. **Применение** композиции по любому из пп. 1-34 в качестве компонента каталитической системы олигомеризации олефинов.

65. Каталитическая система олигомеризации олефинов, включающая:

источник хрома;
 азотсодержащий лиганд;
 алкилалюминий,

отличающаяся тем, что в качестве источника хрома используют композицию оксокарбоксилата переходного металла по любому из пп. 1-34.

66. Каталитическая система по п. 65, отличающаяся тем, что в качестве азотсодержащего лиганда используют органическое соединение, включающее пиррольное кольцо.

67. Каталитическая система по п. 65, отличающаяся тем, что в качестве азотсодержащего лиганда используют соединение, выбранное из группы, включающей пиррол, 2,5-диметилпиррол, пирролид лития C_4H_4NLi , 2-этилпиррол, индол, 2-метилиндол, 4,5,6,7-тетрагидроиндол.

68. Каталитическая система по п. 65, отличающаяся тем, что в качестве

алкилалюминия используют соединение, выбранное из группы, включающей триэтилалюминий, диэтилалюминийхлорид, трипропилалюминий, триизобутилалюминий, диэтилалюминий этоксид, этилалюминийсесквихлорид или их смеси.

69. Каталитическая система по п. 65, отличающаяся тем, что в качестве соединения цинка используют соединение, выбранное из группы, включающей металлический цинк, цинк-медную пару, активированный цинк, алкилцинковые соединения, в частности, диметил, диэтил и дибутилцинк, арилцинковые соединения, в частности такие как дифенил и дитолилцинк, амиды цинка, в частности пирролиды цинка и цинк-порфириновые комплексы, оксигенаты цинка, в частности такие как формиат, ацетат, основной ацетат, 2-этилгексаноат, галогениды цинка, в частности, безводный хлорид цинка, или их комбинации.

70. Каталитическая система по п. 65, отличающаяся тем, что мольное соотношение алюминий : хром в каталитической системе составляет от 5:1 до 500:1, предпочтительно от 10:1 до 100:1, наиболее предпочтительно 20:1 до 50:1.

71. Каталитическая система по п. 65, отличающаяся тем, что мольное соотношение лиганд : хром в каталитической системе составляет от 2:1 до 50:1, предпочтительно от 2,5:1 до 5:1.

72. Каталитическая система по п. 65, отличающаяся тем, что мольное соотношение цинк : хром составляет от 2:1 до 100:1, предпочтительно 5:1 до 50:1.

73. Каталитическая система по п. 65, в которой алкилалюминий подвергают микроволновому облучению перед контактированием с остальными компонентами каталитической системы.

74. Каталитическая система по п. 73, отличающаяся тем, что частоту микроволнового излучения выбирают в пределах от 0,2 до 20 ГГц.

75. Каталитическая система по п. 73, отличающаяся тем, что частота микроволнового излучения составляет 2,45 ГГц.

76. Каталитическая система по п. 73, отличающаяся тем, что время микроволнового облучения составляет от 20 секунд до 20 минут.

77. **Способ олигомеризации олефинов**, который включает взаимодействие в условиях олигомеризации сырья, содержащего исходный олефин, с каталитической системой, которая содержит 1) источник хрома, 2) азотсодержащий лиганд и 3) алкилалюминий в качестве активатора, отличающийся тем, что в качестве источника хрома используют композицию оксокарбоксилата переходного металла по любому из пп. 1-34.

78. Способ по п. 77, отличающийся тем, что взаимодействие осуществляют в присутствии углеводородного растворителя, такого как алкан, циклоалкан, или их смеси.

79. Способ по п. 77, отличающийся тем, что взаимодействие осуществляют в присутствии углеводородного растворителя, такого как гептан, циклогексан, декан, ундекан, изо-декановая фракция, гексен-1, или их смесь.

80. Способ по п. 77, отличающийся тем, что в качестве азотсодержащего лиганда

используют органическое соединение, включающее пиррольное кольцо.

81. Способ по п. 77, отличающийся тем, что в качестве азотсодержащего лиганда используют соединение, выбранное из группы, включающей пиррол, 2,5-диметилпиррол, пирролид лития C_4H_4NLi , 2-этилпиррол, индол, 2-метилиндол, 4,5,6,7-тетрагидроиндол.

82. Способ по п. 77, отличающийся тем, что в качестве алкилалюминия используют соединение, выбранное из группы, включающей триэтилалюминий, диэтилалюминийхлорид, трипропилалюминий, триизобутилалюминий, диэтилалюминий этоксид, этилалюминийсесквихлорид и их смеси.

83. Способ по п. 77, отличающийся тем, что в качестве алкилалюминия предпочтительно используют соединение, выбранное из триэтилалюминия или смеси триэтилалюминия и диэтилалюминийхлорида.

84. Способ по п. 77, отличающийся тем, что мольное соотношение алюминий : хром в каталитической системе составляет от 5:1 до 500:1, предпочтительно от 10:1 до 100:1, наиболее предпочтительно 20:1 до 50:1.

85. Способ по п. 77, отличающийся тем, что мольное соотношение лиганд : хром в каталитической системе составляет от 2:1 до 50:1, предпочтительно от 2,5:1 до 5:1.

86. Способ по п. 77, отличающийся тем, что мольное соотношение цинк : хром составляет от 2:1 до 100:1, предпочтительно 5:1 до 50:1.

87. Способ по п. 77, отличающийся тем, что алкилалюминий представляет собой СВЧ-облученный алкилалюминий.

88. Способ по п. 87, отличающийся тем, что алкилалюминий подвергают СВЧ-облучению перед контактированием с остальными компонентами каталитической системы.

89. Способ по п. 87, отличающийся тем, что частоту микроволнового излучения выбирают в пределах от 0,2 до 20 ГГц.

90. Способ по п. 87, отличающийся тем, что частота микроволнового излучения составляет 2,45 ГГц.

91. Способ по п. 87 отличающийся тем, что время микроволнового облучения составляет от 20 секунд до 20 минут.

92. Способ по п. 77, отличающийся тем, что в том случае, когда в способе используются соединения цинка, в качестве соединения цинка используют соединение, выбранное из группы, включающей металлический цинк, цинк-медную пару, активированный цинк, алкилцинковые соединения, в частности, диметил, диэтил и дибутилцинк, арилцинковые соединения, в частности такие как дифенил и дитолилцинк, амиды цинка, в частности пирролиды цинка и цинк-порфириновые комплексы, оксигенаты цинка, в частности формиат, ацетат, основной ацетат, 2-этилгексаноат, галогениды цинка, в частности, безводный хлорид цинка, или их комбинации.

93. Способ п. 77, отличающийся тем, что осуществляют олигомеризацию олефина, выбираемого из этилена (этен), пропилена (пропен) и бутилена (бутен).

94. Способ п. 77, отличающийся тем, что в качестве олефина в процессе

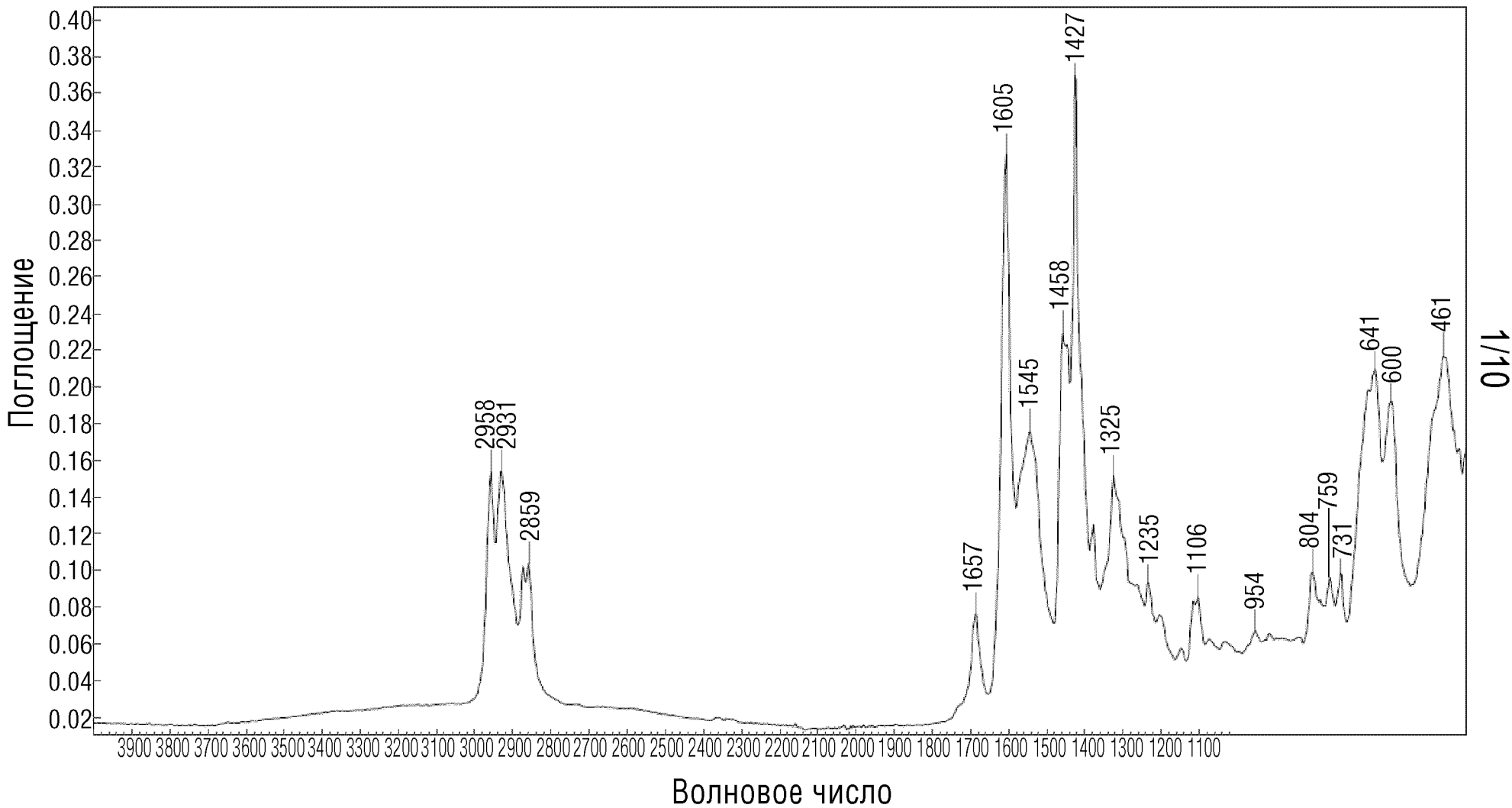
олигомеризации используют этилен (этен).

95. **α -Олефин**, полученный способом по любому из пп. 77-94, представляющий собой C6-C40 α -олефин или смесь C6-C40 α -олефинов.

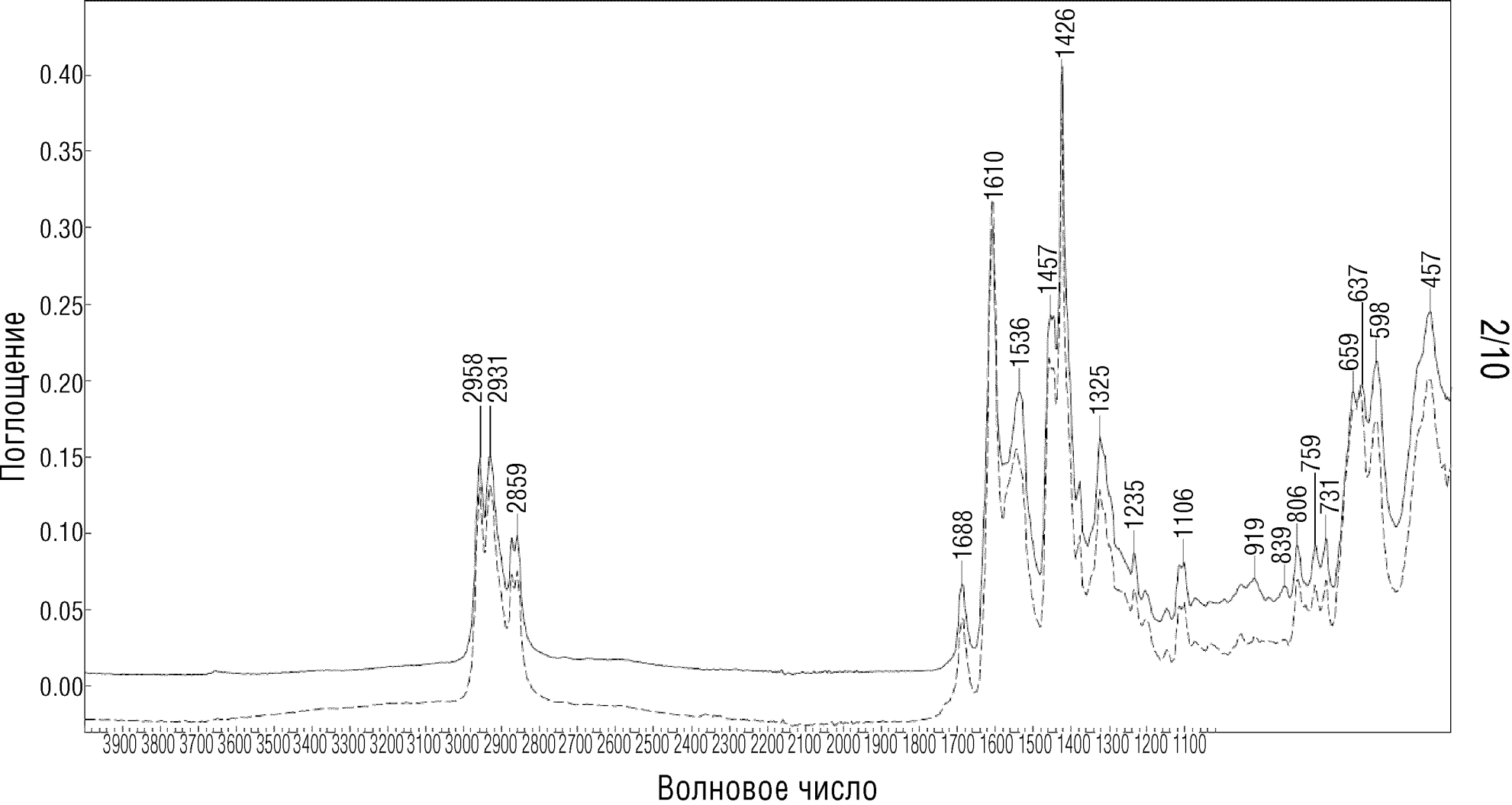
96. α -Олефин по п. 95, представляющий собой гексен-1.

По доверенности

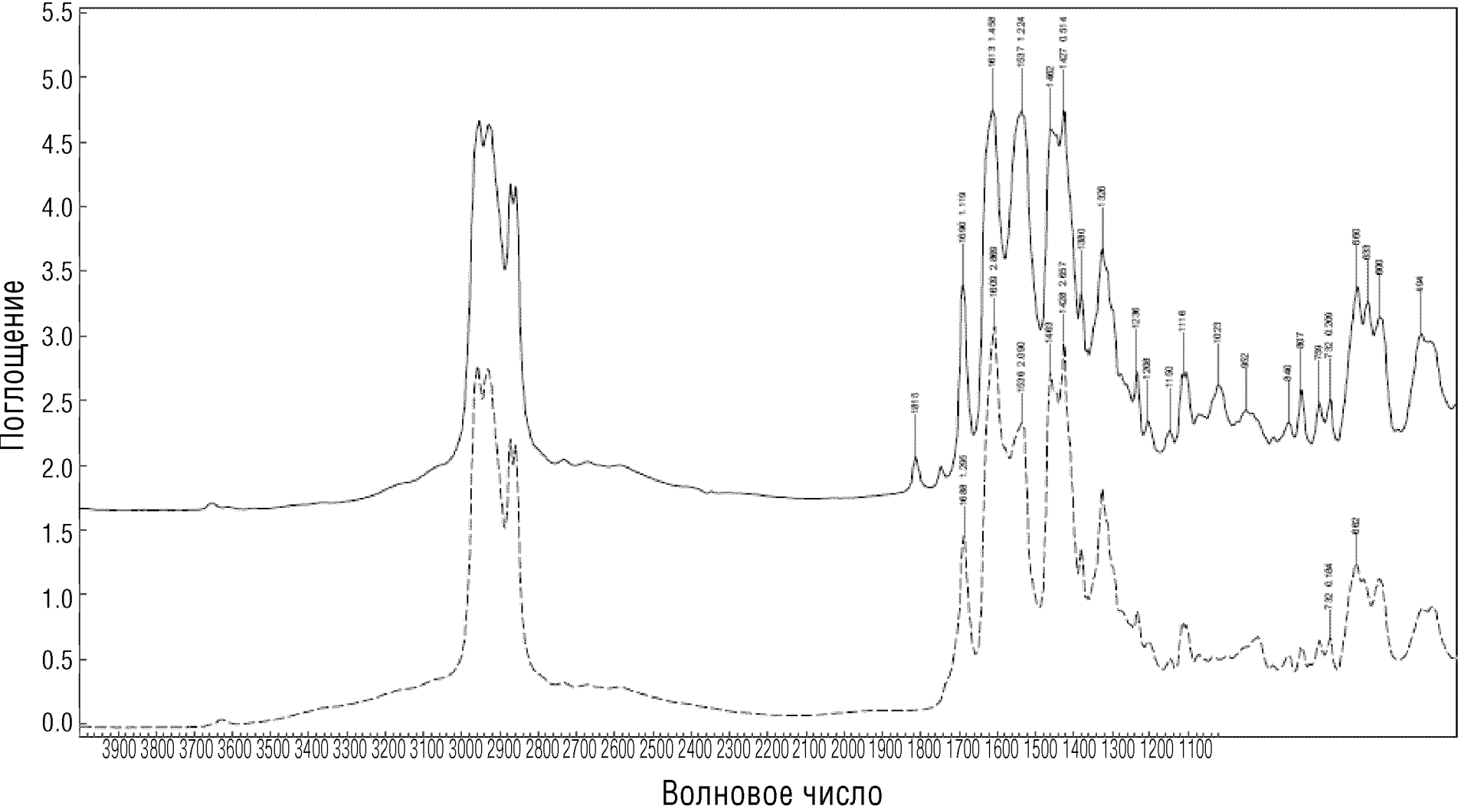
ФИГ.1



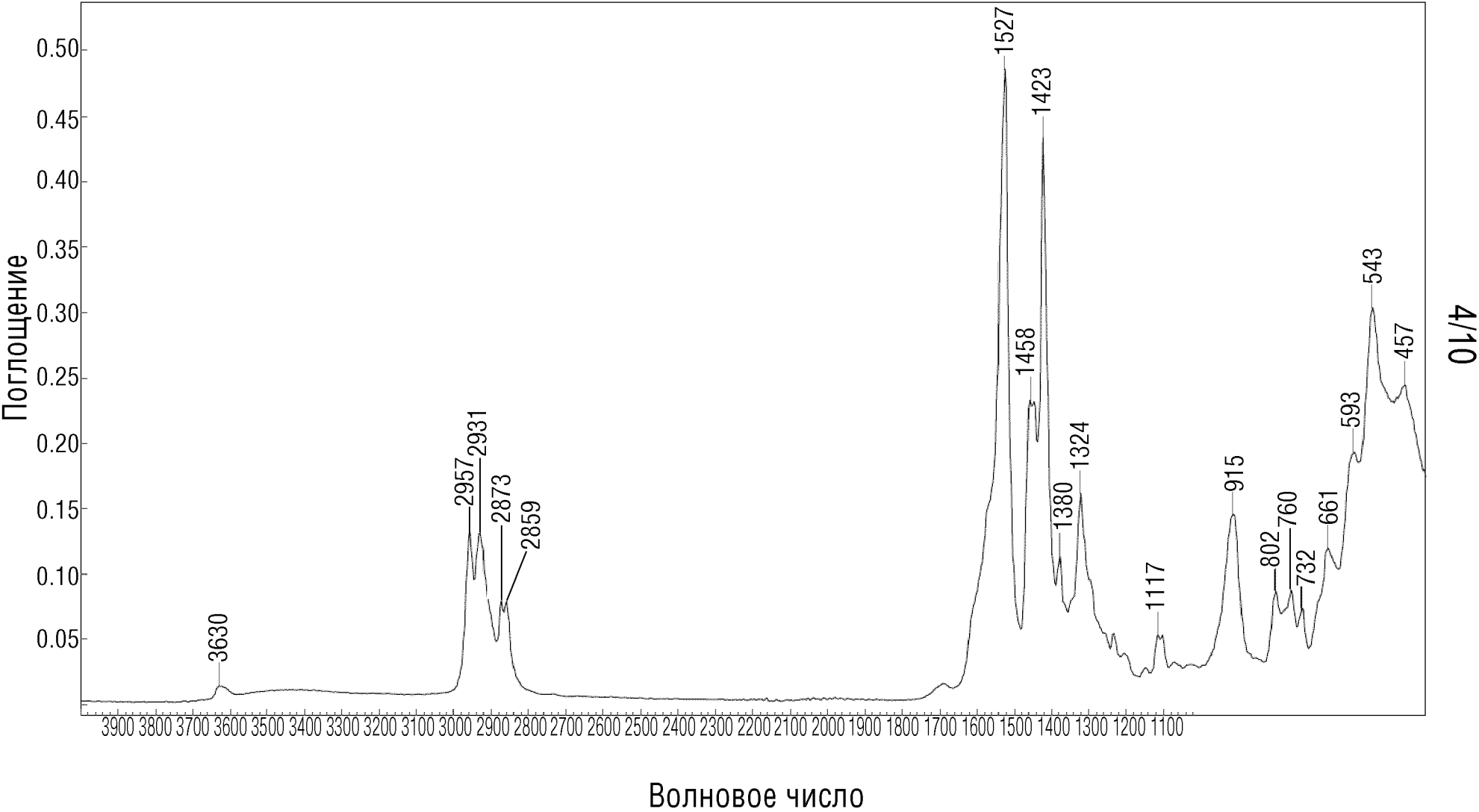
ФИГ.2



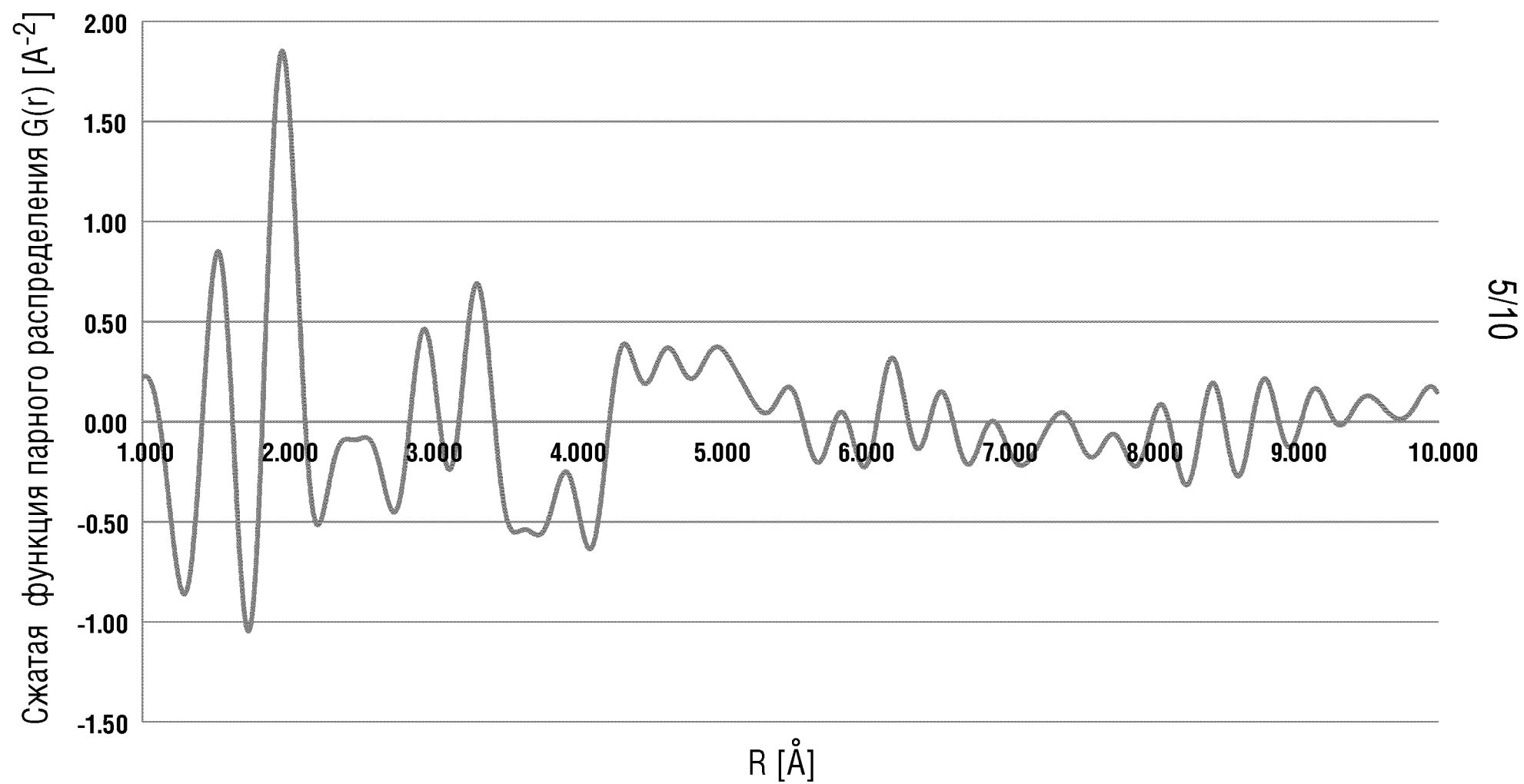
ФИГ.2а



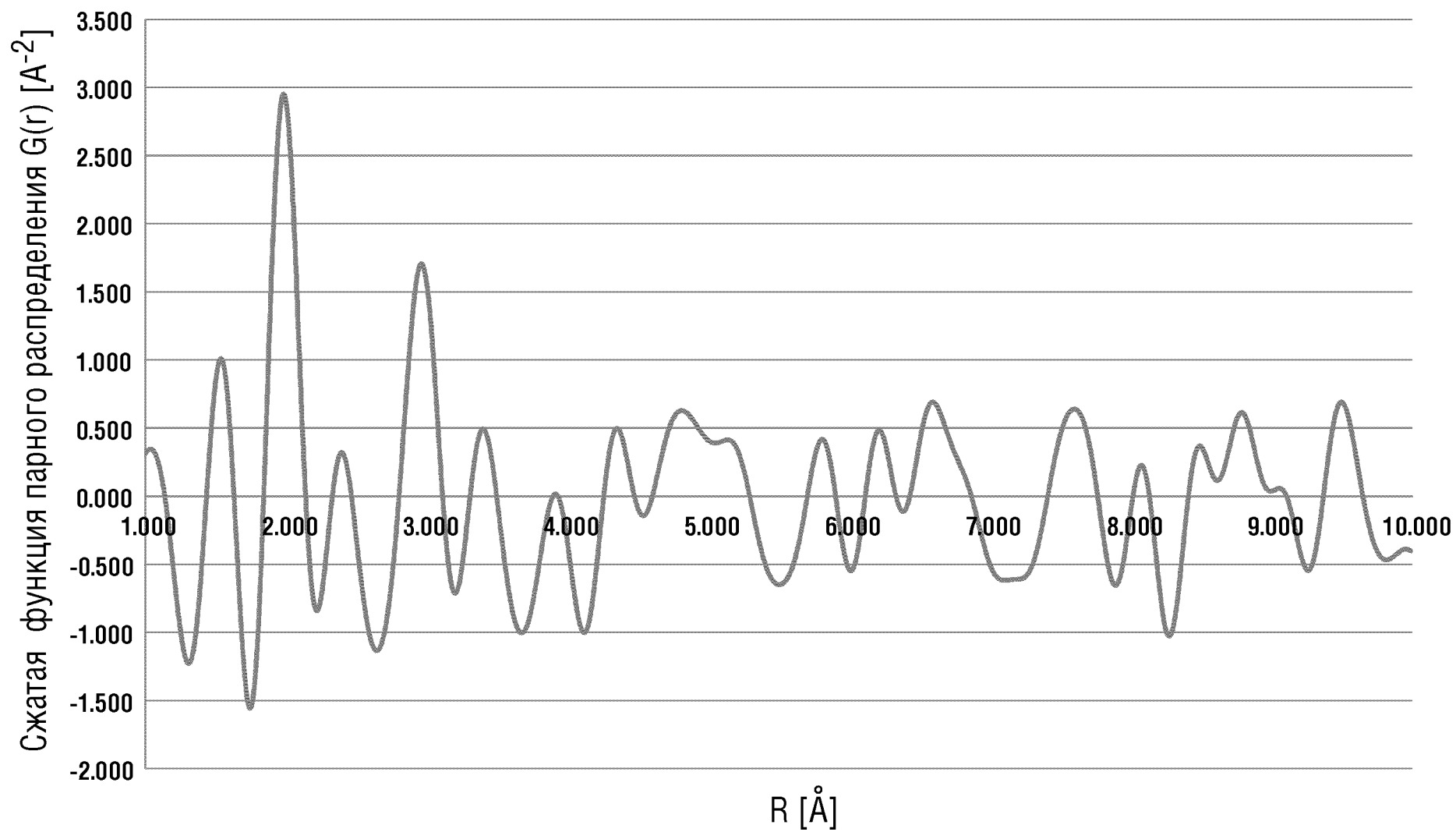
ФИГ.3



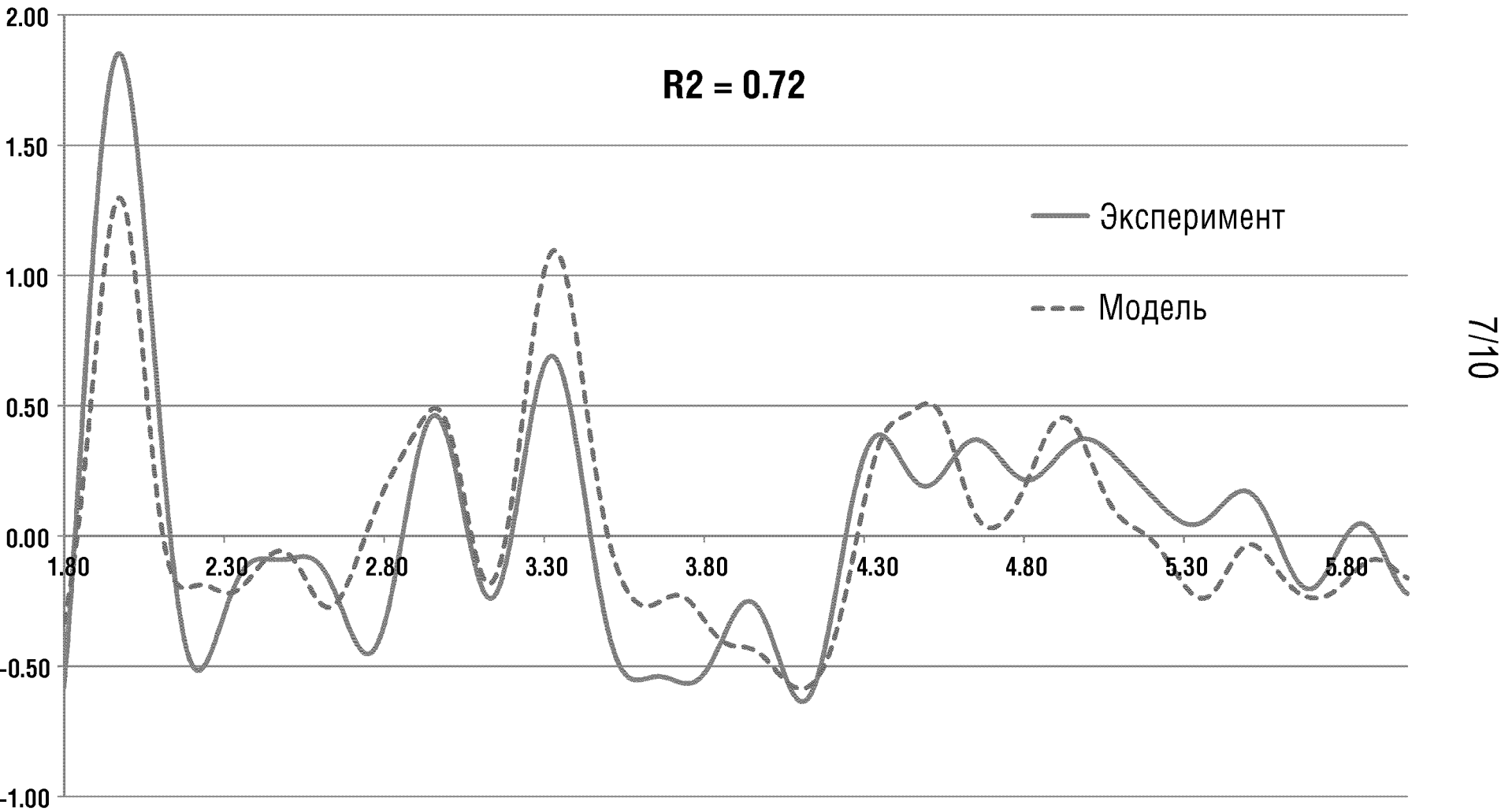
ФИГ.4



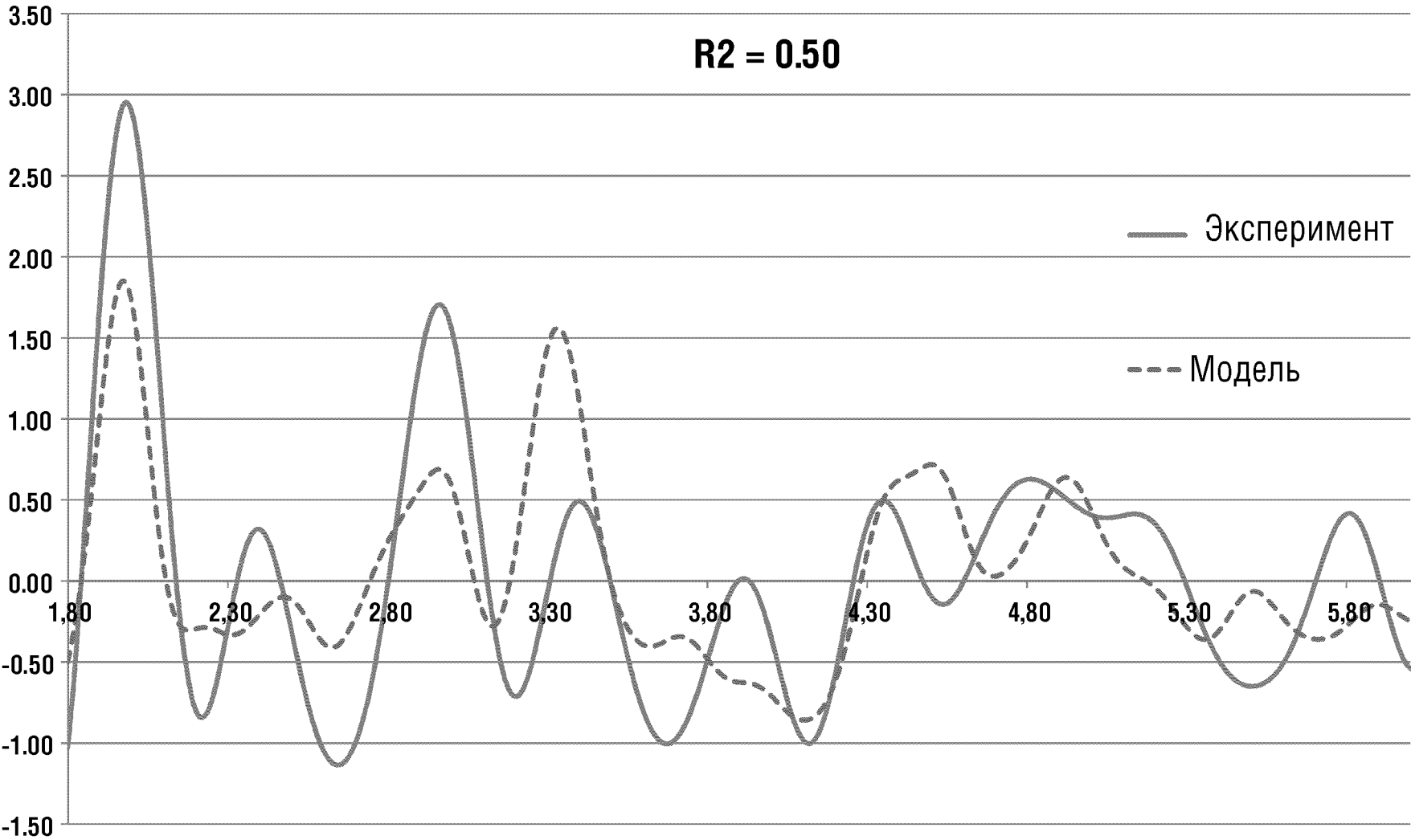
ФИГ.5

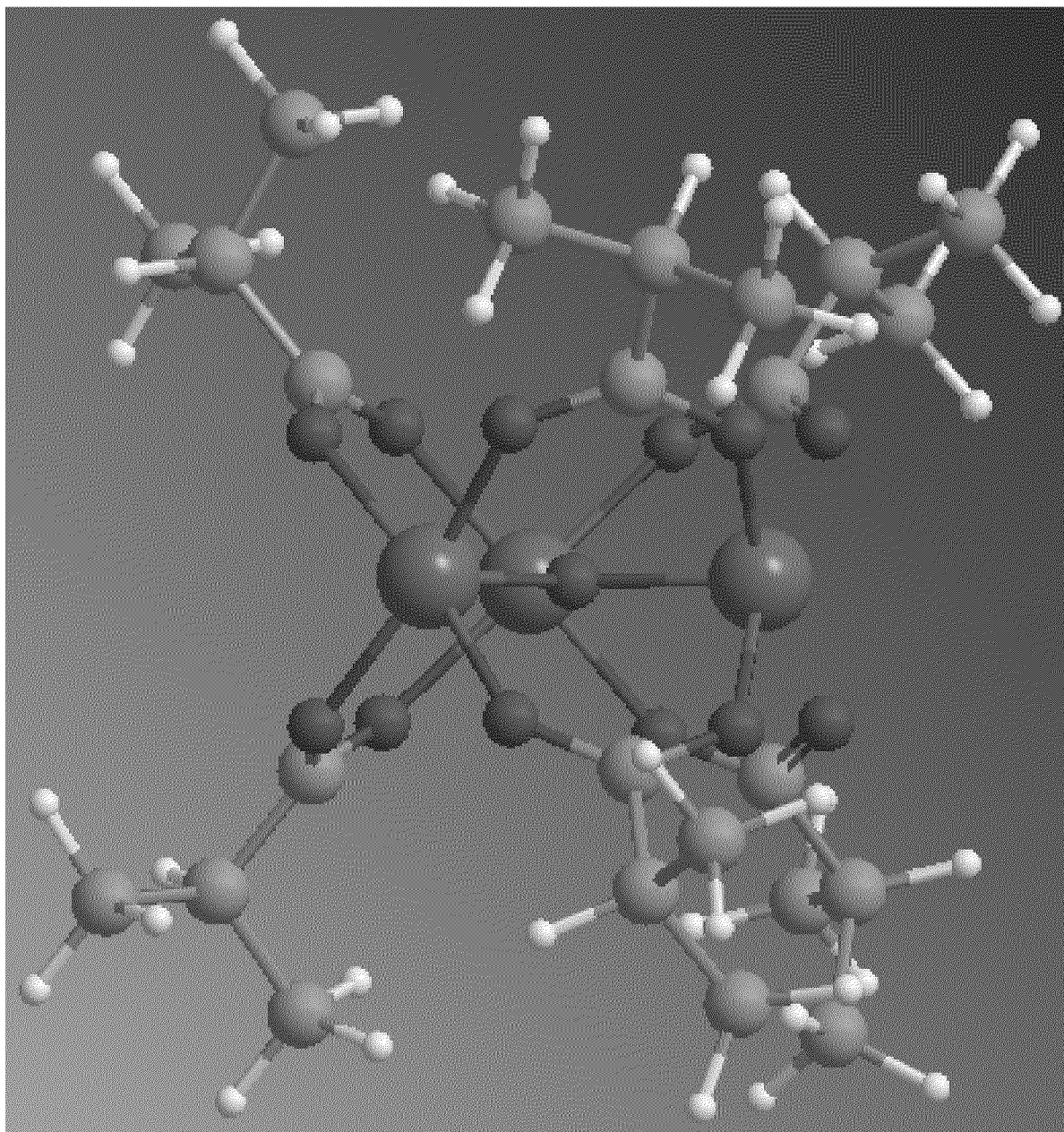


ФИГ.6



ФИГ.7





ФИГ.8

10/10

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.ndimage.filters import gaussian_filter

xyzfile = "./chromium tris coordinates.xyz"
rmin = 0.0 # min R for calculation
rmax = 20.0 # max R for calculation
dr = 0.005 # step of R for calculation
rho = 0.05 # number density
w = 15 # static and dynamic disorder

t = []
x = []
y = []
z = []
ff = []

with open(xyzfile, "r") as f:
    for line in f:
        l = line.split()
        t.append(str(l[0]))
        x.append(float(l[1]))
        y.append(float(l[2]))
        z.append(float(l[3]))
        if l[0] == 'Cr':
            ff.append(24)
        elif l[0] == 'O':
            ff.append(8)
        elif l[0] == 'C':
            ff.append(6)
        elif l[0] == 'H':
            ff.append(1)
        else:
            ff.append(0)

ff_av = np.average(ff)
r = np.arange(rmin+dr, rmax + dr ,dr)
def find_r (dx, dy, dz):
    return np.sqrt(dx*dx+dy*dy+dz*dz)

hist = [0.0]*len(r)
for i in range(1, len(t)):
    for j in range (0, i):
        rbuf = find_r (x[i]-x[j], y[i] - y[j], z[i]- z[j])
        index = int (np.around(rbuf/dr))
        hist[index] += 2*ff[i]*ff[j]/ff_av/ff_av

Gr_gauss = gaussian_filter(hist, w)
Gr = (Gr_gauss/r/dr/len(t)-4*np.pi*rho-1.8)

DataOut = np.column_stack((r, Gr))
np.savetxt('output.dat', DataOut)
```

ФИГ.9