

3. ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ МОНО-, ДИ- И ПОЛИСУЛЬФИДОВ В ОРГАНИЧЕСКОЙ СРЕДЕ

В настоящее время одно из перспективных направлений в органической и медицинской химии связано с получением линейных или циклических моно-, ди- и полиатомных соединений серы, а также изучением их биологической активности. Это обусловлено тем, что данные соединения и продукты их окисления являются важными «строительными» блоками в органическом синтезе. Производные серы с сульфидной цепью (от 2 до 5 атомов серы) можно полноправно отнести к соединениям-платформам, т. к. их удобно рассматривать в качестве основы в синтезе фармакологически активных веществ: противогрибковых, антибактериальных и противоопухолевых [1, 2], и что особенно актуально, потенциальных источников эндогенного сероводорода (*pro-drugs*) [3–9]. В последнее время сероводород признан важной биологической молекулой, которая играет определенную роль в различных физиологических процессах [10, 11]. Известно, что эндогенно образующийся сероводород относится к газам-медиаторам, способным модулировать множество клеточных функций через массив внутриклеточных сигнальных процессов [12].

Активация и формирование C-S связей в биологически активных соединениях представляют собой широкую и интересную область исследований в органическом синтезе [13, 14]. В рамках общей стратегии построения C-S связей имеется значительное число эффективных примеров металл-катализируемых реакций, которые протекают при активации C(sp³)-H связи и являются хорошей альтернативой известным способам получения сульфидов [15, 16]. Недавние исследования реакций тиолирования C(sp³)-H связи в молекулах азотсодержащих соединений и циклоалканов при действии ди-*трет*-бутилпероксида показали, что синтез сульфидов возможен без металлсодержащих катализаторов [17, 18].

Диаллилполисульфиды (R₂S_n) с количеством атомов серы 4–20, как правило, получают при температуре 115–120 °С реакцией дисульфидов с элементной серой [19]. Органические три- и тетрасульфиды получают также взаимодействием алкил(арил-)тиолов с дихлоридом серы в присутствии оснований, в неполярных растворителях [20].

Взаимодействие алкил-(алкенил-)галогенидов с серой в присутствии галогенидов олова(II) и меди(II) в роли катализаторов (70 °С) также приводит к образованию органических трисульфидов [21]. Следует отметить, что существует взаимосвязь между строением полисульфидных соединений и ско-

ростью выделения сероводорода при распаде R_2S_n , причем наиболее изученным в этом направлении является именно диаллилтрисульфид. Скорость выделения сероводорода из органических полисульфидов важна при разработке новых лекарственных средств [22].

3.1. Электросинтез биологически активных дициклоалкилди- и трисульфидов с участием редокс-системы H_2S-S_8

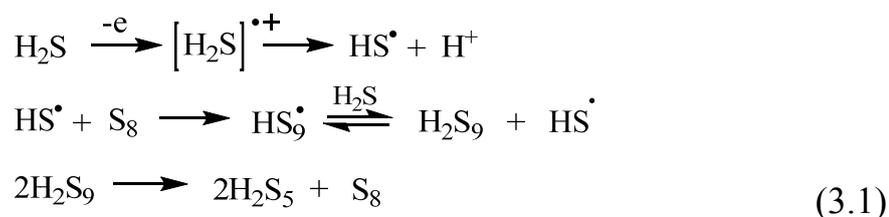
В данном разделе предложено использовать экологически чистый электрохимический способ SH-функционализации циклоалканов C_5-C_8 и их алкилпроизводных с участием H_2S для получения органических полисульфидов. Подход отличается отсутствием металлосодержащих катализаторов и нерегенерируемых окислителей, необходимых для активации субстратов. Использование электрохимической активации реагента в дихлорметане приводит к генерированию катион-радикала сероводорода и далее – тиильного радикала [23–25]. В электродных реакциях наряду с циклоалкантиолами были получены продукты их вторичных превращений – ди-, три- и полисульфиды с низким выходом, чему способствует образующаяся элементная сера. Следовательно, проведение одnoreакторного трехкомпонентного электросинтеза на основе смеси сероводорода, серы и циклоалканов в условиях окислительной активации H_2S будет повышать выход целевых продуктов реакции и ее селективности по дициклоалкилди- и трисульфидам (R_2S_3).

Элементная сера вовлекается в синтез полисульфидов путем ее активации при электрохимическом окислении или в условиях термолиза. Смесь органических ди-, три- и тетрасульфидов с алифатическими, ароматическими и жирноароматическими фрагментами получают при комнатной температуре и атмосферном давлении с участием электрогенерированного дикатиона серы и тиолов при потенциале окисления S_8 (2,20 В) [26]. Активация сероводорода (1,70 В) позволит снизить потенциал электросинтеза полисульфидов на 0,50 В. Система S_8-H_2S , в которой элементная сера инициирует цепную реакцию разложения сероводорода на тиильные радикалы, эффективна для получения органических производных серы при температуре 120–180 °С [27–29].

Предложенный подход к синтезу биологически активных дициклоалкилди- и трисульфидов основан на электрохимическом инициировании реакций сероводорода с инертными циклоалканами C_5-C_7 в присутствии серы при комнатной температуре. К преимуществам электросинтеза следует от-

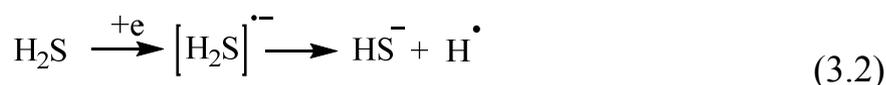
нести отсутствие дополнительных химических реагентов, например, металлосодержащих катализаторов, мягкие условия проведения реакций и высокую экологичность процесса. Изучены реакции циклоалканов **1-5** (циклопентан, циклогексан, циклогептан, метилциклопентан, метилциклогексан) с системой сероводород-сера в условиях электрохимической активации H_2S в дихлорметане при комнатной температуре. Плохая растворимость серы в растворителях, применяемых в органической электрохимии, служит причиной низкой востребованности серы в электросинтезе, несмотря на ее дешевизну и доступность. Растворимость серы в большинстве растворителей колеблется в диапазоне от 0,60 до 5,9 ммоль·л⁻¹, достигая максимального значения в диметилформамиде, часто используемом для катодного электросинтеза [30–33]. Оптимальным растворителем для настоящих исследований оказался дихлорметан, достоинством которого является высокая растворимость как серы (порядка 10 ммоль·л⁻¹), так и малополярных циклоалканов. Для изученных реакций варьировали способ редокс-активации сероводорода в трехкомпонентной реакционной смеси, время проведения электросинтеза и концентрацию элементной серы.

Электролиз системы $\text{H}_2\text{S-S}_8$ при соотношении 1:1 ($E_{\text{па}} = 1,70$ В, 0,5 ч) в отсутствие субстратов приводит к низшим неорганическим сульфанам H_2S_2 , H_2S_3 (0,40–0,90 В) [34]. Увеличение продолжительности электролиза до 1,5 часа ведет к наращиванию полисульфидной цепи за счет одноэлектронного окисления ди- и трисульфанов с последующей деструкцией образующихся полисульфанов до элементной серы [35, 36]. Электрохимическое окисление H_2S при избытке серы (1:4) способствует образованию полисульфанов (1 ч) с более высокой молекулярной массой (H_2S_5 , H_2S_6), характеризующиеся потенциалами окисления, смещенными в анодную область (1,20–1,60 В), с выходом по току 15 и 26 % соответственно. Взаимодействие элементной серы с активированным H_2S приводит к генерированию тиильных (HS^\bullet) и гидрополисульфидных (HS_n^\bullet) радикалов (схема 3.1).

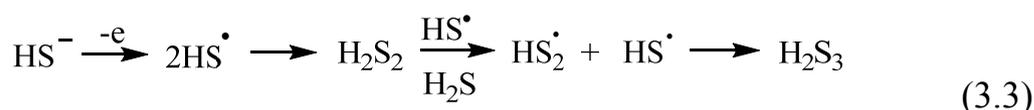


Следует отметить, что увеличение концентрации S_8 в реакционной смеси с сероводородом приводит к преобладанию в растворе гидрополисульфидных радикалов.

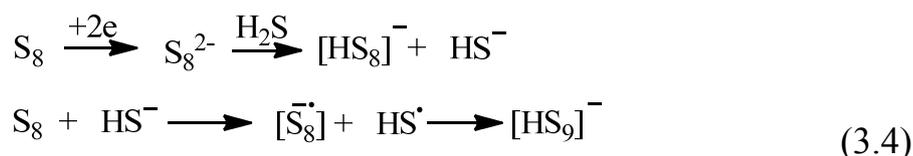
Катодная активация серы и вовлечение образующихся сероцентрированных интермедиатов в синтез органических соединений серы – широко изученная область исследований [37–39]. Электрохимическое восстановление алифатических тиолов способствует генерированию RS-нуклеофилов, участвующих в реакциях с алкилгалогенидами [40]. Электрохимическое восстановление H_2S на платиновом катоде в дихлорметане протекает при потенциале $-1,60$ В и ведет к образованию тиолат-аниона (схема 3.2).



В условиях импульсной циклической развертки потенциала в диапазоне от $0,50$ до $1,80$ В тиолат-анион окисляется ($0,1$ В) до тиильного радикала, который в результате олигомеризации превращается в низшие полисульфаны (схема 3.3).



При катодной активации сероводорода отмечается отсутствие элементной серы в смеси продуктов реакции. Выход H_2S_2 и H_2S_3 значительно возрастает при использовании системы $\text{H}_2\text{S}-\text{S}_8$ в результате одновременного восстановления как сероводорода, так и серы ($-1,10$ В) (схема 3.4).



Таким образом, редокс-активация сероводорода в системе с элементной серой положительно влияет на формирование полисульфидной цепи. Следовало ожидать, что в рассматриваемых условиях в присутствии циклоалканов, тиолирование которых подробно изучено нами ранее [23–25], удастся получить более высокий выход дициклоалкилди- и трисульфидов.

Проведение электролиза системы сероводород-сера (1:1) с участием циклоалканов приводит к образованию органических трисульфидов, потенциал окисления ($E_{\text{па1}}$) которых варьируется от $1,67$ до $1,76$ В (рис. 3.1).

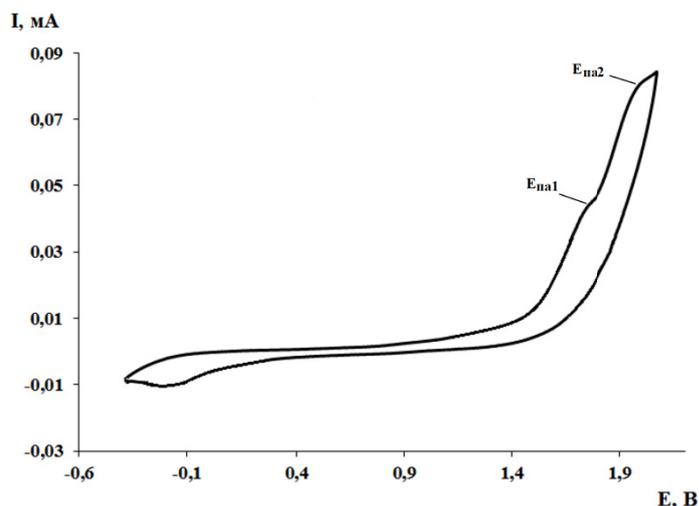


Рис. 3.1. ЦВА-кривая окисления продуктов электролиза (1ч) системы сероводород-сера (1:1) с циклогексаном (CH_2Cl_2 , Pt-анод, $E = 1,90 \text{ В}$, $0,15 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{Bu}_4\text{NClO}_4$, $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$, $C(\text{H}_2\text{S}) = C(\text{S}_8) = 5,0 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$, $C(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 0,3 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$)

Следует отметить, что в реакционной смеси после электролиза не наблюдались дициклоалкилдисульфиды, являющиеся продуктами окисления первоначально образующихся циклоалкантиолов (табл. 3.1).

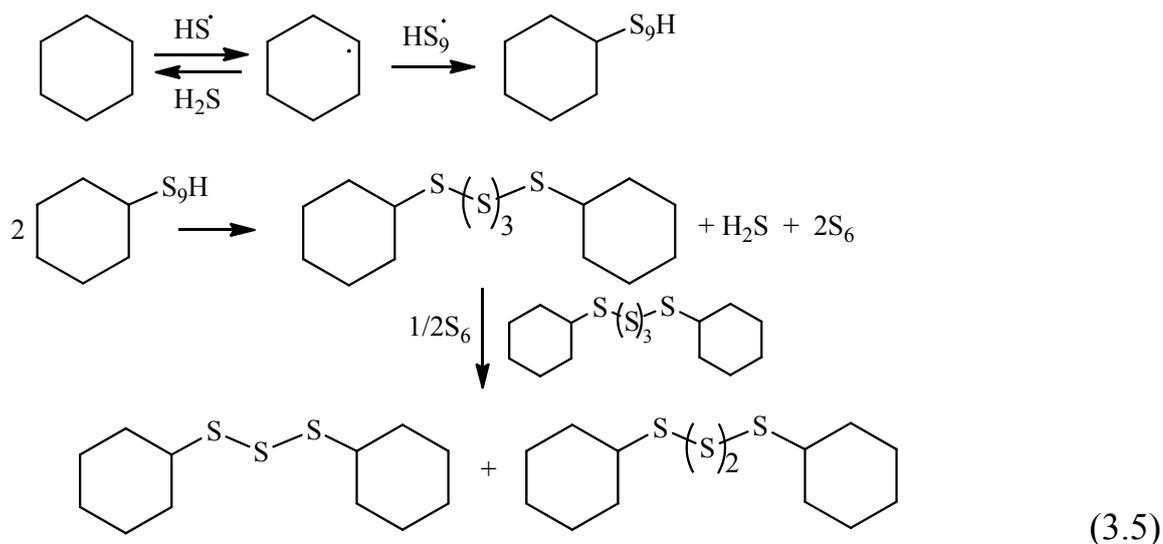
Таблица 3.1

Данные масс-спектрометрического анализа синтезированных ди- и трисульфидов

Соединение	m/z (I, %)
$(\text{C}_5\text{H}_9)_2\text{S}_2$	202 (M^+ , 11), 134 (21), 69 (100)
$(\text{C}_5\text{H}_9)_2\text{S}_3$	202 (M^+ , 11), 134 (21), 69 (100)
$(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{S}_2$	234 (M^+ , 15), 151 (16), 83 (100), 55 (27)
$(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{S}_3$	262 (M^+ , 16), 230 (3), 180 (8), 115 (32), 83 (100), 55 (25)
$(\text{C}_7\text{H}_{13})_2\text{S}_2$	262 (M^+ , 13), 163 (17), 131 (10), 57 (100)
$(\text{C}_7\text{H}_{13})_2\text{S}_3$	294 (M^+ , 14), 262 (4), 196 (10), 163 (28), 131 (100), 57 (44)

Данные соединения были ранее нами получены в результате реакции рекомбинации циклоалкильного и тиильного радикалов [24, 25]. Вероятно, в присутствии серы значительно возрастает концентрация гидрополисульфидных радикалов по сравнению с тиильными, что приводит к подавлению стадии образования циклоалкантиолов и, следовательно, отсутствию дициклоалкилдисульфидов. На вольтамперограммах окисления продуктов электролиза наблюдаются анодные пики ($E_{\text{па}2}$) в диапазоне потенциалов от 1,92 до 2,00 В, вероятно, отвечающие образованию полисульфидов (с четырьмя и более атомами серы) наряду с трисульфидами [41].

В избытке циклоалкана атака карбоцикла тиильным радикалом приводит к образованию циклоалкильного радикала. Как указывалось выше, окислительная активация H_2S при введении серы способствует генерированию гидрополисульфидных радикалов (HS_n^\cdot), которые далее реагируют с циклоалкильными радикалами. В результате образуются малостабильные алкилгидрополисульфиды RS_nH , способные к диспропорционированию до более устойчивых три- или тетрасульфидов, что представлено на схеме 3.5 (на примере циклогексана).



Размер карбоцикла не оказывает существенного влияния на электрохимические характеристики синтезируемых соединений (R_2S_3) (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Зависимость выхода по току (на H_2S) продуктов реакции (1,80 В) системы сероводород – сера (1:1) в присутствии циклоалканов (0,3 моль·л⁻¹) от продолжительности электролиза (Pt-анод, CH_2Cl_2 , $\text{C}(\text{S}_8) = 5,0$ ммоль·л⁻¹)

Соединение	Выход по току продуктов реакции, %			
	1 ч		1,5 ч	
	R_2S_3	R_2S_4	R_2S_3	R_2S_4
C_5H_{10}	29,1	–	38,0	10,0
C_6H_{12}	52,6	35,2	–	54,3
C_7H_{14}	61,7	31,8	50,1	39,7

Из табл. 3.2 видно, что в ходе электролиза в течение 1 часа выход трисульфидов увеличивается в ряду циклоалканов C_5 - C_7 ; содержание R_2S_4 незначительно отличается для циклоалканов C_6 и C_7 . Для циклопентана суммарная концентрация продуктов реакции является минимальной, а для цик-

логептана имеет максимальное значение, что согласуется с ранее полученными результатами по реакционной способности карбоциклов при взаимодействии с активированным сероводородом [23–25]. Время проведения электролиза влияет на выход и соотношение продуктов реакции. Увеличение времени реакции до 1,5 часа для циклогексана и циклогептана способствует снижению выхода R_2S_3 , что обусловлено электрохимическим окислением образующихся трисульфидов при потенциале электролиза.

Увеличение соотношения сероводород-сера в пользу H_2S при взаимодействии с циклогептаном приводит к повышению селективности реакции по дисульфиду, как наиболее реакционноспособного в ряду рассмотренных субстратов. Проведение макроэлектролиза системы H_2S-S_8 (4:1) с циклогептаном в течение 2 часов ведет к накоплению продуктов реакции – дициклогептилдисульфида (24,5 %), циклогептантиола (52,6 %) и следовых количеств органических полисульфидов (< 5,0 %). Полученные результаты связаны с превращением R_2S_3 в соответствующие дисульфид и тиол при избытке сероводорода в реакционной смеси (схема 3.6).



При проведении реакции системы H_2S-S_8 с циклогептаном варьировали концентрацию серы: выход по току трисульфидов зависит от содержания S_8 (2,5; 5,0; 10,0 ммоль·л⁻¹) и равен 50,5; 61,7; 38,4 % соответственно. Следовательно, электросинтез трисульфидов целесообразно проводить при содержании серы 5 ммоль·л⁻¹. Соотношение (R_2S_3 : R_2S_4) остается практически неизменным и составляет 2:1 при использовании различных концентраций серы.

В зависимости от продолжительности реакции в случае метилциклогексана выход трисульфидов увеличивается от 41,5 до 62,0 % в отличие от циклогексана (табл. 3.2), для которого в ходе электролиза наблюдается полное превращение трисульфидов в тетрасульфиды. Подобное поведение метилциклогексана объясняется возможностью замещения атома водорода, которое протекает как в карбоцикле, так и в метильной группе. В результате образуется смесь различных по строению изомерных продуктов реакции. Трисульфиды с полисульфидной цепью, связанной с метиленовыми группами, окисляются при более анодном потенциале ($E_{па} > 1,80$ В).

Тип электрохимической активации сероводорода при взаимодействии с циклоалканами влияет на суммарный выход продуктов реакции (табл. 3.3), в случае анодной активации H_2S он оказался значительно выше.

Зависимость выхода по току продуктов реакции (1,5 ч) и конверсия (на H₂S) при использовании системы сероводород-сера (изб.) в присутствии циклоалканов (0,3 моль·л⁻¹) от типа активации (Pt-анод, CH₂Cl₂)

Субстрат	Выход продуктов реакции при различных способах редокс-активации H ₂ S, %					
	Анодная			Катодная		
	R ₂ S ₂	R ₂ S ₃	R ₂ S ₄	R ₂ S ₂	R ₂ S ₃	R ₂ S ₄
C ₅ H ₁₀	10,2	23,1	44,3	11,4	9,4	16,6
C ₅ H ₉ (CH ₃)	33,3	16,4	39,3	8,3	7,9	18,5
C ₆ H ₁₁ (CH ₃)	51,1	13,3	28,1	6,4	5,4	21,6

Избыток серы в растворе способствует накоплению в реакционной смеси наряду с три- и тетрасульфидами дициклоалкилдисульфидов независимо от типа редокс-активации H₂S. В вышерассмотренных условиях (табл. 3.2) не фиксируется образование дисульфидов. В смеси продуктов реакции заметно возрастает доля ди- и тетрасульфидов при снижении концентрации трисульфидов. В случае циклопентана увеличение концентрации серы в растворе практически не оказывает влияния на выход R₂S₃ (табл. 3.2 и 3.3), при этом содержание R₂S₄ увеличивается в 4 раза по сравнению с результатами, полученными при C(S₈) = 5 ммоль·л⁻¹. Проведение реакции системы сероводород-сера (изб.) с алкилпроизводными циклоалканов C₅, C₆ свидетельствует о преимущественном суммарном выходе ди- и тетрасульфидов по сравнению с выходом трисульфидов, в отличие от реакций с циклопентаном. Для реакции системы сероводород-сера с метилциклогексаном избыток серы в дихлорметане снижает выход трисульфидов за счет диспропорционирования на ди- и тетрасульфиды.

При катодной активации системы H₂S-S₈ образование ди- и полисульфидов происходит в условиях одновременного электрохимического восстановления сернистых реагентов, что ведет к генерированию полисульфидных моно- и дианионов различного строения. Данные интермедиаты являются нуклеофильными реагентами и в радикальных превращениях, независимо от выбранного циклоалкана, не принимают участия. Элементарная сера не вовлекается в электросинтез ди- и полисульфидов, выход которых аналогичен данным, полученным при прямой катодной активации сероводорода в реакциях с вышеуказанными субстратами в отсутствие S₈.

Таким образом, предложенный новый подход к редокс-активации сероводорода в присутствии серы и циклоалканов C₅-C₇ позволяет проводить

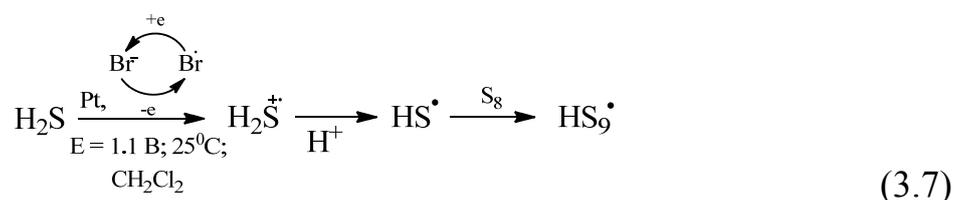
электросинтез дициклоалкилди-, три- и тетрасульфидов в мягких условиях. В дихлорметане редокс-активация системы H_2S-S_8 способствует доминированию гидрополисульфидных радикалов по сравнению с тиильными, что ведет к преобладанию выхода ди- и трисульфидов в смеси продуктов реакции. Анодная активация является более эффективной в синтезе дициклоалкилди- и трисульфидов при комнатной температуре. Увеличение продолжительности благоприятствует росту полисульфидной цепи и получению тетрасульфидов. Время электросинтеза влияет на состав и соотношение продуктов реакции, что связано с взаимными превращениями серы и ди-, три-, тетра-сульфидов. Для повышения селективности реакции по трисульфидам целесообразно проводить взаимодействие циклоалканов с сероводородом при эквимолярном соотношении $H_2S:S_8$. Независимо от способа редокс-активации (анодная, катодная) сероводорода значительный выход дисульфидов достигается при избытке серы в растворе. В ряду рассмотренных циклоалканов C_5-C_7 наибольшей реакционной способностью обладает циклогептан, для которого выход серосодержащих производных (R_2S_2 , R_2S_3 , R_2S_4) оказался максимальным.

3.2. Редокс-активация сероводорода, тиолов и серы в электросинтезе органических ди- и полисульфидов

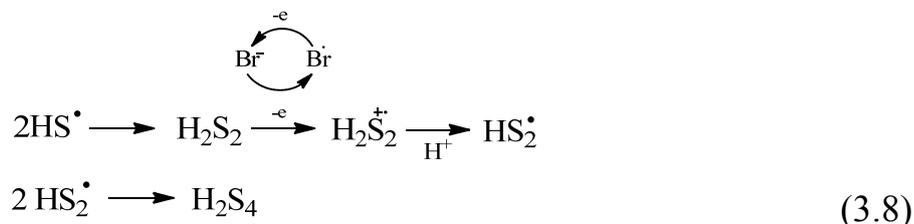
Ранее нами был предложен электрохимический метод получения R_2S_n ($n = 2-4$) на основе взаимодействия циклоалканов C_5-C_8 с сероводородом в условиях прямой (анод/катод) активации H_2S при комнатной температуре и атмосферном давлении [42]. Для снижения анодного перенапряжения электросинтеза применяли также косвенную активацию сероводорода в присутствии медиатора окисления $H_2S - n-NBu_4Br$ [25]. Эффективность бромида тетрабутиламмония обусловлена его инертностью по отношению к реагенту и способностью к окислению при более низком значении потенциала; возможностью регенерации на противоэлектроде [43]. При использовании различных способов активации H_2S в реакции с циклоалканами (C_5-C_8) первоначально образуются продукты тиолирования алицикла – циклоалкантиолы и дисульфиды. Увеличение продолжительности электросинтеза способствовало в результате окисления H_2S формированию неорганических полисульфанов и серы, которые участвуют в синтезе три- и тетрасульфидов симметричного строения [44]. Таким образом, проведенные ранее исследования по-

казали, что различные серосодержащие соединения (сероводород, тиолы и сера) участвуют в электросинтезе органических ди-, три- и тетрасульфидов. К основным достоинствам данного метода можно отнести мягкие условия проведения реакций и высокую экологическую безопасность процесса. В связи с этим, целью работы является поиск эффективных способов вовлечения серосодержащих соединений путем их предварительной редокс-активации в синтез биологически активных R_2S_n ($n = 2-4$) в органическом растворителе.

В настоящей работе для эффективного электросинтеза R_2S_n ($n = 2-4$) использовалось несколько способов редокс-активации серосодержащих реагентов (сероводорода, циклопентантиола, циклогексантиола, тиофенола и серы) до реакционноспособных частиц. В реакциях с участием H_2S ($E_{па} = 1,7$ В) применяли электромедиаторное ($n-NBu_4Br$; ($E_{па1} = 0,9$; $E_{па2} = 1,2$ В) окисление до катион-радикала сероводорода, снижающее потенциал электролиза ($\Delta E = 0,8$ В). Генерирование тиильного радикала реализуется за счет циклических превращений редокс-пары Br^-/Br при потенциале первого анодного пика. Взаимодействие HS -радикала с S_8 способствует формированию гидрополисульфидных радикалов в растворе (схема 3.7).

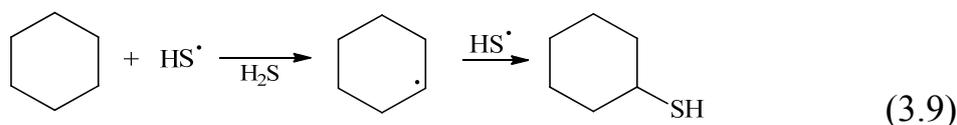


Димеризация тиильных радикалов как продуктов фрагментации нестабильного катион-радикала H_2S приводит к образованию неорганических полисульфанов (H_2S_n) с различным содержанием атомов серы. Электролиз при потенциале окисления медиатора благоприятствует одноэлектронному окислению H_2S_n (0,4–1,5 В) до HS_n -радикалов (схема 3.8).



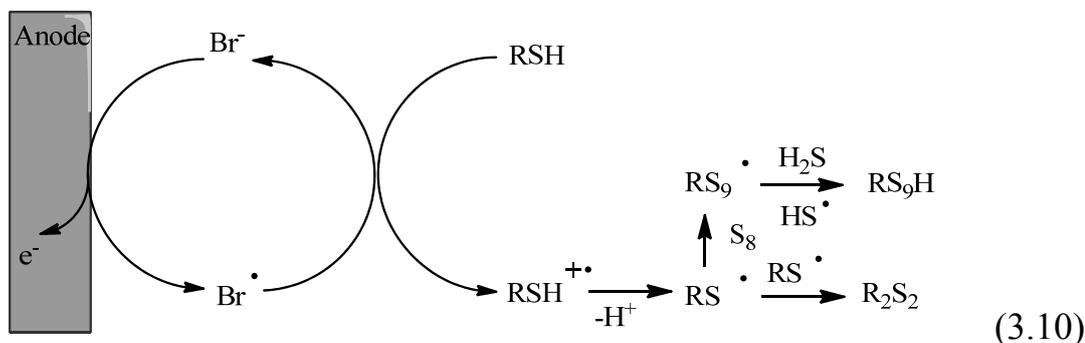
При длительном проведении реакции повышается концентрация полисульфанов с высокой молекулярной массой H_2S_n ($n \geq 4-8$), которые превращаются в S_8 [45, 46].

Систему Med-H₂S-S₈ использовали для синтеза ди- и полисульфидов в реакциях с циклогексаном, метилциклогексаном и бензолом в дихлорметане при комнатной температуре. В случае циклоалканов первично образуются соответствующие циклоалкантиолы (схема 3.9).



Сравнительная оценка реакционной способности тиильного и гидрополисульфидных радикалов HS_{*n*}· (*n* = 2–6) во взаимодействии с циклоалканами с использованием квантово-химических расчетов показала, что отрыв атома водорода от субстрата при действии тиильного радикала намного легче (≈ на 74–76 кДж/моль). Еще одной конкурирующей атакующей частицей является радикал брома, генерируемый на аноде. Однако концентрация медиатора в реакционной смеси значительно ниже содержания сероводорода, что способствует высокой степени регенерации Med в приэлектродной области. Следовательно, инициирование реакций с участием циклоалканов с большей вероятностью протекает благодаря тиильным радикалам (схема 3.9).

Образующиеся в ходе электролиза циклоалкантиолы (RSH) также окисляются активной формой медиатора до циклоалкилтиильных радикалов, способных к димеризации в приэлектродной области или взаимодействию с серой в растворе (схема 3.10).



В результате электромедиаторного окисления RSH образуются дисульфиды, а малостабильные циклоалкилгидрополисульфиды (RS_{*n*}H) превращаются в три- и тетрасульфиды, что сопровождается выделением сероводорода и серы. При проведении электролиза циклоалканов C₆, C₇ с системой Med-H₂S-S₈ при потенциале окисления первого анодного пика медиатора были получены R₂S_{*n*} (*n* = 2–4) (табл. 3.4). Система Med-H₂S-S₈ позволяет понизить энерго- и временные затраты на получение R₂S_{*n*} (*n* = 2–4) по сравнению с прямой анодной активацией H₂S в присутствии S₈.

Зависимость выхода продуктов взаимодействия циклогексана и метилциклогексана с системой Med-H₂S-S₈ от времени электролиза (C(S₈) = C(Med) = 5 ммоль, E_{эл} = 1,10 В, CH₂Cl₂, Pt-анод)

Выход, %	C ₆ H ₁₂		(CH ₃)C ₆ H ₁₁	
	1,5 ч	2,5 ч	1,5 ч	2,5 ч
R ₂ S ₂	5,8	7,2	6,8	9,8
R ₂ S ₃	4,9	5,7	10,4	11,0
R ₂ S ₄	16,9	22,6	18,4	25,4
Σ	27,6	35,5	35,6	46,2

Примечание: Σ – общий выход полисульфидов.

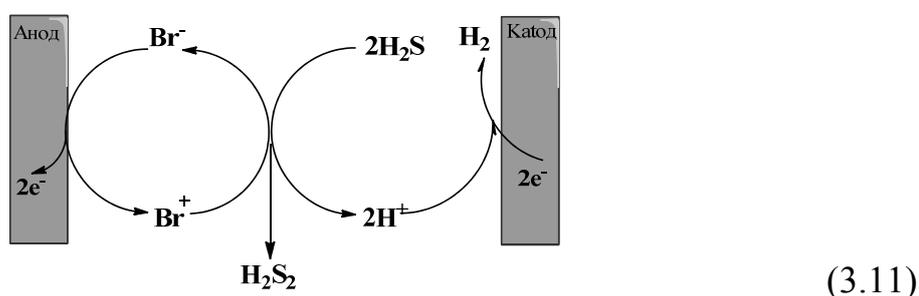
Для соединений C₆H₁₂, (CH₃)C₆H₁₁ общий выход продуктов реакции увеличивается при возрастании продолжительности электролиза до 2,5 часа. Проведение электролиза в течение 180 минут приводит к снижению выхода R₂S_{*n*} (*n* = 2–4) до 24,6 и 37,7 %, для циклогексана и его гомолога соответственно. В результате электролиза отмечается уменьшение концентрации тетрасульфидов до 14,9 и 20,0 %. Подобное поведение может быть обусловлено взаимодействием R₂S_{*n*} (*n* = 2–4) и H₂S, приводящим к RSH и RS_{*n-1*}H, которое легко протекает в биологических системах [47]. Значения тепловых эффектов реакций H₂S и R₂S_{*n*} с циклогексильными группами варьируются от –2,98 до 17,42 кДж/моль. Следует отметить, что подобные превращения с участием низкомолекулярных неорганических сульфидов H₂S_{*n*} (*n* = 2,3) протекают заметно легче (Δ*H* изменяется от –7,75 до 3,77 кДж/моль). Образующиеся малостабильные промежуточные соединения RS_{*n-1*}H диспропорционируют до ди- и трисульфидов с выделением серы. Кроме того, наличие бромид-аниона в реакционной смеси может способствовать распаду RS₂H до тиолов и серы [48]. Этот факт согласуется с расчетом величины конверсии серы, которая во всех проведенных реакциях незначительно изменяется во времени (25,8–32,3 %). При увеличении продолжительности электролиза содержание S₈ в реакционной смеси также возрастает за счет превращения сероводорода в неорганические полисульфиды, способные к деструкции с образованием серы.

Полученные данные свидетельствуют о наиболее высоком значении суммарного выхода ди-, три- и тетрасульфидов для реакции с участием метилциклогексана. Отличие в поведении данного субстрата объясняется участием тиольных радикалов в реакции дегидрирования по третичному атому углерода в цикле. Повышение выхода R₂S_{*n*} (*n* = 2–4) происходит за счет значительного увеличения содержания тетрасульфидов (табл. 3.4).

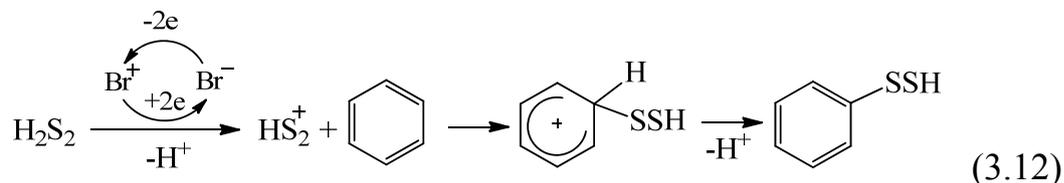
При проведении электромедиаторного синтеза (1,5 ч) в отсутствие серы в растворе наблюдается различное соотношение продуктов реакции: $R_2S_2/R_2S_3/R_2S_4 = 1,0/1,3/0,6$. Баланс компонентов реакционной смеси изменяется в пользу тетрасульфидов, следовательно, предварительное введение серы способствует возрастанию их концентрации. В реакции циклогексана с системой Med- H_2S-S_8 наблюдается незначительный выход R_2S_3 по сравнению с метилпроизводным. Более заметное накопление дисульфидов по сравнению с трисульфидами объясняется достаточно высокой скоростью димеризации циклоалкилтиильных радикалов. Экспериментальные данные согласуются с ранее полученными результатами по прямой анодной активации системы H_2S-S_8 в реакциях с циклоалканами C_5-C_7 [44].

Наряду с (метил-)циклогексаном были изучены превращения бензола с участием системы Med- H_2S-S_8 при потенциале электролиза, равном значению первого анодного пика *n*-NBu₄Br (0,9 В). В рассматриваемых условиях электролиза бензол не реагирует с активированным сероводородом, т. к. реакции радикального замещения не характерны для данного субстрата. В связи с этим электролиз проводили при потенциале второго пика окисления медиатора (1,2 В), что позволило снизить на 0,5 В анодное перенапряжение процесса окисления сероводорода. В результате использования данного подхода генерируется электрофил (Br^+), который выступает атакующей частицей по отношению к сероводороду и бензолу. Это ведет к уменьшению степени регенерации медиатора на 15–20 % по сравнению с превращениями циклоалканов в аналогичных условиях (95–98 %).

Активация сероводорода как в условиях радикального инициирования (схема 3.8), так и при взаимодействии с электрофилом, приводит к образованию дисульфана (схема 3.11).



В условиях двухэлектронного окисления бромид-аниона при взаимодействии с H_2S предположительно генерируется сероцентрированный катион (HS_2^+), который реагирует с бензолом до промежуточного продукта – гидрофенилдисульфана (схема 3.12).

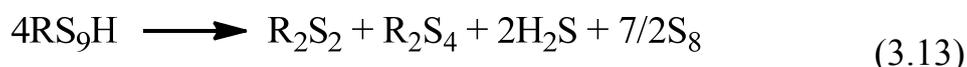


Представленный механизм электротииолирования бензола согласуется с изученными ранее превращениями ароматических и гетероциклических соединений с тиоцианат-анионом в электрохимических условиях [49, 50]. Электроокисление аниона способствует генерированию реакционно-способного интермедиата – тиоцианогена (SCN)₂, атакующего (гетеро-) ароматическое ядро с образованием продуктов тиоцианирования [51].

В ходе электролиза бензола с системой Med-H₂S-S₈ в течение 1,5 часа получена смесь продуктов реакции R₂S_n (n = 2–4): R₂S₂ – 8,9 %, R₂S₃ – 17,3 %, R₂S₄ – 31,2 %. Увеличение времени реакции до 2,5 часа приводит к повышению суммарного содержания продуктов тиолирования до 66,1 % (R₂S₂ – 11,3 %, R₂S₃ – 18,8 %, R₂S₄ – 36,0 %), при этом основной вклад в прирост выхода происходит за счет преимущественного накопления тетрасульфидов. Этот факт объясняется тем, что нестабильный гидрофенилдисульфид окисляется до R₂S₄ или взаимодействует с серой с образованием высокомолекулярных полисульфидов. Как и в случае циклоалканов, увеличение продолжительности электролиза до 3 часов не благоприятствует повышению общего выхода продуктов реакции (52,8 %).

Для электросинтеза, направленного на получение полисульфидов R₂S_n (n = 2–4) без применения медиатора, были рассмотрены два альтернативных подхода: 1) анодная активации тиолов в реакциях с серой; 2) катодная активации серы в присутствии тиолов. В первом случае в условиях электролиза (1,85 В) окислению подвергаются тиолы (циклопентантиол – 1,68 В, циклогексантиол – 1,72 В, тиофенол – 1,75 В), поскольку сера обладает более высоким анодным потенциалом (2,20 В). Во втором случае электрохимическое восстановление серы протекает в энергетически более выгодных условиях (–1,10; –1,40 В), чем катодная активация тиолов (> –1,80 В).

Анодная активация RSH, как и в присутствии медиатора, приводит к образованию алкилтиильных радикалов, реагирующих с серой. Гидрополисульфиды с высокой молекулярной массой (RS₉H) могут диспропорционировать до более устойчивых соединений – R₂S₂ и R₂S₄ (схема 3.13).



Результаты электросинтеза полисульфидов на основе анодной активации тиолов в присутствии серы представлены в табл. 3.5.

Выход продуктов реакций при анодной активации RSH в присутствии S₈
 (соотношение RSH: S₈ = 2:1 (C(RSH) = 20 ммоль),
 E_{эл} = 185 В, CH₂Cl₂, τ = 1,5 ч, Pt-анод)

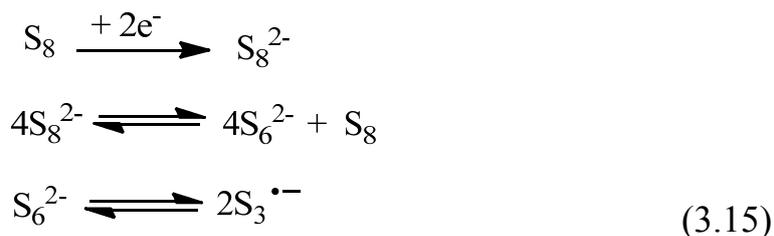
Соединение	Выход продуктов реакции, %		δ, %
	R ₂ S ₂	R ₂ S ₄	
<i>cyclo</i> -C ₅ H ₉ SH	16,0	25,4	20,1
<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁ SH	12,3	30,0	33,5
C ₆ H ₅ SH	27,8	10,1	7,0

Примечание: δ – степень превращения серы.

Особенностью данной реакции является преобладание выхода тетра-сульфидов (25,0; 30,5 %) по сравнению с дисульфидами (16,5; 12,6 %) для циклопентан- и циклогексантиола соответственно. В то же время для тиофенола доминирующим направлением реакции является димеризация фенилтиильных радикалов. Подобная картина ранее наблюдалась на примере реакции электрогенерируемого дикатиона серы с тиофенолом [41]. Значение конверсии серы согласуется с низким выходом тетрасульфидов, что связано с малой реакционной способностью фенилтиильного радикала по отношению к сере. Следует отметить, что не наблюдается образование трисульфидов в реакциях изученных тиолов. Это объясняется отсутствием в реакционной смеси сероцентрированных интермедиатов (HS-радикал, HS₂-катион), генерируемых из сероводорода. Таким образом, при использовании анодной активации тиолов в присутствии серы не образуются полупродукты – гидроциклоалкил-(фенил)дисульфаны, диспропорционирование которых способствует получению трисульфидов (схема 3.14) [47].



Для получения R₂S_{*n*} (*n* = 2–4) предложена также катодная активация S₈ в реакции с тиолами. Известно [52, 53], что при электрохимическом восстановлении серы образуется ряд реакционно-способных интермедиатов (схема 3.15).



Катодная активация серы в присутствии тиолов позволяет получить смесь полисульфидов различного состава (табл. 3.6).

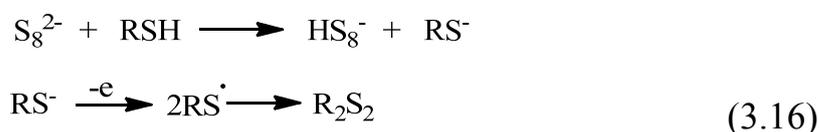
Таблица 3.6

Состав и выход продуктов реакции при катодной активации S_8 в присутствии RSH (соотношение RSH: $S_8 = 2:1$, $C(S_8) = 1,5$ ммоль, $E_{\text{кат}} = -1,30$ В, CH_2Cl_2 , $\tau = 1,5$ ч, Pt-анод)

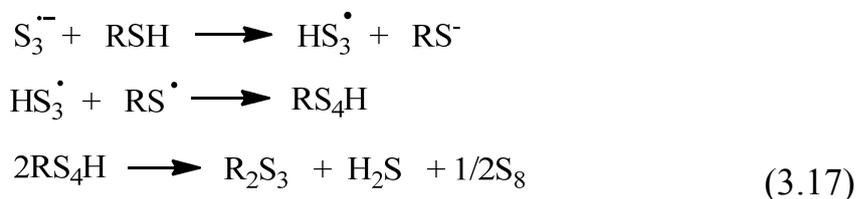
Соединение	Выход по току, %			δ , %
	R_2S_2	R_2S_3	R_2S_4	
<i>cyclo</i> - C_5H_9SH	30,0	29,0	–	42,0
<i>cyclo</i> - $C_6H_{11}SH$	43,0	39,0	–	41,7
C_6H_5SH	34,6	–	49,0	51,7

Примечание: δ – степень превращения серы.

Для циклоалкантиолов отмечается образование только ди- и трисульфидов, в то время как в реакции с тиофенолом трисульфиды не фиксируются. Подобная закономерность наблюдается в случае прямой анодной активации тиофенола в присутствии серы. Высокая концентрация образующихся дисульфидов обусловлена взаимодействием тиолов с нуклеофильными частицами серы, что приводит к окислению RS-анионов в ячейке с неразделенным катодно-анодным пространством (схема 3.16).



Для получения R_2S_3 необходимо формирование в растворе HS_3^- -радикалов, рекомбинация которых с RS-радикалами ведет к RS_4H , диспропорционирующих на трисульфид, сероводород и серу (схема 3.17).



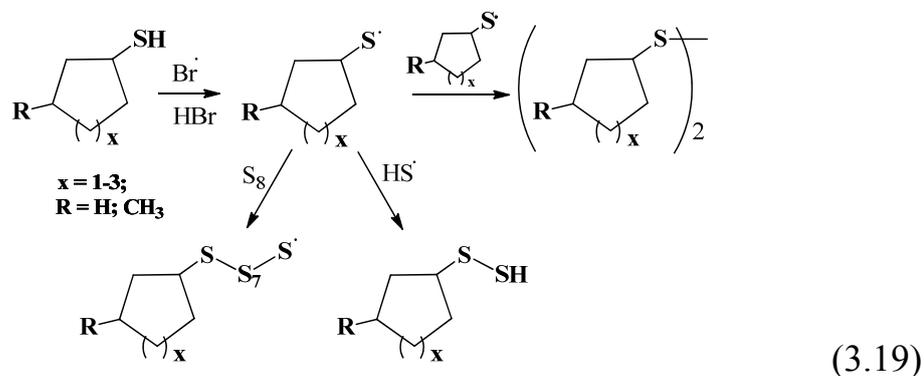
Тетрасульфиды с достаточно высоким выходом фиксируются только в реакции с участием тиофенола, что согласуется с большей степенью превращения серы. Следовательно, фенилтиильный радикал достаточно активен по отношению к различным полисульфидным частицам, образующимся при активации серы. К преимуществам указанного типа инициирования реакции

следует отнести возможность направленного электросинтеза ди- и трисульфидов и более высокую степень превращения серы по сравнению с анодной активацией циклоалкантиолов. Особенностью данного подхода является отсутствие тетрасульфидов в продуктах реакции, поскольку в условиях катодной активации серы не затрагивается область электроокисления R_2S_n ($n = 2,3$).

Таким образом, в работе предложены новые эффективные подходы к электросинтезу ди-, три- и тетрасульфидов с использованием различных способов активации серосодержащих реагентов в дихлорметане в при комнатной температуре. Применение редокс-системы Med- H_2S-S_8 в реакциях с циклоалканами (C_6, C_7) и бензолом при варьировании потенциала электролиза и времени взаимодействия позволило получить R_2S_n ($n = 2-4$) с достаточно высоким выходом. В зависимости от природы субстрата использование медиатора $n-Bu_4NBr$ способствовало снижению анодного перенапряжения на 0,8 или 0,5 В. Активация H_2S в присутствии S_8 ведет к генерированию тиольных и гидрополисульфидных радикалов, участвующих в реакции тиолирования. Данный подход целесообразен для получения тетрасульфидов с высоким выходом при наличии ди- и трисульфидов в смеси продуктов реакции.

В условиях анодного инициирования реакции тиолов с серой происходит преимущественное образование ди- и тетрасульфидов в отсутствие трисульфидов. Катодная активация серы в присутствии циклоалкантиолов благоприятствует образованию ди- и трисульфидов, а в реакции с тиофенолом получены ди- и тетрасульфиды. Таким образом, определяющими факторами в электросинтезе полисульфидов заданного строения являются способ активации используемого сернистого реагента (сероводорода или тиола) в присутствии серы и продолжительность взаимодействия. К основным достоинствам электросинтеза R_2S_n ($n = 2-4$) относят мягкие условия проведения реакций и высокую экологическую безопасность процесса.

Для проведения электросинтеза полисульфидов с участием сероводорода и циклоалканов, содержащихся в нефти и газовом конденсате, эффективно использовать косвенную активацию сернистого реагента в присутствии серы. Анодная активация сероводорода (+1,8 В) в смеси с серой более предпочтительно, чем прямое электрохимическое окисление серы до дикатиона, вследствие снижения потенциала проведения электролиза на 0,4 В. Окисление сероводорода активной формой медиатора ($n-Bu_4NBr$), генерируемой на платиновом аноде ведет к снижению анодного перенапряжения на 0,8 В по сравнению с прямой электрохимической активацией H_2S . Нами были использованы два подхода к электросинтезу R_2S_n ($n = 2-4$): 1) применение медиатора для снижения потенциала окисления сероводорода до тиольного радикала; 2) предварительное введение серы в реакционную смесь, необхо-



Образование дисульфидов происходит в результате димеризации циклоалкилтиильных радикалов, что характерно для данного типа интермедиа-тов в электрохимических условиях [58, 59]. Следующим маршрутом является взаимодействие серы с циклоалкильным радикалом. Аналогичная реакция протекает в присутствии радикального инициатора при температуре 120 °С с образованием также дисульфида [60]. Циклоалкилполисульфидные радикалы, формирующиеся в условиях электросинтеза, выступают в качестве источника различных полисульфидов (R_2S_n ($n = 3,4$)) при комнатной температуре. Альтернативное направление превращений – рекомбинация циклоалкилтиильных радикалов с тиильными, способствующая генерированию нестабильных циклоалкилгидродисульфидов (RSSH). Как известно, указанные соединения склонны к деструкции с получением смеси полисульфидов и тиолов в реакциях с галогенид-ионами [48, 61]. Кроме того, RSSH могут взаимодействовать с дисульфидами с образованием трисульфидов как конечных продуктов реакции [47, 62]. Подобная реакционная способность RSSH объясняется низким значением энергии разрыва связи S-H по сравнению с тиолами [63]. При проведении электролиза RSSH легко окисляются до тетрасульфидов с высоким выходом, благодаря димеризации RSS-радикалов. Такого типа реакции известны в биологических системах [47]. Образование R_2S_n ($n = 3,4$) также возможно при взаимодействии циклоалкильных с гидрополисульфидными радикалами или с серой.

Ранее было показано, что потенциал окисления дисульфидов лежит в диапазоне от 1,3 до 1,5 В, трисульфиды окисляются в области потенциалов от 1,6 до 1,8 В, а анодный потенциал тетрасульфидов варьируется от 1,9 до 2,1 В (относительно Hg/HgCl) [41]. На ЦВА-кривых продуктов электролиза смеси H_2S , S_8 и циклоалканов C_5 - C_7 наблюдаются три хорошо разрешенных пика окисления в диапазонах 1,50–1,60, 1,67–1,80, и 1,85–2,05 В (рис. 3.2).

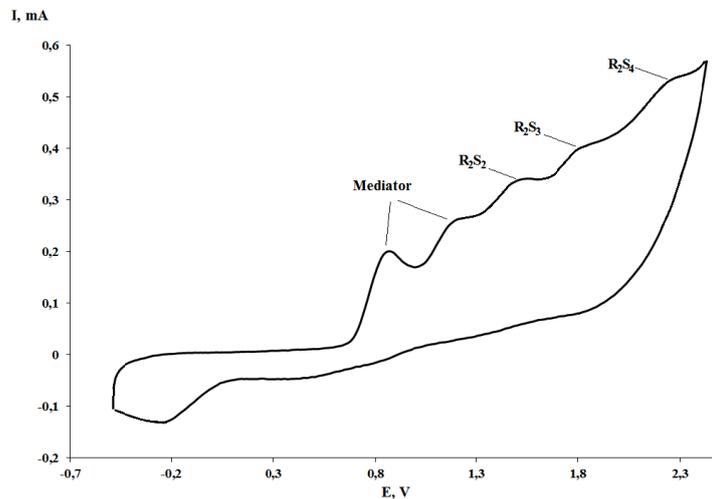


Рис. 3.2. ЦВА-кривая смеси продуктов электролиза циклопентана с сероводородом и серой в присутствии медиатора ($C(n\text{-Bu}_4\text{NBr}) = 5$ ммоль, $\tau = 90$ мин, $E = 1,1$ В, Pt-анод, CH_2Cl_2)

Анализ ЦВА-кривых коммерчески доступных ди- и трисульфидов, исследуемых при аналогичных условиях (Pt-анод, CH_2Cl_2 , относительно Ag/AgCl), позволил установить потенциалы полученных соединений. На примере следующих соединений: дибутил-, дигексил-, дициклогексилди-сульфиды имеют потенциал окисления 1,47, 1,48 и 1,50 В соответственно. Для трисульфидов (дипропил и метилпропил) анодные потенциалы равны 1,71 и 1,77 В. На полученных ЦВА-кривых продуктов электролиза первый и второй анодные пики окисления характеризуют окисления медиатора, а третий и четвертый отвечают окислению R_2S_2 и R_2S_3 . Фиксируемый при высоком анодном значении потенциала пик 1,85 к 2,05 В можно отнести к окислению тетрасульфидов. Регистрируемые значения анодных потенциалов продуктов реакций коррелируют с данными, представленными в источнике [41]. Следовательно, значения потенциалов окисления смещаются в анодную область при увеличении длины полисульфидной цепи. Вследствие этого циклическая вольтамперометрия является простым и удобным методом для определения состава смесей, содержащих R_2S_n ($n = 2-4$).

При проведении электролиза H_2S и циклоалканов $\text{C}_5\text{-C}_7$ в присутствии S_8 в течение 60 минут были получены преимущественно RSH и R_2S_2 при небольшом содержании R_2S_n ($n = 3,4$). Для повышения суммарного выхода R_2S_n ($n = 2-4$) время электросинтеза увеличивали до 90 минут, что способствовало полному превращению циклоалкантиолов в смесь ди-, три- и тетрасульфидов (схема 3.20).

Варьирование концентрации серы неоднозначно влияло на суммарное содержание R_2S_n ($n = 2-4$). Колебание выхода продуктов реакции объясняется протеканием ряда последовательно-параллельных стадий, что связано с разложением тетрасульфидов или их взаимодействием с ди- и тетрасульфанами (рис. 3.3).

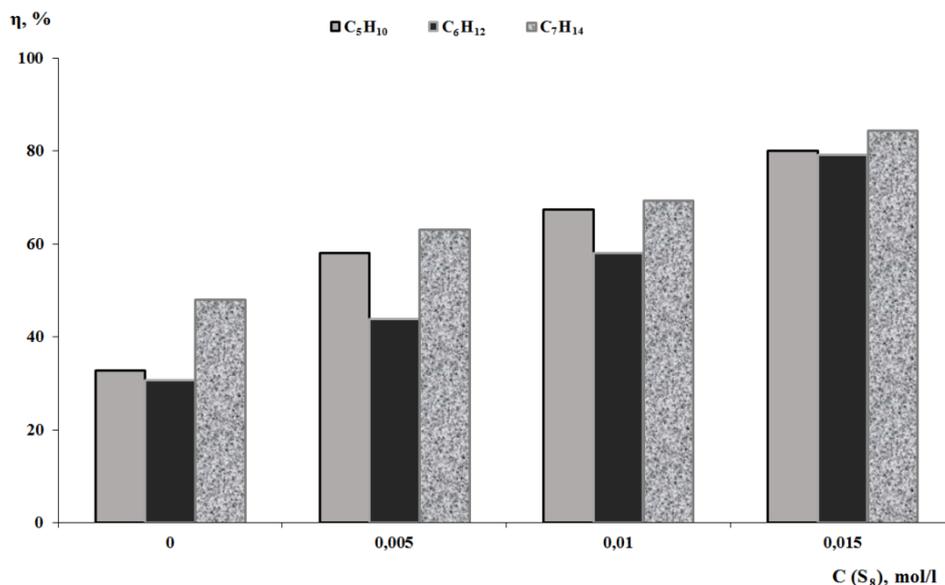


Рис. 3.3. Зависимость общего выхода полисульфидов (η , %) от концентрации серы в реакциях C_5 - C_7 с сероводородом H_2S (1:3) в присутствии медиатора ($C(n-Bu_4NBr) = 5$ ммоль, $\tau = 90$ мин, $E_{па} = 1,1$ В, Pt-анод, CH_2Cl_2)

Суммарный выход полисульфидов для циклоалканов C_5 - C_7 линейно зависит от концентрации серы в диапазоне от 0 до 15 ммоль. Увеличение размера карбоцикла способствует повышению выхода полисульфидов, при эквивалентном содержании серы. Общий выход R_2S_n ($n = 2-4$) достигал максимального значения 79,1–84,4 % при концентрации S_8 равной 15 ммоль. Возрастание выхода продуктов реакции обусловлено в основном повышением содержания R_2S_4 . Выход тетрасульфидов увеличивается, что связано с их более высоким потенциалом окисления по сравнению с ди- и трисульфидами. В реакции метилциклопентана с H_2S и S_8 изменение уровня полисульфидов имеет линейную зависимость, при этом общее содержание R_2S_n повышается незначительно до 65,0 % (табл. 3.8).

**Выход полисульфидов в реакциях циклоалканов C₅-C₇ с H₂S (1:3)
и серой ($\tau = 90$ мин, C(*n*-Bu₄NBr) = 5 ммоль, E = 1,1 V, Pt-анод, CH₂Cl₂)**

Соединения	Выход полисульфидов, %		
	R ₂ S ₃	R ₂ S ₄	Σ
C ₅ H ₁₀	28,9/28,6	35,5/24,4	80,1/69,5
(CH ₃)C ₅ H ₉	10,1/11,3	33,9/44,2	65,0/70,7
C ₆ H ₁₂	16,7/16,5	43,8/31,7	79,1/58,9
C ₇ H ₁₄	22,8/20,1	51,7/31,8	84,4/73,0

Примечание: C(S₈) = 15 ммоль / C(S₈) = 25 ммоль.

При увеличении концентрации серы до 20 (25) ммоль наблюдалось снижение выхода тетрасульфидов при стационарной концентрации трисульфидов [64]. Подобные превращения обусловлены увеличением концентрации серы в реакционной смеси при превалирующем образовании неорганических полисульфанов. Окисление сульфидов до серы в ходе электролиза протекает по двум направлениям: на аноде или при взаимодействии с окисленной формой медиатора, что приводит к формированию осадка. В результате этого процесса общий выход целевых продуктов реакции снижается.

Оптимальной концентрацией серы для достижения высокого выхода R₂S_{*n*} (*n* = 2–4) на основе исследуемых циклоалканов оказалась C = 15 ммоль. Следует отметить, что содержание тетрасульфидов преобладает над выходом ди- и трисульфидов. На примере циклоалканов C₅H₁₀ и (CH₃)C₅H₉ нами было показано, что при различных концентрациях серы выход R₂S₃ зависит от наличия метильной группы в карбоцикле. В случае взаимодействия C₅H₁₀ с H₂S и S₈ были получены трисульфиды с высоким выходом (28,9 %), для достижения которого требовалась концентрация серы 15 ммоль. Увеличение содержания серы до 25 ммоль не способствовало повышению выхода трисульфидов.

Таким образом, нами предложен метод непрямого электросинтеза биологически активных дициклоалкилполисульфидов R₂S_{*n*} (*n* = 2–4) при использовании смеси H₂S с S₈ в реакциях с циклоалканами при комнатной температуре. Электрохимический способ является эффективным и удобным для генерирования тиильных и гидрополисульфидных радикалов путем одноэлектронного переноса между окисленной формой медиатора (*n*-Bu₄NBr) и H₂S в присутствии серы в растворе. Применение медиатора благоприятствует снижению анодного перенапряжения электросинтеза по сравнению с прямой анодной активацией сероводорода с участием серы. Первоначально образующиеся циклолактантиолы легко окисляются до дисульфидов. Генерируемые в условиях электролиза RSSH играют важную роль в синтезе трисуль-

фидов. Преимущественное образование тетрасульфидов связано с вовлечением серы в реакции сочетания с сероцентрированными интермедиатами. На выход целевых продуктов реакции оказывает влияние концентрация серы и размер карбоцикла. Разработанный нами экологически безопасный и энергетически эффективный метод синтеза характеризуется рядом преимуществ: дешевые и доступные реагенты (сероводород, сера и циклоалканы) и отсутствие инициаторов радикальной природы и металлсодержащих катализаторов.

3.3. Электросинтез моно- и полисульфидов при участии металлокомплексных редокс-медиаторов окисления сероводорода в реакциях с циклоалканами

На настоящем этапе координационная химия стремится комбинировать поиск новых реакций с оптимизацией эффективности известных синтетических методов получения практически полезных соединений. Экологические и экономические требования, предъявляемые к современным химическим процессам, направлены на увеличение селективности реакций и снижение загрязнений побочными продуктами при упрощении условий синтеза за счет применения гомогенного металлокомплексного катализа и, в частности, электрокатализа, имеющего значительный ряд преимуществ [43].

Применение электрохимически генерированных катализаторов в органических реакциях в последние годы приобретает все большее значение как в плане новых возможностей для органического синтеза, так и для более глубокого изучения реакций переноса электрона, разрыва связей, замещения, присоединения и др. [65, 66]. В результате достигается высокая селективность процесса при одновременном снижении затрат энергии и достижении более высоких плотностей тока. Кроме того, интерес к таким реакциям вызван целым рядом других факторов: мягкие условия (невысокая температура, нормальное давление), возможность их проведения в практически замкнутой системе с минимальным количеством циклически регенерируемого реагента-катализатора.

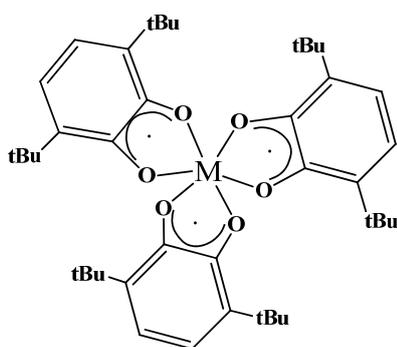
Комплексы металлов широко используют в качестве катализаторов химических реакций, в роли синтонов при получении различных полезных веществ, в синтезе материалов с заданными свойствами или систем с переносом заряда [67]. Особый интерес представляет использование комплексов металлов в медиаторных процессах, отличающихся высокой селективностью и мягкими условиями их проведения [68].

В последнее время большое внимание уделяется возможности применения координационных соединений для синтеза различных производных органических соединений с участием малых молекул, например, молекулярного азота, водорода, кислорода, диоксида углерода, белого фосфора и сероводорода [69–71]. Исследования в этом направлении непосредственно связаны с решением одной из проблем современного органического синтеза – активации инертных молекул реагентов. Среди имеющихся подходов к повышению реакционной способности соединений следует отметить окислительно-восстановительные реакции, катализируемые комплексами переходных металлов.

Редокс-активность комплексов переходных металлов с органическими лигандами обуславливает интерес к изучению их электрохимических свойств и применению в качестве эффективных электромедиаторов. Накоплен большой объем экспериментального материала по использованию комплексов и солей металлов в высоких степенях окисления для проведения реакций с участием электромедиаторных систем: окисление спиртов и эфиров, дегидроксилирование олефинов, окисление аренов до хинонов [72, 73].

Примеры, посвященные рассмотрению комплексов металлов с редокс-активными лигандами как электромедиаторов, в которых органический фрагмент участвует в электродной реакции с последующим изменением состояния окисления, малочисленны. Ранее нами показана эффективность использования комплексов хрома(III) и никеля(II) с O,O- и S,S-координированными лигандами в роли медиаторов окисления H₂S [74].

Изучены редокс-свойства новых медиаторов окисления сероводорода на основе комплексов хрома(III) и индия(III) (схема 3.21) и рассмотрено их применение для SH-функционализации инертных циклоалканов C₆-C₈. Анализ значений потенциалов редокс-переходов комплексов Cr(3,6-SQ)₃, In(3,6-SQ)₃ необходим для определения их устойчивости и оценки степени взаимодействия металл-лиганд.



M = Cr; In

(3.21)

Методом циклической вольтамперометрии исследованы редокс-свойства комплекса In(III) с редокс-активными трис-*о*-семихинолятными лигандами и редокс-пары 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехин (3,6-QH₂)/3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон (3,6-Q) в хлористом метиле на стеклоуглеродном и платиновом электродах (табл. 3.9).

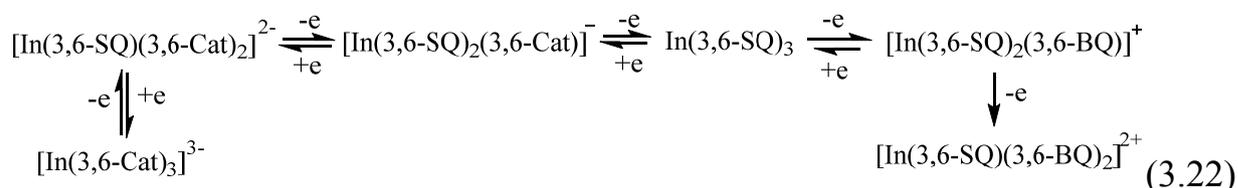
Таблица 3.9

Значения редокс-потенциалов комплексов хрома(III), индия(III) и редокс-пары 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехин/3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон по данным метода ЦВА

Соединение	$E_{1/2}^{3-/2-}$, В	$E_{1/2}^{2-/1-}$, В	$E_{1/2}^{1-/0}$, В	$E_{1/2}^{0/1+}$, В	$E_p^{1+/2+}$, В	$E_p^{2+/3+}$, В
Cr(3,6-SQ) ₃ *	-1,32	-0,86	-0,24	1,02	1,24	1,54
In(3,6-SQ) ₃	-0,94	-0,51	-0,11	0,96	1,37	–
3,6-QH ₂ /3,6-Q	–	–	-0,48	1,30	–	–

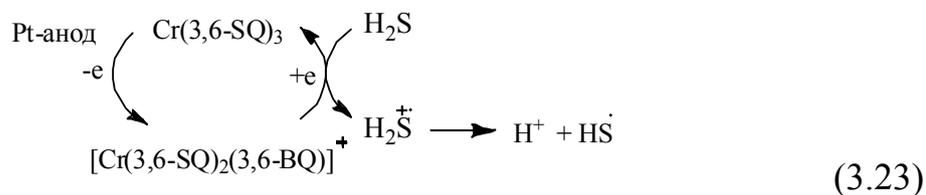
Примечание: СУ-электрод, CH₂Cl₂, V = 0,2 В/с, 0,15 М *n*-Bu₄NClO₄, C = 3 · 10⁻³ моль/л, Аг, относительно Ag/AgCl/KCl (нас.); $E_{1/2}$ – значение потенциала полуволны окисления/восстановления; E_p – значение потенциала пика окисления; * – данные из работы [75].

Восстановление комплекса индия(III) протекает в три квазиобратимые одноэлектронные стадии и сопровождается изменением состояния окисления органического лиганда. В анодной области фиксируются два редокс-процесса, первый из которых является квазиобратимым (схема 3.22).



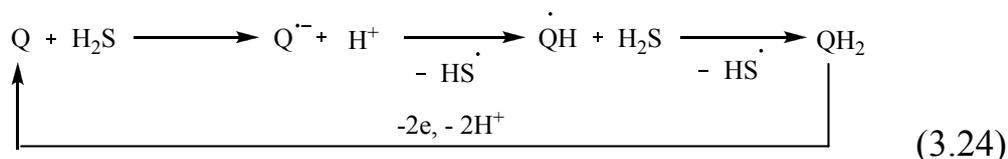
Дальнейшее окисление комплекса приводит к декоординации свободного 3,6-Q. По сравнению с изученным ранее комплексом хрома(III) [75] электрохимическое восстановление комплекса In(3,6-SQ)₃ протекает при более низких значениях катодных потенциалов, что объясняется влиянием природы иона металла. В то же время в анодной области не наблюдается значительных различий в редокс-потенциалах перехода 3,6-QH₂/3,6-Q.

Наличие первой одноэлектронной квазиобратимой стадии и способность комплексов к образованию относительно устойчивой монокатионной формы позволяют рассматривать их в качестве медиаторов переноса электрона в реакции с сероводородом (схема 3.23).



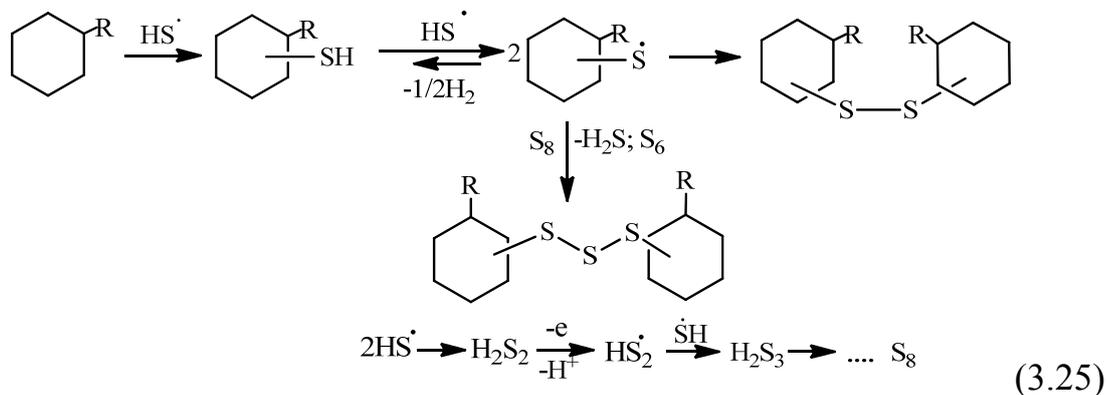
Применение метода циклической вольтамперометрии является удобным инструментом для предварительной оценки эффективности действия медиаторов, поскольку позволяет измерить перенапряжение процесса окисления сероводорода при участии комплексов Cr(3,6-SQ)_3 , In(3,6-SQ)_3 по сравнению с прямой анодной активацией H_2S . В присутствии H_2S для комплексов наблюдается каталитический прирост тока анодного пика, характеризующий способность монокатионных форм выступать в роли медиаторов одноэлектронного окисления сероводорода. Генерирование тиильного радикала в ходе данной реакции возможно как в присутствии окисленных форм медиаторов, так при использовании электрохимической активации H_2S , рассмотренной ранее в работах [76].

Известно, что пространственно-затрудненные *o*-бензохиноны являются эффективными одноэлектронными окислителями сероводорода, способными к реокислению QH_2 кислородом воздуха [35]. Однако негативным моментом их применения является ограниченное число циклов «реакция-регенерация», что не позволяет достигать количественного выхода продуктов реакции H_2S с органическими субстратами. В связи с этим, целесообразно было использовать электромедиаторные системы, включающие свободную или координированную редокс-пару – *o*-семихинон/*o*-бензохинон и платиновый анод, необходимый для циклической электрохимической регенерации 3,6- QH_2 или комплекса металла (схема 3.24).



В настоящей работе проведено сравнение медиаторов на основе комплексов хрома(III) и индия(III) с применением редокс-пары 3,6- QH_2 /3,6-Q в реакции окисления H_2S в присутствии циклоалканов. Проблема стабильности комплексов металлов непосредственно связана с лигандным окружением, поскольку в наибольшей степени деградации подвержены их органические фрагменты. Эффективность использования комплексов хрома(III) и индия(III) с редокс-активными лигандами в реакциях с участием H_2S обусловлена усилением их кислотности по Льюису за счет координации редокс-

активного лиганда металлоцентром. Реакции H_2S с циклоалканами (циклогексаном, метилциклогексаном, циклогептаном и этилциклогексаном) проводили в CH_2Cl_2 при температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$ в условиях электролиза, значение потенциала которого варьировалось в зависимости от типа редокс-системы ($\text{Cr}(3,6\text{-SQ})_3$, $\text{In}(3,6\text{-SQ})_3$, $3,6\text{-QH}_2/3,6\text{-Q}$). Ключевым интермедиатом рассмотренных реакций в присутствии медиаторов является тиильный радикал, взаимодействующий с циклоалканами (схема 3.25).



В результате получены циклоалкантиолы (1,68–1,74 В), дальнейшие электрохимические превращения которых в присутствии медиаторов ведут к органическим дисульфидам (1,54–1,66 В) и трисульфидам (1,76–1,82 В) (табл. 3.10).

Таблица 3.10

Выход по току серосодержащих соединений/циклоалкантиолов (%), полученных при взаимодействии сероводорода с циклоалканами в присутствии различных редокс-систем ($\tau = 90$ мин)

Соединение	$\text{Cr}(3,6\text{-SQ})_3$	$\text{In}(3,6\text{-SQ})_3$	$3,6\text{-QH}_2/3,6\text{-Q}$
C_6H_{12}	40,6/10,2	25,7/5,7	26,9/2,6
$\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{CH}_3)$	48,5/7,6	22,1/4,6	26,3/2,6
C_7H_{14}	52,1/8,4	27,7/5,3	29,9/4,6
$\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{C}_2\text{H}_5)$	45,8/17,8	19,9/4,0	16,8/3,4

Состав смеси продуктов реакции не зависит от типа электромедиаторной системы и степени замещенности субстрата. Из табл. 3.10 следует, что в ряду исследованных циклоалканов более высокой реакционной способностью при взаимодействии с тиильным радикалом обладает циклогептан. Наиболее эффективным медиатором оказался $\text{Cr}(3,6\text{-SQ})_3$, что объясняется его устойчивостью по отношению к сероводороду [76]. Комплекс индия(III) в ходе электролиза претерпевает превращения, сопровождающиеся декоор-

динацией пространственно-затрудненного *o*-бензохинона. В результате выход продуктов реакции при использовании данного медиатора незначительно отличается от показателей, полученных для редокс-пары 3,6-QH₂/3,6-Q.

На примере реакции сероводорода с циклогептаном в условиях электрохимического окисления комплекса Cr(3,6-SQ)₃ изучена зависимость выхода и состава продуктов реакции от времени электросинтеза (рис. 3.4).

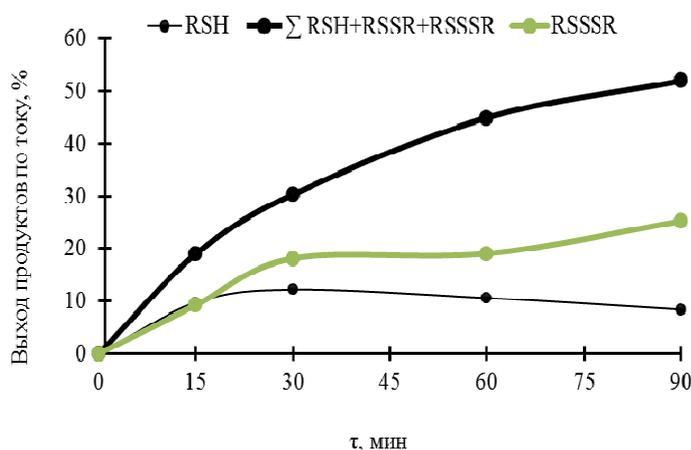


Рис. 3.4. Зависимость выхода серосодержащих соединений, полученных при взаимодействии сероводорода с циклогептаном при использовании комплекса хрома(III), от времени

Установлено, что выход циклогептантиола после 30 минут электролиза снижается ввиду превращения его в соответствующий дисульфид при синхронном увеличении выхода трисульфидов, что связано с образование неорганических сульфанов и серы из сероводорода в растворе (схема 3.23).

В случае применения комплекса In(3,6-SQ)₃, монокатионная форма которого нестабильна во времени, в качестве целевых продуктов реакции циклогептана и метилциклогексана с H₂S преимущественно образуются ди- и трисульфиды примерно в равных количествах: C₇H₁₄ – 11,4 и 12,9 %, C₆H₁₁(CH₃) – 11,6 и 10,5 %. В присутствии редокс-пары 3,6-QH₂/3,6-Q содержание дисульфидов, полученных из сероводорода и метилциклогексана, в 2 раза превышает их концентрацию по сравнению с результатом взаимодействия H₂S и циклогептана. Выход дисульфидов составляет 14,8 и 7,9 %.

На примере взаимодействия сероводорода с циклогексаном в присутствии электрохимически активированной формы комплекса In(3,6-SQ)₃ проведен анализ скорости накопления продуктов реакции (рис. 3.5).

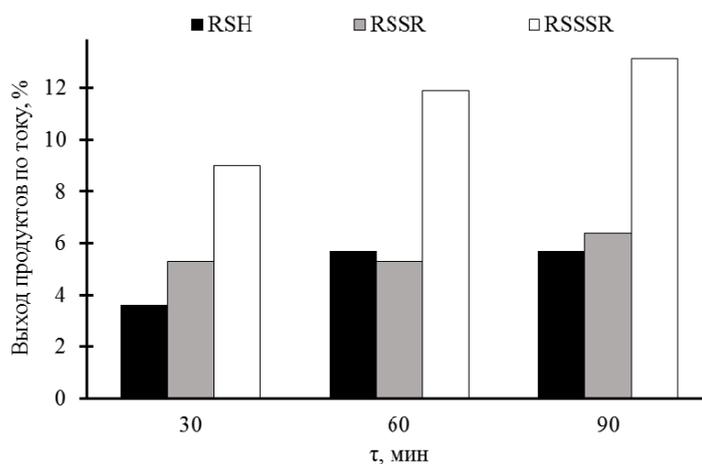
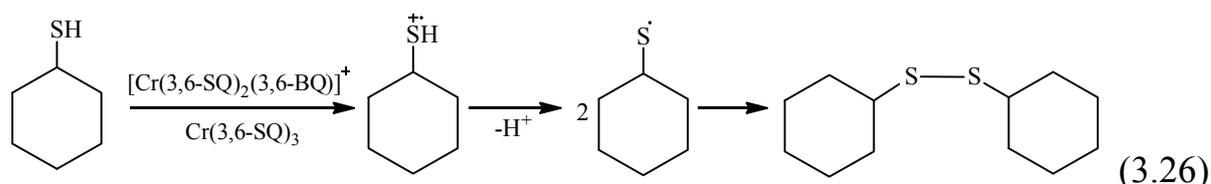


Рис. 3.5. Зависимость выхода серосодержащих соединений, полученных при взаимодействии сероводорода с циклогексаном при использовании комплекса индия(III), от времени

Как следует из рис. 3.5, при небольшой продолжительности реакции (30 мин) в смеси серосодержащих продуктов присутствуют все три компонента: RSH, RSSR, RSSSR. Это свидетельствует о последовательно-параллельных стадиях исследуемых превращений. Достаточно высокий выход дисульфидов в данный момент времени объясняется двумя маршрутами образования циклогексилтиильных радикалов: 1) взаимодействие HS-радикала с циклогексантиолом (схема 3.25); 2) окисление тиола медиатором (схема 3.26).



Выход дисульфида практически не изменяется во времени, что обусловлено более высокой скоростью взаимодействия циклогексилтиильных радикалов с серой и накоплением устойчивых трисульфидов.

Селективность по трем направлениям реакции (RSH, RSSR, RS₃R) практически не зависит от природы субстрата. На примере реакции сероводорода с этилциклогексаном показано, что селективность по тиолу варьируется в зависимости от типа медиатора: 38,8 % (Cr(3,6-SQ)₃); 20,0 % (In(3,6-SQ)₃); 15,4 % (3,6-QH₂/3,6-Q). В реакции H₂S с циклогептаном и метилциклогексаном при использовании Cr(3,6-SQ)₃ преимущественно образуются органические трисульфиды, поэтому селективность по данному направлению за 60 минут составляет 85,1 и 89,6 %.

В случае комплекса $\text{Cr}(3,6\text{-SQ})_3$ содержание образующейся серы (схема 4) примерно в 1,5 раза ниже, чем при использовании в качестве медиаторов комплекса индия(III) и *o*-хинона, что подтверждает участие S_8 в формировании трисульфидов. Степень регенерации комплекса $\text{Cr}(3,6\text{-SQ})_3$ достигает максимального значения (95,0 %) в отличие от редокс-пары 3,6-QH₂/3,6-Q (80,2 %), что объясняет более высокое значение выхода серы и серосодержащих соединений.

Таким образом, впервые в настоящем исследовании разработан перспективный способ непрямого окисления H_2S в присутствии медиаторов на основе комплексов хрома(III) и индия(III) с 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-семихинолятным лигандом, а также редокс-пары 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехин /3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинон в реакциях с незамещенными и алкилзамещенными циклоалканами. Применение рассмотренных в работе медиаторов снижает энергозатраты по сравнению с прямой анодной активацией H_2S на 0,4–0,7 В. Использование комплексов металлов в качестве медиаторов переноса электрона в реакциях H_2S с циклоалканами эффективно, доступно и экологически безопасно, особенно в сравнении с традиционными методами органической химии.

Методом циклической вольтамперометрии изучено электрохимическое окисление 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-семихинолятных комплексов хрома(III) и индия(III), приводящее к образованию активных монокатионных форм. При взаимодействии их с сероводородом генерируется катион-радикал H_2S^+ , который фрагментируется на протон и тиильный радикал. Впервые данные комплексы предложены в качестве редокс-медиаторов для однореакторного тиолирования инертных циклоалканов $\text{C}_6\text{-C}_8$, что позволяет снизить энергию активации сероводорода по сравнению с прямым электрохимическим окислением. Основными продуктами функционализации циклоалканов с участием H_2S являются тиолы, органические ди- и трисульфиды. Выход полученных соединений зависит от типа медиатора: наибольшую эффективность в электрокаталитических превращениях проявляет комплекс хрома(III).

3.4. Электросинтез моно- и дисульфидов на основе циклоалканов $\text{C}_5\text{-C}_8$, сероводорода и изомерных дибутилдисульфидов

В последнее время потребность в создании препаративно доступных методов синтеза органических моно- и дисульфидов, представляющих особен-

ный интерес ввиду высокой биологической активности, заметно возросла [77]. Большую роль данные соединения играют в фармацевтической промышленности как составляющие лекарственных препаратов разнообразного спектра действия и специфических лечебных косметологических средств [78]. Так, диалилдисульфид защищает организм от апоптоза сердечной мышцы, который индуцируется высоким содержанием глюкозы в организме [79]. Органические соединения серы используют в синтезе N-ацетилцистеина, глутатиона и таурина, являющихся эффективными средствами при болевых синдромах, спортивных травмах и нарушениях функции почек и мочевого пузыря [80]. Моно- и дисульфиды обладают химиопреентивными и/или химиотерапевтическими свойствами, что повышает на них спрос благодаря перспективности применения в синтезе новых противораковых агентов, способствующих не только останавливать, но и предотвращать развитие онкологического процесса [81–83]. Важной особенностью указанных соединений является обеспечение защитного действия организма против окислительного повреждения клеток за счет их способности генерировать газ-трансммиттер – H_2S , который относят к внутриклеточным сигнальным молекулам, выполняющим специфические регуляторные функции [84–87].

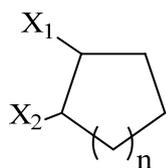
Известные методы получения органических моно- и дисульфидов, как правило, каталитические и реализуются при повышенной температуре. Диарилсульфиды получают взаимодействием арилгалогенидов с тиолами в присутствии катализатора Cu/Fe при температуре 100 °C [88]. Синтез дибензилсульфида на основе бензилхлорида с участием H_2S и моноэтаноламина проводят в условиях жидкофазного катализа [89]. В последнее время особый интерес представляет поиск новых путей синтеза сульфидов, применяемых в качестве прекурсоров при получении сульфоксидов, тиоэфиров и сульфонов, на основе которых изготавливают лекарственные препараты антиневротического, антиастматического и антиаллергенного действия [90]. Авторами [91] предложен способ синтеза алкиларилсульфидов взаимодействием алканов с арилсульфонилхлоридами в присутствии соли рутения (100 °C). Новым подходом к получению сульфидов асимметричного строения является использование пероксидов в качестве инициаторов радикальных превращений. Разработан новый способ получения алкиларилсульфидов путем прямого тиолирования алканов арилсульфонилгидразидами с использованием *ди-трет*-бутилпероксида в качестве окислителя [92]. Трансформация C-H связи алканов в C-S связь эффективно катализируется ацетилацетонатом палладия при нагревании реакционной смеси до 120 °C [93]. Каталитическое арил(алкил)тиолирование замещенных аренов в присутствии Pd(II) ведет

к получению различных асимметричных диарил(алкил)сульфидов благодаря генерированию электрофильного сернистого реагента из сукцинимидов в трифторуксусной кислоте [94]. Достаточно удобным способом получения бис-(2-фенилэтил)сульфида в условиях межфазного катализа является взаимодействие H_2S с 2-бромэтилбензолом в водном растворе N-метилдиэтанолamina в присутствии ионной жидкости – хлорида тригексилтетрадецилфосфония [95].

Указанные примеры демонстрируют актуальность разработки нового метода синтеза моно- и дисульфидов с участием доступного и дешевого сернистого реагента (H_2S) в мягких электрохимических условиях. Предлагаемый в работе подход с использованием окислительной активации H_2S до нестабильного катион-радикала и тиольного радикала (25 °C, 1 атм.) в реакциях с органическими соединениями характеризуется слабым негативным воздействием на окружающую среду и отвечает основным принципам современной «зеленой» химии [96].

Ранее нами был разработан метод электросинтеза тиолов, симметричных моно-, ди- и полисульфидов на основе циклоалканов C_5-C_8 (циклоалкенов C_5, C_6) и сероводорода, активированного различными способами (редокс-активацией и с применением медиаторов) [44, 45, 64, 70, 97]. Информация об электрохимических способах получения асимметричных моно- и дисульфидов на основе циклоалканов C_5-C_8 с участием H_2S и изомерных дибутилдисульфидов в современных литературных источниках отсутствует. Целью данного раздела изучить способ синтеза органических моно- и дисульфидов на основе реакций циклоалканов C_5-C_8 с ди(*n*-бутил)-/ди(*трет*-бутил)дисульфидом и анодно-активируемым H_2S , а также установить зависимость выхода полученных органических производных серы от реакционной способности циклоалканов C_5-C_8 различного строения.

Электрохимические реакции сероводорода с незамещенными и алкилзамещенными циклоалканами C_5-C_8 **I-VII** проводили в присутствии ди(*n*-бутил)дисульфида (ди(*трет*-бутил)дисульфида) в CH_2Cl_2 .



- $n = 1, X_1 = -H, X_2 = -H$ (**I**); $n = 2, X_1 = -H, X_2 = -H$ (**II**);
 $n = 2, X_1 = -CH_3, X_2 = -H$ (**III**); $n = 2, X_1 = -C_2H_5, X_2 = -H$ (**IV**);
 $n = 2, X_1 = -CH_3, X_2 = -CH_3$ (**V**);
 $n = 3, X_1 = -H, X_2 = -H$ (**VI**);
 $n = 4, X_1 = -H, X_2 = -H$ (**VII**)

Алициклические соединения **I-VII** инертны в исследуемом диапазоне анодных потенциалов (до 2,4 В). В связи с этим в условиях электролиза

трехкомпонентной смеси при потенциале 1,9 В анодной активации подвергаются реагенты – сероводород (1,70 В) и изомерные дисульфиды: (*t*-C₄H₉)₂S₂ (1,42 В), (*n*-C₄H₉)₂S₂ (1,54 В). Окисление H₂S протекает в одноэлектронную стадию с образованием нестабильного катион-радикала, который фрагментируется с отщеплением протона и образованием тиильного радикала [34]. Для дибутилдисульфидов также характерно одноэлектронное окисление (схема 3.27, рис. 3.6).

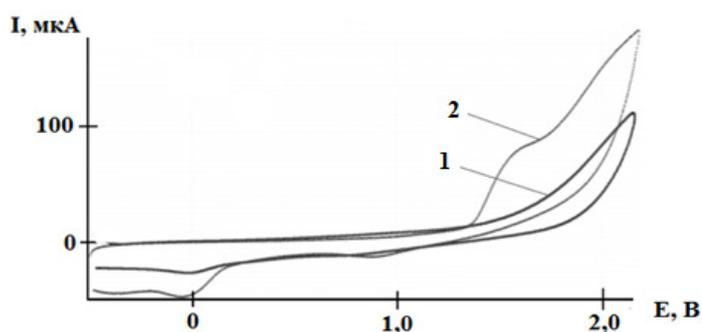
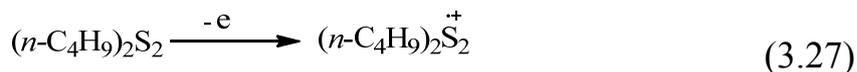
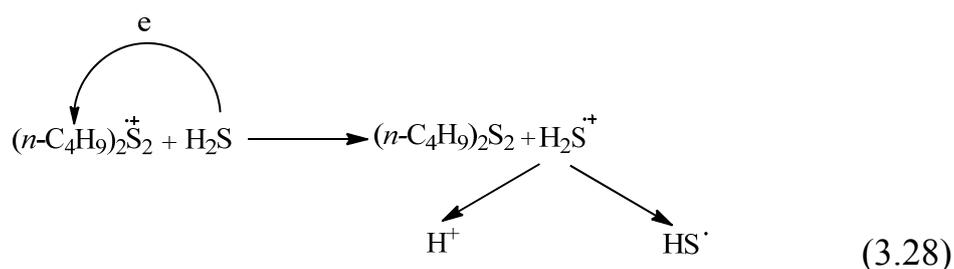


Рис. 3.6. ЦВА окисления: 1 – *n*-Bu₄NClO₄ (C = 0,015 моль·л⁻¹), 2 – (*n*-C₄H₉)₂S₂ (C = 0,005 моль·л⁻¹) (CH₂Cl₂, Pt-анод, Ag/AgCl, v = 0,2 В·с⁻¹)

Этот факт позволил предположить возможность катион-радикалов изомерных дибутилсульфидов выступать в роли медиаторов окисления H₂S (схема 3.28).



Ранее нами было обнаружено, что при прямом и непрямом (с применением медиаторов) электрохимическом окислении H₂S образуются неорганические сульфаны H₂S_n (n = 2–8, которые с увеличением продолжительности электролиза подвергаются циклизации в элементную серу) [33, 34]. После электролиза смеси (H₂S + (*t*-C₄H₉)₂S₂ ((*n*-C₄H₉)₂S₂)) при потенциале окисления дисульфидов, в отсутствие циклоалканов I-VII (1,5 ч) не фиксировали сульфанов и серы. На ЦВА окисления продуктов электролиза наблюдали пики вос-

становления сероцентрированных катионов при потенциале $-0,48-(-0,52)$ В в зависимости от строения бутильного радикала, образующихся через стадию димеризации катион-радикальных интермедиатов. Следовательно, ввиду неустойчивости катион-радикалов изомерных дибутилсульфидов и их способности к димеризации, генерирование тиильных радикалов из H_2S с участием $(t-C_4H_9)_2S_2$ ($(n-C_4H_9)_2S_2$) затруднено.

Проведение реакций циклоалканов **I-VII** с $(t-C_4H_9)_2S_2$ ($(n-C_4H_9)_2S_2$) в условиях электролиза при потенциале окисления дибутилсульфидов показало отсутствие бутилциклоалкилсульфидов. На следующем этапе исследования было изучено инициирование исследуемых трехкомпонентных реакций тиильным радикалом, образующимся при прямом одноэлектронном окислении сероводорода.

Электролиз (1,5–3 ч) смеси (H_2S + циклоалкан + $(t-C_4H_9)_2S_2$ ($(n-C_4H_9)_2S_2$)) проводили при температуре 25 °С. Реакция протекала при недостатке дибутилсульфида по сравнению с H_2S , что связано с участием $(t-C_4H_9)_2S_2$ ($(n-C_4H_9)_2S_2$) в инициировании промежуточной стадии превращений.

Реакции анодно-активируемого H_2S и изомерных дибутилсульфидов с циклоалканами **I-VII** протекают по радикальному механизму с образованием смеси продуктов реакции (циклоалкантиола ($R'SH$), моно-($R'SR''$) и дисульфида ($R'S_2R''$) асимметричного строения и симметричного дисульфида (R'_2S_2). Полученные соединения идентифицировали методами циклической вольтамперометрии (рис. 3.7), ИК-спектроскопии, и хроматомасс-спектрометрии.

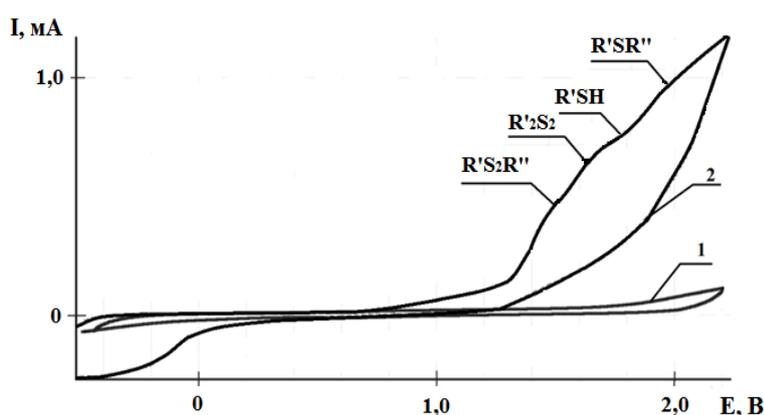
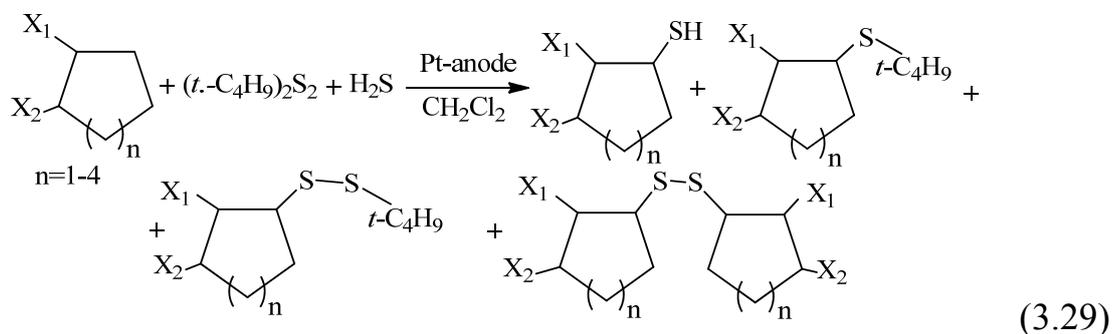
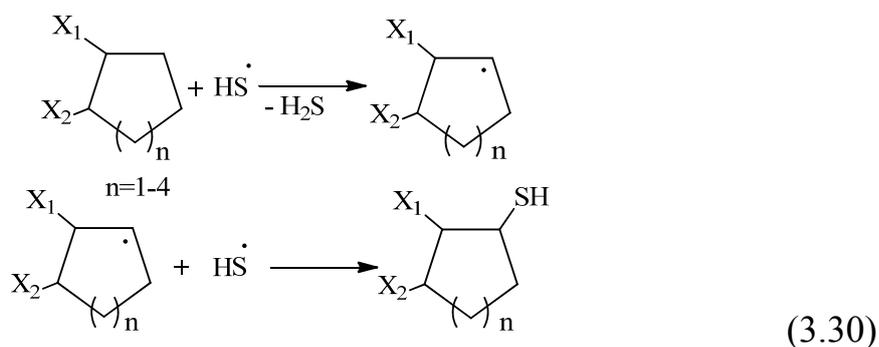


Рис. 3.7. ЦВА окисления: 1 – $n-Bu_4NClO_4$ ($C = 0,015$ моль/л);
2 – продуктов реакции H_2S и ди(*n*-бутил)дисульфида с циклогептаном
($\tau = 3$ ч, CH_2Cl_2 , Pt-анод, Ag/AgCl, $v = 0,2$ В·с $^{-1}$)

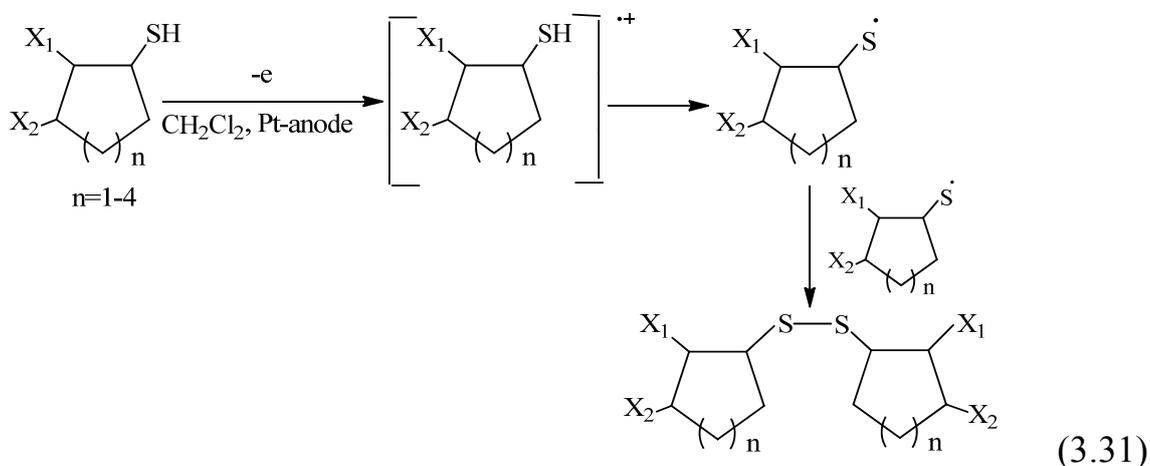
Электрохимические превращения, протекающие через ряд последовательно-параллельных стадий, аналогичны для всех изученных соединений **I-VII** и описываются следующим образом (схема 3.29 на примере $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$).



Генерируемый тиольный радикал атакует алицикл, что ведет к получению циклоалкантиолов как первичных продуктов реакции (схема 3.30).



Полученные продукты тиолирования циклоалканов $\text{C}_5\text{-C}_8$ при потенциале электролиза способны к электрохимическому одноэлектронному окислению до дисульфидов симметричного строения (схема 3.31).



Выход продуктов реакции H_2S , ди(*трет*-бутил)дисульфида с циклоалканами $\text{C}_5\text{-C}_8$
($t = 25^\circ\text{C}$, CH_2Cl_2 , $\tau = 180$ мин, $E_{\text{эл}} = 1,9$ В)

Соединения	Выход полученных соединений η , %				
	$\text{R}'\text{S}_2\text{R}''$	$\text{R}'_2\text{S}_2$	$\text{R}'\text{SH}$	$\text{R}'\text{SR}''$	Σ
I	12,9	4,7	9,4	14,0	41,0
II	11,2	8,8	16,2	17,9	54,1
III	11,7	5,3	20,6	10,7	48,3
IV	14,9	5,6	14,5	25,8	60,8
V	6,1	5,8	8,9	7,7	28,5
VI	11,1	6,6	7,5	10,1	30,8
VII	2,5	6,6	9,9	5,3	24,3

Примечание: Σ – суммарный выход сераорганических продуктов реакции, определенный по данным ЦВА в расчете на ди(*трет*-бутил)дисульфид.

Из табл. 3.11 следует, что размер алицикла влияет на активность субстрата и общий выход продуктов реакции. Наибольший суммарный выход серосодержащих соединений достигался в реакции H_2S и $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$ с этилциклогексаном, что объясняется протеканием параллельных реакций радикального замещения по алициклу и в заместителе. В ряду незамещенных циклоалканов по сравнению с их алкилпроизводными выход циклоклантиолов оказался ниже, при соизмеримом суммарном выходе серосодержащих продуктов реакции. В реакции тиолирования также активно участвовали незамещенные циклогексан и его монопроизводные. Достаточно высокий общий выход серосодержащих соединений в случае циклогексана был соизмеримым с данной величиной для метилциклогексана. В случае диметилпроизводного циклогексана наблюдалось заметное снижение выхода продуктов реакции, что определяется стерическим фактором, определяющим реакцию способность субстрата при его атаке тиильным радикалом. Во всех рассмотренных взаимодействиях выход асимметричных сульфидов преобладал над концентрацией дисульфидов аналогичного строения. При этом выход дисульфидов симметричного строения для всех изученных соединений оказался ниже, чем содержание $\text{R}'\text{SR}''$ и $\text{R}'\text{S}_2\text{R}''$. Для циклооктана наблюдался низкий выход продуктов димеризации циклоалкилтиильных радикалов и их рекомбинации с *трет*-бутильными радикалами. Следовательно, размер и степень насыщения алицикла влияют на выход полученных серосодержащих соединений.

Результаты электрохимического эксперимента согласуются с данными квантово-химических расчетов. Так, суммарный выход продуктов реакции (табл. 3.11) оказался выше для C_5H_{10} (41,0 %) по сравнению с C_7H_{14} (30,8 %)

при одинаковом значении конверсии $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$ ($\approx 79,0\%$), что подтверждается разницей значений теплового эффекта реакций (ΔH) тиильного радикала с соответствующими циклоалканами (5,7 кДж/моль) в пользу гомолога C_5 .

Степень превращения $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$ также варьируется примерно в аналогичных пределах – от 60 до 85 %. Селективность реакции ди(*трет*-бутил)дисульфида с незамещенными циклоалканами $\text{C}_5\text{-C}_8$ в присутствии H_2S по двум направлениям – образование асимметричного сульфида и дисульфида, также зависит от строения субстрата (рис. 3.8).

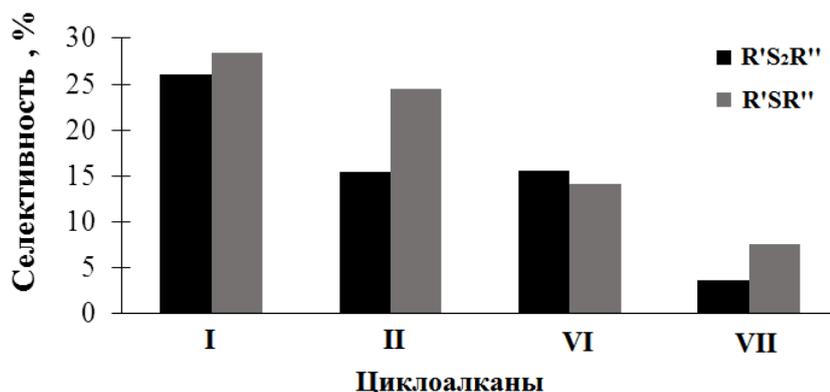


Рис. 3.8. Зависимость селективности реакций образования асимметричных моно- и дисульфидов при взаимодействии H_2S и ди(*трет*-бутил)дисульфида с циклоалканами $\text{C}_5\text{-C}_8$ от размера алицикла

Как следует из диаграммы, с увеличением размера алицикла снижается вероятность образования моно- и дисульфидов асимметричного строения. Незамещенные циклоалканы по реакционной способности в рассматриваемых трехкомпонентных превращениях можно расположить в следующий ряд: $\text{C}_6\text{H}_{12} > \text{C}_5\text{H}_{10} > \text{C}_7\text{H}_{14} > \text{C}_8\text{H}_{16}$.

На примере реакции 1,2-диметилциклогексана с H_2S в присутствии ди(*n*-бутил)дисульфида изучена зависимость выхода и соотношения серосодержащих продуктов реакции от продолжительности электролиза (табл. 3.12).

Таблица 3.12

Зависимость выхода продуктов реакции 1,2-диметилциклогексана с H_2S , $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$ от времени ($t = 25\text{ }^\circ\text{C}$, CH_2Cl_2 , $E_{\text{эл}} = 1,9\text{ В}$)

τ , мин	Выход полученных соединений η , %				
	R'S ₂ R''	R' ₂ S ₂	R'SH	R'SR''	Σ
60	2,1	2,5	5,2	3,1	12,9
120	5,5	4,0	8,3	4,8	22,7
180	7,8	4,6	10,0	5,4	27,8

Примечание: Σ – суммарный выход сераорганических продуктов реакции.

Из табл. 3.12 видно, что в течение 180 минут суммарный выход продуктов реакции увеличивался. Наибольший выход характерен для стадии образования циклоалкантиола, являющегося промежуточным продуктом реакции. Заметное накопление R'SH в ходе электролиза свидетельствует о высокой скорости стадии тиолирования субстрата. Соотношения R'SH:R'₂S₂ (≈ 1,0:0,5) и R'SH:R'SR'' (≈ 1,0:0,6) оставались во времени постоянными, что объясняется участием циклоалкильного радикала в обоих направлениях превращений циклоалкантиолов. В присутствии (n-C₄H₉)₂S₂ доминировала реакция диспропорционирования с участием циклоалкилтильных радикалов в отличие от димеризации последних. Для рассмотренной трехкомпонентной реакции увеличение продолжительности электросинтеза повышало выход асимметричных моно- и дисульфидов.

В ходе электролиза смеси (H₂S+1,2-диметилциклогексан) в присутствии (n-C₄H₉)₂S₂ соотношение продуктов реакции составляло – R'S₂R'' : R'₂S₂ : R'SH : R'SR'' ≈ 0,8:0,5:1:0,6. При использовании (t-C₄H₉)₂S₂ баланс изменялся (0,7:0,7:1:0,9) по сравнению с применением (n-C₄H₉)₂S₂ в пользу образования асимметричного сульфида, что, вероятно, связано с более высокой стабильностью *трет*-бутильного радикала. В случае (n-C₄H₉)₂S₂ соотношение R'S₂R'' и R'₂S₂ было смещено в пользу асимметричного дисульфида, а в реакции с участием (t-C₄H₉)₂S₂ выход двух соединений оказался соизмеримым. Экспериментальные данные для соединения V и двух изомерных дисульфидов (табл. 3.11, 3.12) указывают на равноценный суммарный выход продуктов реакции, при этом наблюдалось различное соотношение компонентов смеси. В присутствии (t-C₄H₉)₂S₂ селективность по каждому направлению с увеличением продолжительности реакции (от 1,5 до 2 часов) повышалась следующим образом: R'S₂R'' – в 1,3, R'₂S₂ – 2,3, R'SH – 1,2 и R'SR'' – 1,6 раза. Таким образом, наибольшей селективностью отличаются два пути реакции – образование симметричного дисульфида и асимметричного сульфида. Этот факт объясняется тем, что оба соединения формируются за счет стадий димеризации или рекомбинации радикалов, достаточно выгодных с позиций энергетических затрат. Следует отметить, что степень превращения изомерных ди(*трет*-бутил)дисульфидов отличалась для реакций H₂S с соединениями I-VII, что согласуется со значениями выхода полученных R'S₂R'' и R'SR''.

При возрастании продолжительности электролиза смеси (циклоалкан + H₂S + (t-C₄H₉)₂S₂ ((n-C₄H₉)₂S₂)) образуются неорганические полисульфаны H₂S_n (0,3–1,2 В) с различным содержанием атомов серы (n = 2–5) и элементная сера как побочные продукты исследуемых превращений.

Среди полученных серосодержащих продуктов трехкомпонентных реакций с точки зрения применения в качестве компонентов лекарственных препаратов наибольший интерес вызывают асимметричные моно- и дисульфиды. В связи с этим, для данных соединений с помощью компьютерной программы PASS была произведена оценка их потенциальной биологической активности. Оказалось, что R'SR'' и R'S₂R'' способны проявлять противоопухолевую активность, их возможно использовать в качестве мукоембранных протекторов, ингибиторов широкого ряда ферментов: супероксиддисмутазы, тиоредоксина, ацилкарнитин-гидролазы, гастрин, сахарфосфатазы и ацетил-эстеразы.

Таким образом, электрохимическая окислительная активация H₂S позволила провести трехкомпонентные реакции с ди(*n*-бутил)дисульфидом (ди(*трет*-бутил)дисульфидом) и циклоалканами C₅-C₈ в мягких условиях (атмосферное давление и комнатная температура). Генерирование реакционноспособного интермедиата – тиольного радикала в ходе электрохимического окисления сероводорода оказалось идеальным инструментом для процесса одностадийного тиолирования циклоалканов C₅-C₈. В результате изученных электрохимических реакций получены циклоалкантиолы, дибутилциклоалкилсульфиды и соответствующие дисульфиды, а также дициклоалкилдисульфиды. Суммарный выход органических производных серы для циклоалканов различного строения варьируется ≈ от 24 до 60 %. В качестве наиболее перспективных соединений из ряда циклоалканов C₅-C₈ для целенаправленного синтеза асимметричных моно- и дисульфидов рекомендованы циклогексан и этилциклогексан. Эффективность разработанного метода электросинтеза определяется строением дибутилдисульфида, размером и степенью насыщения алицикла, а также продолжительностью реакции. Основными преимуществами предложенного подхода являются его доступность и экологическая безопасность, что обеспечивается исключением использования химических инициаторов реакции (путем замены их на анодную активацию H₂S) и снижением энергозатрат по сравнению с имеющимися синтетическими способами, реализуемыми при повышенной температуре.

3.5. Редокс-свойства и реакционная способность органических трисульфидов в реакциях с алкенами

В настоящее время значительное внимание уделяется синтезу и свойствам биологически активных полисульфидов [98–101]. Особый интерес вызывают органические трисульфиды, проявляющие противоопухолевую

активность [102], антиоксидантное действие на живые организмы [103], а также являющиеся источниками эндогенного сероводорода [104]. Биологическая активность сераорганических соединений, содержащих полисульфидные фрагменты, обусловлена наличием нескольких редокс-состояний атомов серы, что делает привлекательным использование электрохимических методов при изучении свойств подобного рода соединений [105].

Электрохимические подходы к формированию новых C-C, C-S, C-N, C-O связей в последние несколько лет являются особо востребованными [106]. Электросинтез соединений серы относится к одному из активно развивающихся направлений органической химии [107, 108]. Наиболее изученными являются редокс-превращения ди- и моносулфидов [109, 110]. Исследовано влияние заместителей на величину потенциалов окисления и условий проведения электрохимических реакций для тиоэфиров различного строения [111, 112]. Электроокисление симметричных дисулфидов в смеси с тиолом или другим дисулфидом приводит к образованию несимметричного дисулфида [113]. В условиях электрохимической активации $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ происходит тиолирование антрацена и фенантрена [114]. Анодная активация арилдисульфидов способствует генерированию катионов $\text{ArS}(\text{ArSSAr})^+$, где Ar – агу], участвующих в реакциях с алкенами, что ведет к получению продуктов присоединения [115]. Реакция электрохимического кросс-сочетания арил- и алкантиолов приводит к образованию несимметричных дисулфидов [59]. Во многих случаях состав продуктов электрохимического окисления дисулфидов зависит от природы заместителей, растворителя и условий синтеза [109].

Существует несколько основных подходов к получению трисульфидов:

- 1) взаимодействие тиолов с дихлоридом серы [116–118];
- 2) реакции галогеналканов с тио-производным 1,3,4-оксодиазола [119];
- 3) использование фосфорорганических тиопроизводных при взаимодействии с нуклеофильными агентами [62, 120].

Электрохимические превращения ди- и моносулфидов являются хорошо изученной областью [109], в то же время редокс-свойствам и реакционной способности трисульфидов уделено значительно меньше внимания. Актуальность применения электрохимической активации трисульфидов, рассматриваемых в настоящей работе, связана с возможностью генерирования короткоживущих интермедиатов, участвующих в различных реакциях. Подобного рода частицы могут потенциально формироваться в биологических системах в результате редокс-превращений полисульфидов. На основании полученных данных можно предложить механизм фрагментации интермедиатов и оценить дальнейшие пути их взаимодействия с различными субстратами. Данный подход позволяет обеспечить формирование C-S связи,

а также прямое введение S-S-фрагмента в молекулу углеводорода путем экологически чистой электрохимической активации R_2S_3 без использования металлсодержащих катализаторов при комнатной температуре. Процесс анодной активации трисульфидов в реакциях с алкенами изучен мало, хотя представляет практическую значимость для синтеза ценных сераорганических соединений.

Исследованы редокс-превращения серии органических трисульфидов, содержащих ароматические, ациклические и алифатические углеводородные группы: $(C_6H_5)_2S_3$ (1), $(C_6H_{11})_2S_3$ (2), $(C_4H_9)_2S_3$ (3) и $(CH_3)_3S_3(C_3H_7)$ (4). Вольт-амперограммы окисления трисульфидов 1-4 имеют одинаковую морфологию (рис. 3.9).

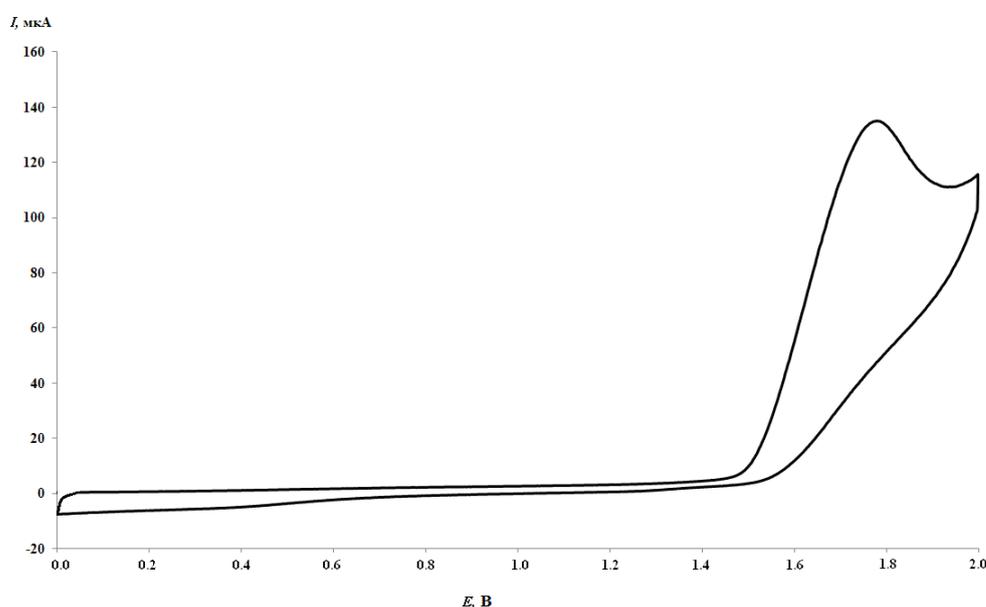


Рис. 3.9. ЦВА-кривая окисления $(C_6H_5)_2S_3$
(CH_3CN , 0,15 М $n-Bu_4NClO_4$, $C = 2,5$ ммоль·л⁻¹, $v = 0,2$ В·с⁻¹, Pt-анод, Ag/AgCl/KCl)

Электроокисление трисульфидов представляет собой необратимый процесс в диапазоне скорости развертки потенциала до $1,0$ В·с⁻¹. Ток пика $I_{па}$ соответствует переносу двух электронов в расчете на молекулу относительно стандарта – ферроцена и пропорционально возрастает с увеличением концентрации вещества в интервале $2,5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$ М. Анодный пик имеет диффузионную природу, что определяется линейной зависимостью величины тока пика $I_{па}$ от $v^{1/2}$. Методом ЦВА определены значения потенциалов окисления исследуемых соединений, которые на платиновом аноде фиксируются в диапазоне от 1,68 до 1,80 В, а на СУ-аноде – от 1,57 до 1,75 В (табл. 3.13). Независимо от природы рабочего электрода $(C_6H_{11})_2S_3$ окисляется при по-

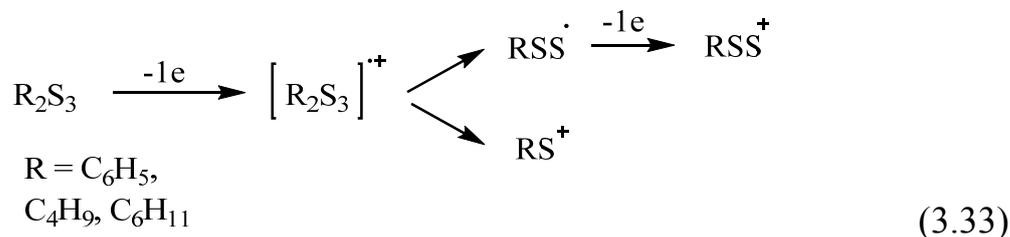
тенциале, смещенном в катодную область по сравнению с $(C_6H_5)_2S_3$ и $(C_4H_9)_2S_3$. Таким образом, не наблюдается корреляция между значениями $E_{па}$ и природой углеводородных групп в исследуемых трисульфидов.

Таблица 3.13

Редокс-потенциалы три- и дисульфидов по данным метода ЦВА
(Pt- и СУ-электроды, CH_3CN , 0,15 М $n-Bu_4NClO_4$,
 $C = 3$ ммоль·л⁻¹, $v = 0,2$ В·с⁻¹, Аг, отн. Ag/AgCl/KCl (нас.))

№	Соединение	Pt-электрод		СУ-электрод			
		$E_{па}$, В	$I_{па}$, мкА	$E_{па}$, В	$I_{па}$, мкА	$E_{пк}$, В	$I_{пк}$, мкА
1	$(C_6H_5)_2S_3$	1,77	165	1,64	176	-1,62	-83
2	$(C_6H_{11})_2S_3$	1,68	160	1,55	153	-1,96	-71
3	$(C_4H_9)_2S_3$	1,80	178	1,75	180	-1,96	-85
4	$(CH_3)_3S_3(C_3H_7)$	1,77	253	1,57	191	-1,94	-90
5	$(C_6H_5)_2S_2$	1,67	200	1,64	175	-1,62	-82
6	$(C_6H_{11})_2S_2$	1,53	193	1,50	170	-1,66	-73
7	$(C_4H_9)_2S_2$	1,47	217	1,41	198	-1,65	-93

Известно, что механизм электроокисления дисульфидов симметричного строения предполагает первоначальное образование катион-радикала с последующей его димеризацией в димерный дикатион [121]. Для электроокисления трисульфидов 1-3 можно предположить механизм ЕСЕ, учитывающий генерирование неустойчивого катион-радикала на первой стадии, диссоциация которого способствует образованию соответствующих катиона и радикала. Последующее окисление радикала до катиона приводит суммарному двухэлектронному процессу окисления (схема 3.33).



Подобное поведение R_2S_3 в условиях анодной активации позволяет рассматривать симметричные трисульфиды 1-3 в качестве источника двух видов электрофильных частиц (RS^+ и RSS^+). Электроокисление несимметричного трисульфида 4 в аналогичных, условиях приводит к смеси электрофильных частиц (CH_3S^+ , $C_3H_7S_2^+$, $CH_3S_2^+$, $C_3H_7S^+$). На вольтамперограммах окисления продуктов микроэлектролиза трисульфидов ($E = 1,85$ В, $\tau = 2$ ч)

фиксируются пики, характерные для ди- и тетрасульфидов: R_2S_2 (1,45–1,67 В) и R_2S_4 (1,96–2,05 В). Подобные превращения трисульфидов наблюдали ранее в процессе их электросинтеза [44].

Как ранее отмечалось, метод ЦВА эффективен для разделения и идентификации ди-, три- и тетрасульфидов [41]. Сравнительный анализ значений потенциалов пиков окисления исследуемых трисульфидов и ряда соответствующих дисульфидов показал, что потенциалы пиков окисления трисульфидов 1-3 смещены в анодную область по сравнению с дисульфидами 5-7 (табл. 3.13). Разность потенциалов $\Delta E_{\text{па}}$ пиков окисления R_2S_3 и R_2S_2 для $(C_4H_9)_2S_2$ составила 0,35 В, $(C_6H_5)_2S_2$ – 0,10 В, $(C_6H_{11})_2S_2$ – 0,15 В, что согласуется с полученными ранее данными.

Известны примеры электрохимического восстановления серы, тиолов и дисульфидов [26], однако данных по катодной активации R_2S_3 недостаточно. Для трисульфидов 1-4 в катодной области на Pt-электроде не обнаружена какая-либо электрохимическая активность. Замена платинового электрода на стеклоуглеродный позволила зафиксировать на ЦВА-кривых выраженные пики восстановления для всех исследуемых соединений. Подобное поведение R_2S_3 , возможно, связано с меньшей адсорбцией сераорганических соединений на поверхности СУ-электрода по сравнению с Pt-катодом. Электровосстановление трисульфидов представляет собой необратимый одно-электронный процесс. Величины потенциалов восстановления $E_{\text{пк}}$ для $(C_6H_{11})_2S_3$ и $(C_4H_9)_2S_3$ равны и составляют –1,96 В, для $(CH_3)S_3(C_3H_7)$ значение $E_{\text{пк}} = -1,94$ В. Для $(C_6H_5)_2S_3$ потенциал восстановления смещен на 0,34 В в область положительных значений, что связано с электроноакцепторным характером фенильных групп (табл. 3.13, рис. 3.10).

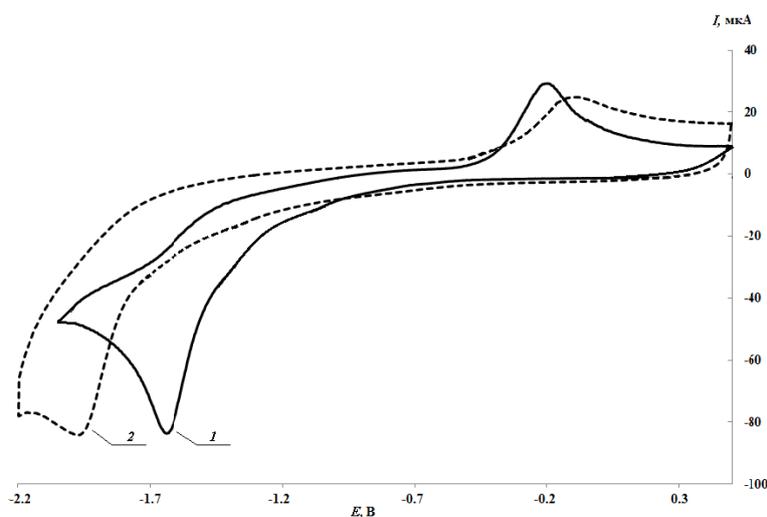
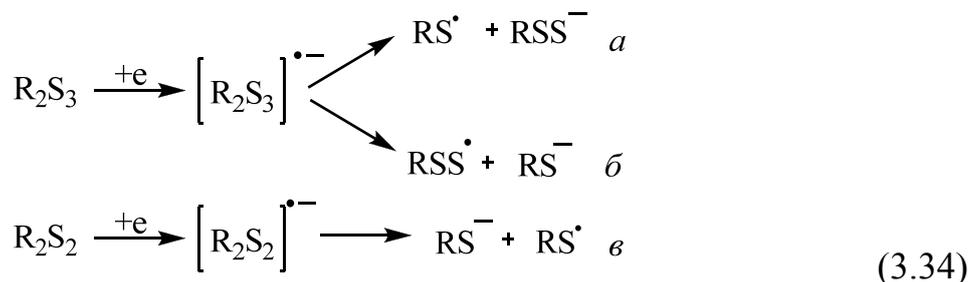


Рис. 3.10. ЦВА-кривая восстановления трисульфидов: 1 – $(C_6H_5)_2S_3$; 2 – $(C_4H_9)_2S_3$ (CH_3CN , 0,15 М $n-Bu_4NClO_4$, $C = 3$ ммоль·л $^{-1}$, $v = 0,2$ В·с $^{-1}$, СУ-анод, Ag/AgCl/KCl)

Одноэлектронное восстановление трисульфидов приводит к образованию нестабильного анион-радикала, способного фрагментироваться по двум возможным направлениям, ведущим к генерированию: а) RS-радикала и RSS-аниона; б) пертильного радикала (RS_2^\bullet) и RS-аниона (схема 3.34а, б).



На обратной ветви ЦВА-кривой восстановления трисульфидов 1-4 фиксируется пик окисления $E'_{\text{па}}$ в диапазоне значений $-0,22 \dots -0,11$ В, отвечающий продукту распада анион-радикала. Помимо генерирования на катоде сероцентрированных анионов одновременно происходит процесс образования радикальных частиц (RS^\bullet или RS_2^\bullet), способных к димеризации до R_2S_2 и R_2S_4 .

Электрохимические потенциалы восстановления дисульфидов 5-7 смещены в область положительных значений относительно потенциалов восстановления трисульфидов 2-4 и находятся в диапазоне $-1,66 \dots -1,62$ В (табл. 3.13). В отличие от установленной для процесса окисления зависимости величины потенциала от числа атомов серы в R_2S_n ($n = 2,3$), при электрохимическом восстановлении данных молекул наблюдается обратная зависимость. При переходе от ди- к трисульфидам происходит смещение значения $E_{\text{пк}}$ в катодную область.

Электрохимическое восстановление $(C_6H_5)_2S_2$ приводит к фиксации на обратной ветви ЦВА-кривой пика окисления генерированного C_6H_5S -аниона при $E_{\text{па}} = -0,09$ В (схема 3.33в). Аналогичный пик при $E_{\text{па}} = -0,1$ В наблюдается в модельной реакции тиофенола с *n*-Bu₄NOH (1 экв.), что подтверждает образование тиофенолят-аниона. Различие значений потенциалов окисления анионов, образующихся в ходе восстановления R_2S_2 и R_2S_3 , позволяет сделать вывод, что анион-радикал $[R_2S_3]^{\bullet-}$ расщепляется преимущественно с образованием RSS-аниона (схема 3.33а). Квантово-химические расчеты тепловых эффектов реакций фрагментации анион-радикала трисульфида, проведенные на примере $(C_6H_5)_2S_3$, также подтверждают распад по направлению 2а с формированием соответствующего аниона ($\Delta H = -9,42$ кДж/моль). Фрагментация по направлению 2б менее термодинамически благоприятна ($\Delta H = 17,36$ кДж/моль).

Электрохимическое восстановление R_2S_3 в присутствии уксусной кислоты ($C = 0,01$ М), используемой в качестве донора протона, приводит к исчезновению пиков реокисления RSS-анионов. При этом фиксируется новый анодный пик в диапазоне потенциалов от 0,26 до 0,32 В (рис. 3.11).

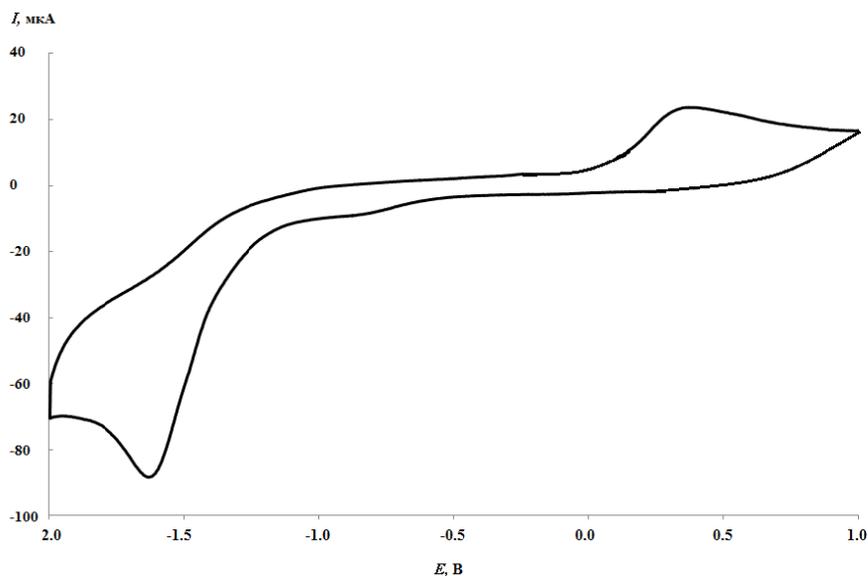
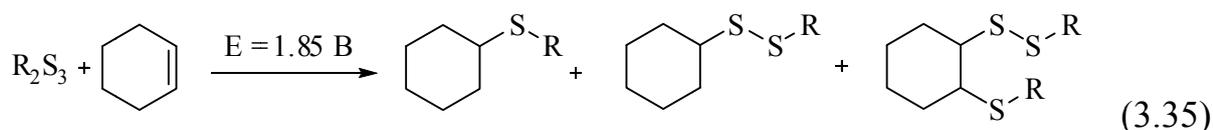


Рис. 3.11. ЦВА-кривая восстановления $(C_6H_5)_2S_3$ в присутствии CH_3COOH (CH_3CN , $0,15 M n-Bu_4NClO_4$, $C = 3 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$, $v = 0,2 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, СУ-анод, $Ag/AgCl/KCl$)

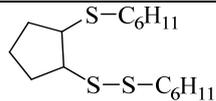
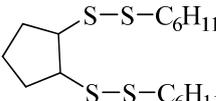
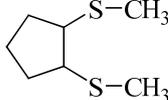
Полученные значения потенциалов пиков смещены в катодную область по сравнению с данными для неорганических полисульфидов ($0,4-1,5 \text{ В}$) [45]. Фиксируемые пики продуктов взаимодействия предположительно соответствуют образованию органических гидродисульфидов $RSSH$, биологическая ценность которых заключается в выполнении роли прекурсоров эндогенного сероводорода в живых организмах [48].

Изучена реакционная способность электрогенерированных электрофильных частиц, образующихся при окислительной активации R_2S_3 , в реакциях с алкенами. В результате проведения микроэлектролиза трисульфидов в присутствии избытка алкена получена смесь моно- и дисульфидов различного строения (схема 3.35).



Известна реакция присоединения серосодержащих электрофильных частиц, образующихся при электроокислении диарилсульфида, к молекуле циклогексена, что позволяет получать наряду с моносульфидами, 1,2-бисарил-тиопроизводные [121]. На ЦВА-кривой окисления продуктов микроэлектролиза трисульфидов с алкенами зарегистрированы пики окисления в диапазоне потенциалов от $1,45$ до $1,90 \text{ В}$, отвечающие окислению смеси несимметричных ди- и моносульфидов. В результате проведения препаративного электролиза исследуемых трисульфидов ($1,85 \text{ В}$) с алкенами получен ряд серосодержащих продуктов (табл. 3.14).

Выходы и состав продуктов электролизов в условиях анодной активации R_2S_3 в присутствии алкенов (CH_2Cl_2 , 0,15 М $n-Bu_4NClO_4$, Pt-анод, $E = 1,85$ В, Ag/AgCl)

Трисульфид	Алкен	Выход продуктов реакции, %	
$(C_6H_5)_2S_3$	C_6H_{10}	$C_6H_{11}SSC_6H_5$	6,6
	C_5H_8	$C_5H_9SSC_6H_5$	7,8
$(C_6H_{11})_2S_3$	C_5H_8	$(C_6H_{11})_2S_2$	67,6
		$C_6H_{11}SC_5H_9$	12,4
		$C_6H_{11}SSC_5H_9$	4,5
			10,0
			3,0
	C_7H_{14}	Продукт полимеризации	78,8
		$C_6H_{11}SC_7H_{15}$	10,2
		$(C_6H_{11})_2S_2$	8,0
$(CH_3)_2S_3(C_3H_7)$	C_5H_8	$(C_3H_7)_2S_2$	7,8
		$CH_3SSC_3H_7$	3,8
		$C_5H_9SSCH_3$	9,9
		$C_5H_9SSC_3H_7$	10,6
			7,5
	C_7H_{14}	$(C_3H_7)_2S_2$	23,5
		$CH_3SSC_3H_7$	19,2
		$CH_3SC_7H_{15}$	5,1
		$C_3H_7SSC_7H_{15}$	3,3

Электролиз $(C_6H_5)_2S_3$ в присутствии избытка циклогексена (циклопентена) приводит к несимметричным дисульфидам: $C_6H_{11}SSC_6H_5$ и $C_5H_9SSC_6H_5$ с выходом 6,6 и 7,8 % соответственно. Невысокий выход продуктов присоединения по кратной связи обусловлен адсорбцией на поверхности рабочего электрода продуктов полимеризации. Окислительная активация смеси $(C_6H_{11})_2S_3$ с циклопентеном в аналогичных условиях способствует накоплению продуктов присоединения $C_6H_{11}S^+$ и $C_6H_{11}S_2^+$ к циклопентену. Выход несимметричного сульфида $C_6H_{11}SC_5H_9$ составил 12,4 %, содержание дисульфида $C_6H_{11}SSC_5H_9$ не превышает 4,5 %. Продукты присоединения двух видов сероцентрированных катионов по циклопентеновому кольцу представлены следующими соединениями: 1-циклогексил-2-(2-(циклогексилтио))

циклопентил)дисульфаном (3 %) и 1,2-бис(циклогексил-дисульфанил) циклопентаном (10 %). Однако наибольший выход наблюдается для $(C_6H_{11})_2S_2$ (67,6 %), что обусловлено превращением R_2S_3 в R_2S_2 в условиях электролиза.

Образование $C_6H_{11}SC_7H_{15}$ (10,2 %) происходит при анодной активации $(C_6H_{11})_2S_3$ в присутствии гептена-1 в результате электрофильного присоединения катиона $C_6H_{11}S^+$ к алкену. В то же время содержание $(C_6H_{11})_2S_2$ не превышает 7–8 %. Преобладающим продуктом электросинтеза является малорастворимый в CH_2Cl_2 серосодержащий продукт олигомеризации алкена (78,8 %), инициируемой катионом $C_6H_{11}SS^+$. Содержание серы в молекуле олигомера по данным рентгено-флуоресцентного анализа составляет 9,5 %, что соответствует формуле $(C_6H_{11}S_2)_2(C_7H_{14})_n$ ($n = 11$).

Следует отметить, что электролиз метилпропилтрисульфида в смеси с гептеном-1 не приводит к образованию полимерных продуктов. Основным направлением реакции является процесс превращения несимметричного $(CH_3)S_3(C_3H_7)$ в дисульфиды: $(C_3H_7)_2S_2$ (23,5 %) и $CH_3SSC_3H_7$ (19,2 %). Зафиксированы также продукты присоединения катионов CH_3S^+ и $C_3H_7SS^+$ к гептену-1: метилгептилсульфид (5,1 %), пропилгептилдисульфид (3,3 %). Электролиз $(CH_3)S_3(C_3H_7)$ в присутствии избытка циклопентена способствует образованию смеси несимметричных дисульфидов: метилциклопентилдисульфида (9,9 %), пропилциклопентилдисульфида (10,6 %) и 1,2-бис(метилтио)циклопентана (7,5 %). В данной реакции выход дисульфидов составил 7,8 % ($CH_3SSC_3H_7$) и 4,8 % ($(C_3H_7)_2S_2$). Возможность восстановления RS^+ до RS^{\cdot} на противоэлектроде в процессе препаративного электролиза в ячейке с неразделенными катодно-анодным пространством обуславливает возможность образования соответствующих дисульфидов.

Таким образом, электрохимическое окисление органических трисульфидов ($(C_6H_5)_2S_3$, $(C_6H_{11})_2S_3$, $(C_4H_9)_2S_3$, $(CH_3)S_3(C_3H_7)$) протекает необратимо по механизму ECE и приводит к генерированию катионов RS^+ и RSS^+ . Электрохимическое восстановление R_2S_3 является одноэлектронным процессом, в результате которого преимущественно генерируются RS -радикал и RSS -анион, который в присутствии уксусной кислоты образует органические гидродисульфиды $RSSH$. Наличие в реакционной среде алкенов способствует протеканию реакции электрофильного присоединения с получением несимметричных моносulfидов, а также обеспечивает прямое введение дисульфидного мостика в молекулу углеводорода без участия металлсодержащих катализаторов при комнатной температуре.

Список литературы

1. Steudel R. // *Chem. Rev.*, 2002, 102, 11, 3905.
2. Bisen P. S., Emerald M. // *Curr. Nutr. Food. Sci.*, 2016, 12, 190.
3. Vrudhula V. M., Mac Master J. F., Zhengong L., Kerr D. E., Senter P. D. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2002, 12, 359.
4. Mu Y., Nodwell M., Pace J. L., Shaw J. P., Judice J. K. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2004, 14, 735.
5. Jurkowska H., Wrobel M. // *Amino Acids*, 2008, 34, 231.
6. Filomeni G., Aquilano K., Rotilio G., Ciriolo M. R. // *Cancer Res.*, 2003, 63, 5940.
7. Jacob C., Anwar A. // *Physiol. Plant.*, 2008, 133, 469.
8. Lee B. C., Park B. H., Kim S. Y., Lee Y. J. // *J. Cell. Biochem.*, 2011, 112, 118.
9. Zhao Y., Wang H., Xian M. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 15.
10. Pluth M. D., Bailey T. S., Hammers M. D., Hartle M. D., Henthorn H. A., Steiger A. K. // *Synlett.*, 2015, 26, 2633.
11. Hartle M. D., Pluth M. D. // *Chem. Soc. Rev.*, 2016, 45, 6108.
12. Li L., Rose P., Moore P. K. // *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, 2011, 51, 169.
13. Gangjee A., Zeng Y., Talreja T., McGuire J. J., Kisliuk R. L., Queener S. F. // *J. Med. Chem.*, 2007, 50, 3046.
14. Ley S. V., Thomas A. W. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, 5400.
15. Beletskaya I. P., Ananikov V. P. // *Chem Rev.*, 2011, 111, 1596.
16. Zou L. H., Reball J., Mottweiler J., Bolm C. // *Chem. Commun.*, 2012, 48, 11307.
17. Tang R. Y., Xie Y. X., Xie Y. L., Xiang J. N., Li J. H. // *Chem. Commun.*, 2011, 47, 12867.
18. Zhao J., Fang H., Han J., Pan Y., Li G. // *Adv. Synth. Catal.*, 2014, 356, 2719.
19. Groom M., Block E. Patent US № 8101802, 2012.
20. Gundermann K.-D., Humke K. In *Methoden der Organischen Chemie* // Klamann D., Stuttgart Ed.: Thieme. 1985, 11 (Teilband 1), P. 148.
21. Sinha P., Roy S. Patent US № 6555712, 2003.
22. Zhang D. D. // *Antioxid. Redox Signal.*, 2010, 13, 1623.
23. Берберова Н. Т., Шинкарь Е. В., Смолянинов И. В., Абдулаева В. Ф. // *Журн. общ. химии*, 2015, 85, 697.
24. Берберова Н. Т., Шинкарь Е. В., Смолянинов И. В., Пашенко К. П. // *Доклад АН*, 2015, 465, 683.
25. Шинкарь Е. В., Швецова А. В., Сидики Д. Б., Берберова Н. Т. // *Электрохимия*, 2015, 51, 1182.
26. Le Guillanton G. // *Sulfur Reports*, 1992, 12, 405.
27. Паперная Л. К., Панова Г. М., Дерягина Э. Н., Воронков М. Г. // *Журн. орг. химии*, 1993, Т. 29, Вып. 11, С. 2238.
28. Дерягина Э. Н., Паперная Л. К., Воронков М. Г. // *Журн. орг. химии*, 1995, Т. 31, Вып. 4, С. 627.
29. Дерягина Э. Н., Паперная Л. К. // *Журн. орг. химии*, 1997, Т. 33, Вып. 8, С. 1189.
30. Байзера М. М., Лунда Х. *Органическая электрохимия*. М.: Химия, 1988, 1023 с. [Baizer M. M., Lund H. // *Organicelectrochemistry*. New York; MarcelDekker, 1983].
31. Paris J. // *Electrochimica Acta*, 1981, 26, 1823.

32. Levallain E., Gaillard F., Leghie P., Demortier A., Lelievre J. P. // *J. Electroanal. Chem.*, 1997, 420, 167.
33. Han D-H., Kim B-S., Choi S-J., Jung Y., Kwak J., Park S-M. // *J. Electroanal. Soc.*, 2004, 151, 283.
34. Летичевская Н. Н., Шинкарь Е. В., Берберова Н. Т., Охлобыстин О. Ю. // *Журн. общ. химии*, 1996, 66, 1785.
35. Берберова Н. Т., Шинкарь Е. В., Фоменко А. И., Осипова В. П., Маняшин А. О., Зиньков Ф. Е. // *Изв. вузов. Сер.: Химия и хим. технология*, 2003, 46, 74.
36. Берберова Н. Т., Шинкарь Е. В., Смолянинов И. В., Васильева Е. А., Кабылова Р. Х. Патент РФ № 2516480, 2014.
37. Bosser G., Paris J. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1992, 2057.
38. Robert J., Anouti M., Paris J. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans., 2*, 1997, 473.
39. Ahriks A., Robert M. A., Paris J. // *Acta Chemica Scandinavica*, 1999, 53, 513.
40. Ниязимбетов М. Е., Лисих Л. И., Конюшкин Л. Д., Литвинов В. П., Петросян В. А. // *Изв. Акад. наук. Сер. Химия*, 1992, 41, 2539.
41. Le Guillanton G., Do Q. T., Elothmani D. // *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143, 223.
42. Берберова Н. Т., Шинкарь Е. В., Смолянинов И. В., Швецова А. В., Седики А. Б., Кузьмин В. В. Патент РФ № 2614151, Б. И. 2017. № 9.
43. Francke R., Little R. D. // *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43, 2492.
44. Берберова Н. Т., Смолянинов И. В., Шинкарь Е. В., Кузьмин В. В., Швецова А. В., Седики А. Б. // *Изв. Акад. наук. Сер. Химия*, 2018, 67, 108.
45. Берберова Н. Т., Шинкарь Е. В. // *Изв. Акад. наук. Сер. Химия*, 2000, 49, 1182.
46. Robert J., Anouti M., Abarbri M., Paris J. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1997, 9, 1759.
47. Bianco C. L., Chavez T. A., Sosa V., Saund S. S., Nhu Nguyen N. Q., Tantillo D. J., Ichimura A. S., Toscano J. P., Fukuto J. M. // *Free Rad. Biol. Med.*, 2016, 101, 20.
48. Bailey T. S., Zakharov L. N., Pluth M. D. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 10573.
49. Gitkis A., Becker J. Y. // *J. Electroanal. Chem.*, 2006, 593, 29.
50. Kokorekin V. A., Yaubasarova R. R., Neverov S. V., Petrosyan V. A. // *Mendeleev Commun.*, 2016, 26, 413.
51. Gitkis A., Becker J. Y. // *Electrochimica Acta*, 2010, 55, 5854.
52. Kunugi A., Kuwamura K., Inoue M., Kawamura Y., Abe K. // *Electrochimica Acta*, 1996, 41, 1987.
53. Izumi I., Yasuzawa M., Kunugi A. // *Electrochemistry*, 2006, 74, 691.
54. Jiang Y. Y., Liang S., Zeng C-C., Hua L-M., Sun B-G. // *Green Chem.*, 2016, 18, 6311.
55. Liu K., Song C., Lei A. // *Org. Biomol. Chem.*, 2018, 16, 2375.
56. Chen C., Niu P., Shen Z., Li M. // *J Electrochem Soc.*, 2018, 165, G67.
57. Barata-Vallejo S., Ferreri C., Golding B. T., Chatgililoglu C. // *Org Lett.*, 2018, 20, 4290.
58. Lund H., Hammerich O. // *Organic Electrochemistry: Fourth edition Revised and Expanded*, Marcel Dekker Inc, (2001), New York, USA.
59. Huang P., Wang P., Tang S., Fu Z., Lei A. // *Angew Chem Int Ed Engl.*, 2018, 57, 8115.
60. Zhang J-R., Liao Y-Y., Deng J-C., Feng K-Y., Zhang M., Ning Y-Y., Lin Z-Y., Tang R-Y. // *Chem Commun.*, 2017, 53, 7784.
61. Bailey T. S., Pluth M. D. // *Free Radic Biol Med.*, 2015, 89, 662.
62. Kertmen A., Lach S., Rachon J., Witt D. // *Synthesis*, 2009, 1459.

63. Chauvin J-P. R., Grisser M., Pratt D. A. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139, 6484.
64. Berberova N. T., Smolyaninov I. V., Shinkar' E. V., Burmistrova D. A., Andzhigaeva V. V., Sultanova M. U. // *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2019, 14, 531.
65. Магдесиева Т. В., Бутин К. П. // *Успехи химии*, 2002, 71, 255.
66. Огибин Ю. Н., Элинсон М. Н., Никишин Г. И. // *Успехи химии*, 2009, 78, 99.
67. Бутин К. П., Белоглазкина Е. К., Зык Н. В. // *Успехи химии*, 2005, 74, 585.
68. Магдесиева Т. В. *Электрохимия органических соединений в начале XXI века / под ред. В. П. Гультия, А. Г. Кривенко, А. П. Томилова. М.: Компания «Спутник+», 2008, 147.*
69. Будникова Ю. Г. // *Успехи химии*, 2002, 71, 126.
70. Берберова Н. Т., Шинкарь Е. В., Смолянинов И. В., Охлобыстин А. О. *Вовлечение сероводорода, тиолов и полисульфанов в синтез органических соединений серы: монография. Ростов н/Д.: ЮНЦ РАН, 2009. 256 с.*
71. Охлобыстин А. О., Охлобыстина А. В., Шинкарь Е. В., Берберова Н. Т., Еременко И. Л. // *Докл. Акад. наук*, 2010, 435, 1.
72. Steckhan E. // *Top. Curr. Chem.*, 1987, 142, 1.
73. Steckhan E. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1986, 25, 683.
74. Смолянинов И. В., Охлобыстин А. О., Поддельский А. И., Берберова Н. Т., Еременко И. Л. // *Координацион. химия*, 2011, 36 (1), 14.
75. Охлобыстин А. О., Смолянинов И. В., Охлобыстина А. В., Берберова Н. Т., Колдаева Ю. Ю., Абдулаева В. Ф. // *Координацион. химия*, 2013, 39 (1), 36.
76. Берберова Н. Т., Шинкарь Е. В., Смолянинов И. В., Охлобыстина А. В. *Сероводород и алкантиолы в синтезе биологически активных органических производных серы: монография. Ростов н/Д.: Изд-во ЮНЦ РАН, 2016, 260 с.*
77. Feng M., Tang B., Liang S. // *Curr. Top. Med. Chem.*, 2016, 16(11), 1200.
78. Parcell S. // *Altern. Med. Rev.*, 2002, 7(1), 22.
79. Hayashida R., Kondo K., Morita S., Unno K., Shintani S., Shimizu Y., Calvert J. W., Shibata R., Murohara T. // *Circulation Journal*, 2017, 81 (6), 870.
80. Marwan Al-Nimer S. M. // *Egyptian Pharmaceutical Journal*, 2017, 16 (1), 1.
81. St-Gelais A., Legault J., Mshvildadze V., Pichette A. // *Journal Nat. Prod.*, 2015, 78 (8), 1904.
82. Gu X., Zhu Y. Z. // *Expert. Rev. Clin. Pharmacol.*, 2011, 4 (1), 123.
83. Cerella C., Dicato M., Jacob C., Diederich M. // *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry.*, 2011, 11(3), 267.
84. Pluth M. D., Bailey T. S., Hammers M. D., Hartle M. D., Henthorn H. A., Steiger A. K. // *Synlett*, 2015, 26 (19), 2633.
85. Hosgood S. A., Nicholson M. L. // *British Journal of Surgery*, 2010, 97 (2), 202.
86. Misak A., Grman M., Bacova Z. B., Rezuchova I., Hudecova S., Ondriasova E., Krizanova O., Brezova V., Chovanec M., Ondrias K. // *Nitric Oxide – Biology and Chemistry*, 2018, 76 (1), 136.
87. Kang J., Xu S., Radford M. N., Zhang W., Kelly S. S., Day J. J., Xian M. // *Angewandte-Chemie – International Edition*, 2018, 57 (20), 5893.
88. Kovácsa S., Novák S. // *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2011, 9, 711.
89. Singh G., Nakade P. G., Mishra P., Jha P., Sen S., Mondal U. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, 411, 78.

90. Yu B., Diao Z.-F., Liu A.-H., Han X., Li B., He L.-N., Liu X.-M. // *Current Organic Synthesis*, 2014, 11 (1), 156.
91. Guo S., He W., Xiang J., Yuan Ya. // *Tetrahedron Letters*, 2015, 56 (17), 2159.
92. Zhao J., Fang H., Song R., Zhou J., Han J. and Pan Y. // *Chem. Commun.*, 2015, 51 (3), 599.
93. Guo S., He W., Xiang J., Yuan Ya. // *Chem. Commun.*, 2014, 50, 8578.
94. Saravanan P., Anbarasan P. // *Org. Lett.*, 2014, 16 (3), 848.
95. Mishra P., Kumari S., Sen S. // *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 271, 580.
96. Моисеев И. И. // *Успехи химии*, 2013, 82, 616.
97. Shinkar' E. V., Kudryavtsev D. A., Pashchenko K. P., Berberova N. T., Okhlobystina A. V. // *Mendeleev Commun.*, 2017, 27, 1.
98. Vo C. D., Kilcher G., Tirelli N. // *Macromol. Rapid Commun.*, 2009, 30, 299.
99. Wu D., Hu Q., Zhu Y. // *Front. Med.*, 2016, 10, 18.
100. Saidu N. E. B., Valente S., Bana E., Kirsch G., Bagrel D., Montenarh M. // *Bioorg. Med. Chem.*, 2012, 20, 1584.
101. Putnik P., Gabrić D., Roohinejad S., Barba F. J., Granato D., Mallikarjunan K., Lorenzo J. M., Kovačevića D. B. // *Food Chem.*, 2019, 276, 680.
102. An H., Zhu J., Wang X., Xu X. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2006, 16, 4826.
103. Fukao T., Hosono T., Misawa S., Seki T., Ariga T. // *Food Chem. Toxicol.*, 2004, 42, 743.
104. Cerda M. M., Zhao Y., Pluth M. D. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140, 12574.
105. Sochor J., Dobes J., Krystofova O., Ruttkay-Nedecky B., Babula P., Pohanka M., Juriko va T., Zitka O., Adam V., Klejdus B., Kizek R. // *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2013, 8, 8464.
106. Tang S., Liu Y., Lei A. // *Chem*, 2018, 4, 27.
107. Yuan Y., Yu Y., Qiao J., Liu P., Yu B., Zhang W., Liu H., He M., Huang Z., Lei A. // *Chem. Comm.*, 2018, 54, 11471.
108. Wang Y., Deng L., Mei H., Du B., Han J., Pan Y. // *Green Chem.*, 2018, 20, 3444.
109. Lund O., Hammerich O. // *Organic electrochemistry*, Taylor & Francis Group, 2016, 1736.
110. Do Q. T., Elothmani D., Simonet J., Guillanton G. L. // *Electrochim. Acta*, 2005, 50, 4792.
111. Manmode S., Matsumoto K., Nokami T., Itoh T. // *Asian J. Org. Chem.*, 2018, 7, 1719.
112. Manmode S., Kato M., Ichiyanagi T., Nokami T., Itoh T. // *Asian J. Org. Chem.*, 2018, 7, 1802.
113. Mandal B., Basu B. // *RSC Adv.*, 2014, 4, 13854.
114. Glass R. S., Jouikov V. V., Bojkova N. V. // *J. Org. Chem.*, 2001, 66, 4440.
115. Matsumoto K., Suga S., Yoshida J. // *J. Org. Biomol. Chem.*, 2011, 9, 2586.
116. Banerji A., Kalena G. P. // *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 3003.
117. Derbesy G., Harpp D. N. // *Tetrahedron Lett.*, 1994, 35, 30, 5381.
118. Zysman-Colman E., Harpp D. N. // *J. Org. Chem.*, 2003, 68, 2487.
119. Soleiman-Beigi M., Mohammadi F. // *J. Sulfur Chem.*, 2017, 38, 134.
120. Xu S., Wang Y., Radford M. N., Ferrell A. J., Xian M. // *Org. Lett.*, 2018, 20, 465.
121. Lam K., Geiger W. E. // *J. Org. Chem.*, 2013, 78 (16), 8020.