

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА *N*-ЗАМЕЩЕННЫХ α -ДИФЕНИЛФОСФИНОГЛИЦИНОВ¹

© 2020 г. О. С. Софьичева^a, Ю. А. Кислицын^a, А. А. Нестерова^{a, b},
А. Б. Добрынин^a, Д. Г. Яхваров^{a, b, *}

^aИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова –
обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН
ул. Арбузова, 8, Казань, 420088 Россия

^bКазанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 Россия

*e-mail: yakhvar@iopc.ru

Поступила в редакцию 18.03.2019 г.

После доработки 22.04.2019 г.

Принята к публикации 12.09.2019 г.

Методом циклической вольтамперометрии на стеклоуглеродном электроде исследованы электрохимические свойства *N*-замещенных α -дифенилфосфиноглицинов *N*-(2-метоксибензил) дифенилфосфиноглицин (1), *N*-(пиразин-2-ил) дифенилфосфиноглицин (2), *N*-(1-адамантил) дифенилфосфиноглицин (3) и *N*-(2,5-диметоксикарбонилфенил) дифенилфосфиноглицин (4), полученных в реакции трехкомпонентной конденсации дифенилфосфина, моногидрата глиоксиловой кислоты и соответствующего амина. Структура соединения 4 подтверждена методом рентгеноструктурного анализа. Установлено, что соединения 1–4 проявляют электрохимическую активность в анодной области потенциалов за счет наличия способного к окислению дифенилфосфинового фрагмента в молекуле, а соединение 4 также способно электрохимически восстанавливаться при катодных потенциалах рабочего электрода за счет сложноэфирных групп в ароматическом фрагменте.

Ключевые слова: α -фосфино- α -аминокислоты, α -дифенилфосфиноглицины, восстановление, окисление, рентгеноструктурный анализ, циклическая вольтамперометрия, электрохимические свойства

DOI: 10.31857/S0424857020050102

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении длительного времени комплексы переходных металлов играют решающую роль во многих каталитических процессах, включая процессы олигомеризации и полимеризации этилена, как на уровне лабораторного эксперимента, так и на промышленном уровне. Однако процесс получения каталитически активных форм катализаторов на настоящий момент является достаточно сложным и требует использования пожароопасных металлоорганических активаторов типа метилалюмоксана или других органических производных алюминия, в случае систем типа Циглера–Натта [1] и катализаторов Брукхарта [2–4], или использование низкостабильных комплексов никеля (0), например [Ni(COD)₂], где COD – циклооктадиен-1,5, в случае запатентованных компанией Shell систем на основе PCCO-хелатных лигандов (SHOP – Shell

Higher Olefin Process) [5]. Следует отметить, что последние хорошо зарекомендовали себя в качестве лигандов в комплексах никеля, используемых для процессов получения линейных α -олефинов путем гомогенной олигомеризации этилена.

Ранее нами показано, что электрохимический метод может быть эффективно применен для процессов *in situ* генерирования активных катализаторов полимеризации и олигомеризации этилена на основе третичных *орто*-фосфинофенолов, когда генерирование активной формы катализатора происходит *in situ* в присутствии фосфинового лиганда, стабильного в доступной области потенциалов [6]. Однако на настоящий момент более интересными в плане промышленно-приемлемых каталитических систем являются системы на основе *N*-замещенных α -фосфино- α -аминокислот, которые могут быть легко получены путем конденсации вторичного фосфина, первичного амина и моногидрата глиоксиловой кислоты при комнатной температуре [7–10]. Такие системы на основе α -фосфино- α -аминокислот, которые при

¹ Публикуется по материалам XIX Всероссийского совещания с международным участием “Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2018, Новочеркасск, 2018.

взаимодействии с комплексом $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ приводят к образованию в растворе активной формы никельорганического катализатора, способны эффективно олигомеризовать этилен с образованием в качестве основных продуктов низкомолекулярных линейных α -олефинов, что делает их очень перспективными в плане промышленного использования. Более того, данные системы не только позволяют селективно получать высокомаржинальные продукты, необходимые для современной химической индустрии, но и используют в качестве основного сырья природные реагенты – производные органических карбоновых кислот и аминокислот, что позволяет также отнести данные системы к экологически приемлемым процессам, протекающим в соответствии с принципами “зеленой химии”. В соответствии с вышесказанным, представляет значительный интерес воспроизведение данной методики с целью электрохимического генерирования активных форм никельорганических катализаторов на основе α -дифенилфосфиноглицинов. Однако для этого необходимо иметь представление об электрохимических свойствах соединений рассматриваемого класса.

Таким образом, целью настоящей работы явилось получение и исследование электрохимических свойств α -фосфино- α -аминокислот при использовании метода циклической вольтамперометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты проведены в инертной атмосфере (азот) при использовании стандартной аппаратуры Шленка. Диэтиловый эфир, метанол, ДМФА абсолютировали при использовании стандартных методик и хранили в атмосфере азота. Дифенилфосфин был получен восстановлением дифенилхлорфосфина при использовании эфирной суспензии LiAlH_4 . Первичные амины 2-метоксибензиламин (98%), аминопиразин (98%), 1-адамантиламин (97%), диметиламинотерефталат (97%), а также моногидрат глиоксильной кислоты (98%) являются коммерчески доступными реактивами (Sigma-Aldrich), и использовались без дополнительной очистки. В качестве фоновой соли использовали $(\text{NBu}_4)\text{BF}_4$ (99%) – коммерчески доступный реактив (Sigma-Aldrich), который осушали расплавлением в вакууме непосредственно перед использованием для удаления следов остаточной воды.

Растворители, используемые для ЯМР-исследований, конденсировали или дегазировали в ультразвуковой бане. Моногидрат глиоксильной кислоты растворяли в диэтиловом эфире с помощью ультразвуковой бани при комнатной температуре.

Электрохимические свойства полученных соединений исследовали при использовании циклической вольтамперометрии (ЦВА). В исследованиях методом ЦВА в качестве рабочего электрода использовали электрод из стеклоуглерода (СУ) с площадью рабочей поверхности 3.14 мм^2 . Вольтамперограммы (ЦВА-кривые) регистрировали при включении электрохимической ячейки по трехэлектродной схеме. Регистрацию ЦВА-кривых осуществляли в ДМФА на фоне 0.1 М $(\text{NBu}_4)\text{BF}_4$ и скорости линейной развертки потенциала 50 мВ/с при использовании потенциостата BASI EC Epsilon (США) с ячейкой С3. Электродом сравнения служила система $\text{Ag}/0.01 \text{ М AgNO}_3$ в ацетонитриле ($E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.20 \text{ В}$). Все потенциалы в работе приведены относительно этого электрода сравнения. В качестве вспомогательного электрода использовали Pt-проволоку диаметром 1 мм и длиной 20 мм . Измерения проводили в ячейке в атмосфере азота при комнатной температуре. При проведении экспериментов объем рабочего раствора был равен 5 мл , а концентрация субстрата составляла $5 \times 10^{-3} \text{ М}$.

Кристаллографические данные: кристаллы соединения **4** ($\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{NO}_6 \cdot \text{P} \cdot \text{CH}_4\text{O}$ $M = 483.44$) триклинные. При 296 К получены следующие параметры ячейки: $a = 10.6039(4)$, $b = 10.9993(5)$, $c = 11.2451(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 71.341(2)$, $\beta = 83.750(2)$, $\gamma = 73.502(2)^\circ$, $V = 1191.25(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, пространственная группа $P-1$, $d_{\text{выч}} = 1.348 \text{ г см}^{-3}$, $\mu = 0.161 \text{ мм}^{-1}$, $F(000) = 508$. Данные получены на автоматическом дифрактометре Bruker Каппа АРЕХ II CCD [графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, ω -сканирование], $2\theta < 54^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.032$. Было измерено 19824 отражений, из них 5191 независимых, число наблюдаемых отражений с $I > 2\sigma(I)$ равно 4292, окончательные значения факторов расходимости R 0.0386, wR^2 0.1400, $\text{GOF} = 1.11$, число определяемых параметров 317. Структура депонирована в Кембриджской базе кристаллоструктурных данных (CCDC 1940060; deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Получение N-(2-метоксибензил) дифенилфосфиноглицина (1). Глиоксильную кислоту (0.428 г , 4.50 ммоль) растворили в диэтиловом эфире (10 мл) и добавили к раствору дифенилфосфина (0.78 мл , 4.50 ммоль) и 2-метоксибензиламина (0.58 мл , 4.50 ммоль) в диэтиловом эфире (15 мл). Реакционную смесь перемешивали 12 ч , после чего отфильтровали желтый осадок, промыли диэтиловым эфиром и полученный порошок сушили в вакууме в течение 5 ч . Получено 1.21 г (выход 71%) соединения **1**. $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 3.65$ (д, $^2J = 13.2 \text{ Гц}$, 2H, CH_2), 3.73 (с, 3H, CH_3), 4.07 (д, $^2J_{\text{PH}} = 1.8 \text{ Гц}$, 1H, PCH), 5.32 (уширенный с,

3H, NH₂, OH), 6.77–6.86 (м, 2H), 7.10–7.32 (м, 8H, Ph), 7.42–7.55 (м, 4H, Ph) м.д. ¹³C{¹H} NMR (CD₃OD): δ = 22.87 (с, CH₃), 49.00 (с, CH₃OH), 56.99 (с, OCH₃), 57.28 (д, ³J_{PC} = 9.0 Гц, NCH), 60.64 (д, ¹J_{PC} = 14.3 Гц, PCH), 114.20 (с, 3'-CH), 128.42 (с, 2 2'-CH), 128.65 (д, ³J_{PC} = 6.6 Гц, 2 *m*-CH), 129.08 (с, *p*-CH), 129.75 (с, *p*-CH), 134.00 (д, ²J_{PC} = 18.1 Гц, 2 *o*-CH), 135.39 (д, ²J_{PC} = 21.2 Гц, 2 *o*-CH), 136.63 (д, ¹J_{PC} = 15.0 Гц, *i*-C_q), 136.87 (с, 1'-C_{qA}), 137.28 (д, ¹J_{PC} = 17.1 Гц, *i*-C_q), 159.83 (с, 4'-C_q), 173.32 (д, ²J_{PC} = 10.6 Гц, CO) м.д. ³¹P{¹H}-NMR (CD₃OD): δ = -2.32 м.д.

Получение N-(пиразин-2-ил) дифенилфосфиноглицина (2). Глиоксиловую кислоту (1.00 г, 10.50 ммоль) растворили в метаноле (10 мл) и добавили к раствору дифенилфосфина (1.83 мл, 10.50 ммоль) и 2-аминопиразина (1.00 г, 10.50 ммоль) в метаноле (15 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение суток при комнатной температуре. После этого отфильтровали образовавшийся светло-желтый осадок, промыли диэтиловым эфиром и высушили на вакууме. Получено 3.40 г (выход 96%) соединения **2**. ¹H-NMR (CD₃OD): δ = 3.66 (уширенный с, PCH), 5.63 (уширенный с, 1H, NH), 7.27–7.38 (м, 6H, Ph), 7.50–7.65 (м, 4H, Ph), 7.64 (д, *J* ≈ 3 Hz, 1H, пиразин), 7.92 (м, 2H, пиразин) м.д. ¹³C{¹H}-NMR (CD₃OD): δ = 54.71 (д, ¹J_{PC} = 22.5 Гц, PCH), 129.38 (д, ³J_{PC} = 5.3 Гц, 2 *m*-CH_A), 129.45 (д, ³J_{PC} = 6.6 Гц, 2 *m*-CH_B), 130.32 (уширенный с, *p*-CH_A), 130.55 (с, *p*-CH_B), 132.68, 134.65 (2 с, CH-3, CH-5), 134.57 (д, ²J_{PC} = 19.9 Гц, 2 *o*-CH_A), 135.10 (д, ²J_{PC} = 19.9 Гц, 2 *o*-CH_B), 136.09 (д, ¹J_{PC} = 15.9 Гц, *i*-C_{qA}), 136.13 (д, ¹J_{PC} ≈ 16.0 Гц, *i*-C_{qB}), 142.90 (с, CH-6), 155.76 (д, ³J_{PC} = 4.0 Гц, C_q-2), 174.16 (д, ²J_{PC} = 10.6 Гц, COOH) м.д. ³¹P{¹H}-NMR (CD₃OD): δ = 2.2 м.д.

Получение N-(1-адамантил) дифенилфосфиноглицина (3). Раствор, содержащий моногидрат глиоксиловой кислоты (0.55 г, 5.98 ммоль) в метаноле (15 мл), был добавлен к раствору, содержащему дифенилфосфин (1.07 мл, 5.75 ммоль) и 1-адамантиламин (0.87 г, 5.75 ммоль) в том же растворителе (25 мл). Через 15 мин перемешивания при комнатной температуре наблюдали образование белого осадка. Реакционная смесь перемешивалась 3 дня, после чего осадок был отфильтрован, промыт диэтиловым эфиром и высушен. Выход соединения **3** составил 2.15 г. (выход 95%). *T*_{пл} = 121–124°C. ¹H NMR (CD₃OD): δ = 1.61, 1.65 (с, 4H, CH₂), 1.68 (наложенный умеренный с, 6H, CH₂), 1.81 (д, ³J = 2.7 Гц, 2H, CH₂), 2.07 (с, 3H; δ-CH), 4.37 (с, 1H, PCH), 5.54 (уширенный с, 1H, NH), 7.24–7.61 (м, 8H, Ph), 7.74–7.82 (м, 2H, Ph)

м.д. ¹³C{¹H} NMR (CD₃OD): δ = 30.42 (CH), 36.43 (CH₂), 41.67 (CH₂), 52.60 (NC_q), d = 54.78 (д, ¹J_{PC} = 20.8 Гц, PCHN), 128.63 (д, ³J = 6.7 Гц, 2 *m*-CH), 129.81 (д, ³J = 6.7 Гц, 2 *m*-CH), 129.26 (*p*-CH), 129.70 (*p*-CH), 134.30 (д, ²J = 18.4 Гц, 2 *o*-CH), 134.59 (д, ²J = 18.1 Гц, 2 *o*-CH) м.д. ³¹P{¹H} NMR (CD₃OD): δ = 1.89 м.д.

Получение N-(2,5-диметоксикарбонилфенил) дифенилфосфиноглицина (4). Раствор, содержащий моногидрат глиоксиловой кислоты (0.55 г, 5.98 ммоль) в метаноле (15 мл) был добавлен к раствору, содержащему дифенилфосфин (1.07 мл, 5.75 ммоль) и диметил-2-аминотеревалат (1.20 г, 5.75 ммоль) в том же растворителе (20 мл), который предварительно перемешивался 30 мин. Сразу после смешения растворов наблюдали образование желтого осадка. Смесь перемешивали в течение 12 ч, после чего осадок отфильтровали, промыли диэтиловым эфиром и высушили на вакууме. Выход соединения **4** составил 1.87 г (выход 72%). *T*_{пл} = 127–130°C. ¹H-NMR (CD₃OD): δ = 3.81 (с, 2-OCH₃), 3.86 (с, 5-OCH₃), 3.88 (д, ²J_{PH} = 1.5 Гц, PCH), 5.61 (уширенный с, 1H, NH), 7.20 (дд, ³J = 8.1, ⁴J = 1.5 Гц, 1H), 7.31 (д, ⁴J = 1.5 Гц, 1H), 7.32–7.40 (м, 6H, Ph), 7.48–7.55 (м, 2H, Ph), 7.56–7.62 (м, 2H, Ph), 7.70–7.85 (с, OH), 7.92 (д, ²J = 8.1 Гц, 1H) м.д. ¹³C{¹H} NMR (CD₃OD): δ = 52.88 (OCH₃), 53.35 (OCH₃), 114.73 (с, 6'-CH), 116.14 (с, 2'-C_q), 117.51 (с, 4'-CH), 130.02 (д, ³J = 6.6 Гц, 2 *m*-CH), 130.16 (д, ³J = 6.6 Гц, 2 *m*-CH), 130.99 (с, *p*-CH), 131.10 (с, *p*-CH), 133.42 (с, 3'-CH), 135.26 (д, ²J = 19.9 Гц, 2 *o*-CH), 135.39 (д, ²J = 21.2 Гц, 2 *o*-CH), 135.87 (д, ¹J = 17 Гц, *i*-C_q), 136.17 (д, ¹J = 14.6 Гц, *i*-C_q), 136.69 (с, 5'-C_q), 151.04 (д, ³J = 4.0 Гц, 1'-C_q), 174.47 (д, ²J_{PC} = 8.0 Гц, COOH) м.д. ³¹P{¹H} NMR (CD₃OD): δ = 4.67 м.д.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве объектов настоящего исследования были выбраны *N*-(2-метоксибензил) дифенилфосфиноглицин (**1**), *N*-(пиразин-2-ил) дифенилфосфиноглицин (**2**), *N*-(1-адамантил) дифенилфосфиноглицин (**3**) и *N*-(2,5-диметоксикарбонилфенил) дифенилфосфиноглицин (**4**), которые были получены в реакции трехкомпонентной конденсации дифенилфосфина, моногидрата глиоксиловой кислоты и соответствующего амина (схема 1) [8–10]. Следует отметить, что реакция трехкомпонентной конденсации протекает одностадийно, в мягких условиях, и является наиболее простым способом получения α-фосфино-α-аминокислот **1–4**.

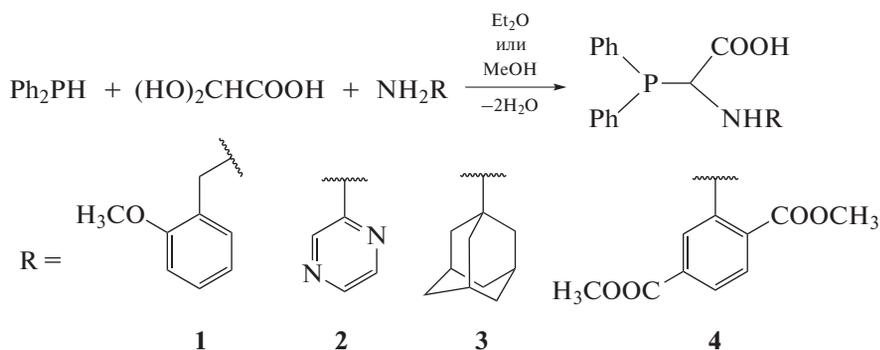


Схема 1.

Строение полученных соединений **1–4** подтверждено методами ^1H , ^{13}C и ^{31}P ЯМР спектроскопии, а для соединения **4** дополнительно проведен рентгеноструктурный анализ (рис. 1). Соединение **4** кристаллизуется в виде сольвата с метиловым спиртом в соотношении 1 : 1 в триклинной пространственной группе P-1. Атом фосфора имеет пирамидальную конфигурацию, вдоль P¹–C²-связи одна из фенильных групп находится в *транс*-положении относительно связи C²–N¹ (торсионный угол C³P¹C²N¹ 139.08(12)°, а другая – в ортогональном положении (торсионный угол C⁹P¹C²N¹ – 111.96(12)°). Метоксикарбонильные группы в 2,5-диметоксикарбонилфенильном заместителе лежат в плоскости бензольного кольца.

Для изучения возможности электрохимического генерирования активных никельорганических катализаторов олигомеризации и полимеризации

этилена на основе фосфорорганических лигандов методом циклической вольтамперометрии были исследованы электрохимические свойства полученных α-фосфино-α-аминокислот **1–4** (рис. 2, табл. 1). Как видно из полученных данных, соединения **1–3** являются стабильными в катодной области потенциалов при сканировании потенциала рабочего электрода до –2.50 В (отн. Ag/AgNO₃ 0.01 М в CH₃CN). Следует отметить, что при более катодных значениях потенциала рабочего электрода происходит восстановление используемого фонового электролита ((NBu₄)BF₄, 0.1 М). В случае соединения **4** наличие двух сложноэфирных групп в ароматическом фрагменте приводит к появлению на ЦВА-кривой двух квазиобратимых пиков восстановления C₁ и C₂ в области потенциалов –(1.90–2.30) В

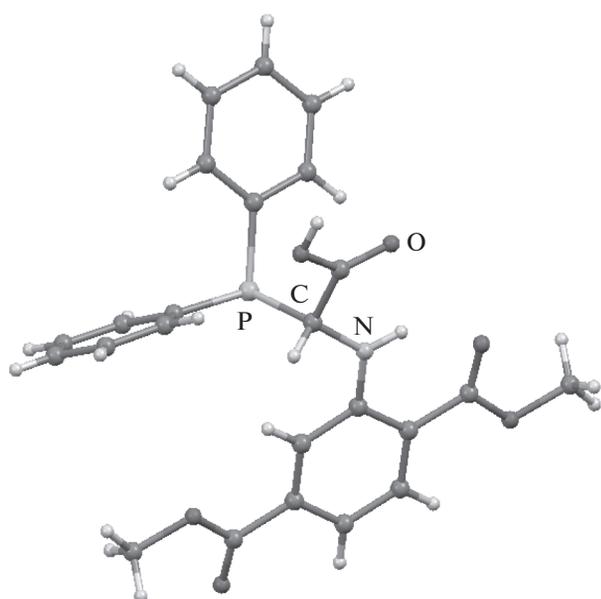


Рис. 1. Структура α-фосфино-α-аминокислоты **4** в кристалле.

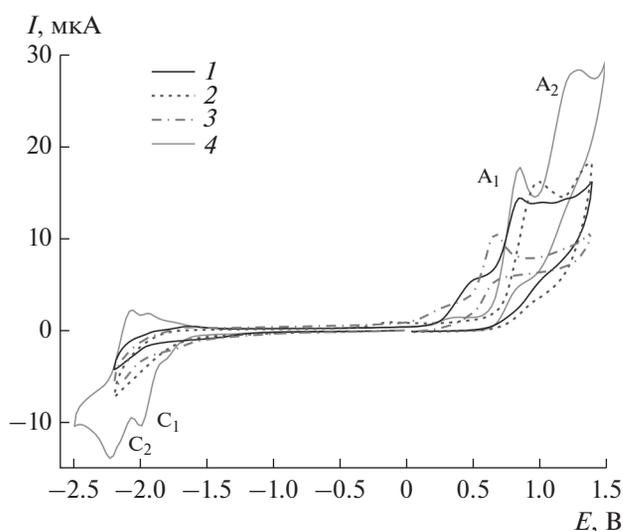
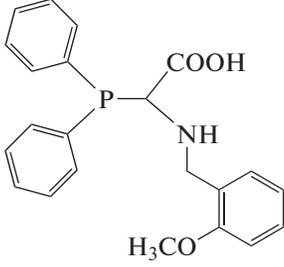
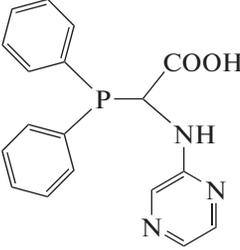
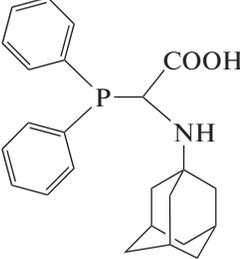
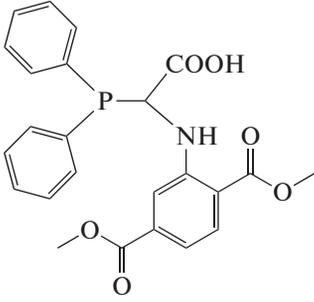
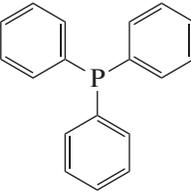


Рис. 2. ЦВА-кривые соединений **1** (1 – сплошная линия), **2** (2 – пунктир), **3** (3 – штрих-пунктир), **4** (4 – сплошная линия) в среде ДМФА (концентрация субстрата 5×10^{-3} М, рабочий электрод – СУ, электрод сравнения – Ag/AgNO₃ 0.01 М в CH₃CN, (NBu₄)BF₄, 0.1 М, $\nu = 50$ мВ/с).

Таблица 1. Потенциалы пиков* на ЦВА-кривых α -фосфино- α -аминокислот **1–4** и трифенилфосфина (концентрация субстрата 5×10^{-3} М, рабочий электрод – СУ, $(\text{NBu}_4)\text{BF}_4$, 0.1 М, $\nu = 50$ мВ/с)

№	Соединение	Формула	Катодные пики E_p^{red} , В		Анодные пики E_p^{ox} , В	
1	<i>N</i> -(2-метоксибензил)-дифенилфосфиноглицин		–	–	A ₁ A ₂	+0.52 +0.87
2	<i>N</i> -(пиразин-2-ил)дифенилфосфиноглицин		–	–	A ₁	+0.96
3	<i>N</i> -(1-адамантил)дифенилфосфиноглицин		–	–	A ₁	+0.70
4	<i>N</i> -(2,5-диметоксикарбонилфенил)дифенилфосфиноглицин		C ₁ C ₂	-1.97 -2.18	A ₁ A ₂	+0.83 +1.29
5	Трифенилфосфин		–	–	A ₁	+0.86

*ЦВА зарегистрированы без *IR*-компенсации, потенциалы приведены относительно электрода сравнения Ag/AgNO₃, 0.01 М в CH₃CN ($E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.20$ В).

(отн. Ag/AgNO₃ 0.01 М в CH₃CN). Таким образом, электрохимическая стабильность α-фосфино-α-аминокислот в катодной области потенциалов делает их удобными реагентами для проведения процесса электрохимического генерирования активных никельорганических катализаторов по реакции окислительного присоединения электрохимически генерируемых комплексов никеля(0) к рассматриваемым соединениям, так как целевой процесс протекает при потенциале системы Ni(II)/Ni(0) равном –1.65 В (отн. Ag/AgNO₃ 0.01 М в CH₃CN) [11–14].

Однако при сканировании потенциала рабочего электрода в анодную область, на ЦВА-кривых всех исследованных соединений присутствуют необратимые анодные пики окисления. Это обусловлено наличием в структуре данных соединений электрохимически активной в анодной области функциональной группы –PPh₂, в которой возможно окисление фосфорного центра. Интересно отметить, что одновременное присутствие в молекуле соединения **4** дифенилфосфинового и сложноэфирного фрагментов приводит к возникновению двух пиков окисления $E_p^{ox} = +0.83$ и $+1.29$ В (отн. Ag/AgNO₃ 0.01 М в CH₃CN) (рис. 2, табл. 1). Подобные пики восстановления также были ранее зафиксированы на ЦВА-кривых диметил-2-аминотерефталата [15], где авторами было показано, что в результате катодного процесса происходит разрыв связи алкил-кислород в сложноэфирном фрагменте, приводящий к отщеплению алкильной группы и образованию карбоксильного аниона (схема 2).

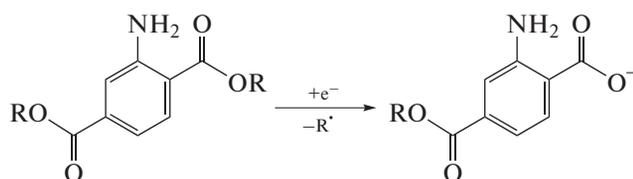


Схема 2.

В случае соединений **1–3** на ЦВА-кривых наблюдается только один пик окисления, соответствующий окислению атома фосфора в дифенилфосфиновом фрагменте молекулы (рис. 1, табл. 1).

Для подтверждения предполагаемого механизма, в изучаемых условиях были исследованы электрохимические свойства трифенилфосфина PPh₃ (**5**), взятого в качестве модельного соединения, для которого было найдено, что его потенциал окисления равен $E_p^{ox} = +0.83$ В [16], что соответствует области окисления дифенилфосфинового фрагмента исследуемых α-фосфино-α-аминокислот **1–4**. Это дополнительно подтверждает предложенный механизм процесса анодного окисления исследованных фосфорорганических соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследование электрохимических свойств *N*-замещенных α-дифенилфосфиноглицинов *N*-(2-метоксибензил) дифенилфосфиноглицина, *N*-(пиразин-2-ил) дифенилфосфиноглицина, *N*-(1-адамантил) дифенилфосфиноглицина и *N*-(2,5-диметоксикарбонилфенил) дифенилфосфиноглицина, полученных в реакции трехкомпонентной конденсации дифенилфосфина, моногидрата глиоксиловой кислоты и соответствующего амина, показало, что данные соединения проявляют электрохимическую активность в анодной области потенциалов за счет наличия способного к окислению дифенилфосфинового фрагмента в молекуле, а *N*-(2,5-диметоксикарбонилфенил)дифенилфосфиноглицин также способен электрохимически восстанавливаться при катодных потенциалах рабочего электрода более –1.90 В за счет сложноэфирных групп в ароматическом фрагменте. Электрохимическая стабильность данных соединений в области потенциалов до –1.90 В делает их перспективными реагентами для проведения процесса *in situ* электрохимического генерирования активных катализаторов гомогенной олигомеризации и полимеризации этилена на основе комплексов никеля(0) электрохимически генерируемых при потенциалах –(1.50–1.70) В.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Синтез и исследование структуры полученных соединений выполнено в ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН (гос. рег. № АААА-А18-118041760011-2), электрохимические исследования проведены в КФУ при финансовой поддержке Программы повышения конкурентоспособности Казанского федерального университета (гос. рег. № АААА-А19-119053190012-8). Авторы благодарят ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за проведенные рентгеноструктурные и ЯМР-спектроскопические исследования.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen, C., Designing catalysts for olefin polymerization and copolymerization: beyond electronic and steric tuning, *Nat. Rev. Chem.*, 2018, vol. 2, p. 6.
2. Shamiri, A., Chakrabarti, M., Jahan, S., Hussain, M., Kaminsky, W., Aravind, P., and Yehye, W., The Influence of Ziegler-Natta and Metallocene Catalysts on Polyolefin Structure, Properties, and Processing Ability, *Materials*, 2014, vol. 7, p. 5069.

3. Ittel, S., Johnson, L., and Brookhart, M., Late-Metal catalysts for ethylene homo- and copolymerization, *Chem. Rev.*, 2000, vol. 100, p. 1169.
4. Lamberti, M., Mazzeo, M., Pappalardo, D., and Pellicchia, C., Mechanism of stereospecific polymerization of α -olefins by late-transition metal and octahedral group 4 metal catalysts, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, vol. 253, p. 2082.
5. Keim, W., Oligomerization of Ethylene to α -Olefins: Discovery and Development of the Shell Higher Olefin Process (SHOP), *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, vol. 52, p. 12492.
6. Фомина, О.С., Кислицын, Ю.А., Бабаев, В.М., Ризванов, И.Х., Сияшин, О.Г., Хайнике, И., Яхваров, Д.Г. Электрохимические свойства и каталитическая активность в процессах полимеризации этилена комплексов никеля с 2,2'-бипиридилом в присутствии производных орто-фосфинофенола. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 1206. [Fomina, O.S., Kislytsyn, Yu.A., Babaev, V.M., Rizvanov, I.Kh., Sinyashin, O.G., Heinicke, J.W., and Yakhvarov, D.G., Electrochemical properties and catalytic activity in the ethylene polymerization processes of nickel complexes with 2,2'-bipyridine in the presence of ortho-phosphinophenol derivatives, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 1069.]
7. Peulecke, N., Yakhvarov, D., and Heinicke, J., Chemistry of α -phosphanyl α -amino acids, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2019, p. 1507.
8. Фомина, О.С., Яхваров, Д.Г., Хайнике, И.В., Сияшин, О.Г. Синтез и каталитическая активность новых N-замещенных α -дифенилфосфино- α -аминокислот. *Учен. зап. Казан. ун-та*. 2012. Т. 154. С. 13. [Fomina, O.S., Yakhvarov, D.G., Heinicke, J.W., and Sinyashin, O.G., Synthesis and catalytic activity of new N-substituted α -diphenylphosphino- α -aminoacids, *Uchen. Zap. Kazan. Univer. Ser. Estestvennye Nauki*, 2012, vol. 154, p. 13.]
9. Heinicke, J., Lach, J., Kockerling, M., Paim, G., Fomina, O., Yakhvarov, D., and Sinyashin, O., Phosphinoglycines – synthesis, structure and reactivity, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 2015, vol. 190, p. 947.
10. Fomina, O., Heinicke, J., Sinyashin, O., and Yakhvarov, D., The synthesis of novel N-heterocyclic α -diphenylphosphinoglycines, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 2016, vol. 191, p. 1478.
11. Яхваров, Д.Г., Трофимова, Е.А., Ризванов, И.Х., Фомина, О.С., Сияшин, О.Г. Электрохимический синтез и каталитическая активность никельорганических сигма-комплексов. *Электрохимия*. 2011. Т. 47. С. 1180. [Yakhvarov, D.G., Trofimova, E.A., Rizvanov, I.Kh., Fomina, O.S., and Sinyashin, O.G., Electrochemical synthesis and catalytic activity of organonickel sigma-complexes, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 47, p. 1100.]
12. Yakhvarov, D.G., Tazeev, D.I., Sinyashin, O.G., Giambastiani, G., Bianchini, C., Segarra, A.M., Lonneck, P., and Hey-Hawkins, E., Electrochemical synthesis of the σ -aryl complex [NiBr(Mes)(bpy)] and its use as catalyst precursor for the oligomerization of ethylene (Mes = 2,4,6-trimethylphenyl, bpy = 2,2'-bipyridine), *Polyhedron*, 2006, vol. 25, p. 1607.
13. Яхваров, Д.Г., Будникова, Ю.Г., Сияшин, О.Г. Никельорганические σ -комплексы – ключевые интермедиаты электрокаталитических циклов. *Электрохимия*. 2003. Т. 39. С. 1407. [Yakhvarov, D.G., Budnikova, Yu.G., and Sinyashin, O.G., Organonickel σ -complexes-key intermediates of electrocatalytic cycles, *Russ. J. Electrochem.*, 2003, vol. 39, p. 1261.]
14. Яхваров, Д.Г., Ганушевич, Ю.С., Трофимова, Е.А., Сияшин, О.Г. Электрохимический способ получения никельорганических сигма-комплексов, Пат. 2396375 (Россия). 2010. [Yakhvarov, D.G., Ganushevich, Yu.S., Trofimova, E.A., and Sinyashin, O.G., Electrochemical method for synthesis of organonickel sigma-complexes, *Patent 2396375* (Russia), 2010.]
15. Lauw, S., Lee, J., Tessensohn, M., Leong, W., and Webster, R., The electrochemical reduction of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in acetonitrile, *J. Electroanal. Chem.*, 2017, vol. 794, p. 103.
16. Schiavon, G., Zecchin, S., and Cogoni, G., Anodic oxidation of triphenylphosphine at a platinum electrode in acetonitrile medium, *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.*, 1973, vol. 48., p. 425.