

Электрохимические свойства *орто*-фосфинофенолов и их эфиров - лигандов процессов гомогенной олигомеризации и полимеризации этилена

© Фомина¹ Ольга Сергеевна, Синяшин¹ Олег Герольдович,
Хайнике³ Иохим и Яхваров^{1,2,*+} Дмитрий Григорьевич

¹ Отдел координационной химии и наноматериалов. Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, КазНЦ РАН. Ул. Ак. Арбузова, 8. г. Казань, 420088. Республика Татарстан. Россия.

Тел.: (843) 273-48-93. E-mail: fomina@iopc.ru

² Кафедра физической химии. Химический институт им. А.М. Бутлерова. КФУ. Ул. Кремлевская, 18. г. Казань, 420008. Республика Татарстан. Россия.

Тел.: (843) 233-73-46. E-mail: yakhvar@iopc.ru

³ Лаборатория неорганической химии. Институт биохимии университета г. Грайфсвальд. Ул. Феликс-Хаусдорф, 4. г. Грайфсвальд, 17487. Германия.

Тел.: +49-3834-864318. E-mail: heinicke@uni-greifswald.de

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: фосфорорганические лиганды, фосфинофенолы, электрохимия, циклическая вольтамперометрия, полимеризация.

Аннотация

Исследованы электрохимические свойства некоторых третичных *орто*-фосфинофенолов и их эфиров, являющихся высокоэффективными лигандами процессов гомогенной каталитической олигомеризации и полимеризации этилена, протекающей под действием комплексов никеля. Установлено, что исследованные соединения устойчивы к восстановлению в широком диапазоне потенциалов, что делает их удобными реагентами для генерирования активной формы никелевого катализатора по реакции окислительного присоединения к электрохимически генерируемым комплексам никеля(0).

Введение

Ранее показано, что каталитические системы на основе комплексов никеля и третичных *орто*-фосфинофенолов и их эфиров способны осуществлять конверсию этилена в линейные *альфа*-олефины [1-4]. Более того, данные системы позволяют легко варьировать молекулярно-массовое распределение образующихся полимерных продуктов и селективность процесса за счет возможного разнообразия заместителей при атоме фосфора или при использовании дополнительных сокатализаторов, представляющих собой фосфорорганические соединения.

Эти факторы делают данную систему удобной с точки зрения изучения механизма каталитических процессов и разработки теоретических основ управления каталитическими реакциями.

Экспериментально показано, что генерирование высокореакционноспособных комплексов никеля(0) в присутствии сложных эфиров третичных *орто*-фосфинофенолов приводит к образованию каталитически активной формы катализатора по реакции окислительного присоединения по сигма-связям О-Н или О-С молекул третичных *орто*-фосфинофенолов и их эфиров [5]. Однако, использование низкостабильного комплекса $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ (COD = циклооктадиен-1,5) накладывает ряд ограничений, связанных с использованием инертной атмосферы и специальных мер предосторожности при работе с этим реагентом.

Еще в 1840-х годах великий химик-органик Николай Николаевич Зинин изучал реакции окисления и восстановления органических веществ, однако в те времена провести восстановление было возможно лишь синтетическим путем. В настоящее время наука шагнула далеко вперед, позволяя осуществлять реакции окисления и восстановления с помощью методов

Полная исследовательская публикация Фомина О.С., Синяшин О.Г., Хайнике Иоахим и Яхваров Д.Г. электрохимии. Мы предположили, что генерирование активной формы катализатора по реакции комплекса никеля(0) с *орто*-фосфинофенолами возможно проводить электрохимически *in situ* при использовании в качестве исходных реагентов стабильные комплексы никеля(II).

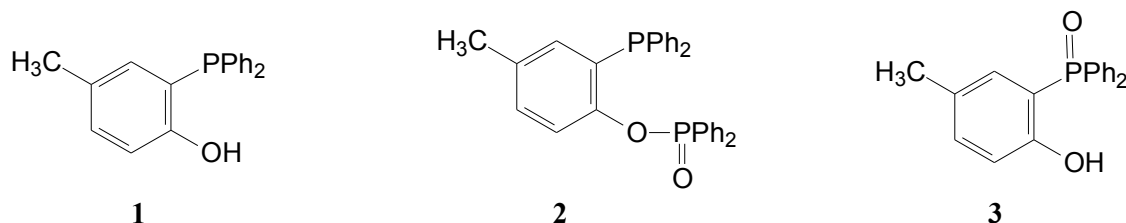
Однако в рассматриваемом процессе решающее влияние играет стабильность используемых лигандов (*орто*-фосфинофенолов и их эфиров) в электрохимических условиях. На настоящий момент в литературе отсутствуют сведения, описывающие электрохимические свойства данных фосфорорганических соединений.

Целью настоящей работы явилось изучение электрохимических свойств некоторых третичных *орто*-фосфинофенолов и их эфиров, которые в сочетании с комплексом $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ способны проявлять высокую каталитическую активность в процессах гомогенной олигомеризации и полимеризации этилена [5].

Экспериментальная часть

В исследованиях методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в качестве рабочего электрода использовали стационарный дисковый электрод из стеклоуглерода (СУ) с площадью рабочей поверхности 3.14 мм^2 . Вольтамперограммы (ЦВА-кривые) записывали при включении электрохимической ячейки по трехэлектродной схеме. Регистрацию ЦВА-кривых осуществляли в ДМФА на фоне $0.1 \text{ M } (\text{NBu}_4)\text{BF}_4$ при использовании потенциостата ПИ-50-1 при скорости линейной развертки потенциала 50 мВ/с . Программа развертки потенциала задавалась с помощью компьютера при использовании аналогово-цифрового преобразователя Е14-440. Электродом сравнения (ЭС) служила система $\text{Ag}/0.01 \text{ M } \text{AgNO}_3$ в ацетонитриле ($E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.20 \text{ В}$). В качестве вспомогательного электрода использовали Pt проволоку диаметром 1 мм . Измерения проводили в термостатируемой (20°C) ячейке в атмосфере азота. При проведении экспериментов концентрация субстрата составляла $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

ДМФА очищали трехкратной вакуумной перегонкой над гидридом кальция. Используемые в работе 2-дифенилфосфанил-4-метилфенол (**1**), 2-дифенилфосфанил-4-метилфенил дифенилфосфинат (**2**) и 2-дифенилфосфорил-4-метилфенол (**3**) были синтезированы в лаборатории неорганической химии Института биохимии Университета г.Грайфсвальд (Германия) [5].



Использованные в работе трифенилфосфин (**4**) и фенол (**5**) являются коммерчески доступными реагентами (Alfa Aesar) и были использованы без дополнительной очистки.

Результаты и их обсуждение

Для изучения возможности электрохимического генерирования активных никельорганических катализаторов олигомеризации и полимеризации этилена на основе фосфорорганических лигандов, при использовании метода циклической вольтамперометрии были исследованы электрохимические свойства производных *орто*-фосфинофенола **1-3** (таблица, рисунок).

Как видно из полученных данных, все исследованные соединения являются стабильными в катодной области потенциалов при сканировании потенциала рабочего электрода до -2.50 В (отн. Ag/AgNO_3 0.01 M в CH_3CN). Следует отметить, что при более катодных значениях потенциала рабочего электрода происходит восстановление используемого фонового электролита ($n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$, 0.1 M).

Такая электрохимическая стабильность *орто*-фосфинофенолов и их эфиров в катодной области потенциалов делает их удобными реагентами для проведения процесса электрохимического генерирования активных никельорганических катализаторов по реакции окислительного присоединения электрохимически генерируемых комплексов никеля(0) к рассматриваемым соединениям, так как целевой процесс протекает при потенциалах системы $\text{Ni(II)}/\text{Ni(0)}$ равном -1.65 В (отн. Ag/AgNO_3 0.01 M в CH_3CN) [6-9].

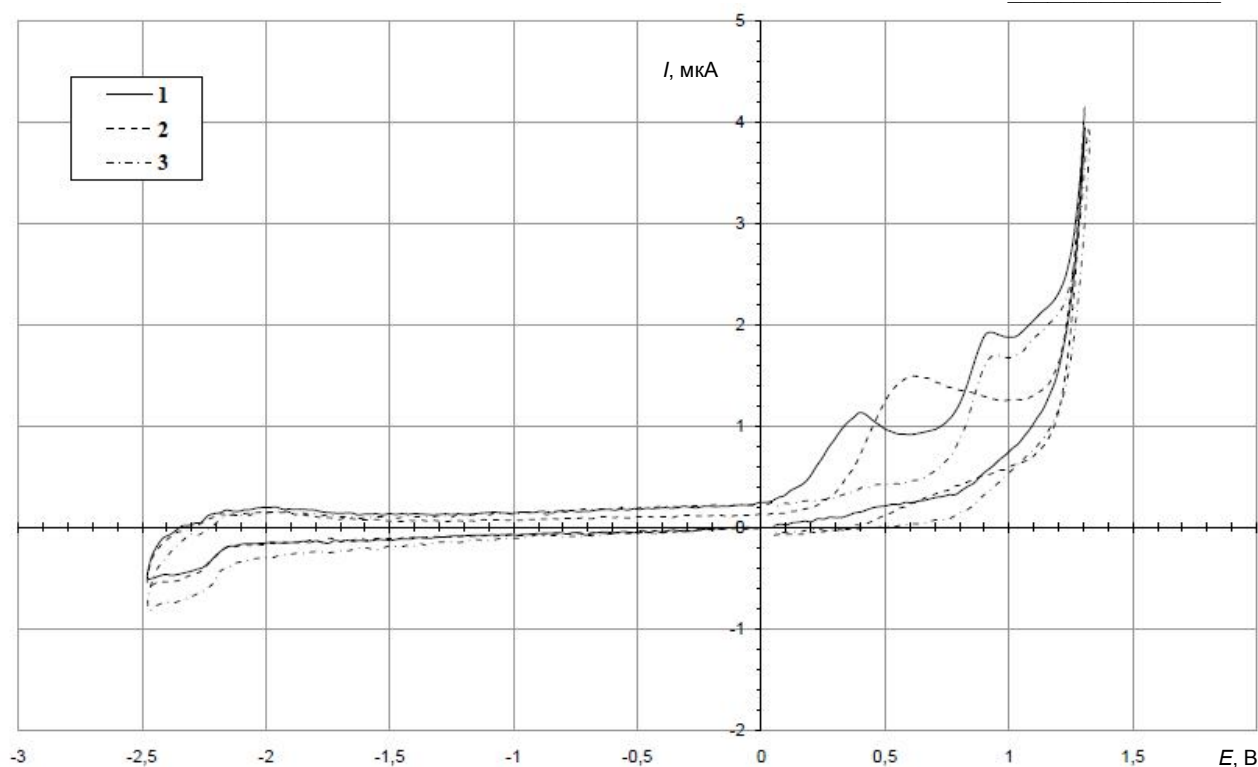


Рисунок. ЦВА соединений **1**, **2** и **3** в среде ДМФА в присутствии $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ (0.1M) (концентрация субстрата $5 \cdot 10^{-3}$ M, катод-СУ, $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$, 0.1M, ЭС – Ag/AgNO_3 0.01M в CH_3CN , $\nu = 50$ мВ/с)

Таблица. Потенциалы пиков и токи на ЦВА-кривых исследованных соединений (концентрация субстрата $5 \cdot 10^{-3}$ M, катод-СУ, $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$, 0.1M, ЭС – Ag/AgNO_3 0.01M в CH_3CN , $\nu = 50$ мВ/с)

Соединение	Структура	E_p^{red} , В (I_p^{red} , мкА)	E_p^{ox} , В (I_p^{ox} , мкА)	Примечание
2-дифенилфосфанил-4-метилфенол		-2.25 (0.2)	+0.40 (1.0) +0.92 (1.0)	необратимо
2-дифенилфосфанил-4-метилфенил дифенилфосфинат		-2.25 (0.2)	+0.67 (1.5)	необратимо
2-дифенилфосфорил-4-метилфенол		-2.25 (0.2)	+0.94 (1.5)	необратимо
трифенилфосфин		-	+0.83 (1.0)	необратимо
фенол		-	+1.05 (1.0)	необратимо

Однако, при сканировании потенциала рабочего электрода в анодную область, на ЦВА-кривой всех исследованных соединений присутствуют пики. Это обусловлено наличием в структуре данных соединений электрохимически активных в анодной области функциональных групп ($-\text{PPh}_2$ и $-\text{OH}$).

Интересно отметить, что одновременное присутствие в молекуле соединения **1** дифенилфосфинового и гидроксильного фрагментов приводит к возникновению двух пиков окисления

Полная исследовательская публикация Фомина О.С., Синяшин О.Г., Хайнике Иоахим и Яхваров Д.Г. $E_p^{\text{red}} = +0.40$ и $+0.92$ В (отн. Ag/AgNO_3 0.01М в CH_3CN) (таблица). В случае соединения **2** наблюдается только один пик с $E_p^{\text{red}} = +0.67$ В (отн. Ag/AgNO_3 0.01М в CH_3CN), соответствующий окислению *орто*-дифенилфосфинового фрагмента молекулы. Интересно отметить, что в случае использования соединения **3**, также удается зафиксировать только один пик окисления $E_p^{\text{red}} = +0.94$ В (отн. Ag/AgNO_3 0.01М в CH_3CN), который соответствует окислению гидроксильной группы данного *орто*-фосфинофенола, так как фосфорный центр в данной молекуле находится в окисленном состоянии.

Таким образом, можно заключить, что пики окисления, фиксируемые на ЦВА-кривой соединения **1** (рисунок) соответствуют последовательному окислению сначала фосфорного ($E_p^{\text{red}} = +0.40$ В отн. Ag/AgNO_3 0.01М в CH_3CN), а затем гидроксильного ($E_p^{\text{red}} = +0.92$ В отн. Ag/AgNO_3 0.01М в CH_3CN) фрагментов молекулы.

Для подтверждения предполагаемого механизма нами были использованы модельные соединения, содержащие отдельно дифенилфосфиновый (трифенилфосфин) и гидроксильный (фенол) фрагменты в ароматическом кольце. Установлено, что процесс анодного окисления фенола ($E_p^{\text{red}} = +1.05$ В отн. Ag/AgNO_3 0.01М в CH_3CN) протекает несколько труднее, чем окисление трифенилфосфина ($E_p^{\text{red}} = +0.83$ В отн. Ag/AgNO_3 0.01М в CH_3CN), что подтверждается имеющимися литературными данными [10-12].

Это дополнительно подтверждает предложенный механизм процесса анодного окисления исследованных фосфорорганических соединений.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования позволяют заключить, что высокая электрохимическая стабильность исследованных *орто*-фосфинофенолов и их эфиров в катодной области потенциалов позволяет проводить процесс электрохимического генерирования активных никельорганических катализаторов для процессов гомогенной олигомеризации и полимеризации этилена *in situ*, при совместном электрохимическом генерировании комплексов никеля(0) в присутствии данных фосфорорганических соединений. Однако низкая устойчивость данных соединений в анодной области требует использования либо электролизеров снабженных диафрагмой, для разделения анодного и катодного пространств, либо бездиафрагменных электролизеров с растворимыми металлическими анодами [13-16].

Выводы

1. Третичные *орто*-фосфинофенолы и их эфиры являются электрохимически стабильными в области катодных потенциалов до -2.50 В (отн. Ag/AgNO_3 0.01М в CH_3CN), что позволяет проводить электрохимическое генерирование активных катализаторов для процессов гомогенной олигомеризации и полимеризации этилена *in situ* по реакции окислительного присоединения электрохимически генерируемых комплексов никеля(0) к третичным *орто*-фосфинофенолам и их эфирам.
2. Процесс анодного окисления исследованных *орто*-фосфинофенолов и их эфиров протекает как необратимое окисление дифенилфосфинового и/или гидроксильного фрагментов молекулы, что требует использования диафрагменных электролизеров или электролизеров с растворимыми металлическими анодами.

Благодарности

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (гос.контракт № 16.552.11.7008) в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» и грантом РФФИ-АНТ № 12-03-97067-р_поволжье_а. О.С.Фомина благодарит за финансовую поддержку проведенных исследований администрацию Университета им. Е.М. Арндта г. Грайфсвальд (Германия).

Литература

- [1] J. Heinicke, M. Köhler, N. Peulecke, M. He, M.K. Kindermann, W. Keim, G. Fink. 2-phosphanylphenolate nickel catalysts for the polymerization of ethylene. *Chem. Eur. J.* **2003**. Vol.9. P.6093-6107.

- [2] J. Heinicke, M. He, A. Dal, H.F. Klein, O. Hetsche, W. Keim, U. Flörke, H.J. Haupt. Methyl(2-phosphanylphenolato[P,O])nickel(II) complexes - synthesis, structure, and activity as ethene oligomerization catalysts. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**. Vol.3. P.431–440.
- [3] G.A. Nesterov, V.A. Zakharov, G. Fink, W. Fenzl. Supported nickel catalysts for ethylene oligomerization. *J. Mol.Catal.* **1991**. Vol.69. No.1. P.129-136.
- [4] J. Heinicke, N. Peulecke, M.K. Kindermann, P.G. Jones. A novel access to phenylnickel-phosphinophenolate trimethylphosphine complexes as single component oligo- or polymerization catalysts. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**. Vol.631. No.1. P.67-73.
- [5] D.G. Yakhvarov, K.R. Basvani, M.K. Kindermann, A.B. Dobrynin, I.A. Litvinov, O.G. Sinyashin, P.G. Jones, J. Heinicke. O-acylated 2-phosphanylphenol derivatives - useful ligands in the nickel-catalyzed polymerization of ethylene. *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2009**. Vol.9. P.1234-1242.
- [6] Яхваров Д.Г., Трофимова Е.А., Ризванов И.Х., Фомина О.С., Синяшин О.Г. Электрохимический синтез и каталитическая активность никельорганических сигма-комплексов. *Электрохимия*. **2011**. Т.47. №10. С.1180-1190.
- [7] D.G. Yakhvarov, D.I. Tazeev, O.G. Sinyashin, G. Giambastiani, C. Bianchini, A.M. Segarra, P. Lonnecke, E. Hey-Hawkins. Electrochemical synthesis of the σ -aryl complex [NiBr(Mes)(bpy)] and its use as catalyst precursor for the oligomerization of ethylene (Mes = 2,4,6-trimethylphenyl, bpy = 2,20-bipyridine). *Polyhedron*. **2006**. Vol.25. No.7. P.1607-1612.
- [8] Яхваров Д.Г., Будникова Ю.Г., Синяшин О.Г. Никельорганические сигма-комплексы – ключевые интермедиаты электрокаталитических циклов. *Электрохимия*. **2003**. №11. С.1407-1416.
- [9] Яхваров Д.Г., Ганушевич Ю.С., Трофимова Е.А., Синяшин О.Г. Электрохимический способ получения никельорганических сигма-комплексов. Патент РФ № 2396375 (2010) С25В3/12. Опубликовано 10.08.2010, приоритет от 09.04.2009.
- [10] Корниенко Г.В., Чаенко Р.В., Максимов Н.Г., Корниенко В.Л., Варнин В.П. Электрохимическое окисление фенола на допированном бором алмазном электроде. *Электрохимия*. **2011**. Т.47. №2. С.240-245.
- [11] Харламова Т.А, Тедорадзе Г.А. Электрохимическое поведение фенолов. *Успехи химии*. **1987**. Вып.1. С.29-44.
- [12] G. Schiavon, S. Zecchin, G. Cogoni. Anodic oxidation of triphenylphosphine at a platinum electrode in acetonitrile medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. **1973**. Vol.48. No.3. P. 425-431.
- [13] J.Y. Nedelec, H. Ait-Haddou-Mouloud, J.C. Folest, J. Perichon. Electrochemical cross-coupling of alkyl halides in the presence of a sacrificial anode. *Journal of Organic Chemistry*. **1988**. Vol.53. P.4720.
- [14] C. Saboureaux, M. Troupel, J. Perichon. Organic electrosynthesis with a sacrificial anode. Chemical reductive degradation of the solvent N,N-dimethyl formamide. *Journal of Applied Electrochemistry*. **1990**. Vol.20. P.97-101.
- [15] J. Chaussard, J.C. Folest, J.Y. Nedelec, J. Perichon, S. Sibille, M. Troupel. Use of Sacrificial Anodes in Electrochemical Functionalization of Organic Halides. *Synthesis*. **1990**. P.369-381.
- [16] Яхваров Д.Г., Трофимова Е.А., Синяшин О.Г. Электролизёр для получения никельорганических сигма-комплексов. Патент РФ № 85903 (2009) С25В3/12. Опубликовано 20.08.2009, приоритет от 09.04.2009.