

УДК 54.057+547.791+544.478+66.095.261.4
<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-39-51>



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Синтез комплексных соединений хрома на основе 4,5-бис(дифенилфосфанил)-*H*-1,2,3-триазольных лигандов и их применение для получения высших олефинов C₁₀–C₁₈

А.А. Сенин¹✉, К.Б. Полянский¹, А.М. Шелоумов¹, В.В. Афанасьев¹,
Т.М. Юмашева¹, К.Б. Рудяк¹, С.В. Воробьев²

¹ Объединенный центр исследований и разработок (РН-ЦИР), Москва, 119333 Россия

² Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: SeninAA@rdc.rosneft.ru

Аннотация

Цели. Синтезировать 4,5-бис(дифенилфосфанил)-*H*-1,2,3-триазольные лиганды и на их основе новые комплексы хрома для получения фракции высших альфа-олефинов C₁₀–C₁₈ из этилена.

Методы. Для получения целевых комплексов хрома использовали методы работы в инертной атмосфере (техника Шленка). Дифенилфосфанил триазольные лиганды охарактеризованы методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Состав конечных продуктов подтвержден с помощью элементного анализа. Жидкая фаза реакции олигомеризации охарактеризована методом газовой хроматографии.

Результаты. Получены лиганды **L1–L9** и из них с помощью коммерчески доступного трихлоридтрис(тетрагидрофуран) хрома(III) синтезированы комплексы хрома **K1–K9**. Полученные комплексы **K1–K9** испытаны в процессе олигомеризации этилена.

Выводы. С высокими выходами получены новые комплексы хрома на основе 4,5-бис(дифенилфосфанил)-*H*-1,2,3-триазолов **K1–K9**. Обнаружено, что системы на основе комплексов **K4–K7** и **K9** позволяют проводить процесс олигомеризации этилена с достаточно высокой производительностью. Показано, что введение диалкильного производного цинка повышает производительность и селективность каталитической системы по целевой фракции.

Ключевые слова

4,5-бис(дифенилфосфанил)-*H*-1,2,3-триазолы, комплексы хрома, олефины, каталитическая система, олигомеризация этилена, метилалюмоксан

Поступила: 28.07.2023

Доработана: 06.12.2023

Принята в печать: 25.01.2024

Для цитирования

Сенин А.А., Полянский К.Б., Шелоумов А.М., Афанасьев В.В., Юмашева Т.М., Рудяк К.Б., Воробьев С.В. Синтез комплексных соединений хрома на основе 4,5-бис(дифенилфосфанил)-*H*-1,2,3-триазольных лигандов и их применение для получения высших олефинов C₁₀–C₁₈. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(1):39–51. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-39-51>

RESEARCH ARTICLE

Synthesis and application of chromium complexes based on 4,5-bis(diphenylphosphanyl)-*H*-1,2,3-triazole ligands to obtain higher C₁₀–C₁₈ olefins

Aleksey A. Senin¹✉, Kirill B. Polyanskii¹, Aleksey M. Sheloumov¹, Vladimir V. Afanasiev¹, Tatiana M. Yumasheva¹, Konstantin B. Rudyak¹, Stepan V. Vorobyev²

¹ United Research and Development Center, Moscow, 119333 Russia

² National University of Oil and Gas (Gubkin University), Moscow, 119991 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: SeninAA@rdc.rosneft.ru

Abstract

Objectives. To synthesize 4,5-bis(diphenylphosphanyl)-*H*-1,2,3-triazole ligands and new chromium complexes based on them, in order to obtain a fraction of higher C₁₀–C₁₈ alpha-olefins from ethylene.

Methods. The Schlenk technique was used to obtain the target chromium complexes. Diphenylphosphanyl triazole ligands can be characterized by nuclear magnetic resonance spectroscopy. The composition of the final products was confirmed by elemental analysis. The liquid phase of the oligomerization reaction was studied by gas chromatography.

Results. L1–L9 ligands were obtained, and K1–K9 chromium complexes were synthesized based on the correspondent ligands using commercially available chromium (III) trichloride tris(tetrahydrofuran). The K1–K9 complexes thus obtained were tested in the process of ethylene oligomerization.

Conclusions. Chromium complexes based on 4,5-bis(diphenylphosphanyl)-*H*-1,2,3-triazoles K1–K9 were produced in high yields using the Schlenk technique. It was found that systems based on the K4–K7 and K9 complexes enable the ethylene oligomerization process to be carried out with a sufficiently high level of productivity. It was shown that the introduction of a dialkyl zinc derivative increases the performance and selectivity of the catalytic system for the target fraction.

Keywords

chromium complexes, 4,5-bis(diphenylphosphanyl)-*H*-1,2,3-triazoles, olefins, catalytic system, ethylene oligomerization

Submitted: 28.07.2023

Revised: 06.12.2023

Accepted: 25.01.2024

For citation

Senin A.A., Polyanskii K.B., Sheloumov A.M., Afanasiev V.V., Yumasheva T.M., Rudyak K.B., Vorobyev S.V. Synthesis and application of chromium complexes based on 4,5-bis(diphenylphosphanyl)-*H*-1,2,3-triazole ligands to obtain higher C₁₀–C₁₈ olefins. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(1):39–51. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-39-51>

ВВЕДЕНИЕ

Высшие альфа-олефины являются ценным многоцелевым сырьем, имеющим различные области применения. В частности, фракции C₁₀–C₁₈ применяются для получения полиальфаолефинов и добавок для смазочных материалов, спиртов для детергентов, аминов, аминоксидов, неионогенных поверхностно-активных веществ, гидравлических жидкостей, а также используются в качестве компонентов буровых растворов. Олефины C₂₀₊ могут быть сырьевыми компонентами для получения синтетических масел, смазочно-охлаждающих жидкостей, а также применяться в нефтепромысловой химии. Как правило, в этих областях не требуется использование индивидуальных олефинов, а применяется вся фракция тяжелых линейных терминальных алкенов [1, 2].

В отличие от существующих высокоселективных процессов ди-, три- и тетрамеризации этилена, селективные процессы получения индивидуальных альфа-олефинов с высокой молекулярной массой в настоящее время не разработаны. Согласно общепринятому механизму [3], это объясняется невозможностью последовательных координации и циклизации более трех-четырех молекул этилена в процессе каталитического цикла из-за стерических препятствий и термодинамических ограничений процесса олигомеризации этилена.

В современной научной и патентной литературе существует не так много примеров описаний процессов олигомеризации этилена, в которых продукты реакции содержат значительные количества фракций тяжелых олефинов [4–7]. Известно, что комплексы Fe(II), Fe(III), а также комплексы Cr(III),

содержащие тридентатный лиганд с бензимидазольными и пиридилными фрагментами, активированные метилалюмоксаном (MAO) или модифицированным MAO (МMAO), способны катализировать олигомеризацию этилена с образованием фракций C₈₊ и C₁₀₊ олефинов в мягких условиях [8–10]. Каталитические системы на основе комплексов хрома с дифосфиновыми лигандами проявляют высокую активность в процессе тримеризации этилена в 1-гексен [11].

Целью нашей работы является синтез 4,5-бис(дифенилфосфанил)-*H*-1,2,3-триазольных лигандов и на их основе комплексов хрома для получения фракции высших альфа-олефинов C₁₀–C₁₈ из этилена.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Работы по синтезу соединений и приготовлению каталитических систем проводились в инертной атмосфере с использованием техники Шленка. Исходные растворители (тетрагидрофуран (ТГФ) (х.ч., Химмед, Россия), толуол (ос.ч., Химмед, Россия), гексан (х.ч., Химмед, Россия)), использованные для синтеза, очищали кипячением и перегонкой над натрием с бензофенон-кетилем при атмосферном давлении в токе аргона. Дифенил(хлор)фосфин (95%, Acros Organics, Бельгия) был перегнан в вакууме (температура кипения $T_{\text{кип.}} = 124\text{--}126^\circ\text{C}$ при 3 мм. рт. ст.). Ацетон (ос.ч., Химмед, Россия), хлороформ (х.ч., стабилизирован 0.6–1.0% EtOH, Химмед, Россия), этилацетат (х.ч., Химмед, Россия), метанол (Labscan, HPLC-grade), хлористый метилен (х.ч., Химмед, Россия) использовались без дополнительной очистки. Трихлоридтрис(тетрагидрофуран) хрома(III) (Cr(THF)₃Cl₃) (98%, Acros Organics, Бельгия), MAO (10% раствор в толуоле, Sigma-Aldrich, США), диэтилцинк (ZnEt₂) (1.5 М раствор в толуоле, Sigma-Aldrich, США), *n*-пентадекан (99%, Sigma-Aldrich, США), иодид меди(I) (98%, Acros Organics, Бельгия), водный раствор пероксида водорода (35%, Acros Organics, Бельгия), азид натрия (ос.ч., Химмед, Россия), трихлорсилан (99%, Acros Organics, Бельгия), иодистый метил (99%, Sigma-Aldrich, США), *n*-бутил хлорид (99%, Sigma-Aldrich, США), иодид натрия (ос.ч., Химмед, Россия), *n*-гексил иодид (98%), *n*-октил хлорид (99%), силикагель (Sigma-Aldrich, США, 60 А), пиридин (97%, Acros Organics, Бельгия), карбид кальция (98%, Acros Organics, Бельгия), триэтиламин (99%, Acros Organics, Бельгия) использовались без дополнительной очистки. Дибромобис(трифенилфосфин) никель(II) (NiBr₂(PPh₃)₂) был получен из бромида никеля(II) (98%, Acros Organics, Бельгия) и трифенилфосфина (99+%, Acros Organics, Бельгия) по методике, описанной в [12], алкилазиды были

получены из соответствующих коммерчески доступных алкилгалогенидов (Sigma-Aldrich, США). Этилен (Мостехгаз, Россия) пропускали через три последовательно соединенные колонки, заполненные активированным углем (Химмед, Россия) и цеолитами (3А и 13Х, Химмед, Россия). Аргон (Московский газоперерабатывающий завод, Россия) высокой чистоты дополнительно очищали пропуская через три последовательно соединенные колонки, заполненные цеолитами (3А и 13Х), оксидом меди (CuO, восстановленный до Cu, Химмед, Россия), и применяли финишную очистку CE35KF фирмы Entegris (США). Это обеспечивает остаточное содержание кислорода, воды, СО и др. на уровне 1 млрд⁻¹. Чистоту полученных соединений определяли методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ¹H и ³¹P{¹H}.

Спектры ЯМР ¹H и ³¹P{¹H} регистрировали на приборе Bruker Avance-400 (Bruker Corporation, США) в Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии наук, используя тетраметилсилан как внутренний стандарт и 85% H₃PO₄ как внешний стандарт соответственно. Элементный анализ выполняли на элементном анализаторе CHNS-O Analyzer Flash 2000 (Thermo Fisher Scientific, Великобритания). Температуры плавления измеряли капиллярным методом на приборе Electrothermal IA 9000 Series (Thermo Fisher Scientific, Великобритания). Исследования проводили в Аналитической лаборатории ООО «РН-ЦИР».

Анализ жидкой фазы реакционной смеси, содержащей продукты олигомеризации этилена, осуществляли на газовом хроматографе Focus GC (ThermoFinnigan, США) с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой DB5 MS (длиной 50 м и диаметром 0.2 мм), с максимальной рабочей температурой 340°C. Содержание индивидуальных компонентов в смеси продуктов олигомеризации этилена определяли методом внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта использовали *n*-декан. Ввод пробы осуществляли микрошприцом Hamilton (США), объем вводимой пробы составлял 0.2–0.3 мкл.

Режим программирования термостата колонок: начальная температура 75°C, изотермический режим при 75°C — 12 мин, нагрев от 75°C до 290°C со скоростью 7°C/мин, изотермический режим при 290°C — 95 мин. Режим работы испарителя: температура 280°C; суммарный расход газа носителя (гелий) 35 мл/мин, поток деления — 50 : 1, постоянный поток газа через колонку 0.7 мл/мин.

Общая методика испытаний каталитических систем в процессе олигомеризации этилена описана ранее в статье [13].

Синтез лигандов

Методика синтез 1,2-бис(дифенилфосфанил)-ацетилена (1)

Раствор 50.0 г (0.23 моль) дифенил(хлор)фосфина, 1.30 г (6.81 ммоль) иодида меди(I), 57.4 г (0.568 моль) триэтиламина, 4.0 г (5.68 ммоль) NiBr₂(PPh₃)₂ в 100 мл толуола перемешивали при 60°C в течение 18 ч в атмосфере сухого и очищенного ацетилена, полученного из 73.0 г (1.135 моль) карбида кальция. Далее растворитель упаривали, из остатка хроматографически (силикагель, элюент — хлороформ/гексан в соотношении 1 : 10) выделяли 1,2-бис(дифенилфосфанил)ацетилен.

Выход 32.0 г (71%). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) 7.34–7.46 (13H, м, H_{Ar}), 7.60–7.73 (8H, м, H_{Ar}). ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) –32.13 (1P, с.). ЯМР ¹³C (101 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) 106.9, 128.7, 129.2, 132.6, 132.8, 135.7. C₂₆H₂₀P₂. Вычислено (%): C 79.18; H 5.11. Найдено (%): C 79.13; H 5.19.

Методика синтез ацетилен-1,2-диилбис-(дифенилфосфиноксида) (2)

К охлажденному до 5°C раствору 10.0 г (25.4 ммоль) соединения 1 в 100 мл ТГФ при перемешивании прикапывали 6.51 мл (76.1 ммоль) 35% водного раствора перекиси водорода, затем перемешивали 30 мин. Далее прибавляли 50 мл насыщенного водного раствора тиосульфата натрия и оставляли перемешивать 30 мин, экстрагировали 3 раза по 50 мл хлороформом. Органический слой сушили над сульфатом натрия, растворитель упаривали, получили ацетилен-1,2-диилбис-(дифенилфосфиноксид) в виде светло-желтого порошка.

Выход 9.30 г (86%). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) 7.45–7.55 (8H, м, H_{Ar}), 7.57–7.64 (4H, м, H_{Ar}), 7.73–7.85 (8H, м, H_{Ar}). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) 9.78 (1P, с.). Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) 99.9, 129.2, 129.7, 131.0, 131.1, 132.2, 133.3. C₂₆H₂₀P₂O₂. Вычислено (%): C 73.24; H 4.73. Найдено (%): C 73.18; H 4.75.

Методика синтеза (2*H*-1,2,3-триазол-4,5-диил)-бис(дифенилфосфиноксида) (3)

К раствору 9.30 г (21.8 ммоль) соединения 2 в 75 мл ТГФ добавляли 1.84 г (28.3 ммоль) азидата натрия и перемешивали при температуре 50°C в течение 10 ч. Затем реакционную массу упаривали досуха, остаток растворяли в 100 мл воды и подкисляли до pH 5. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой 3 раза по 30 мл, сушили в вакууме.

Выход 7.80 г (76%). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) 7.45–7.55 (8H, м, H_{Ar}), 7.57–7.66 (8H, м, H_{Ar}), 7.83 (8H, дд, *J* = 13.83, 8.11 Гц, H_{Ar}). Спектр

ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) 9.18 (1P, с.). C₂₆H₂₁N₃P₂O₂. Вычислено (%): C 66.53; H 4.51; N 8.95. Найдено (%): C 66.37; H 4.49; N 8.74.

Общая методика синтеза (1-*R*-1*H*-1,2,3-триазол-4,5-диил)-бис(дифенилфосфиноксидов)

К раствору 9.30 г (21.8 ммоль) соединения 2 в 75 мл ТГФ добавляли 28.3 ммоль азидата и перемешивали при температуре 50°C в течение 10 ч. Затем реакционную массу охлаждали до комнатной температуры (20°C), растворитель упаривали, остаток хроматографировали (силикагель, элюент — этилацетат/гексан в соотношении 3 : 1).

(1-гексил-1*H*-1,2,3-триазол-4,5-диил)-бис(дифенилфосфиноксид) (4)

Выход 8.80 г (73%). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, диметилсульфоксид-*d*₆ (DMSO-*d*₆)): δ (м.д.) 0.74–0.84 (3H, м, CH₃), 1.09–1.19 (6H, м, 3 x CH₂), 1.75 (2H, кв, *J* = 7.23 Гц, CH₂), 5.05 (2H, т, *J* = 7.31 Гц, CH₂), 7.21–7.59 (16H, м, H_{Ar}), 7.85–7.91 (4H, м, H_{Ar}). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) 18.05 (1P, с.), 21.22 (1P, с.). C₃₂H₃₃N₃P₂O₂. Вычислено (%): C 69.43; H 6.01; N 7.59. Найдено (%): C 69.50; H 6.39; N 7.44.

(1-(2-октилтиоэтил)-1*H*-1,2,3-триазол-4,5-диил)бис(дифенилфосфиноксид) (5)

Выход 10.80 г (77%). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CD₂Cl₂): δ (м.д.) 0.92 (3H, т, *J* = 6.83 Гц, CH₃), 1.19–1.61 (12H, м, 6 x CH₂), 2.41–2.57 (2H, м, CH₂), 2.87–3.01 (2H, м, CH₂), 2.88–3.02 (2H, м, CH₂), 5.25 (2H, т, *J* = 7.31 Гц, CH₂), 7.27–7.58 (16H, м, H_{Ar}), 7.83–8.00 (4H, м, H_{Ar}). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, CD₂Cl₂): δ (м.д.) 17.00 (1P, с.), 20.88 (1P, с.). C₃₆H₄₁N₃P₂O₂S. Вычислено (%): C 67.38; H 6.44; N 6.55. Найдено (%): C 67.57; H 6.39; N 6.45.

Общая методика синтеза (2-(алкил)-2*H*-1,2,3-триазол-4,5-диил)-бис(дифенилфосфиноксидов)

К раствору 9.30 г (21.8 ммоль) соединения 2 в 75 мл ТГФ добавляли 1.84 г (28.3 ммоль) азидата натрия и перемешивали при температуре 50°C в течение 10 ч. Затем реакционную массу охлаждали до комнатной температуры (20°C), выпавший осадок отфильтровывали. К фильтрату добавляли 21.8 ммоль алкилиодида, нагревали при 70°C с обратным холодильником и перемешивали в течение 8 ч. Затем реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, осадок отфильтровывали, фильтрат упаривали, остаток хроматографировали (силикагель, элюент — этилацетат/гексан в соотношении 3 : 1). В результате получены соединения 6–11.

**(2-(метил)-2*H*-1,2,3-триазол-4,5-диил)-
бис(дифенилфосфиноксид) (6)**

Выход 6.50 г (62%). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, C₆D₆): δ (м.д.) 4.31 (3H, с, CH₃), 7.31–7.75 (20H, м, H_{Ar}). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, C₆D₆): δ (м.д.) 18.65 (1P, с). C₂₇H₂₃N₃P₂O₂. Вычислено (%): С 67.08; Н 4.80; N 8.69. Найдено (%): С 67.00; Н 4.79; N 8.64.

**(2-(бутил)-2*H*-1,2,3-триазол-4,5-диил)-
бис(дифенилфосфиноксид) (7)**

Выход 7.60 г (66%). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) 0.91 (3H, т, *J* = 7.31 Гц, CH₃), 1.28–1.34 (2H, м, CH₂), 1.93 (2H, кв, *J* = 7.15 Гц, CH₂), 4.50 (2H, т, *J* = 7.15 Гц, CH₂), 7.31–7.36 (8H, м, H_{Ar}), 7.43–7.50 (4H, м, H_{Ar}), 7.67–7.73 (8H, м, H_{Ar}). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) 21.81 (1P, с). C₃₀H₂₉N₃P₂O₂. Вычислено (%): С 68.56; Н 5.56; N 8.00. Найдено (%): С 68.47; Н 5.60; N 7.95.

**(2-(гексил)-2*H*-1,2,3-триазол-4,5-диил)-
бис(дифенилфосфиноксид) (8)**

Выход 8.60 г (71%). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, DMSO-*d*₆): δ (м.д.) 0.93 (3H, т, *J* = 6.83 Гц, CH₃), 1.31–1.38 (4H, м, 2 х CH₂), 1.77–1.87 (2H, м, CH₂), 3.17–3.30 (2H, м, CH₂), 4.53 (2H, т, *J* = 6.83 Гц, CH₂), 7.33–7.46 (8H, м, H_{Ar}), 7.51–7.58 (4H, м, H_{Ar}), 7.62–7.66 (8H, м, H_{Ar}). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, DMSO-*d*₆): δ (м.д.) 17.90 (1P, с). C₃₂H₃₃N₃P₂O₂. Вычислено (%): С 69.43; Н 6.01; N 7.59. Найдено (%): С 69.40; Н 6.09; N 7.57.

**(2-(октил)-2*H*-1,2,3-триазол-4,5-диил)-
бис(дифенилфосфиноксид) (9)**

Выход 8.50 г (67%). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, DMSO-*d*₆): δ (м.д.) 0.79–0.92 (3H, м, CH₃), 1.10–1.35 (4H, м, 2 х CH₂), 1.68–1.91 (6H, м, 3 х CH₂), 3.12–3.26 (2H, м, CH₂), 4.50 (2H, т, *J* = 6.99 Гц, CH₂), 7.34–7.47 (8H, м, H_{Ar}), 7.45–7.55 (4H, м, H_{Ar}), 7.65–7.78 (8H, м, H_{Ar}). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, DMSO-*d*₆): δ (м.д.) 17.62 (1P, с). C₃₄H₃₇N₃P₂O₂. Вычислено (%): С 70.21; Н 6.41; N 7.22. Найдено (%): С 70.21; Н 6.45; N 7.19.

**(2-(аллил)-2*H*-1,2,3-триазол-4,5-диил)-
бис(дифенилфосфиноксид) (10)**

Выход 8.30 г (75%). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CD₂Cl₂): δ (м.д.) 5.40 (2H, д, *J* = 6.36 Гц, CH₂), 5.22–5.35 (2H, м, =CH₂), 6.0–6.13 (1H, м, =CH), 7.35–7.38 (8H, м, H_{Ar}), 7.48–7.58 (4H, м, H_{Ar}), 7.61–7.74 (12H, м, H_{Ar}). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, CD₂Cl₂): δ (м.д.) 18.37 (1P, с). C₂₉H₂₅N₃P₂O₂. Вычислено (%): С 68.37; Н 4.95; N 8.25. Найдено (%): С 68.29; Н 4.91; N 8.23.

**(2-(гекс-5-ен-1-ил)-2*H*-1,2,3-триазол-
4,5-диил)бис(дифенилфосфиноксид) (11)**

Выход 7.85 г (65%). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, DMSO-*d*₆): δ (м.д.) 1.07–1.30 (2H, м, CH₂), 1.77–1.85 (2H, м, CH₂), 1.87–1.95 (2H, м, CH₂), 4.54 (2H, т, *J* = 6.68 Гц, CH₂CH=CH₂), 4.89–4.96 (2H, м, CH=CH₂), 5.63–5.75 (1H, м, CH=CH₂), 7.39–7.48 (8H, м, H_{Ar}), 7.55 (12H, д, *J* = 11.44 Гц). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, DMSO-*d*₆): δ (м.д.) 15.82 (1P, с). C₃₂H₃₁N₃P₂O₂. Вычислено (%): С 69.68; Н 5.67; N 7.62. Найдено (%): С 69.67; Н 5.59; N 7.57.

**Общая методика восстановления
дифенилфосфиноксидов
для получения лигандов L1–L9**

В трехгорлую круглодонную колбу на 250 мл, снабженную магнитным якорем, линией подачи инертного газа и капельной воронкой загружали 0.014 моль одного из соединений **3–11** и 75 мл абсолютного толуола. К полученному раствору в атмосфере аргона прикапывали 11.5 г (0.085 моль) трихлорсилана, а затем 20.1 г (0.255 моль) пиридина. Реакционную смесь перемешивали при 90°C в течение 2 ч, затем фильтровали, фильтрат упаривали, остаток хроматографировали (силикагель, элюент — этилацетат/гексан в соотношении 1 : 10). В результате получены лиганды **L1–L9**.

**4,5-бис(дифенилфосфанил)-
2*H*-1,2,3-триазол (L1)**

Выход 2.50 г (41%). Фактор удерживания *R*_f = 0.22 (Sorbfil (ИМИД, Россия)), элюент — этилацетат/гексан = 1 : 2. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) 7.21–7.56 (20H, м, H_{Ar}), 12.42 (1H, уш.с, NH). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) –36.26 (1P, с), –32.49 (1P, с). C₂₆H₂₁N₃P₂. Вычислено (%): С 71.39; Н 4.84; N 9.61. Найдено (%): С 71.37; Н 4.79; N 9.64.

**4,5-бис(дифенилфосфанил)-
1-гексил-1*H*-1,2,3-триазол (L2)**

Выход 5.46 г (74%). *R*_f = 0.37 (Sorbfil), элюент — этилацетат/гексан = 1 : 2. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) 0.80–0.87 (3H, м, CH₃), 1.10–1.23 (6H, м, 3 х CH₂), 1.65–1.69 (2H, м, CH₂), 4.40 (2H, т, *J* = 7.63 Гц, CH₂), 7.19–7.36 (20H, м, H_{Ar}). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) –36.09 (1P, м). C₃₂H₃₃N₃P₂. Вычислено (%): С 73.69; Н 6.38; N 8.06. Найдено (%): С 73.87; Н 6.49; N 7.94.

**4,5-бис(дифенилфосфанил)-
1-((2-октилтио)этил)-1*H*-1,2,3-триазол (L3)**

Выход 6.50 г (76%). *R*_f = 0.41 (Sorbfil), элюент — этилацетат/гексан = 1 : 2. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц,

CDCl₃): δ (м.д.) 0.84–0.97 (3H, м, CH₃), 1.23–1.55 (12H, м, 6 x CH₂), 2.38–2.47 (2H, м, CH₂), 2.76–2.85 (2H, м, CH₂), 4.66 (2H, т, J = 7.63 Гц, CH₂), 7.27–7.41 (20H, м, H_{Ar}). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) –36.09 (1P, с). C₃₆H₄₁N₃P₂S. Вычислено (%): C 70.91; H 6.78; N 6.89. Найдено (%): C 70.87; H 6.79; N 6.82.

4,5-бис(дифенилфосфанил)- 2-(метил)-2*H*-1,2,3-триазол (L4)

Выход 4.30 г (68%). R_f = 0.33 (Sorbfil), элюент — этилацетат/гексан = 1 : 2. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) 4.23 (3H, м, CH₃), 7.24–7.31 (12H, м, H_{Ar}), 7.36–7.44 (8H, м, H_{Ar}). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (202 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) –34.29 (1P, с). C₂₇H₂₃N₃P₂. Вычислено (%): C 71.83; H 5.14; N 9.31. Найдено (%): C 71.85; H 5.29; N 9.34.

4,5-бис(дифенилфосфанил)- 2-(бутил)-2*H*-1,2,3-триазол (L5)

Выход 4.40 г (64%). R_f = 0.35 (Sorbfil), элюент — этилацетат/гексан = 1 : 2. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CD₂Cl₂): δ (м.д.) 0.90–0.96 (3H, м, CH₃), 1.25–1.35 (2H, м, CH₂), 1.88–1.96 (2H, м, CH₂), 4.47 (2H, т, J = 7.13 Гц, CH₂), 7.24–7.30 (12H, м, H_{Ar}), 7.37–7.44 (8H, м, H_{Ar}). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (202 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) –34.10 (1P, с). C₃₀H₂₉N₃P₂. Вычислено (%): C 73.01; H 5.92; N 8.51. Найдено (%): C 73.07; H 5.84; N 8.50.

4,5-бис(дифенилфосфанил)- 2-(гексил)-2*H*-1,2,3-триазол (L6)

Выход 5.53 г (75%). R_f = 0.37 (Sorbfil), элюент — этилацетат/гексан = 1 : 2. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CD₂Cl₂): δ (м.д.) 0.89–0.97 (3H, м, CH₃), 1.25–1.36 (6H, м, 3 x CH₂), 1.90–2.03 (2H, м, CH₂), 4.50 (2H, т, J = 6.99 Гц, CH₂), 7.28–7.46 (20H, м, H_{Ar}). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, CD₂Cl₂): δ (м.д.) –34.02 (1P, с). C₃₂H₃₃N₃P₂. Вычислено (%): C 73.69; H 6.38; N 8.06. Найдено (%): C 73.70; H 6.39; N 7.97.

4,5-бис(дифенилфосфанил)- 2-(октил)-2*H*-1,2,3-триазол (L7)

Выход 5.23 г (68%). R_f = 0.40 (Sorbfil), элюент — этилацетат/гексан = 1 : 2. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CD₂Cl₂): δ (м.д.) 0.88–0.98 (3H, м, CH₃), 1.18–1.31 (10H, м, 5 x CH₂), 1.87–1.99 (2H, м, CH₂), 4.47 (2H, т, J = 6.99 Гц, CH₂), 7.25–7.43 (20H, м, H_{Ar}). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, CD₂Cl₂): δ (м.д.) –34.14 (1P, с). C₃₄H₃₇N₃P₂. Вычислено (%): C 74.30; H 6.79; N 7.65. Найдено (%): C 74.37; H 6.89; N 7.54.

4,5-бис(дифенилфосфанил)- 2-(аллил)-2*H*-1,2,3-триазол (L8)

Выход 5.00 г (75%). R_f = 0.34 (Sorbfil), элюент — этилацетат/гексан = 1 : 2. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CD₂Cl₂): δ (м.д.) 5.08–5.35 (4H, м, 2 x CH₂), 6.04–6.22 (1H, м, CH), 7.24–7.31 (12H, м, H_{Ar}), 7.28–7.69 (20H, м, H_{Ar}). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, CD₂Cl₂): δ (м.д.) –33.69 (1P, с). C₂₉H₂₅N₃P₂. Вычислено (%): C 72.95; H 5.28; N 8.80. Найдено (%): C 72.94; H 5.21; N 8.74.

4,5-бис(дифенилфосфанил)-2- (гекс-5-ен-1-ил)-2*H*-1,2,3-триазол (L9)

Выход 5.24 г (71%). R_f = 0.37 (Sorbfil), элюент — этилацетат/гексан = 1 : 2. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CD₂Cl₂): δ (м.д.) 1.18–1.48 (3H, м, CH₃), 1.90–2.17 (4H, м, CH₂), 4.51 (2H, т, J = 6.99 Гц, =CHCH₂), 4.87–5.17 (2H, м, CH₂=CH), 5.79 (1H, ддт, J = 17.05, 10.29, 6.68, 6.68 Гц, CH₂=CH), 7.24–7.53 (20H, м, H_{Ar}). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, CD₂Cl₂): δ (м.д.) –34.00 (1P, с). C₃₂H₃₁N₃P₂. Вычислено (%): C 73.98; H 6.01; N 8.09. Найдено (%): C 73.97; H 5.99; N 8.07.

Общая методика синтеза комплексов хрома

В 100 мл колбу Шленка, снабженную магнитным якорем, помещали 3.39 г (9.1 ммоль) комплекса Cr(THF)₃Cl₃ и 10.1 ммоль соответствующего лиганда L1–L9. Колбу вакуумировали и заполняли аргоном. В токе аргона добавляли 50 мл абсолютного ТГФ, полученную суспензию дегазировали и перемешивали при комнатной температуре (20°C) 18 ч. Растворитель упаривали, остаток промывали гексаном и сушили в вакууме. В результате получены комплексы K1–K9.

(4,5-бис(дифенилфосфанил)- 2*H*-1,2,3-триазол)-P,P)- тетрагидрофурантрихлорохром(III) (K1)

Выход 4.30 г (71%) конечного комплекса хрома K1 в виде сине-фиолетового порошка. Температура плавления $T_{пл}$ > 250°C. C₃₀H₂₉Cl₃CrN₃OP₂. Вычислено (%): C 53.97; H 4.35; N 6.29. Найдено (%): C 53.66; H 4.26; N 6.44.

(4,5-бис(дифенилфосфанил)- 1-гексил-1*H*-1,2,3-триазол)-P,P)- тетрагидрофурантрихлорохром(III) (K2)

Выход 5.60 г (82%) конечного комплекса хрома K2, в виде сине-фиолетового порошка. $T_{пл}$ > 250°C. C₃₆H₄₁Cl₃CrN₃OP₂. Вычислено (%): C 57.52; H 5.46; N 5.59. Найдено (%): C 56.37; H 5.29; N 5.94.

(4,5-бис(дифенилфосфанил)-1-(2-октилтио)этил)-1*H*-1,2,3-триазол-*P*,*P*)-тетрагидрофурантрихлорохром(III) (K3)

Выход 5.90 г (77%) конечного комплекса хрома **K3** в виде сине-фиолетового порошка. $T_{пл} > 250^{\circ}\text{C}$. C₄₀H₄₇Cl₃CrN₃OP₂S. Вычислено (%): C 57.34; H 5.61; N 5.02. Найдено (%): C 56.88; H 5.91; N 5.18.

(4,5-бис(дифенилфосфанил)-2-(метил)-2*H*-1,2,3-триазол)-*P*,*P*)-тетрагидрофурантрихлорохром(III) (K4)

Выход 4.35 г (70%) конечного комплекса хрома **K4** в виде темно-синего порошка. $T_{пл} > 250^{\circ}\text{C}$. C₃₁H₃₁Cl₃CrN₃OP₂. Вычислено (%): C 54.62; H 4.55; N 6.16. Найдено (%): C 53.79; H 4.24; N 6.12.

(4,5-бис(дифенилфосфанил)-2-(бутил)-2*H*-1,2,3-триазол)-*P*,*P*)-тетрагидрофурантрихлорохром(III) (K5)

Выход 4.50 г (68%) конечного комплекса хрома **K5** в виде синего порошка. $T_{пл} > 250^{\circ}\text{C}$. C₃₄H₃₇Cl₃CrN₃OP₂. Вычислено (%): C 56.43; H 5.12; N 5.81. Найдено (%): C 55.89; H 5.04; N 5.88.

(4,5-бис(дифенилфосфанил)-2-(гексил)-2*H*-1,2,3-триазол)-*P*,*P*)-тетрагидрофурантрихлорохром(III) (K6)

Выход 5.82 г (85%) конечного комплекса хрома **K6** в виде синего порошка. $T_{пл} > 250^{\circ}\text{C}$. C₃₆H₄₁Cl₃CrN₃OP₂. Вычислено (%): C 57.52; H 5.46; N 5.59. Найдено (%): C 57.37; H 5.29; N 5.44.

(4,5-бис(дифенилфосфанил)-2-(октил)-2*H*-1,2,3-триазол)-*P*,*P*)-тетрагидрофурантрихлорохром(III) (K7)

Выход 5.34 г (75%) конечного комплекса хрома **K7** в виде сине-фиолетового порошка. $T_{пл} > 250^{\circ}\text{C}$. C₃₈H₄₅Cl₃CrN₃OP₂. Вычислено (%): C 58.53; H 5.78; N 5.39. Найдено (%): C 58.31; H 5.56; N 5.54.

(4,5-бис(дифенилфосфанил)-2-(аллил)-2*H*-1,2,3-триазол)-*P*,*P*)-тетрагидрофурантрихлорохром(III) (K8)

Выход 5.89 г (76%) конечного комплекса хрома **K8** в виде синего порошка. $T_{пл} > 250^{\circ}\text{C}$. C₃₃H₃₃Cl₃CrN₃OP₂. Вычислено (%): C 56.01; H 4.67; N 5.94. Найдено (%): C 56.20; H 4.51; N 5.98.

(4,5-бис(дифенилфосфанил)-2-(гекс-5-ен-1-ил)-2*H*-1,2,3-триазол)-*P*,*P*)-тетрагидрофурантрихлорохром(III) (K9)

Выход 4.93 г (72%) конечного комплекса хрома **K9**, в виде сине-фиолетового порошка. $T_{пл} > 250^{\circ}\text{C}$. C₃₆H₃₉Cl₃CrN₃OP₂. Вычислено (%): C 57.67; H 5.21; N 5.60. Найдено (%): C 57.29; H 5.16; N 5.54.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез лигандов **L1–L9** осуществляли согласно схемам 1 и 2. 4,5-Дизамещенные 1,2,3-триазолы получали взаимодействием активированных алкинов с различными азидами [13, 14]. Ацетилен-1,2-диилбис(дифенилфосфин оксид) (**2**) — ключевое соединение для синтеза всего ряда лигандов — был получен взаимодействием дифенилхлорфосфина с ацетиленом в присутствии солей меди и никеля с последующим окислением дифенилфосфанилацетилена водным раствором пероксида водорода.

NH-триазол **L1** синтезировали восстановлением в системе трихлорсилан–пиридин соответствующего дифенилфосфиноксида, полученного из ацетилен-1,2-диилбис(дифенилфосфиноксида) и азиды натрия.

Для получения **L2** и **L3** ацетилен-1,2-диилбис(дифенилфосфиноксид) вводили в реакцию с алкилазидами, а затем восстанавливали в системе трихлорсилан–пиридин промежуточное диоксипроизводное.

В синтезе лигандов **L4–L9** образующуюся натриевую соль триазола обрабатывали соответствующим алкилгалогенидом. В результате, после хроматографического выделения, полученные дифенилфосфин-оксиды были восстановлены. Известно, что 4,5-дизамещенные триазолы легко образуют комплексы с различными металлами [14–17], что обуславливает протекание реакции в мягких условиях.

Комплексы **K1–K9** были синтезированы из соответствующих лигандов **L1–L9** и коммерчески доступного источника хрома Cr(THF)₃Cl₃ с выходом до 85% (схемы 1 и 2).

Комплексы хрома **K1–K9** — парамагнитные соединения, что не позволяет использовать метод ЯМР-спектроскопии для непосредственного подтверждения их строения. Тем не менее, данные ЯМР-спектроскопии их предшественников, дифосфиновых лигандов **L1–L9**, а также данные элементного анализа **K1–K9** позволяют однозначно определить их строение и состав.

Комплексы хрома на основе полидентатных гетероатомных лигандов, в сочетании с алюминий-органическими соединениями в качестве активаторов, представляют собой высокоэффективные каталитические системы олигомеризации этилена [18, 19]. Полученные комплексы **K1–K9** были испытаны на проявление активности в процессе олигомеризации этилена при использовании метилалюмоксана в качестве инициатора. В табл. 1 представлены показатели процесса, полученные при проведении реакции олигомеризации в толуоле при рабочей температуре 95°C и давлении 2.0 МПа, т.к. ранее было показано, что комплексы хрома с полидентатными органическими лигандами в данных

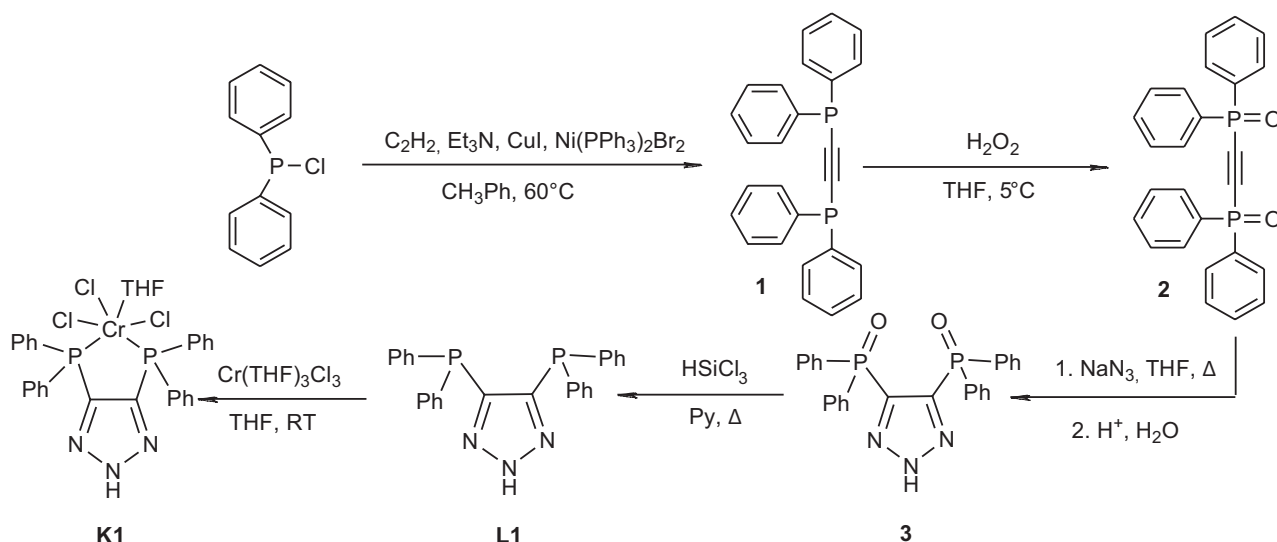


Схема 1. Синтез лиганда **L1** и комплекса **K1**

Scheme 1. Synthesis of **L1** ligand and **K1** complex

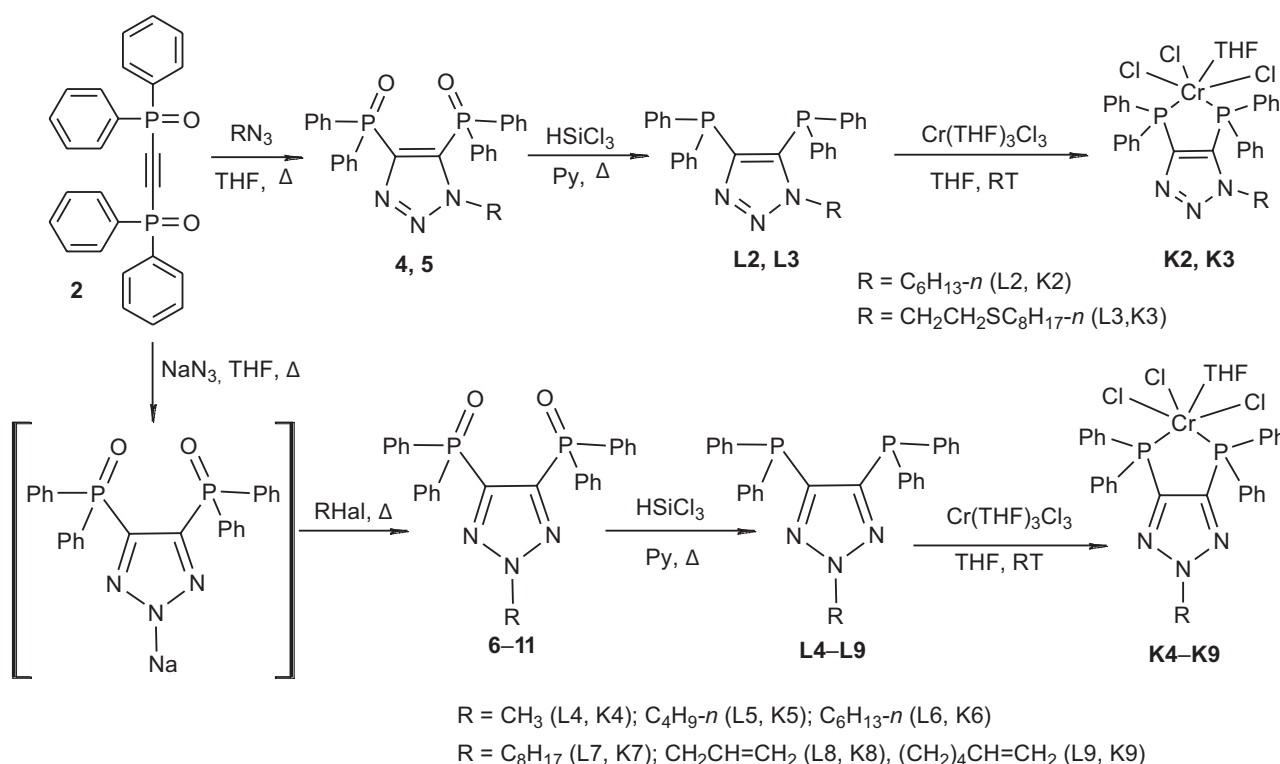


Схема 2. Синтез лигандов **L2–L9** и комплексов **K2–K9**

Scheme 2. Synthesis of **L2–L9** ligands and **K2–K9** complexes

условиях демонстрируют наибольшую производительность [11]. Процесс олигомеризации этилена при использовании комплексов **K1–K9** протекает неселективно, показатели производительности варьируются от 2.0 до 51.0 кг/г_{Cr}·ч, в зависимости от используемых соединений; значительно различается

также количество побочного полимерного продукта (табл. 1). Для всех исследуемых систем основной фракцией олефинов является фракция C₁₀–C₁₈ (от 27.0 до 47.0 мас. %), содержание фракции тяжелых олефинов C₂₀–C₃₀ в продуктах олигомеризации составляет от 4.4 до 13.0 мас. %. Селективность

процесса по конечному продукту (индивидуальному высшему альфа-олефину или фракции альфа-олефинов) определяется как условиями проведения процесса, так и в значительной степени строением и электронными свойствами органических лигандов, входящих в состав металлокомплексных катализаторов. В связи с этим среди испытанных каталитических систем можно выделить три группы: на основе комплексов **K1–K3**, **K4–K8** и **K9**. Процесс олигомеризации этилена с участием первой группы характеризуется низкой производительностью и селективностью по фракциям C₁₀–C₁₈, а также высоким содержанием полимера, что делает его неэффективным. Системы на основе **K4–K8** позволяют проводить процесс с достаточно высокой производительностью от 11.0 до 43.0 кг/г_{Cr}·ч и умеренном содержании полимерного продукта (не более 3.1 мас. %). Наилучшие показатели процесса демонстрирует система на основе комплекса **K9** с лигандом 4,5-бис(дифенилфосфанил)-2-(гекс-5-ен-1-ил)-2*H*-1,2,3-триазолом: 47.4 и 13.0 мас. % по содержанию в продуктах фракций олефинов C₁₀–C₁₈ и C₂₀–C₃₀ с производительностью более 50 кг/г_{Cr}·ч.

Из литературных данных известно, что использование добавок цинкорганических соединений к каталитической системе олигомеризации этилена Cr(PNP)Cl₃/MAO (PNP = Ph₂PN(*i*-Pr)PPh₂)

способствует увеличению производительности и селективности процесса по фракции олигомеров C₁₀–C₂₂ (35–60 мас. %), а также снижает количество побочно образующегося полиэтилена и его молекулярный вес [5]. Основываясь на данном факте, нами был использован раствор диэтилцинка в качестве соактиватора для каталитической системы на основе комплекса **K7** и MAO (табл. 2) при температуре 95°C и давлении 2.0 МПа с целью увеличения производительности процесса и снижения выхода полимерного продукта. В результате показано, что увеличение соотношения диэтилцинка в составе каталитической системы до мольного соотношения [Cr] : [MAO] : [ZnEt₂] = 1 : 850 : 300 приводит к снижению полимерного продукта до 0.2 мас. % и росту селективности по фракции C₁₀–C₁₈ до 49.1 мас. % с увеличением производительности до 57.9 кг/г_{Cr}·ч.

Нами изучено влияние температуры на проведение процесса олигомеризации для каталитической системы с соотношением компонентов [Cr] : [MAO] : [ZnEt₂] = 1 : 850 : 300 (табл. 3). В результате показано, что снижение температуры до 45°C приводит к увеличению выхода побочного полимерного продукта, снижению селективности по фракции C₁₀–C₁₈ до 46.3 мас. % и падению производительности процесса в 2.5 раза. Увеличение температуры до 110°C также приводит к снижению

Таблица 1. Результаты тестирования каталитических систем на основе комплексов **K1–K9**, активируемых метилалюмоксаном, в реакции олигомеризации этилена

Table 1. Results of testing of catalytic systems based on **K1–K9** complexes activated by methylalumoxane in the reaction of oligomerization of ethylene

Комплекс Complex	Производительность кг/г _{Cr} ·ч Productivity, kg/g _{Cr} ·h	Селективность, мас. % Selectivity, wt %						
		Полимер Polymer	C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀ –C ₁₈	C ₂₀ –C ₃₀	C ₃₀ +
K1	5.0	5.3	16.7	13.4	14.3	40.2	9.1	1.0
K2	2.0	10.5	28.5	13.3	13.9	29.4	4.4	–
K3	3.0	18.9	15.2	10.0	18.5	27.0	10.5	–
K4	43.0	1.4	10.4	16.6	15.5	46.8	8.8	0.5
K5	17.0	3.1	9.3	14.9	14.2	46.4	11.2	0.9
K6	28.0	1.9	10.8	17.2	16.0	46.9	6.8	0.4
K7	21.0	1.7	9.5	14.9	14.8	46.7	11.7	0.7
K8	11.0	1.6	11.4	13.9	14.6	44.7	12.2	1.6
K9	51.0	1.9	8.5	14.6	14.6	47.4	13.0	–

Условия проведения экспериментов: автоклав объемом 75 мл с магнитной мешалкой, растворитель — толуол (25.0 мл), загрузка комплексов хрома **K1–K9** — 0.85 мкмоль, активатор MAO, мольное отношение [Cr] : [MAO] = 1 : 850, температура 95°C, давление 2.0 МПа, длительность эксперимента 0.5 ч.

Experimental conditions: 75-mL autoclave with magnetic stirrer; solvent: toluene (25.0 mL); loading of chromium complexes **K1–K9**, 0.85 μmol; activator, MAO; molar ratio [Cr] : [MAO] = 1 : 850; temperature, 95°C; pressure, 2.0 MPa; duration of the experiment, 0.5 h.

Таблица 2. Влияние диэтилцинка в качестве соактиватора каталитической системы олигомеризации этилена на основе комплекса **K7**

Table 2. Effect of diethylzinc as a coactivator of the catalytic system of ethylene oligomerization based on the **K7** complex

Мольное соотношение [Cr] : [MAO] : [ZnEt ₂] Molar ratio [Cr] : [MAO] : [ZnEt ₂]	Производительность, кг/г _{Cr} ·ч Productivity, kg/g _{Cr} ·h	Селективность, мас. % Selectivity, wt %						
		Полимер Polymer	C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀ –C ₁₈	C ₂₀ –C ₃₀	C ₃₀₊
1 : 850 : 0	21.0	1.7	9.5	14.9	14.8	46.7	11.7	0.7
1 : 850 : 100	54.7	1.3	9.0	16.4	15.4	50.5	7.1	0.3
1 : 850 : 300	57.9	0.2	10.0	16.7	14.7	49.1	8.8	0.5
1 : 850 : 600	44.5	–	11.5	18.2	15.1	47.5	7.3	0.4

Условия проведения экспериментов: автоклав объемом 75 мл с магнитной мешалкой, растворитель — толуол (25.0 мл), загрузка комплексов хрома **K7** — 0.85 мкмоль, активатор MAO, соактиватор ZnEt₂, температура 95°C, давление 2.0 МПа, длительность эксперимента 0.5 ч.

Experimental conditions: 75-mL autoclave with magnetic stirrer; solvent, toluene (25.0 mL); loading of chromium complexes **K7**, 0.85 μmol; activator, MAO; coactivator, ZnEt₂; temperature, 95°C; pressure, 2.0 MPa; duration of the experiment, 0.5 h.

Таблица 3. Показатели процесса олигомеризации этилена на основе комплекса **K7**, активируемого смесью метилалюмоксана и диэтилцинка, в зависимости от температуры

Table 3. Parameters of the process of ethylene oligomerization based on the **K7** complex activated by a mixture of methylaluminoxane and diethylzinc at various temperatures

Температура, °C Temperature, °C	Производительность, кг/г _{Cr} ·ч Productivity, kg/g _{Cr} ·h	Селективность, мас. % Selectivity, wt %						
		Полимер Polymer	C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀ –C ₁₈	C ₂₀ –C ₃₀	C ₃₀₊
45	20.9	0.7	12.8	19.1	15.5	46.3	5.5	0.1
75	44.3	0.5	11.3	17.3	15.0	48.4	7.2	0.3
95	57.9	0.2	10.0	16.7	14.7	49.1	8.8	0.5
110	14.4	–	12.8	18.8	14.3	47.1	6.8	0.2

Условия проведения экспериментов: автоклав объемом 75 мл с магнитной мешалкой, растворитель — толуол (25.0 мл), загрузка комплекса хрома **K7** — 0.85 мкмоль, активатор MAO, соактиватор ZnEt₂, мольное отношение [Cr] : [MAO] : [ZnEt₂] = 1 : 850 : 300, давление 2.0 МПа, длительность эксперимента 0.5 ч.

Experimental conditions: 75-mL autoclave with magnetic stirrer; solvent, toluene (25.0 mL); loading of chromium complex **K7**, 0.85 μmol, activator, MAO; molar ratio [Cr] : [MAO] : [ZnEt₂] = 1 : 850 : 300; pressure, 2.0 MPa; the duration of the experiment, 0.5 h.

селективности процесса по фракциями C₁₀–C₁₈, при этом производительность снижется до 14.4 кг/г_{Cr}·ч. Тем самым показано, что оптимальным температурным режимом процесса олигомеризации с использованием комплекса **K7**, активированного метилалюмоксаном и диэтилцинком, является температура 95°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена методика получения бис(дифенилфосфанил)триазольных лигандов **L1–L9** из коммерчески доступных соединений, которая позволяет вводить в триазольный фрагмент алкильные и алкенильные заместители с различной длиной

углеродной цепи, что улучшает растворимость комплексов хрома в реакционной среде, а также влияет на стерические и электронные свойства лигандов, регулирующих каталитическую активность и селективность процесса олигомеризации этилена. Синтезированы новые комплексы хрома **K1–K9** на основе 4,5-бис(дифенилфосфанил)-*H*-1,2,3-триазолов (выходы 69–85%). Исследован процесс олигомеризации этилена с использованием каталитических систем на их основе. Установлено, что системы на основе комплексов **K4–K7** и **K9** позволяют проводить процесс олигомеризации этилена с достаточно высокой производительностью (до 51.0 кг/г_{Cr}·ч). Максимальная селективность по олефинам C₁₀–C₁₈ и C₂₀–C₃₀ отмечена для каталитической системы

на основе комплекса **K9** с гексенитриазольным лигандом. Показано, что введение диэтилцинка в качестве соактиватора каталитической системы на основе комплекса **K7** приводит к увеличению производительности системы и увеличению селективности по фракции тяжелых олефинов. Дальнейшее исследование каталитических систем на основе 4,5-бис(дифенилфосфанил)-*H*-1,2,3-триазолов является перспективным при определении закономерностей протекания процесса олигомеризации, а также в создании катализаторов получения линейных альфа-олефинов с высокой селективностью по фракции высших альфа-олефинов, предназначенных для синтеза синтетических масел и топливных присадок.

Вклад авторов

А. А. Сенин – проведение экспериментов по синтезу комплексных соединений и олигомеризации этилена, систематизация и обработка полученных результатов, написание текста статьи.

К. Б. Полянский – проведение экспериментов по синтезу лигандов и комплексных соединений, систематизация и обработка полученных результатов, написание текста статьи.

А. М. Шелунов – обзор публикаций по теме статьи, написание текста статьи.

В. В. Афанасьев – разработка концепции исследования и систематизация полученных результатов, подготовка материалов к публикации.

Т. М. Юмашева – разработка концепции исследования, научное руководство на всех этапах работ.

К. Б. Рудяк – руководство на всех этапах работ.

С. В. Воробьев – критический пересмотр с внесением ценного интеллектуального содержания статьи, подготовка материалов к публикации.

Authors' contributions

A.A. Senin – conducting experiments on the synthesis complex compounds and oligomerization of ethylene, systematization and processing of the results obtained, and writing the text of the article.

K.B. Polyanskii – conducting experiments on the synthesis of ligands and complex compounds, systematization and processing of the results obtained, and writing the text of the article.

A.M. Sheloumov – review of publications on the topic of the article, writing the text of the article.

V.V. Afanasiev – development of the research concept and systematization of the results obtained, and preparation of materials for publication.

T.M. Yumasheva – development of the research concept and scientific guidance at all stages of the study.

K.B. Rudyak – guidance at all stages of the study.

S.V. Vorobyev – critical revision with the introduction of valuable intellectual content in the article and preparation of materials for publication.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Singh T., Naveen S.M. A review paper on production of linear alpha-olefins by undergoing oligomerization of ethylene. *Int. J. Eng. Appl. Sci. Technol.* 2017;2(4):83–86.
2. Golub' F.S., Bolotov V.A., Parmon V.N. Current Trends in the Processing of Linear Alpha Olefins into Technologically Important Products: Part 2. *Catal. Ind.* 2021;13(3):203–215. <https://doi.org/10.1134/S2070050421030053>
3. Bariashir C., Huang C., Solan G.A., Sun W-H. Recent advances in homogeneous chromium catalyst design for ethylene tri-, tetra-, oligo- and polymerization. *Coord. Chem. Rev.* 2019;385:208–229. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.01.019>
4. Ittel S.D. *Lubricant Component*: US Pat. 2013/0012675 A1. Publ. 10.01.2013.
5. Son K., Waymouth R.M. Selective Ethylene Oligomerization in the Presence of ZnR₂: Synthesis of Terminally-Functionalized Ethylene Oligomers. *Organometallics*. 2010;29(16):3515–3520. <https://doi.org/10.1021/om100503v>
6. Liu J., Wang J., Chen L., Zhang N., Lan T., Wang L. Ethylene Oligomerization Study Bearing Nickel(II) and Cobalt(II) Complexes with N, O-Donor Schiff Bases as Ligands. *ChemistrySelect*. 2019;4(47):13959–13963. <https://doi.org/10.1002/slct.201903599>
7. Tembe G.L., Pillai S.M., Satish S., Ravindranathan M. *Process for the Preparation of Low Molecular Weight Alpha Olefins*: US Pat. 6013850. Publ. 01.11.2000.

REFERENCES

1. Singh T., Naveen S.M. A review paper on production of linear alpha-olefins by undergoing oligomerization of ethylene. *Int. J. Eng. Appl. Sci. Technol.* 2017;2(4):83–86.
2. Golub' F.S., Bolotov V.A., Parmon V.N. Current Trends in the Processing of Linear Alpha Olefins into Technologically Important Products: Part 2. *Catal. Ind.* 2021;13(3):203–215. <https://doi.org/10.1134/S2070050421030053>
3. Bariashir C., Huang C., Solan G.A., Sun W-H. Recent advances in homogeneous chromium catalyst design for ethylene tri-, tetra-, oligo- and polymerization. *Coord. Chem. Rev.* 2019;385:208–229. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.01.019>
4. Ittel S.D. *Lubricant Component*: US Pat. 2013/0012675 A1. Publ. 10.01.2013.
5. Son K., Waymouth R.M. Selective Ethylene Oligomerization in the Presence of ZnR₂: Synthesis of Terminally-Functionalized Ethylene Oligomers. *Organometallics*. 2010;29(16):3515–3520. <https://doi.org/10.1021/om100503v>
6. Liu J., Wang J., Chen L., Zhang N., Lan T., Wang L. Ethylene Oligomerization Study Bearing Nickel(II) and Cobalt(II) Complexes with N, O-Donor Schiff Bases as Ligands. *ChemistrySelect*. 2019;4(47):13959–13963. <https://doi.org/10.1002/slct.201903599>
7. Tembe G.L., Pillai S.M., Satish S., Ravindranathan M. *Process for the Preparation of Low Molecular Weight Alpha Olefins*: US Pat. 6013850. Publ. 01.11.2000.

8. Xiao L., Gao R., Zhang M., Li Y., Cao X., Sun W.-H. 2-(1H-2-Benzimidazolyl)-6-(1-(arylimino)ethyl)pyridyl Iron(II) and Cobalt(II) Dichlorides: Syntheses, Characterizations, and Catalytic Behaviors toward Ethylene Reactivity. *Organometallics*. 2009;28(7):2225–2233. <https://doi.org/10.1021/om801141n>
9. Xiao L., Zhang M., Sun W.-H. Synthesis, characterization and ethylene oligomerization and polymerization of 2-(1H-2-benzimidazolyl)-6-(1-(arylimino)ethyl)pyridylchromium chlorides. *Polyhedron*. 2010;29(1):142–147. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.06.037>
10. Wang Z., Mahmood Q., Zhang W., Sun W.-H. Chapter Two – Recent progress on the tridentate iron complex catalysts for ethylene oligo-/polymerization. *Advances in Organometallic Chemistry*. 2023;79:71–86. <https://doi.org/10.1016/bs.adomc.2022.12.001>
11. Чередилин Д.Н., Шелоумов А.М., Сенин А.А., Козлова Г.А., Афанасьев В.В., Беспалова Н.Б. Каталитические системы процесса селективной тримеризации этилена для получения 1-гексена. *Нефтехимия*. 2020;60(1):61–75. <https://doi.org/10.31857/S0028242120010049>
12. Яхваров Д.Г., Ганушевич Ю.С., Синяшин О.Г. Новый никель-органический сигма-комплекс-прекатализатор олигомеризации этилена: Пат. 2400488 РФ. Заявка № 2009113396/04; заявл. 09.04.2009; опублик. 27.09.2010. Бюл. № 23.
13. Чередилин Д.Н., Шелоумов А.М., Сенин А.А., Козлова Г.А., Афанасьев В.В., Беспалова Н.Б. Каталитические свойства комплексов хрома на основе 1,2-бис(дифенилфосфино)-бензола в реакции олигомеризации этилена. *Нефтехимия*. 2019;59(8):918–936. <https://doi.org/10.53392/00282421-2019-59-8-918>
14. Rheingold A.L., Liable-Sands L.M., Trofimenko S. 4,5-Bis(diphenylthiophosphinoyl)-1,2,3-triazole, LT-S2: A new varidentate ligand containing diphenylthiophosphinoyl moieties. *Inorg. Chim. Acta*. 2002;330(1):38–43. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(01\)00706-X](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(01)00706-X)
15. Slutsky Smith E.A., Molev G., Botoshansky M., Gandelman M. Modifiable bidentate systems via N–C rearrangement in triazoles. *Chem. Commun.* 2011;47(1):319–321. <https://doi.org/10.1039/c0cc02033h>
16. Radhakrishna L., Kunchur H.S., Namdeo P.K., Butcher R.J., Balakrishna M.S. New 1,2,3-triazole based bis- and trisphosphine ligands: synthesis, transition metal chemistry and catalytic studies. *Dalton Trans.* 2020;49(11):3434–3449. <https://doi.org/10.1039/C9DT04302K>
17. Hassin A., Fridman N., Gandelman M. Bidentate Triazolate-Based Ligand System: Synthesis, Coordination Modes, and Cooperative Bond Activation. *Organometallics*. 2020;39(3):425–432. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.9b00775>
18. Zhao X., Ma X., Kong W., Zhan J. Switchable ethylene tri-/tetramerization with high catalytic performance: Subtle effect presented by P-alkyl substituent of PCCP ligands. *J. Catal.* 2022;415:95–101. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.09.030>
19. Alferov K.A., Belov G.P., Meng Y. Chromium catalysts for selective ethylene oligomerization to 1-hexene and 1-octene: Recent results. *Appl. Catal. A*. 2017;542:71–124. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.05.014>
8. Xiao L., Gao R., Zhang M., Li Y., Cao X., Sun W.-H. 2-(1H-2-Benzimidazolyl)-6-(1-(arylimino)ethyl)pyridyl Iron(II) and Cobalt(II) Dichlorides: Syntheses, Characterizations, and Catalytic Behaviors toward Ethylene Reactivity. *Organometallics*. 2009;28(7):2225–2233. <https://doi.org/10.1021/om801141n>
9. Xiao L., Zhang M., Sun W.-H. Synthesis, characterization and ethylene oligomerization and polymerization of 2-(1H-2-benzimidazolyl)-6-(1-(arylimino)ethyl)pyridylchromium chlorides. *Polyhedron*. 2010;29(1):142–147. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.06.037>
10. Wang Z., Mahmood Q., Zhang W., Sun W.-H. Chapter Two – Recent progress on the tridentate iron complex catalysts for ethylene oligo-/polymerization. *Advances in Organometallic Chemistry*. 2023;79:71–86. <https://doi.org/10.1016/bs.adomc.2022.12.001>
11. Cheredilin D.N., Sheloumov A.M., Senin A.A., Kozlova G.A., Afanas'ev V.V., Bepalova N.B. Catalytic Systems for Production of 1-Hexene by Selective Ethylene Trimerization. *Pet. Chem.* 2020;60(1):55–68. <https://doi.org/10.1134/S0965544120010041> [Original Russian Text: Cheredilin D.N., Sheloumov A.M., Senin A.A., Kozlova G.A., Afanas'ev V.V., Bepalova N.B. Catalytic Systems for Production of 1-Hexene by Selective Ethylene Trimerization. *Neftekhimiya*. 2020;60(1):61–75 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0028242120010049>].
12. Yakhvarov D.G., Ganushevich Yu.S., Sinyashin O.G. *Novyi nikel'organicheskii sigma-kompleks-prekatalizator oligomerizatsii etilena (Novel Organonickel Sigma-Complex Ethylene Oligomerization Precatalyst)*: RF Pat. 2400488. Publ. 27.09.2010 (in Russ.).
13. Cheredilin D.N., Sheloumov A.M., Senin A.A., Kozlova G.A., Afanas'ev V.V., Bepalova N.B. Catalytic Properties of Chromium Complexes Based on 1,2-Bis(diphenylphosphino)benzene in the Ethylene Oligomerization Reaction. *Pet. Chem.* 2019;59(Suppl. 1): S72–S87. <https://doi.org/10.1134/S0965544119130036> [Original Russian Text: Cheredilin D.N., Sheloumov A.M., Senin A.A., Kozlova G.A., Afanas'ev V.V., Bepalova N.B. Catalytic Properties of Chromium Complexes Based on 1,2-Bis(diphenylphosphino)benzene in the Ethylene Oligomerization Reaction. *Neftekhimiya*. 2019;59(8):918–936 (in Russ.). <https://doi.org/10.53392/00282421-2019-59-8-918>].
14. Rheingold A.L., Liable-Sands L.M., Trofimenko S. 4,5-Bis(diphenylthiophosphinoyl)-1,2,3-triazole, LT-S2: A new varidentate ligand containing diphenylthiophosphinoyl moieties. *Inorg. Chim. Acta*. 2002;330(1):38–43. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(01\)00706-X](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(01)00706-X)
15. Slutsky Smith E.A., Molev G., Botoshansky M., Gandelman M. Modifiable bidentate systems via N–C rearrangement in triazoles. *Chem. Commun.* 2011;47(1):319–321. <https://doi.org/10.1039/c0cc02033h>
16. Radhakrishna L., Kunchur H.S., Namdeo P.K., Butcher R.J., Balakrishna M.S. New 1,2,3-triazole based bis- and trisphosphine ligands: synthesis, transition metal chemistry and catalytic studies. *Dalton Trans.* 2020;49(11):3434–3449. <https://doi.org/10.1039/C9DT04302K>
17. Hassin A., Fridman N., Gandelman M. Bidentate Triazolate-Based Ligand System: Synthesis, Coordination Modes, and Cooperative Bond Activation. *Organometallics*. 2020;39(3):425–432. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.9b00775>
18. Zhao X., Ma X., Kong W., Zhan J. Switchable ethylene tri-/tetramerization with high catalytic performance: Subtle effect presented by P-alkyl substituent of PCCP ligands. *J. Catal.* 2022;415:95–101. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.09.030>
19. Alferov K.A., Belov G.P., Meng Y. Chromium catalysts for selective ethylene oligomerization to 1-hexene and 1-octene: Recent results. *Appl. Catal. A*. 2017;542:71–124. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.05.014>

Об авторах

Сенин Алексей Александрович, научный сотрудник лаборатории полимерных продуктов и полимерных присадок, ООО «Объединенный центр исследований и разработок» (ООО «РН ЦИР») (119333, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 55/1, стр. 2). E-mail: SeninAA@rdc.rosneft.ru. SPIN-код РИНЦ 1408-6980, <https://orcid.org/0000-0002-0015-6588>

Полянский Кирилл Борисович, к.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории полимерных продуктов и полимерных присадок, ООО «Объединенный центр исследований и разработок» (ООО «РН ЦИР») (119333, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 55/1, стр. 2). E-mail: PolyanskiyKB@rdc.rosneft.ru. SPIN-код РИНЦ 3667-1922, <https://orcid.org/0000-0002-1302-8868>

Шеломов Алексей Михайлович, к.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории полимерных продуктов и полимерных присадок, ООО «Объединенный центр исследований и разработок» (ООО «РН ЦИР») (119333, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 55/1, стр. 2). E-mail: SheloumovAM@rdc.rosneft.ru. <https://orcid.org/0000-0002-6930-3451>

Афанасьев Владимир Владимирович, к.х.н., заместитель заведующего лабораторией полимерных продуктов и полимерных присадок, ООО «Объединенный центр исследований и разработок» (ООО «РН ЦИР») (119333, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 55/1, стр. 2). E-mail: AfanasievVV@rdc.rosneft.ru. <https://orcid.org/0000-0001-8388-104X>

Юмашева Татьяна Модестовна, к.х.н., заведующий лабораторией полимерных продуктов и полимерных присадок, ООО «Объединенный центр исследований и разработок» (ООО «РН ЦИР») (119333, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 55/1, стр. 2). E-mail: YumashevaTM@rdc.rosneft.ru. <https://orcid.org/0009-0002-4625-1895>

Рудяк Константин Борисович, д.т.н., генеральный директор ООО «Объединенный центр исследований и разработок» (ООО «РН ЦИР») (119333, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 55/1, стр. 2). E-mail: RudyakKB@rdc.rosneft.ru.

Воробьев Степан Владимирович, к.х.н., доцент кафедры органической химии и химии нефти, ФГАОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина» (119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 65, корп. 1). E-mail: vorobyev.o@gubkin.ru. Scopus Author ID 57204359493, ResearcherID O-8748-2016, SPIN-код РИНЦ 6838-77915, <https://orcid.org/0000-0001-6042-6394>

About the authors

Aleksey A. Senin, Researcher, Laboratory of Polymer Products and Polymer Additives, United Research and Development Center (55/1-2, Leninskii pr., Moscow, 119333, Russia). E-mail: SeninAA@rdc.rosneft.ru. RSCI SPIN-code 1408-6980, <https://orcid.org/0000-0002-0015-6588>

Kirill B. Polyanskii, Cand. Sci. (Chem.), Leading Researcher, Laboratory of Polymer Products and Polymer Additives, United Research and Development Center (55/1-2, Leninskii pr., Moscow, 119333, Russia). E-mail: PolyanskiyKB@rdc.rosneft.ru. RSCI SPIN-code 3667-1922, <https://orcid.org/0000-0002-1302-8868>

Aleksey M. Sheloumov, Cand. Sci. (Chem.), Leading Researcher, Laboratory of Polymer Products and Polymer Additives, United Research and Development Center (55/1-2, Leninskii pr., Moscow, 119333, Russia). E-mail: SheloumovAM@rdc.rosneft.ru. <https://orcid.org/0000-0002-6930-3451>

Vladimir V. Afanasiev, Cand. Sci. (Chem.), Deputy Head, Laboratory of Polymer Products and Polymer Additives, United Research and Development Center (55/1-2, Leninskii pr., Moscow, 119333, Russia). E-mail: AfanasievVV@rdc.rosneft.ru. <https://orcid.org/0000-0001-8388-104X>

Tatiana M. Yumasheva, Cand. Sci. (Chem.), Head of the Laboratory of Polymer Products and Polymer Additives, United Research and Development Center (55/1-2, Leninskii pr., Moscow, 119333, Russia). E-mail: YumashevaTM@rdc.rosneft.ru. <https://orcid.org/0009-0002-4625-1895>

Konstantin B. Rudyak, Dr. Sci. (Eng.), General Director, United Research and Development Center (55/1-2, Leninskii pr., Moscow, 119333, Russia). E-mail: RudyakKB@rdc.rosneft.ru

Stepan V. Vorobyev, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Organic Chemistry and Petroleum Chemistry, National University of Oil and Gas “Gubkin University” (65-1, Leninskii pr., Moscow, 119991, Russia). E-mail: vorobyev.o@gubkin.ru. Scopus Author ID 57204359493, ResearcherID O-8748-2016, RSCI SPIN-code 6838-77915, <https://orcid.org/0000-0001-6042-6394>