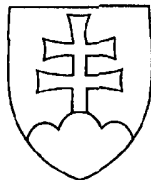


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

- (21) Číslo prihlášky: **218-2002**
(22) Dátum podania prihlášky: **17. 8. 2000**
(24) Dátum nadobudnutia účinkov patentu: **7. 7. 2008**
Vestník ÚPV SR č.: **7/2008**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **99118171**
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **20. 8. 1999**
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **RU**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **4. 6. 2002**
Vestník ÚPV SR č.: **06/2002**
(47) Dátum sprístupnenia patentu verejnosti: **27. 6. 2008**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(67) Číslo pôvodnej prihlášky úžitkového vzoru v prípade odbočenia:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/US00/22527**
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO01/14392**
(96) Číslo podania európskej patentovej prihlášky:

(11) Číslo dokumentu:

286309

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl. (2006):

C07F 15/00
B01J 31/16
C07C 253/00
B01J 37/00

(73) Majiteľ: **E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, Wilmington, DE, US;**

(72) Pôvodca: **Stepanov Andrei Aleksandrovich, Moscow, RU;**
Grinberg Vitali Arjadevich, Moscow, RU;
Jackson Scott Christopher, Wilmington, DE, US;
Lundgren Cynthia Anne, Rising Sun, MD, US;
Kulova Tat'jana Evovna, Moscow, RU;

(74) Zástupca: **Bušová Eva, JUDr., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Spôsob elektrochemickej výroby fosfitových alebo difosfitových komplexov Ni (0) a spôsob hydrokyanácie olefinu alebo izomerizácie alkénového nitrilu**

(57) Anotácia:
Spôsob elektrochemickej výroby fosfitových alebo difosfitových komplexov Ni (0), ktorý zahŕňa: (a) rozpúšťanie kovového niklu z anódy v aprotickom rozpúšťadle v elektrolyzéři bez diafragmy, ktorý obsahuje anódu a katódu pre tvorbu nikelnatých iónov Ni^{2+} , a (b) elektoredukciu nikelnatých iónov na katóde v prítomnosti jedného alebo viacerých fosforových ligandov pomocou jednosmerného alebo striedavého prúdu za vzniku týchto komplexov. Fosfitové alebo difosfitové komplexy Ni (0) je tiež možné získať modifikovaným postupom, ktorý po kroku (a) zahŕňa (b) redukciu nikelnatých iónov v roztoku v prítomnosti jedného alebo viacerých fosforových ligandov použitím kovu, ktorý je elektropozitívnejší než nikel, za vzniku oxidovaného niklu a (c) elektoredukciu a uloženie oxidovaného niklu na katóde za vzniku týchto komplexov. Opísaný spôsob hydrokyanácie olefinu alebo izomerizácie alkénového nitrilu zahŕňa výrobu fosfitových alebo difosfitových komplexov Ni (0) v krokoch (a) a (b) a potom hydrokyanáciu olefinu alebo izomerizáciu alkénového nitrilu za prítomnosti týchto komplexov ako katalyzátora.

SK 286309 B6

Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu elektrochemickej výroby fosfitových alebo difosfitových komplexov Ni (0) v elektrolyzéři s použitím jednosmerného alebo striedavého prúdu. Vynález sa tiež týka fosfitových a difosfitových komplexov a ich použitia, ako katalyzátorov hydrokyanácie olefinov alebo izomerizácie alkénových nitrilov.

Doterajší stav techniky

Európska patentová prihláška č. 0 715 890 A1 opisuje spôsob výroby katalyzátora na báze fosfánov prechodových kovov; B. Corain, G. Bontempeli, L. de Nardo, Gan-Antonio Mazzocchin: *Inorganica Chimica Acta*, 26 (1978), 37, opisujú spôsob vytvárania Ni (*o*-TTP) komplexu pomocou anódového rozpúšťania kovového niklu v acetonitrile s následnou elektroredukciou niklových iónov na ortuťovej katóde; M. Mori, Y. Hashimoto, Y. Ban: *Tetrahedron Letter* 21 (1980), 63, opisujú spôsob tvorby Ni(PPh₃)₄ komplexu elektrochemickou redukcii NiCl₂(PPh₃)₄, PPh₃ v dimetylformamide (DMF) v diafragmovom elektrolyzéři s použitím Pb katódy a Pt anódy.

Koordinačné zlúčeniny niektorých prechodových kovov sú aktívne homogénne katalyzátory pri reakciách organických zlúčenín, obzvlášť pri hydrokyanáčnych postupoch.

Elektrochemickým spôsobom prípravy takýchto katalyzátorov sa dáva obzvlášť prednosť, pretože zdroje kovových iónov môžu byť prístupné a ľahko pripravené a elektróda môže byť umiestnená v adiponitrilových (ADN) syntéznych reaktoroch (v druhom stupni). Elektróda môže byť úplne inertná a aktivovaná dodávaním nevyhnutného napätia, len čo je v postupe potrebný katalyzátor. Koncentrácia kovových iónov v roztoku je úmerná celkovému množstvu náboja, ktoré prejde elektrolyzércom. Množstvo katalyzátora môže byť preto ľahko riadené pomocou množstva energie, ktorá prejde elektrolyzércom.

Elektrochemická výroba fosfitových komplexov Co a Ni bola skúmaná. Postup zahrnuje dve štádiá: anódové rozpúšťanie Co alebo Ni a nasledujúcu katódovú redukcii M²⁺ v prítomnosti zvyšku zodpovedajúcich fosforových ligandov. Publikované články týkajúce sa elektrosyntézy komplexov sú väčšinou venované skúmaniu elektrochemického chovania, niektorým fyzikálnym vlastnostiam a vplyvu povahy trojkovalentných fosforových ligandov na relatívnu stabilitu Ni (II), Ni (I) a Ni (0) komplexov. G. Bontempelli, F. Magno, G. Shiavon, B. Corain: *Inorg. Chem.* 20 (1981), 2579.

Nedostatok publikovaných výsledkov o priamej alebo nepriamej elektrosyntéze Ni (0) komplexov zahrnuje elektrické usadzovanie jemne zomletého kovového niklu na povrchu katódy, nízky výťažok substancie navzdory 15 až 500 násobnému prebytku fosforového liganda a nízky prúdový výťažok. Publikované výsledky nemôžu byť použité ako základ dokonca ani pre vývoj laboratórnych spôsobov prípravy Ni (0) komplexov.

Je preto žiaduce poskytnúť nové spôsoby prípravy Ni (0) komplexov a poskytnúť zlepšené Ni (0) komplexy proti doterajšiemu stavu techniky.

Podstata vynálezu

Predmetom vynálezu v jednej konkrétnej podobe je spôsob elektrochemickej výroby fosfitových a difosfitových komplexov Ni (0) zahŕňajúci:

- a) rozpúšťanie kovového niklu z anódy v aprotickom rozpúšťadle v elektrolyzéři bez diafragmy, ktorý obsahuje anódu a katódu na tvorbu Ni²⁺ niklových iónov a
- b) elektroredukciu niklových iónov na katóde v prítomnosti jedného alebo viacerých fosforových ligandov pomocou jednosmerného alebo striedavého prúdu za vzniku komplexu.

V alternatívnej forme poskytuje vynález spôsob na elektrochemickú výrobu fosfitového a difosfitového komplexu Ni (0) zahŕňajúci:

- a) rozpúšťanie kovového niklu z anódy v aprotickom rozpúšťadle v elektrolyzéři bez diafragmy, ktorý obsahuje anódu a katódu na tvorbu Ni²⁺ niklových iónov a
- b) redukcii niklových iónov v roztoku v prítomnosti jedného alebo viacerých fosforových ligandov použitím kovu, ktorý je elektropozitívnejší než nikel, za vzniku oxidovaného niklu a
- c) elektroredukciu a uloženie zmieneného oxidovaného niklu na katóde za vzniku komplexu.

Ďalšie predmety, charakteristické rysy a výhody vynálezu budú zrejmé z ďalej uvedeného podrobného opisu.

Podrobný opis uprednostnených foriem vynálezu

Predmetom vynálezu je elektrochemický spôsob výroby fosfitových a difosfitových komplexov Ni (0) v elektrolyzéři bez diafragmy, ktorý obsahuje katódu a anódu, pomocou anódového rozpúšťania kovového niklu v aprotickom rozpúšťadle s následnou elektroredukciou niklových iónov na katóde v prítomnosti fosforových ligandov použitím jednosmerného alebo striedavého prúdu.

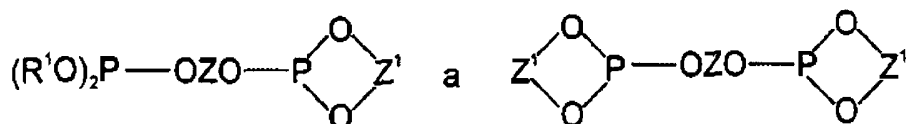
Anóda obsahuje nikel ako zdroj vyrábaného Ni (0) komplexu. Na tvorbu Lewisových kyselín je napríklad možné použiť prídavnú anódu, ako sa bude o tom diskutovať. Prednostne je druhou anódou zinková anóda.

Anóda môže mať v spôsobe podľa vynálezu akýkoľvek tvar, vrátane drôtu, tyčinky, doštičky alebo peny. Kvôli väčšiemu povrchu sa často dáva prednosť drôtu.

Katóda prednostne obsahuje kov s nízkym vodíkovým nadpätím. „Nízky“ znamená, že nadpätie je blízke teoretickému potenciálu na vylučovanie vodíka. Medzi vhodné kovy patria platina, zlato, paládium, ruténium, irídium, kobalt, molybdén, nikel a železo.

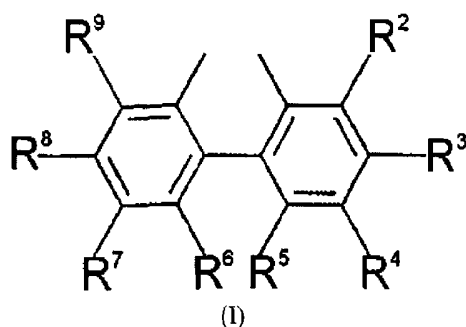
Môžu byť použité akékoľvek požadované fosforové ligandy. Vhodné fosforové ligandy zahŕňajú didentátne ligandy obsahujúce fosfor, napríklad didentátne fosfity, didentátne fosfinity, didentátne fosfonity a didentátne fosfány. Najpreferovanejšími ligandmi sú didentátne fosfitové ligandy.

Vhodné didentátne fosfitové ligandy majú nasledujúce štruktúrne vzorce:



V týchto vzorcoch je R^1 fenyl, nesubstituovaný alebo substituovaný jednou alebo viacerými C_1 až C_{12} alkylovými alebo C_1 až C_{12} alkoxylovými skupinami; alebo naftyl, nesubstituovaný alebo substituovaný jednou alebo viacerými C_1 až C_{12} alkylovými alebo C_1 až C_{12} alkoxylovými skupinami.

Z a Z^1 sú nezávisle vybrané zo skupín skladajúcich sa zo štruktúrnych vzorcov (I), (II), (III) a (IV):



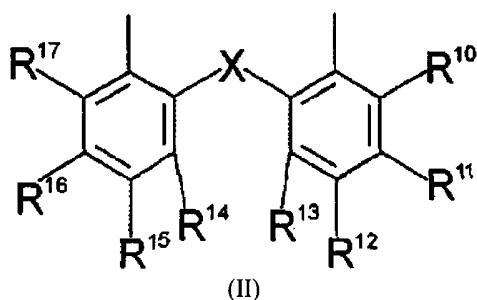
kde:

R^2 a R^9 sú rovnaké alebo odlišné a sú vybrané z H, C_1 až C_{12} alkylov a C_1 až C_{12} alkoxylov;

R^3 a R^8 sú rovnaké alebo odlišné a sú vybrané z H, C_1 až C_{12} alkylov a C_1 až C_{12} alkoxylov;

R^4 a R^7 sú rovnaké alebo odlišné a sú vybrané z H, C_1 až C_{12} alkylov a C_1 až C_{12} alkoxylov;

R^5 a R^6 sú rovnaké alebo odlišné a sú vybrané z H, C_1 až C_{12} alkylov a C_1 až C_{12} alkoxylov;



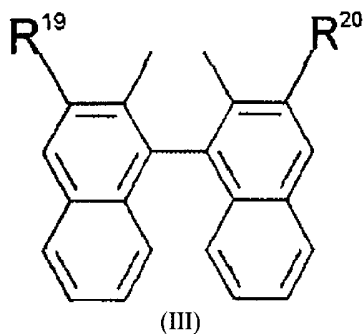
kde:

X je O, S, $CH(R^{18})$ alebo $C(R^{18})(R^{19})$;

R^{10} a R^{17} sú rovnaké alebo odlišné a sú vybrané z H, C_1 až C_{12} alkylov a C_1 až C_{12} alkoxylov;

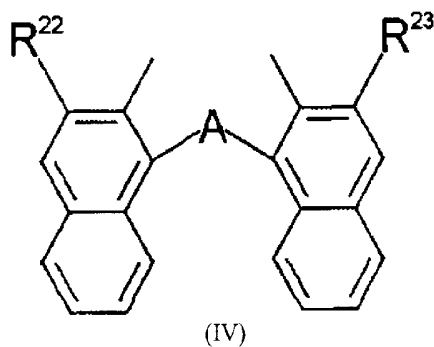
R^{11} a R^{16} sú rovnaké alebo odlišné a sú vybrané z H, C_1 až C_{12} alkylov a C_1 až C_{12} alkoxylov;

R^{12} a R^{15} sú rovnaké alebo odlišné a sú vybrané z H, C_1 až C_{12} alkylov a C_1 až C_{12} alkoxylov;
 R^{13} a R^{14} sú rovnaké alebo odlišné a sú vybrané z H, C_1 až C_{12} alkylov a C_1 až C_{12} alkoxylov;
 R^{18} a R^{19} sú nezávisle H alebo C_1 až C_{12} alkyl;



kde:

R^{20} a R^{21} sú rovnaké alebo odlišné a sú vybrané z H, C_1 až C_{12} alkylov a C_1 až C_{12} alkoxylov; a CO_2R^{22} ,
 R^{22} je C_1 až C_{12} alkyl alebo C_6 až C_{10} aryl, nesubstituovaný alebo substituovaný C_1 až C_{12} alkylovými skupinami. Arylovými skupinami sú prednostne fenyl alebo naftyl.



kde:

A je O, S, $CH(R^{24})$;

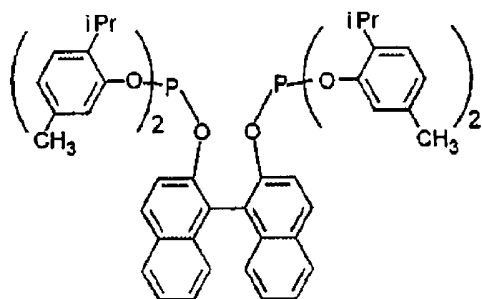
R^{23} a R^{24} sú rovnaké alebo odlišné a sú vybrané z H a CO_2R^{25} ;

R^{25} a R^{26} sú H alebo C_1 až C_{12} alkyl;

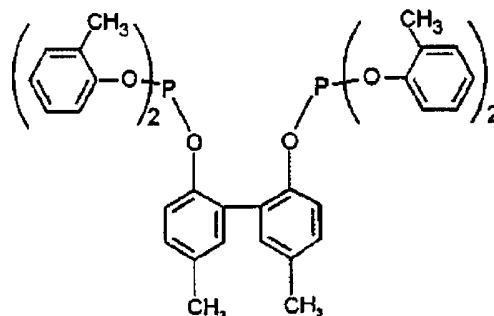
R^{27} je C_1 až C_{12} alkyl.

V uvedených štruktúrnych vzorcoch môžu byť C_1 až C_{12} alkylové a C_1 až C_{12} alkoxylové skupiny s priamym reťazcom alebo rozvetveným, substituované alebo nesubstituované. Môže sa použiť akýkoľvek substituent, ktorý nežiaduco neinterferuje s postupom.

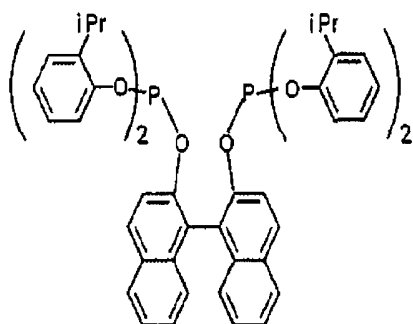
Príklady ligandov, ktoré sa môžu použiť v predkladanom spôsobe, zahŕňajú tie, ktoré majú uvedené vzorce (V) až (XXIV).



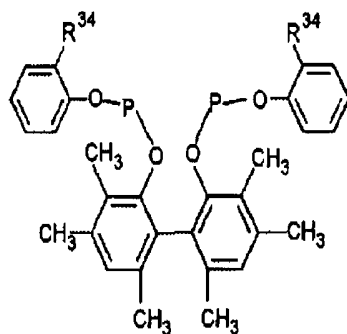
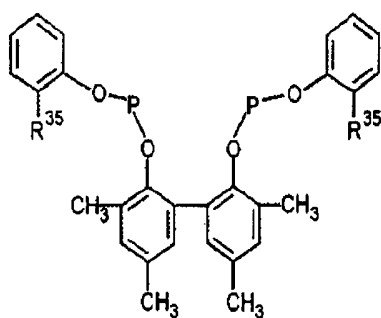
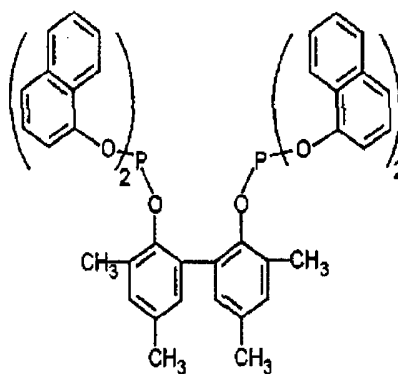
(V) (kde iPr je izopropyl)



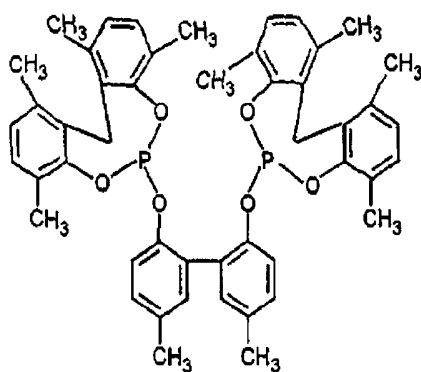
(VI)



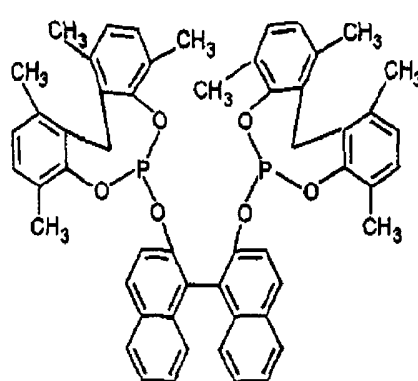
(VII) (kde iPr je izopropyl),

(VIII) (kde R³⁴ je metyl alebo etyl),(IX) (kde R³⁵ je metyl alebo etyl),

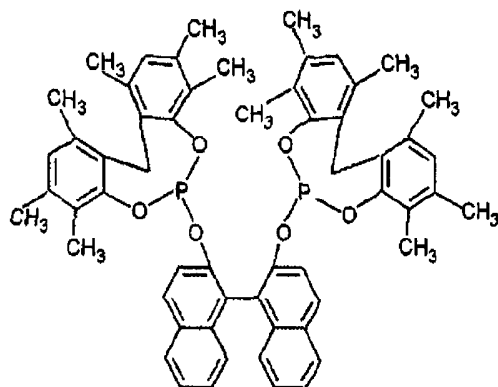
(X),



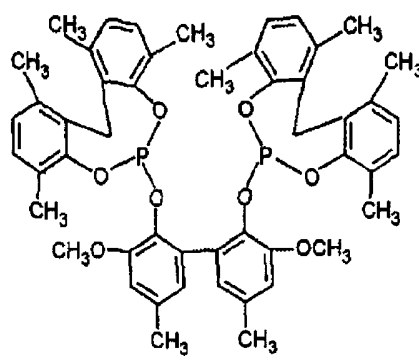
(XI),



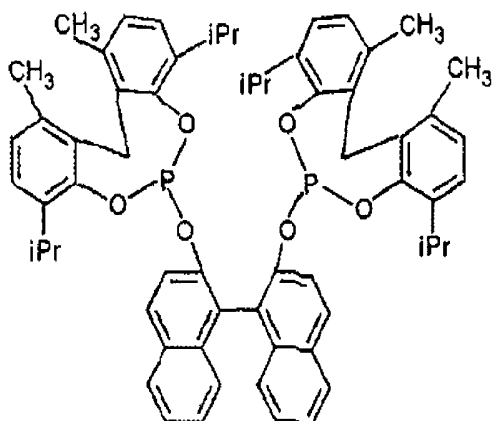
(XII),



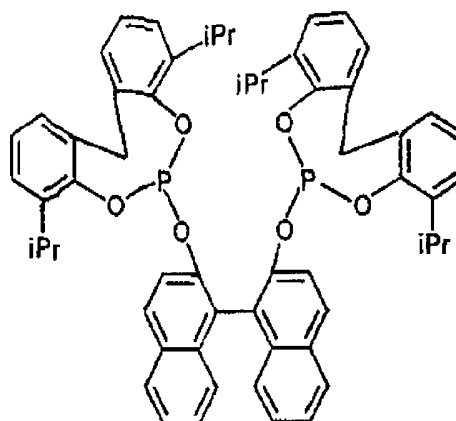
(XIII),



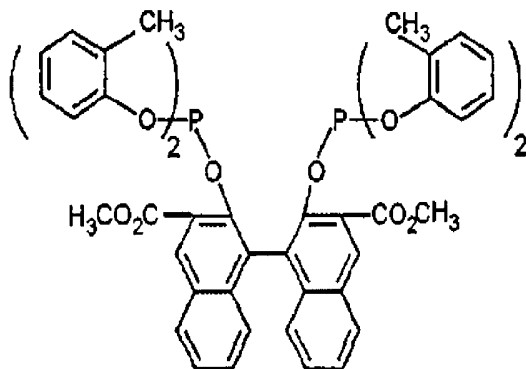
(XIV),



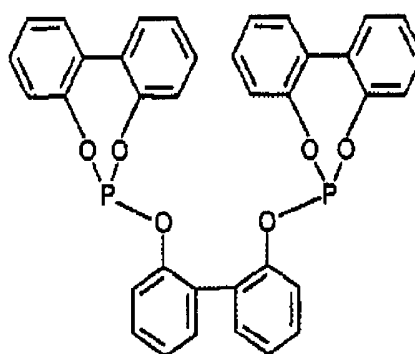
(XV) (kde iPr je izopropyl),



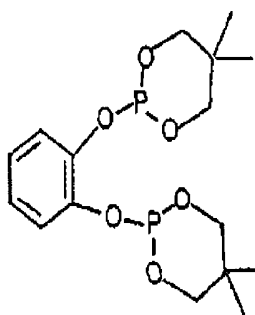
(XVI) (kde iPr je izopropyl),



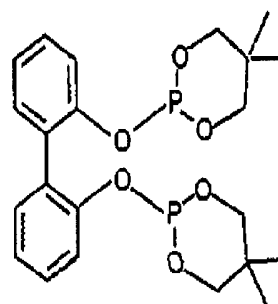
(XVII),



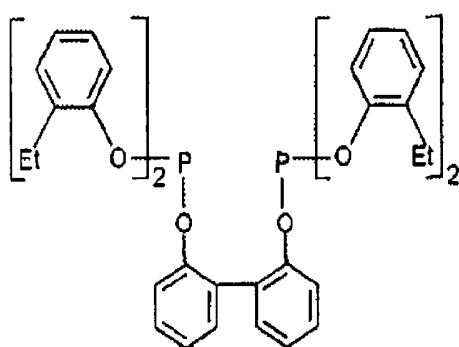
(XVIII),



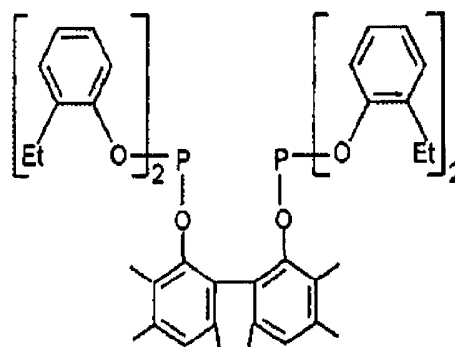
(XIX),



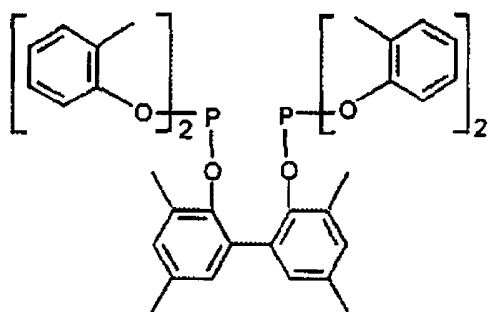
(XX),



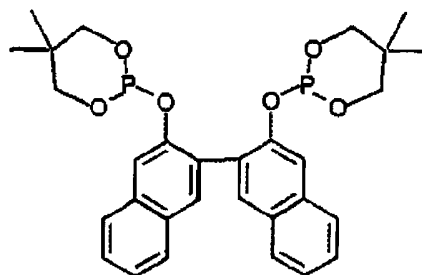
(XXI),



(XXII),



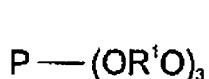
(XXIII),



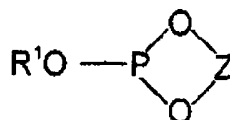
(XXIV),

Vhodné didentátne fosfity sú typu opísaného v US patentoch 5 512 695, 5 512 696, 5 663 369 a 5 723 641 a ich opisy sú tu inkorporované ako odkaz. Vhodné didentátne fosfinity sú typu opísaného v US patentoch 5 523 453 a 5 693 843 a ich opisy sú tu inkorporované ako odkaz.

Monodentátne fosfity sú tiež vhodnými ligandmi pre spôsob podľa vynálezu. Príklady vhodných monodentátnych fosfitových ligandov predstavujú štruktúry XXVII a XXVIII:



(XXVII),

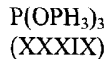


(XXVIII),

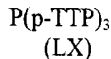
kde:

R^1 a Z boli definované.

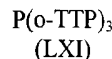
Špecifické príklady monodentátnych fosfitových ligandov vhodných pre tento spôsob zahŕňajú tieto reprezentatívne príklady:



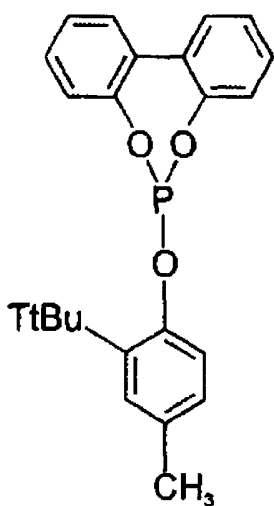
(XXXIX)



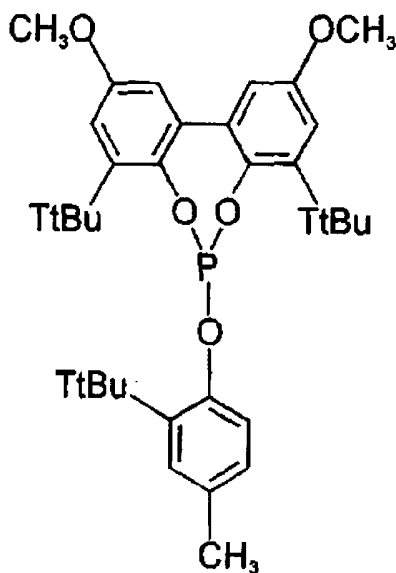
(LX)



(LXI)



(LXII)



(LXIII)

Predložený vynález má výhody oproti predchádzajúcim metódam v priamej elektrosyntéze fosfitových a difosfitových komplexov Ni (0), ktoré môžu byť použité ako katalyzátory. Tieto výhody zahŕňajú:

i. získavanie vyššieho výťažku, napríklad od 50 do 100 % fosfitových a difosfitových komplexov Ni (0), v závislosti od povahy ligandov a od povahy rozpúšťadla;

ii. schopnosť využiť pri katódovej reakcii komplexné ióny niklu $\text{Ni}(\text{acac})_2$ v acetonitrilových a dimetylformamidových roztokoch (sú to slabo koordinačné rozpúšťadlá) a Ni^{2+} iónov koordinovaných 3-penténitrilom v 3-penténitrilovom roztoku;

iii. schopnosť využiť katódové materiály s nízkym vodíkovým nadpotiím, prednostne na niklovej elektróde;

iv. schopnosť využiť v poslednom štádiu elektrosyntézy Ni (0) komplexov, t. j. po použití niklovej anódy, rozpúšťajúcu sa zinkovú anódu alebo anódy z I, II, IV, V, VI, VII a VIII skupiny kovov. Použiteľné kovy sú: Na, Li, Mg, Ca, Ba, Sr, Ti, V, Fe, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Cd, Al, Ga, In, Sn, Pb a Th, ale neobmedzuje sa to na ne. Uprednostňuje sa Zn. Umožňuje sa tým eliminácia anódovej oxidácie konečných produktov a súčasne sa tým privádzajú do katalytického systému Lewisové kyseliny, ktoré priaznivo ovplyvňujú následné chemické konverzie s účasťou katalyzátorov. V európskej patentovej prihláške Rhone-Poulenc č. 0715890 sú, v kontraste k tomuto, Lewisové kyseliny pridávané do katódovej komory elektrolyzéra zvonku.

Predložený spôsob má v porovnaní s predchádzajúcimi spôsobmi ohromné výhody: body (ii) a (iii) bránia elektrickému usadzovaniu kovového niklu na povrchu elektródy. Vyvinutá metóda tiež umožňuje použiť fosforové ligandy v množstve, ktoré zodpovedá ekvivalentnému množstvu rozpusteného niklu.

Takto vyrobené komplexy sú užitočné ako katalyzátory, napríklad pre hydrokyanáciu olefinov a nitrilovú izomerizáciu alkénov. Špecifickými príkladmi sú hydrokyanácia butadiénu za vzniku 2-metyl-3-buténitrilu a 3-penténitrilu, hydrokyanácia 3-penténitrilu na adiponitril a izomerizácia 2-metyl-3-buténitrilu na 3-penténitril. Tieto komplexy sú tiež potencionálne užitočné ako katalyzátory a činidlá pre chemickú transformáciu, napríklad kopulačné reakcie.

Príklady uskutočnenia vynálezu

V príkladoch 1 až 27, ktoré nasledujú, sa elektrosyntéza fosfitových a difosfitových komplexov Ni (0) prevádza v elektrolyzéri bez diafragmy vybavenom vodným plášťom, refluxným kondenzátorom a dvomi niklovými elektródami. V príklade 28 sa elektrosyntéza difosfitového komplexu Ni (0) prevádza v elektrolyzéri bez diafragmy vybavenom jednoduchou niklovou anódou a medenou katódou. Použité rozpúšťadlá by mali mať vhodné dielektrikum, v ktorom sú ligandy a voliteľný elektrolyt rozpustné. Rozpúšťadlá zahŕňajú acetonitril (AN) dimetylformamid (DMF) alebo 3-penténitril (3-PN) s použitím BU_4NBr ako elektrolytu pozadia. Elektrolyt pozadia je soľ, ktorá poskytuje vodivosť, ale nezúčastňuje sa reakcie. Možno použiť ktorýkoľvek žiaduci elektrolyt pozadia. Napríklad iné organoamóniové elektrolyty, ak sú rozpustné vo zvolenom rozpúšťadle. Pre preparatívnu voltampérometriu boli AN, DMF, 3-PN čistené všeobecne používanými spôsobmi. 3-PN bol čistený destiláciou vo vákuu v argónovej atmosfére. V priebehu elektrolýzy bol roztok neustále miešaný magnetickým miešadlom a preplachovaný argónom s vysokou čistotou. Ak bola elektrolýza prevádzaná v prítomnosti acetylacetonu (acac), bol molárny pomer $\text{Ni}^{2+} : \text{acac} = 1 : 2$, množstvo elektriny zodpovedalo úplnej konverzii rozpustených Ni^{2+} iónov na $\text{Ni}(\text{acac})_2$, potom sa pridal ligand a nechalo sa prejsť také množstvo elektriny, ktoré bolo ekvivalentné pridanému ligandu.

Zložky, napr. rozpúšťadlo, kvapalina a elektrolyt môžu byť prítomné v akomkoľvek pomere, ak sa docieľi zamýšľaná výroba Ni (0) komplexu.

Preferovaný molárny pomer rozpustených niklových iónov k fosfitovému ligandu bol $\text{Ni}^{2+} : \text{P}(\text{OR})_3 = 1 : 4$ až $1 : 20$. Preferovaný pomer rozpustených niklových iónov k difosfitovému ligandu $\text{Ni}^{2+} : \text{difosfit} = 1 : 4$ až $1 : 20$. Prijateľné rozpätia sú $\text{Ni}^{2+} : \text{P}(\text{OR})_3 = 1 : 2$ až $1 : 40$; $\text{Ni}^{2+} : \text{difosfit} = 2 : 1$ až $1 : 20$.

Ligandmi môžu byť monofosfitový ligand so všeobecnou štruktúrou $\text{P}(\text{OAr})_3$ (pozri štruktúru XXVII), difosfitové ligandy so všeobecnou štruktúrou $\text{OAr}_3\text{POZOP}(\text{OAr})_3$ (pozri štruktúru na strane 5), alebo stericky bránené difosfitové ligandy s rovnakou všeobecnou štruktúrou ako stericky nebránený ligand, s výnimkou, že uhlíkovodíkové substituenty na rozličných aromatických kruhoch sú dostatočne veľké, aby bránili dvom takýmto ligandom sa súčasne koordinovať na nikle.

Vytvárané komplexy môžu mať všeobecnú štruktúru:

i. $\text{Ni}(\text{didentátový difosfit})_2$,

ii. $\text{Ni}(\text{monodentátový fosfit})_n$,

kde $n = 3$ alebo 4 alebo,

iii. $\text{Ni}(\text{objemný didentátový difosfit})\text{L}_m$,

kde L = neutrálny elektrón donorový ligand napríklad olefin a $m = 1$ alebo 2 .

Preparatívna elektrolýza a zaznamenávanie voltampérogramov sa prevádzalo potenciostatom/galvanostatom PAR model 273. Analýza fosfitových a difosfitových komplexov Ni (0) sa uskutočňovala cyklickou voltampérometriou na elektróde sklo-uhlík. Spektrá ^3P -MMR sa získavali na spektrometre Bruker WP-80SY 32,4 MHz (vnútorný štandard 85 % kyselina fosforečná) a elementárnou analýzou.

Ako ligandy boli použité fosfitové ligandy založené na *p*-tritolyf-fosfite (*p*-TTP), *o*-tritolyf-fosfite a trimetylfosfite $(\text{MeO})_3\text{P}$, ako aj difosfitové ligandy založené na pyrokatechole, 2,2'-bis(fenole) a bisnaftole. Pokiaľ nie je uvedené ináč, boli ligandy pripravené spôsobmi známymi odborníkom v technike, ako sú opísané v US patentoch čísla: 5 688 986, 5 663 369, 5 512 696 a 5 512 695 alebo získané od firmy Aldrich.

V elektrosyntetických postupoch bola dávana prednosť niklovým a zinkovým anódam a niklovým katódam. Galvanostatická elektrolyza sa uskutočňovala pri konštantnom prúde.

Vynález je ilustrovaný na nasledujúcich príkladoch, ktoré ho neobmedzujú.

5 Príklad 1

Galvanostatická elektrolyza sa robí v sklenenom elektrolyzéri bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katódou vo forme drôtu (plocha povrchu 4 cm²). Do elektrolyzéra sa pridá: 20 ml AN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr a 2,0 g (5,7 mmol) *p*-TTP.

Galvanostatická elektrolyza prebieha pri prúde 60 mA a 25 °C. Elektrolyzér prejde 108 mAh náboja. Po prejení 26 mAh náboja sa pridajú 2,0 g (5,7 mmol) *p*-TTP ligandu. Po skončení elektrolyzy sa elektrolyt filtruje a k filtrátu sa pridá trojnásobný objem metanolu. Po 30 minútach sa filtrát opäť filtruje. Zrazenina Ni(*p*-TTP)₄ sa premyje metanolom a suší sa vo vákuu počas 5 hodín. Izoluje sa 0,3 g Ni(*p*-TTP)₄. Prúdový výťažok (PV) je 15 %.

15 Príklad 2

Galvanostatická elektrolyza sa robí v sklenenom elektrolyzéri bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katódou vo forme drôtu (plocha povrchu 4 cm²). Do elektrolyzéra sa pridá: 20 mL AN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr, 0,12 g (1,2 mmol) acetylacetóna (acac) a 2,0 g (5,7 mmol) *p*-TTP.

Galvanostatická elektrolyza prebieha pri prúde 60 mA a 25 °C. Elektrolyzér prejde 96 mAh náboja. Po prejení 20 mAh náboja sa pridajú 2,0 g (5,7 mmol) *p*-TTP ligandu. Komplex sa izoluje tak, ako bolo opísané v príklade 1. Izoluje sa 0,48 g Ni(*p*-TTP)₄. Prúdový výťažok (PV) - 24 %.

Príklad 3

Galvanostatická elektrolyza sa robí v sklenenom elektrolyzéri bez diafragmy (objem 50 ml) s Ni anódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katódou vo forme drôtu (plocha povrchu 4 cm²). Do elektrolyzéra sa pridá: 20 mL DMF, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr a 2,0 g (5,7 mmol) *p*-TTP.

Galvanostatická elektrolyza prebieha pri prúde 60 mA a 25 °C. Elektrolyzér prejde 156 mAh náboja. Po prejení 80 mAh náboja sa pridajú 2,0 g (5,7 mmol) *p*-TTP ligandu. Komplex sa izoluje tak, ako bolo opísané v príklade 1. Izoluje sa menej než 0,1 g Ni(*p*-TTP)₄. Prúdový výťažok (PV) je menší než 5 %.

Príklad 4

Galvanostatická elektrolyza sa robí v sklenenom elektrolyzéri bez diafragmy (objem 50 ml) s Ni anódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katódou vo forme drôtu (plocha povrchu 4 cm²). Do elektrolyzéra sa pridá: 20 ml DMF, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr, 0,3 g (3 mmol) acetylacetónu (acac) a 2,0 g (5,7 mmol) *p*-TTP. Acac je ligand pre Ni²⁺, ktorý sa generuje elektrochemicky.

Galvanostatická elektrolyza prebieha pri prúde 60 mA a 25 °C. Elektrolyzér prejde 156 mAh náboja. Po prejení 80 mAh náboja sa pridajú 2,0 g (5,7 mmol) *p*-TTP ligandu. Komplex sa izoluje tak, ako bolo opísané v príklade 1. Izoluje sa 1,0 g Ni(*p*-TTP)₄. Prúdový výťažok (PV) sa rovná 50 %.

Príklad 5

Galvanostatická elektrolyza sa robí v sklenenom elektrolyzéri bez diafragmy (objem 50 ml) s Ni anódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katódou vo forme drôtu (plocha povrchu 4 cm²). Do elektrolyzéra sa pridá: 20 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr a 2,0 g (5,7 mmol) *p*-TTP.

Galvanostatická elektrolyza prebieha pri prúde 60 mA a 25 °C. Elektrolyzér prejde 111 mAh náboja. Po prejení 35 mAh náboja sa pridajú 2,0 g (5,7 mmol) *p*-TTP ligandu. Ni(*p*-TTP)₄ nebol izolovaný. Prúdový výťažok (PV) - 37,7 %. Prúdový výťažok bol vypočítaný na základe voltampérogramu podľa Rendels-Shevchikovej rovnice, pozri Z. Galyus: *Theoretical Fundamentals of Electrochemical Analysis*. Preklad. Moskva. Nakl. Mir 1974, str. 133.

Príklad 6

Galvanostatická elektrolyza sa robí v sklenenom elektrolyzéri bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katódou vo forme drôtu (plocha povrchu 4 cm²). Do elektrolyzéra sa pridá: 20 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr, 0,12 g (1,2 mmol) acetylacetóna (acac) a 2,0 g (5,7 mmol) *p*-TTP.

Galvanostatická elektrolyza prebieha pri prúde 60 mA a 25 °C. Elektrolyzér prejde 104 mAh náboja. Po prejení 28 mAh náboja sa pridajú 2,0 g (5,7 mmol) *p*-TTP ligandu. Ni(*p*-TTP)₄ sa izoluje tak, ako bolo opísané v príklade 1. Izolovalo sa 0,75 g Ni(*p*-TTP)₄. Prúdový výťažok (PV) - 37,0 % a 52,8 % (stanovený pred izoláciou na základe voltampérogramu podľa Rendels-Shevchikovej rovnice). V priebehu izolácie sa stratí 15,8 % komplexu.

Príklad 7

Galvanostatická elektrolýza sa robí v sklenenom elektrolyzéri bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katódou vo forme drôtu (plocha povrchu 4 cm²). Do elektrolyzéra sa pridá: 20 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr, 0,12 g (1,2 mmol) acetylacetóna (acac) a 2,0 g (5,7 mmol) *o*-TTP.

Galvanostatická elektrolýza prebieha pri prúde 60 mA a 25 °C. Elektrolyzér prejde 117 mAh náboja. Po prejení 40 mAh náboja sa pridajú 2,0 g (5,7 mmol) *o*-TTP ligandu. Ni(*o*-TTP)₄ nebol izolovaný. Prúdový výťažok (PV) 26,0 % (stanovený na základe voltampérogramu podľa Rendels-Shevchikovej rovnice).

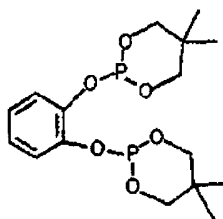
Príklad 8

Galvanostatická elektrolýza sa robí v sklenenom elektrolyzéri bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katódou vo forme drôtu (plocha povrchu 4 cm²). Do elektrolyzéra sa pridá: 20 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr a 1,0 g (8,1 mmol) (MeO)₃P.

Galvanostatická elektrolýza prebieha pri prúde 60 mA a 25 °C. Elektrolyzér prejde 120 mAh náboja. Po prejení 17 mAh náboja sa pridá 1,0 g (8,1 mmol) (MeO)₃P ligandu. Komplex sa izoluje tak, ako bolo opísané v príklade 1. Izolovalo sa 0,3 g Ni[(MeO)₃P]₄. Prúdový výťažok (PV) - 100 %. (PV bol stanovený na základe voltampérogramu podľa Rendels-Shevchikovej rovnice).

Príklad 9

Elektrosyntéza difosfitových komplexov Ni (0) založených na derivátoch pyrokatechola (PD)



Galvanostatická elektrolýza sa robí v sklenenom elektrolyzéri bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katódou vo forme drôtu (plocha povrchu 4 cm²). Do elektrolyzéra sa pridá: 20 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr, 0,12 g (1,2 mmol) acetylacetóna (acac) a 0,8 g (2,1 mmol) PD. Tieto reagenty boli získané od Aldrich Chemical Company.

Galvanostatická elektrolýza prebieha pri prúde 60 mA a 25 °C. Elektrolyzér prejde 89 mAh náboja. Po prejení 28 mAh náboja sa pridá 0,8 g (2,1 mmol) PD ligandu. Komplex sa izoluje tak, ako bolo opísané v príklade 1. Izolovalo sa 0,45 g Ni(PD)₂. Prúdový výťažok (PV) - 100 %. PV bol stanovený na základe voltampérogramu podľa Rendels-Shevchikovej rovnice.

Príklad 10

Galvanostatická elektrolýza sa robí v sklenenom elektrolyzéri bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katódou vo forme drôtu (plocha povrchu 4 cm²). Do elektrolyzéra sa pridá: 20 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr, a 1,05 g (2,8 mmol) PD.

Galvanostatická elektrolýza prebieha pri prúde 60 mA a 25 °C. Elektrolyzér prejde 100 mAh náboja. Po prejení 20 mAh náboja sa pridá 1,05 g (2,8 mmol) PD ligandu. Ni(PD)₂ nebol izolovaný. Prúdový výťažok (PV) - 100 %. PV bol stanovený na základe voltampérogramu podľa Rendels-Shevchikovej rovnice.

Príklad 11

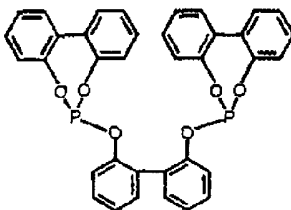
Galvanostatická elektrolýza sa robí v sklenenom elektrolyzéri bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katódou vo forme drôtu (plocha povrchu 4 cm²). Do elektrolyzéra sa pridá: 20 mL AN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr, 0,12 g (1,2 mmol) acac a 1,05 g (2,8 mmol) PD.

Galvanostatická elektrolýza prebieha pri prúde 60 mA a 25 °C. Elektrolyzér prejde 91 mAh náboja. Po prejení 20 mAh náboja sa pridá 1,05 g (2,8 mmol) PD ligandu. Komplex Ni(PD)₂ nebol izolovaný. Prúdový výťažok (PV) 100 %. PV bol stanovený na základe voltampérogramu podľa Rendels-Shevchikovej rovnice.

Príklad 12

Elektrosyntéza difosfitových komplexov Ni (0) na báze derivátov 2,2'-difenolu.

Ligand A



Galvanostatická elektrolyza sa robí v sklenenom elektrolyzéri bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katódou vo forme drôtu (plocha povrchu 4 cm²). Do elektrolyzéra sa pridá: 40 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr a 1,3 g (2,12 mmol) ligandu A. Ligand A bol pripravený analogicky k opísanému spôsobu (P. Pringle *at al.*: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1991), (12), 803 - 4).

Galvanostatická elektrolyza prebieha pri prúde 60 mA a 25 °C. Elektrolyzér prejde 102 mAh náboja. Po prejdení 20 mAh náboja sa pridá 1,3 g (2,12 mmol) ligandu A. Komplex Ni(A)₂ nebol izolovaný. Prúdový výťažok (PV) bol 36,3 %. PV bol stanovený na základe voltampérogramu podľa Rendels-Shevchikovej rovnice.

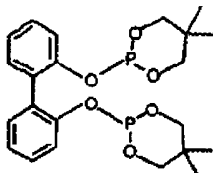
Príklad 13

Galvanostatická elektrolyza sa robí v sklenenom elektrolyzéri bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katódou vo forme drôtu (plocha povrchu 4 cm²). Do elektrolyzéra sa pridá: 30 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr, 0,12 g (1,2 mmol) acac a 1,3 g (2,12 mmol) ligandu A.

Galvanostatická elektrolyza prebieha pri prúde 60 mA a 25 °C. Elektrolyzér prejde 99 mAh náboja. Po prejdení 20 mAh náboja sa pridá 1,3 g (2,12 mmol) ligandu A. Komplex Ni(A)₂ bol izolovaný tak, ako bolo opísané v príklade 1. Izolovalo sa 0,3 g Ni(A)₂. Prúdový výťažok (PV) 44,40 %. Podľa ³¹P-NMR obsahuje izolovaný produkt 75 % difosfitového komplexu Ni(0) a 25 % pôvodného ligandu A.

Príklad 14

Ligand B



Galvanostatická elektrolyza sa robí v sklenenom elektrolyzéri bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²). Do elektrolyzéra sa pridá: 20 mL AN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr, 0,12 g (1,2 mmol) acac a 1,3 g (2,88 mmol) ligandu B. Ligand B bol pripravený analogicky k spôsobu opísanému v T. A. Batalova *at al.*: *Russ. J. Gen. Chem.* (1998), 68 (10), 1570 - 1579.

Galvanostatická elektrolyza prebieha pri prúde 60 mA a 25 °C. Elektrolyzér prejde 112 mAh náboja. Po prejdení 22 mAh náboja sa pridá 1,3 g (2,88 mmol) ligandu B. Komplex Ni(B)₂ bol izolovaný tak, ako bolo opísané v príklade 1. Izolovalo sa 0,77 g Ni(B)₂. Prúdový výťažok (PV) 59,0 %.

Difosfitové ligandy:

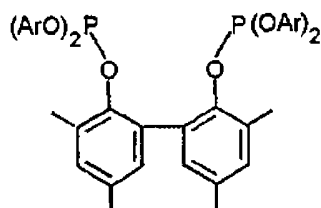
Ligand 115A	Ligand 115B	Ligand 115C
Ar =	Ar =	Ar =
Molekulová hmotnosť: 730,78	Molekulová hmotnosť: 814,94	Molekulová hmotnosť: 786,89

Stéricky bránené difosfitové ligandy sa pripravujú spôsobmi známymi odborníkom v technike. Príprava ligandu 115A je napríklad opísaná v WO 9906358. Ligandy 115B a 115C boli pripravené podobne z CIP(O-2-EtC₆H₄)₂ a 3,3',4,4',6,6'-bis-2,2'-fenolu alebo 3,3',5,5'-bis-2,2'-fenolu.

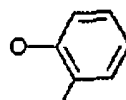
V prípade stéricky bránených bis(fosfitových)ligandov 115A, 115B a 115C nemohli byť komplexy (115A)₂Ni, (115B)₂Ni alebo (115C)₂Ni pripravené. V príkladoch 15, 16 a 17 sa demonštruje možnosť tvorby 115ANi(3-PN)_x, 115BNi(3-PN)_x a 115CNi(3-PN)_x komplexov.

Príklad 15

Ligand 115A



kde OAr =

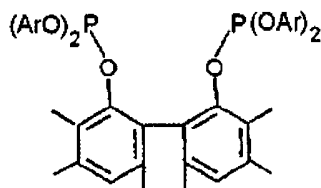


Galvanostatická elektrolýza sa robí v sklenenom elektrolyzéři bez diafragmy (objem 50 ml) s Ni anódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²). Do elektrolyzéři sa pridá: 25 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr a 1,84 g (1,15 mmol) 115A.

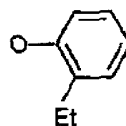
Galvanostatická elektrolýza prebieha pri prúde 60 mA a 25 °C. Elektrolyzéři prejde 92 mAh náboja. Po prejení 30 mAh náboja sa pridá 1,84 g (1,15 mmol) 115A. Komplex 115ANi(3-PN)_x nebol izolovaný. Výťažok substancie (VS) a prúdový výťažok (PV) boli 66,0 % (stanovené podľa voltampérogramu).

Príklad 16

Ligand 115B



kde OAr =

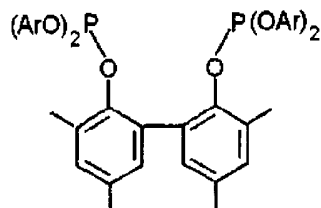


Galvanostatická elektrolýza sa robí v sklenenom elektrolyzéři bez diafragmy (objem 50 ml) s Ni anódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katódou vo forme drôtu (plocha povrchu 4 cm²). Do elektrolyzéři sa pridá: 25 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr a 0,74 g (0,9 mmol) 115B.

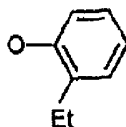
Galvanostatická elektrolýza prebieha pri prúde 60 mA a 25 °C. Elektrolyzéři prejde 77 mAh náboja. Po prejení 28 mAh náboja sa pridá 0,74 g (0,9 mmol) ligandu 115B. Komplex 115BNi(3-PN)_x nebol izolovaný. Výťažok substancie (VS) a prúdový výťažok (PV) boli 46,8 % (stanovené podľa voltampérogramu).

Príklad 17

Ligand 115C



kde OAr =



Galvanostatická elektrolýza sa robí v sklenenom elektrolyzéři bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katódou vo forme drôtu (plocha povrchu 4 cm²). Do elektrolyzéři sa pridá: 25 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr a 0,72 g (0,92 mmol) 115C.

Galvanostatická elektrolýza prebieha pri prúde 60 mA a 25 °C. Elektrolyzéři prejde 78 mAh náboja. Po prejení 28 mAh náboja sa pridá 0,72 g (0,92 mmol) ligandu 115C. Komplex 115CNi(3-PN)_x nebol izolovaný. Výťažok substancie (VS) a prúdový výťažok (PV) boli 77,9 % (stanovené podľa voltampérogramu).

Elektrosyntéza LNi(krotyl)CNZnBr₂ komplexov založených na 2,2'-difenolových derivátoch 115A, 115B a 115C ligandov.

Príklad 18

Ligand 115A

Galvanostatická elektrolýza sa robí v sklenenom elektrolyzéři bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²). Do elektrolyzéřa sa pridá: 25 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) BU₄NBr a 1,0 g (1,37 mmol) 115A.

Galvanostatická elektrolýza prebieha pri prúde 60 mA a 25 °C. Elektrolyzéřom prejde 144 mAh náboja. Po prejení 30 mAh náboja sa pridá 1,0 g (1,37 mmol) ligandu 115A. Po prejení 104 mAh náboja sa nahradí Ni anóda za Zn a elektrolýza pokračuje. Po rozpustení Zn anódy (plocha povrchu 4 cm², množstvo náboja 40 mAh) sa elektrolýza zastaví a elektrolyt sa analyzuje bez izolácie 115ANi(krotyl)CNZnBr₂. Výťažok substance bol 65,8 %. Prúdový výťažok 42,7 % (určený podľa voltampérogramu).

Príklad 19

Ligand 115B

Galvanostatická elektrolýza sa robí v sklenenom elektrolyzéři bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²). Do elektrolyzéřa sa pridá: 25 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr a 0,45 g (0,55 mmol) 115B.

Galvanostatická elektrolýza prebieha pri prúde 60 mA a 25 °C. 76,5 mAh náboja prejde elektrolyzéřom. Po prejení 30 mAh náboja sa pridá 0,45 g (0,55 mmol) ligandu 115B. Po prejení 61,5 mAh náboja sa nahradí Ni anóda za Zn a elektrolýza pokračuje. Po rozpustení Zn anódy (plocha povrchu 4 cm², množstvo náboja 15 mAh pre tvorbu 0,5 M ekvivalentu ZnBr₂) sa elektrolýza zastaví a elektrolyt sa analyzuje bez izolácie 115BNi(krotyl)CNZnBr₂. Výťažok substance bol 62,2 %. Prúdový výťažok 41,5 % (určený podľa voltampérogramu).

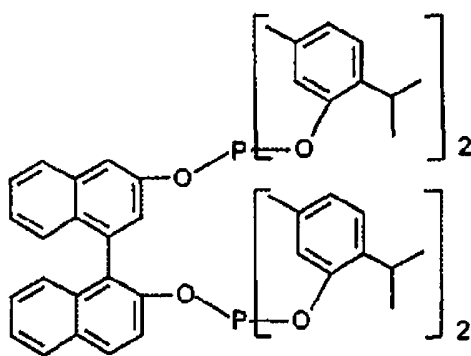
Príklad 20

Ligand 115C

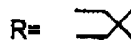
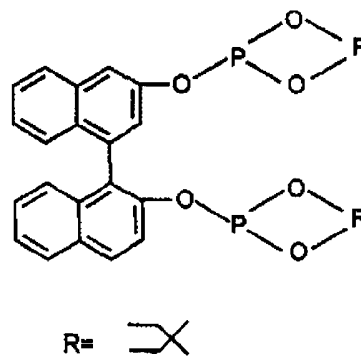
Galvanostatická elektrolýza sa robí v sklenenom elektrolyzéři bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²). Do elektrolyzéřa sa pridá: 25 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr a 0,88 g (1,12 mmol) 115C.

Galvanostatická elektrolýza prebieha pri prúde 60 mA a 25 °C. Elektrolyzéřom prejde 92,0 mAh náboja. Po prejení 31 mAh náboja sa pridá 0,88 g (1,12 mmol) ligandu 115C. Po prejení 61,0 mAh náboja sa nahradí Ni anóda za Zn a elektrolýza pokračuje. Po rozpustení Zn anódy (plocha povrchu 4 cm², množstvo náboja 31 mAh pre tvorbu 0,5 M ekvivalentu ZnBr₂) sa elektrolýza zastaví a elektrolyt sa analyzuje bez izolácie 115CNi(krotyl)CNZnBr₂. Výťažok substance bol 67,8 % (určený podľa voltampérogramu).

Elektrosyntéza difosfitových komplexov Ni (0) založených na bis(naftolových) derivátoch



Ligand D5



Ligand C

Ako v prípade bis(fosfitových) ligandov 115A, 115B a 115C, je ligand D5 stericky bránený a komplex (D5)₂Ni nemôže byť pripravený. V príkladoch 21 - 25 sa demonštruje výroba D5Ni(3-PN)_x a D5Ni(krotyl)(CNZnBr₂) komplexov.

Príklad 21

Ligand D5

Galvanostatická elektrolýza sa robí v sklenenom elektrolyzéři bez diafragmy (objem 50 ml) s Ni anódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²). Do elektrolyzéřa sa pridá: 20 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) BU₄NBr a 0,5 g (0,53 mmol) D5.

Galvanostatická elektrolyza prebieha pri prúde 60 mA a 25 °C. Elektrolyzérom prejde 60 mAh náboja. Po prejdení 30 mAh náboja sa pridá 0,5 g (0,53 mmol) ligandu D5. Komplex $D5Ni(3-PN)_x$ nebol izolovaný. Výťažok substancie bol 48,5 % (určený podľa voltampérogramu).

5 Príklad 22

Ligand D5

Galvanostatická elektrolyza sa robí v sklenenom elektrolyzéri bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²). Do elektrolyzéra sa pridá: 20 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr a 0,5 g (0,53 mmol) D5.

- 10 Galvanostatická elektrolyza prebieha pri prúde 60 mA a 25 °C. Elektrolyzérom prejde 64 mAh náboja. Po prejdení 34 mAh náboja sa pridá 0,5 g (0,53 mmol) ligandu D5. Komplex $D5Ni(3-PN)_x$ nebol izolovaný. Výťažok substancie bol 56,6 %. Prúdový výťažok bol 42,5 % (stanovený podľa voltampérogramu).

Príklad 23

15 Ligand D5

Galvanostatická elektrolyza sa robí v sklenenom elektrolyzéri bez diafragmy (objem 50 ml) s Ni anódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²). Do elektrolyzéra sa pridá: 20 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) BU₄NBr a 0,5 g (0,53 mmol) D5.

- 20 Galvanostatická elektrolyza prebieha pri prúde 60 mA a 25 °C. Elektrolyzérom prejde 104 mAh náboja. Po prejdení 34 mAh náboja sa pridá 0,5 g (0,53 mmol) ligandu D5. $D5Ni(3-PN)_x$ komplex nebol izolovaný. Výťažok substancie bol 56,6 %. Prúdový výťažok 42,5 % (stanovený podľa voltampérogramu).

Príklad 24

Ligand D5

- 25 Galvanostatická elektrolyza sa robí v sklenenom elektrolyzéri bez diafragmy (objem 50 ml) s Ni anódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²). Do elektrolyzéra sa pridá: 20 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr a 0,5 g (0,53 mmol) D5.

- 30 Galvanostatická elektrolyza prebieha pri prúde 60 mA a 25 °C. Elektrolyzérom prejde 112 mAh náboja. Po prejdení 30 mAh náboja sa pridá 0,5 g (0,53 mmol) ligandu D5. Po prejdení 30 mAh náboja sa nahradí niklová anóda za Zn a elektrolyza pokračuje. Po rozpustení Zn anódy (plocha povrchu 5 cm², množstvo náboja 82 mAh) sa elektrolyza zastaví a elektrolyt sa analyzuje bez izolácie $D5Ni(krotyl)CNZnBr_2$ komplexu. Výťažok substancie bol 58,2 %. Prúdový výťažok 33,6 % (stanovený podľa voltampérogramu).

Príklad 25

35 Ligand D5

Galvanostatická elektrolyza sa robí v sklenenom elektrolyzéri bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²). Do elektrolyzéra sa pridá: 20 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr a 1,0 g (1,06 mmol) D5.

- 40 Galvanostatická elektrolyza prebieha pri prúde 60 mA a 25 °C. Elektrolyzérom prejde 326 mAh náboja. Po prejdení 59 mAh náboja sa pridá 1,0 g (1,06 mmol) ligandu D5. Po prejdení 59 mAh náboja sa nahradí niklová anóda za Zn a elektrolyza pokračuje. Po rozpustení Zn anódy (plocha povrchu 5 cm², množstvo náboja 267 mAh) sa elektrolyza zastaví a elektrolyt sa analyzuje bez izolácie $D5Ni(krotyl)CNZnBr_2$ komplexu. Výťažok substancie bol 76,1 %. Prúdový výťažok 38,1 % (stanovený podľa voltampérogramu).

45 Príklad 26

Ligand C

Galvanostatická elektrolyza sa robí v sklenenom elektrolyzéri bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²). Do elektrolyzéra sa pridá: 20 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) BU₄NBr, 1,12 g (1,2 mmol) acac a 1,6 g (1,2 mmol) C.

- 50 Galvanostatická elektrolyza prebieha pri prúde 60 mA a 25 °C. Elektrolyzérom prejde 98 mAh náboja. Po prejdení 20 mAh náboja sa pridá 1,6 g (2,9 mmol) ligandu C. Izoluje sa 0,3 g NiC₂. Výťažok substancie 54,8 % (stanovený podľa voltampérogramu).

Elektrosyntéza fosfitových komplexov Ni(0) pri použití striedavého prúdu s frekvenciou 50 Hz.

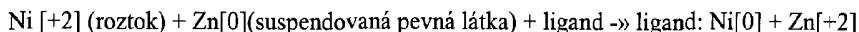
55 Príklad 27

Preparatívna elektrolyza sa robí v sklenenom elektrolyzéri bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katódou vo forme drôtu (plocha povrchu 5 cm²). Do elektrolyzéra sa pridá: 20 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) BU₄NBr, 1,12 g (1,2 mmol) acac a 2,0 g (5,7 mmol) *p*-TTP.

Elektrolýza sa prevádza so symetrickým striedavým prúdom 120 mA pri 25 °C. Elektrolyzér prejde 234 mAh náboja. Po prejení 36 mAh náboja sa pridajú 2,0 g (5,7 mmol) *p*-TTP ligandu. Komplex Ni(*p*-TTP)₄ nebol izolovaný. Výťažok substancie 39 % (stanovený podľa voltampérogramu).

5 Príklad 28

Preparatívna elektrolýza sa robí v sklenenom elektrolýzéri bez diafragmy (objem 200 mL) s Ni anódou v tvare tyčinky s priemerom 0,64 cm a medenou katódou vo forme drôtu. K riadeniu napätia na anóde sa použije referenčná elektróda zo strieborného drôtu. Do elektrolýzera sa pridá: 100 gramov 3-PN, 11,703 gramov ligandu V, 11,37 g ZnCl₂, 1,394 g jemne rozomletého zinkového prášku. ZnCl₂ sa použije na zvýšenie vodivosti roztoku. Zinok sa použije k redukcii Ni(+2) v roztoku na Ni (0) pomocou reakcie:



Ligand: Ni[0] je aktívny katalyzátor.

Zn[+2] sa potom redukuje na katóde ako povlak Zn[0].

Zinok môže byť nahradený železom alebo akýmkoľvek redukčným kovom, ktorý je elektropozitívnejší než nikel. Redukčný kov je prednostne jemne zomletý.

Elektrolýza prebieha pri jednosmernom napätí 1,8 voltov (proti Ag elektróde). Prúd je 10 až 20 mA. Teplota roztoku sa udržiava medzi 40 až 43 °C. Po 392 coulomboch je pozorované tmavooranžové zafarbenie. Vzorka odobratá po 560 coulomboch náboja má 0,025 hmotnostných % elementárneho Ni v roztoku ako katalyzátora. Celkový náboj prešlý roztokom bol 672 coulombov. Prúdový výťažok aktívneho katalyzátora bol 18 %.

Aj keď bol na ilustráciu vynález opísaný do detailu, je zrejmé, že skúsený odborník môže uskutočniť početné variácie a alternatívy bez toho, aby opustil ducha a rámec vynálezu, ktorý je definovaný nasledujúcimi patentovými nárokmi.

25

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob elektrochemickej výroby fosfitových alebo difosfitových komplexov Ni (0), **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že zahŕňa: a) rozpúšťanie kovového niklu z anódy v aprotickom rozpúšťadle v elektrolýzéri bez diafragmy, ktorý obsahuje anódu a katódu na tvorbu nikelnatých iónov Ni²⁺ a b) elektroredukciu nikelnatých iónov na katóde v prítomnosti jedného alebo viacerých fosforových ligandov pomocou jednosmerného alebo striedavého prúdu za vzniku týchto komplexov.

2. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že katóda zahŕňa kov vybraný zo skupiny, ktorú tvoria platina, zlato, paládium, ruténium, irídium, kobalt, molybdén, nikel a železo.

3. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že vyrábaný komplex obsahuje fosfitový ligand vzorca P(OR)₃, kde R je alkylová skupina obsahujúca od 1 do 10 atómov uhlíka, arylová skupina alebo uhl'ovodíková skupina obsahujúca od 1 do 20 atómov uhlíka alebo difosfitový ligand, v ktorom sú dva fosfitové podiely spojené substituovaným alebo nesubstituovaným pyrokatecholom, bis(fenolom) alebo bis(naftolom).

4. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že molárny pomer medzi nikelnatými iónmi a fosforovými ligandmi vo vyrábanom komplexe je 1 : 4 v prípade fosfitových ligandov, 1 : 2 v prípade difosfitových ligandov alebo 1 : 1 v prípade stericky bránených difosfitových ligandov.

5. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že rozpúšťanie a elektroredukcia prebiehajú v roztoku zahrnujúcom jedno alebo viacero rozpúšťadiel zvolených z acetonitrilu, dimetylformamidu a 3-penténitrilu.

6. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že rozpúšťanie a elektroredukcia prebiehajú v prítomnosti acetylacetónu.

7. Spôsob podľa nároku 6, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že molárne množstvo acetylacetónu sa rovná množstvu Ni²⁺ iónov rozpustených v priebehu predbežnej elektrolýzy.

8. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že anóda má prúdovú hustotu 1 až 20 mA/cm².

9. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že katóda má prúdovú hustotu 1 až 15 mA/cm².

10. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že elektroredukcia sa prevádza pri teplote od -10 °C do 40 °C.

11. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že elektroredukcia sa prevádza s druhou rozpúšťajúcou sa anódou, okrem anódy obsahujúcej nikel použitej v kroku (a), vybranej z kovov II., IV., V., VI., VII. a VIII. skupiny periodickej tabuľky prvkov.

12. Spôsob podľa nároku 11, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že druhá rozpúšťajúca sa anóda zahŕňa zinok a katóda zahŕňa nikel.

13. Spôsob podľa nároku 12, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že pomer povrchu Zn anódy k povrchu Ni katódy je asi 1 : 1.

5 14. Spôsob podľa nároku 12, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že množstvo rozpustených Zn^{2+} iónov zo Zn anódy sa približne rovná množstvu vytváraného Ni (0) komplexu.

15. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa k elektroredukcii použije striedavý prúd.

10 16. Spôsob hydrokyanácie olefinu alebo izomerizácie alkénového nitrilu, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že zahŕňa a) rozpúšťanie kovového niklu z anódy v aprotickom rozpúšťadle v elektrolyzéri bez diafragmy, ktorý obsahuje anódu a katódu na tvorbu nikelnatých iónov Ni^{2+} a b) elektroredukcii nikelnatých iónov na katóde v prítomnosti jedného alebo viacerých fosforových ligandov pomocou jednosmerného alebo striedavého prúdu za vzniku fosfitových alebo difosfitových komplexov Ni (0); a c) hydrokyanáciu olefinu alebo izomerizáciu alkénového nitrilu za prítomnosti fosfitových a difosfitových komplexov Ni (0) z kroku
15 (b) ako katalyzátora.

17. Spôsob elektrochemickej výroby fosfitového alebo difosfitového komplexu Ni (0), **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že zahŕňa a) rozpúšťanie kovového niklu z anódy v aprotickom rozpúšťadle v elektrolyzéri bez diafragmy, ktorý obsahuje anódu a katódu na tvorbu nikelnatých iónov Ni^{2+} a b) redukciu nikelnatých iónov v roztoku v prítomnosti jedného alebo viacerých fosforových ligandov použitím kovu, ktorý je
20 elektropozitívnejší než nikel, za vzniku oxidovaného niklu a c) elektroredukcii a uloženie zmieneného oxidovaného niklu na katóde za vzniku tohto komplexu.