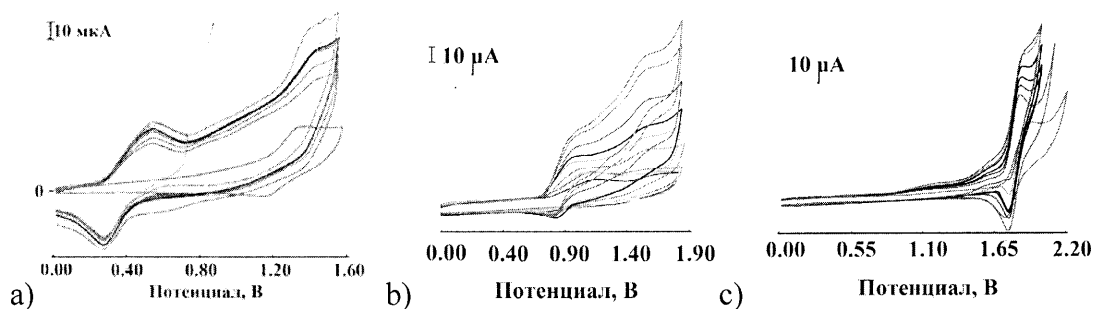


Направление подготовки	04.06.01 Химические науки
Направленность (специальность)	Физическая химия
Научный руководитель	Будникова Ю.Г.
Лаборатория	Электрохимического синтеза
Тема научно-исследовательской работы	Функционализация С-Н связей ароматических субстратов в реакциях электрокаталитического фосфорилирования при участии комплексов переходных металлов

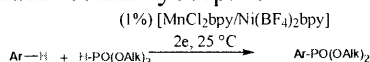
### Научно-исследовательская работа:

Получены металлокомплексы переходных металлов Mn, Co, Ni в различном лигандном окружении (bipy, dmphen), 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 ароматических соединений (бензол, кумарины, пиридин, кофеин, ферроцен).



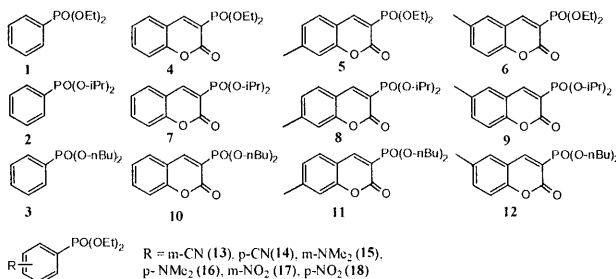
ЦВА окисления комплексов ( $C=5 \cdot 10^{-4} M$ ) в присутствии возрастающих количеств  $HP(O)(OEt)_2$  в  $CH_3CN$ ,  $Et_4NBF_4$ , отн.  $Ag/AgCl$ : (a)  $CoCl_2bipy$  (1:0, 1:1, 1:2, 1:3, 1:6, 1:9, 1:27); (b)  $MnCl_2bipy$  (1:0, 1:1, 1:2, 1:3, 1:6, 1:24, 1:48, 1:72, 1:96, 1:120, 1:144, 1:168); (c)  $Ni(BF_4)_2bipy$  (1:0, 1:6, 1:12, 1:18, 1:24, 1:36, 1:72)

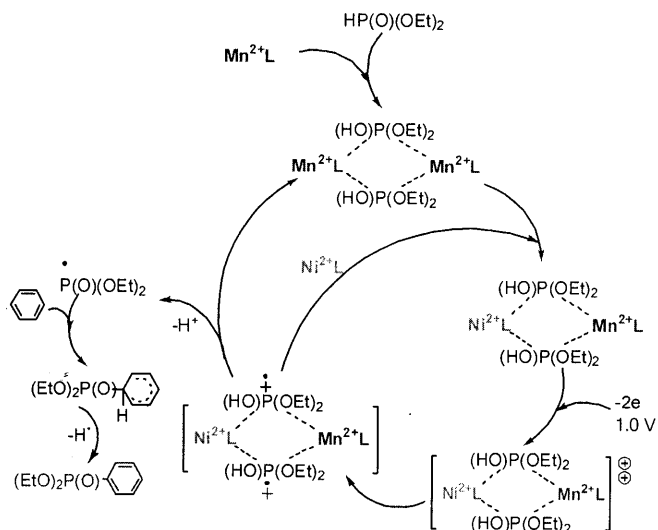
Разработан подход к фосфорилированию ароматических и гетероароматических соединений (бензол, производные бензола, кумарины) диалкилфосфитами (1:1) в окислительных условиях с использованием комплексов переходных металлов в качестве катализаторов. Продукты фосфорилирования получены в одну стадию в электрохимических мягких условиях (комнатная температура, атмосферное давление) при использовании биметаллической каталитической системы  $Mn(II)bipy/Ni(II)bipy$  с хорошим выходом (до 70%) и 100%-й конверсией фосфита. На основе данных ЦВА, ЭПР и препаративного электролиза предложен механизм реакции фосфорилирования ароматических субстратов.



Alk = Et, i-Pr, n-Bu  
Ar = Бензол, кумарин, 7-метилкумарин, 6-метилкумарин

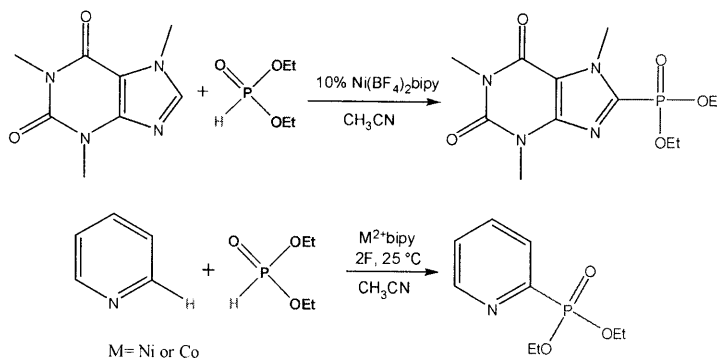
Продукты:





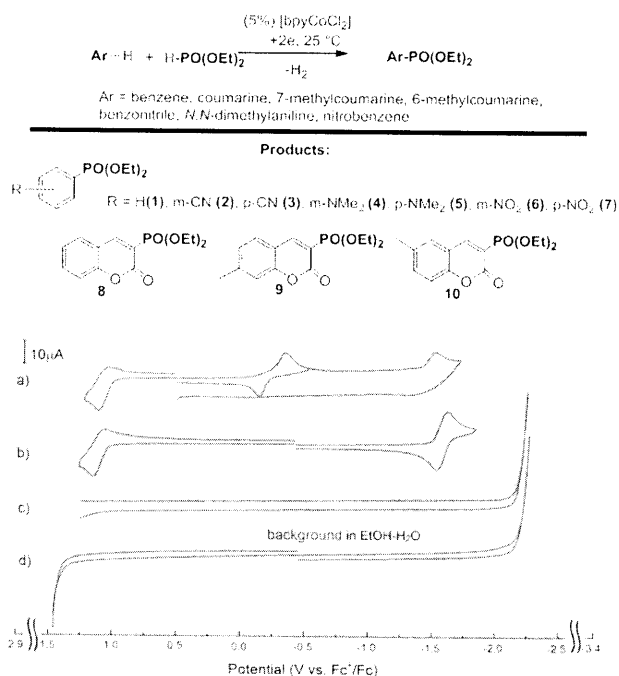
Продукт	Выход, %	
	Электросинтез сразу после смешения субстратов	Электросинтез через 1 день после смешения субстратов
1	30	50
2	29	46
3	30	48
4	30	55
5	37	70
6	31	61
7	30	54
8	36	68
9	35	58
10	25	50
11	37	71
12	29	60
[13:14] = [1:2]	25	68
[15:16] = [1:1]	30	56
[17:18] = [1:4]	30	71

Разработана каталитическая реакция фосфорилирования N-гетероциклических соединений (пиридин, кофеин, т.д.) диэтилфосфитом в присутствии комплексов  $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2\text{bpy}$  и  $\text{CoCl}_2\text{bpy}$ . Реакция проводится в электрохимических мягких условиях и при соотношении реагентов 1: 1. Метод позволяет получать продукты фосфорилирования с высоким выходом (до 90%).



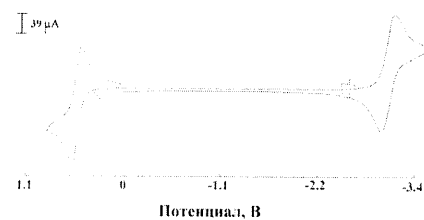
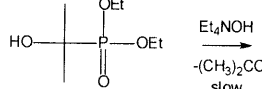
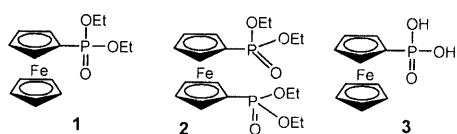
Разработана реакция фосфорилирования ароматических соединений в восстановительных условиях, катализируемая комплексом  $\text{CoCl}_2\text{bpy}$ . Реакция проводится в зеленом растворителе этаноле, продукты получают с выходом до 70%.

Продукт	Выход (%)		
	Растворитель: $\text{CH}_3\text{CN}$	Растворитель: $[\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}]=7:3$	Растворитель: $\text{H}_2\text{O}$ (Emulsion)
1	56	50	7
[2:3]a	80	70	12
[4:5]b	78	69	12
[6:7]c	76	67	12
8	59	54	7
9	70	65	7
10	73	69	7



Разработана некаталитическая реакция фосфорилирования ферроцена  $\alpha$ -гидроалкилфосфитом путем электрохимического восстановления смеси ферроцена и  $(\text{Me})_2\text{C}(\text{OH})\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  при  $-50^\circ\text{C}$ . Способ позволяет получить продукт диэтилферроценил фосфонат с высоким выходом (87-89%) и 100% конверсией исходного фосфита в одну стадию. Экспериментально подтверждается, что восстановление ферроцена осуществляется с сохранением заряда железа и с образованием анион-радикала ферроцена при  $-3.3$  В относительно  $\text{Ag} / \text{AgCl}$  (при  $-50^\circ\text{C}$ ).

№	Соотношение реагентов	Основания	Электрод/ Потенциал реакции	Продукт выход
1	Fc: $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ [1:1]	$\text{Et}_4\text{NOH}$	$\text{Pt}/-3.3$ В	1, 88% 2, 2%
2	Fc: $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ [1:2]	$\text{Et}_4\text{NOH}$	$\text{Pt}/-3.3$ В	1, 60% 2, 12%
3	Fc: $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ [1:1]	$\text{NaOH} +$ $\text{Et}_4\text{NBF}_4$	$\text{Pt}/-2.9$ В	1, 61% 2, 6%
4	Fc: $\text{HP}(\text{O})(\text{OEt})_2$ [1:1]	$\text{Et}_4\text{NBF}_4$	$\text{Pb}/-3.2$ В	1, 35%
5	Fc: $\text{H}_3\text{PO}_3$ [1:1]	$\text{Et}_4\text{NBF}_4$	$\text{Pb}/-3.3$ В	3, 36%



### Результативность НИР:

- Хризанфоров М.Н. Перфторалкилирование С-Н связей кумаринов, катализируемое Fe или Ni-комплексами / М.Н. Хризанфоров, **С.О. Стрекалова**, Гриненко В.В., Хризанфорова В.В., Грязнова Т.В., Будникова Ю.Г. // *Изв. АН, сер.хим.* –2017. – 8. – 1446-1449;
- 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.* – 2017. – Т. 279. – Р. 133-141.
- 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. АН, сер.хим.* –2016. – 8. – 1926-1932;
- Strekalova S. O.** Direct Phosphorylation of Pyridine in the Presence of  $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2\text{bpy}$  and  $\text{CoCl}_2\text{bpy}$  Metal Complexes / S. O. Strekalova, M. N. Khrizanforov, A. V. Shamsieva, V. V. Grinenko, T. V. Gryaznova, E. I. Musina, A. A. Karasik, Y. H. Budnikova // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements.* – 2016. – Т. 191. – №. 11-12. – Р. 1545-1546.

5. Khrizanforov, M. N. Various Ways of CP Bonds Formation via Selective Electrochemical Phosphorylation of Aromatic CH Bonds / M. N. Khrizanforov, **S. O. Strekalova**, V.V. Grinenko, V.V. Khrizanforova, T.V. Gryaznova, Y.H. Budnikova // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. – 2016. – Т. 191. – №. 11-12. – P. 1491-1493.
6. Grinenko, V. V. Electrooxidative Phosphorylation of Coumarins by Bimetallic Catalytic Systems Ni (II)/Mn (II) or Co (II)/Mn (II) / V.V. Grinenko, M.N. Khrizanforov, **S.O. Strekalova**, V.V. Khrizanforova, K.V. Kholin, T.V. Gryaznova, Y.H. Budnikova // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. – 2016. – Т. 191. – №. 11-12. – P. 1660-1661.
7. Gryaznova T. V. Electrochemical Oxidative Phosphonation Of Azoles / T.V. Gryaznova, M.N. Khrizanforov, **S.O. Strekalova**, Y.H. Budnikova, O.G. Sinyshin // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. – 2016. – Т. 191. – №. 11-12. – P. 1658-1659.
8. Khrizanforov M. Single-stage synthetic route to perfluoroalkylated arenes via electrocatalytic cross-coupling of organic halides using Co and Ni complexes / M. Khrizanforov, V. Khrizanforova, V. Mamedov, N. Zhukova, **S. Strekalova**, V. Grinenko, T. Gryaznova, O. Sinyashin, Budnikova, Y. //Journal of Organometallic Chemistry. – 2016. – Т. 820. – С. 82-88;
9. Khrizanforov, M. Ni (III) Complex Stabilized by Silica Nanoparticles as an Efficient Nanoheterogeneous Catalyst for Oxidative C-H Fluoroalkylation / M. Khrizanforov, S. V. Fedorenko, **S. O. Strekalova**, K. V. Kholin, A. Mustafina, M. Ye. Zhilkin, V. Khrizanforova, Y. N. Osin, V. V. Salnikov, T. Gryaznova, Yu. H. Budnikova // *Dalton Trans.* –2016.– Т. 45. – №. 30. – С. 11976-11982;
10. Khrizanforov, M. One-stage Synthesis of  $\text{FcP(O)(OC}_2\text{H}_5)_2$  from Ferrocene and  $\alpha$ -Hydroxyethylphosphonate / M. Khrizanforov, **S. O. Strekalova**, K. V. Kholin, V. Khrizanforova, V. Grinenko, T. Gryaznova, Y. H. Budnikova // *RSC Adv.*, –2016.- Т. 6. – №. 48. – С. 42701-42707;
11. 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;
12. 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;
13. 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;

#### Тезисы конференций:

1. **Стрекалова С.О.** Электрохимические подходы к получению фосфорорганических соединений / С.О. Стрекалова, М.Н. Хризанфоров, В.В. Гриненко, Т.В. Грязнова, Ю.Г. Будникова

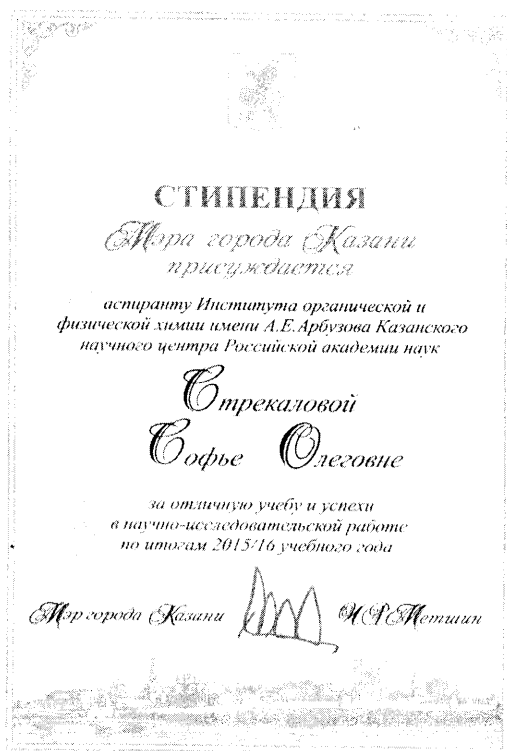
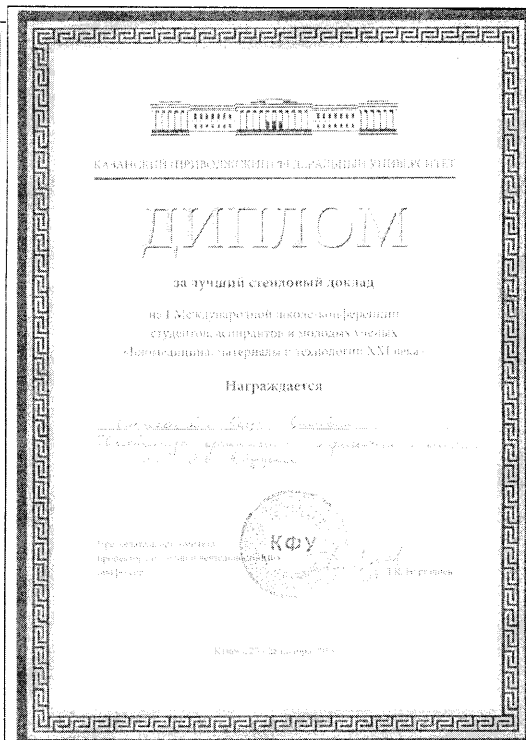
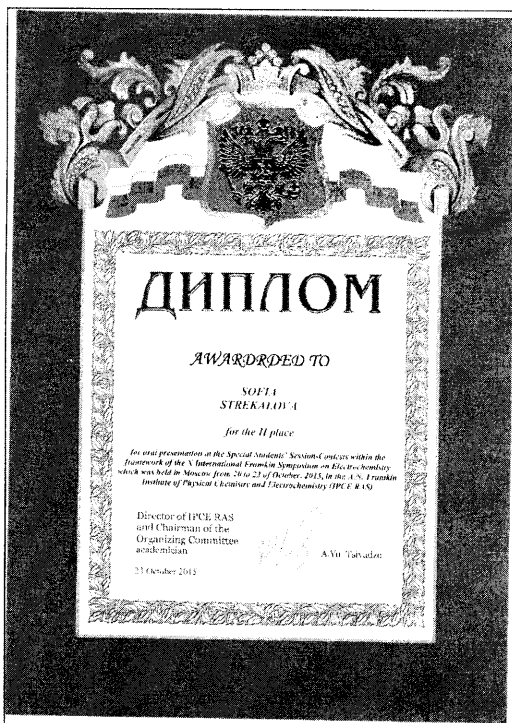
// XX Молодежная школа-конференция по органической химии / Казань, 18-21 сентября, 2017, сборник тезисов, С. 203

2. **Strekalova S.** Various Approaches to Phosphorylation of Aromatic Compounds / Strekalova S., Khrizanforov M., Grinenko V., Gryaznova T., Budnikova Y. // Book of Abstracts "ISySyCat 2017" / Evora, Portugal, September 5-8, -2017, -Issue , -p. 305
3. **Strekalova S.O.** Metal-induced Oxidative Phosphorylation of Aromatic Compounds / S.O. Strekalova, M.N. Khrizanforov, V.V. Grinenko, V.V. Khrizanforova, T.V. Gryaznova, Y.H. Budnikova // Mechanisms of Catalytic Reactions. X International Conference (MCR-X) / Svetlogorsk, Kalinigrad Region, Russia, October 2 - 6, 2016, Book of abstracts, P. 80;
4. Khrizanforov M.N. Electrocatalytic Functionalization of Biologically Important Substrates of Different Classes of Arenes / M.N. Khrizanforov, **S.O. Strekalova**, V.V. Grinenko, V.V. Khrizanforova, K.V. Kholin, T.V. Gryaznova, Y.H. Budnikova // Mechanisms of Catalytic Reactions. X International Conference (MCR-X) / Svetlogorsk, Kalinigrad Region, Russia, October 2 - 6, 2016, Book of abstracts, P. 93;
5. Grinenko V.V. Regularities of Electrochemical Aromatic C-H Fluoroalkylation Using Ni and Fe Complexes / V.V. Grinenko, M.N. Khrizanforov, **S.O. Strekalova**, V.V. Khrizanforova, T.V. Gryaznova, Y.H. Budnikova // Mechanisms of Catalytic Reactions. X International Conference (MCR-X) / Svetlogorsk, Kalinigrad Region, Russia, October 2 - 6, 2016, Book of abstracts, P. 75;
6. **Strekalova S.O.** Metal-induced Oxidative Phosphorylation of Aromatic Compounds / S.O. Strekalova, M.N. Khrizanforov, V.V. Grinenko, V.V. Khrizanforova, T.V. Gryaznova, Y.H. Budnikova // Mechanisms of Catalytic Reactions. X International Conference (MCR-X) / Svetlogorsk, Kalinigrad Region, Russia, October 2 - 6, 2016, Book of abstracts, P. 80;
7. Khrizanforov M.N. Electrocatalytic Functionalization of Biologically Important Substrates of Different Classes of Arenes / M.N. Khrizanforov, **S.O. Strekalova**, V.V. Grinenko, V.V. Khrizanforova, K.V. Kholin, T.V. Gryaznova, Y.H. Budnikova // Mechanisms of Catalytic Reactions. X International Conference (MCR-X) / Svetlogorsk, Kalinigrad Region, Russia, October 2 - 6, 2016, Book of abstracts, P. 93;
8. Grinenko V.V. Regularities of Electrochemical Aromatic C-H Fluoroalkylation Using Ni and Fe Complexes / V.V. Grinenko, M.N. Khrizanforov, **S.O. Strekalova**, V.V. Khrizanforova, T.V. Gryaznova, Y.H. Budnikova // Mechanisms of Catalytic Reactions. X International Conference (MCR-X) / Svetlogorsk, Kalinigrad Region, Russia, October 2 - 6, 2016, Book of abstracts, P. 75;
9. **Strekalova S.O.** Oxidative Phosphorylation of Pyridine Catalyzed by Ni and Co complexes / Strekalova S.O., Khrizanforov M.N., Shamsieva A.V., Grinenko V.V., Gryaznova T.V., Musina E.I, Karasik A.A., Budnikova Y.H. // Abstracts book of The 21st International Conference on Phosphorus Chemistry / Kazan, Russia, June 5-10, -2016, – p.178.
10. Khrizanforov M.N. Various Ways of C-P Bonds Formation via Selective Electrochemical Phosphorylation of Aromatic C-H Bonds / Khrizanforov M.N., **Strekalova S.O.**, Grinenko V.V.,

- Khrizanforova V.V., Kholin K.V., Gryaznova T.V., Budnikova Y.H. // Abstracts book of The 21st International Conference on Phosphorus Chemistry / Kazan, Russia, June 5-10, –2016, – p.97.
11. Grinenko V.V. Electrooxidative Phosphorylation of Coumarins by Bimetallic Catalytic Systems Ni(II)/Mn(II) or Co(II)/Mn(II) / Grinenko V.V., Khrizanforov M.N, **Strekalova S.O.**, Khrizanforova V.V., Kholin K.V., Gryaznova T.V., Budnikova Y.H. // Abstracts book of The 21st International Conference on Phosphorus Chemistry / Kazan, Russia, June 5-10, –2016, – p.181.
12. Gryaznova, T.V. Electrochemical oxidative phosphonation of azoles / T.V. Gryaznova, M.N. Khrizanforov, **S.O. Strekalova**, Y.H. Budnikova, O.G. Sinyshin. // Abstracts book of The 21st International Conference on Phosphorus Chemistry / Kazan, Russia, June 5-10, –2016, – p.333.
13. **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;
14. 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;
15. **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;
16. 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;
17. **Strekalova S.O.** CH-phosphorylation of aromatic substrates involving redox-activated Co, Ag, Mn, Fe, Ni and their complexes / S.O. Strekalova, M.N. Khrizanforov, T.V. Gryaznova, Budnikova Y.H. // 12-th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XII / Kazan, Russia, 30 August – 4 September, 2015, Book of Abstracts, 1601-1602;
18. Khrizanforov, M.N. Electrochemical fluoroalkylation and phosphorylation catalyzed by transition metal complexes (Ni, Co etc.) to avoid chemical oxidants or reductants / M.N. Khrizanforov, **S.O. Strekalova**, V.V. Khrizanforova, T.V. Gryaznova, Y.H. Budnikova, O.G. Sinyashin // 12-th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XII / Kazan, Russia, 30 August – 4 September, 2015, Book of Abstracts, 1334-1335;

## Иные достижения аспиранта:

1. Диплом II степени за устный доклад в студенческой секции на 10-м международном Фрумкинском симпозиуме по электрохимии.
2. Диплом за лучший стендовый доклад на I Международной школе-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Биомедицина, материалы и технологии XXI века»
3. Стипендия мэра г. Казани



Подпись аспиранта

Подпись научного руководителя