

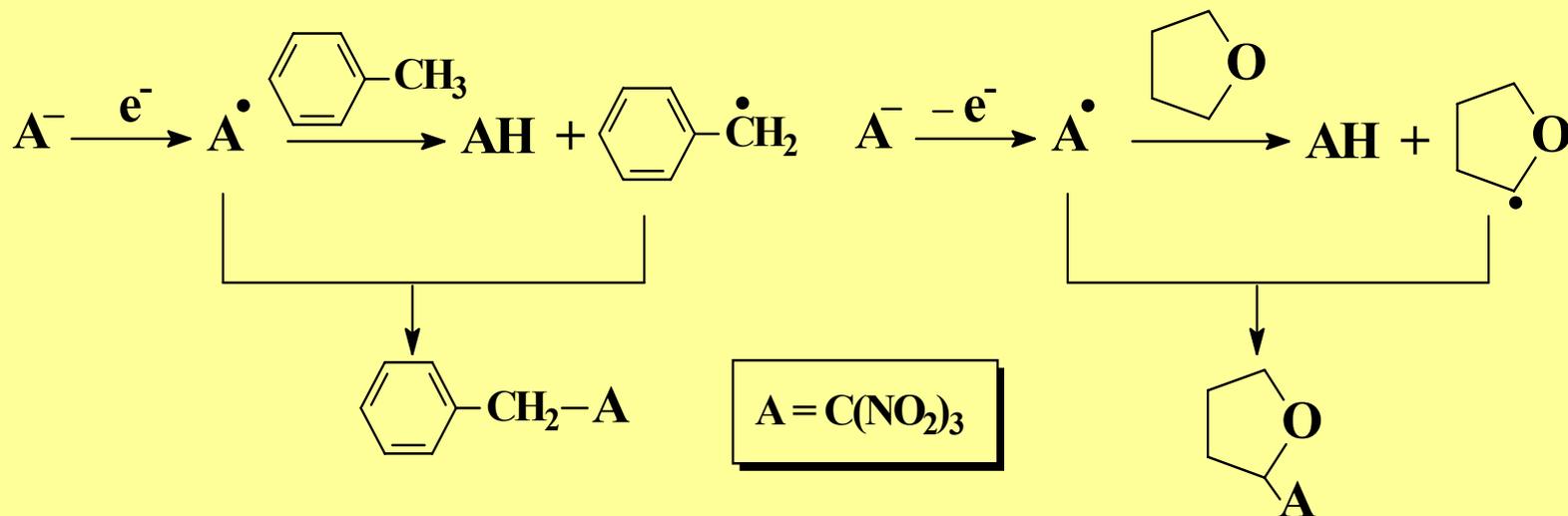
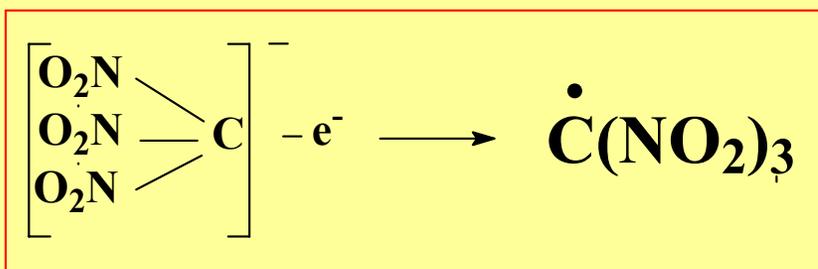
Диметоксифенилирование азолов в условиях «paired» электролиза

аспирант ИОХ РАН

Бурасов А. В.

Научный руководитель: д.х.н., проф. Петросян В.А.

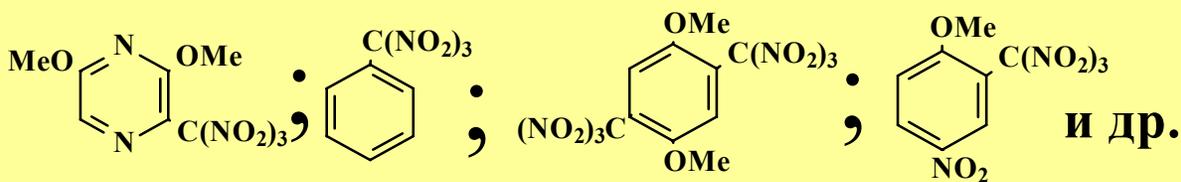
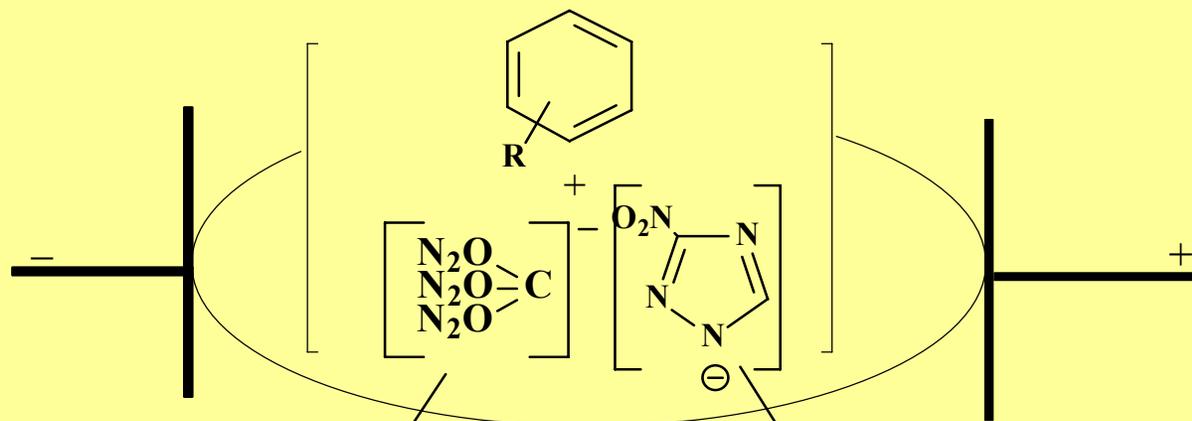
Электрохимическая генерация тринитрометильного радикала



В.А.Кокорекина, Л.Г.Феоктистов, С.А.Шевелев,
 А.А.Файнзильберг.
 Изв. АН СССР, сер. хим., 1972

В.А.Кокорекина, Л.Г.Феоктистов, О.П.Шитов
 В.А.Тартаковский
 Изв. АН СССР, сер. хим., 1972

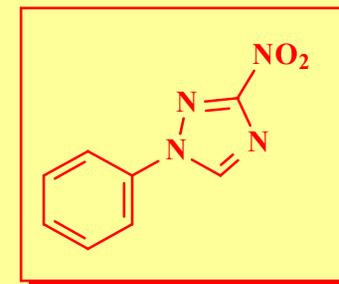
Электросинтез полинитроалкиларенов и первого представителя N-арилазолов



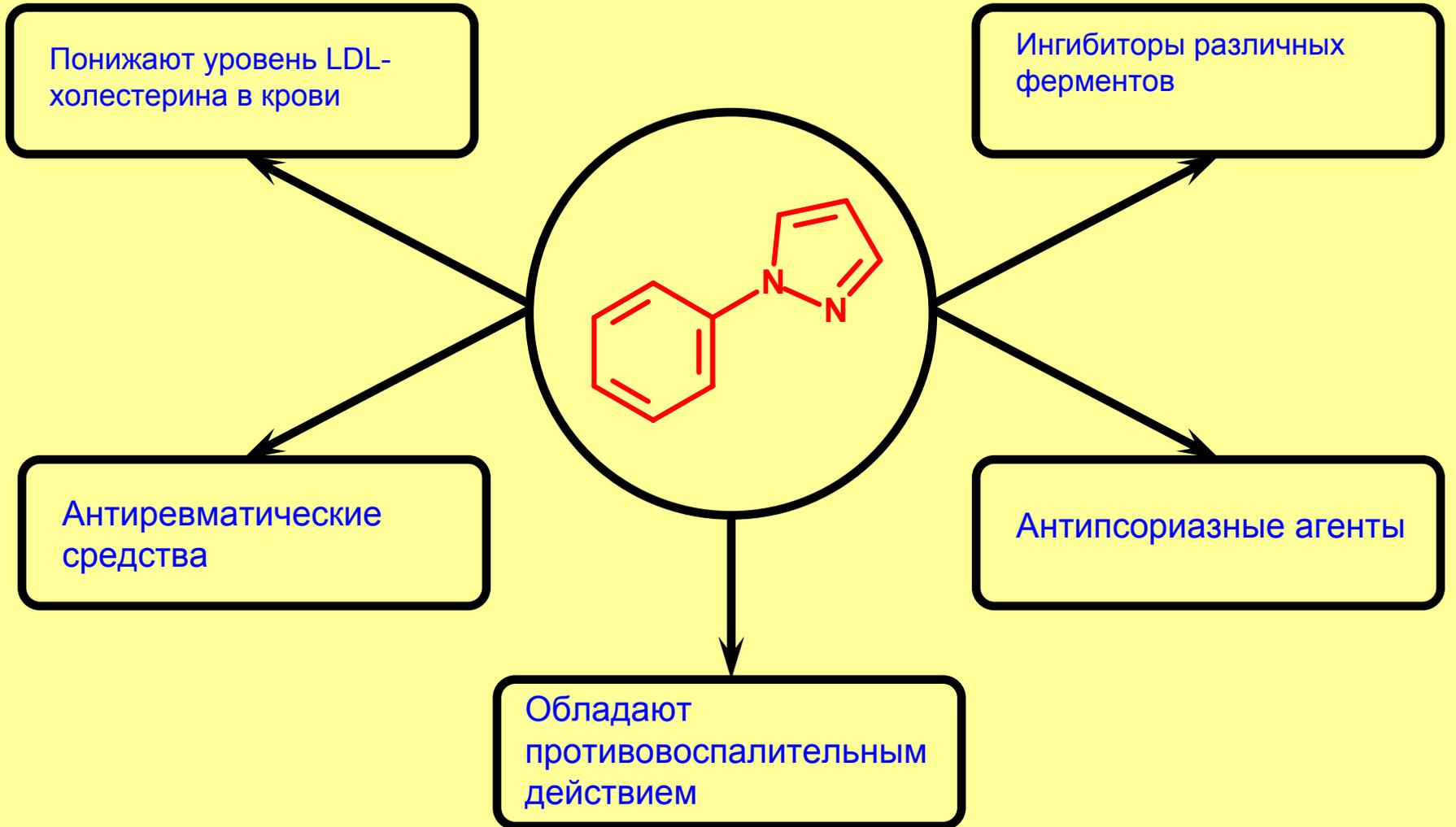
1979 – 1989

В.А.Петросян с сотр.

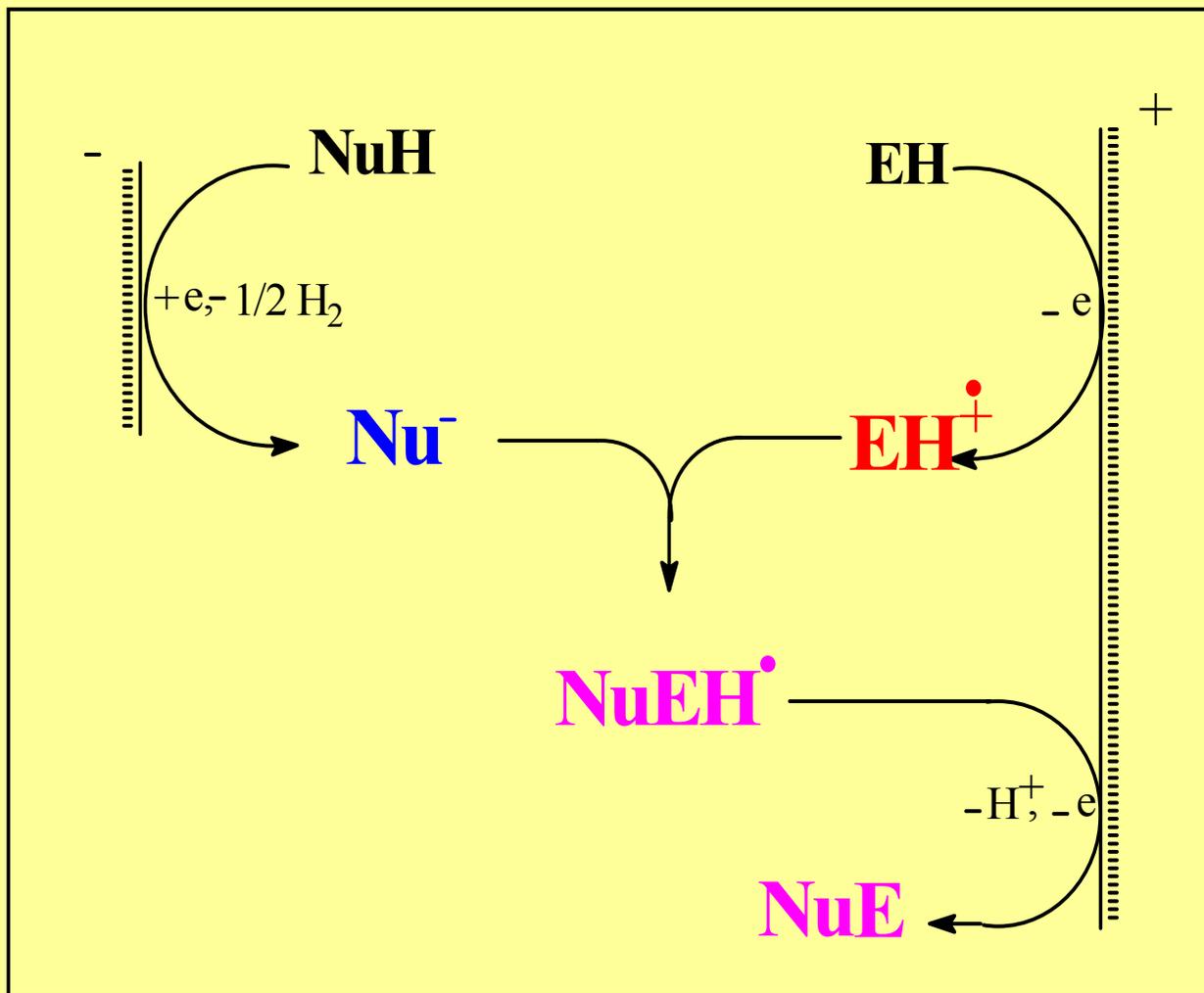
1987



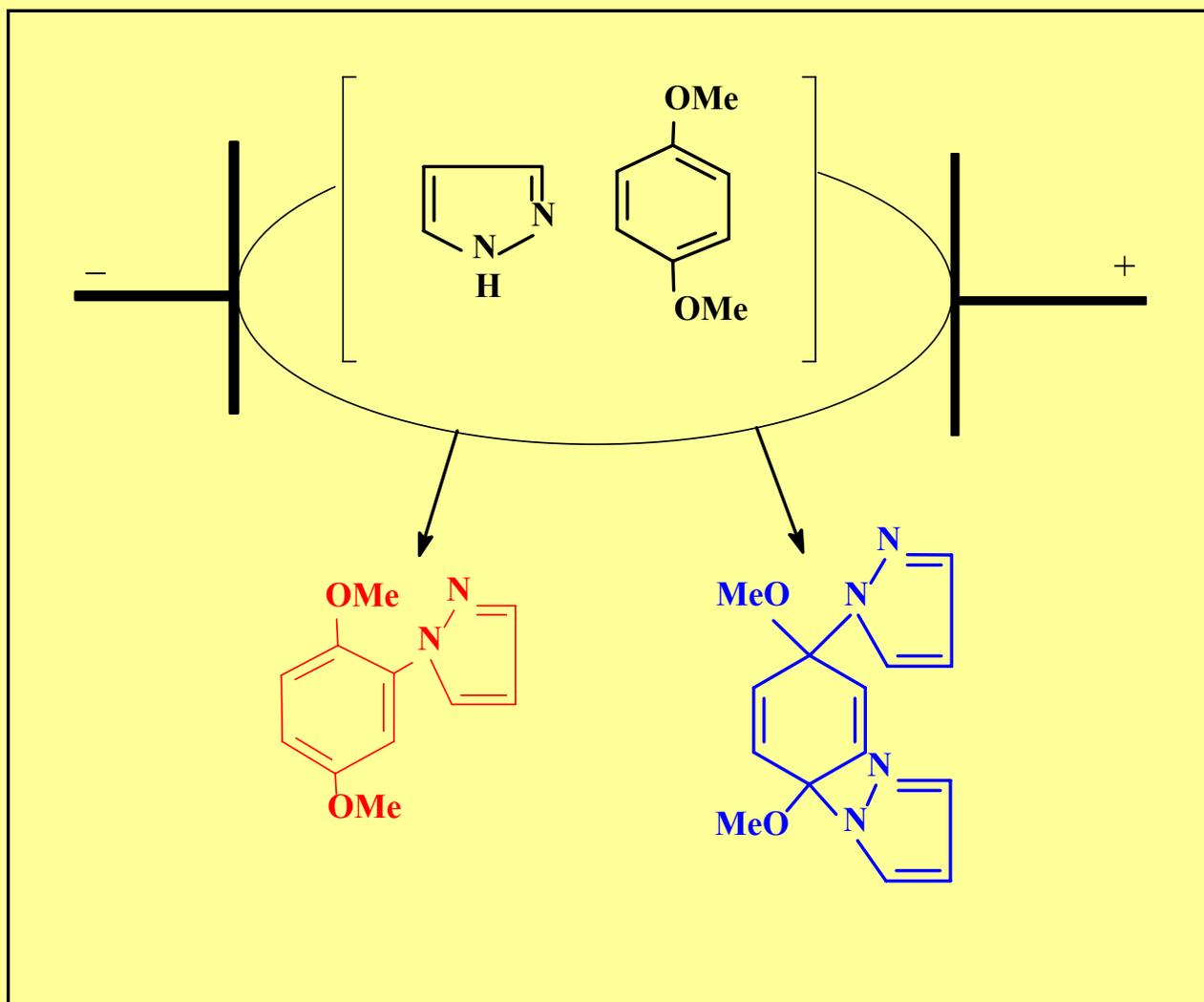
N-арилазолы



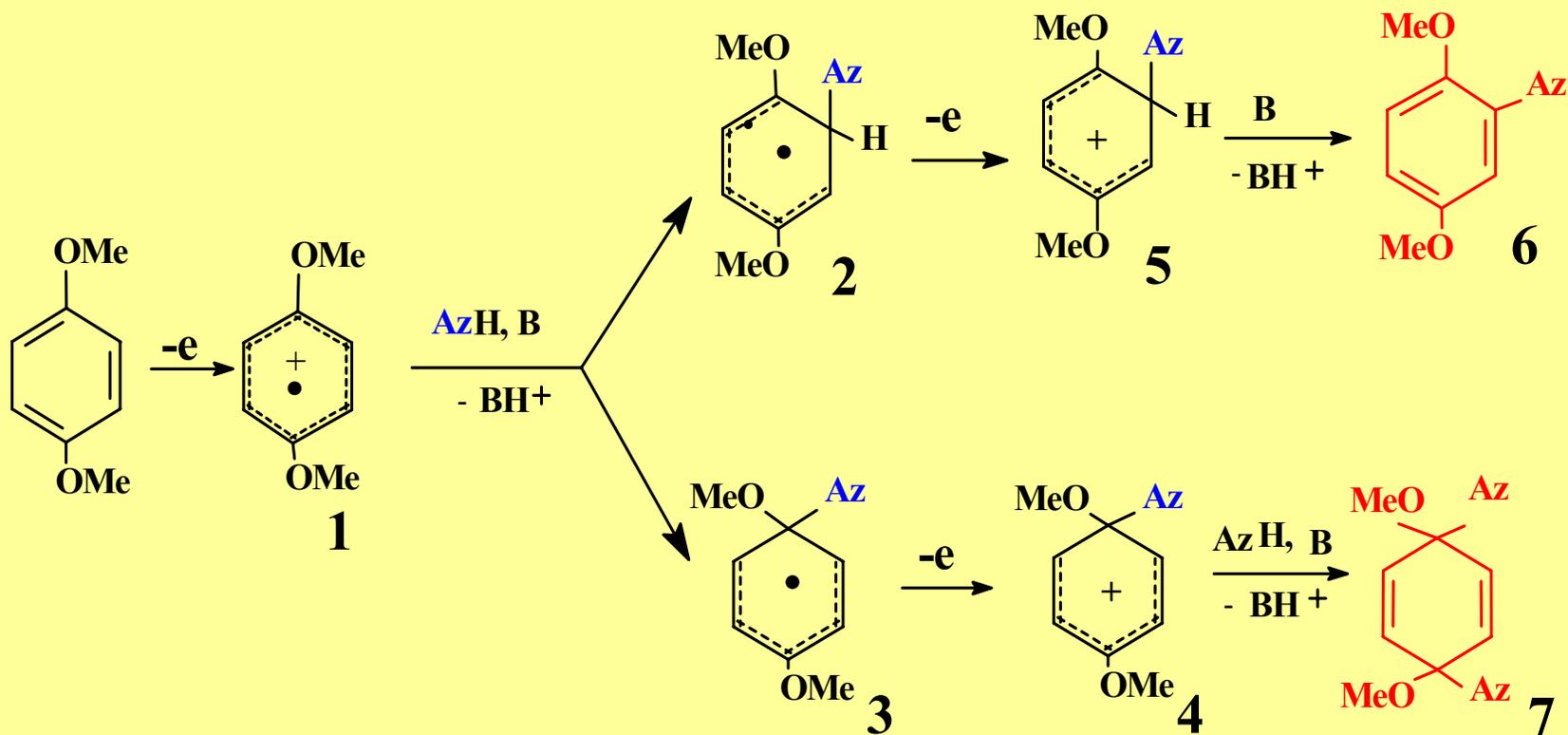
Новая модель «paired» электросинтеза



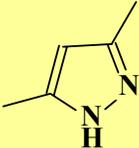
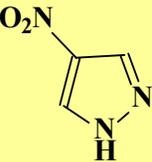
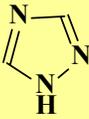
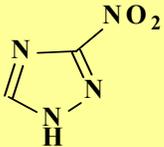
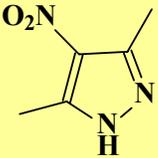
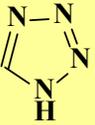
Электролиз смеси азол / п-диметоксибензол на Pt в MeCN



Вероятные стадии электрохимического N-арилирования азолов

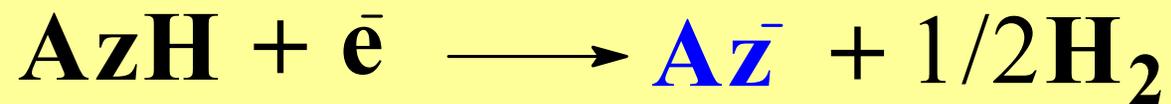


Исследованные азолы и величины их рК

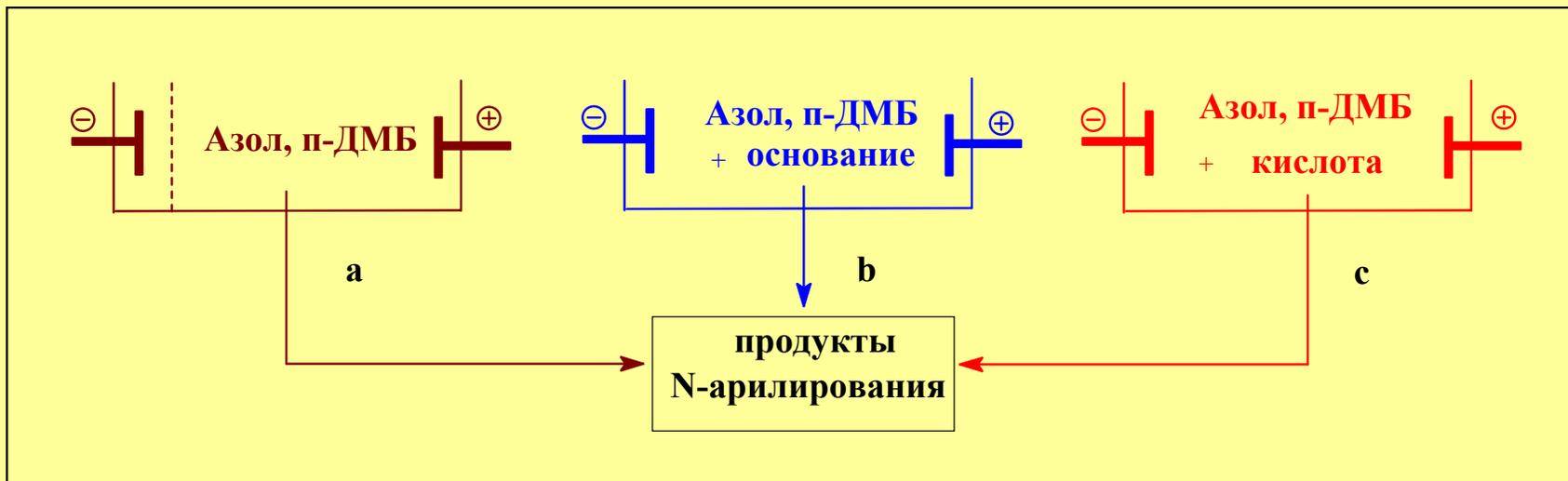
азол	рК	азол	рК
	15.0		9.7
	14.2		6.0
	10.0		6.0
	10.1		4.9

Катодное депротонирование азолов

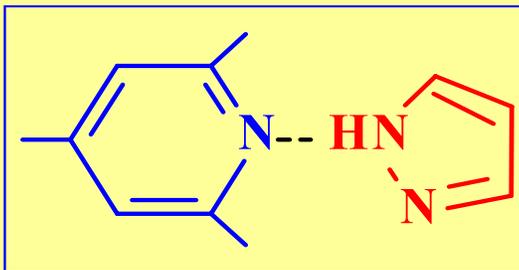
КАТОД :



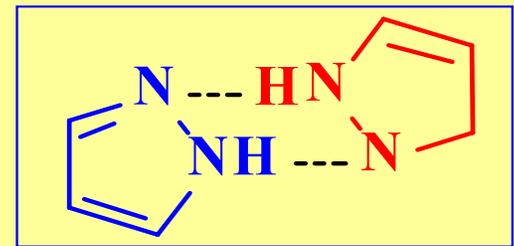
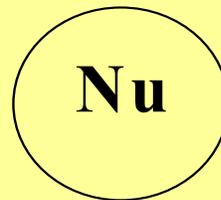
Электролиз смеси азол / *p*-диметоксибензол в диафрагменной и бездиафрагменной ячейках в отсутствие азолат-анионов как нуклеофилов



Природа нуклеофила

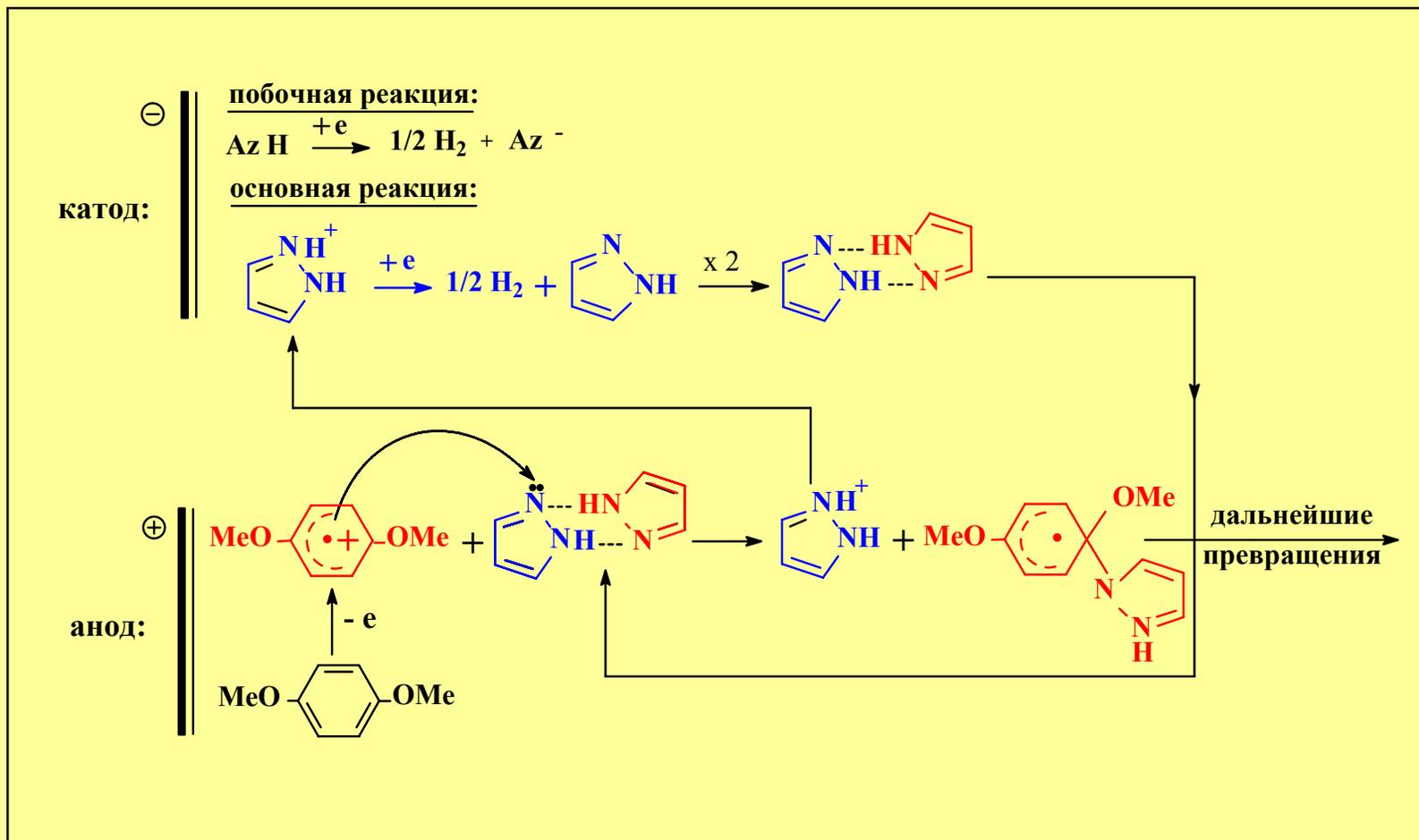


**КОМПЛЕКС
АЗОЛ-КОЛЛИДИН**

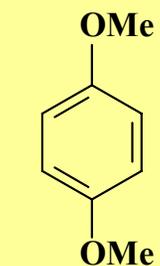


**КОМПЛЕКС
АЗОЛ-АЗОЛ**

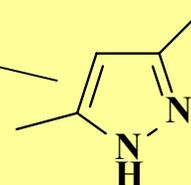
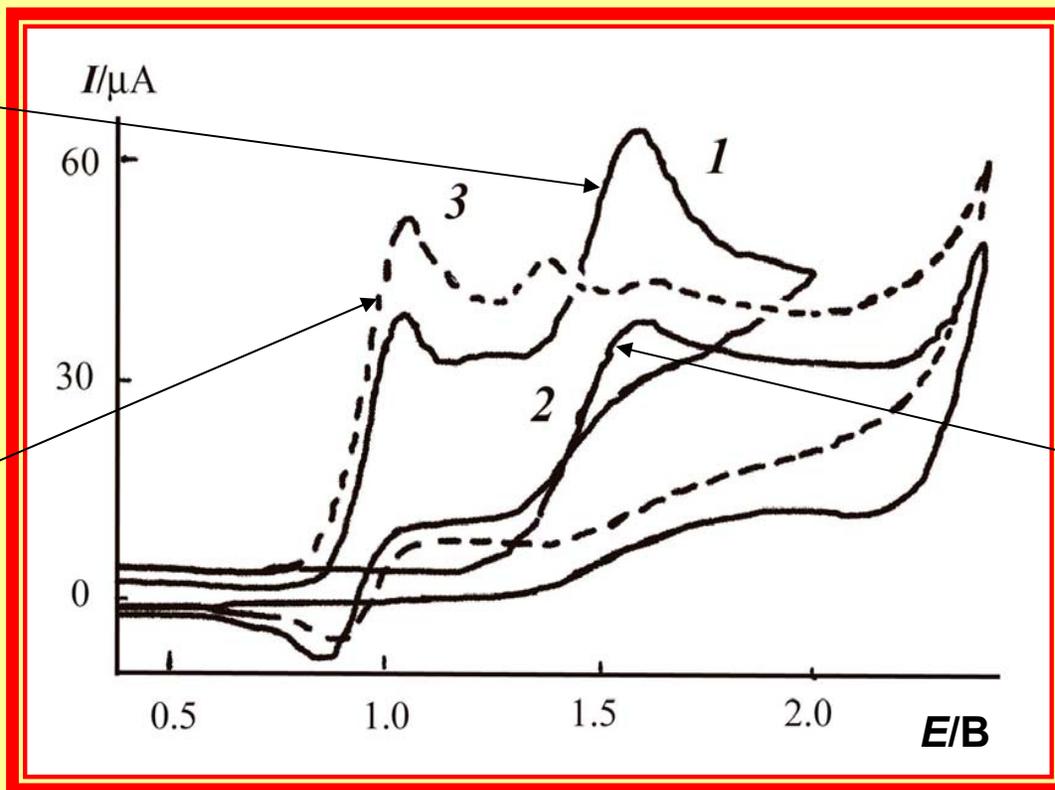
Природа катодного и анодного процесса



Данные циклической вольтамперометрии

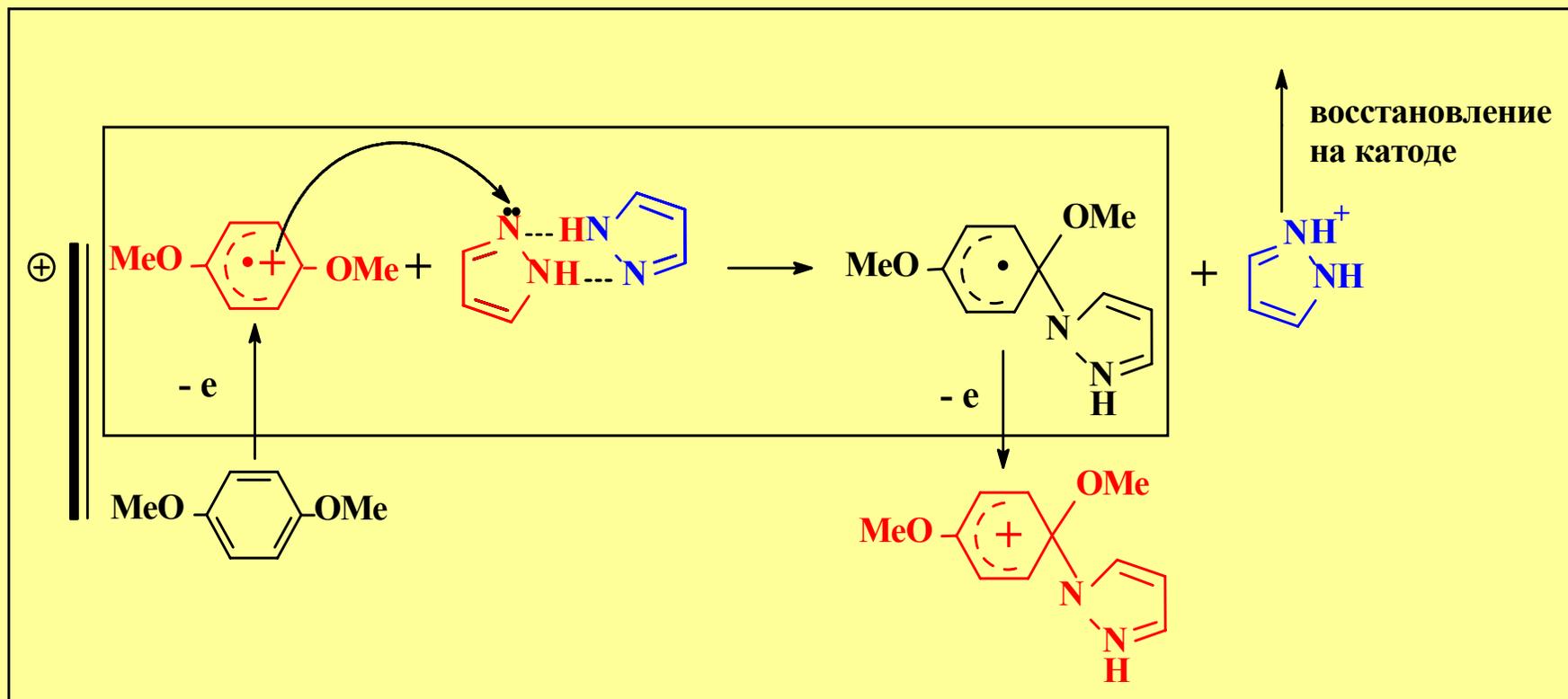


СМЕСЬ

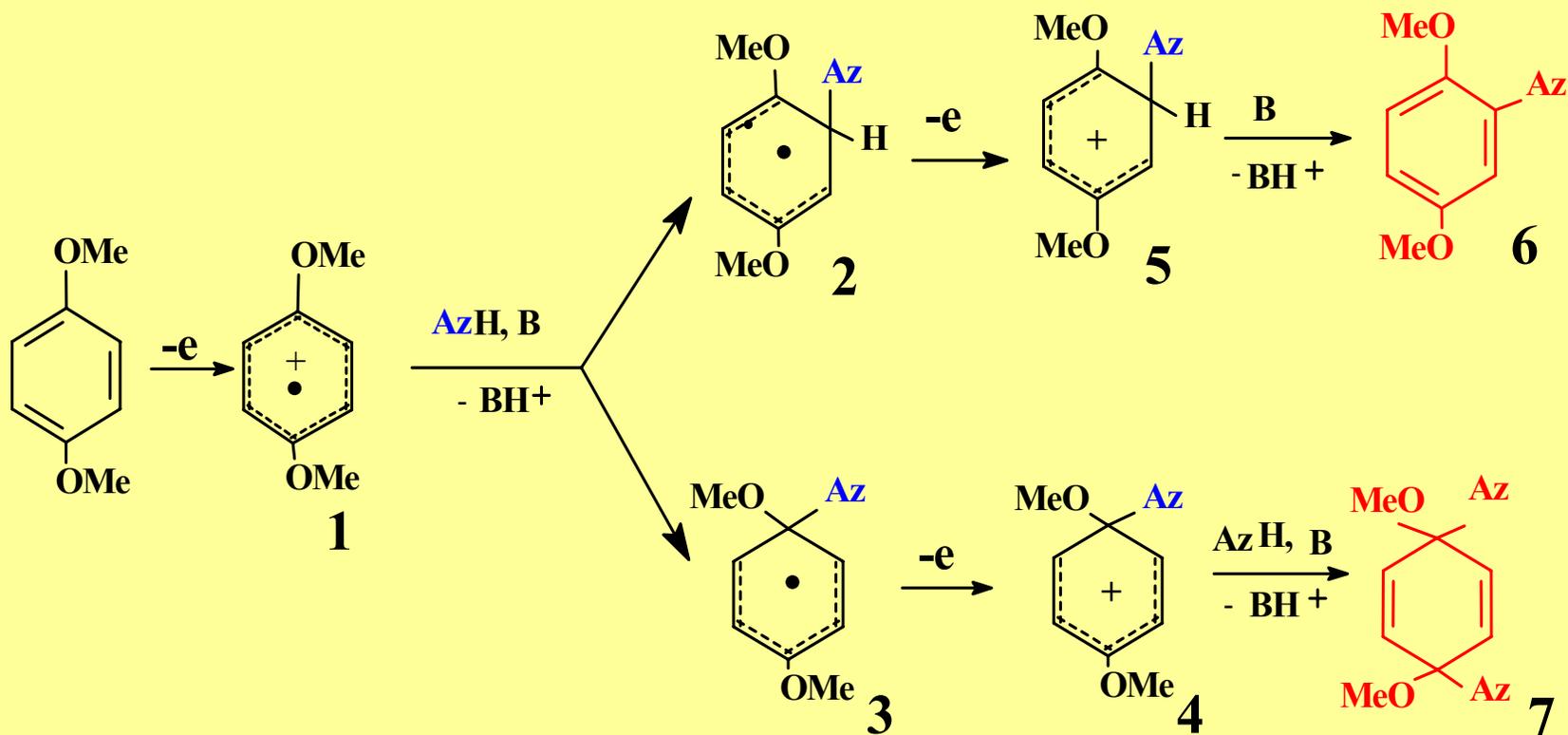


Циклические вольтамперограммы на Pt-электроде
в 0.1 М растворе Bu₄NClO₄ в MeCN; $\nu = 0.5$ В/с:
1 - 1,4-диметоксибензола, C = 4 мМ,
2 - 3,5-диметилпиразола, C = 4 мМ,
3- их эквимольной смеси.

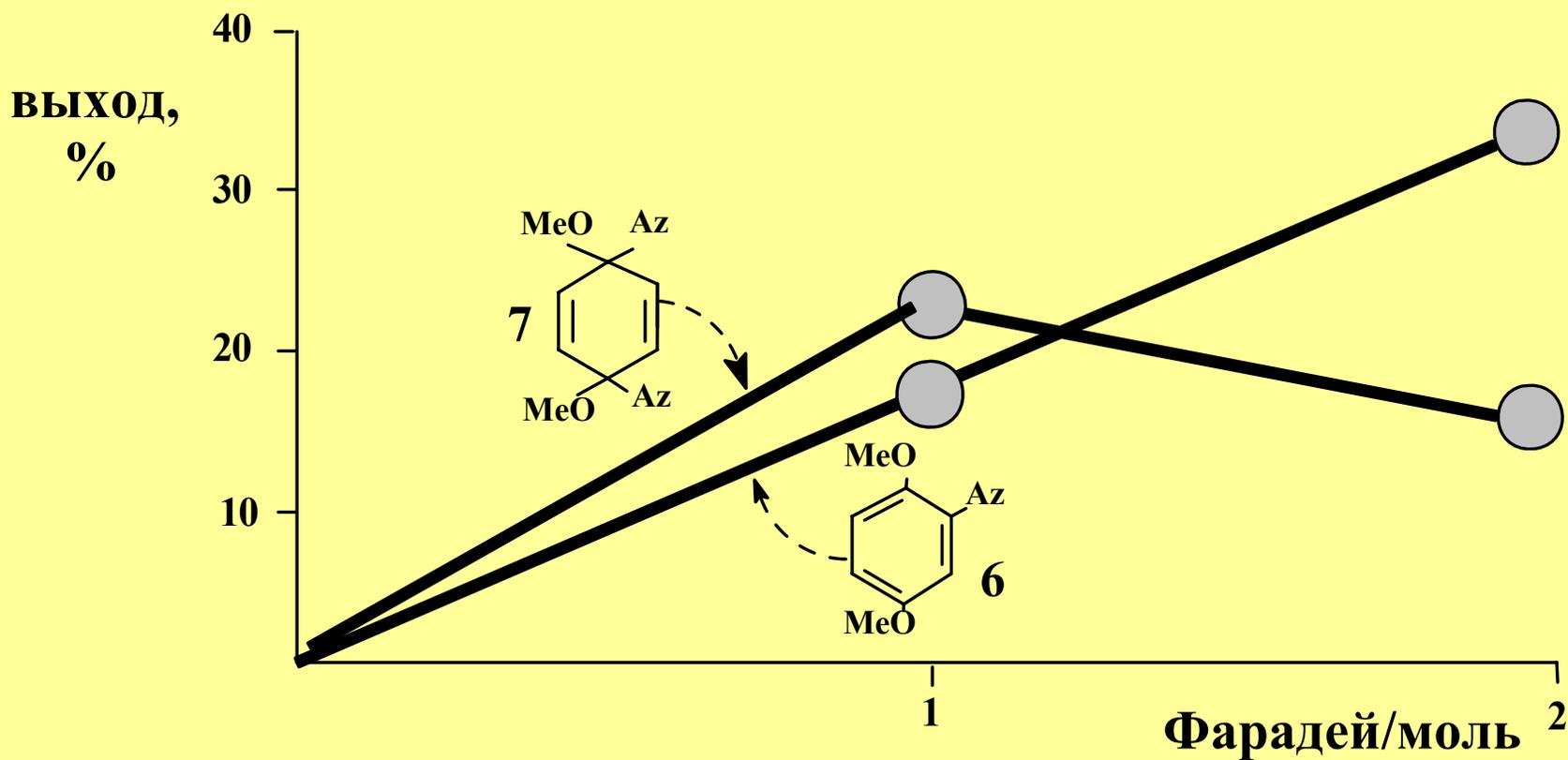
Взаимодействие катион-радикала диметоксибензола с азольным комплексом



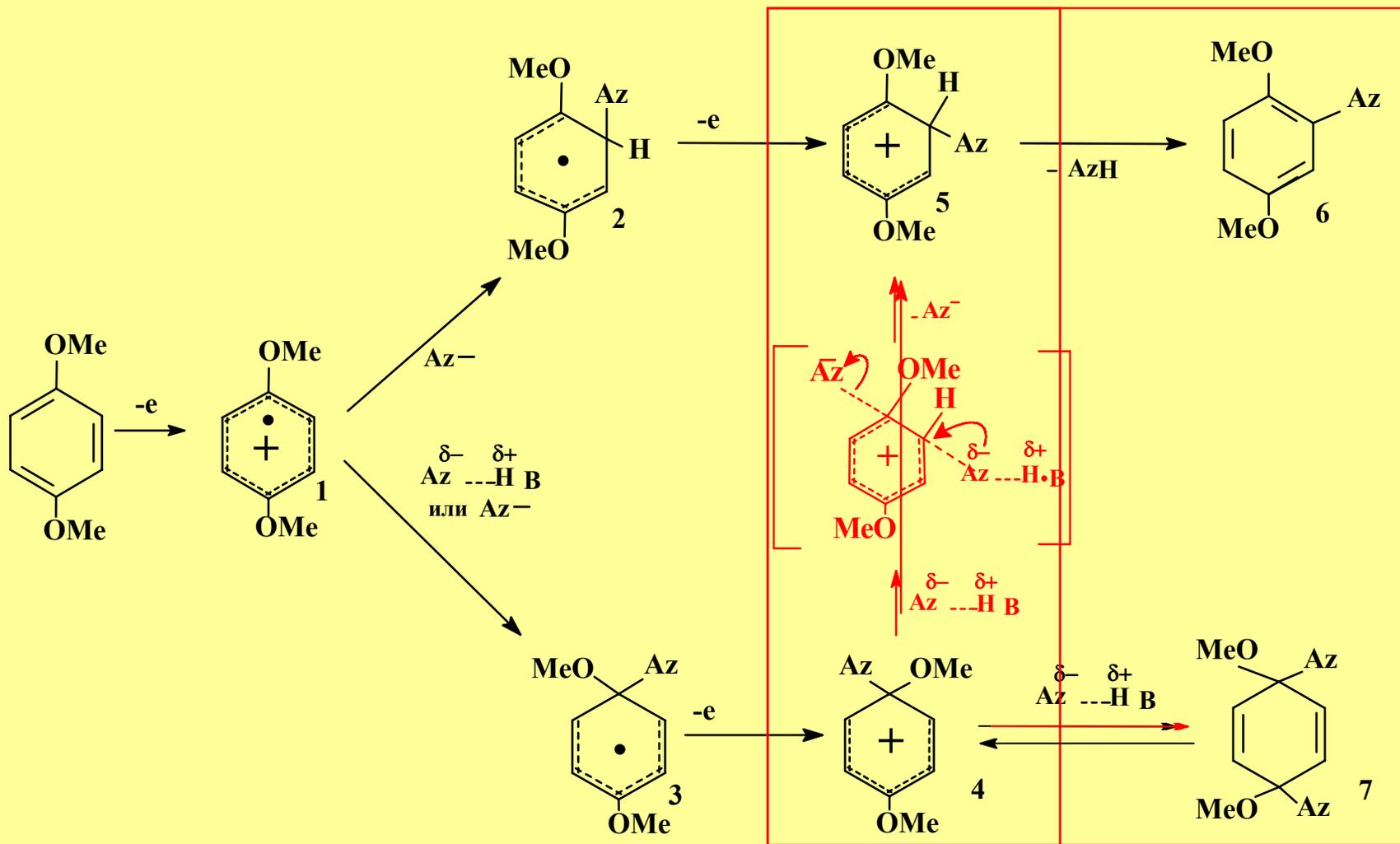
Вероятные стадии электрохимического N-арилирования азолов



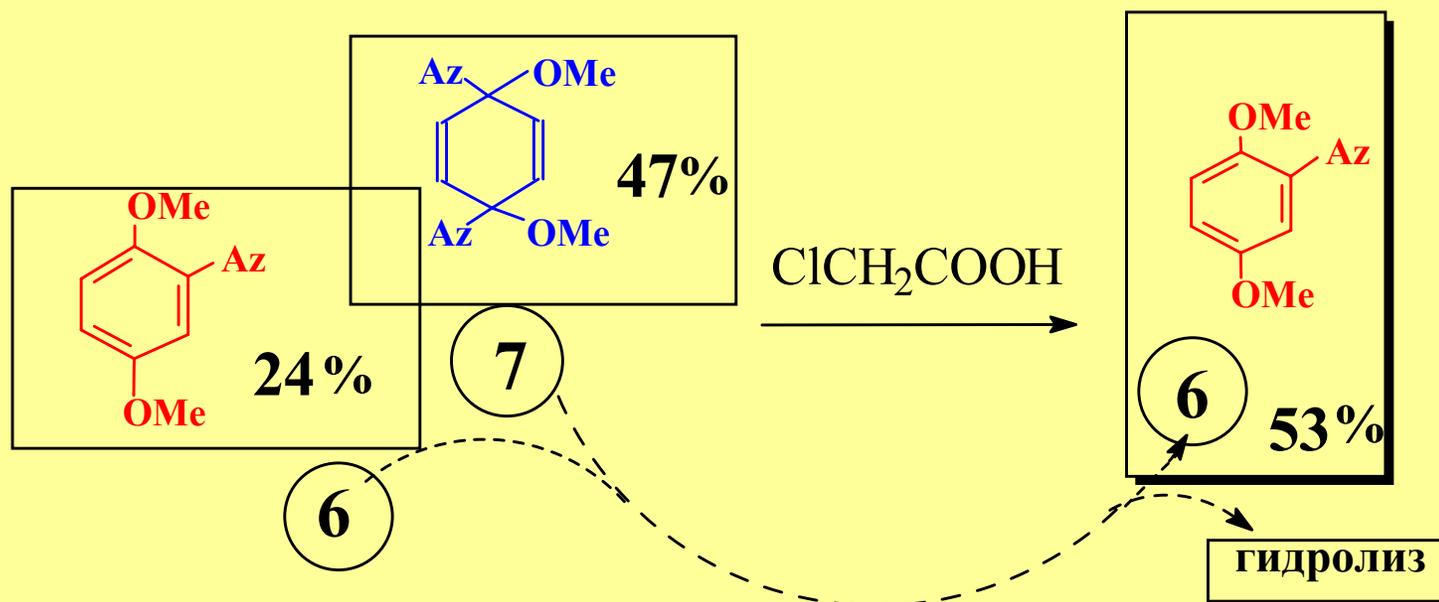
Превращение продукта 7 → 6 в ходе электролиза (Pt, MeCN)
смеси 3,5 диметилпиразол / п-диметоксибензол (1.5 / 1)



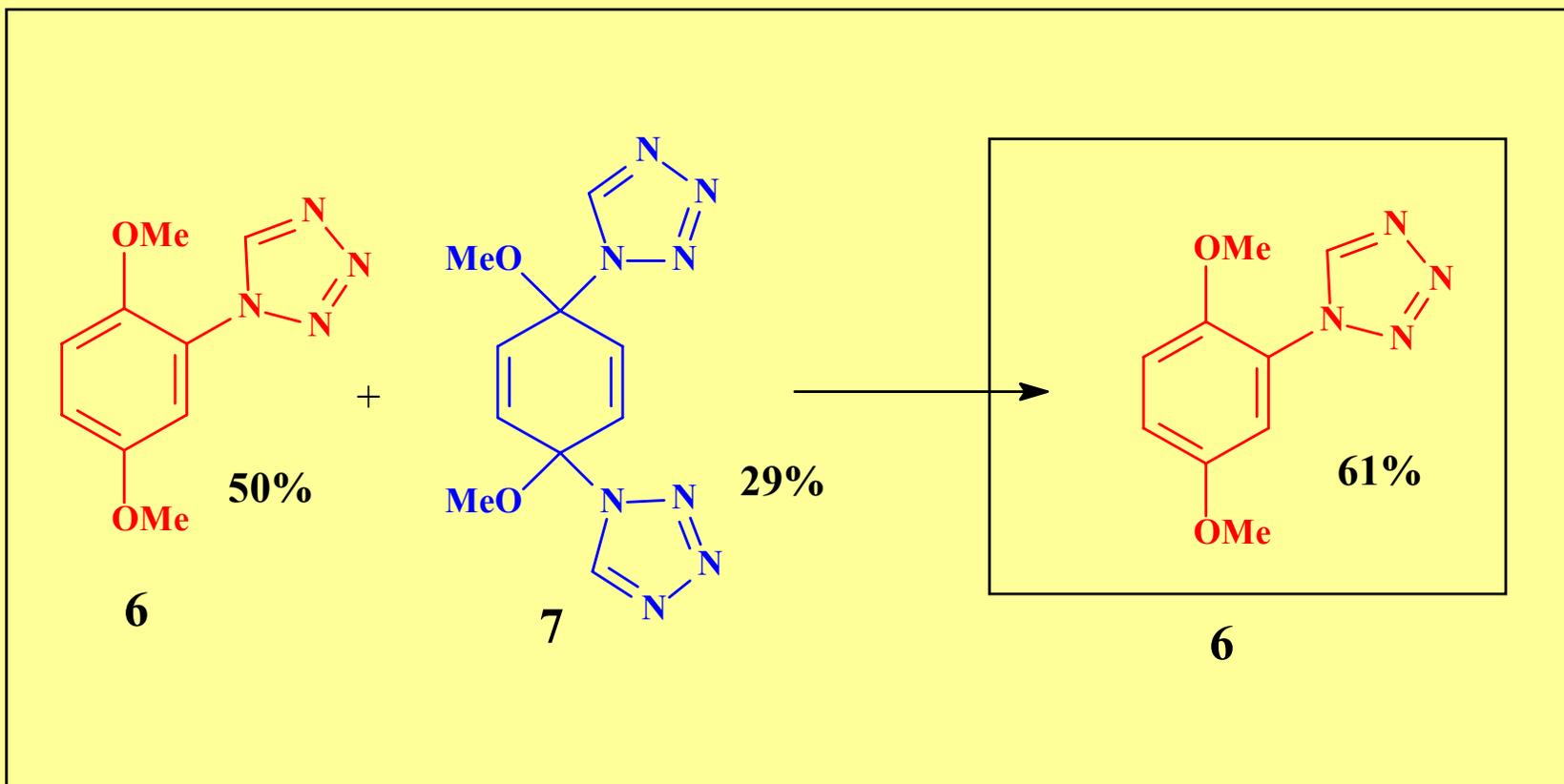
Перегруппировка аренониевых катионов 4 в 5 по механизму кине-замещения



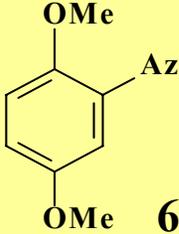
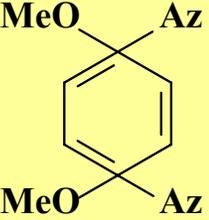
Превращение продукта 7 в 6 как результат добавок кислоты к раствору после электролиза смеси: диметилпиразол / диметоксибензол



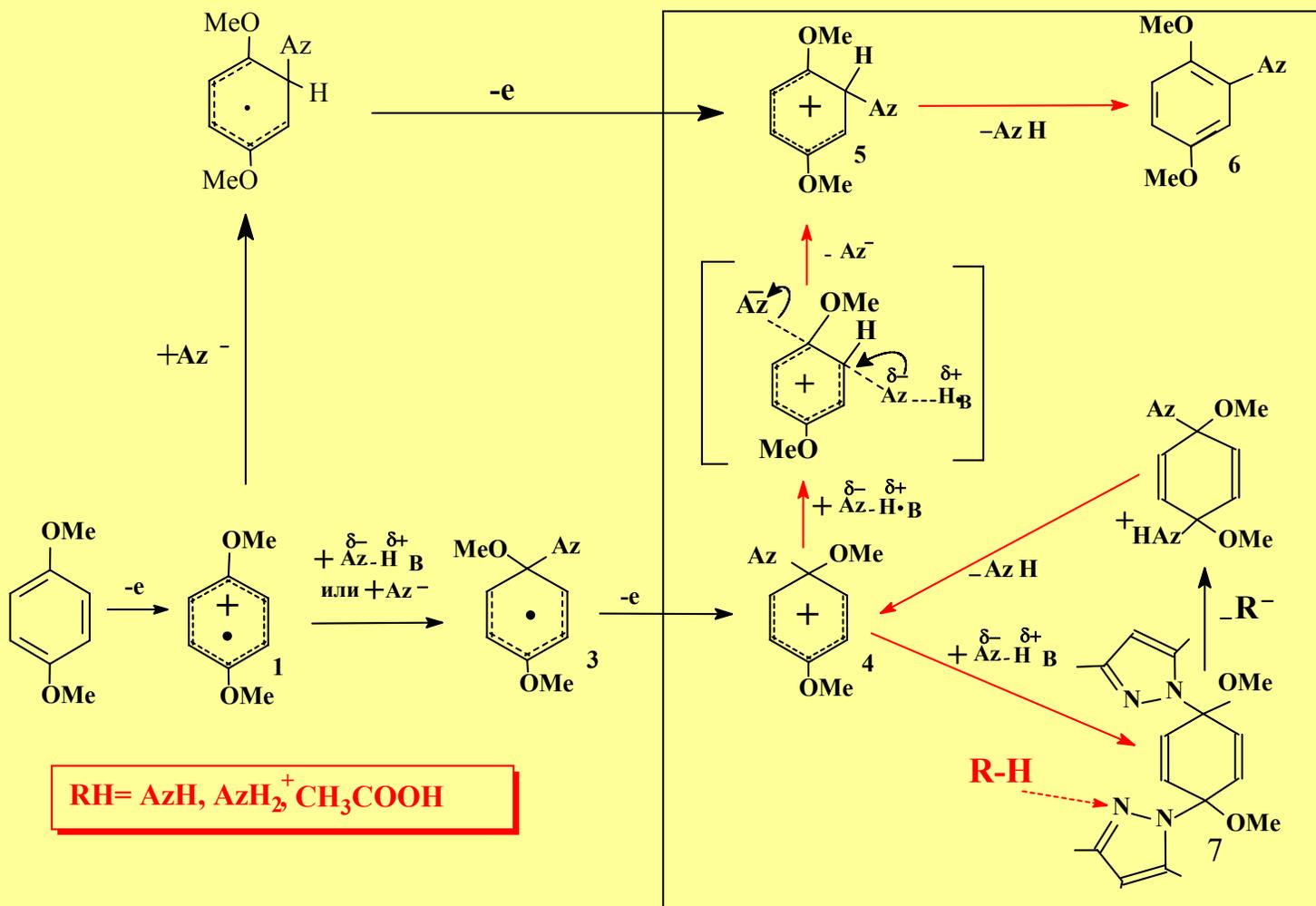
Изменение состава реакционной смеси, образующейся при электролизе с участием тетразола в результате обработки этой смеси или при её хранении



Влияние добавок на состав продуктов электролиза смеси диметоксибензол/3,5-диметилпиразол

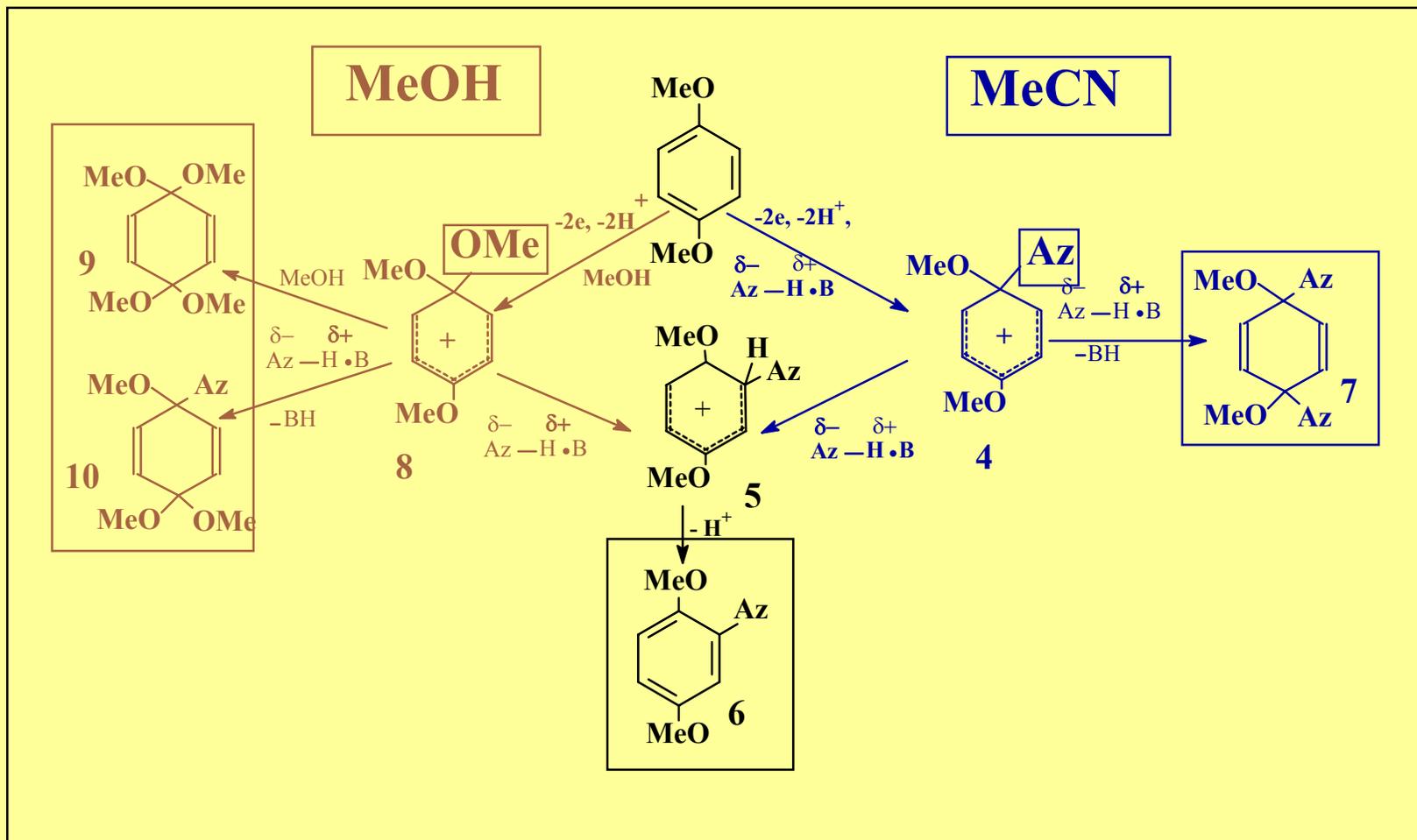
Исходная реакционная смесь	Добавка	Выход, %	
		 6	 7
ДМБ/ДМП MeCN	ClCH₂COOH	63	-
	CH₃COOH	38	14
	-	28	30
	Коллидин	11	43

Механизм трансформации продуктов 6 в 7 в ходе электролиза. Электрофильное содействие перегруппировке аренониевых катионов

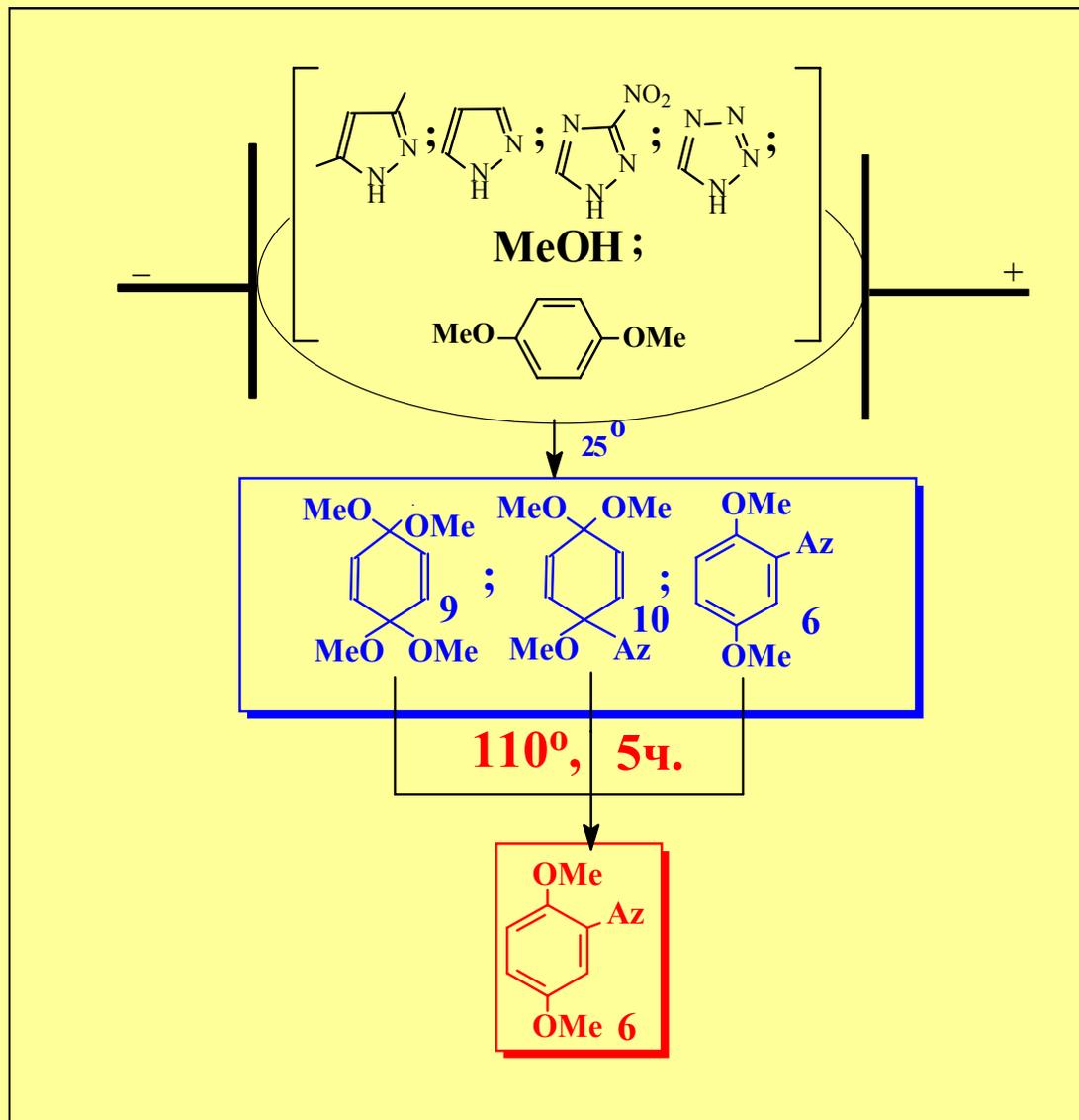


RH = AzH, AzH₂⁺, CH₃COOH

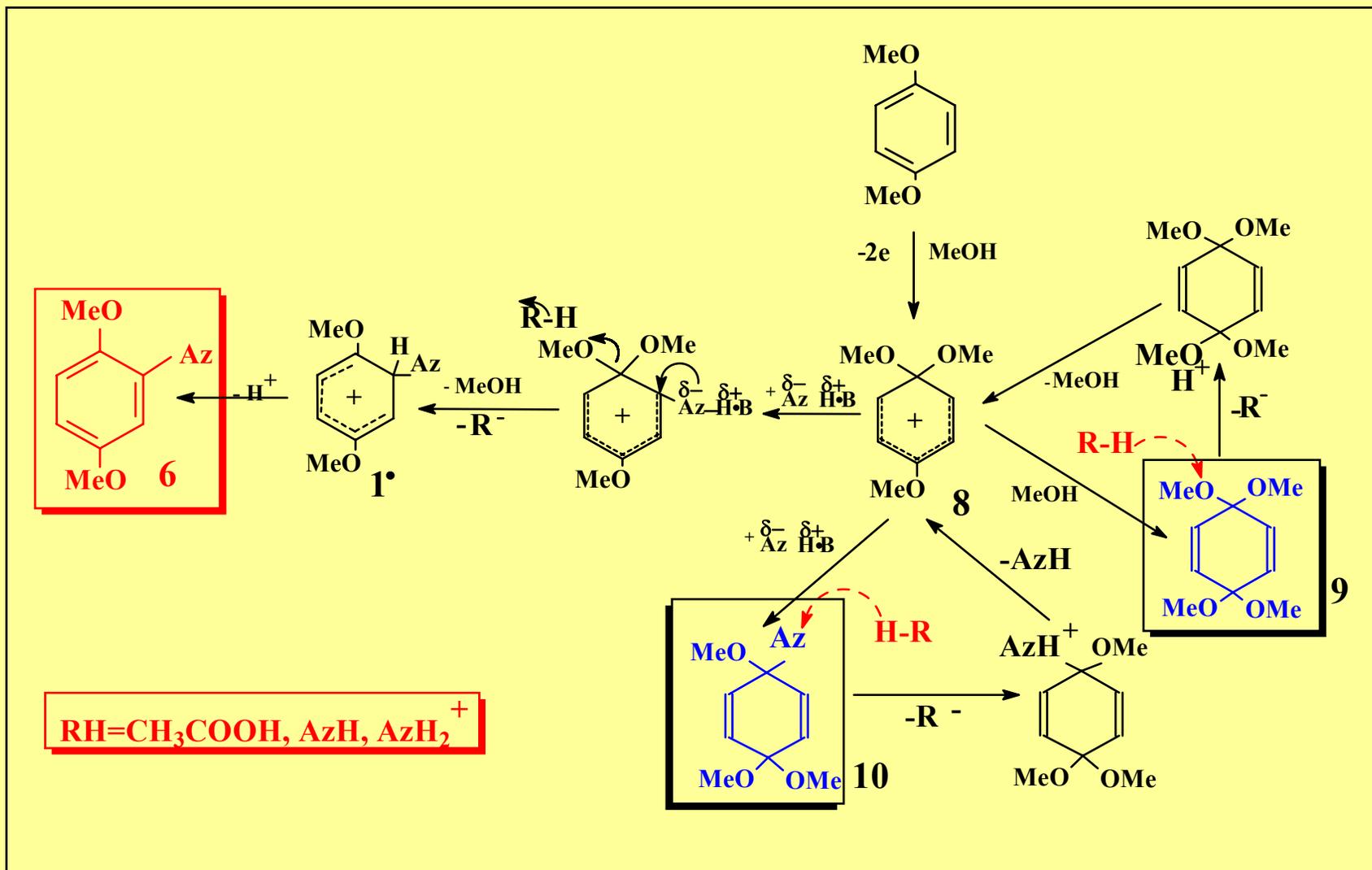
Ключевые стадии электрохимического N-диметоксифенилирования азолов в среде ацетонитрила и метанола



Изменение состава конечной смеси после ее прогревания при 110° С

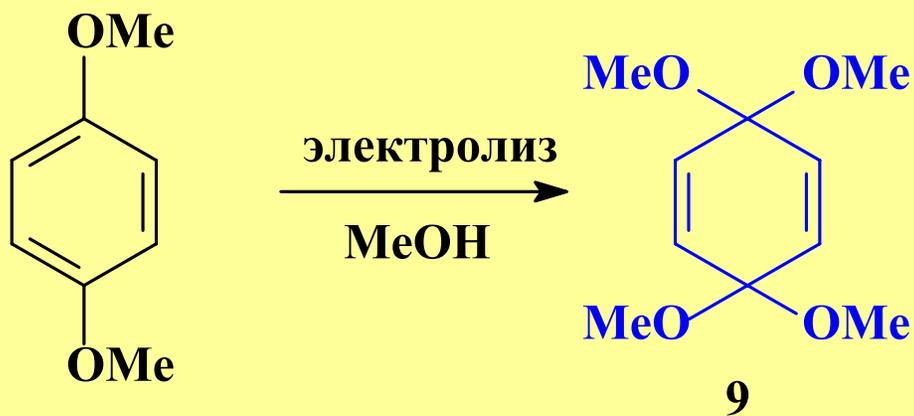


Механизм N-арилрования азолов в среде MeOH

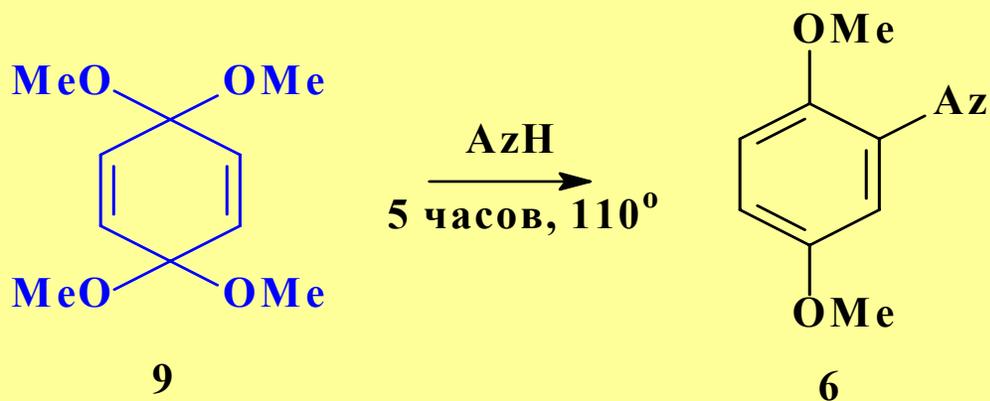


Непрямой электросинтез

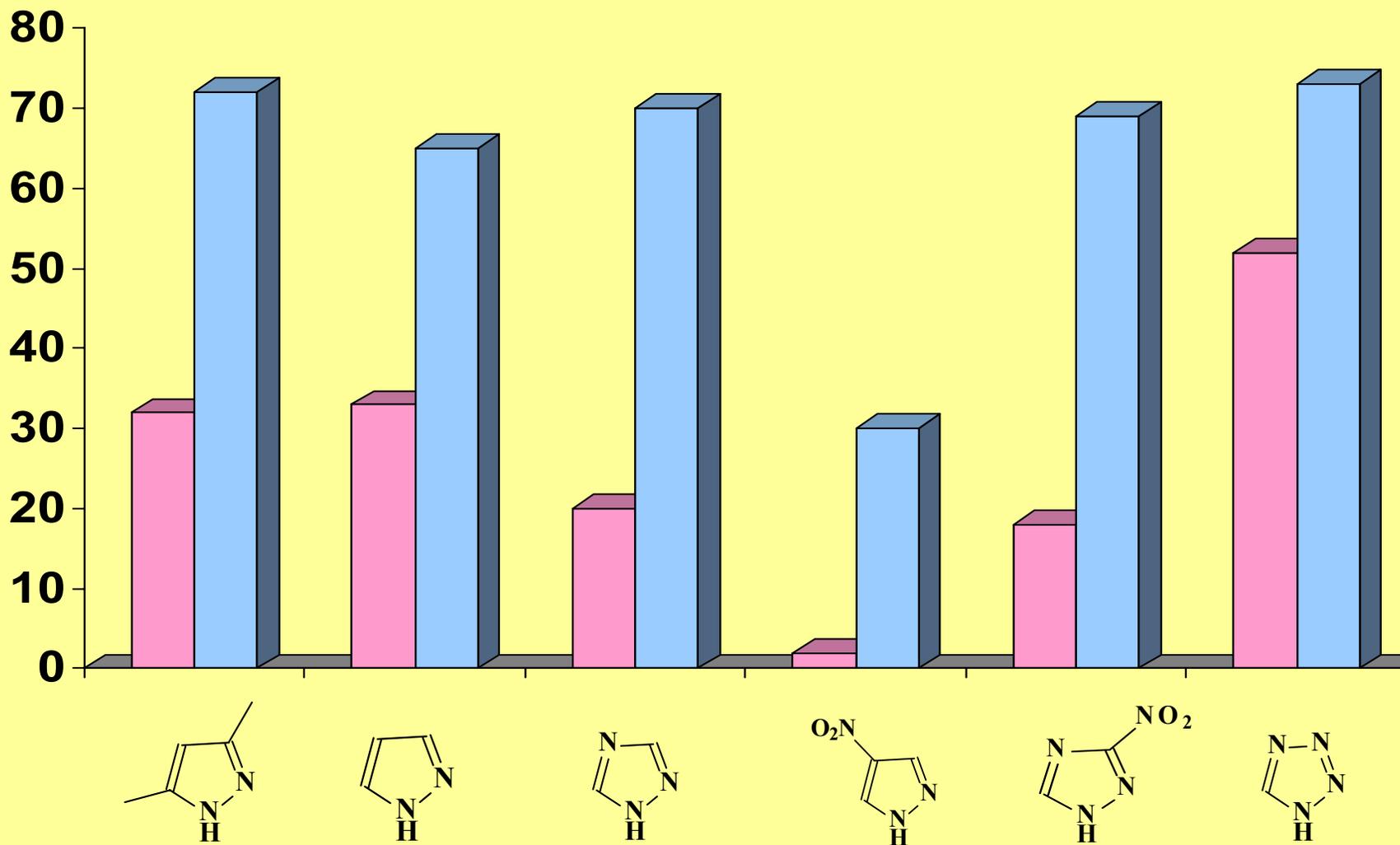
1 стадия



2 стадия



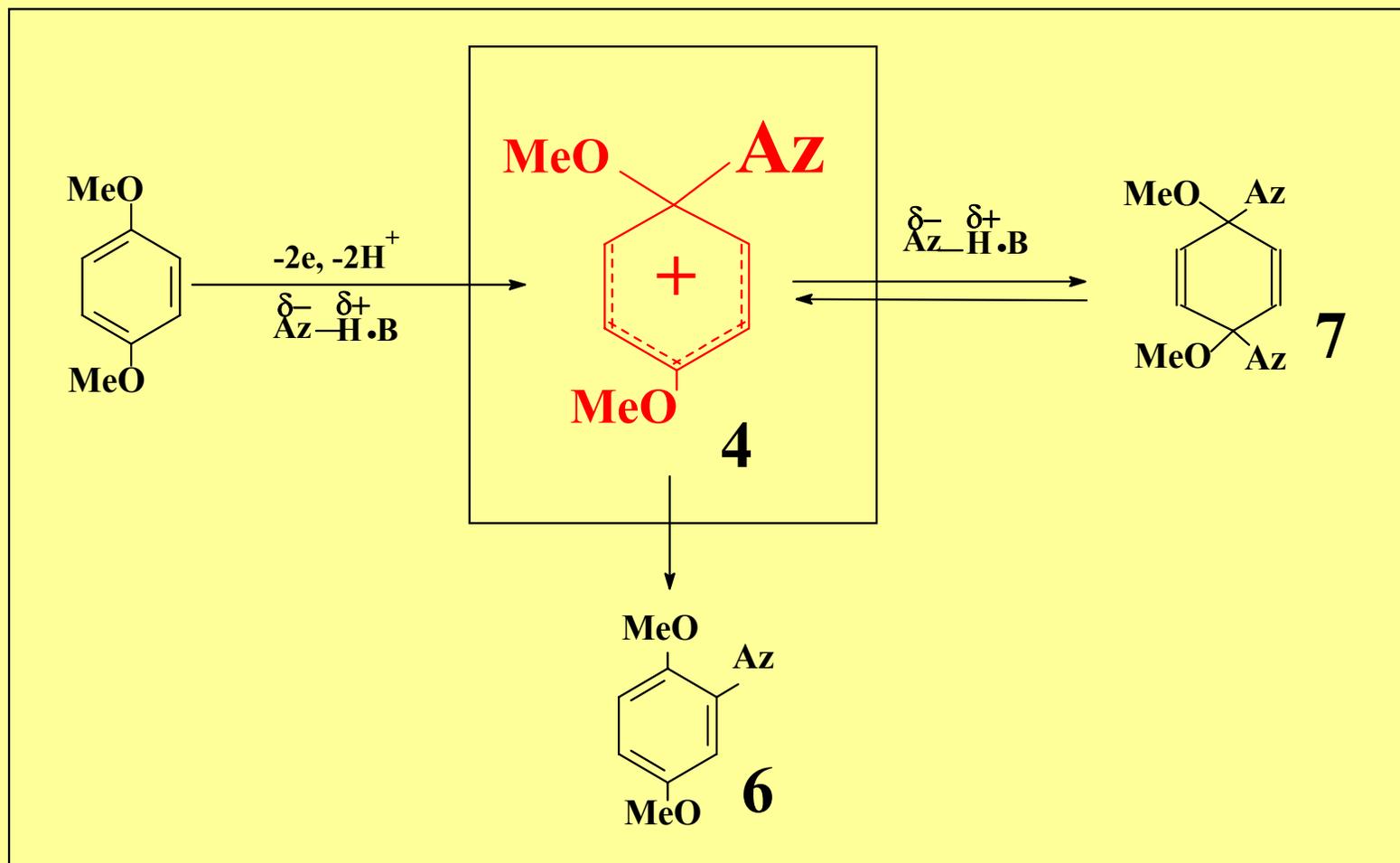
Выход продуктов *орто*-замещения при реализации методов прямого (красные столбцы) и непрямого (синие столбцы) электросинтеза



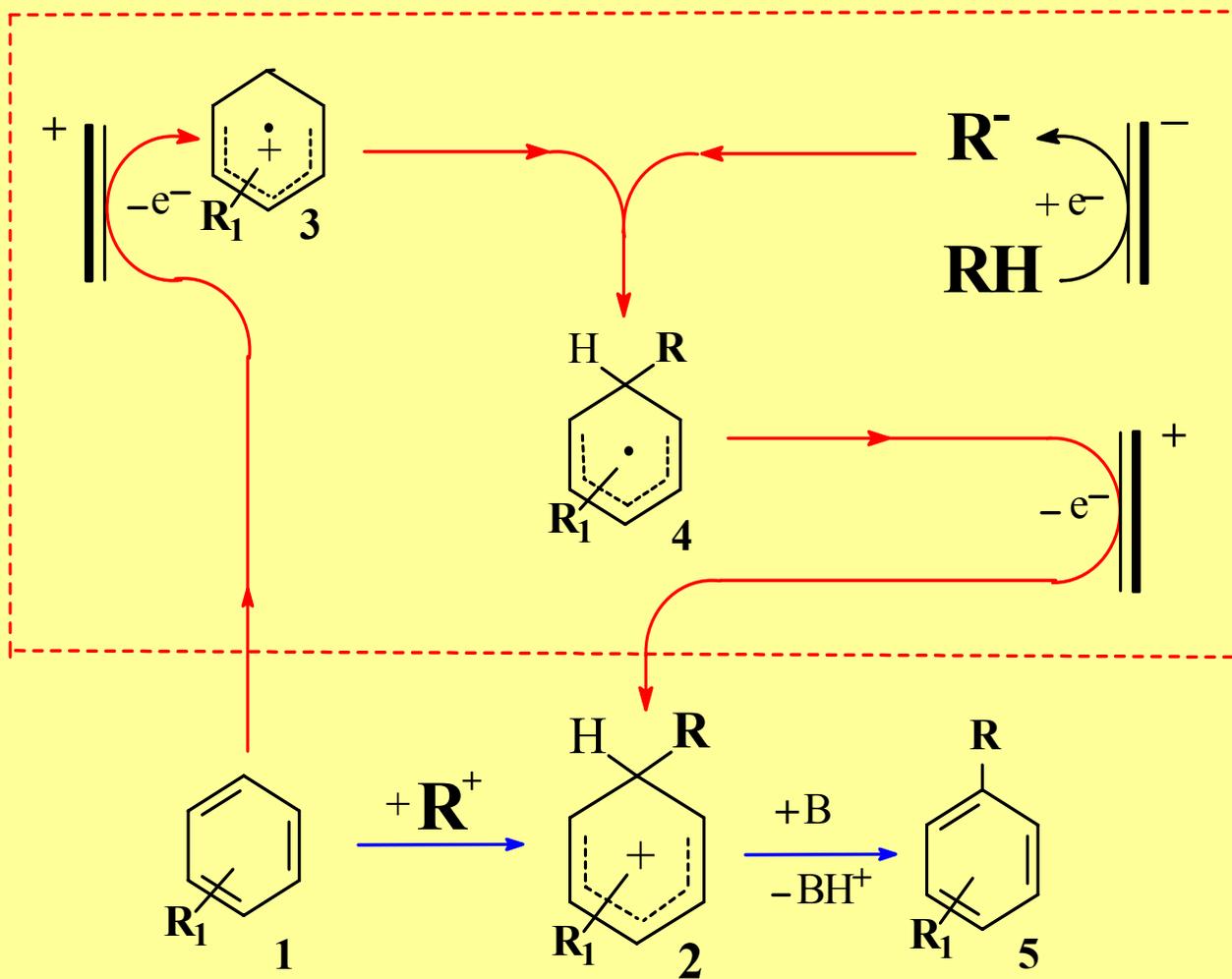
В результате проведенного исследования:

- 1. Развита новый подход к электрохимической функционализации азолов на основе «paired» электросинтеза в условиях бездиафрагменного гальваностатического электролиза смеси диметоксибензол / азол на Pt в среде MeCN и MeOH. Выявлены и экспериментально обоснованы факторы, определяющие протекание этого процесса и его ключевые стадии.**
- 2. Разработаны методы прямого и непрямого электросинтеза N-диметоксифенилазолов и показано, что эффективность непрямого метода в 2-3 раза выше.**

Ключевой интермедиат электрохимического арилирования азолов катион аренония 4 – комплекс Уэланда



Принципиальная схема механизмов электрофильного ароматического замещения (стадии 1→2→5) и электрохимически индуцированного электрофильного ароматического замещения (стадии 1→3→4→2→5)



Публикации

1. В. А. Чаузов, В. З. Парчинский, Е. В. Синельщикова, А. В. Бурасов, Б. И. Уграк, Н. Н. Парфенов, В. А. Петросян, «N-арилирование низкоосновных азолов 1,4-диметоксибензолом в условиях бездиафрагменного электролиза». *Изв. АН. Сер. хим.*, 2002, 1402.
2. В.А.Петросян, А.В.Бурасов, Т.С Вахотина, «Электрохимическое N-арилирование азолов в MeOH при бездиафрагменном электролизе их смесей с 1,4-диметоксибензолом». *Изв. АН. Сер. хим.*, 2005, 1166.
3. А.В.Бурасов, Т.С Вахотина, В.А.Петросян. «Непрямое электрохимическое N-диметоксифенилирование 3-нитро-1,2,4-триазола и тетразола». *Электрохимия*. 2000, №8.
4. В.А. Петросян, Т.С. Вахотина, А.В. Бурасов, «Закономерности анодного ацетоксилирования 1,4-диметоксибензола в апротонных и протонных средах». *Изв. АН. Сер. хим.*, 2005, 1487.
5. В. А. Петросян, В. А. Чаузов, В. З. Парчинский, Е. В. Синельщикова, А. В. Бурасов, «Электросинтез N-арилазолов. Общие закономерности процесса». *Всероссийская научно-практическая конференция «Электрохимия органических соединений (ЭХОС) 2002»*. Тезисы докладов. Астрахань. 2002, 38.
6. В. А. Петросян, В. А. Чаузов, А. В. Бурасов, Т. С. Вахотина, «Одностадийный электросинтез N-арилазолов». *XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии*. Тезисы докладов. Казань. 2003, 170.
7. А.В.Бурасов, Т.С Вахотина, В.А.Петросян, «Закономерности N-арилирования азолов. Электрофильное содействие перегруппировке аренониевых катионов». *I Молодежная конференция ИОХ РАН*. Тезисы докладов. Москва. 2005, 12.
8. Т.С Вахотина, А.В.Бурасов, В.А.Петросян, «Разработка метода непрямого N-диметоксифенилирования азолов». *I Молодежная конференция ИОХ РАН*. Тезисы докладов. Москва. 2005, 20.