

Разработка новых методов электрохимического генерирования и активации высокоэффективных катализаторов олигомеризации этилена на основе 3d-металлов VIII группы и α -дифенилфосфиноглицинов*

О.С. Софьичева, Д.Г. Яхваров

Настоящее исследование направлено на разработку высокоэффективных и экологически безопасных методов получения новых катализаторов процессов олигомеризации и полимеризации этилена на основе 3d-металлов VIII группы (кобальта и никеля) и N-производных α -дифенилфосфиноглицинов при использовании методов органического и электрохимического синтеза. По реакции трехкомпонентной конденсации дифенилфосфина, первичного амина и моногидрата глиоксиловой кислоты синтезированы и охарактеризованы различными физико-химическими методами новые α -дифенилфосфиноглицины, исследованы их электрохимические свойства и реакционная способность в присутствии нейтральных и двухзарядных комплексов 3d-металлов VIII группы (кобальта и никеля). Методом квантово-химических расчетов обосновано влияние заместителя при аминогруппе в N-производных α -дифенилфосфиноглицинах на молекулярно-массовое распределение α -олефиновых продуктов процесса каталитической олигомеризации этилена и выявлено, что разница в активности систем L/Ni, где L – N-(арил) α -дифенилфосфиноглицин, обусловлена стерическими эффектами, влияющими на относительную термодинамическую стабильность различных конформаций катализатора, а также на термодинамические и кинетические параметры различных конкурирующих каталитических превращений. Полученные результаты могут послужить основой для будущего рационального проектирования новых каталитически активных систем с заданными свойствами.

Ключевые слова: α -дифенилфосфиноглицины, металлоорганические комплексы, катализаторы, никель, кобальт, гомогенный катализ, олигомеризация этилена, электрохимические методы.

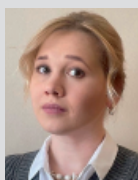
*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №19-29-08051).

Введение

На сегодняшний день показано, что электрохимические методы могут быть эффективно использованы для синтеза многих металлоорганических соединений, в том числе металлоорганических катализаторов гомогенного катализа, который обладает рядом существенных преимуществ по сравнению с гетерогенным, особенно, если речь идет о селективности и эффективности [1–3]. Яркими примерами подобных металлоорганических катализаторов служат комплексы никеля благодаря их высокой реакционной способности по отношению ко многим функцио-

нальным группам, и которые способны катализировать процессы образования связей C—C, C—P, C—Si и других [4–7]. Однако стоит обратить внимание на возрастающий интерес к таким металлам, как кобальт, обладающим высокой химической активностью и специфическими свойствами – каталитическими, магнитными, механическими, оптическими и электрическими [8–12], что позволяет использовать этот металл в различных областях промышленности [13–15].

Внимание нашего научного коллектива сосредоточено на поиске альтернативных путей генерирования активных форм металлоорганических комплексов переходных 3d-металлов, являющиеся ключевыми интермедиатами в различных процессах гомо- и кросс-сочетания с участием галогенидов, хлорфосфинов и некоторых других органических и элементоорганических соединений [16, 17], а также процессов каталитической олигомеризации и сополимеризации ненасыщенных соединений [18, 19]. В основу исследований легла разработка метода электрохимического генерирования активных форм



СОФЬИЧЕВА
Ольга Сергеевна
Институт органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова,
Казанский научный центр РАН

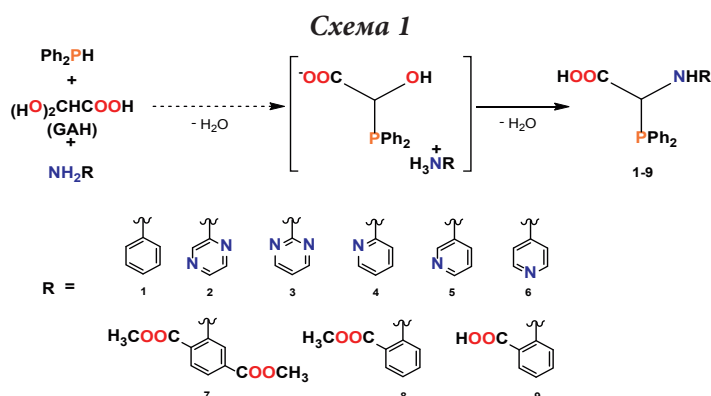


ЯХВАРОВ
Дмитрий Григорьевич
профессор РАН,
Институт органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова,
Казанский научный центр РАН

катализаторов для гомогенной олигомеризации этилена на основе производных α -дифенилфосфиноглицинов [20, 21], которые содержат в своей структуре РССО-хелатный фрагмент и, в отличие от аналогов [22–25], позволяют проводить тонкую настройку электрофильности металлического центра активной формы катализатора путем варьирования заместителя при атоме азота в лиганде, и тем самым смещать молекулярно-массовое распределение продуктов в сторону короткоцепочечных α -олефинов. Это является актуальной задачей в рамках ускоренного импортозамещения, а также с учетом того, что подобных функциональных систем в литературе не описано.

Результаты и обсуждение

Наиболее простым способом получения производных α -дифенилфосфиноглицинов является реакция трехкомпонентной конденсации дифенилфосфина, первичного амина и моногидрата глиоксиловой кислоты (схема 1), которая протекает «в одном реакторе» (one-pot) при комнатной температуре [18–26].



Легкая и удобная методика, разработанная нашим коллективом, позволила выделить и охарактеризовать новые α -дифенилфосфиноглицины 1–9.

Гомогенная олигомеризация этилена

Внимание нашего научного коллектива было обращено к изучению влияния заместителя при аминогруппе производных α -дифенилфосфиноглицинов [19], которые содержат в своей структуре тот же РССО-хелатный фрагмент, что и известные лиганды никельорганических катализаторов компании Shell, которые позволяют селективно получать отдельные фракции короткоцепочечных α -олефинов в результате гомогенной олигомеризации этилена [18, 19]. Данный интерес к α -дифенилфосфиноглицинам вызван возможностью проводить тонкую настройку электрофильности металлического центра активной формы никельорганического катализатора на их основе путем варьирования заместителя при атоме азота в лиганде и тем самым смещать молекулярно-массовое распределение продуктов в сторону короткоцепочечных α -олефинов. Чтобы обосновать влияние

N-заместителей на молекулярно-массовое распределение α -олефиновых продуктов, мы провели исследование возможных механизмов олигомеризации этилена, катализируемой системами L/Ni (L – α -фосфиноглицины), с помощью теории функционала плотности (DFT).

На первом этапе влияние электронных эффектов заместителей в бензольных кольцах при атомах азота и фосфора оценивалось путем вычисления естественных атомных зарядов, полученных из анализа естественной заполняемости на натуральных атомных орбиталях (NPA) для комплекса гидрида никеля (LPO) NiH, где LPO обозначает донорные атомы лигандов L на основе α -фосфиноглицинов). Атомы кислорода и водорода могут находиться либо в *транс*-, либо в *цис*-положении относительно друг друга, что приводит к двум изомерным формам гидридного комплекса никеля (*транс* и *цис* в дальнейшем). Обе изомерные формы могут находиться в различных конформациях, связанных с вращением вокруг связей C(H)—N и P—CAr. Предварительные расчеты показали, что у всех разновидностей *орто*-атом азота бензольного кольца находится в *транс*-положении по связи N—H, в то время как различные сложноэфирные заместители занимают другое *орто*-положение, которое оказалось более благоприятным из-за водородной связи, образованной между карбонильным кислородом и атомами водорода амина. В конформационном ряду, связанном с лигандом, *транс*-изомер термодинамически более стабилен, чем его *цис*-аналог. Рассчитанные заряды NPA на атомах азота, фосфора и никеля позволяют предположить, что влияние электронных эффектов N- и P-заместителей пренебрежимо мало [19].

Дальнейшее понимание влияния заместителей на результат каталитической олигомеризации было получено путем изучения возможных путей протекания реакции для двух эталонных каталитических си-

Таблица 1. Результаты каталитической олигомеризации этилена с использованием системы L/Ni

Лиганд	TON ²	Распределение олигомеров, % масс.				S(αC) ³ , %
		C ₄₋₁₀	C ₁₂₋₂₀	C ₂₂₋₃₀	C ₃₀₊ (полимер)	
1	2 950	н.н. ⁴	н.н. ⁴	н.н. ⁴	100.0	93
2	1 760	84.0	10.0	6.0	н.н. ⁴	96
3	461	70.0	16.0	1.0	13.0	97
4	822	89.0	9.0	0.0	1.02	94
5	1 960	68.1	1.9	н.н. ⁴	30.0	70
6	1 710	68.1	3.9	н.н. ⁴	28.0	72
7	6 140	2.0	н.н. ⁴	н.н. ⁴	98.0	98
8	1 320	3.1	7.1	9.0	80.8	97
9	1 580	12.7	21.7	19.7	45.9	96

¹ Условия реакции: количество лиганда/ $Ni(COD)_2$ =0.1/0.1 ммоль; растворитель – ТГФ (20 мл); начальное давление этилена 30–32 бар; время реакции 18–22 ч; температура термостата 80°C;

² TON – число оборотов, выраженное, как количество прореагировавшего этилена на моль катализатора (моль_{C_{2H₄}}·моль_{Ni}⁻¹);

³ S(αC) – селективность по линейным α -олефинам, рассчитанная как среднее значение для фракций C₁₀, C₁₂, C₁₄ и C₁₆;

⁴ н.н. – не найдено.

стем: N-(фенил)- α -дифенилфосфиноглицина **1**/ $Ni(COD)_2$ и N-(пиразин-2-ил)- α -дифенилфосфиноглицина **2**/ $Ni(COD)_2$ (где COD – циклооктадиен-1,5), демонстрирующих наиболее выраженную разницу в характеристиках продуктов гомогенной олигомеризации этилена с участием α -дифенилфосфиноглицинов в качестве лигандов (таблица 1).

Так, каталитическая система **1**/ $Ni(COD)_2$ приводит к образованию высокомолекулярных продуктов гомогенной олигомеризации этилена, а система **2**/ $Ni(COD)_2$ приводит к преимущественному образованию короткоцепочечных линейных α -олефинов, в основном бутена-1.

Согласно расчетам, каталитическое превращение этилена в олигомеры может протекать по различным конкурирующим механизмам: *путь 1* с образованием высокомолекулярных олигомеров и *путь 2*, ведущий к образованию бутена-1. Ключевое различие между путями заключается в превращении $(LPO)NiH(C_2H_4)$ в свой *цис*-изомер. *Путь 1* предполагает более низкий барьер активации и, следовательно, является кинетически контролируемым путем. Напротив, *путь 2* является термодинамически контролируемым путем, поскольку стадия

изомеризации имеет более высокий барьер активации, но дает термодинамически более стабильный промежуточный продукт. Согласно экспериментальным данным, олигомеризация этилена протекает по *пути 1* в случае каталитической системы **1**/ $Ni(COD)_2$ и по *пути 2*, если она катализируется системой **2**/ $Ni(COD)_2$. Результаты теоретических расчетов и экспериментальных данных согласуются с этими выводами. В случае катализатора на основе **2**/ $Ni(COD)_2$, конформация которого обеспечивает более удобную стерическую для каталитических превращений, соответствующие расчетные барьеры активации снижены до 15,2 (*путь 1*) и 17,1 (*путь 2*) ккал/моль, а разница между ними уменьшается на 27% в пользу термодинамически контролируемого пути. При низких температурах реакция может протекать только по кинетически контролируемому пути, ведущему к полимерным продуктам (рис. 1)

Для катализатора на основе **2**/ $Ni(COD)_2$ *путь 1* характеризуется более низкими активационными барьерами и более стабильными промежуточными продуктами по сравнению с катализатором на основе **1**/ $Ni(COD)_2$. Мы предположили, что подобное явление может быть связано с наличием замещенного гетероатома (азота) в *орто*-положении бензольного кольца заместителя при аминогруппе в α -дифенилфосфиноглицине **2**. Данный вывод подтверждается высокой каталитической активностью в реакциях гомогенной олигомеризации этилена каталитических систем на основе α -дифенилфосфиноглицинов **3** и **4** [26], ведущих к образованию короткоцепочечных α -олефинов аналогично каталитической системе на основе лиганда **2**. Стоит отметить, что N-гетероарилзамещенные α -дифенилфосфиноглицины **5** и **6**, в которых азот находился только в *мета*- или *пара*-положении [19], оказались менее селективными по отношению к короткоцепочечным олигомерам (суммарный выход короткоцепочечных фракций линейных α -олефинов C₄–C₁₀ составил 68%), что указывает на особую роль гетероатома азота в *ор*-

то-положении бензольного кольца заместителя при аминок-группе в α -дифенилфосфиноглицинах.

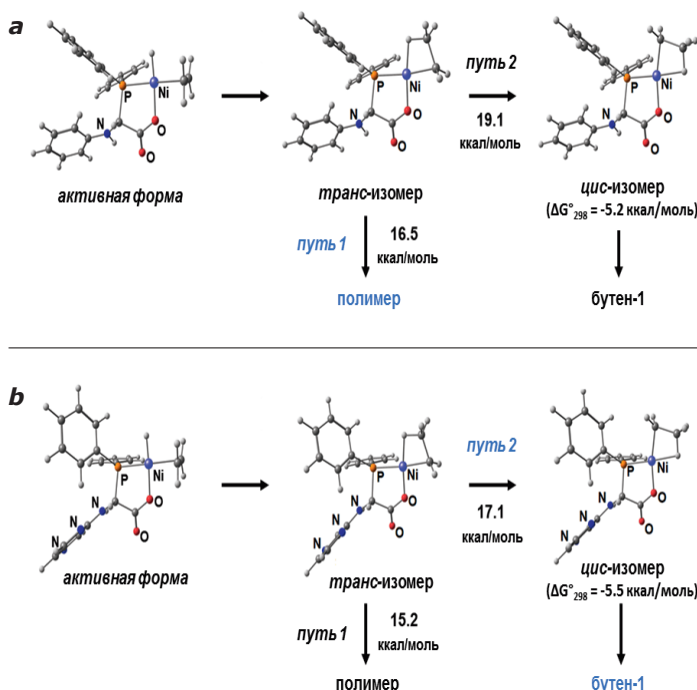


Рис. 1. Основные пути реакций для каталитических систем на основе лигандов 1 (а) и 2 (б).

Анализ продуктивности процесса гомогенной олигомеризации этилена с участием каталитических систем на основе лигандов 2–4, показал, что несмотря на значительно более высокую селективность системы $2/\text{Ni}(\text{COD})_2$ по отношению к фракциям линейных α -олефинов C_4 – C_{10} ,

система $4/\text{Ni}(\text{COD})_2$ обладает наибольшей активностью в процессах гомогенной олигомеризации этилена, демонстрируя максимальное значение фактического $\text{TOF}=411 \text{ ч}^{-1}$ в период основного снижения давления (в течение 1.2 ч с момента начала реакции) по сравнению с другими двумя системами ($2/\text{Ni}(\text{COD})_2$ и $3/\text{Ni}(\text{COD})_2$) в тех же условиях. Стоит отметить, что по этой же причине данная система имеет и более высокие показатели выхода бутенов ($1556 \text{ г}_{\text{олиг}}/\text{г}_{\text{Ni}}$) и гексенов ($1039 \text{ г}_{\text{олиг}}/\text{г}_{\text{Ni}}$), однако анализ распределения Шульца – Флори продуктов олигомеризации этилена [26], определенного на основании результатов хроматографического анализа, показывает, что самой эффективной в образовании бутеновой фракции остается каталитическая система $2/\text{Ni}(\text{COD})_2$.

Именно по этой причине для обеспечения селективности по бутену-1 и гексену-1 более 70% были проведены каталитические тесты по оптимизации процесса олигомеризации этилена на примере системы $2/\text{Ni}(\text{COD})_2$, путем варьирования температуры каталитической олигомеризации этилена (табл. 2).

Таблица 2. Результаты каталитических испытаний системы N -(пиразин-2-ил) α -дифенилфосфиноглицина $2/\text{Ni}(\text{COD})_2$ в процессе олигомеризации этилена при температурах 30–130 °C¹

№	T, °C	α^2	Распределение олигомеров, % масс.				$S(\sigma)^3$, %	TOF ⁴	TON ⁵	Выход бутенов, $\text{г}_{\text{олиг}}/\text{г}_{\text{Ni}}$	Выход гексенов, $\text{г}_{\text{олиг}}/\text{г}_{\text{Ni}}$	Скор. образ. бутена-1, $\text{г}_{\text{олиг}}/(\text{г}_{\text{Ni}} \cdot \text{ч})$	Скор. образ. гексена-1, $\text{г}_{\text{олиг}}/(\text{г}_{\text{Ni}} \cdot \text{ч})$
			C_4	C_6	C_8	C_{10+}							
1.	30	0.52	39.2	26.1	15.5	19.2	79	—	28	5.5	3.7	—	—
2.	55	0.66	16.9	16.8	14.9	51.4	85	48	717	57.8	57.5	3.3	3.3
3.	80	0.19	72.6	20.6	5.2	1.6	93	52	783	270.8	76.8	16.8	4.8
4.	105	0.20	71.4	21.2	5.6	1.8	90	509	763	259.9	77.2	168.1	47.3
5.	130	0.41	31.3	19.2	10.5	39.0	86	203	406	60.4	37.1	26.0	15.9

¹ Условия реакции: количество лиганда/ $\text{Ni}(\text{COD})_2=0.1/0.1$ ммоль; растворитель – ТГФ (20 мл); начальное давление этилена 30–32 атм.; время реакции 18–22 ч;

² α – постоянная Шульца – Флори;

³ $S(\sigma^=)$ – селективность по линейным α -олефинам, рассчитанная как среднее значение для фракций C_{10} , C_{12} , C_{14} и C_{16} ;

⁴ TOF – фактическая частота оборотов (с учетом времени снижения давления этилена);

⁵ TON – число оборотов, выраженное, как количество прореагировавшего этилена на моль катализатора ($\text{моль}_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot \text{моль}_{\text{Ni}}^{-1}$).

Из анализа активности системы $2/\text{Ni}(\text{COD})_2$ при различных температурах следует (рис. 2), что данная зависимость является экстремальной, а максимальные значения активности наблюдаются в интервале 55–105 °С.

Наименьшие значения TON в случае температуры 30 °С обусловлены тем, что данной температуры недостаточно для полной трансформации композиции $2/\text{Ni}(\text{COD})_2$ в металлгидридный комплекс, который, согласно литературным данным, является активной формой катализатора в процессах гомогенной олигомеризации этилена, а с увеличением температуры со 105 °С до 130 °С, вероятнее всего, происходит термическое разрушение активных металлгидридных центров.

Увеличение температуры от 55 °С до 80–105 °С сопровождается снижением показателя Шульца – Флори с 0.66 до 0.19–0.20 и, соответственно, увеличением селективности по бутенам (с 16.9% до 71.4–72.6%) и гексенам (с 16.8% до 20.6–21.2%) (рис. 3).

Необходимо отметить, что с увеличением температуры до 105–130 °С время снижения давления (то есть длительность процесса олигомеризации) резко сокращается, что обусловлено возрастанием активности катализатора. Вследствие этого фактическое значение частоты оборотов TOF_1 резко возрастает в 10 раз при переходе от 80 °С к 105 °С – с 52 до 509 $\text{моль}_{\text{C}_2\text{H}_4}/(\text{моль}_{\text{Ni}} \cdot \text{ч}^{-1})$. Это эквивалентно отражается на скорости образования бутена-1 и гексена-1, значение которых также возрастает с 16.8 до 168.1 $\text{г}_{\text{олиг}}/(\text{г}_{\text{Ni}} \cdot \text{ч})$ и с 4.6 до 47.3 $\text{г}_{\text{олиг}}/(\text{г}_{\text{Ni}} \cdot \text{ч})$ соответственно [26].

Исследование электрохимических свойств

Одной из основных задач настоящего исследования являлась разработка метода электрохимического генерирования активных форм катализаторов олигомеризации и полимеризации этилена на

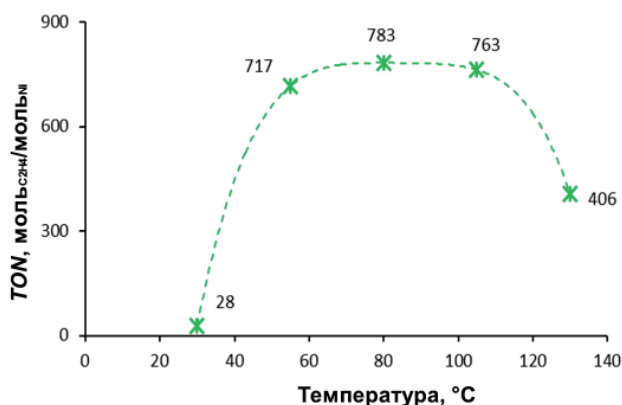


Рис. 2. Зависимость числа оборотов TON от температуры в процессе олигомеризации этилена на системе $2/\text{Ni}(\text{COD})_2$.

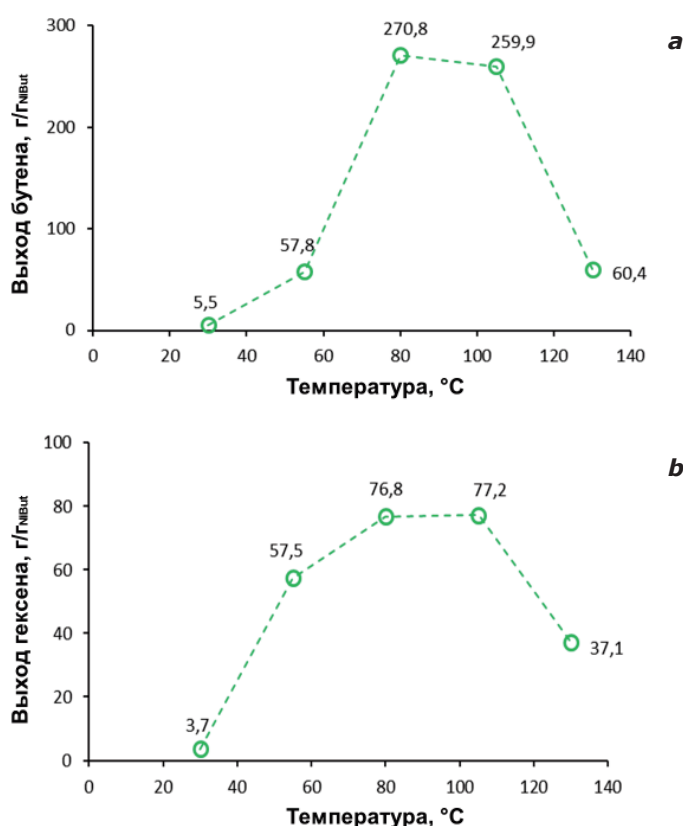


Рис. 3. Зависимость выхода бутенов (а) и гексенов (б) от температуры в процессе олигомеризации этилена на системе $2/\text{Ni}(\text{COD})_2$.

основе α -дифенилфосфиноглицинов по реакции окислительного присоединения к электрохимически восстановленным формам металла (0), и на первом этапе методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) нами были исследованы электрохимические свойства α -дифенилфосфиноглицина 2, а также α -дифенилфосфиноглицинов 7 и 8. Выбор в качестве объектов исследования данных производных в первую очередь обусловлен каталитической активностью никельорганических комплексов на их основе в процессах гомогенной олигомеризации этилена [19]. Их электрохимические свойства представлены в таблице 3.

Таблица 3. Потенциалы пиков (± 0.01 В)* на ЦВА-кривых α -фосфиноглицинов **2**, **7** и **8** (концентрация субстрата $5 \cdot 10^{-4}$ М, катод-СУ, n -В $_4$ NBF $_4$ 0.1 М, $v=50$ мВ/с)

№	Соединение	Катодные пики	$E_{\text{p}}^{\text{red}}$, В	Анодные пики	E_{p}^{ox} , В
1.	N-(пиразин-2-ил) дифенилфосфиноглицин 2	C $_1$	-1.90	A $_1$ A $_2$ A $_3$	-0.22 +0.93 +1.34
2.	N-(2,5-бис(метоксикарбонил)фенил) дифенилфосфиноглицин 7	C $_1$ C $_2$	-2.04 -2.26	A $_1$ A $_2$ A $_3$	+0.77 +1.18 -2.11
3.	N-(2-(метоксикарбонил)фенил) дифенилфосфиноглицин 8	C $_1$	-2.21	A $_1$ A $_2$ A $_3$	+0.82 +1.12 -2.14

* ЦВА записаны без IR-компенсации, потенциалы приведены относительно электрода сравнения Ag/AgNO $_3$ 0.01М в CH $_3$ CN ($E^\circ(\text{Fc}/\text{Fc}^+)=+0.20$ В).

Таким образом из *таблицы 3* следует, что **2** проявляет электрохимическую активность в катодной области потенциалов -1.90 В (отн. 0.01 М Ag/AgNO $_3$ в CH $_3$ CN) за счет наличия в структуре исследуемого α -дифенилфосфиноглицина пиразин-2-ил заместителя при аминогруппе, которому согласно литературным данным соответствуют волны в диапазоне от -1.8 до -2.0 В [27]. В свою очередь, соединения **7** и **8** содержат в структуре заместителя при атоме азота две и одну сложноэфирные группы соответственно, которым на ЦВА-кривых в катодной области, согласно литературным данным, соответствуют два и один квазиобратимых пика восстановления соответственно [28]. В анодной же области всех исследуемых α -дифенилфосфиноглицинов присутствуют пики окисления, связанные с наличием в структуре фосфиновой и гидроксильной групп, которые электрохимически активны в анодной области [21, 29]. Однако стоит отметить, что все α -дифенилфосфиноглицины остаются электрохимически стабильными при отрицательных значения потенциалов рабочего электрода до -1.65 В, который соответствует диапазону восстановления систем M(II)/M(0), что делает их удобными реагентами для электрохимического генерирования активных металлоорганических катализаторов путем окислительного присоединения наночастиц металла (0) либо нейтральных металлоорганических комплексов к исследуемым соединениям.

Следующим этапом являлось исследование возможности использования электрохимических методов для генерирования активных форм катализаторов процессов гомогенной олиго/полимеризации этилена путем изучения методом ЦВА электрохимических свойств и реакционной способности солей CoBr $_2$ и NiBr $_2$ а также комплекса [NiBr $_2$ (bpy) $_2$] по отношению к отобранным α -дифенилфосфиноглицинам. Электрохимические свойства кобальта (II) и никеля (II) в присутствии возрастающих количеств α -дифенилфосфиноглицинов представлены в *таблице 4*.

После анализа экспериментальных данных установлено, что в присутствии α -дифенилфосфиноглицинов на

ЦВА-кривой солей кобальта (II) и никеля (II) происходит небольшое раздвоение либо уширение первого пика восстановления C $_1$ и появление нового пика при более катодных потенциалах, с одновременным исчезновением пика реокисления металла (0) A $_1$ на поверхности рабочего электрода. Возникновение предпика C $_1$ является достаточно распространенным явлением для фосфорорганических лигандов, что связано с наличием эффекта обратного π -донирования d-электронов металла на координированный атом фосфора, что суммарно приводит к некоторому снижению электронной плотности на атоме металла, а отсутствие пика A $_1$ свидетельствует о предотвращении процесса электрохимического осаждения восстановленных металлических форм за счет образования новых комплексов 3d-металлов VIII группы.

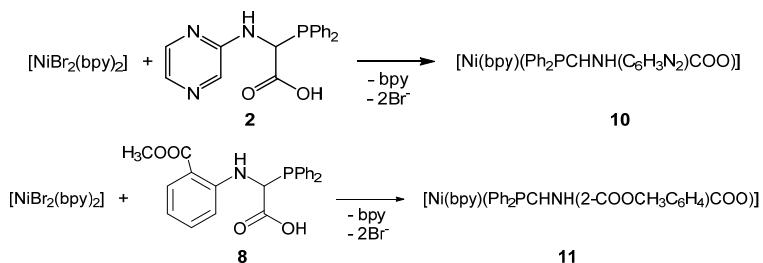
Таким образом, можно заключить, что α -дифенилфосфино- α -аминокислоты способны выступать в качестве лигандов по отношению как к окисленной M(II), так и восстановленной M(0) формам солей. Мониторинг методом ИЭР (ионизация электрораспылением) масс-спектрометрии электрохимических процессов, происходящих в растворе солей никеля в присутствии α -дифенилфосфиноглицинов в момент проведения ЦВА, подтверждает данное предположение.

Таблица 4. Электрохимические свойства солей кобальта (II) и никеля (II) в присутствии возрастающих количеств α -фосфино- α -аминокислот 2, 7 и 8 (концентрация субстрата $5 \cdot 10^{-3}$ M, катод-SU, n-Bu₄NBF₄, 0.1 M, $v=50$ мВ/с)

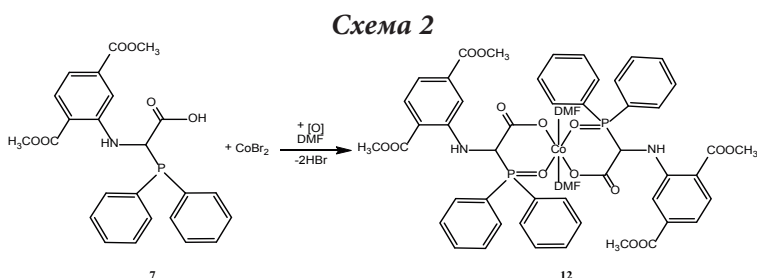
№	Соединение	Катодные пики	E_p^{red} , В	Анодные пики	E_p^{ox} , В	№	Соединение	Катодные пики	E_p^{red} , В	Анодные пики	E_p^{ox} , В	
1.	CoBr ₂	C ₁	-1.46	A ₁ A ₂ A ₃	-0.36 +0.61 +1.08	8.	NiBr ₂ /7	1:1	C ₁ C ₂ C ₃	A ₁ A ₂ A ₃	— -1.58 -1.80 -2.15	
2.	NiBr ₂	C ₁	-1.55	A ₁ A ₂ A ₃	-0.08 +0.40 +0.87			1:2	C ₁ C ₂ C ₃	A ₁ A ₂ A ₃	— -1.59 -1.81 -2.16	
3.	[NiBr ₂ (bpy) ₂]	C ₁ C ₂	-1.33 -2.06	A ₁ A ₂ A ₃ A ₄	-1.24 -1.97 +0.48 +0.90			1:3	C ₁ C ₂ C ₃	A ₁ A ₂ A ₃	— -1.59 -1.81 -2.16	
4.	CoBr ₂ /7	1:1	C ₁ C ₂ C ₃	-1.41 -1.87 —	A ₁ A ₂ A ₃	+0.67 +1.38	1:1	C ₁ C ₂ C ₃	A ₁ A ₂ A ₃	— -1.46 -2.21 -1.74 -2.31		
			C ₁ C ₂ C ₃	-1.42 -1.89 -2.10	A ₁ A ₂ A ₃	— +0.61 +1.08		1:2	C ₁ C ₂ C ₃	A ₁ A ₂ A ₃	-1.52 -2.25 -1.81 -2.32	
			C ₁ C ₂ C ₃	— -1.89 -2.19	A ₁ A ₂ A ₃	— +0.61 +1.08		1:3	C ₁ C ₂ C ₃	A ₁ A ₂ A ₃	-1.55 -2.27 -1.86 -2.32	
5.	NiBr ₂ /2	1:1	C ₁ C ₂ C ₃	— -1.41 -1.97	A ₁ A ₂ A ₃	— +0.72 —	10.	CoBr ₂ /8	1:1	C ₁ C ₂ C ₃	A ₁ A ₂ A ₃	— -1.54 -1.88 -2.30
			C ₁ C ₂ C ₃	— -1.40 -2.02	A ₁ A ₂ A ₃	— +0.88 —			1:3	C ₁ C ₂ C ₃	A ₁ A ₂ A ₃	— -1.89 -2.30
			C ₁ C ₂ C ₃	— -1.37 -2.06	A ₁ A ₂ A ₃	— +0.99 —			1:1	C ₁ C ₂ C ₃	A ₁ A ₂ A ₃	— -1.58 -2.15
6.	[NiBr ₂ (bpy) ₂]/2	1:1	C ₁ C ₂ C ₃	-1.55 -2.30 —	A ₁ A ₂ A ₃	-1.37 -2.18 +0.50 +1.05	11.	NiBr ₂ /8	1:2	C ₁ C ₂ C ₃	A ₁ A ₂ A ₃	— -1.59 -2.16
			C ₁ C ₂ C ₃	-1.52 -2.27 —	A ₁ A ₂ A ₃	-1.41 -2.14 +0.50 +1.05			1:3	C ₁ C ₂ C ₃	A ₁ A ₂ A ₃	— -1.59 -2.16
			C ₁ C ₂ C ₃	— -1.54 -1.78 -2.18	A ₁ A ₂ A ₃	— +0.71 +1.50			1:1	C ₁ C ₂ C ₃	A ₁ A ₂ A ₃	-1.48 -2.20 -1.65
7.	CoBr ₂ /7	1:1	C ₁ C ₂ C ₃	— -1.54 -1.78 -2.18	A ₁ A ₂ A ₃	— +0.71 +1.50	12.	[NiBr ₂ (bpy) ₂]/8	1:1	C ₁ C ₂ C ₃	A ₁ A ₂ A ₃	— -2.07 +0.45 —
			C ₁ C ₂ C ₃	— -1.70 -1.89 -2.30	A ₁ A ₂ A ₃	— +0.85 +1.78			1:3	C ₁ C ₂ C ₃	A ₁ A ₂ A ₃	-1.49 -2.21 -1.66
			C ₁ C ₂ C ₃	— -1.70 -1.89 -2.30	A ₁ A ₂ A ₃	— +0.85 +1.78			1:3	C ₁ C ₂ C ₃	A ₁ A ₂ A ₃	-2.07 +0.45 —

* ЦВА записаны без IR-компенсации, потенциалы приведены относительно электрода сравнения Ag/AgNO₃ 0.01M в CH₃CN ($E^{\circ}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.20$ В).

Так, на масс-спектре раствора комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})_2]$ после добавления эквивалентного количества лиганда **2** присутствует пик m/z 551.5, соответствующий комплексному катиону $[\text{Ni}(\text{bpy})(\text{Ph}_2\text{PCHNH}(\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2)\text{COO})]$ **10**, а при добавлении **8** на масс-спектре раствора зарегистрирован пик m/z 608.2, соответствующий протонированному комплексу $[\text{Ni}(\text{bpy})(\text{Ph}_2\text{PCHNH}(2\text{-COOCH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{COO})]$ **11**:



Для достижения поставленных задач был осуществлен синтез комплекса кобальта **12** на основе N-(2,5-бис(метоксикарбонил)фенил)- α -дифенилфосфорилглицината **7** (схема 2), выход которого составил 67%. Структура полученного комплекса подтверждена методом рентгеновской дифракции [30].



Согласно рентгенодифракционным данным, комплекс $[\text{Co}(\text{DPG})_2(\text{DMF})_2]$ **12** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1$. В элементарной ячейке наблюдали одну молекулу комплекса с двумя скоординированными к металлическому центру молекулами ДМФА и двумя молекулами N-(2,5-бис(метоксикарбонил)фенил) α -дифенилфосфорилглицината. Геометрия металлического центра в пространстве представлена в виде октаэдра (рис. 4).

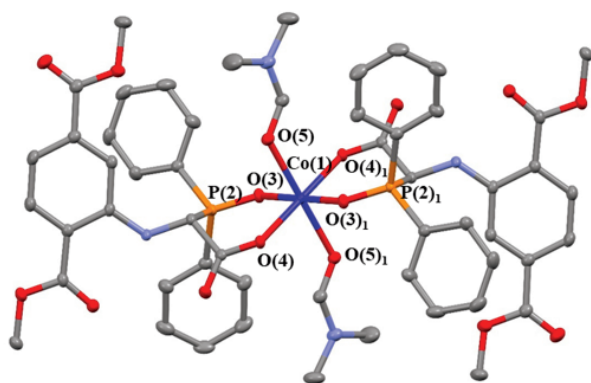


Рис. 4. Общий вид молекулы $[\text{Co}(\text{DPG})_2(\text{DMF})_2]$ **12** в кристалле (атомы водорода не показаны для ясности).

В связи с тем, что подобные бисхелатные комплексы могут выступать в роли наиболее вероятных интермедиатов процессов электрохимического генерирования металлоорганических комплексов на основе α -дифенилфосфиноглицинов, методом ЦВА были исследованы электрохимические свойства полученного комплекса.

На ЦВА-кривой комплекса $[\text{Co}(\text{DPG})_2(\text{DMF})_2]$ развертка потенциала рабочего электрода проводилась сначала в сторону катодных значений до потенциала -2.50 В (рис. 5).

В катодной области потенциалов в этом случае наблюдается необратимый пик восстановления C_1 , который соответствует электрохимическому двухэлектронному процессу восстановления $\text{Co}(\text{II})$ в $\text{Co}(0)$ с образованием металлического кобальта, имеющего пик реокисления при потенциалах пика A_1 , как и для описанного выше процесса электрохимического восстановления CoBr_2 . Более того, пики восстановления комплекса $[\text{Co}(\text{DPG})_2(\text{DMF})_2]$ были обнаружены и на ЦВА кривых раствора CoBr_2 в присутствии N-(2,5-бис(метоксикарбонил)фенил) α -дифенилфосфиноглицина, а его электрохимическое поведение аналогично электрохимическому поведению комплекса никеля на основе N-(пиразин-2-ил) α -мезитил(фенил) фосфорилгликолята в результате препаративного электролиза. Электрохимические характеристики комплекса **12** приведены в таблице 5.

Стоит отметить, что при сканировании ЦВА-кривой сначала в сторону анодных значений пик восстановления комплекса смещается в более отрицательную область потенциалов (C_2), что может свидетельствовать об образовании новых частиц в растворе в результате электроокислительных процессов (пики A_2 и A_3). Однако при достижении пика A_2 с последующим сканированием потенциала рабочего электрода в область катодных значений пик C_2 не

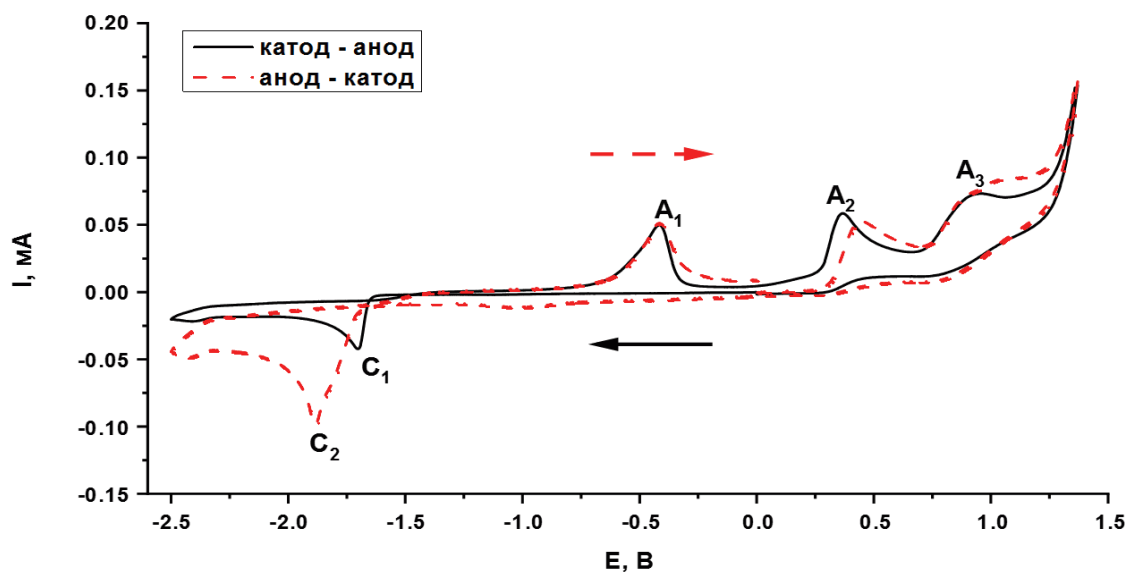


Рис. 5. ЦВА-кривые комплекса **12**. Развертка потенциала рабочего электрода от 0.00 В до -2.50 В, обратно до 1.40 В и далее до 0.00 В (сплошная линия); от 0.00 В до 1.40 В, далее до -2.50 В и обратно до 0.00 В (пунктир).

Таблица 5. Потенциалы пиков (± 0.01 В)* на ЦВА-кривых комплекса **12**, концентрация субстрата ($5 \cdot 10^{-3}$ М) в ДМФА в присутствии $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ ($1 \cdot 10^{-1}$ М) (стеклоуглеродный электрод, скорость развертки – 50 мВ/с)

Соединение	Катодные пики	E_p^{red} , В	Анодные пики	E_p^{ox} , В
12	C_1	-1.70	A_1	-0.40
	C_2	-1.88	A_2	+0.36
			A_3	+0.95

*ЦВА регистрировали без IR-компенсации. Все потенциалы относительно ЭС Ag/AgNO₃ $1 \cdot 10^{-2}$ М раствор в CH₃CN ($E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.20$ В).

наблюдается. Следовательно, для образования новой комплексной формы комплекса кобальта, восстанавливающейся при потенциале пика C_2 , необходимо предварительное более глубокое окисление исследуемого комплекса $[\text{Co}(\text{DPG})_2(\text{DMF})_2]$ при потенциалах пика A_3 .

Заключение

Разрабатываемые методы основаны на сочетании принципов координационной химии с методами электрохимического и классического органического синтеза и предназначены для получения высокоэффективных катализаторов гомогенной олигомеризации этилена на основе фосфорорганических производных природных α -аминокислот, селективных к отдельным фракциям низкомолекулярных линейных α -олефинов. На сегодняшний день эти методы не имеют аналогов.

Проведенный количественный анализ молекулярных структур и относительной термодинамической стабильности α -дифенилфосфиноглицинов, комплексов переходных металлов на их основе и интермедиатов каталитической гомогенной олигомеризации этилена с их участием несет в себе огромное фундаментальное значение. Ранее в мировой литературе процесс гомогенной олигомеризации этилена с участием никельорганических комплексов на основе фосфорорганических соединений объяснялся постулированным механизмом, не учитывающим кинетические и термодинамические факторы, влияющие на молекулярно-массовое распределение продуктов гомогенной олигомеризации этилена. Более того, найдены наиболее оптимальные условия селективного получения бутена-1, в котором заинтересована российская промышленность. Методом масс-спектрометрического анализа подтверждена возможность электрохимического генерирования новых металлоорганических комплексов 3d-металлов VIII-группы на основе новых α -дифенилфосфиноглицинов, подобраны наиболее оптимальные условия для их получения и получены первые примеры комплексов на кобальтовом и никелевом центре.

Таким образом, фундаментальные и практические знания, полученные при выполнении настоящего исследования, могут служить основой для будущего рационального проектирования новых каталитически активных систем с заданными свойствами.

Литература

1. Ю.Г. Будникова
Успехи химии, 2002, 71(2), 126.
DOI: 10.1070/RC2002v071n02ABEH000697.
2. G.P. Chiusoli, P.M. Maitlis
Metal-Catalysis in Industrial Organic Processes, UK, Cambridge,
R. Soc. Chem., 2006. 290 pp. DOI: 10.1039/9781847555328.
3. J.-Y. Nedelec, J. Perichon, M. Troupel
Top. Curr. Chem., 1997, 185, 141.
DOI: 10.1007/3-540-61454-0_72.
4. Z.N. Gafurov, I.F. Sakharov, A.A. Kagilev, A.O. Kantyukov,
K.R. Khayarov, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov
Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem., 2020, 195(9), 726.
DOI: 10.1080/10426507.2020.1756289.
5. G.E. Bektukhamedov, A.V. Sukhov, A.M. Kuchkaev,
D.G. Yakhvarov
Catalysts, 2020, 10(5), 498. DOI: 10.3390/catal10050498.
6. H. Olivier-Bourbigou, P.A. Breuil, L. Magna, T. Michel
Chem. Rev., 2020, 120(15), 7919.
DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00076.
7. L. Luconi, G. Tuci, Z. Gafurov, G. Mercuri, A. Kagilev,
C. Pettinari, V. Morozov, D. Yakhvarov, A. Rossin,
G. Giambastiani
Inorg. Chim. Acta, 2021, 517, 120182.
DOI: 10.1016/j.ica.2020.120182.
8. X. Huang, X. Xiao, W. Zhang, X. Fan, L. Zhang, C. Cheng, S. Li,
H. Ge, Q. Wang, L. Chen
Phys. Chem. Chem. Phys., 2017, 19, 4019.
DOI: 10.1039/C6CP07852D.
9. A. Kleibert, J. Passig, K.H. Meiwes-Broer, M. Getzlaff,
J. Bamsmann
J. Appl. Phys., 2007, 101, 114318. DOI:10.1063/1.2745330.
10. M.C. Wobbe, M.A. Zwijnenburg
Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, 17, 28892.
DOI: 10.1039/C5CP04851F.
11. S. Kumar, S. Jain, N. Verma
Appl. Nanosci., 2012, 2, 127.
DOI: 10.1007/s13204-011-0046-8.
12. E.M.M. Ibrahim, A.M. Abu-Dief, A. Elshafaie, A.M. Ahmed
Mater. Chem. Phys., 2017, 192, 41.
DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.01.054
13. A. Gual, C. Godard, S. Castillon, C. Claver
Dalton Trans., 2010, 39, 11499. DOI: 10.1039/C0DT00584C.
14. J.D. Scholten, B.C. Leal, J. Dupont
ACS Catal., 2011, 2, 184. DOI: 10.1021/cs200525e.
15. S. Willing, H. Lehmann, M. Volkman, C. Klinke
Nano-Struct. Nano-Objects, 2018, 14, 19.
DOI: 10.1126/sciadv.1603191.
16. A.A. Zagidullin, I.F. Sakharov, V.A. Miluykov, D.G. Yakhvarov
Molecules, 2021, 26(17), 5283.
DOI: 10.3390/molecules26175283.
17. Д.Г. Яхваров, Е.А. Трофимова, И.Х. Ризванов, О.С. Фомина,
О.Г. Синяшин
Электрохимия, 2011, 47(10), 1180.
DOI: 10.1134/S1023193511100247.
18. O.S. Soficheva, G.E. Bektukhamedov, A.B. Dobrynin,
J.W. Heinicke, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov
Mendeleev Commun., 2019, 29, 575.
DOI: 10.1016/j.mencom.2019.09.033.
19. A.A. Kagileva, A.A. Kagilev, A.O. Kantyukov, Z.N. Gafurov,
I.F. Sakharov, G.E. Bektukhamedov, K.R. Khayarov,
E.M. Zueva, O.S. Soficheva, D.G. Yakhvarov
New J. Chem., 2022, 46, 17303. DOI: 10.1039/D2NJ02578G.
20. О.С. Софичева, Ю.А. Кислицын, А.А. Нестерова,
А.Б. Добрынин, Д.Г. Яхваров
Электрохимия, 2020, 56(5), 456.
DOI: 10.31857/S0424857020050102.
21. О.С. Фомина, Ю.А. Кислицын, В.М. Бабаев, И.Х. Ризванов,
О.Г. Синяшин, И. Хайнике, Д.Г. Яхваров
Электрохимия, 2015, 51(11), 1206.
DOI: 10.1134/S102319351511004X.
22. N. Peulecke, D.G. Yakhvarov, J.W. Heinicke
Eur. J. Inorg. Chem., 2019, 1507. DOI: 10.1002/ejic.201801130.
23. O.S. Soficheva, A.A. Nesterova, A.B. Dobrynin, E.M. Zueva,
J.W. Heinicke, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov
Mendeleev Commun., 2020, 30, 516.
DOI: 10.1016/j.mencom.2020.07.038.
24. O.S. Fomina, J.W. Heinicke, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov
Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem., 2016, 191, 1478.
DOI: 10.1080/10426507.2016.1212046.
25. J.W. Heinicke, J. Lach, K.R. Basvani, M. Ghalib, O.S. Fomina,
D.G. Yakhvarov
Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem., 2019, 194(4-6), 279.
DOI: 10.1080/10426507.2018.1521408.
26. O.S. Soficheva, G.E. Bektukhamedov, D.G. Yakhvarov
Kinetics and Catalysis, 2024, 65(1), 8.
DOI: 10.1134/S0023158424010075.
27. H.E. Toma, C.J. Cunha, C. Cipriano
Inorg. Chim. Acta., 1988, 154(1), 63.
DOI: 10.1016/S0020-1693(00)85165-8.
28. S. Lauw, J. Lee, M. Tessensohn, W. Leong, R. Webster
J. Electroanal. Chem., 2017, 794, 103.
DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.04.012.
29. О.С. Фомина, О.Г. Синяшин, И. Хайнике, Д.Г. Яхваров
Бутлеровские сообщения, 2012, 32(10), 63.
(https://butlerov.com/files/reports/2012/vol32/10/63/63-67.pdf).
30. И.Ф. Сахапов, А.А. Казилев, А.О. Кантюков,
И.К. Михайлов, О.С. Софичева, Д.Р. Исламов,
З.Н. Гафуров, Д.Г. Яхваров
Журнал неорганической химии, 2023, 68(9), 1287.
DOI: 10.31857/S0044457X23601098.

English

The Development of New Methods of Electrochemical Generation and Activation of Highly Efficient Catalysts Based on Complexes of Group VIII 3d-Metals and α -Diphenylphosphinoglycines for the Oligomerization of Ethylene*

Olga S. Soficheva

Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan
Scientific Center, RAS
8 Akademik Arbuzov Str., Kazan, 420088, Russia
olga.soficheva@iopc.ru

Dmitry G. Yakhvarov

RAS Professor,
Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan
Scientific Center, RAS
8 Akademik Arbuzov Str., Kazan, 420088, Russia
yakhvar@yahoo.com

Abstract

This study is focused on the development of highly efficient and environmentally friendly methods for production of new catalysts based on complexes of group VIII 3d-metals (cobalt and nickel) bearing α -diphenylphosphinoglycines in the coordination sphere for the processes of homogeneous ethylene oligomerization and polymerization. Novel α -diphenylphosphinoglycines were synthesized by the three-component condensation reaction using diphenylphosphine, the primary amine, and glyoxylic acid monohydrate and characterized by various physicochemical methods. Their electrochemical properties and reactivity have been studied in the presence of neutral and doubly charged complexes of group VIII 3d metals (cobalt and nickel). Quantum-chemical calculations have been performed to rationalize the influence of the substituents at amino group in N-derivatives of α -diphenylphosphinoglycines on the molecular weight distribution of the formed α -olefin products. It was established that the difference in catalytic performance of L/Ni systems, where L – N-aryl-diphenylphosphinoglycines, is mainly due to the steric effects influencing the relative thermodynamic stability of various conformations of the catalyst as well as the thermodynamic and kinetic parameters of various competing catalytic transformations. The obtained results can serve as the basis for the future rational design of new catalytically active systems with desired properties.

Keywords: α -diphenylphosphinoglycines, organometallic complexes, catalysts, nickel, cobalt, homogeneous catalysis, ethylene oligomerization, electrochemical methods.

*The work was financially supported by RFBR (project 19-29-08051).

Images & Tables

Scheme 1

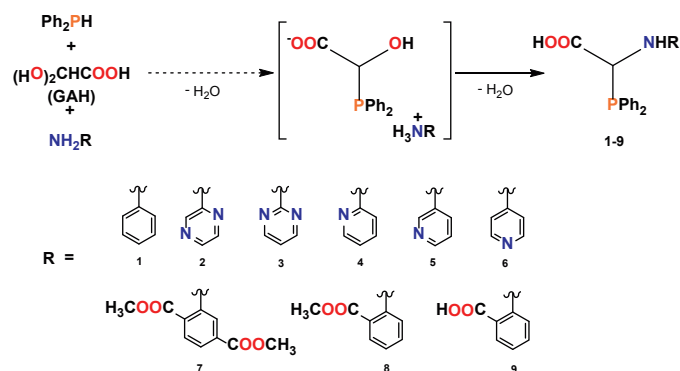


Table 1. Results of catalytic oligomerization of ethylene based on the L/Ni^I catalytic system

Ligand (L)	TON ²	Distribution of oligomers, wt%				S($\alpha C^=$) ³ , %
		C ₄₋₁₀	C ₁₂₋₂₀	C ₂₂₋₃₀	C ₃₀₊ (polymer)	
1	2 950	ND ⁴	ND ⁴	ND ⁴	100.0	93
2	1 760	84.0	10.0	6.0	ND ⁴	96
3	461	70.0	16.0	1.0	13.0	97
4	822	89.0	9.0	0.0	1.0	94
5	1 960	68.1	1.9	ND ⁴	30.0	70
6	1 710	68.1	3.9	ND ⁴	28.0	72
7	6 140	2.0	ND ⁴	ND ⁴	98.0	98
8	1 320	3.1	7.1	9.0	80.8	97
9	1 580	12.7	21.7	19.7	45.9	96

¹ Reaction conditions: amount of ligand/Ni(COD)₂=0.1/0.1 mmol; solvent – THF (20 ml); initial ethylene pressure 30–32 bar; reaction time 18–22 hours; thermostat temperature 80°C;

² TON – number of revolutions, expressed as the amount of reacted ethylene per mole of catalyst (mol_{C₂H₄}·mol_{Ni}⁻¹)

³ S($\alpha C^=$) – selectivity for linear α -olefins, calculated as the average value for fractions C₁₀, C₁₂, C₁₄ and C₁₆.

⁴ ND means not determined.

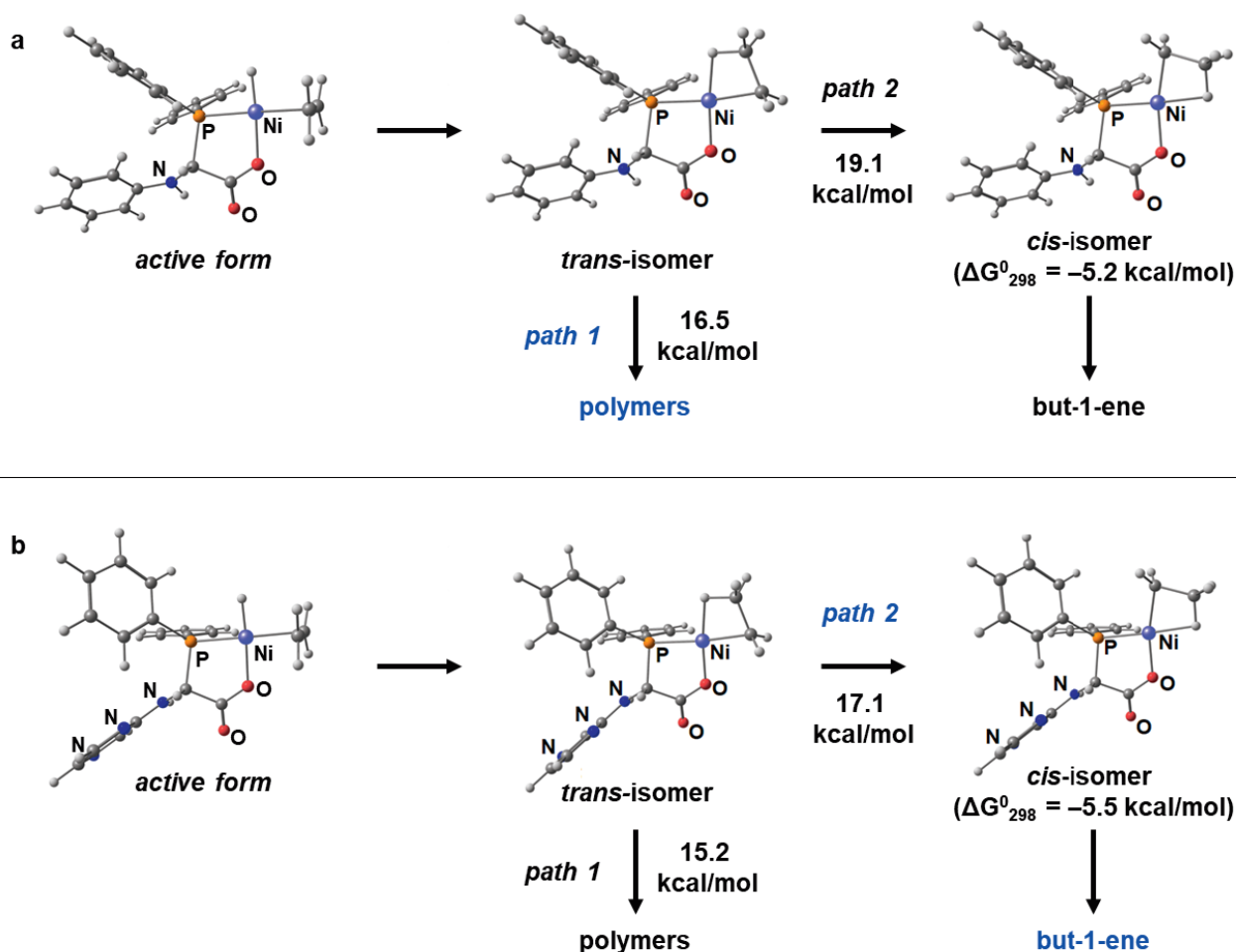


Fig. 1. Main reaction pathways for catalytic systems on the base of ligands 1 (a) and 2 (b).

Table 2. Results of catalytic tests of the *N*-(pyrazin-2-yl) α -diphenylphosphinoglycine 2/ $\text{Ni}(\text{COD})_2$ system in the process of ethylene oligomerization at temperatures of 30–130°C¹

Test number	T, °C	α^2	Distribution of oligomers, wt %				$S(\alpha^3)$, %	TOF ⁴	TON ⁵	Butene yield, $\text{g}_{\text{olig}}/\text{g}_{\text{Ni}}$	Hexene yield, $\text{g}_{\text{olig}}/\text{g}_{\text{Ni}}$	Butene-1 formation rate, $\text{g}_{\text{olig}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	Hexene-1 formation rate, $\text{g}_{\text{olig}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
			C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀₊							
1.	30	0.52	39.2	26.1	15.5	19.2	79	ND ⁶	28	5.5	3.7	-	-
2.	55	0.66	16.9	16.8	14.9	51.4	85	48	717	57.8	57.5	3.3	3.3
3.	80	0.19	72.6	20.6	5.2	1.6	93	52	783	270.8	76.8	16.8	4.8
4.	105	0.20	71.4	21.2	5.6	1.8	90	509	763	259.9	77.2	168.1	47.3
5.	130	0.41	31.3	19.2	10.5	39.0	86	203	406	60.4	37.1	26.0	15.9

¹ Reaction conditions: amount of ligand/ $\text{Ni}(\text{COD})_2$, 0.1/0.1 mmol; solvent, THF (20 mL); initial ethylene pressure, 30–32 atm; and reaction time, 18–22 h.

² α is the Schulz–Flory constant.

³ $S(\alpha^3)$ is the linear α -olefin selectivity calculated as the average value for C₁₀, C₁₂, C₁₄ and C₁₆ fractions.

⁴ TOF is the actual turnover frequency (taking into account the time of decrease in ethylene pressure).

⁵ TON is the turnover number expressed in terms of the amount of reacted ethylene per mole of catalyst ($\text{mol}_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot \text{mol}_{\text{Ni}}^{-1}$).

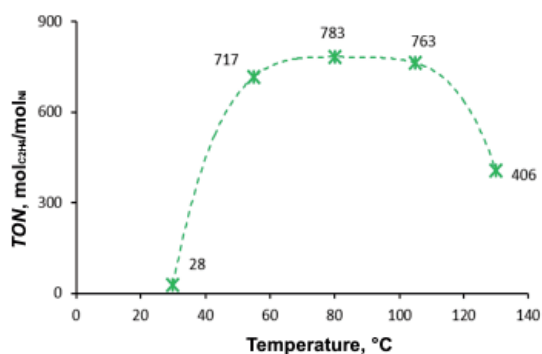


Fig. 2. Temperature dependence of TON during ethylene oligomerization in the presence of the $2/\text{Ni}(\text{COD})_2$ system.

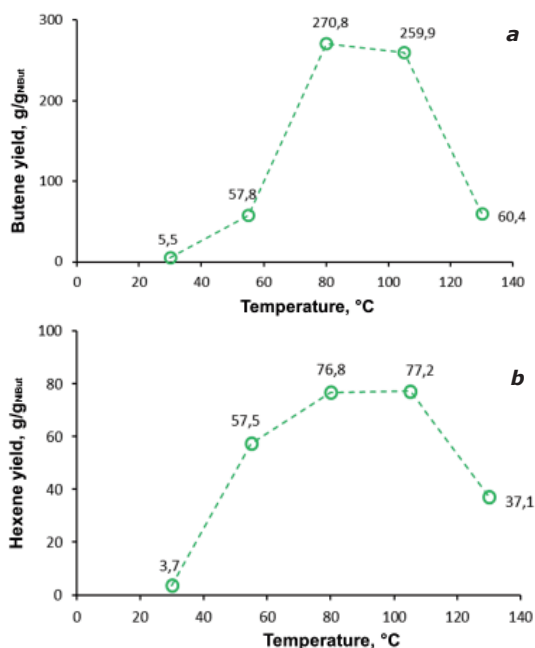


Fig. 3. Temperature dependence of the yield of (a) butenes and (b) hexenes in ethylene oligomerization in the presence of the $2/\text{Ni}(\text{COD})_2$ system.

Table 3. Peak potentials (± 0.01 V)* on the CV curves of α -phosphinoglycines **2**, **7** and **8** (substrate concentration $5 \cdot 10^{-4}$ M, cathode-SU, $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$, 0.1 M, $v=50$ mV/s)

No	Compound	Cathode peaks	E_p^{red} , V	Anode peaks	E_p^{ox} , V
1.	<i>N</i> -(pyrazin-2-yl) diphenylphosphinoglycine 2	C ₁	−1.90	A ₁ A ₂ A ₃	−0.22 +0.93 +1.34
2.	<i>N</i> -(2,5-bis(methoxycarbonyl)phenyl) diphenylphosphinoglycine 7	C ₁ C ₂	−2.04 −2.26	A ₁ A ₂ A ₃	+0.77 +1.18 −2.11
3.	<i>N</i> -(2-(methoxycarbonyl)phenyl) diphenylphosphinoglycine 8	C ₁	−2.21	A ₁ A ₂ A ₃	+0.82 +1.12 −2.14

*CVs were recorded without IR compensation, potentials are given relative to the reference electrode Ag/AgNO₃ 0.01M in CH₃CN ($E^\circ(\text{Fc}/\text{Fc}^+)=+0.20$ V).

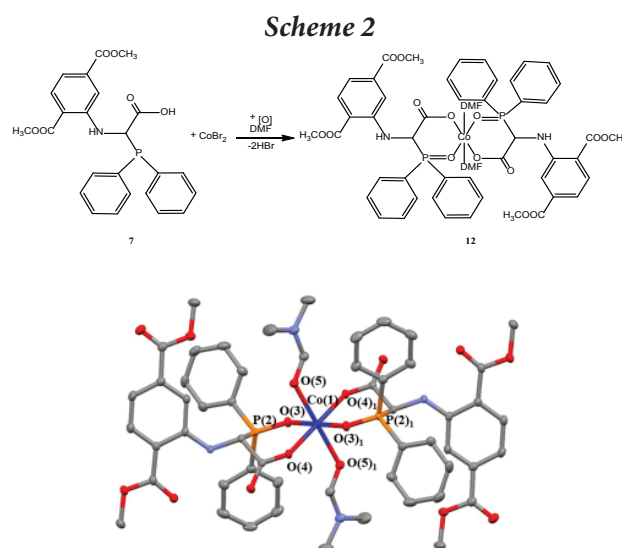


Fig. 4. General view of the $[\text{Co}(\text{DPG})_2(\text{DMF})_2]$ **12** molecule in a crystal (hydrogen atoms are not shown for clarity).

Table 4. Electrochemical properties of cobalt (II) and nickel (II) salts in the presence of increasing amounts of α -phosphino- α -amino acids **2**, **7** and **8** (substrate concentration $5 \cdot 10^{-3}$ M, cathode SU, $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$, 0.1 M, $v=50$ mV/s)

№	Compound	Cathode peaks	$E_p^{\text{red}}, \text{V}$	Anode peaks	$E_p^{\text{ox}}, \text{V}$	№	Соединение	Cathode peaks	$E_p^{\text{red}}, \text{V}$	Anode peaks	$E_p^{\text{ox}}, \text{V}$	
1.	CoBr ₂	C ₁	−1.46	A ₁ A ₂ A ₃	−0.36 +0.61 +1.08	8.	NiBr ₂ /7	1:1	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	— −1.58 −1.80 −2.15	A ₁ A ₂ A ₃ —	— +0.71 —
2.	NiBr ₂	C ₁	−1.55	A ₁ A ₂ A ₃	−0.08 +0.40 +0.87			1:2	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	— −1.59 −1.81 −2.16	A ₁ A ₂ A ₃ —	— +0.85 —
3.	[NiBr ₂ (bpy) ₂]	C ₁ C ₂	−1.33 −2.06	A ₁ A ₂ A ₃ A ₄	−1.24 −1.97 +0.48 +0.90			1:3	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	— −1.59 −1.81 −2.16	A ₁ A ₂ A ₃ —	— +0.85 —
4.	CoBr ₂ /7	1:1	C ₁ C ₂ C ₃	−1.41 −1.87 —	A ₁ A ₂ A ₃	9.	[NiBr ₂ (bpy) ₂]/7	1:1	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	−1.46 −2.21 −1.74 −2.31	A ₁ A ₂ A ₃ A ₄	— −2.08 +0.52 —
		1:2	C ₁ C ₂ C ₃	−1.42 −1.89 −2.10	A ₁ A ₂ A ₃	10.		1:2	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	−1.52 −2.25 −1.81 −2.32	A ₁ A ₂ A ₃ A ₄	— −2.13 +0.57 —
		1:3	C ₁ C ₂ C ₃	— −1.89 −2.19	A ₁ A ₂ A ₃			1:3	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	−1.55 −2.27 −1.86 −2.32	A ₁ A ₂ A ₃ A ₄	— −2.14 +0.57 —

№	Compound		Cathode peaks	E_p^{red}, V	Anode peaks	E_p^{ox}, V	№	Соединение		Cathode peaks	E_p^{red}, V	Anode peaks	E_p^{ox}, V
5.	$NiBr_2/2$	1:1	C_1 C_2 C_3	— -1.41 -1.97	A_1 A_2 A_3	—	10.	$CoBr_2/8$	1:1	C_1 C_2 C_3	-1.54 -1.88 -2.30	A_1 A_2 A_3	— +0.61 +1.08
		1:2	C_1 C_2 C_3	— -1.40 -2.02	A_1 A_2 A_3	—			1:3	C_1 C_2 C_3	— -1.89 -2.30	A_1 A_2 A_3	— +0.61 +1.08
		1:3	C_1 C_2 C_3	— -1.37 -2.06	A_1 A_2 A_3	11.			1:1	C_1 C_2 C_3	— -1.58 -2.15	A_1 A_2 A_3	— +0.62 +0.97
6.	$[NiBr_2(bpy)_2]/2$	1:1	C_1 C_2 C_3	-1.55 -2.30 —	A_1 A_2 A_3 A_4	-1.37 -2.18 +0.50 +1.05	11.	$NiBr_2/8$	1:2	C_1 C_2 C_3	— -1.59 -2.16	A_1 A_2 A_3	— +0.65 —
		1:2	C_1 C_2 C_3	-1.52 -2.27 —	A_1 A_2 A_3 A_4	-1.41 -2.14 +0.50 +1.05			1:3	C_1 C_2 C_3	— -1.59 -2.16	A_1 A_2 A_3	— +0.69 —
7.	$CoBr_2/7$	1:1	C_1 C_2 C_3 C_4	— -1.54 -1.78 -2.18	A_1 A_2 A_3	— +0.71 +1.50	12.	$[NiBr_2(bpy)_2]/8$	1:1	C_1 C_2 C_3	-1.48 -2.20 -1.65	A_1 A_2 A_3 A_4	— -2.07 +0.45 —
		1:3	C_1 C_2 C_3 C_4	— -1.70 -1.89 -2.30	A_1 A_2 A_3	— +0.85 +1.78			1:3	C_1 C_2 C_3	-1.49 -2.21 -1.66	A_1 A_2 A_3 A_4	— -2.07 +0.48 —

*CVs were recorded without IR compensation, potentials are given relative to the reference electrode $Ag/AgNO_3$ 0.01M in CH_3CN ($E^\circ(Fc/Fc^+)=+0.20$ V).

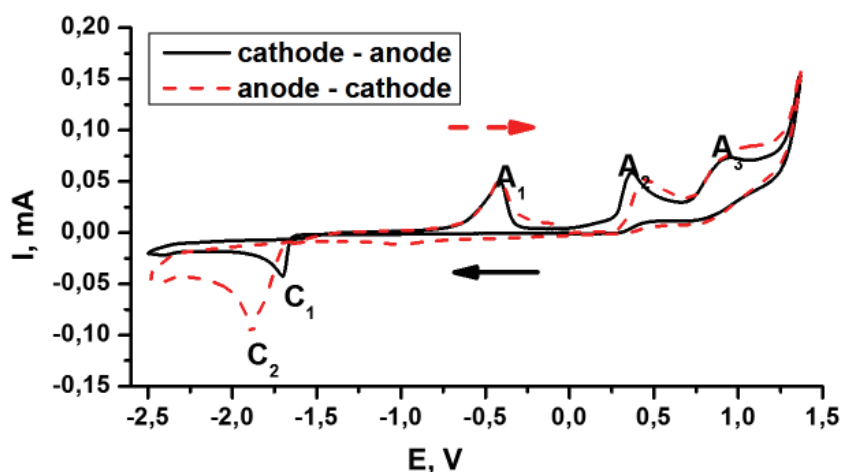


Fig. 5. CV curves of complex 12. Sweep of the working electrode potential from 0.00 V to -2.50 V, back to 1.40 V and then to 0.00 V (solid line); from 0.00 V to 1.40 V, then to -2.50 V and back to 0.00 V (dotted line).

Table 5. Peak potentials (± 0.01 V)* on the CV curves of complex 12, substrate concentration ($5 \cdot 10^{-3}$ M) in DMF in the presence of $n-Bu_4NBF_4$ ($1 \cdot 10^{-1}$ M) (glassy carbon electrode, scan speed - 50 mV/s)

Compound	Cathode peaks	E_p^{red}, V	Anode peaks	E_p^{ox}, V
12	C_1	-1.70	A_1	-0.40
	C_2	-1.88	A_2	+0.36
			A_3	+0.95

*CVs were recorded without IR compensation, potentials are given relative to the reference electrode $Ag/AgNO_3$ 0.01M in CH_3CN ($E^\circ(Fc/Fc^+)=+0.20$ V).

References

1. Yu.G. Budnikova
Russian Chemical Reviews, 2002, 71(2), 126 (in Russian).
DOI: 10.1070/RC2002v071n02ABEH000697.
2. G.P. Chiusoli, P.M. Maitlis
Metal-Catalysis in Industrial Organic Processes, UK, Cambridge,
R. Soc. Chem., 2006. 290 pp. DOI: 10.1039/9781847555328.

3. J.-Y. Nedelec, J. Perichon, M. Troupel
Top. Curr. Chem., 1997, **185**, 141. DOI: 10.1007/3-540-61454-0_72.
4. Z.N. Gafurov, I.F. Sakhapov, A.A. Kagilev, A.O. Kantyukov, K.R. Khayarov, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov
Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem., 2020, **195**(9), 726.
DOI: 10.1080/10426507.2020.1756289.
5. G.E. Bektukhamedov, A.V. Sukhov, A.M. Kuchkaev, D.G. Yakhvarov
Catalysts, 2020, **10**(5), 498. DOI: 10.3390/catal10050498.
6. H. Olivier-Bourbigou, P.A. Breuil, L. Magna, T. Michel
Chem. Rev., 2020, **120**(15), 7919.
DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00076.
7. L. Luconi, G. Tuci, Z. Gafurov, G. Mercuri, A. Kagilev, C. Pettinari, V. Morozov, D. Yakhvarov, A. Rossin, G. Giambastiani
Inorg. Chim. Acta, 2021, **517**, 120182.
DOI: 10.1016/j.ica.2020.120182.
8. X. Huang, X. Xiao, W. Zhang, X. Fan, L. Zhang, C. Cheng, S. Li, H. Ge, Q. Wang, L. Chen
Phys. Chem. Chem. Phys., 2017, **19**, 4019.
DOI: 10.1039/C6CP07852D.
9. A. Kleibert, J. Passig, K.H. Meiwes-Broer, M. Getzlaff, J. Bansmann
J. Appl. Phys., 2007, **101**, 114318. DOI:10.1063/1.2745330.
10. M.C. Wobbe, M.A. Zwijsburg
Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, **17**, 28892.
DOI: 10.1039/C5CP04851F.
11. S. Kumar, S. Jain, N. Verma
Appl. Nanosci., 2012, **2**, 127. DOI: 10.1007/s13204-011-0046-8.
12. E.M.M. Ibrahim, A.M. Abu-Dief, A. Elshafaie, A.M. Ahmed
Mater. Chem. Phys., 2017, **192**, 41.
DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.01.054
13. A. Gual, C. Godard, S. Castillon, C. Claver
Dalton Trans., 2010, **39**, 11499. DOI: 10.1039/C0DT00584C.
14. J.D. Scholten, B.C. Leal, J. Dupont
ACS Catal., 2011, **2**, 184. DOI: 10.1021/cs200525e.
15. S. Willing, H. Lehmann, M. Volkmann, C. Klinke
Nano-Struct. Nano-Objects, 2018, **14**, 19.
DOI: 10.1126/sciadv.1603191.
16. A.A. Zagidullin, I.F. Sakhapov, V.A. Miluykov, D.G. Yakhvarov
Molecules, 2021, **26**(17), 5283.
DOI: 10.3390/molecules26175283.
17. D.G. Yakhvarov, E.A. Trofimova, I.K. Rizvanov, O.S. Fomina, O.G. Sinyashin
Russ. J. Electrochem., 2011, **47**, 1100 (in Russian).
DOI: 10.1134/S1023193511100247.
18. O.S. Soficheva, G.E. Bektukhamedov, A.B. Dobrynin, J.W. Heinicke, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov
Mendelev Comm., 2019, **29**, 575.
DOI: 10.1016/j.mencom.2019.09.033.
19. A.A. Kagileva, A.A. Kagilev, A.O. Kantyukov, Z.N. Gafurov, I.F. Sakhapov, G.E. Bektukhamedov, K.R. Khayarov, E.M. Zueva, O.S. Soficheva, D.G. Yakhvarov
New J. Chem., 2022, **46**, 17303. DOI: 10.1039/D2NJ02578G.
20. O.S. Soficheva, Y.A. Kisilitsyn, A.A. Nesterova, A.B. Dobrynin, D.G. Yakhvarov
Russ. J. Electrochem., 2020, **56**(5), 431.
DOI: 10.1134/S1023193520050109.
21. O.S. Fomina, Yu.A. Kisilitsyn, V.M. Babaev, I.Kh. Rizvanov, O.G. Sinyashin, J.W. Heinicke, D.G. Yakhvarov
Russ. J. Electrochem., 2015, **51**(11), 1069.
DOI: 10.1134/S102319351511004X.
22. N. Peulecke, D.G. Yakhvarov, J.W. Heinicke
Eur. J. Inorg. Chem., 2019, 1507.
DOI: 10.1002/ejic.201801130.
23. O.S. Soficheva, A.A. Nesterova, A.B. Dobrynin, E.M. Zueva, J.W. Heinicke, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov
Mendelev Comm., 2020, **30**, 516.
DOI: 10.1016/j.mencom.2020.07.038.
24. O.S. Fomina, J.W. Heinicke, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov
Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem., 2016, **191**, 1478.
DOI: 10.1080/10426507.2016.1212046.
25. J.W. Heinicke, J. Lach, K.R. Basvani, M. Ghalib, O.S. Fomina, D.G. Yakhvarov
Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem., 2019, **194**(4-6), 279.
DOI: 10.1080/10426507.2018.1521408.
26. O.S. Soficheva, G.E. Bektukhamedov, D.G. Yakhvarov
Kinetics and Catalysis, 2024, **65**(1), 8.
DOI: 10.1134/S0023158424010075.
27. H.E. Toma, C.J. Cunha, C. Cipriano
Inorg. Chim. Acta., 1988, **154**(1), 63.
DOI: 10.1016/S0020-1693(00)85165-8.
28. S. Lauw, J. Lee, M. Tessensohn, W. Leong, R. Webster
J. Electroanal. Chem., 2017, **794**, 103.
DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.04.012.
29. O.S. Fomina, O.G. Sinyashin, I. Heinicke, D.G. Yakhvarov
Butlerov Communications, 2012, **32**(10), 63 (in Russian).
(<https://butlerov.com/files/reports/2012/vol32/10/63/63-67.pdf>).
30. I.F. Sakhapov, A.A. Kagilev, A.O. Kantyukov, I.K. Michailov, O.C. Soficheva, D.R. Islamov, Z.N. Gafurov, D.G. Yakhvarov
Russian J. Inorg. Chem., 2023, **68**(9), 1257.
DOI:10.1134/S0036023623700316.