

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: 17.08.2000

(32) Datum podání prioritní přihlášky: 20.08.1999

(31) Číslo prioritní přihlášky: 1999/99118171

(33) Země priority: RU

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 12.06.2002
(Věstník č. 6/2002)

(86) PCT číslo: PCT/US00/22527

(87) PCT číslo zveřejnění: WO01/14392

(21) Číslo dokumentu:

2002 -501

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl. ⁷:

C 07 F 15/04

B 01 J 31/18

C 07 C 253/10

B 01 J 37/34

(71) Přihlašovatel:

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY,
Wilmington, DE, US;

(72) Původce:

Stepanov Andrei Aleksandrovich, Moscow, RU;
Grinberg Vitali Arkaděvich, Moscow, RU;
Jackson Scott Christopher, Wilmington, DE, US;
Lundgren Cynthia Anne, Rising Sun, MD, US;
Kulova Tat'jana L'vovna, Moscow, RU;

(74) Zástupce:

Čermák Karel Dr., Národní třída 32, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob elektrochemické výroby fosfitových a difosfitových komplexů Ni(0)

(57) Anotace:

Způsob elektrochemické výroby fosfitových a difosfitových komplexů Ni(0) v elektrolyzátoru bez diafragmy obsahujícím anodu a katodu, pomocí anodového rozpouštění kovového niklu v aprotickém rozpouštědle s následnou elektroredukcí niklových iontů na katodě s nízkým vodíkovým přepětím v přítomnosti, například, ekvimolárního množství fosforových ligandů, použitím stejnosměrného nebo střídavého proudu. Komplexy jsou užitečné jako katalyzátory.

CZ 2002 - 501 A3

14.02.02

1

Způsob elektrochemické výroby fosfitových a difosfitových komplexů Ni(0)

Oblast techniky

Tato přihláška nárokuje prioritu před ruskou přihláškou č. 99/118171 podanou 20. srpna 1999, která je zde celá zahrnuta jako reference.

Vynález se týká způsobu elektrochemické výroby fosfitových nebo difosfitových komplexů Ni(0) v elektrolyzáru s použitím stejnosměrného nebo střídavého proudu. Vynález se také týká fosfitových a difosfitových komplexů a jejich použití, například jako katalyzátorů.

Dosavadní stav techniky

Evropská patentová přihláška č. 0 715 890 A1 popisuje způsob výroby katalyzátoru na bázi fosfanů přechodových kovů; B. Corain, G. Bontempeli, L. de Nardo, Gian-Antonio Mazzocchin: *Inorganica Chimica Acta*, 26 (1978), 37, popisují způsob výroby Ni (o-TTP) komplexu pomocí anodového rozpouštění kovového niklu v acetonitrilu s následnou elektroredukcí niklových iontů na rtuťové katodě; M. Mori, Y. Hashimoto, Y. Ban: *Tetrahedron Letter* 21 (1980), 63, popisují způsob tvorby Ni (PPh₃)₄ komplexu elektrochemickou redukcí NiCl₂(PPh₃)₄, PPh₃ v dimethylformamidu (DMF) v diafragmovém elektrolyzáru použitím Pb katody a Pt anody.

Koordinační sloučeniny některých přechodových kovů jsou při reakcích organických sloučenin aktivní homogenní katalyzátory, obzvláště v hydrokyanačních postupech.

Elektrochemickým způsobům výroby takovýchto katalyzátorů se zvláště dává přednost, protože zdroje kovových iontů jsou přístupné a snadno připravitelné a elektroda může být umístěna v adiponitrilových (ADN) syntézních reaktorech (ve druhém stupni). Elektroda je zcela inertní a aktivovaná dodáváním nutného napětí, jakmile je v postupu zapotřebí katalyzátoru. Koncentrace kovových iontů v roztoku je úměrná celkovému množství náboje prošlého elektrolyzérem. Množství katalyzátoru může být proto snadno řízeno množstvím energie prošlé elektrolyzérem.

Elektrochemická výroba fosfitových komplexů Co a Ni byla zkoumána. Postup zahrnuje dvě stádia: anodové rozpouštění Co nebo Ni a následnou katodovou redukci M^{2+} v přítomnosti přebytku odpovídajících fosforových ligandů. Publikované články týkající se elektrosyntézy komplexů jsou většinou zasvěceny zkoumání elektrochemického chování, některým fyzikálním vlastnostem a vlivu povahy tříkovalentních fosforových ligandů na relativní stabilitu Ni(II), Ni(I) a Ni(0) komplexů. G. Bontempelli, F. Magno, G. Shiavon, B. Corain: *Inorg. Chem.* 20 (1981), 2579.

Nedostatky publikovaných výsledků týkajících se přímé nebo nepřímé elektrosyntézy komplexů Ni(0) zahrnují elektrické ukládání jemně umletého kovového niklu na povrchu katody, nízký výtěžek substance navzdory 15 až 500 násobnému přebytku fosforového ligandu a nízký proudový výtěžek. Publikované výsledky nemohou být použity jako základ dokonce ani pro vývoj laboratorních způsobů přípravy komplexů Ni(0).

Je proto žádoucí poskytnout nové způsoby výroby komplexů Ni(0) a poskytnout zlepšené komplexy Ni(0) proti stávajícímu stavu techniky.

Podstata vynálezu

V jedné konkrétní formě poskytuje vynález způsob elektrochemické výroby fosfitových a difosfitových komplexů Ni(0) zahrnující:

(a) rozpuštění kovového niklu z anody v aprotickém rozpouštědle v elektrolyzáru bez diafragmy, který obsahuje anodu a katodu pro tvorbu Ni^{2+} niklových iontů a

(b) elektoredukci niklových iontů na katodě v přítomnosti jednoho nebo více fosforových ligandů pomocí stejnosměrného nebo střídavého proudu za vzniku komplexu.

V alternativní formě poskytuje vynález způsob pro elektrochemickou výrobu fosfitového nebo difosfitového komplexu Ni(0) zahrnující:

(a) rozpuštění kovového niklu z anody v aprotickém rozpouštědle v elektrolyzáru bez diafragmy obsahujícím anodu a katodu pro tvorbu Ni^{2+} niklových iontů a

(b) redukci niklových iontů v roztoku v přítomnosti jednoho nebo více fosforových ligandů použitím kovu, který je elektropozitivnější než nikl, a tím vyrobení oxidovaného niklu a

(c) elektoredukci a uložení zmíněného oxidovaného niklu na katodě, a tím vyrobení komplexu.

Další předměty, charakteristické rysy a výhody vynálezu budou zřejmé z níže uvedeného podrobného popisu.

Podrobný popis přednostních forem vynálezu

Předmětem vynálezu je elektrochemický způsob výroby fosfitových a difosfitových komplexů $\text{Ni}(0)$ v elektrolyzátoru bez diafragmy, obsahujícím katodu a anodu, pomocí anodového rozpouštění kovového niklu v aprotickém rozpouštědle s následnou elektroredukcí niklových iontů na katodě v přítomnosti fosforových ligandů použitím stejnosměrného nebo střídavého proudu.

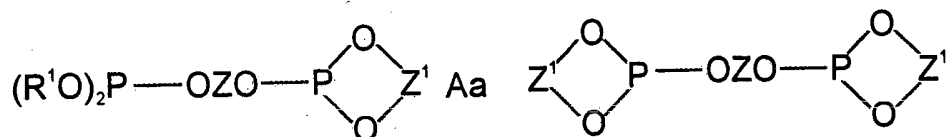
Anoda obsahuje nikl jako zdroj vyráběného komplexu $\text{Ni}(0)$. Jak je diskutováno níže, lze použít přídavnou anodu, např. pro tvorbu Lewisových kyselin. Přednostně je druhou anodou zinková anoda.

V způsobu podle vynálezu může mít anoda jakýkoli tvar, včetně drátu, tyčky, destičky nebo pěny. Kvůli většímu povrchu se často dává přednost drátu.

Katoda přednostně obsahuje kov s nízkým vodíkovým přepětím. „Nízký“ znamená, že přepětí je blízké teoretickému potenciálu pro vylučování vodíku. Mezi vhodné kovy patří platina, zlato, paladium, ruthenium, iridium, kobalt, molybden, nikl a železo.

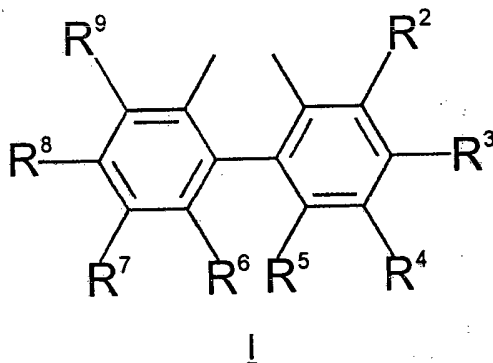
Kterékoliv požadované fosforové ligandy mohou být využity. Vhodné fosforové ligandy zahrnují didentátní ligandy obsahující fosfor, například didentátní fosfity, didentátní fosfinity, didentátní fosfony a didentátní fosfany. Nejpreferovanějšími ligandy jsou didentátní fosfitové ligandy.

Vhodné didentátní fosfitové ligandy mají následující strukturní vzorce:



V těchto vzorcích je R^1 fenyl, nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více C_1 až C_{12} alkylovými nebo C_1 až C_{12} alkoxylovými skupinami; nebo naftyl, nesubstituovaný nebo substituovaný jedním nebo více C_1 až C_{12} alkylovými nebo C_1 až C_{12} alkoxylovými skupinami.

Z a Z^1 jsou nezávisle vybrané ze skupin skládajících se ze strukturních vzorců I, II, III a IV:



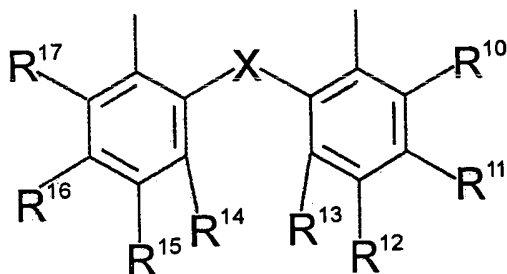
kde:

R^2 a R^9 jsou stejné nebo odlišné a jsou vybrány z H, C_1 až C_{12} alkylů a C_1 až C_{12} alkoxyků;

R^3 a R^8 jsou stejné nebo odlišné a jsou vybrány z H, C_1 až C_{12} alkylů a C_1 až C_{12} alkoxyků;

R^4 a R^7 jsou stejné nebo odlišné a jsou vybrány z H, C_1 až C_{12} alkylů a C_1 až C_{12} alkoxyků;

R^5 a R^6 jsou stejné nebo odlišné a jsou vybrány z H, C_1 až C_{12} alkylů a C_1 až C_{12} alkoxyků;



II

kde:

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

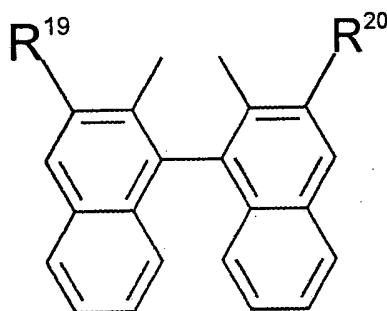
R^{10} a R^{17} jsou stejné nebo odlišné a jsou vybrány z H, C_1 až C_{12} alkylů a C_1 až C_{12} alkoxyků;

R^{11} a R^{16} jsou stejné nebo odlišné a jsou vybrány z H, C_1 až C_{12} alkylů a C_1 až C_{12} alkoxyků;

R^{12} a R^{15} jsou stejné nebo odlišné a jsou vybrány z H, C_1 až C_{12} alkylů a C_1 až C_{12} alkoxyků;

R^{13} a R^{14} jsou stejné nebo odlišné a jsou vybrány z H, C_1 až C_{12} alkylů a C_1 až C_{12} alkoxyků;

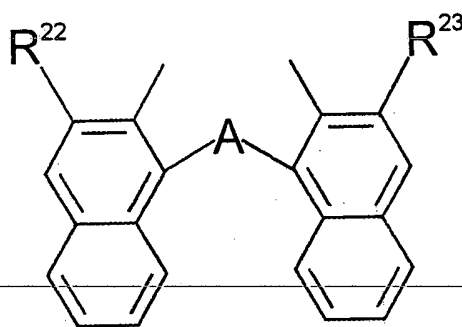
R^{18} a R^{19} jsou nezávisle H nebo C_1 až C_{12} alkyl;



III

kde:

R^{20} a R^{21} jsou stejné nebo odlišné a jsou vybrány z H, C_1 až C_{12} alkylů a C_1 až C_{12} alkoxyků; a CO_2R^{22} ,
 R^{22} je C_1 až C_{12} alkyl nebo C_6 až C_{10} aryl, nesubstituovaný nebo substituovaný C_1 až C_{12} alkylovými skupinami. Arylovými skupinami jsou přednostně fenyl nebo naftyl.



IV

kde:

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

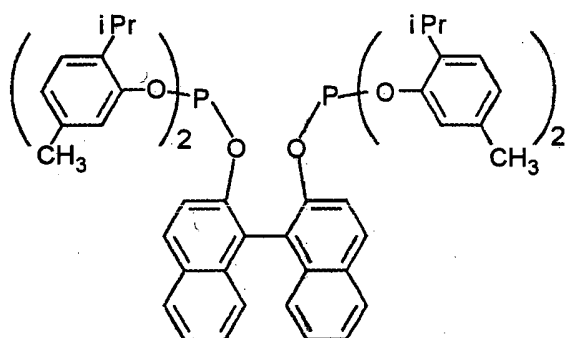
R^{23} a R^{24} jsou stejné nebo odlišné a jsou vybrány z H a CO_2R^{25} ;

R^{25} a R^{26} jsou H nebo C_1 až C_{12} alkyl;

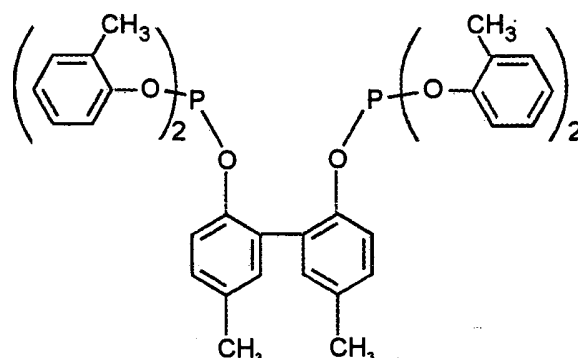
R^{27} je C_1 až C_{12} alkyl.

Ve výše uvedených strukturních vzorcích mohou být C_1 až C_{12} alkylové a C_1 až C_{12} alkoxylové skupiny s přímým řetězcem nebo rozvětvené, substituované nebo nesubstituované. Lze použít jakýkoli substituent, jenž nežádoucne neinterferuje s postupem.

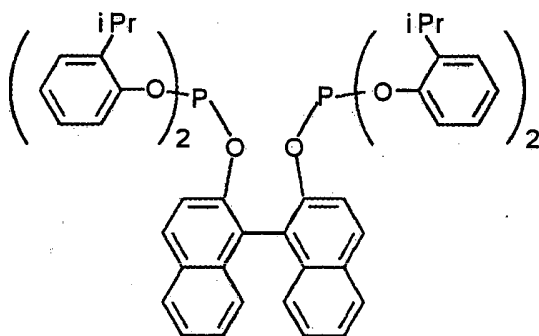
Příklady ligandů, které lze použít v předkládaném způsobu zahrnují níže uvedené vzorce V až XXIV.



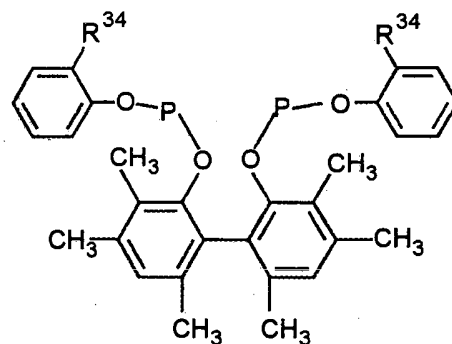
V (kde iPr je isopropyl)



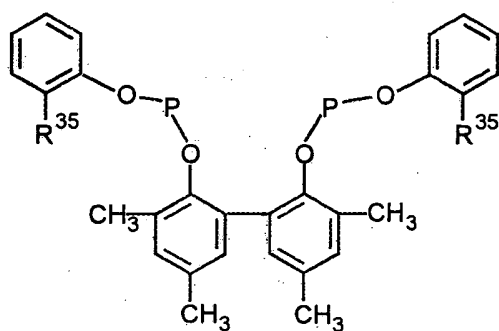
VI



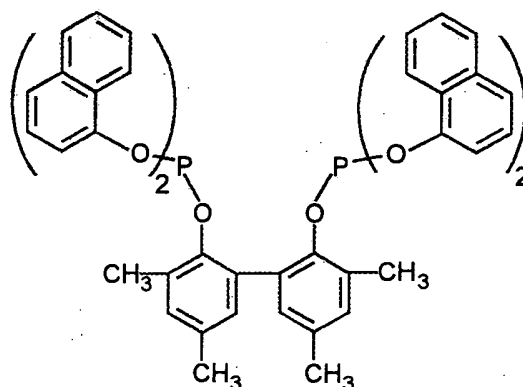
VII (kde iPr je isopropyl)



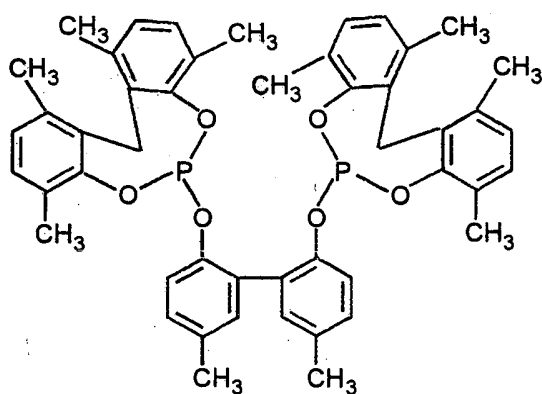
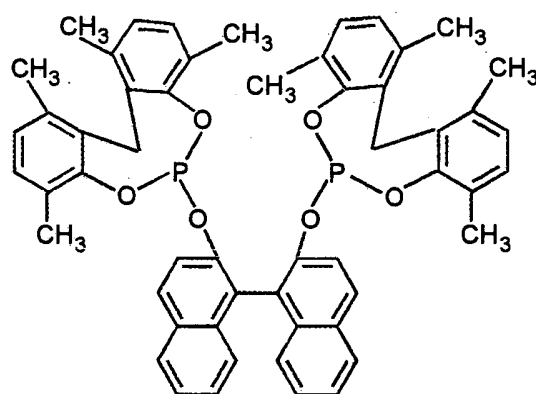
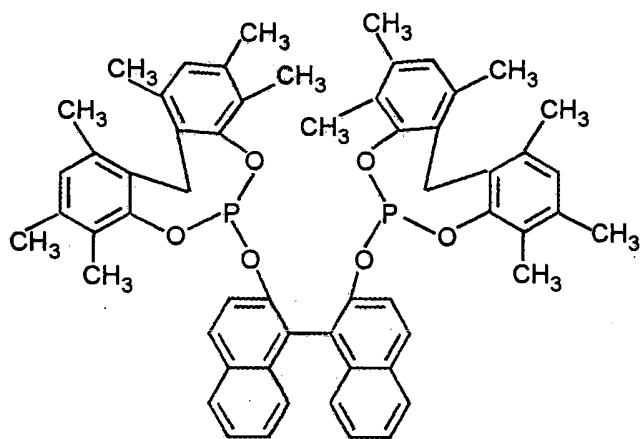
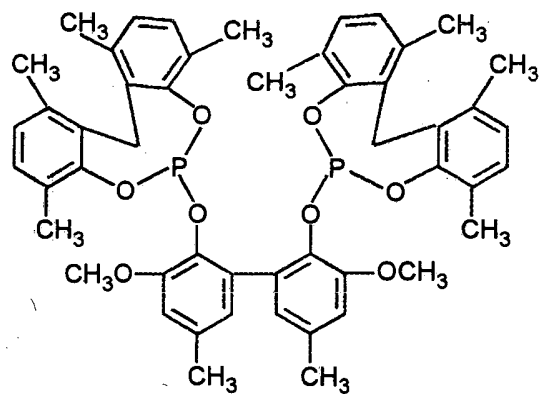
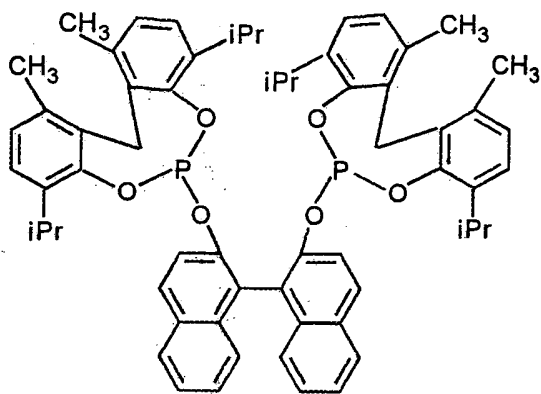
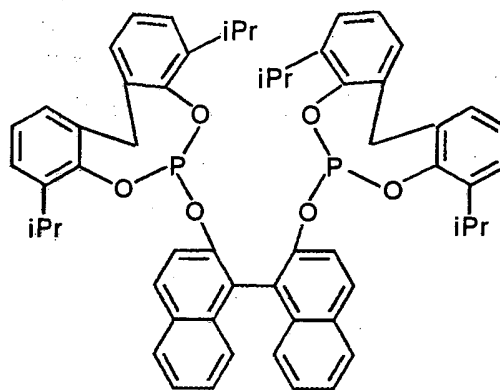
VIII (kde R³⁴ je methyl nebo ethyl)

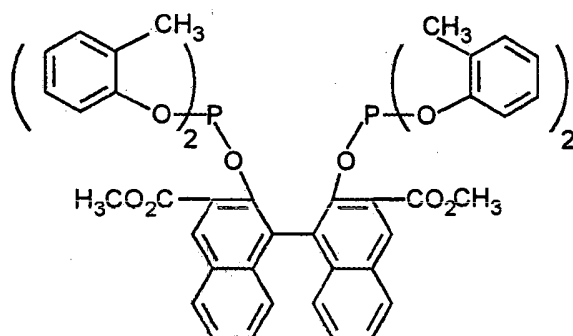
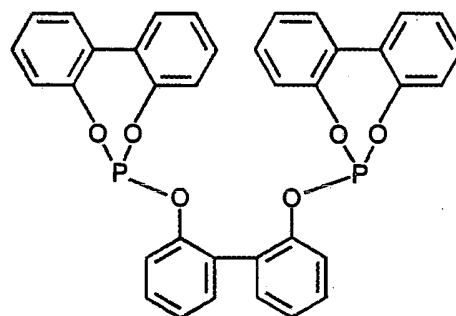
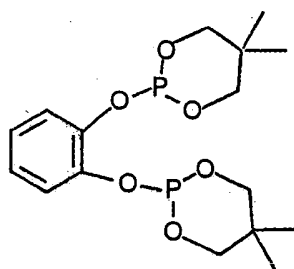
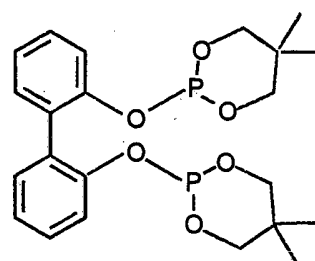
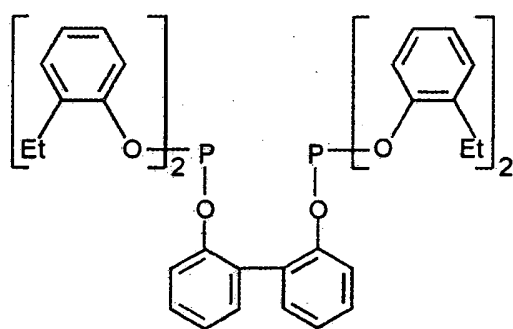
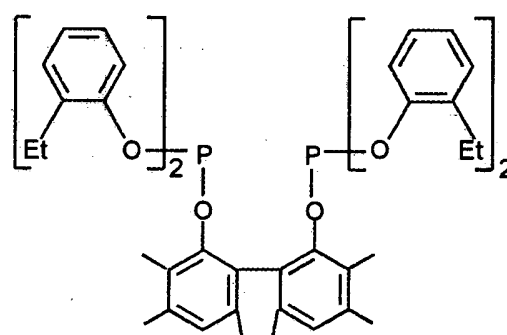


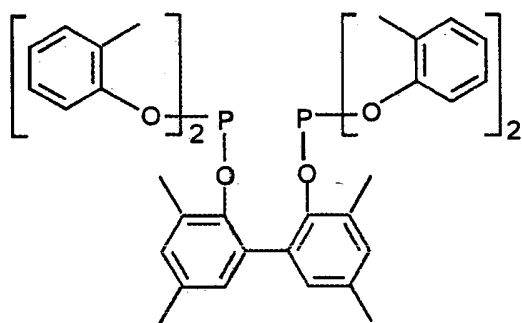
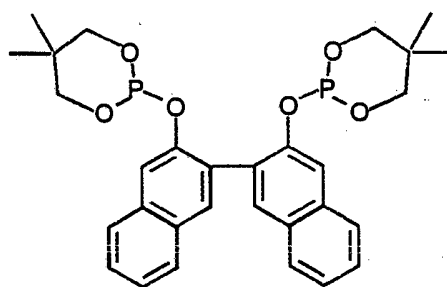
IX (kde R³⁵ je methyl nebo ethyl)



X

XIXIIXIIIXIVXV (kde iPr je isopropyl)XVI (kde iPr je isopropyl)

XVIIXVIIIXIXXXXXIXXII

XXIIIXXIV

Vhodné didentátní fosfity jsou typu popsaného v US patentech 5,512,695, 5,512,696, 5,663,369 a 5,723,641, jejichž popis je inkorporován zde jako odkaz. Vhodné didentátní fosfinity jsou typu popsaného v US patentech 5,523,453 a 5,693,843 a jejich popis je inkorporován zde jako odkaz.

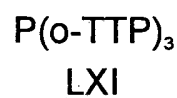
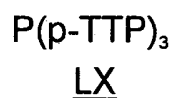
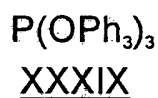
Monodentátní fosfity jsou také vhodnými ligandy pro způsob podle vynálezu. Příklady vhodných monodentátních fosfitových ligandů představují struktury XXVII a XXVIII:

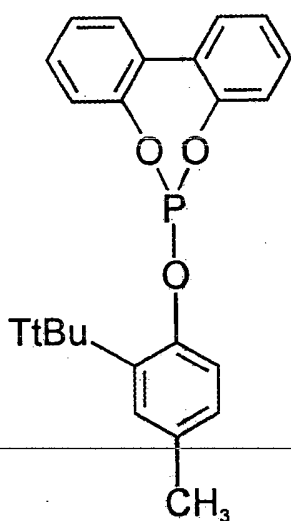
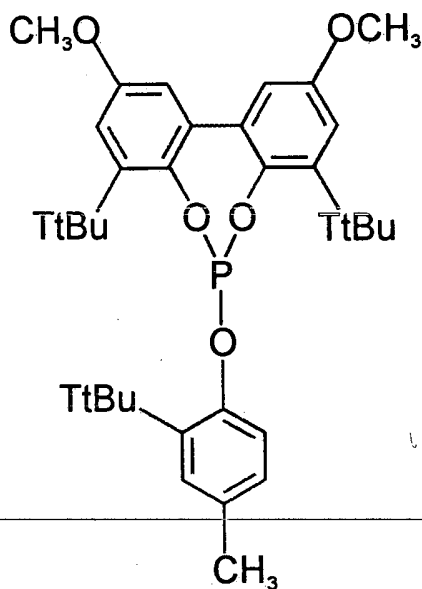
XXVIIXXVIII

kde:

R^1 a Z byly definovány výše.

Specifické příklady monodentátních fosfitových ligandů vhodných pro tento způsob zahrnují následující reprezentativní příklady:



LXIILXIII

Předložený vynález má výhody proti dřívějším způsobům v přímé elektrosyntéze fosfitových a difosfitových komplexů $\text{Ni}(0)$, které mohou být použity jako katalyzátory. Tyto výhody zahrnují:

- i. získávání vyššího výtěžku, například od 50 do 100 % fosfitových a difosfitových komplexů $\text{Ni}(0)$, v závislosti na povaze ligandů a na povaze rozpouštědla;
- ii. schopnost využít v katodové reakci komplexních iontů niklu $\text{Ni}(\text{acac})_2$ v acetonitrilových a dimethylformamidových roztocích (tyto jsou slabě koordinačními rozpouštědly) a Ni^{2+} iontů koordinovaných pent-3-en-nitrilem v pent-3-en-nitrilovém roztoku;
- iii. schopnost využít katodové materiály s nízkým vodíkovým přepětím, přednostně niklovou elektrodu;
- iv. schopnost využít v posledním stádiu elektrosyntézy $\text{Ni}(0)$ komplexů, např. po použití niklové anody rozpouštění zinkové anody nebo anod z I, II, IV, V, VI, VII a VIII skupiny kovů. Použitelné kovy nejsou tímto

omezeny, ale zahrnují: Na, Li, Mg, Ca, Ba, Sr, Ti, V, Fe, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Cd, Al, Ga, In, Sn, Pb a Th, s tím, že se dává přednost Zn. Toto umožňuje eliminaci anodové oxidace konečných produktů a současně zavedení Lewisových kyselin do katalytického systému, jež příznivě ovlivňují následné chemické konverze s účastí katalyzátorů. V evropské patentové přihlášce Rhone-Poulenc č. 0715890 jsou, v kontrastu k tomuto, Lewisovy kyseliny zaváděny do katodové komory elektrolyzáru zvenčí.

Předložený způsob má ohromné výhody ve srovnání s předcházejícími způsoby: body (ii) a (iii) brání elektrickému usazování kovového niklu na povrchu elektrody. Vyvinutý způsob také umožňuje použít fosforové ligandy v množství, jež odpovídá ekvimolárnímu množství rozpuštěného niklu.

Takto vyrobené komplexy jsou užitečné jako katalyzátory, například pro hydrokyanaci olefinů a nitrilovou izomerizaci alkenů. Specifickými příklady jsou hydrokyanace butadienu za vzniku 2-methyl-but-3-en-nitrilu a pent-3-en-nitrilu, hydrokyanace pent-3-en-nitrilu na adiponitril a izomerizace 2-methyl-but-3-en-nitrilu na pent-3-en-nitril. Tyto komplexy jsou také potencionálně užitečné jako katalyzátory a činidla pro chemickou transformaci, například kopulační reakce.

Příklady provedení vynálezu

V příkladech 1 až 27, které následují, se elektrosyntéza fosfitových a difosfitových komplexů Ni(0) provádí v elektrolyzáru bez diafragmy opatřeném vodním pláštěm, zpětným chladičem a dvěma niklovými elektrodami. V příkladu 28 se elektrosyntéza difosfitového komplexu Ni(0) provádí

v elektrolyzáru bez diafragmy vybaveném jednoduchou niklovou anodou a měděnou katodou. Použitá rozpouštědla by měla obsahovat vhodné dielektrikum, ve kterém jsou rozpustné ligandy i volitelný elektrolyt. Rozpouštědla zahrnují acetonitril (AN) dimethylformamid (DMF) nebo pent-3-en-nitril (3-PN) za použití Bu_4NBr jako elektrolytu pozadí. Elektrolytem pozadí je sůl, která poskytuje vodivost, ale neúčastní se reakce. Lze použít jakýkoli žádoucí elektrolyt pozadí. Lze například využít ostatní organoamoniové elektrolyty, pokud jsou rozpustné ve zvoleném rozpouštědle. Pro preparativní elektrolýzu a voltampérometrii byly AN, DMF, 3-PN čištěny obecně používanými metodami. 3-PN byl čištěn destilací ve vakuu v argonové atmosféře. Během elektrolýzy byl roztok neustále míchán magnetickým míchadlem a proplachován argonem o vysoké čistotě. Byla-li elektrolýza prováděna v přítomnosti acetylacetonu (acac), molární poměr $\text{Ni}^{2+}:\text{acac}$ byl 1:2, množství elektřiny odpovídalo úplné konverzi rozpuštěných Ni^{2+} iontů na $\text{Ni}(\text{acac})_2$, načež se přidal ligand a nechalo se projít množství elektřiny ekvivalentní přidanému ligandu.

Složky, např. rozpouštědlo, kapalina a elektrolyt mohou být přítomny v jakémkoli poměru, pokud se dosáhne zamýšlené výroby $\text{Ni}(0)$ komplexu.

Přednostní molární poměr rozpuštěných niklových iontů k fosfitovému ligandu byl $\text{Ni}^{2+}:\text{P}(\text{OR})_3 = 1:4$ až $1:20$. Přednostní poměr rozpuštěných niklových iontů k difosfitovému ligandu $\text{Ni}^{2+}:\text{difosfit} = 1:1$ až $1:8$. Přijatelná rozmezí jsou $\text{Ni}^{2+}:\text{P}(\text{OR})_3 = 1:2$ až $1:40$; $\text{Ni}^{2+}:\text{difosfit} = 2:1$ až $1:20$.

Ligandy mohou být monofosfitový ligand obecné struktury $\text{P}(\text{OAr})_3$ (viz strukturu XXVII), difosfitové ligandy obecné struktury $(\text{ArO})_3\text{POZOP}(\text{OAr})_3$ (viz struktura na straně 5), nebo stericky bráněné difosfitové ligandy stejné obecné struktury jako

nestericky bráněný ligand, s výjimkou, že uhlovodíkové substituenty na rozličných aromatických kruzích jsou dostatečně veliké, aby bránily dvěma takovým ligandům se současně koordinovat na niklu.

Vytvářené komplexy mohou mít obecnou strukturu:

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

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

kde $n=3$ nebo 4 nebo

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

kde L= neutrální elektrondonorový ligand například olefin a $m=1$ nebo 2.

Preparativní elektrolýza a zaznamenávání volampérogramů se provádělo v potenciostatu/galvanostatu PAR model 273. Analýza fosfitových a difosfitových komplexů $\text{Ni}(0)$ se prováděla cyklickou voltampérometrií na elektrodě sklo-uhlík. Spektra ^{31}P -NMR se získávala na spektrometru Bruker WP-80SY 32,4 MHz (vnitřní standard 85 % kyselina fosforečná) a pomocí elementární analýzy.

Jako ligandy se použily fosfitové ligandy založené na p-tritoly-l-fosfitu (p-TTP), o-tritoly-l-fosfitu a trimethyl-fosfitu $(\text{MeO})_3\text{P}$, jakož i difosfitové ligandy založené na pyrokatecholu, 2,2'-bis(fenolu) a bisnaftolu. Pokud není uvedeno jinak byly ligandy připraveny způsoby známými odborníkům v technice, jak jsou popsány v US patentech čísla: 5,688,986, 5,663,369, 5,512,696 a 5,512,695, nebo byly získány od firmy Aldrich.

Niklovým a zinkovým anodám a niklovým katodám byla v těchto elektrosyntetických postupech dávana přednost. Galvanostatická elektrolýza se prováděla za konstantního proudu.

Vynález je ilustrován na následujících příkladech, ale není jen na ně omezen.

Příklad 1

Galvanostatická elektrolýza se provádí ve skleněném elektrolyzéru bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anodou ve formě drátu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katodou ve formě drátu (plocha povrchu 4 cm²). Do elektrolyzéru se přidá: 20 mL AN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr, a 2,0 g (5,7 mmol) p-TTP.

Galvanostatická elektrolýza probíhá při proudu 60 mA a 25°C. 108 mAh náboje projde elektrolyzérem. Poté, co prošlo 26 mAh náboje, se přidají 2,0 g (5,7 mmol) p-TTP ligandu. Po ukončení elektrolýzy se elektrolyt zfiltruje a přidá se trojnásobný objem methanolu k filtrátu, který se po 30 minutách opět zfiltruje. Sraženina Ni(p-TTP)₄ se promyje methanolem a suší ve vakuu po dobu 5 hodin. 0,3 g Ni(p-TTP)₄ se izoluje. Proudový výtěžek (PV) - 15 %.

Příklad 2

Galvanostatická elektrolýza se provádí ve skleněném elektrolyzéru bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anodou ve formě drátu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katodou ve formě drátu (plocha povrchu 4 cm²). Do elektrolyzéru se přidá: 20 mL AN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr, 0,12 g (1,2 mmol) acetylacetonu (acac) a 2,0 g (5,7 mmol) p-TTP.

Galvanostatická elektrolýza probíhá při proudu 60 mA a 25°C. 96 mAh náboje projde elektrolyzérem. Poté, co prošlo 20 mAh náboje, se přidají 2,0 g (5,7 mmol) p-TTP ligandu. Komplex se izoluje tak, jak bylo popsáno v příkladu 1. 0,48 g Ni(p-TTP)₄ se izoluje. Proudový výtěžek (PV) - 24 %.

Příklad 3

Galvanostatická elektrolýza se provádí ve skleněném elektrolyzáru bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anodou ve formě drátu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katodou ve formě drátu (plocha povrchu 4 cm²). Do elektrolyzáru se přidá: 20 mL DMF, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr a 2,0 g (5,7 mmol) p-TTP.

Galvanostatická elektrolýza probíhá při proudu 60 mA a 25°C. 156 mAh náboje projde elektrolyzárem. Poté, co prošlo 80 mAh náboje, se přidají 2,0 g (5,7 mmol) p-TTP ligandu. Komplex se izoluje tak, jak bylo popsáno v příkladu 1. Méně než 0,1 g Ni(p-TTP)₄ se izoluje. Proudový výtěžek (PV) < 5 %.

Příklad 4

Galvanostatická elektrolýza se provádí ve skleněném elektrolyzáru bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anodou ve formě drátu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katodou ve formě drátu (plocha povrchu 4 cm²). Do elektrolyzáru se přidá: 20 mL DMF, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr, 0,3 g (3 mmol) acetylacetonu (acac) a 2,0 g (5,7 mmol) p-TTP. Acac je ligand pro Ni²⁺, který je generován elektrochemicky.

Galvanostatická elektrolýza probíhá při proudu 60 mA a 25°C. 156 mAh náboje projde elektrolyzárem. Poté, co prošlo 80 mAh náboje, se přidají 2,0 g (5,7 mmol) p-TTP ligandu. Komplex se izoluje tak, jak bylo popsáno v příkladu 1. 1,0 g Ni(p-TTP)₄ se izoluje. Proudový výtěžek (PV) se rovná 50 %.

Příklad 5

Galvanostatická elektrolýza se provádí ve skleněném elektrolyzáru bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anodou ve formě

drátu (plocha povrchu 5 cm^2) a s niklovou katodou ve formě drátu (plocha povrchu 4 cm^2). Do elektrolyzáru se přidá: 20 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu_4NBr a 2,0 g (5,7 mmol) $p\text{-TTP}$.

Galvanostatická elektrolýza probíhá při proudu 60 mA a 25°C . 111 mAh náboje projde elektrolyzárem. Poté, co prošlo 35 mAh náboje, se přidají 2,0 g (5,7 mmol) $p\text{-TTP}$ ligandu. $\text{Ni}(p\text{-TTP})_4$ nebyl izolován. Proudový výtěžek (PV) - 37,7 %. Proudový výtěžek se vypočte na základě voltampérogramu podle Rendels-Shevchikovy rovnice, viz Z. Galyus: *Theoretical Fundamentals of Electrochemical Analysis*. Překlad. Moskva. Nakl. Mir 1974, str. 133.

Příklad 6

Galvanostatická elektrolýza se provádí ve skleněném elektrolyzáru bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anodou ve formě drátu (plocha povrchu 5 cm^2) a s niklovou katodou ve formě drátu (plocha povrchu 4 cm^2). Do elektrolyzáru se přidá: 20 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu_4NBr , 0,12 g (1,2 mmol) acetylacetonu (acac) a 2,0 g (5,7 mmol) $p\text{-TTP}$.

Galvanostatická elektrolýza probíhá při proudu 60 mA a 25°C . 104 mAh náboje projde elektrolyzárem. Poté, co prošlo 28 mAh náboje, se přidají 2,0 g (5,7 mmol) $p\text{-TTP}$ ligandu. $\text{Ni}(p\text{-TTP})_4$ se izoluje tak, jak bylo popsáno v příkladu 1. 0,75 g $\text{Ni}(p\text{-TTP})_4$ se izoluje. Proudový výtěžek (PV) - 37,0 % a 52,8 % (stanovený před izolací na základě voltampérogramu podle Rendels-Shevchikovy rovnice). 15,8 % komplexu bylo ztraceno během izolace.

Příklad 7

Galvanostatická elektrolýza se provádí ve skleněném elektrolyzáru bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anodou ve formě drátu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katodou ve formě drátu (plocha povrchu 4 cm²). Do elektrolyzáru se přidá: 20 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr, 0,12 g (1,2 mmol) acetylacetonu (acac) a 2,0 g (5,7 mmol) o-TTP.

Galvanostatická elektrolýza probíhá při proudu 60 mA a 25°C. 117 mAh náboje projde elektrolyzárem. Poté, co prošlo 40 mAh náboje, se přidají 2,0 g (5,7 mmol) o-TTP ligandu. Ni(o-TTP)₄ nebyl izolován. Proudový výtěžek (PV) 26,0 % (stanovený na základě voltampérogramu podle Rendels-Shevchikovy rovnice).

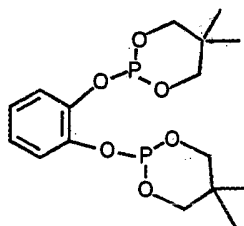
Příklad 8

Galvanostatická elektrolýza se provádí ve skleněném elektrolyzáru bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anodou ve formě drátu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katodou ve formě drátu (plocha povrchu 4 cm²). Do elektrolyzáru se přidá: 20 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr a 1,0 g (8,1 mmol) (MeO)₃P.

Galvanostatická elektrolýza probíhá při proudu 60 mA a 25°C. 120 mAh náboje projde elektrolyzárem. Poté, co prošlo 17 mAh náboje, se přidá 1,0 g (8,1 mmol) (MeO)₃P ligandu. Komplex se izoluje tak, jak bylo popsáno v příkladu 1. 0,3 g Ni[(MeO)₃P]₄ se izoluje. Proudový výtěžek (PV) - 100 %. (PV se stanoví na základě voltampérogramu podle Rendels-Shevchikovy rovnice).

Příklad 9

Elektrosyntéza difosfitových komplexů Ni(0) založených na derivátech pyrokatecholu (PD)



Galvanostatická elektrolýza se provádí ve skleněném elektrolyzáru bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anodou ve formě drátu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katodou ve formě drátu (plocha povrchu 4 cm²). Do elektrolyzáru se přidá: 20 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr, 0,12 (1,2 mmol) acetylacetonu (acac) a 0,8 g (2,1 mmol) PD. Tyto reagenty byly získány od Aldrich Chemical Company.

Galvanostatická elektrolýza probíhá při proudu 60 mA a 25°C. 89 mAh náboje projde elektrolyzárem. Poté, co prošlo 28 mAh náboje, se přidá 0,8 g (2,1 mmol) PD ligandu. Komplex se izoluje tak, jak bylo popsáno v příkladu 1. Izoluje se 0,45 g Ni(PD)₂. Proudový výtěžek (PV) 100 %. PV se stanoví na základě voltampérogramu podle Rendels-Shevchikovy rovnice.

Příklad 10

Galvanostatická elektrolýza se provádí ve skleněném elektrolyzáru bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anodou ve formě drátu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katodou ve formě drátu (plocha povrchu 4 cm²). Do elektrolyzáru se přidá: 20 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr, a 1,05 g (2,8 mmol) PD.

Galvanostatická elektrolýza probíhá při proudu 60 mA a 25°C. 100 mAh náboje projde elektrolyzárem. Poté, co prošlo 20 mAh náboje, se přidá 1,05 g (2,8 mmol) PD ligandu. Ni(PD)₂ nebyl izolován. Proudový výtěžek (PV) 100 %. PV se stanoví na základě voltampérogramu podle Rendels-Shevchikovy rovnice.

Příklad 11

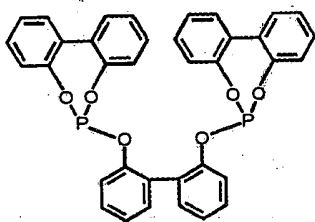
Galvanostatická elektrolýza se provádí ve skleněném elektrolyzáru bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anodou ve formě drátu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katodou ve formě drátu (plocha povrchu 4 cm²). Do elektrolyzáru se přidá: 20 mL AN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr, 0,12 g (1,2 mmol) acac a 1,05 g (2,8 mmol) PD.

Galvanostatická elektrolýza probíhá při proudu 60 mA a 25°C. 91 mAh náboje projde elektrolyzárem. Poté, co prošlo 20 mAh náboje, se přidá 1,05 g (2,8 mmol) PD ligandu. Komplex Ni(PD)₂ nebyl izolován. Proudový výtěžek (PV) 100 %. PV byl stanoven na základě voltampérogramu podle Rendels-Shevchikovy rovnice.

Příklad 12

Elektrosyntéza difosfitových komplexů Ni(0) na bázi derivátů 2,2'-bis(fenolu).

Ligand A



Galvanostatická elektrolýza se provádí ve skleněném elektrolyzáru bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anodou ve formě drátu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katodou ve formě drátu (plocha povrchu 4 cm²). Do elektrolyzáru se přidá: 40 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr a 1,3 g (2,12 mmol) ligandu A. Ligand A byl připraven analogicky k popsanému způsobu (P. Pringle at al.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1991), (12), 803-4).

Galvanostatická elektrolýza probíhá při proudu 60 mA a 25°C. 102 mAh náboje projde elektrolyzérem. Poté, co prošlo 20 mAh náboje, se přidá 1,3 g (2,12 mmol) ligandu A. Komplex $\text{Ni}(\text{A})_2$ nebyl izolován. Proudový výtěžek (PV) 36,3 %. PV byl stanoven na základě voltampérogramu podle Rendels-Shevchikovy rovnice.

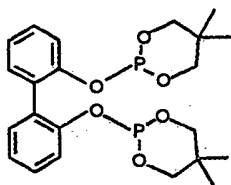
Příklad 13

Galvanostatická elektrolýza se provádí ve skleněném elektrolyzéru bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anodou ve formě drátu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katodou ve formě drátu (plocha povrchu 4 cm²). Do elektrolyzéru se přidá: 30 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu_4NBr , 0,12 g (1,2 mmol) acac a 1,3 g (2,12 mmol) ligandu A.

Galvanostatická elektrolýza probíhá při proudu 60 mA a 25°C. 99 mAh náboje projde elektrolyzérem. Poté, co prošlo 20 mAh náboje, se přidá 1,3 g (2,12 mmol) ligandu A. Komplex $\text{Ni}(\text{A})_2$ se izoluje tak, jak bylo popsáno v příkladu 1. Izoluje se 0,3 g $\text{Ni}(\text{A})_2$. Proudový výtěžek (PV) 44,40 %. Podle ³¹P-NMR obsahuje izolovaný produkt 75 % difosfitového komplexu $\text{Ni}(0)$ a 25 % původního ligandu A.

Příklad 14

Ligand B



Galvanostatická elektrolýza se provádí ve skleněném elektrolyzéru bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anodou ve formě drátu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katodou ve formě

drátu (plocha povrchu 5 cm²). Do elektrolyzáru se přidá: 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 byl připraven analogicky ke způsobu popsanému v T. A. Batalova et al.: *Russ. J. Gen. Chem.* (1998), 68 (10), 1570-1579.

Galvanostatická elektrolýza probíhá při proudu 60 mA a 25°C. 112 mAh náboje projde elektrolyzérem. Poté, co prošlo 22 mAh náboje, se přidá 1,3 g (2,88 mmol) ligandu B. Komplex Ni(B)₂ se izoluje tak, jak bylo popsáno v příkladu 1. Izoluje se 0,77 g Ni(B)₂. Proudový výtěžek (PV) 59,0 %.

Difosfitové ligandy:

Ligand 115A	Ligand 115B	Ligand 115C
OAr =	OAr =	OAr =
Molekulová hmotnost: 730,78	Molekulová hmotnost: 814,94	Molekulová hmotnost: 786,89

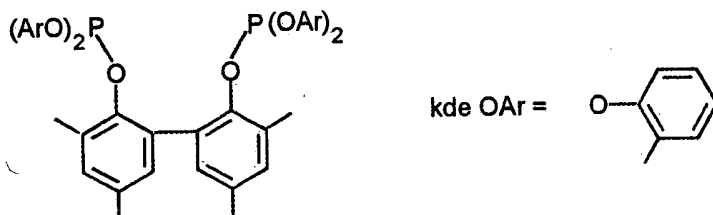
Stericky bráněné difosfitové ligandy se připraví způsoby známými pro odborníky v technice. Příprava ligandu 115A je například popsána v WO 9906358. Ligandy 115B a 115C byly připraveny podobně z ClP(O-2-EtC₆H₄)₂ a 3,3',4,4',6,6'-bis-2,2'-fenolu nebo 3,3',5,5'-bis-2,2'-fenolu.

V případě stericky bráněných bis(fosfitových)ligandů 115A, 115B a 115C nemohly být komplexy (115A)₂Ni, (115B)₂Ni nebo

(115C)₂Ni připraveny. V příkladech 15, 16 a 17 se demonstruje možnost vzniku 115ANi(3-PN)_x, 115BNi(3-PN)_x a 115CNi(3-PN)_x komplexů.

Příklad 15

Ligand 115A

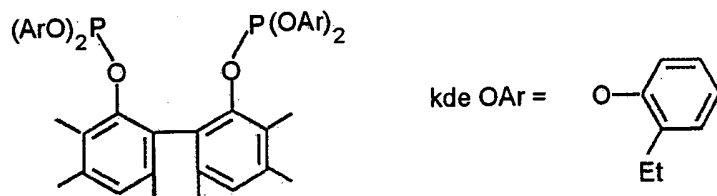


Galvanostatická elektrolýza se provádí ve skleněném elektrolyzáru bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anodou ve formě drátu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katodou ve formě drátu (plocha povrchu 5 cm²). Do elektrolyzáru se přidá: 25 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr a 1,84 g (1,15 mmol) 115A.

Galvanostatická elektrolýza probíhá při proudu 60 mA a 25°C. 92 mAh náboje projde elektrolyzárem. Poté, co prošlo 30 mAh náboje, se přidá 1,84 g (1,15 mmol) ligandu 115A. Komplex 115ANi(3-PN)_x nebyl izolován. Výtěžek substance (VS) a proudový výtěžek (PV) byly 66,0 % (stanoveno podle voltampérogramu).

Příklad 16

Ligand 115B

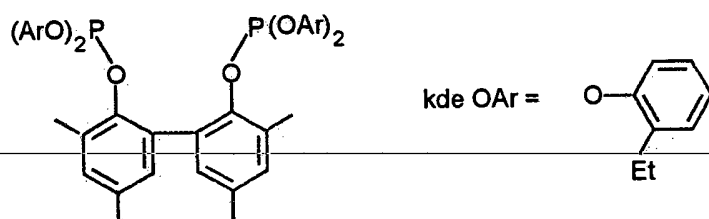


Galvanostatická elektrolýza se provádí ve skleněném elektrolyzáru bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anodou ve formě drátu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katodou ve formě drátu (plocha povrchu 4 cm²). Do elektrolyzáru se přidá: 25 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr a 0,74 g (0,9 mmol) 115B.

Galvanostatická elektrolýza probíhá při proudu 60 mA a 25°C. 77 mAh náboje projde elektrolyzérem. Poté, co prošlo 28 mAh náboje, se přidá 0,74 g (0,9 mmol) ligandu 115B. Komplex $115\text{BNi}(3\text{-PN})_x$ nebyl izolován. Výtěžek substance (VS) a proudový výtěžek (PV) byly 46,8 % (stanoveno podle voltampérogramu).

Příklad 17

Ligand 115C



Galvanostatická elektrolýza se provádí ve skleněném elektrolyzéru bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anodou ve formě drátu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katodou ve formě drátu (plocha povrchu 4 cm²). Do elektrolyzéru se přidá: 25 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr a 0,72 g (0,92 mmol) 115C.

Galvanostatická elektrolýza probíhá při proudu 60 mA a 25°C. 78 mAh náboje projde elektrolyzérem. Poté, co prošlo 28 mAh náboje, se přidá 0,72 g (0,92 mmol) ligandu 115C. Komplex $115\text{CNi}(3\text{-PN})_x$ nebyl izolován. Výtěžek substance (VS) a proudový výtěžek (PV) byly 77,9 % (stanoveno podle voltampérogramu).

Elektrosyntéza $\text{LNi}(\text{krotyl})\text{CNZnBr}_2$ komplexů založených na 2,2'-bifenolových derivátech ligandů 115A, 115B a 115C.

Příklad 18

Ligand 115A

Galvanostatická elektrolýza se provádí ve skleněném elektrolyzéru bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anodou ve formě drátu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katodou ve formě

drátu (plocha povrchu 5 cm^2). Do elektrolyzáru se přidá: 25 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu_4NBr a 1,0 g (1,37 mmol) 115A.

Galvanostatická elektrolýza probíhá při proudu 60 mA a 25°C . 144 mAh náboje projde elektrolyzárem. Poté, co prošlo 30 mAh náboje, se přidá 1,0 g (1,37 mmol) ligandu 115A. Po projití 104 mAh náboje se nahradí Ni anoda za Zn a elektrolýza pokračuje. Po rozpuštění Zn anody (plocha povrchu 4 cm^2) (množství náboje 40 mAh), se elektrolýza zastaví a elektrolyt se analyzuje bez izolace $115\text{ANi}(\text{krotyl})\text{CNZnBr}_2$. Výtěžek substance 65,8 %. Výtěžek proudu 42,7 % (stanoveno podle voltampérogramu).

Příklad 19

Ligand 115B

Galvanostatická elektrolýza se provádí ve skleněném elektrolyzáru bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anodou ve formě drátu (plocha povrchu 5 cm^2) a s niklovou katodou ve formě drátu (plocha povrchu 5 cm^2). Do elektrolyzáru se přidá: 25 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu_4NBr a 0,45 g (0,55 mmol) 115B.

Galvanostatická elektrolýza probíhá při proudu 60 mA a 25°C . 76,5 mAh náboje projde elektrolyzárem. Poté, co prošlo 30 mAh náboje, se přidá 0,45 g (0,55 mmol) ligandu 115B. Po projití 61,5 mAh náboje se nahradí Ni anoda za Zn a elektrolýza pokračuje. Po rozpuštění Zn anody (plocha povrchu 4 cm^2) (množství náboje 15 mAh pro tvorbu 0,5 M ekvivalentu ZnBr_2), se elektrolýza zastaví a elektrolyt se analyzuje bez izolace $115\text{BNi}(\text{krotyl})\text{CNZnBr}_2$. Výtěžek substance 62,2 %. Výtěžek proudu 41,5 % (stanoveno podle voltampérogramu).

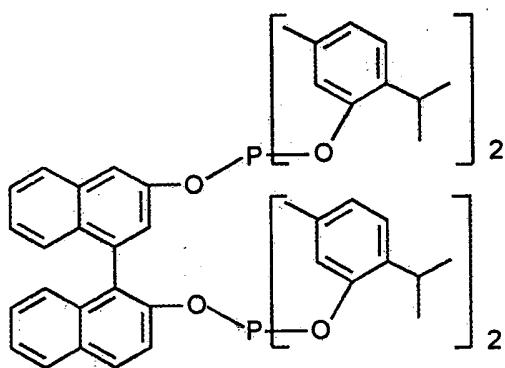
Příklad 20

Ligand 115C

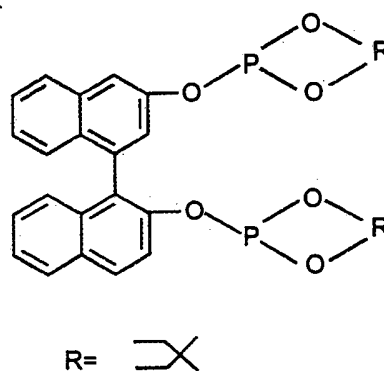
Galvanostatická elektrolýza se provádí ve skleněném elektrolyzéru bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anodou ve formě drátu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katodou ve formě drátu (plocha povrchu 5 cm²). Do elektrolyzéru se přidá: 25 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr a 0,88 g (1,12 mmol) 115C.

Galvanostatická elektrolýza probíhá při proudu 60 mA a 25°C. 92,0 mAh náboje projde elektrolyzérem. Poté, co prošlo 31 mAh náboje, se přidá 0,88 g (1,12 mmol) ligandu 115C. Po projití 61,0 mAh náboje se nahradí Ni anoda za Zn a elektrolýza pokračuje. Po rozpuštění Zn anody (plocha povrchu 4 cm²) (množství náboje 31 mAh pro tvorbu 0,5 M ekvivalentu ZnBr₂), se elektrolýza zastaví a elektrolyt se analyzuje bez izolace 115CNi(krotyl)CNZnBr₂. Výtěžek substance 67,8 % (stanoven podle voltampérogramu).

Elektrosyntéza difosfitových komplexů Ni(0) založených na derivátech bis(naftolu)



Ligand D5



Ligand C

Jako v případě bis(fosfitových) ligandů 115A, 115B a 115C, je ligand D5 stericky bráněný a jeho komplex (D5)₂Ni nemůže být

připraven. V příkladech 21 - 25 se demonstruje výroba $D5Ni(3-PN)_x$ a $D5Ni(krotyl)(CNZnBr_2)$ komplexů.

Příklad 21

Ligand D5

Galvanostatická elektrolýza se provádí ve skleněném elektrolyzáru bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anodou ve formě drátu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katodou ve formě drátu (plocha povrchu 5 cm²). Do elektrolyzáru se přidá: 20 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr a 0,5 g (0,53 mmol) D5.

Galvanostatická elektrolýza probíhá při proudu 60 mA a 25°C. 60 mAh náboje projde elektrolyzárem. Poté, co prošlo 30 mAh náboje, se přidá 0,5 g (0,53 mmol) ligandu D5. Komplex $D5Ni(3-PN)_x$ nebyl izolován. Výtěžek substance a proudový výtěžek byly 48,5 % (stanoven podle voltampérogramu).

Příklad 22

Ligand D5

Galvanostatická elektrolýza se provádí ve skleněném elektrolyzáru bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anodou ve formě drátu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katodou ve formě drátu (plocha povrchu 5 cm²). Do elektrolyzáru se přidá: 20 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr a 0,5 g (0,53 mmol) D5.

Galvanostatická elektrolýza probíhá při proudu 60 mA a 25°C. 64 mAh náboje projde elektrolyzárem. Poté, co prošlo 34 mAh náboje, se přidá 0,5 g (0,53 mmol) ligandu D5. Komplex $D5Ni(3-PN)_x$ nebyl izolován. Výtěžek substance 56,6 %. Proudový výtěžek 42,5 % (stanoven podle voltampérogramu).

Příklad 23

Ligand D5

Galvanostatická elektrolýza se provádí ve skleněném elektrolyzéru bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anodou ve formě drátu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katodou ve formě drátu (plocha povrchu 5 cm²). Do elektrolyzéru se přidá: 20 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr a 0,5 g (0,53 mmol) D5.

Galvanostatická elektrolýza probíhá při proudu 60 mA a 25°C. 104 mAh náboje projde elektrolyzérem. Poté, co prošlo 34 mAh náboje, se přidá 0,5 g (0,53 mmol) ligandu D5. Komplex D5Ni(3-PN)_x nebyl izolován. Výtěžek substance 56,6 %. Proudový výtěžek 42,5 % (stanoven podle voltampérogramu).

Příklad 24

Ligand D5

Galvanostatická elektrolýza se provádí ve skleněném elektrolyzéru bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anodou ve formě drátu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katodou ve formě drátu (plocha povrchu 5 cm²). Do elektrolyzéru se přidá: 20 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr a 0,5 g (0,53 mmol) D5.

Galvanostatická elektrolýza probíhá při proudu 60 mA a 25°C. 112 mAh náboje projde elektrolyzérem. Poté, co prošlo 30 mAh náboje, se přidá 0,5 g (0,53 mmol) ligandu D5. Po projití 30 mAh náboje se nahradí niklová anoda za Zn a elektrolýza pokračuje. Po rozpuštění Zn anody (plocha povrchu 5 cm²) (množství náboje 82 mAh), se elektrolýza zastaví a elektrolyt se analyzuje bez izolace D5Ni(krótyl)CNZnBr₂ komplexu. Výtěžek substance 58,2 %. Proudový výtěžek 33,6 % (stanoven podle voltampérogramu).

Příklad 25

Ligand D5

Galvanostatická elektrolýza se provádí ve skleněném elektrolyzáru bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anodou ve formě drátu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katodou ve formě drátu (plocha povrchu 5 cm²). Do elektrolyzáru se přidá: 20 mL 3-PN, 0,6 g (1,86 mmol) Bu₄NBr a 1,0 g (1,06 mmol) D5.

Galvanostatická elektrolýza probíhá při proudu 60 mA a 25°C. 326 mAh náboje projde elektrolyzárem. Poté, co prošlo 59 mAh náboje, se přidá 1,0 g (1,06 mmol) ligandu D5. Po projití 59 mAh náboje se nahradí niklová anoda za Zn a elektrolýza pokračuje. Po rozpuštění Zn anody (plocha povrchu 5 cm²) (množství náboje 267 mAh), se elektrolýza zastaví a elektrolyt se analyzuje bez izolace D5Ni(krotyl)CNZnBr₂ komplexu. Výtěžek substance 76,1 %. Proudový výtěžek 38,1 % (stanoven podle voltampérogramu).

Příklad 26

Ligand C

Galvanostatická elektrolýza se provádí ve skleněném elektrolyzáru bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anodou ve formě drátu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katodou ve formě drátu (plocha povrchu 5 cm²). Do elektrolyzáru se přidá: 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.

Galvanostatická elektrolýza probíhá při proudu 60 mA a 25°C. 98 mAh náboje projde elektrolyzárem. Poté, co prošlo 20 mAh náboje, se přidá 1,6 g (2,9 mmol) ligandu C. Izoluje se 0,3 g NiC₂. Výtěžek substance 54,8 % (stanoven podle voltampérogramu).

Elektrosyntéza fosfitových komplexů Ni(0) za použití střídavého proudu o frekvenci 50 Hz

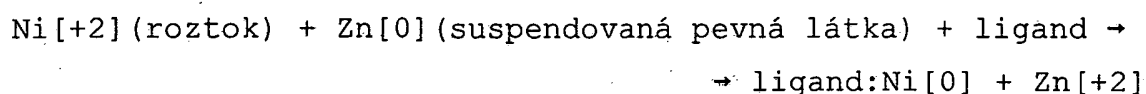
Příklad 27

Preparativní elektrolýza se provádí ve skleněném elektrolyzáru bez diafragmy (objem 50 mL) s Ni anodou ve formě drátu (plocha povrchu 5 cm²) a s niklovou katodou ve formě drátu (plocha povrchu 5 cm²). Do elektrolyzáru se přidá: 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 se provádí se symetrickým střídavým proudem 120 mA při 25°C. 234 mAh náboje projde elektrolyzérem. Poté, co prošlo 36 mAh náboje, se přidá 2,0 g (5,7 mmol) p-TTP ligandu. Komplex Ni(p-TTP)₄ nebyl izolován. Výtěžek substance 39 % (stanoven podle voltampérogramu).

Příklad 28

Preparativní elektrolýza se provádí ve skleněném elektrolyzáru bez diafragmy (objem 200 mL) s Ni anodou ve tvaru tyčky o průměru 0,64 cm a s měděnou katodou ve formě drátu. Referenční elektroda ze stříbrného drátu se použije k řízení napětí na anodě. Do elektrolyzáru se přidá: 100 gramů 3-PN, 11,703 gramů ligandu V, 11,37 g ZnCl₂, 1,394 g jemně rozemletého zinkového prášku. ZnCl₂ se používá pro zvýšení vodivosti roztoku. Zinek se používá na redukci Ni(+2) v roztoku na Ni(0) pomocí reakce:



Ligand:Ni[0] je aktivní katalyzátor.

$\text{Zn}[+2]$ je potom redukován na katodě jako povlak $\text{Zn}[0]$.

Zinek může být nahrazen železem nebo jakýmkoli jiným redukčním kovem, který je elektropozitivnější než nikl. Redukční kov je přednostně jemně umletý.

Elektrolýza se provádí stejnosměrným proudem při napětí 1,8 voltů (proti Ag elektrodě). Proud je 10 až 20 mA. Teplota roztoku se udržuje mezi 40 až 43 °C. Po 392 coulombech se pozoruje temně oranžové zbarvení. Vzorek odebraný po 560 coulombech proudu vykazuje 0,025 hmotnostních % elementárního Ni v roztoku jako katalyzátoru. Celkový proud prošlý roztokem byl 672 coulombů. Proudový výtěžek aktivního katalyzátoru byl 18 %.

Ačkoliv byl vynález pro ilustraci výše popsán do detailu, je zřejmé, že zkušený odborník může provést početné variace a alternace aniž by opustil ducha a rámec vynálezu, jenž je definován následujícími patentovými nároky.

14.02.02

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob elektrochemické výroby fosfitových a difosfitových komplexů $\text{Ni}(0)$, vyznačující se tím, že zahrnuje
 - (a) rozpuštění kovového niklu z anody v aprotickém rozpouštědle v elektrolyzátoru bez diafragmy obsahujícím anodu a katodu pro tvorbu Ni^{2+} niklových iontů a
 - (b) elektroredukci niklových iontů na katodě v přítomnosti jednoho nebo více fosforových ligandů pomocí stejnosměrného nebo střídavého proudu, aby se tím vytvořil komplex.
2. Způsob podle nároku 1, kde katoda zahrnuje kov vybraný ze skupiny sestávající z platiny, zlata, paládia, ruthenia, iridia, kobaltu, molybdenu, niklu a železa.
3. Způsob podle nároku 1, kde vyráběný komplex obsahuje fosfitový ligand vzorce $\text{P}(\text{OR})_3$, kde R je alkylová skupina obsahující od 1 do 10 atomů uhlíku, arylová skupina nebo uhlovodíková skupina obsahující od 1 do 20 atomů uhlíků nebo difosfitový ligand, ve kterém jsou dva fosfitové podíly propojeny substituovaným nebo nesubstituovaným pyrokatecholem, bis(fenolem) nebo bis(naftolem).
4. Způsob podle nároku 1, kde molární poměr mezi niklovými ionty a fosforovými ligandy ve vyráběném komplexu je 1:4 v případě fosfitových ligandů, 1:2 v případě difosfitových ligandů nebo 1:1 v případě stericky bráněných difosfitových ligandů.
5. Způsob podle nároku 1, kde rozpouštění a elektroredukce probíhá v roztoku zahrnujícím jedno nebo více rozpouštědel z acetonitrilu, dimethylformamidu a pent-3-en-nitrilu.
6. Způsob podle nároku 1, kde rozpouštění a elektroredukce probíhá v přítomnosti acetylacetonu.

7. Způsob podle nároku 6, kde molární množství acetylacetonu je rovno množství Ni^{2+} iontů rozpuštěných během předběžné elektrolýzy.
8. Způsob podle nároku 1, kde anoda má proudovou hustotu 1-20 mA/cm^2 .
9. Způsob podle nároku 1, kde katoda má proudovou hustotu 1-15 mA/cm^2 .
10. Způsob podle nároku 1, kde elektroredukce se provádí při teplotě od -10°C do 40°C .
11. Způsob podle nároku 1, kde se elektroredukce provádí s druhou rozpouštějící se anodou, přidanou k anodě obsahující nikl použitou v kroku (a), vybranou z kovů skupiny II, IV, V, VI, VII a VIII.
12. Způsob podle nároku 11, kde druhá rozpouštějící se anoda zahrnuje zinek a katoda zahrnuje nikl.
13. Způsob podle nároku 12, kde poměr povrchu Zn anody k povrchu Ni katody je přibližně 1:1.
14. Způsob podle nároku 12, kde množství rozpuštěných Zn^{2+} iontů ze Zn anody je přibližně rovné množství vznikajícího $\text{Ni}(0)$ komplexu.
15. Způsob podle nároku 1, kde se k elektroredukci použije střídavý proud.
16. Komplex, vyrobený způsobem podle nároku 1.
17. Způsob hydrokyanace olefinu nebo izomerizace alkenového nitrilu zahrnující použití komplexu vyrobeného podle nároku 1 jako katalyzátoru pro hydrokyanaci nebo izomerizaci olefinu nebo nitrilu.
18. Způsob pro elektrochemickou výrobu fosfitového a difosfitového komplexu $\text{Ni}(0)$ zahrnující

(a) rozpuštění kovového niklu z anody v aprotickém rozpouštědle v elektrolyzáru bez diafragmy obsahujícím anodu a katodu pro tvorbu Ni^{2+} niklových iontů a

(b) redukci niklových iontů v roztoku v přítomnosti jednoho nebo více fosforových ligandů použitím kovu, který je elektropozitivnější než nikl, a tím vyrobení oxidovaného niklu a

(c) elektroredukci a uložení zmíněného oxidovaného niklu na katodě, a tím vyrobení komplexu.