

На правах рукописи



ТАЗЕЕВ ДАМИР ИЛЬДАРОВИЧ

**ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ
БЕЛОГО ФОСФОРА В СОЕДИНЕНИЯ СО СВЯЗЯМИ P-C
В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ**

02.00.04 - Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

КАЗАНЬ - 2004

Работа выполнена в Институте органической и физической химии
им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра РАН.

Научный руководитель: доктор химических наук
Будникова Юлия Германовна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Левин Яков Абрамович
доктор химических наук, профессор
Латыпова Венера Зиннатовна

Ведущая организация: Московский государственный университет
им. М.В.Ломоносова

Защита состоится “28” сентября 2004 года в 14 часов на
заседании диссертационного совета Д 212.080.03 в Казанском
государственном технологическом университете по адресу: 420015
Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
Казанского государственного технологического университета

Автореферат разослан “30” июня 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Третьякова А.Я.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Активация связей фосфор-фосфор в молекуле P_4 и их функционализация под действием комплексов переходных металлов с недавних пор привлекает значительный интерес с точки зрения ее потенциальной применимости в промышленном синтезе фосфорорганических соединений (ФОС) Каталитическая функционализация белого фосфора переходными металлами остается сложной, но важной задачей, в частности, в связи с экологическими недостатками известных промышленных процессов. Существующая промышленная технология синтеза ФОС связана с выделением хлора и хлористого водорода в атмосферу, что приводит к серьезным экологическим проблемам и вызывает основные затраты.

Несмотря на множество фундаментальных работ, касающихся активации молекулы P_4 , катализируемой комплексами переходных металлов, функционализация этого фосфорного аллотропа привлекает все более пристальное внимание, а конструирование Р-С и Р-Н связей непосредственно из белого фосфора остается сложной проблемой. Накопленный до настоящего времени экспериментальный материал по синтезу фосфорорганических соединений из белого фосфора относится к жестким термическим условиям и сложным многокомпонентным системам, в которых трудно установить даже примерный механизм процессов.

Для селективного синтеза ФОС из белого фосфора необходимо понимание механизма активации молекулы на матрице комплекса переходного металла, путей ее реагирования с целью подавления нежелательных побочных процессов типа олигомеризации P_4 в $(P)_n$, образования малорастворимых форм полифосфидов и т.д. Знание механизма процесса, интермедиатов и направления влияния различных факторов на выход и природу продуктов превращения является необходимым условием создания научных основ реагирования белого фосфора, целенаправленного синтеза тех или иных ФОС на базе P_4 .

Одним из возможных решений этой проблемы может быть совместное использование металлокомплексного катализа и электрохимии, то есть активации с помощью электрохимического переноса электрона. Электрохимическая активация реакций с участием металлоорганических соединений во многих случаях весьма эффективна. Высокая селективность процессов достигается контролем потенциала электрода, необходимого для генерирования активной частицы, а регенерация катализатора позволяет с минимальными потерями получать целевые продукты. Поэтому активация

молекулы белого фосфора посредством введения ее в координационную сферу металла с последующим (или предшествующим) электрохимическим переносом электрона и трансформацией тетраэдра P_4 представляется одним из наиболее перспективных способов вовлечения этого промышленно важного субстрата в различные химические превращения.

Эти факторы определяют актуальность и важность задачи установления деталей механизма активации белого фосфора в координационной сфере переходных металлов, реагирования субстратов в условиях гомогенного электрохимического катализа, а также закономерностей этих процессов с целью развития новых методов синтеза ФОС из P_4 , расширения возможностей их приложения, а также прогнозирования реакционной способности катализаторов и субстратов в тех или иных условиях. Актуальность темы диссертации подтверждается также тем, что работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ ИОФХ КазНЦ РАН по теме «Создание научных основ электросинтеза фосфорорганических соединений из белого фосфора в условиях электрохимического катализа» (№ГР 01.20.0005792), а также при поддержке РФФИ (гранты N 01-03-33210 и 01-15-99353), ИНТАС 00-0018, Минпромнауки в рамках ФЦНТП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям науки и техники" по теме "Высокореакционные интермедиаты химических реакций".

Цель работы - установление закономерностей электрохимического восстановления ряда комплексов никеля с σ -донорными лигандами в присутствии белого фосфора; определение путей активации и трансформации молекулы P_4 и факторов, их определяющих (природы лиганда в комплексах никеля; роли растворимого анода), исследование причины влияния ионов цинка(II) на каталитическую активность комплексов никеля(II) с 2,2'-бипиридилом в электрокаталитических реакциях восстановления органических галогенидов; разработка методов получения ФОС из белого фосфора, а также фосфидов никеля в условиях электрохимического восстановления.

Научная новизна. В работе впервые проведено систематическое исследование закономерностей электрохимического восстановления ряда комплексов никеля с σ -донорными лигандами в присутствии элементарного фосфора. Показаны пути активации белого фосфора в координационной сфере комплексов никеля в зависимости от природы лигандов. Предложены механизмы раскрытия тетраэдра белого фосфора и трансформации интермедиатов в целевые продукты в условиях электрохимического катализа комплексами никеля.

Показана существенная роль ионов цинка(II), генерируемых при анодном окислении, в процессе электросинтеза третичных фосфинов из белого фосфора. Выявлены причины влияния ионов цинка(II) на каталитическую активность комплексов никеля(II) с 2,2'-бипиридилем в реакциях восстановления органических галогенидов. Предложена схема трансметаллирования с участием ионов цинка.

Впервые продемонстрирована возможность селективного синтеза триалкилфосфинов из P_4 .

Обнаружено, что восстановление белого фосфора под действием электрохимически генерированных комплексов Ni^0L приводит к ранее неописанным фосфидам никеля, включающим органический фрагмент.

Практическая значимость. Разработан одностадийный, экономичный и малоотходный, по сравнению с традиционными метод электросинтеза ФОС, имеющих широкое практическое применение - третичных алкил- и арилфосфинов. Обнаружена закономерность в поведении различных комплексов никеля по отношению к P_4 , в зависимости от их электрохимических характеристик, предложен электрохимический критерий для прогнозирования в определенных пределах каталитических свойств комплексов в отношении белого фосфора и их целенаправленного выбора без проведения трудоемких макроисследований.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались, и обсуждались на: II Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра КГУ "Материалы и технологии XXI века" (Казань, 2001), III Всероссийской конференции молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Саратов, 2001.), III Международной конференции молодых ученых, студентов, старшеклассников и творческой молодежи "Актуальные проблемы современной науки" (Самара, 2002), Международной конференции "New Approaches in Organometallic and Coordination Chemistry. Look from 21st Century" (Нижний Новгород, 2002), XX Международной конференции по металлоорганической химии (XX ICOMC) (Корфу, Греция, 2002), XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003), Международной конференции "Dalton Discussion 6, Organometallic Chemistry and Catalysis" (Йорк, Великобритания, 2003), итоговых конференциях ИОФХ им. А.Е.Арбузова КНЦ РАН (Казань, 2002, 2003, 2004).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи, 7 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов,

выводов и списка использованной литературы из 190 наименований. Материал изложен на 147 страницах машинописного текста, содержит 20 рисунков и 15 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Электрохимическое фенилирование и алкилирование белого фосфора

Ранее была показана принципиальная возможность получения соединений с Р-С связями из белого фосфора в условиях электрохимического восстановления в присутствии комплексов никеля и кобальта. Однако преимущественно (из арилгалогенидов) или исключительно (из алкилгалогенидов) получались соответствующие фосфиноксиды.

С целью определения факторов, благоприятствующих образованию третичных фосфинов, было проведено систематическое исследование процесса электрохимического восстановления белого фосфора в присутствии органических галогенидов в различных условиях.

Обнаружено, что электрохимическое восстановление суспензии белого фосфора и фенилгалогенида (PhI или PhBr) в ДМФА в катодном пространстве диафрагменного электролизера протекает неселективно и приводит к широкой гамме фосфорсодержащих соединений. В значительном количестве образуются также нереакционноспособные фосфорные олигомеры.

При проведении электролиза в аналогичных условиях, но в присутствии комплекса никеля $NiBr_2 \cdot bpy$, либо при совместном действии $NiBr_2 \cdot bpy$ и ионов цинка образуется только два продукта: трифенилфосфин и его оксид, то есть селективность электросинтеза возрастает, продукты содержат по три связи Р-С.

В результате проведенных в диафрагменном электролизере электросинтезов был получен и выделен трифенилфосфин с выходом менее 45%. Однако разделение электролизера создает дополнительные трудности в проведении процесса.

Электрохимическое восстановление органических галогенидов в ДМФА в присутствии эмульсии белого фосфора и комплекса $NiBr_2 \cdot bpy$ (либо ионов цинка) в бездиафрагменной электрохимической ячейке с анодом из цинка оказалось эффективным для получения третичных фосфинов (табл.1).

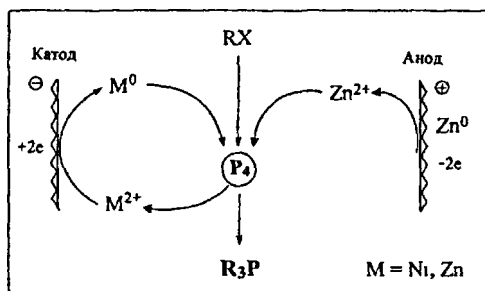
Электролиз раствора в присутствии $ZnBr_2$ и P_4 органических бромидов и хлоридов и не приводит к трансформации белого фосфора.

Таблица 1. Продукты электрохимической функционализации белого фосфора в бездиафраменной ячейке с использованием цинкового анода.

| R-X | Каталитическая система | Продукты | Выход по P, % |
|--------|---|---|---------------|
| PhI | NiBr ₂ bpy/ZnBr ₂ | Ph ₃ P Ph ₃ PO | 68 14 |
| | ZnBr ₂ | Ph ₃ P Ph ₃ PO | 77 12 |
| PhBr | NiBr ₂ bpy/ZnBr ₂ | Ph ₃ P Ph ₃ PO | 55 10 |
| | ZnBr ₂ | - | - |
| PhCl | NiBr ₂ bpy/ZnBr ₂ | Ph ₃ P Ph ₃ PO | 45 22 |
| n-BuBr | ZnBr ₂ | - | - |
| | NiBr ₂ bpy/ZnBr ₂ | Bu ₃ P Bu ₃ PO | 58 23 |
| n-HexI | ZnBr ₂ | Hex ₃ P Hex ₂ PH | 65 14 |

Эти факты говорят о важной роли обоих компонентов каталитической системы (NiBr₂bpy, ZnBr₂) в изучаемом процессе. Именно их совместное присутствие приводит к синергетическому эффекту и, как следствие, наиболее полной конверсии белого фосфора в желаемые продукты.

Предложена схема процессов, протекающих в этих условиях электролиза:



Таким образом, разработан эффективный метод электросинтеза третичных фосфинов из P₄.

2. Активация и трансформация белого фосфора под действием комплексов никеля.

Возможность выбора наиболее эффективных катализаторов для получения различных ФОС из элементарного фосфора в электрокаталитических условиях во многом зависит от глубины понимания протекающих процессов, наличия данных, позволяющих предсказать поведение той или иной каталитической системы.

С целью установления возможности и механизма активации белого фосфора в координационной сфере металлокомплексов никеля была проведена оценка изменения электрохимических параметров ряда комплексов при добавлении P_4 .

2.1. Вольтамперометрическое изучение электрохимического восстановления комплексов никеля(II) в отсутствие и в присутствии белого фосфора

Добавление белого фосфора к растворам выбранных металлокомплексов NiX_2L_n ($X=Br, Cl, BF_4$) ($L = 2,2'$ -бипиридил (*bpy*), 2,9-диметил-1,10-фенантролин (*phen*), 1,2-бис-дифенилфосфиноэтан (*dppe*), 1,1,1-трис(дифенилфосфинометил)этан (*triphos*), бис[метилен-ди(*n*-фенилен)]ди(3,7-дифенил-1,5-диаза-3,7-дифосфацикло-октан (n^2p^2)) приводит к изменениям в морфологии ЦВА исходных комплексов никеля, которые сводятся к смещению потенциалов восстановления либо в менее катодную область (рис.1), либо в более катодную, что свидетельствует об образовании в растворе новых комплексов, обладающих соответственно другими электрохимическими характеристиками.

Все изученные комплексы можно разделить на две группы, проявляющие сходное поведение в тех или иных растворителях в присутствии белого фосфора. В первую группу включим комплексы никеля NiX_2L_n с *bpy*, *dppe* ($n=1$) в DMF, MeCN, ацетоне; с *phen* ($n=1$), PPh_3 ($n=3$) в DMF, ацетоне ($X = Cl, Br, BF_4$). Во вторую - комплексы $NiX_2(triphos)$ в ацетоне, CH_3CN ; $NiX_2(n^2p^2)$ в DMF; $Ni(BF_4)_2phen$, $NiX_2(PPh_3)_3$ в CH_3CN ($X = BF_4, Br$).

Для первой группы комплексов наблюдаются следующие изменения морфологии ЦВА кривых при добавлении P_4 . При соотношении $[Ni]:P_4$ от 10:1 до 1:1, исходный пик восстановления (K_1) уменьшается, а при менее отрицательных потенциалах появляется необратимый пик восстановления (K_1'), который соответствует восстановлению нового комплекса, включающего P_4 как лиганд (рис.1, кривая 2). При соотношении $[Ni]:P_4=1:1$

исходный пик (K_1) исчезает, а новый (K_1') достигает своего максимума (рис. 1, кривая 3).

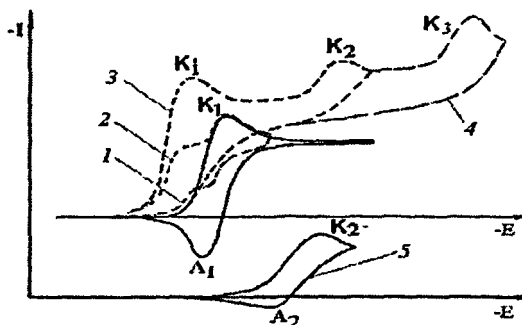
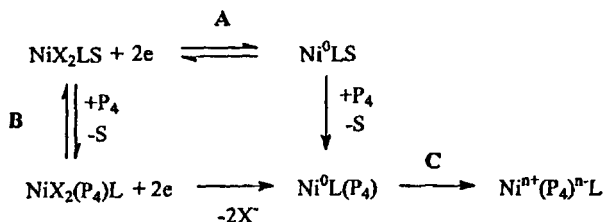


Рис.1. ЦВА 1-й группы комплексов никеля в отсутствие (1) и в присутствии белого фосфора (2) ($P_4:Ni = 1:2$), (3) ($P_4:Ni = 1:1$), (4) ($P_4:Ni = 2:1$)
5 - ЦВА раствора 3 после пропускания 2Ф электричества.

Можно предположить следующую схему наблюдаемых процессов для 1-й группы комплексов:



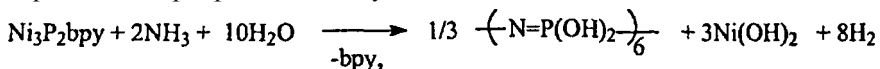
Уменьшение потенциала восстановления металлокомплекса происходит вследствие снижения НВМО за счет донорно-акцепторного взаимодействия в паре $NiL_nX_2 - P_4$, где незанятые d-орбитали фосфора способны принять на себя часть электронной плотности с металлокомплекса.

При добавлении P_4 процесс восстановления Ni(II) в Ni(0) приобретает необратимый характер, что можно объяснить быстрой последующей химической трансформацией фосфора (С) в координационной сфере комплекса Ni(0). На ЦВА появляется новый пик K_2 (рис.1, кривая 3), детектируемый при более отрицательных потенциалах по отношению к пику K_1 соответствующий, вероятно, восстановлению продукта реакции между Ni(0) и P_4 . Таким образом, молекула P_4 выступает и как лиганд, и как субстрат-реагент по отношению к Ni(0).

свойство позволяет отнести его к «ультратонкому материалу», что может быть использовано для создания на этой основе новых катализаторов.

Поскольку соединения Ni_3P_2L до сих пор были неизвестны, была изучена их реакционная способность. Обнаружено, что полученные фосфиды никеля более реакционноспособны, чем известные. Так, они растворяются в соляной кислоте (2M), при стоянии на воздухе в течении месяца разлагаются до гидроксида никеля и фосфорной кислоты. При нагревании до $150^\circ C$ происходит разложение Ni_3P_2L . Эта температура намного ниже известных температур разложения для описанных фосфидов никеля. С органическим галогенидами (алкил-, арилгалогениды) реакция не протекает даже при нагревании до $100^\circ C$ в течение нескольких суток.

Было исследовано взаимодействие полученных фосфидов никеля с аммиаком. Показано, что фосфид никеля реагирует с водным аммиаком с образованием фосфазена по следующей схеме:



Для $-(N=P(OH)_2)_6^-$: выход 0.18 г (86%), $T_{пл} = 148-152^\circ C$. ИК (табл. KBr), cm^{-1} : 1067 (P-O), 1456, 1404 (P=N), 2832-3200 (P(OH)₂). Найдено (%): N, 17.59; P, 39.27; Вычислено для $[NP(OH)_2]_6$ (%): N, 17.72; P, 39.24; ЯМР ³¹P, δ, м.д.: +3; Масс. М/з (отн. интенсивность): 474 (M⁺, 100), 440 (15), 389 (18).

2.3. Трансформация молекулы P_4 в координационной сфере комплексов никеля(II) без электрохимического восстановления

Комплексы никеля из второй выделенной нами группы, такие как $Ni(BF_4)_2(triphos)$, $NiBr_2(triphos)$ в ацетоне и CH_3CN , $NiBr_2(n^2p^2)$ и $Ni(BF_4)_2(n^2p^2)$ в DMF, $Ni(BF_4)_2phen$ и $NiX_2(PPh_3)_3$ (X = BF_4 , Br) в MeCN проявляют другие свойства по отношению к белому фосфору. Трансформация P_4 в координационной сфере этих комплексов протекает легко в отсутствии электрохимического воздействия.

Обнаружено, что процесс взаимодействия P_4 с $Ni(II)L$ протекает с восстановлением Ni(II) в Ni(I) и окислением фосфора в координационной сфере. Контроль за реакцией осуществлялся методом спектроскопии и циклической вольтамперометрии, позволяющей наблюдать изменение редокс-свойств комплексов никеля.

При добавлении белого фосфора к раствору комплекса происходит постепенное исчезновение пика, соответствующего восстановлению исходного комплекса $Ni(II)L$ и появление нового пика при более катодных

потенциалах (рис. 2, кривые 2, 3). Наблюдаемые изменения формы ЦВА кривых происходят в результате изменения степени окисления никеля при окислении белого фосфора под действием комплекса Ni(II). Это сопровождается появлением более катодных пиков, соответствующих восстановлению Ni(I).

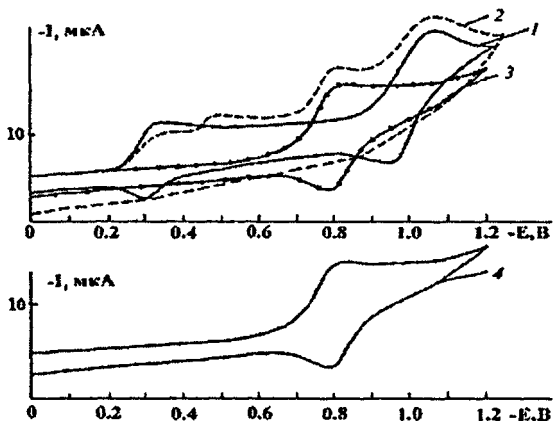
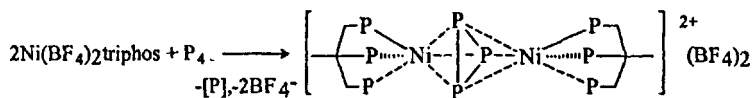


Рис.2. ЦВА в ацетоне: 1 - $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2\text{triphos}$, $5 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹; 2 - то же + P_4 (1:1), 3-то же + P_4 (1:3); 4- $[\text{Ni}_2\text{P}_3(\text{triphos})_2](\text{BF}_4)_2$, $5 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ ($\text{Ag}/0.01$ AgNO_3 , 10^{-1} М Bu_4NBF_4)

При этом белый фосфор трансформируется в координационной сфере комплекса никеля в цикло- P_3 лиганд по реакции:



ЦВА раствора этого соединения в ацетоне представлена на рисунке 2 (кривая 4) и полностью соответствует вольтамперометрической кривой, полученной при добавлении P_4 к исходному комплексу никеля (рис.2, кривая 3).

ЭПР спектр твердого цикло- P_3 комплекса никеля характеризуется изотропным симметричным сигналом, что говорит о симметрии парамагнитной молекулы $[\text{Ni}^+(\delta\text{-P}_3)\text{Ni}^+]_2$, $g=2.125$.

Аналогичная картина наблюдается и в случае других комплексов никеля из второй, выделенной нами группы, однако взаимодействие $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2\text{phen}$, $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2(\text{PPh}_3)_3$ и $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_3$ в MeCN с белым фосфором приводит к малоустойчивым, плохо растворимым и неидентифицированным продуктам.

2.4. Возможности прогнозирования реакционной способности комплексов никеля по отношению к белому фосфору

На основе сочетания методов циклической вольтамперометрии и ЯМР ^{31}P спектроскопии обнаружена зависимость между активностью комплексов Ni в реакциях активации и функционализации белого фосфора и их редокс-свойствами.

Свободная молекула белого фосфора поляризуется достаточно тяжело - электрохимическая щель, или разность между потенциалами восстановления и окисления ее значительна и составляет 3.79 В в MeCN и 3.30 В в DMF.

При комплексообразовании происходит резкое уменьшение ΔG , и, следовательно, увеличение поляризуемости P_4 . В координационной сфере никеля лиганд P_4 восстанавливается и окисляется значительно легче, то есть его реакционная способность возрастает. Обнаружена удовлетворительная корреляция между смещением потенциала восстановления комплекса никеля при добавлении белого фосфора $\Delta E = E_{\text{Red}}^{[\text{NiL-P}_4]} - E_{\text{Red}}^{[\text{NiL}]}$ и потенциалом восстановления исходного комплекса (или соли) никеля $E_{\text{Red}}^{[\text{NiL}]}$ (рис.3). То есть, чем катоднее потенциал восстановления исходного комплекса никеля $E_{\text{Red}}^{[\text{NiL}]}$, тем больше величина смещения потенциала в присутствии белого фосфора ΔE .

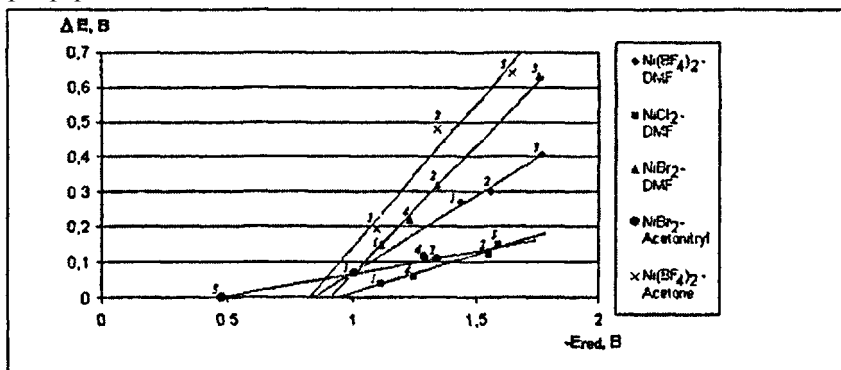


Рис.3. Смещение потенциала восстановления $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}$ при добавлении белого фосфора $\Delta E = E_{\text{Red}}^{[\text{NiL-P}_4]} - E_{\text{Red}}^{[\text{NiL}]}$ в зависимости от потенциала восстановления исходного комплекса никеля $E_{\text{Red}}^{[\text{NiL}]}$. (/ - phen, 2 - bpy, 3 - PPh_3 , 4 - dppe)

Эта закономерность, свидетельствует об определяющей роли белого фосфора как лиганда, поскольку его присутствие нивелирует различие в редокс-свойствах исходных комплексов NiX_2L_n .

Значение E_{red} при $\Delta E = 0$ близко в большинстве случаев к $-0.8 \div -0.9$ В. Интересно, что потенциал восстановления комплексов никеля(II), участвующих в трансформации молекулы. P_4 без электровосстановления (вторая группа комплексов), находится ниже той области потенциалов, в которой сходятся прямые зависимости ΔE от $E_{red}^{Ni^{II}}$ (рис.3) при их экстраполяции к значению $\Delta E = 0$. Следовательно, эта область потенциалов является граничной, и при менее отрицательных величинах $E_p^{Ni^{II}}$ белый фосфор может трансформироваться в координационной сфере металла без участия электричества, то есть самопроизвольно окисляться в цикло- P_3 -лиганды, восстанавливая Ni^{II} в Ni^I .

Предложенный метод прогнозирования реакционной способности комплексов никеля по отношению к белому фосфору можно распространить и на комплексы с другими переходными металлами, что открывает новые возможности для поиска эффективных катализаторов процессов образования фосфорорганических соединений непосредственно из белого фосфора.

3. Механизм действия каталитической системы, включающей ионы цинка и никеля

Одной из задач настоящего исследования является выяснение причин синергизма различных ионов металлов в электролите и механизма их действия, исследование причин влияния ионов цинка(II) на кинетику и пути превращения органических галогенидов в условиях гомогенного электрохимического катализа системой Ni/bpy, выяснение механизма реакции трансметаллирования и ее роли в функционализации белого фосфора.

Для изучения механизма трансметаллирования было проведено вольтамперометрическое исследование процесса восстановления комплексов Ni(II)bpy в различных условиях. Электрохимическое восстановление комплексов никеля (II) с bpy приводит к образованию комплексов Ni^0bpy . При добавлении некоторых органических галогенидов (i-AmI, i-PrI, 2-BrPy) форма кривой ЦВА заметно меняется (рис.4), и по приросту тока восстановления комплексов Ni(II)bpy в присутствии субстратов можно судить о кинетических закономерностях процесса регенерации комплекса.

Однако в присутствии некоторых других органических галогенидов (PhI, PhBr, 2-BrTol) высота пика восстановления комплекса никеля не изменяется, то есть регенерации комплекса Ni(II)bpy не происходит. Зависимость отношения каталитического тока к диффузионному I_{cat}/I_D от концентрации RX имеет вид параллельной оси абсцисс прямой в случае,

например, PhI (рис.5, *прямая 1*) и кривой с насыщением при использовании 2-BrPy и i-Aml (рис.5, *кривые 2, 3*). Последнее свидетельствует о быстрой регенерации катализатора при потенциале его восстановления в присутствии 2-BrPy и i-Aml.

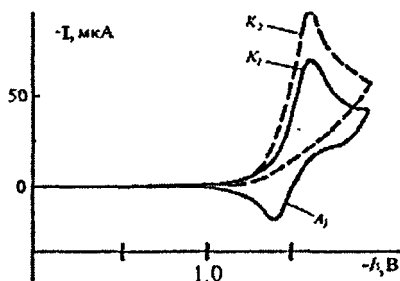


Рис.4. Вольтамперограмма NiCl_2bpy (10^{-2}M) в отсутствие (K_1 , A_1) и в присутствии $i\text{-Aml}$ (10^{-2}M) (K_2).

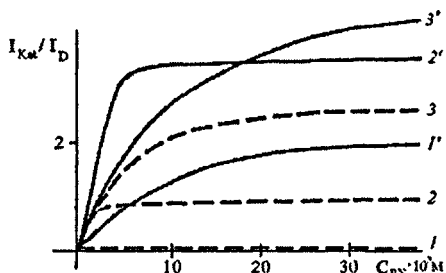


Рис.5. Зависимость $I_{\text{кат}}/I_D$ при восстановлении NiCl_2bpy (10^{-2}M) от концентрации RX в отсутствие ($1-3$) и в присутствии ($1'-3'$) ZnCl_2 (10^{-2}m):
 1 - PhI, 2 - 2-BrPy, 3 - $i\text{-Aml}$.

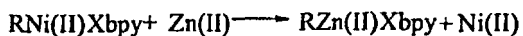
Для рассмотренных реакций дегалогенирования эффективные константы скорости $k_{\text{эф}}$ регенерации катализатора Ni(II)bpy в отсутствие и в присутствии Zn(II) приведены в таблице 2.

Табл.2. Эффективные константы скорости регенерации катализатора Ni(II)bpy (10^{-2}M) в отсутствие и в присутствии ZnCl_2 (10^{-2}M).

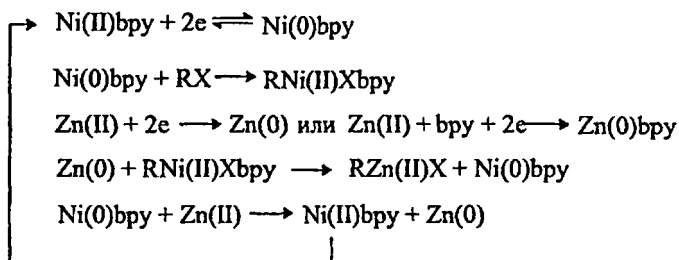
| RX | C_{RX}, M | Каталитическая система | |
|----------------|---------------------------|---|------------------------------------|
| | | Ni(II)bpy | $\text{Ni(II)bpy} + \text{Zn(II)}$ |
| | | $k_{\text{эф}} \cdot 10^2, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ | |
| PhI | $5 \cdot 10^{-3}$ | 0 | 2.8 |
| | $1 \cdot 10^{-2}$ | 0 | 1.8 |
| | $2 \cdot 10^{-2}$ | 0 | 1.2 |
| $i\text{-Aml}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ | 3.8 | 5.2 |
| | $1 \cdot 10^{-2}$ | 2.7 | 3.6 |
| | $2 \cdot 10^{-2}$ | 1.9 | 2.6 |
| 2-BrPy | $5 \cdot 10^{-3}$ | 3.4 | 10.8 |
| | $1 \cdot 10^{-2}$ | 2.3 | 9.1 |
| | $2 \cdot 10^{-2}$ | | 4.8 |

Обнаружено, что каталитический эффект $I_{кат}/I_D$ в присутствии ионов цинка заметно превышает величину, наблюдаемую в отсутствие $ZnCl_2$ (рис.5, кривые 1'-3'). Значения эффективных констант $k_{эф}$ для регенерации катализатора увеличиваются в присутствии ионов $Zn(II)$ (табл.2).

Наиболее вероятной причиной синергетического влияния добавок ионов цинка можно считать протекание обменных реакций, а именно замещение никеля в о-никельорганическом комплексе цинком(II), приводящее к цинкорганическому интермедиату, то есть трансметаллирование.



Методом циклической вольтамперометрии и препаративного электролиза установлено, что процесс протекает через следующую последовательность стадий:



Таким образом, обнаружен синергизм в действии ионов никеля и цинка, увеличение эффективных констант регенерации комплекса $Ni(II)bpy$ в присутствии ионов цинка и предложен механизм ключевой стадии трансметаллирования.

4. Электрохимический синтез алкилфосфиновых и алкилфосфоновых кислот из белого фосфора

С целью расширения диапазона синтезируемых из белого фосфора соединений со связями P-C рассмотрена возможность электросинтеза алкилфосфоновых и алкилфосфиновых кислот из белого фосфора.

Проведено сравнительное исследование процесса в отсутствие и в присутствии $NiBr_2 \cdot bpy$. Для того, чтобы организовать у фосфора одну связь P-C и другие P-O (и предотвратить образование трех P-C связей) в электролит добавлялась вода.

В результате проведенных электросинтезов были получены алкилфосфиновые (с выходом от 13% до 70 %) и алкилфосфоновые кислоты (21-50%). Обнаружено, что природа и выход продукта зависит от присутствия или отсутствия катализатора, а также природы галогена в RX.

Выводы

1. Методом препаративного электролиза показано, что электрохимическое восстановление белого фосфора в присутствии органических галогенидов в условиях металлокомплексного катализа соединениями никеля и/или цинка приводит образованию соединений со связями фосфор-углерод, а именно соответствующих третичных фосфинов и алкилфосфиновых (алкилфосфоновых) кислот.
2. С помощью совокупности методов ЦВА, ЯМР ^{31}P , ЭПР обнаружена зависимость между способностью комплексов никеля(II) к активации и функционализации белого фосфора и их редокс-свойствами.
3. Предложен электрохимический критерий, позволяющий разделить комплексы никеля с σ -донорными лигандами на две группы по характеру их взаимодействия с белым фосфором: координации P_4 с сохранением целостности молекулы фосфора или окисления P_4 в координационной сфере комплекса никеля с трансформацией тетраэдра P_4 , что в определенных пределах позволяет прогнозировать каталитические свойства комплексов.
4. Методами электрохимии (ЦВА, препаративный электролиз) выявлены причины влияния ионов цинка(II) на каталитическую активность комплексов никеля(II) с 2,2'-бипиридилом в реакциях электрохимического восстановления органических галогенидов. Обнаружен синергизм в действии ионов никеля и цинка, который выражается в увеличении эффективных констант регенерации комплекса Ni(II) в присутствии ионов цинка.
5. На основании результатов вольтамперометрических исследований установлено, что важную роль в процессе трансформации белого фосфора играет стадия трансметаллирования, которая включает окислительное присоединение органического галогенида к комплексу Ni^0bpy , замещение никеля в образующемся комплексе цинком(O), генерируемым на катоде, с образованием цинкорганического соединения.
6. Обнаружено, что совместное электрохимическое восстановление белого фосфора и комплексов никеля приводит к образованию

неизвестных ранее фосфидов никеля. Показана их относительная большая реакционная способность по сравнению с известными фосфидами никеля.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Ю.Г.Будникова, Д.И.Тазеев, Д.Г.Яхваров Электрокаталитические реакции с участием системы Ni/Zn/2,2'-бипиридил // Известия Академии наук, Серия химическая. -2002. - №2. - С.256-261.
2. Д.Г.Яхваров, Э.Г.Самиева, Д.И.Тазеев, Ю.Г.Будникова Реакционная способность координационно насыщенных и ненасыщенных по 2,2'-бипиридилу комплексов никеля в реакциях электрохимического восстановления органических галогенидов // Известия Академии наук, Серия химическая. - 2002. - №5. - С.734-741.
3. Д.Г.Яхваров, Ю.Г.Будникова, Д.И.Тазеев, О.Г.Синяшин Влияние природы растворимого анода на механизм процесса электрохимического арилирования и алкилирования белого фосфора // Известия Академии наук, Серия химическая. - 2002. - №11. - С.1903-1909.
4. Д.И.Тазеев, Э.Г.Самиева, Д.Г.Яхваров Электрохимическая активация элементного фосфора в координационной сфере комплексов никеля с 2,2'-бипиридилем // II Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра КГУ "Материалы и технологии XXI века", Казань, 2001, С.90.
5. Д.И.Тазеев, Д.Г. Яхваров, Ю.Г.Будникова, А.Г.Кафиятуллина, Э.Г.Самиева, О.Г.Синяшин Электрохимически индуцированная металлокомплексная активация элементного фосфора // III Российская конференция молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии" Саратов, Сентябрь, 2001, С.266.
6. Yu.G.Budnikova, D.G.Yakhvarov, D.I.Tazeev, E.G.Samieva, O.G.Sinyashin. Phosphinidnes and phosphorus cycles as intermediates of elcctrocatalytic arylation of white phosphorus // XX-th International conference on organometallic chemistry, Corfu-Greece, July, 2002, Book of abstracts, P.92.
7. Д.И.Тазеев Электрохимическая активация белого фосфора комплексами никеля // 3-я Международная конференция молодых ученых, студентов, старшеклассников и творческой молодежи "Актуальные проблемы современной науки" Самара, сентябрь, 2002, 4.4-6, С.80.
8. Yu.N.Budnikova, D.G.Yakhvarov, D.I.Tazeev, E.G.Samieva, O.G.Sinyashin Phosphinidnes and phosphorus cycles as intermediates of electrocatalytic arylation of white phosphorus // New Approaches in Organometallic and

Coordination Chemistry. Look from 21st Century, Nizhny Novgorod, Russia, June, 2002, P. 15.

9. Ю.Г.Будникова, Д.И.Тазеев, Э.Г.Самиева, А.Г.Кафиятуллина, Т.В.Грязнова, Д.Г.Яхваров, Р.Р.Абдреимова, И.Я.Огурцов, О.Г.Синяшин, Н.Sitzmann Интермедиаты в реакциях электрокаталитической функционализации белого фосфора // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Казань, сентябрь, 2003, С.157.
10. Yu.N.Budnikova, D.I.Tazeev, A.G.Kafiatullina, D.G.Yakhvarov, V.I.Morozov, O.G.Sinyashin Activation of white phosphorus in coordination sphere of nickel complexes with σ -donor ligands // Dalton Discussion 6, Organometallic Chemistry and Catalysis, York, Great Britain, September, 2003, P. 18.

Тираж 80 экз.

Заказ 204

Издательство Казанского государственного технологического
университета

Офсетная лаборатория Казанского государственного
технологического университета
420015, Казань, К.Маркса, 68

№ 13612