

Стрекалова Софья Олеговна

Отчет за 3 семестр обучения

Направление подготовки	04.06.01 Химические науки
Направленность (специальность)	Физическая химия
Научный руководитель	Будникова Ю.Г.
Лаборатория	Электрохимического синтеза
Тема научно-исследовательской работы	Электрохимически индуцированная функционализация С-Н связей ароматических соединений при участии солей и комплексов металлов

Образовательный процесс:

2 курс	
Дисциплина «Физическая химия»	Программа кандидатского экзамена (дата утверждения на ученом совете)

Научно-исследовательская работа:

Получены металлокомплексы переходных металлов Mn, Co, Ni, Fe в различном лигандном окружении (bpy, dmphen и т.д), путем смешения солей металлов с соответствующими лигандами в спирте в соотношении 1:1. Методом ЦВА были изучены их редокс свойства и электрохимическая активность в реакциях фосфорилирования и фторалкилирования ароматических соединений (бензол, кумарины, пиридин, кофеин, ксимедон).

Изучена модельная реакция бензола с фосфорилирующим реагентом (диэтилфосфит) в окислительных и восстановительных условиях, подобраны оптимальные условия (1% катализатора, 2F электричества, комнатная температура и нормальное давление) для получения фосфорилированного бензола в одну стадию и с хорошим выходом (до 80%).

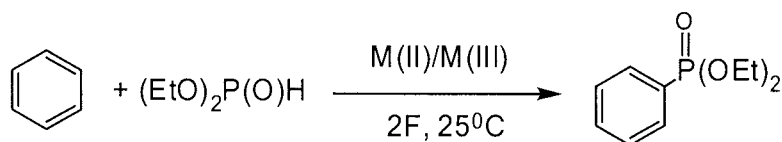
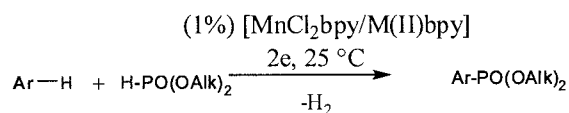


Схема 1.

Показана возможность фосфорилирования кумаринов (кумарин, 6-метилкумарин, 7-метилкумарин) диэтилфосфитом путем каталитического окисления смеси ароматического соединения и диэтилфосфита (1:1) в электрохимических мягких условиях (комнатная температура, давление) при использовании биметаллических каталитических систем: Mn(II)bpy/Ni(II)bpy и Mn(II)bpy/Co(II)bpy. Данный метод позволяет получать

продукт диэтиларилфосфонат с высоким выходом (до 70%) и 100%-й конверсией фосфита.



M = Ni или Co;
Alk = Et, i-Pr, n-Bu
Ar = Бензол, кумарин, 7-метилкумарин, 6-метилкумарин

Продукты:

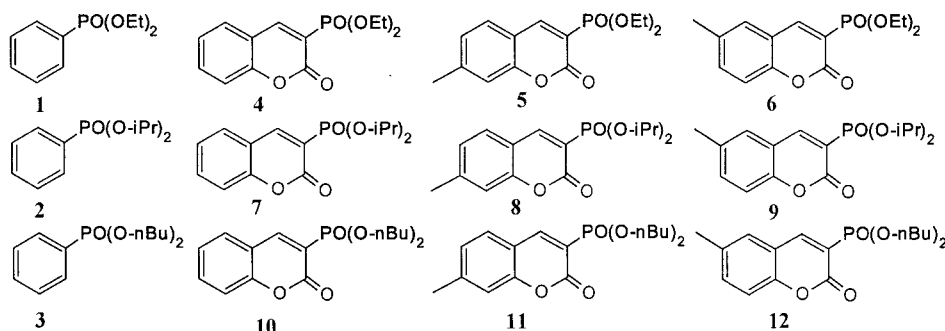


Схема 2.

Таблица 1. Электрохимическое фосфорилирование аренов диалкилфосфитами (взятым в соотношении 1:1). Условия: Комнатная температура, $Q=2\Phi$ на моль диэтилфосфита, гальваностатический режим. При использовании (1%) $[\text{MnCl}_2\text{bpy}/\text{Ni}(\text{BF}_4)_2\text{bpy}]$.

Продукт	Выход продукта (%)	
	Электросинтез сразу после смешения субстратов	Электросинтез через 1 день после смешения субстратов
1	30	50
2	29	46
3	30	48
4	30	55
5	37	70
6	31	61
7	30	54
8	36	68
9	35	58
10	25	50
11	37	71
12	29	60

bpy: 2,2'-bipyridine.

Обнаружено, что совместный электролиз диалкил *H*-фосфоната и ароматического субстрата в присутствии катализатора, включающего смесь комплексов $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{II}}$, с общим содержанием всего 1% по отношению к партнерам сочетания (1:1), дает в окислительных условиях в ряде случаев выходы продуктов фосфорилирования бензола и кумаринов до 68-71% (табл.1). Интересно, что максимальные выходы достигаются после выдерживания реакционной смеси до электролиза в течение некоторого времени, которое необходимо для образования фосфонатов металлов.

Важно отметить, что в этих синтезах достигается 100% конверсия диэтилфосфита, его в реакционной смеси после пропускания 2Ф электричества не остается. В отличие от условий реакции фосфорилирования кумаринов по методу Ву [33], которые включают использование (10%)Pd^{II}bpy и окислителя K₂S₂O₈ (3 экв.), в наших условиях фосфонат получается в присутствии биметаллической каталитической системы Mn^{II}bpy/Ni^{II}bpy без использования каких-либо дополнительных реагентов. Причем выходы аналогичного 3-фосфонированного продукта выше (у Ву 48% в оптимальных условиях [X. Mi, M. Huang, J. Zhang, C. Wang, Y. Wu, Org. Lett. 15 (2013) 6266]). Как правило, кумарины с электронодонорными группами дают лучшие выходы, чем незамещенный кумарин. Интересно, что 7-метилкумарин оказался наиболее удачным субстратом, для фосфорилирования в 3 положение. По-видимому, это связано с +I эффектом метильной группы в сочетании с +M эффектом от гетероатома. В случае, когда метил находится в 6-положении, выходы продукта С-Н замещения ниже. Реакция незамещенного кумарина с диэтилфосфитом также протекает менее селективно по сравнению в 7-метилкумарином. Использование монометаллической системы, как Mn^{II}bpy, так и Ni^{II}bpy резко снижает эффективность целевой реакции и приводит к нерастворимым осадкам, которые не удалось охарактеризовать.

С целью установления закономерностей электрокаталитического фосфорилирования, факторов, определяющих эффективность или успешность протекания исследуемого процесса, были изучены электрохимические свойства комплексов-катализаторов с помощью циклической вольтамперометрии (табл.2.).

Таблица 2. Потенциалы и токи первых пиков окисления катализаторов, используемых для реакции фосфорилирования аренов, комнатная температура.

Комплексе	E _p , В
Ni(BF ₄) ₂ bpy	1.90 (35мкА)
MnCl ₂ bpy	1.14 (32мкА)

Условия: рабочий электрод – стеклоглерод, э.с. Ag/AgCl, концентрация 0,5 мМ, фоновая соль Bu₄NBF₄, CH₃CN.

MnCl₂bpy окисляется намного раньше, чем Ni(BF₄)₂bpy. Одноэлектронное окисление MnCl₂bpy происходит квазиобратимо при потенциале 1.14 В. При добавлении к раствору комплекса MnCl₂bpy диэтил Н-фосфоната (рис.4а) наблюдается смещение пика к менее анодным потенциалам (0.9 В), причем ток в этом пике растет при увеличении содержания фосфоната НР(О)(ОEt)₂ в растворе, достигая $i_{cat}/i_p = 21$ при соотношении 1:168. Это свидетельствует о быстрой регенерации Mn^{II}bpy в каталитической реакции окисления

фосфоната. Вольтамперограммы комплекса $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2\text{bpy}$ в присутствии возрастающих количеств $\text{HP}(\text{O})(\text{OEt})_2$ аналогичны (рис. 4b), хотя приросты тока меньше. Потенциал $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2\text{bpy}$ сдвигается на 70 мВ в катодную область, а после 36-ти кратного избытка кислоты ток перестает расти. Максимальное соотношение $i_{\text{cat}}/i_p=1.6$. Вероятно, наблюдаемые изменения редокс-свойств исходных металлокомплексов в присутствии диэтилфосфита связаны с сильными координирующими свойствами последнего [45-46] и образованием фосфонатов металлов, которые окисляются легче, чем исходные комплексы. Диэтилфосфит и бензол в исследуемых условиях не проявляют никаких волн окисления. Добавки последнего не влияют на потенциалы и токи каталитических волн на вольтамперограммах.

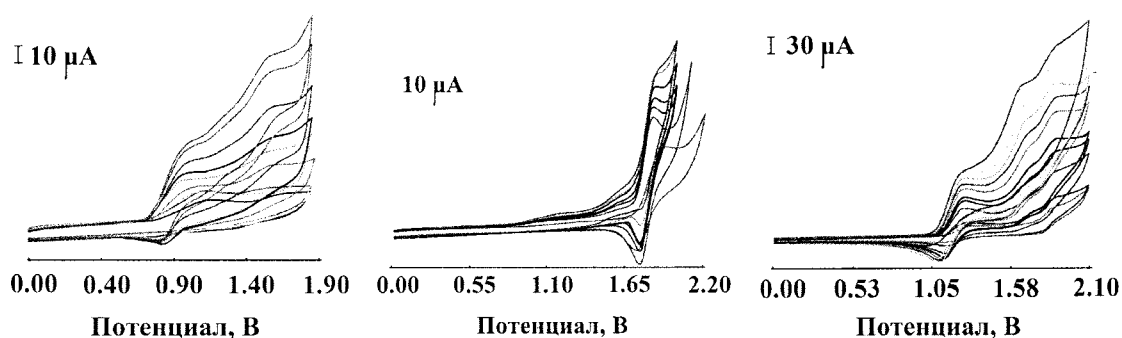
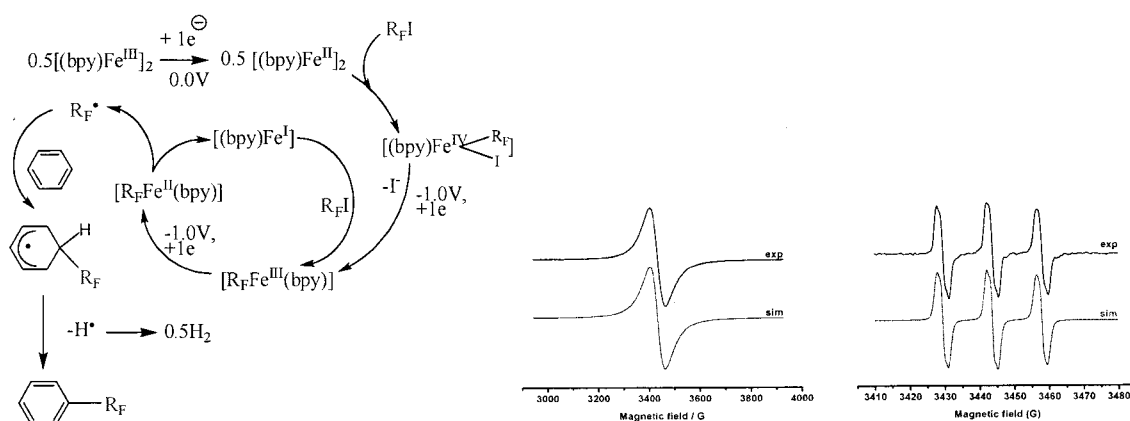


Рис. 1. ЦВА окисления комплексов ($5 \cdot 10^{-4}$ М) в присутствии возрастающих количеств $\text{HP}(\text{O})(\text{OEt})_2$: а) MnCl_2bpy (0, 1:1, 1:2, 1:3, 1:6, 1:24, 1:48, 1:72, 1:96, 1:120, 1:144, 1:168) б) $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2\text{bpy}$ ($5 \cdot 10^{-4}$ М) (1:6, 1:12, 1:18, 1:24, 1:36, 1:72); в) смесь $\text{bpyNi}(\text{BF}_4)_2 + \text{bpyMnCl}_2$ (1:1, 1:6, 1:12, 1:18, 1:24, 1:36, 1:72, 1:144) в CH_3CN , Et_4NBF_4 , электрод сравнения - Ag/AgCl .

Разработана новая реакция перфторалкилирования ароматических субстратов (бензол, нафталин, кофеин, кумарины), катализируемая комплексом железа. Перфторалкилированные ароматические продукты получены с выходами от хороших до отличных (90%) в присутствии $[\text{Fe}(\text{II})\text{bpy}]$ катализатора (10%), регенерируемого электрохимически или генерируемого из $[\text{Fe}(\text{III})\text{bpy}]$ при комнатной температуре. Предложен механизм процесса.



Результативность НИР (за весь период обучения):

1. Khrizanforov, M. Novel Approach To Metal-induced Oxidative Phosphorylation Of Aromatic Compounds / M.N. Khrizanforov, **S.O. Strekalova**, K.V. Kholin, V.V. Khrizanforova, M.K. Kadirov, T.V. Gryaznova, Y.H. Budnikova // *Cat. Today*. –In Press. –2016
2. Khrizanforov, M. One-stage Synthesis of $\text{FcP(O)(OC}_2\text{H}_5)_2$ from Ferrocene and α -Hydroxyethylphosphonate / M. Khrizanforov, **S. Strekalova**, K. Kholin, V. Khrizanforova, V. Grinenko, T. Gryaznova, Y. Budnikova // *RSC Advances* –In Press. –2016.
3. **Стрекалова, С.О.** Электрохимическое фосфорилирование кумаринов, катализируемое комплексами переходных металлов (Ni—Mn, Co—Mn) / **С.О. Стрекалова**, М.Н. Хризанфоров, Т.В. Грязнова, В.В. Хризанфорова, Ю.Г. Будникова // *Изв.Акад.Наук, Серия Хим.* Принята в печать, 2016, №5.
4. Хризанфоров, М.Н. Новый метод окислительного металл-индуцированного фосфорилирования бензола / М.Н. Хризанфоров, **С.О. Стрекалова**, Т.В. Грязнова, В.В. Хризанфорова, Ю.Г. Будникова // *Изв. АН, сер.хим.* –2015. – 8. – 1926-1932;
5. Khrizanforov, M. Iron-Catalyzed Electrochemical C-H Perfluoroalkylation of Arenes / M. Khrizanforov, **S. Strekalova**, V. Khrizanforova, V. Grinenko, K. Kholin, M. Kadirov, T. Burganov, A. Gubaidullin, T. Gryaznova, O. Sinyashin, L. Xu, D.A. Vicic, Y. Budnikova // *Dalton Trans.* –2015.-44- 19674-19681;
6. Kholin, K., Spectroelectrochemistry: ESR of Paramagnetic Intermediates in the Electron Transfer Series $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]_n$ ($n = 3+, 2+, 1+, 0, 1-$) / K. Kholin, M. Valitov, V. Burilov, E. Tselischeva, **S. Strekalova**, A. Mustafina, Y. Budnikova, M. Kadirov // *Electrochim. Acta.* – 2015. –182. –212-216;
7. **Стрекалова С.О.** Функционализация С-Н связей ароматических субстратов в реакциях электрокаталитического фосфорилирования и фторалкилирования комплексами переходных металлов / С.О. Стрекалова, М.Н. Хризанфоров, В.В. Гриненко, Т.В. Грязнова, В.В. Хризанфорова, Ю.Г. Будникова // I Международная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Биомедицина, материалы и технологии XXI века»/ Казань, Россия, 25-28 ноября, 2015, Сборник тезисов, С. 557;
8. Гриненко В.В. Электрокаталитическая реакция фторалкилирования С-Н связей азот-, кислородсодержащих гетероциклов / В.В. Гриненко, М.Н. Хризанфоров, В.В. Хризанфорова, **С.О. Стрекалова**, Ю.Г. Будникова // I Международная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Биомедицина, материалы и технологии XXI века»/ Казань, Россия, 25-28 ноября, 2015, Сборник тезисов, С. 386;
9. **Strekalova, S.** Nickel- or Iron-based Bio-inspired Electrocatalysts of Single Bonds Activation / S. Strekalova, M. Khrizanforov, V. Khrizanforova, Y.H. Budnikova // 10th International Frumkin Symposium on Electrochemistry / Moscow, Russia, October 20-23, 2015, Book of Abstracts, P. 253;
10. Budnikova Y. H. New Biomimetic Catalysts for the Electrochemical Processes on the Basis of Redox-active Linear and Macrocyclic Frame Structures / Y.H. Budnikova, **S. Strekalova**, M. Khrizanforov, V. Khrizanforova // 10th International Frumkin Symposium on Electrochemistry / Moscow, Russia, October 20-23, 2015, Book of Abstracts, P. 16;
11. **Strekalova, S.O.** CH-phosphorylation of aromatic substrates involving redox-activated Co, Ag, Mn, Fe, Ni and their complexes / Strekalova S.O., Khrizanforov M.N.,

Gryaznova T.V., Budnikova Y.H. // Abstracts Book of 12-th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XII / Kazan, Russia, 30 August – 4 September, 2015, –1601-1602;

12. Khrizanforov, M.N. Electrochemical fluoroalkylation and phosphorylation catalyzed by transition metal complexes (Ni, Co etc.) to avoid chemical oxidants or reductants / Khrizanforov M.N., **Strekalova S.O.**, Khrizanforova V.V., Gryaznova T.V., Budnikova Y.H., Sinyashin O.G. // 12-th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XII / Kazan, Russia, 30 August – 4 September, 2015, Book of Abstracts, 1334-1335;

13. Хризанфоров, М.Н. Прямая функционализация С-Н связей ароматических субстратов в реакции фосфорилирования с участием редокс-активированных металлов Pd, Co, Mn, Ag, Ni и их комплексов / М.Н. Хризанфоров, **С.О. Стрекалова**, Т.В. Грязнова, В.В. Хризанфорова, Ю.Г. Будникова // Всероссийская школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века» / Казань, Россия, 11-12 декабря, 2014, Сборник тезисов, С. 349;

14. Khrizanforov, M.N. Novel Material for Investigation of Insoluble Redox Active Compounds Using Paste Electrodes Based on Phosponium Salts / M.N. Khrizanforov, D.M. Arkhipova, R.P. Shekurov, T.P. Gerasimova, **S.O. Strekalova**, V.V. Ermolaev, V.A. Miluykov, O.N. Kataeva, V.V. Khrizanforova, O.G. Sinyashin, Y.H. Budnikova // Workshop on the Electrochemistry of Electroactive Materials 2015 / Bad Herrenalb, Germany, 31 may – 6 june, 2015, Book of Abstracts, P.37;

15. Холин, К.В. ЭПР электрохимически восстановленных форм комплексов никеля с дифосфиновыми лигандами / К.В. Холин, **С.О. Стрекалова**, В.И. Морозов, М.К. Кадиров, Ю.Г. Будникова, А.А. Карасик, О.Г. Синяшин // XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии / Казань, Россия, 6-10 окт., 2014, Сборник тезисов, С.754

Иные достижения аспиранта:

Диплом II степени за устный доклад в студенческой секции на 10-м международном Фрумкинском симпозиуме по электрохимии.



Диплом за лучший стендовый доклад на I Международной школе-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Биомедицина, материалы и технологии XXI века»



Исполнитель гранта РФФИ № 16-03-00195_а «Разработка новых биомиметических катализаторов на основе комплексов железа для процессов активации и функционализации одинарных связей»

Исполнитель гранта РФФИ № 14-23-00016 «Электрохимически индуцированные процессы C(sp²)-N замещения в синтезе фосфор- и фторорганических соединений с участием металлокомплексов как направление «зеленой химии»

Подпись аспиранта

Подпись научного руководителя