

И.А. Алиев, Л.А. Опарина, Б.А. Трофимов

**АРОМАТИЧЕСКИЕ
ТИОЛЫ
И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ**

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИРКУТСКИЙ ИНСТИТУТ ХИМИИ им. А.Е. ФАВОРСКОГО
БАКИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

И.А. Алиев, Л.А. Опарина, Б.А. Трофимов

АРОМАТИЧЕСКИЕ ТИОЛЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Под редакцией академика РАН *М.П. Егорова*



НОВОСИБИРСК
АКАДЕМИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО "ГЕО"
2018

УДК 547.569
ББК Г252.8
А50

Алиев, И.А. Ароматические тиолы и их производные / И.А. Алиев, Л.А. Опарина, Б.А. Трофимов ; Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Иркутский ин-т химии им. А.Е. Фаворского; Бакинский гос. ун-т. – Новосибирск : Акад. изд-во "Гео", 2018. – 295 с. – ISBN 978-5-9909584-2-5 (в пер.)

DOI: 10.21782/B978-5-9909584-2-5

Монография посвящена актуальным аспектам химии и физикохимии ароматических тиолов и их ближайших производных – сульфидов, сульфоксидов, сульфонов, в том числе замещенных различными функциональными группами: ацильными и тиоацильными, алкоксидными, сложноэфирными, гидроксильными, а также галогенами. В ряде случаев для сравнения привлекаются кислородные и селеновые аналоги. Основное внимание уделено синтетическим методам (как традиционным классическим, так и новейшим, основанным на применении переходных металлов в качестве катализаторов) и реакционной способности получаемых соединений. В конце каждой главы приводятся примеры синтезов и реакций наиболее значимых представителей ароматических тиолов и их производных. Значительную часть книги занимает обсуждение теоретических вопросов, связанных с эффектами сопряжения атома серы в различной валентности с соседними ароматическими структурами. Анализируются влияние конформационных и электронных эффектов на спектральные (ЯМР, ИК, УФ, ЯКР) и электрохимические характеристики изучаемых соединений, эффекты заместителей и передача их влияния через ароматические фрагменты, соединенные с атомом серы. В отдельной главе рассматриваются основные направления практического использования ароматических тиолов и их производных, в том числе в качестве прекурсоров медицинских препаратов и высокотехнологичных материалов, строительных блоков для органического синтеза, аналитических реагентов и присадок к маслам и топливам.

Монография адресована химикам-синтетикам, специалистам в области физико-органической химии, полимеризации и фармакологии. Она представляет интерес для инженеров-технологов и бизнесменов, занимающихся проблемой утилизации элементной серы, и будет полезна преподавателям, аспирантам и студентам химических факультетов вузов.

Рецензенты:

академик РАН *О.Н. Чулахин*,
д-р хим. наук, проф. *Н.К. Гусарова*,
д-р хим. наук, проф. *С.В. Амосова*

ISBN 978-5-9909584-2-5

© И.А. Алиев, Л.А. Опарина, Б.А. Трофимов, 2018
© Бакинский гос. ун-т, 2018
© Иркутский ин-т химии им. А.Е. Фаворского
СО РАН, 2018
© Оформление. Академическое изд-во "Гео", 2018

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая вниманию читателя монография посвящена одному из развивающихся актуальных разделов химии сероорганических соединений – синтезу, реакционной способности и фундаментальным физическим свойствам ароматических тиолов и их производных (арентиолов, сульфидов, сульфонов, сульфоксидов, их ацилированных производных и тиацилатов).

Актуальность этой темы очевидна каждому, кто знаком с химией и технологией органических соединений серы и химией серы вообще. В настоящее время накоплены и продолжают расти огромные запасы элементной серы, выделяемой при гидрообессеривании нефтепродуктов. Необходимость утилизации этого ресурса настоятельно диктуется как технологическими, так и экологическими проблемами, острота которых нарастает. Поэтому обобщение публикаций, посвященных ароматическим сероорганическим производным, авторам кажется своевременным и полезным. Разумеется, авторы ни в коей мере не считают, что использование сероорганических соединений ароматического ряда, к каковым относятся арентиолы и их производные, может решить все проблемы, связанные с утилизацией многих миллионов тонн элементной серы.

Отметим, что в мировой научной литературе поток публикаций (оригинальных статей и обзоров) по химии ароматических тиолов год от года возрастает. Однако до настоящего времени не существовало монографии, обобщающей основные достижения в этой области, особенно за последние десятилетия.

Наряду с традиционными (классическими) методами синтеза ароматических тиолов и их производных описываются новейшие подходы к формированию связи углерод–сера, основанные на использовании переходных металлов и их комплексов. В конце каждой главы приводятся примеры синтеза наиболее важных и доступных представителей производных ароматических тиолов.

В последние десятилетия внимание исследователей привлекло такое важное свойство тиолов (особенно ароматических), как легкость их присоединения к двойным и тройным связям. Как правило, такие реакции протекают в присутствии дешевых радикальных инициаторов или под действием ультрафиолетового облучения и не требуют сложных дорогостоящих металлокомплексных катализаторов. Сейчас эти реакции получают широкое практическое применение. Неслучайно данному направлению за последние годы были посвящены несколько обзоров и десятки оригинальных статей и патентов. Этому развивающемуся направлению, которое получило название «ен-тиольная химия», в монографии отводится значительное место.

Авторы старались сосредоточить свое изложение вокруг больших рядов ароматических тиолов и их производных с заместителями различного характера и природы, что позволило провести корректный сравнительный анализ как реакционной способности, так и различных физико-химических свойств соответствующих производных. Для этого уже направленно выбирались публикации, в которых систематически и корректно применялся корреляционный анализ с надежной статистической обработкой. Соответственно, в монографии приводятся таблицы физико-химических свойств больших серий изучаемых соединений. Уже сами по себе эти таблицы

представляют фактологическую ценность и, естественно, повышают значимость монографии как справочного руководства.

Монография состоит из семи глав. В первых пяти затронуты различные аспекты синтеза и реакционной способности изучаемых объектов. В первой главе описаны методы синтеза арентиолов, сульфидов, сульфонов, сульфоксидов и тиоацилатов.

Вторая глава посвящена ароматическим сульфидам, общим подходам к их синтезу, вопросам направленного получения отдельных представителей ряда, необходимых для пополнения серий, которые в дальнейшем использованы для корреляционного анализа взаимосвязи реакционной способности, физических свойств и строения исследуемых молекул. В частности, здесь рассматривается нетривиальная задача алкилирования арентиолов третичными алкилгалогенидами.

В третьей главе обсуждаются фундаментальные вопросы химии ароматических сульфоксидов, сульфонов и некоторых других производных ароматических тиолов. Определенную ценность, на наш взгляд, представляет привлечение для сравнительного анализа селеновых аналогов изучаемых производных, а именно арилселеноацилатов.

В четвертой главе рассматриваются реакции ароматических сульфидов: электрохимическое окисление арентиолов и их производных, бромирование алкиларил- и алкилбензилсульфидов, ацилирование алкиларилсульфидов и некоторые другие реакции с участием ароматических тиолов и их производных.

Использованию ацилированных ароматических сульфидов в органическом синтезе посвящена пятая глава монографии. В ней читатель обратит внимание на оригинальный и простой синтез пирролов и N-винилпирролов на основе оксимов ацилированных ароматических сульфидов и ацетилена в суперосновных каталитических системах типа гидроксид щелочного металла/ДМСО по реакции Трофимова. При этом в некоторых случаях вместо свободного ацетилена используются его синтетические эквиваленты: винилхлорид и дигалогеналканы, что повышает безопасность и технологичную реализуемость метода и, следовательно, доступность получаемых соединений.

«Особую научную значимость представляет глава, посвященная теоретическим вопросам, связанным с взаимодействием атома серы в различных степенях окисления с соседними ароматическими системами. В ней на высоком профессиональном уровне анализируются, часто с корректным привлечением корреляционного анализа, спектры ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{17}O , ^{19}F , ^{33}S , спектры ЯКР, ИК, УФ, а также данные по рентгеновской флуоресценции. Весь этот массив данных представляет уникальный материал для понимания основных вопросов электронного и конформационного строения ароматических сульфидов, позволяет предсказывать их реакционную способность и возможные направления их практического применения» (из рецензии академика О.Н. Чупахина на настоящую книгу).

Заключительная седьмая глава посвящена вопросам практического применения ароматических тиолов и их производных. Естественно, в рамках одной главы было сложно охватить все области, где применяются или могут применяться указанные соединения. Однако, по нашему мнению, приведенные примеры достаточно иллюстрируют практически неисчерпаемые возможности сероорганических соединений рассматриваемых классов.

Авторы надеются, что обобщенные в монографии методы синтеза и основные реакции ароматических тиолов и их производных, сформулированные закономерности и корреляционные зависимости реакционной способности от их строения, а

также приведенные экспериментальные методики будут полезны для специалистов, работающих в области химии и технологии органических соединений серы.

В целом книга может быть полезной не только узким специалистам – химикам-синтетикам и физикохимикам, но и нефтехимикам, инженерам-технологам, фармакологам, биохимикам, фотохимикам и фотофизикам, создающим материалы для высоких технологий, новые лекарства и агропрепараты. Книга может заинтересовать также научных работников, профессорско-преподавательский корпус, аспирантов и студентов химических факультетов различных высших учебных заведений. Для многих из них книга может оказаться настольным справочником и источником новых идей.

Выражаем искреннюю признательность научному редактору настоящей монографии академику М.П. Егорову, рецензентам: академику О.Н. Чупахину, профессорам Н.К. Гусаровой и С.В. Амосовой за полезные конструктивные советы и замечания. Авторы глубоко благодарны также И.Г. Грушину и Д.Н. Томилину за ценную помощь в подготовке рукописи. Любая критика и замечания в адрес книги будут приняты с благодарностью.

ВВЕДЕНИЕ

Целенаправленный поиск путей синтеза и изучение новых типов органических соединений серы остаются важной задачей органической химии [1–8]. Интерес к структуре и реакционной способности органических соединений серы, особенно ароматических тиолов и их производных, обусловлен их широким применением в различных областях современной медицины и техники (фармакологические препараты [9–12], стимуляторы биохимических процессов [13–16], электропроводящие комплексообразующие полимеры [17], антикоррозионные покрытия [18], присадки к смазочным маслам и топливам [19], аналитические реагенты [20–22], средства борьбы с вредителями сельского хозяйства [23, 24] и т. д.). Ароматические тиолы и их производные интересны также как модели для теоретических исследований. Например, кинетика ферментативного окисления арилтиолов изучалась с целью более глубокого понимания метаболизма ряда лекарств, содержащих тиольные функции [25].

Полифенилен(арил)сульфиды – важные высокотемпературные конструкционные термопластики, обладающие повышенной механической прочностью и пластичностью, а также полезными электрическими характеристиками [26, 27]. Открытый в 1948 г. способ их получения высокотемпературной конденсацией полигалогенбензолов в присутствии серы и карбонатов щелочных металлов не нашел широкого промышленного применения, поэтому интерес к исследованиям в этой области не угасает до сих пор. В их основе лежат различные реакции ароматических тиолов, сульфидов и дисульфидов. Для получения полифениленсульфидов использовалась, например, реакция электронного переноса с участием дифенилдисульфида [28]. Полифенилендисульфид получен также из дифенилсульфида и хлорида серы [29]. Каталитическим окислением ароматических дитиолов получены ароматические дисульфидные олигомеры циклического строения, обладающие хорошей растворимостью и высокой температурой стеклования [30]. Циклические дисульфидные олигомеры использованы для построения политиоариленов, обладающих высокой термостабильностью [31]. Высокомолекулярный электропроводящий полифениленсульфид-фениленамин использовался как растворимая модель полианилина [32]. Осуществлены синтез и функционализация растворимых производных бромметилированных полифениленсульфидов [33]. Макроциклические арилтиоэффиры (простые и сложные олигомеры) синтезированы из фталоилдихлорида и двухатомных тиофенолов [34]. В последние годы для синтеза полиариленсульфидов все чаще используются реакции, катализируемые переходными металлами. Так, описан подход к фениленсульфид-сульфоксидным олигомерам, включающий катализируемое палладием кросс-сочетание арилиодидов с бромтиофенолом. Дальнейший рост полимерной молекулы осуществляется присоединением бромтиофенола к полученному сульфиду после медь-катализируемого замещения брома на иод [35]. Монодисперсные *пара*-фениленсульфидные олигомеры, обладающие высокой степенью кристалличности, были синтезированы Cu-каталитическим кросс-сочетанием Ag–S и ароматическим замещением фтора арилтиолятами [36]. Реализована окислительная полимеризация дифенилдисульфидов в присутствии ванадиевого комплекса [37].

Продолжаются синтез и функционализация ближайших производных ароматических тиолов (сульфидов, дисульфидов, сульфоксидов, сульфонов), поиск новых реакций с их участием и испытания, направленные на выявление их практически полезных свойств. Проводимые химические и биохимические исследования стимулируют всестороннее изучение электронной и пространственной структуры сероорганических соединений, особенно ароматических тиолов и их производных, что необходимо для выработки более рациональных, экологически приемлемых, неэнергоёмких и атом-экономных подходов к синтезу и применению этого важного класса соединений.

Особенности электронных, конформационных и других пространственных характеристик молекул ароматических тиолов, сульфидов и их ближайших производных в целом и отдельных их фрагментов, локализации электронной плотности на атомах и связях и легкости ее перераспределения, симметрии и типа молекулярных орбиталей позволяют правильно представить характер участия молекул в том или ином реакционном акте, предсказать направление, скорость и другие физико-химические характеристики органических и биоорганических реакций с участием изучаемых соединений.

Ароматические производные серы в валентных состояниях II, IV и VI представляют собой удобные объекты для установления фундаментальных связей между физико-химическими свойствами важнейших сероорганических соединений, особенно ароматических тиолов и их производных, их строением и реакционной способностью. При этом много внимания уделяется вопросам сопряжения в ряду соединений серы различной валентности, характеру взаимодействия атома серы с π - и p -электронами заместителей, выявлению причин двойственности (π -донорный или π -акцепторный эффект) в природе ее электронного влияния.

Долгое время общепринятая точка зрения на природу акцепторных свойств атома серы основывалась на гипотезе о его участии в $3d$ - π -взаимодействии. Затем она уступила место представлениям о значительно более сложном характере этого эффекта [38–42], так как нередко выводы о проявлении $3d$ - π -сопряжения были противоречивы, а некоторые результаты вообще не удавалось объяснить с помощью этой модели. Более точному пониманию природы этого эффекта препятствовало отсутствие систематических исследований серий соединений с регулярно изменяющимся строением, которые стали появляться только в конце 1980-х годов [43–57]. В данной монографии анализ этих исследований занимает значительное место.

Основные разделы монографии посвящены следующим вопросам:

- направленный синтез арилтиолов, их производных и результаты комплексного изучения свойств этих соединений физико-химическими методами;
- критическое рассмотрение теоретических представлений об электронном строении и реакционной способности ароматических тиолов, сульфидов и их производных на основе имеющихся экспериментальных данных;
- дополнение научных основ рационального управления технологическими процессами с участием наиболее практически важных сероорганических соединений.

При этом более детально рассматриваются:

1. Методы синтеза ароматических производных серы в валентных состояниях II, IV и VI, а также (для сравнения) их селеновых аналогов.
2. Оригинальный подход к синтезу алкилтиоарилпирролов по реакции Трофимова [58–61].

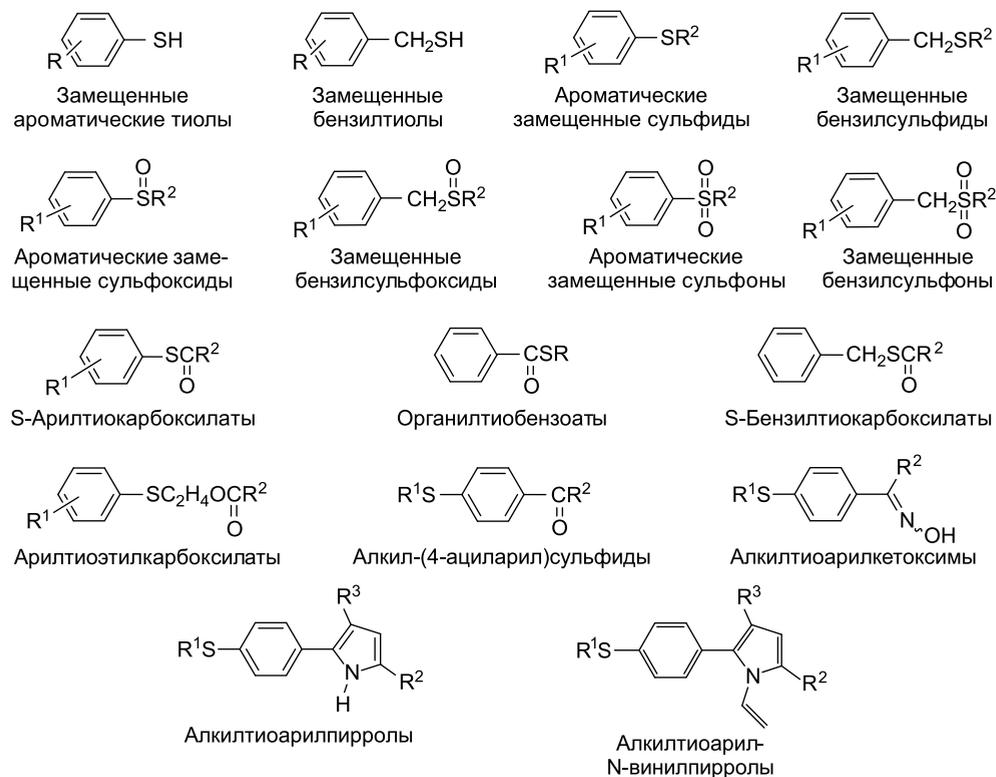
3. Реакционная способность ароматических сульфидов на основе результатов химических и физико-химических исследований.

4. Пространственное и электронное строение, взаимное влияние фрагментов молекул в рядах замещенных арил- и бензилсульфидов, -сульфоксидов, -сульфонов и их кислородных и селеновых аналогов.

5. π -Донорные и π -акцепторные свойства соединений серы, селена и кислорода в основном и возбужденном электронном состояниях и количественная характеристика влияния заместителей.

6. Некоторые малоизвестные направления практического использования ароматических тиолов, сульфидов и их производных, которым до настоящего времени уделено недостаточно внимания.

Конкретно в поле зрения авторов монографии были в основном следующие объекты:



Известен ряд монографий по химии [3, 4, 8, 62–67], биохимии [13, 68, 69] и анализу органических соединений серы [70]. В работах Е.Н. Прилежаевой [71, 72], С. Оаз [62], А. Манжини [73, 74], М.Г. Воронкова [64], Г.А. Чмутовой [75], Б.А. Трофимова [65, 67, 76], Е.Н. Гурьяновой [77], Г.А. Калабина [78] и других [66, 79] сложились определенные представления о характере и силе внутримолекулярных электронных взаимодействий в основных и возбужденных состояниях ароматических тиолов, сульфидов и их производных. Как на эмпирическом уровне, так и в рамках корреляционных уравнений проанализированы суммарные и парциальные эффекты элементосодержащих заместителей по отношению к ароматическому кольцу в зависи-

мости от природы и валентного состояния гетероатома, характера неароматического радикала, природы и положения в ароматическом ядре вторых заместителей. Перечисленные вопросы кратко рассматриваются в настоящей монографии.

Внимание исследователей к этим вопросам не ослабевает. Изучены температурные эффекты при фотолизе арилвинилсульфидов в сравнении с арилвиниловыми эфирами [80]. Исследовано поведение арилвинилсульфидов в реакциях tandemной фотоциклизации и внутримолекулярного присоединения [81]. Высказано предположение, подтвержденное данными неэмпирических расчетов, об участии сульфонового катиона как активного интермедиата в ходе окислительной полимеризации дифенилдисульфида [82]. При изучении фотохимии арилвиниловых сульфидов и арилвиниловых эфиров получены доказательства образования тиокарбонила и карбонилилида [83]. При исследовании неокислительной реакции Пуммерера на примере (*R*)-этил-*l*-толилсульфоксида как эквивалента хирального α -гидроксиэтил-аниона получены доказательства стереоселективности S_N2 -типа и проанализирован механизм образования энантиомерно чистых продуктов – 1- α -трифторметилтреонината и *d*- α -трифторметилаллотреонината [84]. Сообщалось о необычном влиянии структуры комплексов переходных металлов на каталитическое образование связей C–S и C–Se [85]. Палладиевые катализаторы, промотированные цинком, предложены для образования связи углерод–сера [86]. Обнаружено каталитическое адаптивное распознавание тиольных и селенольных групп в синтезе функционализированных виниловых мономеров [87]. Недавно рассмотрено также участие переходных металлов в активации и превращениях связи C–S [88]. Под действием серебряного катализатора осуществлено прямое тиолирование хинонов арилдисульфидом [89].

Интерес к различным аспектам химии и физикохимии ароматических тиолов и их производных продолжает расти, о чем свидетельствуют многочисленные обзоры, относящиеся к этой области. Так, в [90] рассмотрены реакции образования связи C–S, в том числе присоединением ароматических тиолов к ненасыщенным соединениям, катализируемым металлокомплексами. Аналогичные реакции тиолов и селенолов описываются в обзорной статье [91]. В более поздней работе [92] обсуждаются вопросы образования связи арил–S под действием соединений меди. Систематически проанализированы реакции образования фторсодержащих алкил(арил)винилсульфидов и их взаимодействие с электрофильными и нуклеофильными реагентами [93]. Проблемы образования связи углерод–сера, в том числе катализируемые переходными металлами синтеза арилсульфидов, продолжали интересовать авторов аналитических обзоров и в последующие годы [88, 94–98]. Особенно большое внимание этим вопросам уделено в глубоко проработанных обзорах И.П. Белецкой с соавт. [96, 97]. Катализируемому переходными металлами присоединению S–H соединений, в том числе ароматических тиолов к алкинам и алленам и родственными соединениям, посвящен раздел в книге [98]. Достижения в синтезе арилалкил- и диалкилсульфидов регулярно освещаются и в настоящее время [99, 100].

Список литературы

- [1] **Mashkina A.V.** Catalytic synthesis of sulfides, sulfoxides and sulfones // *Sulfur Reports*. **1991**, 10, 279–388.
- [2] **Oae S., Okuyama T.** // *Organic sulfur chemistry: Biochemical aspects*. CRC Press, **1992**, 288 p.
- [3] **Metzner P., Thuillier A.** *Sulfur reagents in organic synthesis*. Academic Press, **1994**, 200 p.

- [4] **Cremlyn R.J.** *An introduction to organosulfur chemistry*. Wiley, **1996**, 262 p.
- [5] **Vogel P., Turks M., Bouchez L. et al.** New organic chemistry of sulfur dioxide // *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 931–942.
- [6] **Nakayama J.** More than 30 years with organic chemistry of sulfur // *J. Sulf. Chem.* **2009**, *30*, 393–468.
- [7] **Chung W.J., Griebel J.J., Kim E.T. et al.** The use of elemental sulfur as an alternative feedstock for polymeric materials // *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 518–524.
- [8] **Kutney G.** *Sulfur. History, technology, applications & industry*. Oxford: ChemTec Publishing, **2013**, 260 p.
- [9] **Kung A.L., Wang S., Klco J.M. et al.** Suppression of tumor growth through disruption of hypoxia-inducible transcription // *Nat. Med.* **2000**, *6*, 1335–1340.
- [10] **Jayakanthan K., Mohan S., Pinto B.M.** Structure proof and synthesis of Kotalanol and de-O-sulfonated Kotalanol, glycosidase inhibitors isolated from an herbal remedy for the treatment of type-2 diabetes // *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5621–5626.
- [11] **Peng J., Clive D.L.J.** Asymmetric synthesis of the ABC-ring system of the antitumor antibiotic MPC1001 // *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 513–519.
- [12] **Wada Y., Otani K., Endo N. et al.** Synthesis of antitumor marine alkaloid Discorhabdin A oxa analogues // *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4048–4050.
- [13] *Organic sulfur chemistry: Biochemical aspects*. CRC Press, **1992**, 288 p.
- [14] **Mortimer A.J.P., Aliev A.E., Tocher D.A. et al.** Synthesis of the Tagetitoxin core via photo-Stevens rearrangement // *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5477–5480.
- [15] **Iijima Y., Munakata A., Shinya K. et al.** A solid-phase total synthesis of the cyclic depsipeptide HDAC inhibitor spiruchostatin A // *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2970–2972.
- [16] **Студенцов Е.П., Рамш С.М., Казурова Н.Г. и др.** Адаптогены и родственные группы лекарственных препаратов – 50 лет поисков // *Обзоры по клинической фармакологии и лекарственной терапии.* **2013**, *11*, 41.
- [17] **Bremilla A., Collard A., Henry B. et al.** Synthesis of functionalized thiophenes for the preparation of conducting polymer films with complexing properties // *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2007**, *182*, 723–734.
- [18] **Ireni N.G., Narayan R., Basak P. et al.** Functional polyurethane-urea coatings from sulfur rich hyperbranched polymers and an evaluation of their anticorrosion and optical properties // *New J. Chem.* **2016**, *40*, 8081–8092.
- [19] **Кулиев А.М.** *Химия и технология присадок к маслам и топливам*. Л.: Химия, **1985**, 312 с.
- [20] **Геворгян А.М., Яхшиева З.З., Султонов М.М. и др.** *Тиоацетамид – аналитический реагент на благородные металлы*. Джизак, **2010**, 122 с.
- [21] **Makki M.S.T., Abdel-Rahman R.M., El-Shahawi M.S.** Synthesis of new bioactive sulfur compounds bearing heterocyclic moiety and their analytical applications // *Int. J. Chem.* **2011**, *3*, 181–192.
- [22] **Reddy S.A.N., Reddy K.J., Duk L.K. et al.** Evaluation of 2,6-diacetylpyridinebis-4-phenyl-3-thiosemicarbazone as complexing reagent for zinc in food and environmental samples // *J. Saudi Chem. Soc.* **2016**, *20*, S271–S279.
- [23] **Мельников Н.Н.** *Пестициды. Химия, технология и применение*. М.: Химия, **1987**, 712 с.
- [24] **Солдатенков А.Т., Колядина Н.М., Ле Туан А.** *Пестициды и регуляторы роста. Прикладная органическая химия*. М.: Бином. Лаборатория знаний, **2013**, 223 с.
- [25] **Burner U., Jantschko W., Obinger C.** Kinetics of oxidation of aliphatic and aromatic thiols by myeloperoxidase compounds I and II // *FEBS Lett.* **1999**, *443*, 290–296.
- [26] **Wang Z.Y., Hay A.S.** Synthesis of poly(p-phenylene sulfide) by thermolysis of bis(4-halophenyl) disulfides // *Macromolecules.* **1991**, *24*, 333–335.
- [27] **Tsuchida E., Yamamoto K., Oyaizu K. et al.** Synthesis of reactive functionalized oligo(p-phenylene sulfide)s // *Macromolecules.* **1995**, *28*, 409–416.

- [28] **Tsuchida E., Yamamoto K., Nishide H.** New synthesis of poly(phenylenesulfide)s through an electron transfer // *J. Macromol. Sci., Chem.* **1990**, *27*, 1119–1131.
- [29] **Miyatake K., Jikei M., Yamamoto K. et al.** Sulfur-containing polymers by the reaction of diphenyl sulfide with sulfur chlorides // *Polym. Adv. Technol.* **1992**, *3*, 401–405.
- [30] **Ding Y., Hay A.S.** Cyclic aromatic disulfide oligomers: Synthesis and characterization // *Macromolecules.* **1996**, *29*, 6386–6392.
- [31] **Ding Y., Hay A.S.** Preparation of poly(thioarylene)s from cyclic disulfide oligomers // *Macromolecules.* **1997**, *30*, 2527–2531.
- [32] **Leuninger J., Uebe J., Salbeck J. et al.** Poly(phenylene sulfide–phenyleneamine–phenyleneamine) (PPSAA) – a soluble model for polyaniline // *Synth. Met.* **1999**, *100*, 79–88.
- [33] **Miyatake K., Hara H., Tsuchida E.** Synthesis and functionalization of bromomethylated poly(phenylene sulfide) // *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1930–1934.
- [34] **Qi Y., Chen T., Jiang H. et al.** Novel macrocyclic aryl thioether ester oligomers: structure characterization and free-radical ring opening polymerization // *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 2407–2410.
- [35] **Vicente J., Abad J.A., López-Nicolás R.M.** Synthesis of molecular chains: phenylene thioether and sulfoxide oligomers // *Tetrahedron.* **2008**, *64*, 6281–6288.
- [36] **Goyot O., Gingras M.** *p*-Phenylene sulfide oligomers and their properties. Ar–S couplings mediated by copper or by fluorine substitutions // *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1977–1981.
- [37] **Aida F., Takatori Y., Kiyokawa D. et al.** Enhanced catalytic activity of oxovanadium complexes in oxidative polymerization of diphenyl disulfide // *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 2087–2091.
- [38] **Трофимов Б.А., Косицына Э.И., Шергина Н.И. и др.** Сравнительная оценка *p*- π -взаимодействия в виниловых эфирах и сульфидах // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1971**, 1581–1582.
- [39] **Трофимов Б.А., Шергина Н.И., Косицына Э.И. и др.** О вкладах *p*- π - и π -*d*-связывания в основность α, β -ненасыщенных сульфидов // *Реакц. способн. орг. соед.* **1973**, *10*, 757–768.
- [40] **Трофимов Б.А., Калабин Г.А., Бжезовский В.М. и др.** Спектры ЯМР ^{13}C и эффекты сопряжения в алкокси- и алкилтиоэтенах. II. Корреляция химических сдвигов ^{13}C с константами заместителей // *Реакц. способн. орг. соед.* **1974**, *11*, 365–379.
- [41] **Bernardi F., Csizmadia I.G., Mangini A. et al.** The irrelevance of *d*-orbital conjugation. I. The alpha-thiocarbon. A comparative quantum chemical study of the static and dynamic properties and proton affinities of carbonions adjacent to oxygen and to sulfur // *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2209–2218.
- [42] **Bernardi F., Csizmadia I.G., Schlegel H.B. et al.** On the *p*-donating abilities of sulfur and oxygen. A comparative quantum chemical investigation of the static and dynamic properties and gas phase acidities of $^+\text{CH}_2\text{OH}$ and $^+\text{CH}_2\text{SH}$ // *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 1144–1153.
- [43] **Бжезовский В.М., Калабин Г.А., Алиев И.А. и др.** Изучение эффектов сопряжения методом спектроскопии ЯМР. III. Спектры ЯМР ^{13}C алкилфениловых сульфидов и эфиров // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1976**, 1999–2004.
- [44] **Бжезовский В.М., Пестунович В.А., Калабин Г.А. и др.** Изучение эффектов сопряжения методом спектроскопии ЯМР. IV. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{19}F алкилтио-*пара*-фторбензолов // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1976**, 2004–2007.
- [45] **Баженов Б.Н., Баранский В.А., Алиев И.А.** Совместное влияние факторов строения, среды и температуры на щелочной гидролиз *S*-(арил)тиоацетатов в водно-этанольных смесях. Сравнение с кислородными аналогами // *ЖОрХ.* **1985**, *21*, 2348–2354.
- [46] **Баженов Б.Н., Засухина Е.Ю., Баранский В.А. и др.** Закономерности щелочного гидролиза *S*-(арил)тиоацетатов в смесях воды с диоксаном и ацетонитрилом // *ЖОрХ.* **1985**, *21*, 2354–2359.

- [47] **Бжезовский В.М., Щербаков В.В., Алиев И.А. и др.** Спектры ЯМР ^{13}C и рентгеновской флуоресценции ряда бензиловых сульфидов // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1985**, 1400–1402.
- [48] **Гасанов Б.Р., Страдынь Я.П., Аждарова Х.А. и др.** Анодная вольтамперометрия органических соединений серы. I. Структурные эффекты при электрохимическом окислении замещенных тиофенолов // *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.* **1987**, 290–295.
- [49] **Гасанов Б.Р., Страдынь Я.П., Шахгельдиев М.А. и др.** Анодная вольтамперометрия органических соединений серы. II. Эффекты заместителей при электроокислении замещенных тиоанизолов // *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.* **1987**, 296–301.
- [50] **Бжезовский В.М., Валеев Р.Б., Калабин Г.А. и др.** Изучение эффектов сопряжения методом спектроскопии ЯМР. Сообщение 26. Спектры ЯМР ^{13}C , ^{17}O и ^{33}S *p*-хлорфенилалкиловых сульфидов и сульфонов // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1987**, 1964–1969.
- [51] **Кривдин Л.Б., Щербаков В.В., Алиев И.А. и др.** Константы спин-спинового взаимодействия ^{13}C - ^{13}C в структурных исследованиях. III. Аддитивность эффектов замещения на величины прямых углерод-углеродных констант в бензольном кольце ароматических эфиров и сульфидов // *ЖОрХ.* **1987**, 23, 569–576.
- [52] **Бжезовский В.М., Валеев Р.Б., Калабин Г.А. и др.** Спектры ЯМР ^{13}C , ^{17}O и ^{33}S алкилфениловых сульфонов $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Alk}$ // *ЖОрХ.* **1987**, 23, 147–150.
- [53] **Бжезовский В.М., Валеев Р.Б., Калабин Г.А. и др.** Изучение эффектов сопряжения. Сообщение 25. Спектры ЯМР ^{13}C , ^{17}O ^{33}S метиларилловых сульфонов // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1987**, 1014–1018.
- [54] **Гасанов Б.Р., Страдынь Я.П., Алиев И.А. и др.** Изучение эффектов сопряжения. 25. Спектры ЯМР ^{13}C , ^{17}O и ^{33}S метиларилловых сульфонов // *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.* **1988**, 297–301.
- [55] **Доленко Г.Н., Бжезовский В.М., Алиев И.А.** Изучение эффектов сопряжения. Сообщение 27. Анализ спектров ЯМР ^{13}C и рентгеновских флуоресцентных SK-спектров 1-алкилтио-2,4,6-триметилбензолов // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1988**, 1032–1036.
- [56] **Доленко Г.Н., Воронков М.Г., Алиев И.А. и др.** Рентгеноспектральное исследование вращательной изомерии арил-, винил-, этинилалкилсульфидов // *ЖОХ.* **1988**, 58, 81–88.
- [57] **Трофимов Б.А., Кривдин Л.Б., Щербаков В.В. и др.** Эффекты сопряжения и конформационное строение ароматических селенидов // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1989**, 64–69.
- [58] **Страдынь Я.П.** Об именных реакциях в химии гетероциклических соединений // *ХГС.* **1979**, 1567–1571.
- [59] **Страдынь Я.П.** Новые именные реакции в химии гетероциклических соединений // *ХГС.* **1981**, 1412–1419.
- [60] *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents.* Wiley & Sons, **2009**, 3824 p.
- [61] *Name Reactions in Heterocyclic Chemistry II.* Wiley, **2011**, 704 p.
- [62] **Оаз С.** *Химия органических соединений серы.* М.: Химия, **1975**, 512 с.
- [63] **Машкина А.В.** *Гетерогенный катализ в химии органических соединений серы.* Новосибирск: Наука, **1977**, 342 с.
- [64] **Воронков М.Г., Вязанкин Н.С., Дерягина Э.Н. и др.** *Реакции серы с органическими соединениями.* Новосибирск: Наука, **1979**, 368 с.
- [65] **Трофимов Б.А., Амосова С.В.** *Дивинилсульфид и его производные.* Новосибирск: Наука, **1983**, 264 с.
- [66] *Химия органических соединений серы. Общие вопросы.* М.: Химия, **1988**, 318 с.
- [67] **Trofimov B.A., Shaiyan B.A.** // *The chemistry of sulfur-containing functional groups.* (Eds. S. Patai and Z. Rappoport). New York: Wiley, **1993**, pp. 659–797.
- [68] **Jocelyn P.C.** *Biochemistry of the SH group.* London: Academic Press, **1972**, 404 p.
- [69] **Huxtable R.J.** *Biochemistry of Sulfur.* New York: Plenum, **1986**, 445 p.

- [70] **Karchmer J.H.** *The analytical chemistry of sulfur and its compounds*. New York: Wiley-Interscience, **1972**, 534 p.
- [71] **Прилежаева Е.Н.** *Исследование в области тиолирования кратных связей и химии ненасыщенных серусодержащих соединений*: Дис. ... д-ра хим. наук. М., **1963**.
- [72] **Прилежаева Е.Н.** *Химия сульфоксидов и сульфонов // Получение и свойства органических соединений серы* (Ред. Л.И. Беленький), М.: Химия, **1998**, 560 с.
- [73] **Mangini A.A.** *Ken veguertekallapota ketertekii szerves vegyü leteuben // Kém. közl.* **1974**, *41*, 41–45.
- [74] **Mangini A.A.** *The conjugative ability of divalent sulfur groupings // Atti Accad. Naz. Lincei.* **1977**, *14*, 31–117.
- [75] **ЧмUTOва Г.А.** *Исследование пространственной и электронной структуры арилалифатических соединений элементов VI A группы*: Дис. ... д-ра хим. наук. Казань, **1980**.
- [76] **Trofimov B.A.** *New reactions and chemicals based on sulfur and acetylene // Sulfur Reports.* **1983**, *3*, 83–118.
- [77] **Ромм И.П., Гурьянова Е.Н.** *p-π-Сопряжение в ароматических соединениях элементов V и VI групп // Усп. хим.* **1986**, *55*, 225–250.
- [78] **Калабин Г.А.** *Спектроскопия ЯМР и изучение ненасыщенных халькогенидов*: Дис. ... д-ра хим. наук. Иркутск, **1982**.
- [79] *Organic sulfur chemistry: theoretical and experimental advances* (Eds. F. Bernardi, I. Csizmadia, A. Mangini). Amsterdam: Elsevier, **1985**, 740 p.
- [80] **Dittami J.P., Nie X.Y.** *Temperature dependent addition reactions during photolysis of aryl vinyl sulfides and aryl vinyl ethers. Design and construction of a variable temperature photoreactor // Synth. Commun.* **1990**, *20*, 541–547.
- [81] **Dittami J.P., Nie X.Y., Nie H. et al.** *Tandem photocyclization-intramolecular addition reactions of aryl vinyl sulfides. Observation of a novel [2 + 2] cycloaddition-allylic sulfide rearrangement // J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1151–1158.
- [82] **Tsuchida E., Yamamoto K., Shouji E.** *Electrophilic reaction of phenyl bis(phenylthio) sulfonium cation as an active species for the oxidative polymerization of diphenyl disulfide // J. Macromol. Sci., Part A.* **1994**, *31*, 1579–1589.
- [83] **Dittami J.P., Luo Y., Moss D. et al.** *Photochemistry of aryl vinyl sulfides and aryl vinyl ethers: Evidence for the formation of thiocarbonyl and carbonyl ylides // J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6256–6260.
- [84] **Crucianelli M., Bravo P., Arnone A. et al.** *The “non-oxidative” Pummerer reaction: Conclusive evidence for SN₂-type stereoselectivity, mechanistic insight, and synthesis of enantiopure l-a-trifluoromethylthreoninate and d-a-trifluoromethyl-allo-threoninate // J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2965–2971.
- [85] **Beletskaya I.P., Ananikov V.P.** *Unusual influence of the structures of transition metal complexes on catalytic C–S and C–Se bond formation under homogeneous and heterogeneous conditions // Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 3431–3444.
- [86] **Eichman C.C., Stambuli J.P.** *Zinc-mediated palladium-catalyzed formation of carbon–sulfur bonds // J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4005–4008.
- [87] **Ananikov V.P., Orlov N.V., Zalesskiy S.S. et al.** *Catalytic adaptive recognition of thiol (SH) and selenol (SeH) groups toward synthesis of functionalized vinyl monomers // J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6637–6649.
- [88] **Wang L., He W., Yu Z.** *Transition-metal mediated carbon–sulfur bond activation and transformations // Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 599–621.
- [89] **Zhang C., McClure J., Chou C.J.** *Silver-catalyzed direct thiolation of quinones by activation of aryl disulfides to synthesize quinonyl aryl thioethers // J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 4919–4927.
- [90] **Kondo T., Mitsudo T.** *Metal-catalyzed carbon–sulfur bond formation // Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3205–3220.

- [91] **Ogawa A.** Activation and reactivity of Group 16 inter-element linkage – transition-metal-catalyzed reactions of thiols and selenols // *J. Organomet. Chem.* **2000**, 611, 463–474.
- [92] **Ley S.V., Thomas A.W.** Modern synthetic methods for copper-mediated C(aryl)O, C(aryl)N, and C(aryl)S bond formation // *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5400–5449.
- [93] **Сизов А.Ю., Ковригин А.Н., Ермолов А.Ф.** Фторсодержащие алкил(арил)винилсульфиды // *Усп. хим.* **2003**, 72, 357–374.
- [94] **Bichler P., Love J.A.** // *Organometallic approaches to carbon–sulfur bond formation* (Ed. A. Vigalok). Berlin, Heidelberg: Springer, **2010**, pp. 39–64.
- [95] **Eichman C.C., Stambuli J.P.** Transition-metal-catalyzed synthesis of aryl sulfides // *Molecules.* **2011**, 16, 590.
- [96] **Beletskaya I.P., Ananikov V.P.** Transition-metal-catalyzed C–S, C–Se, and C–Te bond formation via cross-coupling and atom-economic addition reactions // *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1596–1636.
- [97] **Ananikov V.P., Zalesskiy S.S., Beletskaya I.P.** Catalytic (Ni, Pd, Pt, Rh and Au) and non-catalytic reactions for atom-economic carbon-sulfur, carbon-selenium and carbon-tellurium bonds formation // *Curr. Org. Synth.* **2011**, 8, 2–52.
- [98] **Ogawa A.** // *Transition-metal-catalyzed S–H and Se–H bonds addition to unsaturated molecules* (Eds. V.P. Ananikov and M. Tanaka). Berlin, Heidelberg: Springer, **2013**, pp. 325–360.
- [99] **Shen C., Zhang P., Sun Q. et al.** Recent advances in C–S bond formation via C–H bond functionalization and decarboxylation // *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 291–314.
- [100] **Kazemi M., Shiri L., Kohzadi H.** Recent advances in aryl alkyl and dialkyl sulfide synthesis // *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2015**, 190, 978–1003.

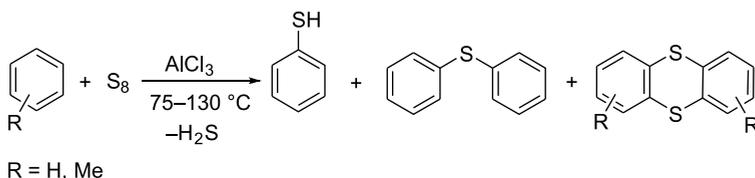
Глава 1

СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ТИОЛОВ

1.1. Реакции ароматических соединений с элементарной серой и ее неорганическими соединениями

Синтез ароматических тиолов и их производных является сравнительно мало изученной областью сероорганической химии. Между тем по мере быстрого роста промышленного органического синтеза ароматические тиолы и их производные все больше привлекают внимание химиков-органиков.

Классические методы введения SH-группы в различные ароматические соединения основаны на взаимодействии аренов с серой или ее неорганическими соединениями и описаны в фундаментальном руководстве Губен–Вейля [1]. Показано [2], что тиофенол можно получать при использовании элементарной серы и безводного хлористого алюминия, которые реагируют с бензолом при температуре 75–80 °С. Реакция толуола с S₈ (115–130 °С) в присутствии AlCl₃ приводит к образованию тиокрезолов [3]. Однако эти методы синтеза ароматических тиолов не получили широкого распространения, так как наряду с тиолами, которые являются первичными продуктами реакции, образуются диарилсульфиды и тиантрены. Выходы продуктов зависят от соотношения реагентов и количества катализатора.

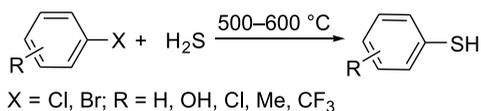


Также арилтиолы получают взаимодействием арилмагниггалогенидов с элементарной серой с последующим разложением образующихся галогентиолятов разбавленными кислотами или водой [4–6]:



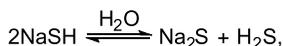
Для активации элементарной серы используются различные основания и кислоты Льюиса. Так, арилоидиды при нагревании (90 °С) в присутствии K₂CO₃ вступают в CuI-катализируемую реакцию сочетания с элементарной серой, образуя в результате последующей обработки NaBH₄ или трифенилфосфином ароматические тиолы с высоким выходом [7]. Метод позволяет получать метокси-, гидрокси-, карбокси-, амидо-, кето-, бром- и фторзамещенные арилтиолы.

Академиком М.Г. Воронковым развиты перспективные методы синтеза арилтиолов на основе высокотемпературных реакций галогенпроизводных ароматических углеводородов с сероводородом [8–11].



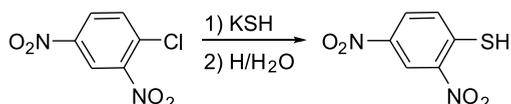
Методы высокотемпературного синтеза пригодны также для получения гетероароматических тиолов [9, 11].

Прямое нуклеофильное замещение галогена в галогенорганических соединениях на гидросульфид-анион стало хрестоматийным методом синтеза органических тиолов [12, 13]. Во избежание образования сульфидов вследствие установления характерного для гидросульфидов равновесия

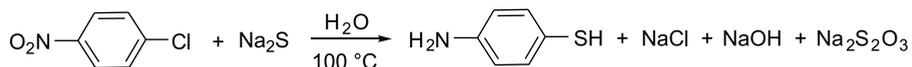


реакцию проводят в безводном растворителе или в избытке сероводорода, что ограничивает ее применение. При соблюдении указанных условий выходы органических тиолов находятся в пределах 36–74 % [14].

Этот путь часто используется для получения *орто*- и *пара*-нитро- и аминокзамещенных арилтиолов из соответствующих нитрогалогенароматических соединений [15]:

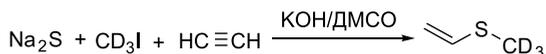


При нагревании *пара*-нитрохлорбензола с избытком Na_2S в водном растворе происходит восстановление нитрогруппы с образованием *пара*-аминотиофенола [16, 17]:



В ходе изучения кинетики реакции фенилацетилена с гидросульфидом натрия в водном ДМСО [18] обнаружено, что NaSH вполне устойчив в ДМСО, т. е. приведенное выше равновесие фактически сдвинуто влево. Оказалось [19], что, благодаря способности ДМСО экстрагировать гидросульфид натрия из гидратированного Na_2S , можно легко и просто приготовить устойчивый раствор NaSH в ДМСО. В случае $\text{Na}_2\text{S} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ до 90 % гидросульфид натрия переходит в раствор ДМСО [20]. Чистота полученного таким образом раствора NaSH в ДМСО составляет 98 %. Согласно данным [18], такой раствор является стабильным и не подвержен гидролизу, как это обычно происходит с водными или спиртовыми растворами NaSH , причем гидросульфид в нем практически весь диссоциирован [21]. При медленном добавлении органического галогенида к раствору NaSH в ДМСО при комнатной температуре наблюдается образование соответствующего тиола с практически количественным выходом [13]. Метод опробован на примере алифатических бромидов ($\text{C}_2\text{--C}_{12}$).

Показано, что в системе M_2S /органический галогенид ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) ацетилен ведет себя как эффективная ловушка образующегося органического тиоаниона, что приводит к образованию винилорганилсульфидов. Используя этот новый высокоэффективный носитель гидросульфид-аниона, а именно раствор NaSH в ДМСО, из CD_3I , Na_2S и ацетилена в среде ДМСО синтезирован дейтерированный винилметилсульфид с выходом 95 % в одну препаративную стадию и в очень мягких условиях (комнатная температура и атмосферное давление) [20]:

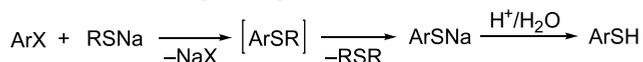


Несмотря на очевидную эффективность, простоту и доступность системы $\text{Na}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}/\text{ДМСО}$ для введения тиольной функции в органические соединения путем нуклеофильного замещения галогена на SH -группу, этот реагент еще не оценен

должным образом химиками-синтетиками. В частности, не выяснен его потенциал для получения ароматических тиолов из ароматических галогенидов. С большой вероятностью можно предсказать, что в этом случае рассматриваемый реагент окажется весьма эффективным, а это приведет к переоценке препаративной значимости существующих методов синтеза ароматических тиолов.

1.2. Реакции с другими сернистыми нуклеофилами

Неактивированные арилгалогениды (хлориды и бромиды), как правило, трудно вступают в реакции нуклеофильного замещения. Использование полярных негидроксильных растворителей позволило существенно расширить возможности этого метода. Так, арилтиолы могут быть получены реакцией арилгалогенидов с 2–3-кратным избытком первичных или вторичных алкилтиолятов натрия в среде ГМФТА [22–24], ДМФА [25], N-метилпирролидона [26]. Однореакторный синтез включает две последовательные стадии: образование алкиларилсульфида в результате нуклеофильного ароматического замещения атома галогена алкилтиолят-анионом и последующее расщепление сульфида по связи S–Alkyl (деалкилирование) с образованием ароматических тиолов [22–26]:

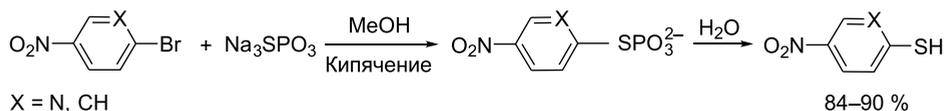


Как правило, реакция протекает при 100–160 °С. Кроме того, деалкилирование сульфидов можно проводить действием алкоксидов и амидов щелочных металлов, а также металлическим натрием в ДМФА [25].

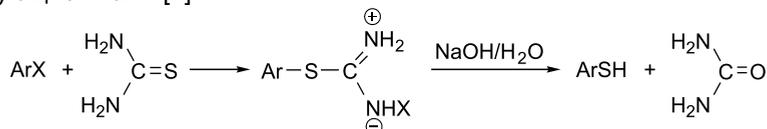
Этот подход эффективен и для синтеза гетарилтиолов, таких как 2-меркаптотиофен [22], меркаптопиридины [25] и тиоинолины [22, 25].

Более эффективны для получения арилтиолов методы, основанные на использовании таких S-нуклеофилов, как тиомочевина, дитиокарбаматы, ксантогенаты, а также тиоамиды и тиофосфаты. Эти однореакторные двухстадийные синтезы позволяют избежать побочных реакций, присущих прямым методам.

При взаимодействии активированных электроноакцепторными группами арилгалогенидов с двумя эквивалентами тиофосфата натрия при кипячении в метаноле образуется арилтиофосфат, который в процессе водной обработки превращается в соответствующий тиол с высоким выходом [27]:

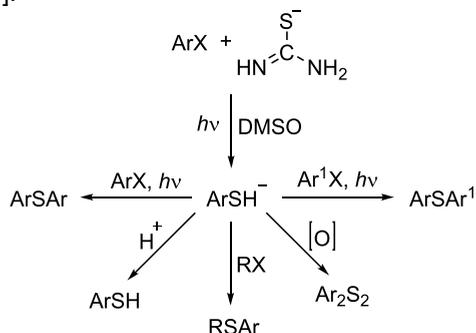


Арилгалогениды взаимодействуют с тиомочевинной при нагревании в спирте с образованием арилизотиурониевых солей, при гидролизе которых получают соответствующие тиолы [1]:



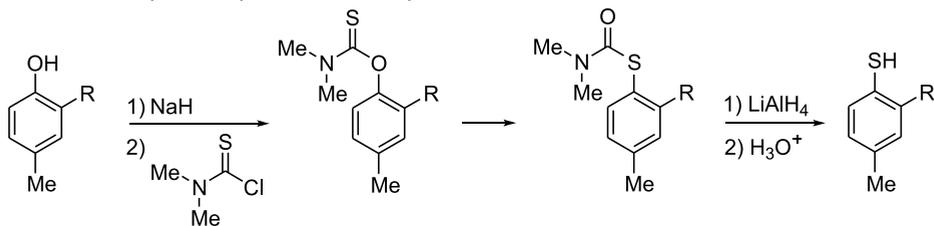
Эта реакция легко протекает с активированными к нуклеофильной атаке арилгалогенидами. Арилгалогениды с донорными заместителями в кольце (амино-, алкоксигруппы) активируют УФ-облучением [28]. В фотоиндуцируемой реакции с тиомочевинной в ДМСО (20 °С, 3 ч) арил(бензил, нафтил)- и гетарил(пиридин, хинолин,

пиазин, пиримидин)галогениды с OMe, SMe, CN, NO₂, PhCO-заместителями успешно образуют арилтиолят-ионы, которые без выделения могут подвергаться протонированию, нуклеофильному алифатическому замещению или окислению с образованием арилтиолов, арилметил-, диарилсульфидов или диарилдисульфидов с выходом 50–80 % [29]:



Часто для облегчения ароматического нуклеофильного замещения в арилгалогенидах используют катализаторы на основе переходных металлов. В присутствии каталитических количеств Ni(0), полученного *in situ* из [NiCl₂(PPh₃)₂] и BH₄CN как восстанавливающего агента, арилиодиды взаимодействуют с тиомочевинной (60 °С, 3–25 ч), образуя после разложения изотиуроний иодида и подкисления соляной кислотой арилтиолы практически с количественным выходом [30]. Реакция успешно реализуется в ДМФА, MeCN, ацетоне и диоксане. Электронодонорные заместители (амино- и алкоксигруппы) не снижают реакционной способности арилиодидов. Арилбромиды и -хлориды в аналогичных условиях не взаимодействуют с тиомочевинной.

В качестве стартовых соединений для синтеза ароматических тиолов также могут быть использованы фенолы. Последние переводят в О-арилтиокарбаматы либо эфиры тиокарбоновых кислот, далее подвергают термической перегруппировке и гидролизу [31, 32]. Описан синтез 2,4-дизамещенных тиофенолов из соответствующих фенолов [32]. Депротонированием исходных фенолов и последующей обработкой диметилкарбамоилхлоридом (NaH, диметоксиэтан, кипячение, 24 ч) получены О-арилтиокарбаматы, термолит которых (250–310 °С) завершается перегруппировкой в S-арилтиокарбаматы. Восстановление последних LiAlH₄ в ТГФ и кислотный гидролиз приводят к тиофенолам с выходом 55–68 %:

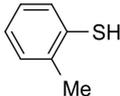
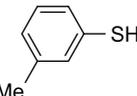
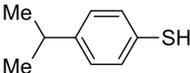
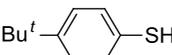
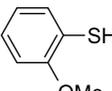
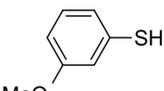
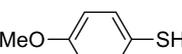
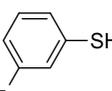
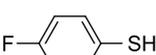


R = Me, *t*-Bu, Ad

Замещение аминогруппы с образованием C–S-связи проводится через легко получаемые из первичных ароматических аминов соли диазония [12]. S-нуклеофилами могут выступать тиомочевина [33], тиокарбоксилаты [34] и ксантогенаты щелочных металлов. Непосредственно с гидросульфидом калия реакцию не проводят, так как последний является сильным восстановителем и в условиях реакции окисляется до молекулярной серы. Способ Лейкарта заключается в обработке вод-

Таблица 1

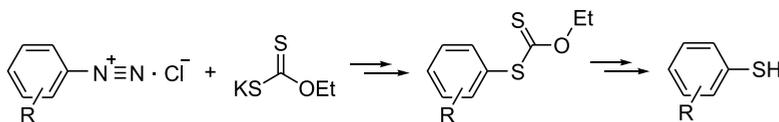
Ароматические тиолы

№ п/п	Структурная формула	Выход, %	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}/\text{мм рт. ст.}$ ($T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$)	n_{D}^{20}	d_4^{20}	Лит. ссылка
1	2	3	4	5	6	7
1		72	169–170 169	1.5870 1.5870	1.0740 1.0780	[35] [51, 78]
2		45	90–91/25 194 106/50	1.5733 1.5742	1.0427 1.0440	[35] [79] [78]
3		75	103–104/40 90–93/25 195	1.5715 1.5680 1.5720	1.0446	[35] [80] [79]
4		82	195 (43) 98–101/30 (44) 77–78/15 (43)			[35] [78] [81]
5		65	94–95/16 211	1.5715 1.5720	1.0365 1.0380	[35] [79]
6		75	112/20 104/14	1.5538 1.5542	1.0085 1.0090	[35] [82, 83]
7		66	110–111/12 107–110/10 238 (99)	1.5510 1.5505	0.9888 0.9882	[35] [78, 83] [78]
8		67	100–101/8	1.5926		[35]
9		62	87–88/4			[35]
10		80	69–70/3 101–102/12 80–90/5	1.5842 1.5830 1.5801	1.1385 1.1313 ²⁵	[35] [84] [85]
11		58	49/10 53/11	1.5466 1.5481	1.1921	[35] [86]
12		75	64–65/12 48/6	1.5522 1.5517	1.1986 1.1983	[35] [51]

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7
13		57	100/26 205–206	1.5985 1.6030	1.2783 1.2750	[35] [87]
14		76	80–90/16 (53–54) 205–207 (54) 90–91/12 90–93/13			[35] [78] [88] [89]
15		55	99–100/11 78–81/4 105/12			[35] [90] [91]
16		51	107–108/6 123–124/40	1.6330 1.6338		[35] [92]
17		76	98–99/10 (74–74) (72)			[35] [51]
18		48	(85–86)			[35, 78]
19		58	(28) (27–29)	1.6182		[35] [93]
20		65	(76) (77) (75)			[35] [78, 87] [94]
21		52	66/1			[35]

ного раствора солей арилдiazония этилксантогенатом калия при умеренном нагревании (40–45 °С). Образующиеся S-арил-O-этилксантогенаты при последующем щелочном гидролизе (KOH/EtOH) дают соответствующие арилтиолы.

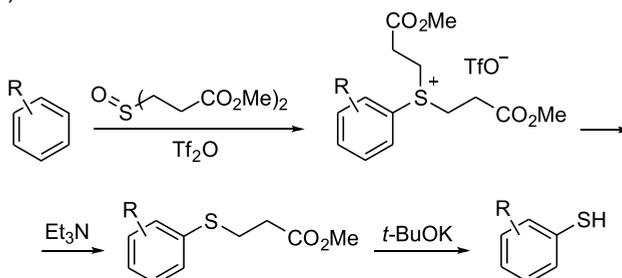


Такой подход использован для синтеза большой серии 2- и 3-замещенных арилтиолов (табл. 1) [35].

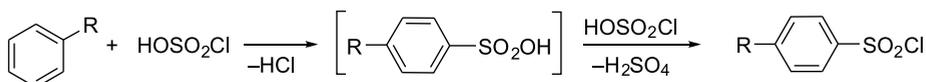
1.3. Реакции с серосодержащими электрофилами

Методы синтеза арилтиолов из ароматических соединений и серосодержащих электрофилов многостадийные, однако они широко используются в лабораторной практике.

Так, арилтиолы (12 примеров) получены однореакторным методом, включающим стадию образования арилсульфониевой соли взаимодействием аренов с активированными сульфоксидами [36]. Последующее катализируемое основаниями двойное деалкилирование приводит к арилтиолам с выходами от умеренных до высоких (46–98 %).

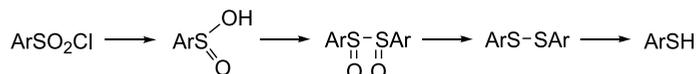


Наиболее распространенный серосодержащий электрофил – хлорсульфоновая кислота, которую готовят обычно по Бендеру [37]. Действием хлорсульфоновой кислоты на замещенные арены синтезированы различные сульфохлориды [12, 38, 39]:



В промышленности сульфохлориды также получают прямым сульфированием аренов 4–5 эквивалентами хлорсульфоновой кислоты.

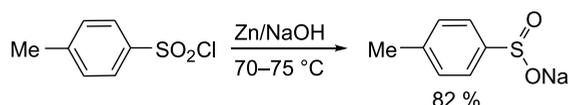
Восстановление ароматических сульфохлоридов различными восстановителями [40–47] служит распространенным подходом к синтезу арилтиолов.



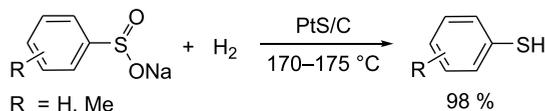
Промежуточные продукты реакции – сульфиновая кислота, дисульфоксиды и дисульфиды.

В качестве восстановителей обычно используют водород [42, 47], металлы (Zn, Sn, Fe) в сочетании с кислотами [40, 48–51] или щелочами [46], сероводород [44] и некоторые другие реагенты [45, 52–54]. Выбор восстановителя в значительной степени зависит от реакционной способности исходного сульфохлорида.

При восстановлении 4-метилфенилсульфохлорида в водно-щелочном растворе в присутствии цинка (70–75 °С) с высоким выходом образуется сульфидат натрия [46].



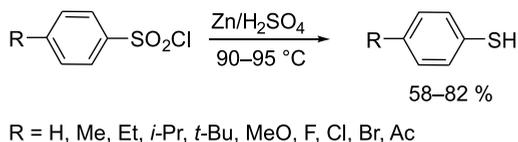
Показано [42], что при гидрировании арилсульфинатов в присутствии PtS (170–175 °С, начальное давление водорода 60–80 атм) соответствующие арилтиолы образуются практически с количественным выходом.



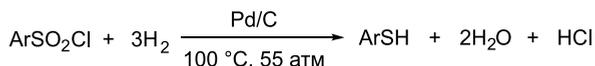
Восстановление ароматических сульфохлоридов до тиолов впервые было осуществлено Фоггом в 1861 г. [41]. Им синтезирован тиофенол из бензолсульфохлорида при действии на него цинковой пыли в среде соляной кислоты.

Обычно полагают, что при восстановлении органических соединений металлами активным реагентом является водород. Есть данные [55], свидетельствующие, что активность водорода, выделяющегося в системе металл/соляная кислота, неодинакова и находится в определенной зависимости от положения металла в таблице Менделеева. В каждой группе она повышается с увеличением атомной массы элементов. При сравнении металлов различных групп возрастает активность вытесняемого ими водорода в следующем ряду: щелочные металлы с подгруппой меди < щелочно-земельные металлы с подгруппой цинка < подгруппа алюминия и т. д. Согласно [56], вытесняемый этими металлами водород является, как правило, слабым восстановителем. Считается, что при восстановлении органических соединений решающую роль играет их адсорбция на поверхности металла [57–59]. Параллельно происходит адсорбция кислот в виде молекул или ионов, а содержащийся в их составе водород, активированный таким образом [57], взаимодействует с молекулой органического соединения, образуя гидрированный субстрат.

В Институте химии присадок АН Азербайджанской ССР с целью изучения влияния различных производных ароматических тиолов на эксплуатационные свойства смазочных масел проводились систематические исследования по синтезу арилтиолов восстановлением арилсульфохлоридов [48, 49]. Было показано, что 4-замещенные арилтиолы образуются с хорошим выходом (58–82 %) при нагревании соответствующих арилсульфохлоридов (90–95 °С) в разбавленной серной кислоте в присутствии 6 эквивалентов цинковой пыли [35].



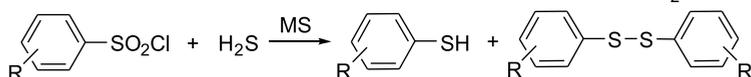
Эффективным методом получения арилтиолов служит каталитическое гидрирование арилсульфохлоридов в присутствии благородных металлов и оснований [47]. Процесс осуществляется в апротонных растворителях, таких как толуол, при 100 °С и давлении водорода 55 атм. В качестве основания, которое служит для связывания выделяющегося HCl, используют ацетаты, карбонаты или гидроксиды щелочных металлов, третичные амины.



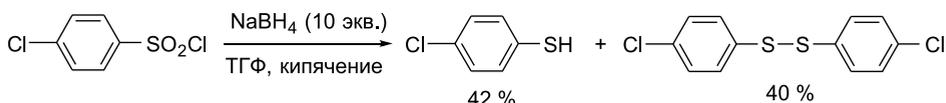
Этот метод позволяет получать с высокой селективностью незамещенные и замещенные моно- и полиядерные ароматические и гетероароматические тиолы. Его бесспорное преимущество – высокая селективность и простота выделения продук-

тов, однако он не лишен недостатков: пожаро- и взрывоопасность работы с водородом и необходимость использования специальной аппаратуры (автоклавов).

Восстановление арилсульфохлоридов сероводородом [44] протекает менее селективно: наряду с тиолами образуются соответствующие дисульфиды. Процесс реализуется в среде ароматических углеводородов под давлением H_2S (5 атм, 90–130 °C) или в токе сероводорода (300 °C) и катализируется сульфидами Co, Mo, Ni, W, Cu, Fe, Ru, Rh, Ir, полученными *in situ* из оксидов металлов и H_2S .

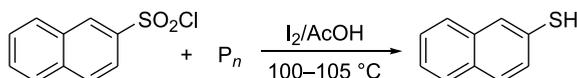


При восстановлении арилсульфохлоридов гидридами металлов в зависимости от условий можно получать сульфоновые кислоты или арилтиолы. Например, арилсульфохлориды были восстановлены NaBH_4 в ТГФ при 0 °C в соответствующие сульфоновые кислоты с выходом 70–85 % [45]. На примере 4-хлорфенилсульфохлорида показано, что проведение реакции при кипячении в ТГФ (10 эквивалентов NaBH_4) приводит к образованию 4-хлортиофенола (выход 42 %) и дисульфида (выход 40 %) [45].

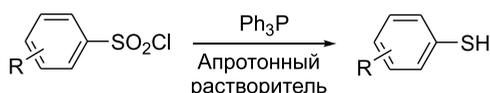


Добавление к NaBH_4 эквимольных количеств AlCl_3 увеличивает его восстановительные свойства [52].

Восстановлением 4-замещенных бензолсульфохлоридов и 2-нафтилсульфохлорида красным фосфором в кипящей ледяной уксусной кислоте в присутствии каталитического количества иода получены также соответствующие арилтиолы и 2-тионафтол [53].



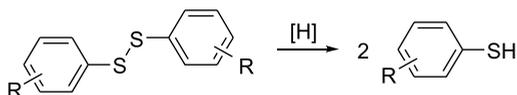
Описан удобный и эффективный метод синтеза арилтиолов (выход 71–94 %), основанный на реакции арилсульфохлоридов с трифенилфосфином [54]. Реакция протекает в апротонных растворителях (толуол, ксилол, бензол, хлороформ, дихлорметан) с саморазогревом и завершается за 10–20 мин.



Общий характер этой реакции продемонстрирован на 16 примерах. Недостаток метода – использование трех эквивалентов трифенилфосфина.

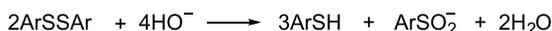
1.4. Восстановление диарилдисульфидов

Ряд препаративных методов получения ароматических тиолов, описанных в учебниках и справочниках, основан на реакции восстановления диарилдисульфидов различными реагентами.

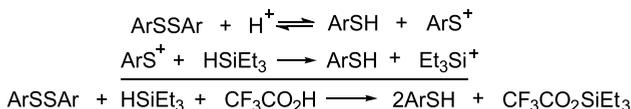


Как правило, гидрирование дисульфидов протекает под давлением водорода в присутствии катализаторов (например, MoS_2 [60] или металлы VIII группы [61] на носителях). Имеются патентные данные [61] о гидрировании диарилдисульфидов в присутствии оснований (гидроксидов, карбонатов или алкоголятов щелочных и щелочно-земельных металлов). Реакция протекает в среде MeOH , EtOH или $i\text{-PrOH}$ (80°C , давление водорода при комнатной температуре 10 атм) и катализируется Ni .

Часто для восстановления дисульфидов используют металлы в кислой среде, например цинковый или железный порошок в ледяной уксусной [62–64], соляной [6, 65, 66] или разбавленной серной кислоте [6, 67, 68], сероводород [69] и сульфиды щелочных металлов [70, 71] в водных или водно-спиртовых растворах. Еще легче протекает восстановление дисульфидов до тиофенолов щелочными растворами (NaOH или Na_2CO_3) [71, 72].



Относительно легко восстанавливаются диарилдисульфиды с электронодонорными заместителями системами $\text{Et}_3\text{SiH}/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ [73], $\text{Et}_3\text{SiH}/\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [74]. Предполагается, что расщепление связи S-S протекает через образование сульфониевого катиона:



В восстановительной системе $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{KOH}$ диорганилдисульфиды образуют органилтиоляты калия, мягкое подкисление которых приводит к тиолам [75, 76]. Также тиоляты могут быть использованы *in situ* в синтезе сероорганических соединений. Например, показана возможность получения винилметилсульфида с выходом 80 % винилированием диметилдисульфида ацетиленом при атмосферном давлении ($45\text{--}50^\circ\text{C}$) в высокоосновной восстановительной системе $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{KOH}/\text{N}$ -метилпирролидон [77].

Физические константы арилтиолов, синтезированных различными методами для установления закономерностей между строением, физико-химическими параметрами и реакционной способностью, приведены в табл. 1.

1.5. Примеры синтезов

1.5.1. Синтез 2- и 3-замещенных арилтиолов из хлоридов диазония и этилксантогената калия

3-Метилтиофенол (№ 3, см. табл. 1). В колбу вместимостью 1 л, снабженную механической мешалкой и термометром, погруженную в баню со льдом, помещают 150 мл конц. HCl (d_4^{20} 1.18) и 150 г колотого льда. К содержимому колбы при перемешивании медленно прибавляют 80.0 г (0.75 моль) 3-метиланилина. Затем смесь охлаждают до 0°C и медленно прибавляют холодный раствор 51.8 г (0.75 моль) NaNO_2 в 125 мл воды, поддерживая температуру ниже 4°C .

В колбу вместимостью 2 л, снабженную термометром, капельной воронкой и мешалкой, помещают водный раствор 140 г этилксантогената калия, нагревают до $40\text{--}45^\circ\text{C}$ и, поддерживая эту температуру, медленно в течение 2 ч прибавляют водный холодный раствор диазония, после чего продолжают перемешивание ~ 0.5 ч. Отделяют красный маслянистый слой *meta*-толилэтилксантогената, а водный слой экстрагируют дважды эфиром. Маслянистый слой и эфирные вытяжки объединяют,

промывают 10%-м раствором NaOH (100 мл), а затем до нейтральной реакции водой. Высушивают над CaCl_2 и отгоняют эфир. Остаток растворяют в 500 мл 95%-го EtOH, доводят раствор до кипения и к горячему раствору медленно прибавляют 175 г гранулированного KOH так, чтобы раствор непрерывно кипел. Смесь кипятят до тех пор, пока взятая проба не станет полностью растворимой в воде (~8 ч).

После этого отгоняют около 400 мл EtOH и остаток растворяют в минимальном количестве воды (около 50 мл). Раствор экстрагируют Et_2O (3×100 мл), водный слой подкисляют 6 н H_2SO_4 (625–650 мл) до сильно кислой реакции (pH 1–2). К подкисленному раствору добавляют 2 г цинковой пыли и отгоняют 3-метилтиофенол с водяным паром. Нижний слой дистиллята (3-метилтиофенол) отделяют, водный слой экстрагируют Et_2O (3×100 мл), экстракт объединяют с основной массой 3-метилтиофенола. Раствор высушивают над безводным CaSO_4 , растворитель отгоняют и маслянистый остаток перегоняют в вакууме. Выход 69 г (75 %), т. кип. 103–104 °C/40 мм.

Аналогично получают 2- и 3-замещенные арилтиолы № 2, 8, 9, 11, 13, 15, 16 (см. табл. 1).

1.5.2. Синтез 4-замещенных арилтиолов восстановлением ароматических сульфохлоридов

4-Фтортиофенол (№ 12, см. табл. 1). В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 194.5 г (1.0 моль) дважды перекристаллизованного из Et_2O 4-фторбензолсульфохлорида и 3 кг 20%-й H_2SO_4 . К смеси постепенно добавляют 390 г (6 г-атом) цинковой пыли при 0–5 °C, затем содержимое колбы перемешивают при этой же температуре еще 1 ч, далее температуру реакционной смеси поднимают до 90–95 °C и нагревают смесь в течение 7–10 ч до получения прозрачной жидкости. Полученную смесь охлаждают до комнатной температуры, экстрагируют бензолом (5×100 мл), экстракт промывают водой до нейтральной реакции и высушивают над Na_2SO_4 . Перегонкой в вакууме получают 95.9 г (75 %) 4-фтортиофенола, т. кип. 64–65 °C/12 мм.

Аналогично получают тиофенол (№ 1) и 4-замещенные арилтиолы (№ 4–7, 10, 14, 17–19, 21, см. табл. 1).

1.5.3. Синтез арилтиолов восстановлением диарилдисульфидов

4-Нитротиофенол (№ 20, см. табл. 1). К раствору 157.5 г (1 моль) 4-нитрохлорбензола в 250 мл кипящего EtOH прибавляют спиртовой раствор Na_2S_2 , приготовленный из 175 г (0.72 моль) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и 23.4 г (0.09 моль) S_8 . Затем добавляют по каплям спиртовой раствор 40 г (1.0 моль) NaOH. Реакционную массу охлаждают и выливают на смесь 1 кг льда и 1500 мл воды. Осадок отфильтровывают, фильтрат подкисляют HCl, 4-нитротиофенол отделяют, промывают 500 мл воды и высушивают; затем растворяют в 150 мл EtOH, к раствору добавляют 40 г NaOH в 1500 мл воды, отфильтровывают. После осаждения соляной кислотой 4-нитротиофенол отфильтровывают, промывают и высушивают в вакуум-эксикаторе. Выход 100.9 г (65 %), т. пл. 76 °C.

Список литературы

[1] Houben-Weyl. *Die methoden der organischen chemie*. Stuttgart: Thieme, 1955, 1337 p.

[2] Boeseken J.M., Koning D.A. Contribution a la connaissance de la reaction de Friedel et Crafts // *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*. 1911, 30, 116–136.

- [3] **Glass H.B., Reid E.E.** The direct introduction of sulfur into aromatic hydrocarbons // *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 3428–3430.
- [4] **Taboury M.F.** Action du soufre et du selenium sur le bromure de phenylmagnesium et sur le bromure, -naphtylmagnesium // *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1903**, *3*, 761–765.
- [5] **Taboury M.F.** Action du soufre et du selenium sur les combinaisons organomagnesiennes des hydrocarbures aromatiques mono- et dihalogenes dans le noyau // *C.R. Acad. Sci., Ser. IIc: Chim.* **1904**, *138*, 982–985.
- [6] **Zhang M., Ryckman D., Chen G. et al.** Practical and scaleable syntheses of 3-hydroxythiophenol // *Synthesis*. **2003**, 112–116.
- [7] **Jiang Y., Qin Y., Xie S. et al.** A general and efficient approach to aryl thiols: CuI-catalyzed coupling of aryl iodides with sulfur and subsequent reduction // *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5250–5253.
- [8] **Воронков М.Г., Дерягина Э.Н., Ключкова Л.Г. и др.** Высокотемпературный органический синтез. I. Реакции сероводорода с хлорпроизводными ароматического и тиофенового рядов // *ЖОрХ.* **1976**, *12*, 1515–1521.
- [9] **Воронков М.Г., Дерягина Э.Н., Иванова Г.М.** Высокотемпературный органический синтез. II. Реакция сероводорода с бромфенолом и его производными // *ЖОрХ.* **1976**, *12*, 2179–2184.
- [10] **Воронков М.Г., Дерягина Э.Н., Ключкова Л.Г.** Высокотемпературный органический синтез. III. Реакции сероводорода с хлорфенолами // *ЖОрХ.* **1977**, *13*, 1055–1057.
- [11] **Шагун Л.Г., Дериглазова Е.С., Кашик Т.В. и др.** Высокотемпературный органический синтез. VII. О влиянии природы заместителей на протекание реакции сероводорода с хлорпроизводными ароматического и тиофенового рядов // *ЖОрХ.* **1978**, *14*, 187–192.
- [12] **Вейганд-Хильгетаг.** *Методы эксперимента в органической химии.* М.: Химия, **1969**, 944 с.
- [13] **Васильцов А.М., Трофимов Б.А., Амосова С.В.** Синтез тиолов из алкилгалогенидов и гидросульфидов натрия в диметилсульфоксиде // *ЖОрХ.* **1983**, *19*, 1339–1340.
- [14] **Ellis L.M., Reid E.E.** The preparation and properties of a double series of aliphatic mercaptans 1,2,3 // *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 1674–1687.
- [15] **Bost R.W., Starnes P.K., Wood E.L.** 2,4-Dinitrothiophenol as a reagent for the characterization of organic halogen compounds // *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1968–1970.
- [16] **Mayer P.** Derivative der thiosalicylsaure und des thioxanthon // *Ber.* **1909**, *42*, 3046–3067.
- [17] **Gilman H., Gainer G.C.** Some 6-quinolyl sulfides and sulfones // *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 1747–1751.
- [18] **Васильцов А.М., Трофимов Б.А., Амосова С.В. и др.** Дивинилсульфид. IX. Кинетика и механизм реакции фенилацетилена с гидросульфидом натрия в диметилсульфоксиде // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1982**, 2447–2452.
- [19] **Трофимов Б.А., Мусорин Г.К., Амосова С.В.** Особенности растворения сульфидов натрия в системе вода–диметилсульфоксид // *ЖПХ.* **1978**, *51*, 1133–1136.
- [20] **Trofimov B.A., Vasil'tsov A.M., Amosova S.V.** A useful synthesis of deuterium-labelled methyl vinyl sulfide // *Sulfur Lett.* **1984**, *2*, 59–62.
- [21] **Arnett E.M., Small L.E.** Ionization of group 6 and 7 protonic acids in dimethyl sulfoxide // *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 808–816.
- [22] **Testaferri L., Tingoli M., Tiecco M.** A convenient synthesis of aromatic thiols from unactivated aryl halides // *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3099–3100.
- [23] **Testaferri L., Tiecco M., Tingoli M. et al.** Selective cleavage of the carbon-sulphur and carbon-oxygen bonds in methoxythioanisoles // *Tetrahedron.* **1982**, *38*, 2721–2724.
- [24] **Testaferri L., Tiecco M., Tingoli M. et al.** Selective dealkylations of aryl alkyl ethers and thioethers by sodium in HMPA // *Tetrahedron.* **1982**, *38*, 3687–3692.

- [25] **Testaferri L., Tiecco M., Tingoli M. et al.** Simple syntheses of aryl alkyl thioethers and of aromatic thiols from unactivated aryl halides and efficient methods for selective dealkylation of aryl alkyl ethers and thioethers // *Synthesis*. **1983**, 751–755.
- [26] **Shaw J.E.** Preparation of thiophenols from unactivated aryl chlorides and sodium alkanethiolates in N-methyl-2-pyrrolidone // *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3728–3729.
- [27] **Bieniarz C., Cornwell M.J.** A facile, high-yielding method for the conversion of halides to mercaptans // *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 939–942.
- [28] **Фролов А.Н., Клокова Е.М., Ельцов А.В.** Фотозамещение галогена и SO₂X групп тиомочевинной и семикарбазидом. Фотосинтез ароматических дисульфидов // *ЖОрХ*. **1981**, *17*, 2161–2170.
- [29] **Argüello J.E., Schmidt L.C., Peñeñory A.B.** “One-pot” two-step synthesis of aryl sulfur compounds by photoinduced reactions of thiourea anion with aryl halides // *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4133–4136.
- [30] **Takagi K.** Synthesis of aromatic thiols from aryl iodides and thiourea by means of nickel catalyst // *Chem. Lett.* **1985**, *14*, 1307–1308.
- [31] **Newman M.S., Karnes H.A.** The conversion of phenols to thiophenols via dialkylthiocarbamates // *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 3980–3984.
- [32] **Flores-Figueroa A., Arista-M. V., Talancon-Sanchez D. et al.** Synthesis of 2,4-di-substituted thiophenols and solid structures of thiocarbamate precursors // *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 397–403.
- [33] **Копылова Б.В., Яшкина Л.В., Фрейдлина П.Х.** Арилирование тиомочевинны солями диазониев // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1973**, 2730–2733.
- [34] **Petrillo G., Novi M., Garbarino G. et al.** The reaction between arenediazonium tetrafluoroborates and alkaline thiocarboxylates in DMSO: A convenient access to aryl thioesters and other aromatic sulfur derivatives // *Tetrahedron*. **1989**, *45*, 7411–7420.
- [35] **Алиев И.А.** *Химия и физико-химия аренйтиолов, их производных и аналогов:* Дис. ... д-ра хим. наук. Иркутск, **1990**.
- [36] **Becht J.-M., Wagner A., Mioskowski C.** Facile introduction of SH group on aromatic substrates via electrophilic substitution reactions // *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5758–5761.
- [37] **Карякин Ю.В., Ангелов И.И.** *Чистые химические вещества.* М.: Химия, **1974**, 408 с.
- [38] **Dumont J.M., Pumpf P.** Recherches sur la preparation dessulfones mixtes aromatiques-aliphatiques // *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1962**, 1213–1218.
- [39] *Общий практикум по органической химии.* М.: Мир, **1965**, 678 с.
- [40] **Harris J.O., Vaughn W.A.** Manufacture of thiophenols // Pat. US2792422 (A), **1957**.
- [41] **Vogt C.** Ueber Benzylmercaptan und zweifach-schwefel benzyl // *Liebigs Ann. Chem.* **1861**, *119*, 142–153.
- [42] **Greenfield H.** Preparation of aryl thiols // Pat. US3399238 (A), **1968**.
- [43] **Divna C., Dirk P.** Electrochemical production of organic thiols // Pat. US4072584 (A), **1978**.
- [44] **Ratcliffe C.T.** Catalytic reduction of aromatic sulfonyl halides with hydrogen sulfide to yield aromatic thiols // Pat. US4128586 (A), **1978**.
- [45] **Nose A., Kudo T.** Reductions of sodium borohydride. IV. Reduction of aromatic sulfonyl chlorides with sodium borohydride // *Chem. Pharm. Bull.* **1987**, *35*, 1770–1776.
- [46] **Tietze L.F., Eicher T.** *Reaktionen und synthesen im organisch-chemischen praktikum und forschungslaboratorium.* Thieme, **1991**, 636 p.
- [47] **Jacobson S.E.** Hydrogen reduction of sulfonyl chlorides to thiols // Pat. US6667421(B2), **2003**.
- [48] **Кулиев А.М.** *Химия и технология присадок к маслам и топливам.* М.: Химия, **1972**, 358 с.
- [49] **Кулиев А.М., Мамедов Ф.Н.** *Производные фенолов и тиолов.* Баку: Элм, **1981**, 225 с.
- [50] **Бородкин В.Ф.** *Химия красителей.* М.: Химия, **1981**, 248 с.

- [51] **Almasi L., Hantz A.A.** Procedeu de preparare a ariltiofenolilor // Pat. FR 53360, 1971.
- [52] **Brown H.C., Rao B.C.S.** A new powerful reducing agent – sodium borohydride in the presence of aluminum chloride and other polyvalent metal halides // *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2582–2588.
- [53] **Wagner A.W.** Notiz uber line vereifachte methode zur darstellung von thiophenolen // *Chem. Ber.* **1966**, 99, 375–376.
- [54] **Bellale E.V., Chaudhari M.K., Akamanchi K.G.** A simple, fast and chemoselective method for the preparation of arylthiols // *Synthesis*. **2009**, 3211–3213.
- [55] **Дмитриев А.К.** Химическая неравноценность водорода в момент выделения // *ЖОрХ.* **1948**, 18, 1267–1277.
- [56] **Дмитриев А.К.** Химическая неравноценность водорода в момент выделения. II // *ЖОХ.* **1952**, 22, 545–551.
- [57] **Prins H.J.** The mechanism of reduction. Part 1 // *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* **1923**, 42, 473–481.
- [58] **Vanderzee C.E., Edgell W.F.** The kinetics of the reduction of aromatic nitro compounds with tin and hydrochloric acid // *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 71, 2916–2923.
- [59] **Brewster J.H.** Mechanisms of reductions at metal surfaces. I. A general working hypothesis // *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 6361–6363.
- [60] **Hotelling E., Windgassen R., Previc E. et al.** Notes – synthesis of mercaptophenols and alkyl derivatives // *J. Org. Chem.* **1959**, 24, 1598–1600.
- [61] **Ullrich F.W., Fiege H.** Method for producing aryl thiols by hydrogenating diaryldisulphides // Pat. WO9920602 (A1), **1999**.
- [62] **Bauman E., Fromm E.** Ueber die einwirkung von schwefelammonium auf acetophenon // *Ber.* **1895**, 28, 907–914.
- [63] **Bogert M.T., Smidth L.** A further study of the interaction of sulfur and *para*-toluidine in the presence of litharge: thio-*para*-toluidine and related compounds // *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, 50, 428–436.
- [64] **Cooke W.H., Heilbron I.M., Walker G.H.** CCCVII.-meso-Thioanthracene derivatives. Part II. Dianthranyl disulphide and dianthranyl tetrasulphide // *J. Chem. Soc.* **1925**, 127, 2250–2255.
- [65] **Loven J.M.** Ueber die thiomilchsauen und die thiodilactylsauen // *J. Prakt. Chem.* **1884**, 29, 366–378.
- [66] **Bernthsen A.** Studien in der Methylenblaugruppe. Amidodimethylanilinmercaptan und nahere derivate desselben. A. Aminodimethylanilinmercapta // *Liebigs. Ann. Chem.* **1889**, 251, 23–26.
- [67] **Fromm E., Jorg H.** Abkömmlinge des monothio-athylenglykols abkömmlinge des monothio-athylenglykols // *Ber.* **1925**, 58, 304–309.
- [68] **Friedlander P.** Ueber schwefelhaltige analoga der indigogruppe // *Ber.* **1906**, 39, 1060–1066.
- [69] **Schultz C., Beyschlag H.** Ueber die einwirkung von schwefelauf m-toluylendi-amin. I // *Ber.* **1909**, 42, 743–752.
- [70] **Schwalbe C.** Reduction vonaromatisen sulfosauren zu mercaptanen vermitteltst alkalisulffhydrat // *Ber.* **1906**, 39, 3102–3105.
- [71] **Burawoy A., Turner C.** o-Mercapto-azo-compounds. Part I. The coupling of tetrazotised 2 : 2'-diaminodiphenyl disulphide with β -naphthol // *J. Chem. Soc. (Resumed)*. **1950**, 469–477.
- [72] **Parker A.J., Kharasch N.** The science of the sulfur-sulfur bond // *Chem. Rev.* **1959**, 59, 583–628.
- [73] **Калинкин М.И., Парнес З.Н., Курсанов Д.Н.** Расщепление дисульфидов при ионном гидрировании // *Докл. АН СССР. Сер. хим.* **1968**, 180, 1370–1371.
- [74] **Eckert-Maksic M., Margetic D.** Ionic hydrogenation of organosulfur compounds // *Energy Fuels*. **1991**, 5, 327–332.

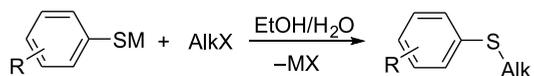
- [75] Дерягина Э.Н., Руссавская Н.В., Паперная Л.К. и др. Синтез халькогенорганических соединений в основно-восстановительных системах // *Изв. АН. Сер. хим.* **2005**, 2473–2483.
- [76] Леванова Е.П., Грабельных В.А., Елаев А.В. и др. Домино-реакция 2,3-дихлор-1-пропена с дифенилдисульфидом в системе гидразингидрат–КОН // *ЖОрХ.* **2013**, 83, 1088–1092.
- [77] Trofimov V.A., Oparina L.A., Gusarova N.K. et al. An expedient synthesis of methyl vinyl sulfide from dimethyl disulfide and acetylene // *J. Sulf. Chem.* **2004**, 25, 395–399.
- [78] *Химия. Большой энциклопедический словарь.* Большая Российская энциклопедия. М., **1998**, с. 792.
- [79] Айвазов Б.В., Петров С.М., Хайруллина В.Р. и др. *Физико-химические константы сераорганических соединений.* М.: Химия, **1964**, 280 с.
- [80] *Синтез органических препаратов.* М.: Иностран. лит., **1953**, 659 с.
- [81] Morizur J.-P. Deshydrogenation par les radicaux thiyls de guelgues sesquiterpenes azulenogenes (Part II) // *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1964**, 1338–1342.
- [82] Gilman H., Broadbent S.H. Some basically substituted diaryl sulfides and sulfones // *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 2053–2057.
- [83] Кулиев А.М., Мамедов Ф.Н., Кулиев А.Б. Синтез алкилтиофенолов // *ЖОрХ.* **1964**, 34, 993–995.
- [84] Protiva M., Rajsner M., Adlerova E. et al. Neurotrope und psychotrope substanzen. I. Ueber linige neue typen von 6,11-dihydrodibenzo(b,e)-thiépinderivaten und deren analoge // *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1964**, 29, 2161.
- [85] Suter C.M., Hansen H.L. The preparation and germicidal properties of *para*-hydroxyphenyl alkyl sulfides // *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 4100–4104.
- [86] Sharghi N., Lalezari I. Fluorothiophenols and their derivatives // *J. Chem. Eng. Data.* **1963**, 8, 276–278.
- [87] Копылова Б.В., Хасанова М.Н., Фрейдлина Р.Х. Новый метод синтеза арилтиолов // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1970**, 633–636.
- [88] Levy J. Process for the preparation of aromatic thiols // Pat. US3326981 (A), **1967**.
- [89] Burger A., Stanmyer J.L. Chlorinated *o*-dimethylaminopropyl aminodiphenyl sulfide derivatives // *J. Org. Chem.* **1956**, 21, 1382–1385.
- [90] Скородумов В.А., Журавлев С.В. *o*-Бромтиофенол // *Методы получения химических реактивов и препаратов.* М.: ИРЕА, **1971**, с. 28–30.
- [91] Chapman N.B., Clarke K., Sawhney S.N. Pharmacologically active benzo[b]thiophen derivatives. Part V. 3-(N-alkyl-N-2-chloroethylaminomethyl)-5- or 7-halogenobenzo[b]thiophen hydrochlorides // *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1.* **1968**, 518–522.
- [92] Bordwell F.G., Andersen H.M. Conjugation of methylsulfonyl and nitro groups with the mercapto group in thiophenols // *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 6019–6022.
- [93] Колесников Г.С. *Синтез винильных производных ароматических и гетероциклических соединений.* М.: АН СССР, **1960**, 303 с.
- [94] Price C.C., Stacy G.W. *p*-Nitrophenyl disulfide, *p*-nitrophenyl sulfide and *p*-nitrothiophenol // *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 498–500.

Глава 2

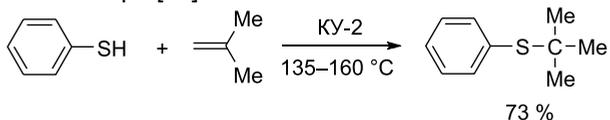
АРОМАТИЧЕСКИЕ СУЛЬФИДЫ

2.1. Общие подходы к синтезу арилсульфидов

Основные сведения о синтезе арилсульфидов приведены в монографиях и обзорах [1–16]. Обычно алкиларилсульфиды получают обработкой алкилгалогенидов арилтиолятами натрия или калия в спиртовом, водно-спиртовом или водном растворах:

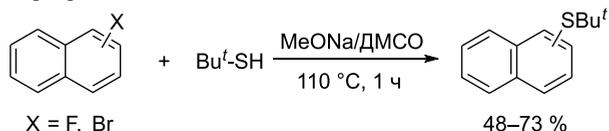


Однако этот путь непригоден для *tert*-алкилгалогенидов, поскольку в этих условиях, как правило, они подвергаются дегидрогалогенированию [17, 18]. *tert*-Алкиларилсульфиды могут быть синтезированы алкилированием арилтиолов олефинами при 280–300 °С и 200 атм в присутствии алюминиевых стружек [19] или при 135–160 °С на катионообменной смоле КУ-2 (35–40 % от массы исходного арилтиола) в качестве катализатора [20].



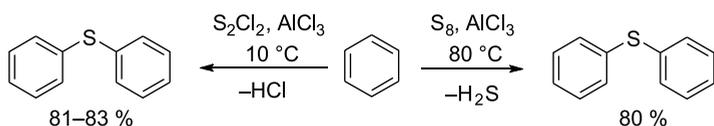
Известны также способы получения *tert*-алкиларилсульфидов с небольшим выходом алкилированием арилтиолов олефинами или спиртами в присутствии AlX_3 (X = Cl, Br) [21, 22] или различных кислотных или основных катализаторов [1]. Эти способы предполагают нейтрализацию кислотных катализаторов, что снижает их технологичность.

tert-Алкиларилсульфиды также могут быть получены реакциями нуклеофильного ароматического замещения арилгалогенидов *tert*-алкилтиолятами в апротонных полярных растворителях [23, 24]. Фтор- и бромнафталины взаимодействуют с *t*-BuSNa в ДМСО (110 °С, 1 ч), образуя *tert*-бутилнафтисульфиды с выходом 48–73 % [23].

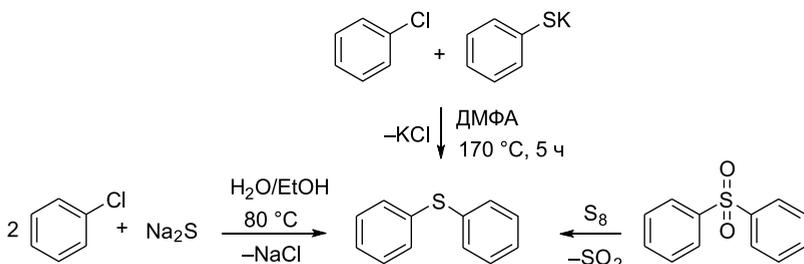


Также успешно взаимодействуют неактивированные арилгалогениды с *tert*-алкилтиолятами в ГМФТА (80 °С, 7 ч) [24].

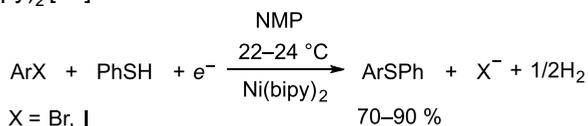
Дифенилсульфид синтезирован еще в начале XX столетия обработкой бензола хлористой [25] или элементарной серой [26] в присутствии хлористого алюминия.



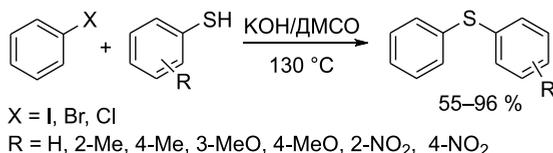
Дифенилсульфид также может быть получен реакциями хлорбензола с фенилтиолятом в амидных растворителях (170–175 °С, 5–10 ч) [27], сульфидом или гидросульфидом натрия при кипячении в водно-спиртовом растворе [28]. Дифенилсульфид можно получить восстановлением дифенилсульфона серой, что было отмечено еще в конце XIX в. [29].



Предложен электрохимический метод синтеза арилфенилсульфидов из тиофенола и галогенбензолов в присутствии 2,2'-бипиридинового комплекса нуль-валентного никеля Ni(bipy)₂ [30].



Традиционными методами получения несимметричных сульфидов являются реакции нуклеофильного замещения с участием алкилгалогенидов. Неактивированные арилгалогениды (хлориды и бромиды) взаимодействуют с тиолят-анионами, как правило, только в присутствии сильных оснований, например, в присутствии амидов щелочных металлов в жидком аммиаке [31]. Использование апротонных растворителей (ГМФА, ДМФА, ДМСО и др.) в совокупности с алкоксидами щелочных металлов существенно облегчает процессы арилирования тиолов [23, 24, 32, 33]. В качестве альтернативного растворителя для реакций тиолирования арилгалогенидов были предложены полиглимы [34]. Дальнейшее исследование этой реакции показало, что применение системы КОН/ДМСО (супероснование) существенно упрощает синтез арилсульфидов [35, 36]. Иод-, бром- и хлорбензолы с электронодонорными и акцепторными заместителями реагируют с тиофенолом при нагревании в ДМСО (130 °С, 6–24 ч) в присутствии 2 эквивалентов КОН, образуя сульфиды с выходом 55–96 % [35].



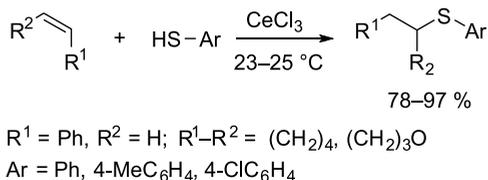
В случае 2- и 4-замещенных арилгалогенидов образуется смесь 3- и 4-арилфенилсульфидов (~1:1), что свидетельствует о протекании реакции по бензиновому механизму (элиминирование–присоединение). Этот же механизм предложен и в работе [36].

Показано, что реакции арилгалогенидов с тиолами легче протекают в условиях межфазного катализа. Катализаторами процесса могут быть краун-эфиры, четвертичные аммониевые или фосфониевые соли. Активированные нитрогруппой арил-

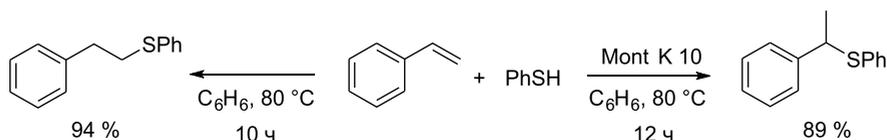
галогениды взаимодействуют с тиофенолом в среде водная щелочь/толуол в присутствии R_4NCl при комнатной температуре с образованием диарилсульфидов с выходом 80–97 % [37]. Реакции дихлорбензолов с первичными и вторичными алкилтиолами осуществляются при интенсивном перемешивании (KOH/H₂O, катализатор дициклогексано-18-краун-6, 110 °С, 14–48 ч) в инертной атмосфере, выход сульфидов 65–89 % [38]. С арилтиолами в этих условиях дихлорбензолы не взаимодействуют.

Рациональный и атом-экономный путь получения ароматических сульфидов – присоединение арилтиолов к ненасыщенным соединениям [1, 4, 11, 39]. Присоединение тиолов к кратной углерод-углеродной связи может протекать как ионный или свободно-радикальный процесс. В литературе описаны различные методики, включающие применение катализаторов (кислоты Бренстеда или Льюиса [40–43], металлокомплексы, основания, радикальные инициаторы), ультразвукового или микроволнового облучения, ионных жидкостей и т. д. Показано [44], что алкил- и арилтиолы присоединяются к замещенным стирилам и алкилвиниловым эфирам в воде (комнатная температура, 1.5–4.5 ч) без использования каких-либо добавок, образуя антимаковниковские аддукты с выходом 71–90 %.

В присутствии безводного $CeCl_3$ (5 мол. %) без растворителя тиолы реагируют с алкенами с образованием аддуктов по (в случае циклических виниловых эфиров) или против (стиролы, циклические и ациклические алкены) правила Марковникова [45].



Электрофильно тиолы присоединяются к алкенам в присутствии $AlCl_3$ (в циклогексане при комнатной температуре) [41] или монтмориллонитовой глины (Mont K 10, кипячение в бензоле) [46], образуя аддукты по правилу Марковникова с высокой селективностью. В отсутствие катализатора реакция протекает по радикальному механизму и приводит к антимаковниковским аддуктам практически с количественным выходом [46].



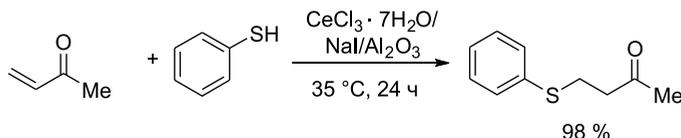
Терминальные, интернальные, циклические, ациклические и разветвленные алкены реагируют с ароматическими и алифатическими тиолами при кипячении в гексане (5–12 ч) в присутствии цеолитов H-Pro против правила Марковникова, образуя сульфиды с выходом 53–98 % [47]. Исключение, как и при использовании $CeCl_3$ [45], составляют циклические виниловые эфиры, образующие α -аддукты.

К алкенам, активированным электроноакцепторными заместителями, тиолы присоединяются по нуклеофильному или радикальному механизмам с образованием β -аддуктов. В качестве альтернативы органическим растворителям могут выступать ионные жидкости. Показано [48], что α,β -ненасыщенные кетоны легко присоединяют тиолы в гидрофобной ионной жидкости $[Bmin]PF_6/H_2O$ в отсутствие

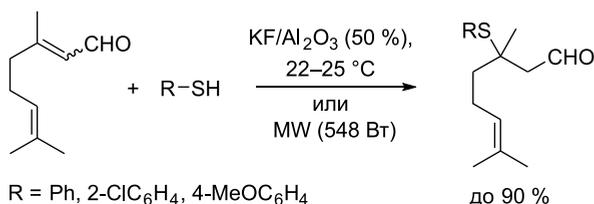
кислых катализаторов, образуя аддукты Михаэля с высоким выходом и превосходной 1,4-селективностью.



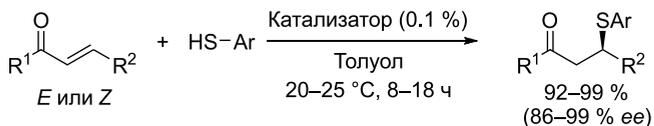
Высокой эффективностью отличается твердофазная реакция тиофенола с 3-бутен-2-оном в присутствии системы $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{NaI}$, нанесенной на нейтральный оксид алюминия [49].



В присутствии $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ из цитраля и арилтиолов (без растворителя, комнатная температура, 3–9 ч) получены сульфиды с выходом 65–90 % [50]. Дополнительное использование микроволнового излучения (548 Вт) сокращает время взаимодействия до 1–6 мин, выход сульфидов равен 35–90 %. Катализатор может быть использован до трех раз без потери активности. В отсутствие катализатора наблюдается нарушение хемоселективности и образование 1,4- и 1,2-аддуктов.

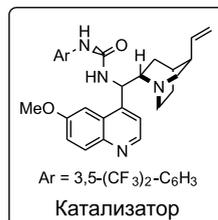


В последнее время большое внимание уделяется энантиоселективным реакциям сопряженного присоединения тиолов к акцепторам Михаэля с использованием органических катализаторов. Высокую эффективность в синтезе оптически активных сульфидов показали производные хинина [51, 52]. Взаимодействие замещенных арилтиолов с циклическими и ациклическими енонами (толуол, комнатная температура, 8–18 ч) в присутствии хининопроизводной мочевины (0.1 мол. %) приводит к образованию арилсульфидов с высоким химическим выходом (92–99 %) и энантиоселективностью (ee 86–99 %) [51].



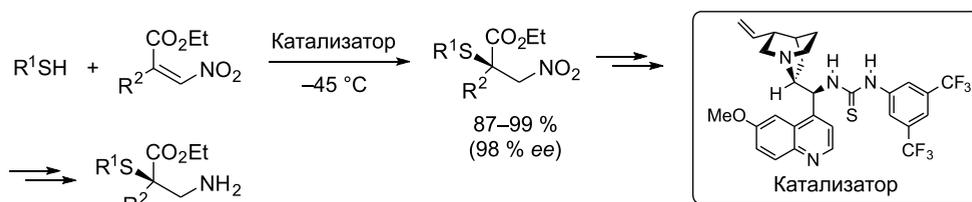
$\text{R}^1 = \text{alkyl, Ph}; \text{R}^2 = \text{alkyl}$

$\text{Ar} = \text{Ph, 2-MeC}_6\text{H}_4, 2\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-FC}_6\text{H}_4, 4\text{-Bu}^t\text{C}_6\text{H}_4, 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$

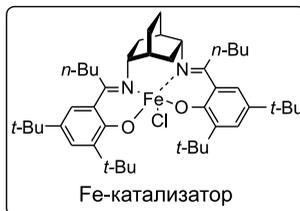
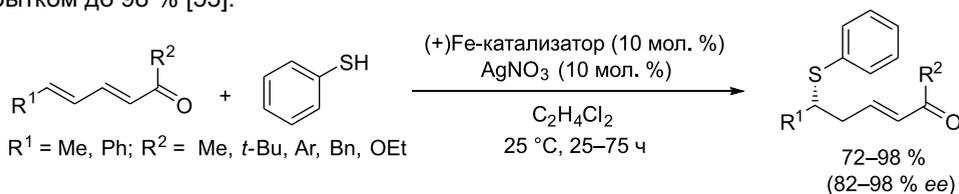


Присоединение тиолов по сопряженной двойной связи α,β -тризамещенных нитроалкенов (-25°C , бензол/эфир, 1:1 или -45°C , толуол) гладко протекает в присутствии 0.3 мол. % органического катализатора – функционализированной хинином

тиомочевины – и приводит к сульфидам с выходом до 100 % (ее 98 %) [52]. Образующиеся аддукты применяются в синтезе новых $\beta^{2,2}$ -аминокислот и β -пептидов.

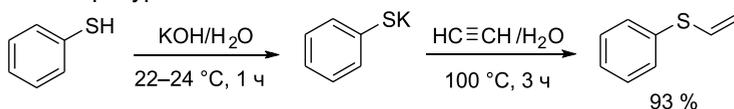


Реакция тиолов с ациклическими $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ненасыщенными диенами, катализируемая хиральным salen-комплексом железа (III) на основе *цис*-2,5-диаминобицикло[2.2.2]октана, дает δ -тиа- α,β -ненасыщенные кетоны с энантиомерным избытком до 98 % [53].



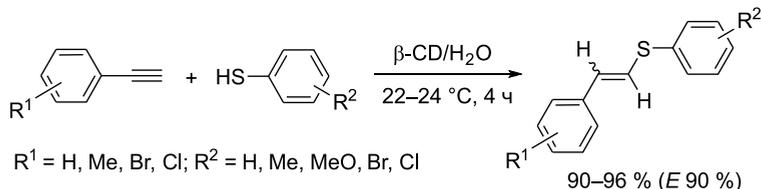
Присоединение тиолов к ацетиленам, в том числе основно-каталитическое винилирование, – удобный и атом-экономный подход к синтезу винилсульфидов [1, 11, 39, 54–59]. Винилирование тиолов ацетиленами в большинстве случаев протекает в присутствии оснований [1, 54, 56, 58, 59] или металлокомплексных катализаторов [11, 39]. В классических условиях присоединение тиолов к ацетилену осуществляется без растворителя или в среде диоксана при 70–130 °C и происходит легче, чем винилирование спиртов, что объясняется более высокой нуклеофильностью тиолов. Проведение реакций тиолов с ацетиленами в среде полярных негидроксильных растворителей существенно ускоряет нуклеофильные процессы и позволяет снизить температуру на 70–100 °C (вплоть до комнатной) [56, 57].

В качестве альтернативы органическим растворителям разработан высокоэффективный вариант основно-каталитического винилирования тиолов ацетиленом в воде [58, 60]. Реакция протекает в присутствии 2-кратного мольного избытка KOH по отношению к тиофенолу под давлением ацетилена (начальное давление 11–14 атм) при температуре 100 °C за 3 ч.



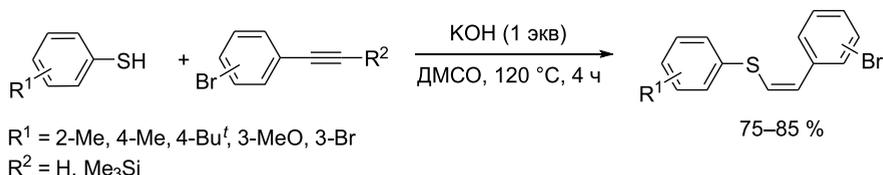
Очевидно, что при этом винилированию подвергается не свободный тиол, а соответствующий тиолят калия, легко генерируемый при обработке тиолов гидроксидом калия в воде (комнатная температура, 1 ч).

С высокой регио- и стереоселективностью взаимодействуют ароматические ацетилены с тиофенолами в системе β-циклодекстрин/вода [61]. Реакция протекает при комнатной температуре с образованием *E*-2-арилвинилсульфидов с выходом 90–96 %.



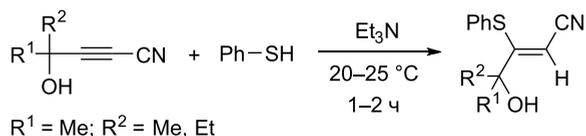
Проведение этой реакции в водном ДМСО в присутствии каталитической пары CuI/K₂CO₃ (комнатная температура, 16 ч) приводит к селективному образованию *Z*-изомеров 2-арилвинилсульфидов с выходом 58–91 % [62].

Гидротиилирование бромзамещенных арилацетиленов тиофенолами (KOH/ДМСО, 120 °С, 4 ч) протекает с высокой хемо-, регио- и стереоселективностью с образованием исключительно *Z*-арилстирилсульфидов с выходом до 85 % [59]. Альтернативная реакция *S*-арилирования бромарилацетиленов в данных условиях не реализуется.

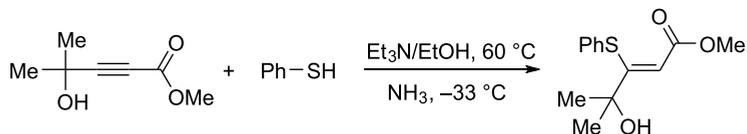


В аналогичных условиях реакция арилтиолов с 3-этилниотиофеном протекает также регио- и стереоселективно (выход *Z*-аддуктов 75–79 %). В случае этилпропиолата соответствующие арилтиоакрилаты образуются с выходом 70–75 %, соотношение изомеров *Z*:*E* изменяется от 2:1 до 1:1 [59].

С ацетиленовыми гидроксинитрилами тиофенол взаимодействует регио- и стереоспецифично в протонных (спирты) и апротонных (диоксан) растворителях (Et₃N, 20–25 °С, 1–2 ч), количественно образуя *Z*-3-фенилтио-2-алкенонитрилы [63].

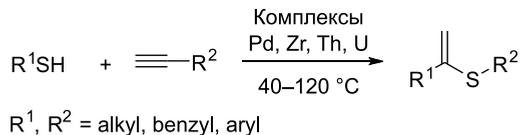


Селективное гидротиилирование метил-2-пентионата тиофенолом происходит в жидком аммиаке или в EtOH (Et₃N, 60 °С) и приводит к *Z*-3-фенилтио-2-пентеноату с количественным выходом [64].

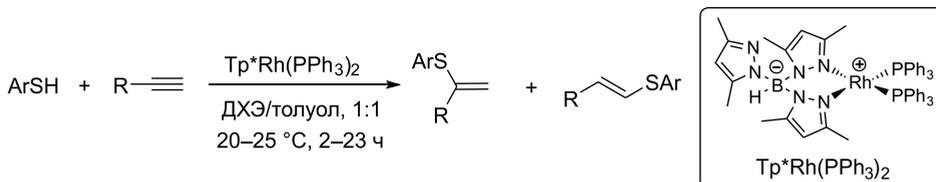


Использование комплексов переходных металлов позволяет изменять регио-селективность присоединения тиолов к замещенным ацетиленам в зависимости от

природы катализатора. Установлено, что в присутствии комплексов палладия [65, 66], циркония [67], актиноидов (Th и U) [68] присоединение тиолов к терминальным алкинам селективно направлено на образование аддуктов по правилу Марковникова.



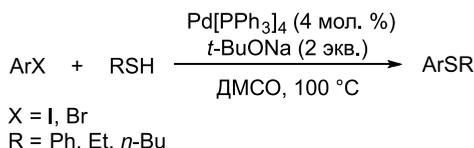
В присутствии комплексов родия направление реакции меняется в зависимости от лигандного окружения и природы тиола. Присоединение тиофенола к ацетиленам, катализируемое $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (1–3 мол. %), протекает с регио- и стереоселективным образованием *E*-изомеров антимарковниковских аддуктов [66]. При замене катализатора Вильямсона на родийпиразолилборатный комплекс $\text{Tp}^*\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2$ (3 мол. %) регионаправленность реакции меняется: в среде дихлорэтан/толуол (1:1) при комнатной температуре алкил- и арилацетилены образуют с алкантиолами аддукты по правилу Марковникова, а с арилтиолами образуется смесь марковниковских и антимарковниковских аддуктов в соотношении от 6:1 до 1.4:1 [69].



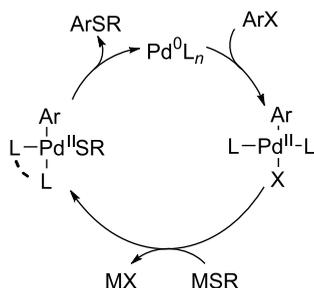
2.2. Каталитические методы образования связи углерод–сера

В последние 30 лет наблюдается буквально лавинообразный поток публикаций по каталитическому нуклеофильному замещению галогенов в арилгалогенидах на арилтиогруппы под действием соответствующих алифатических и ароматических тиолов. Эти реакции, которые стали именовать как кросс-сочетание, протекают в присутствии металлокомплексных катализаторов (чаще всего на основе Cu, Pd, Fe, реже Co, Rh, In, Ni, еще реже Ag, Mg).

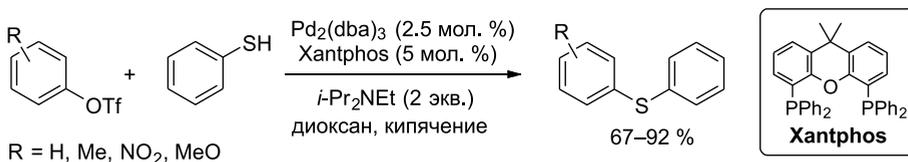
Впервые нуклеофильное замещение арилгалогенидов тиолятами, катализируемое комплексами металлов, было описано в 1978 г. [70]. Диарил- и алкиларилсульфиды были получены в присутствии $\text{Pd}[\text{PPh}_3]_4$ и *t*-BuONa (DMCO, 100 °C).



Многочисленные исследования по катализируемому палладием синтезу арилсульфидов, выполненные с момента первой публикации, обобщены в обзорах [12, 15, 71]. Все реакции, как правило, протекают по стандартному механизму Pd-катализируемого образования связи углерод–гетероатом через окислительное присоединение ($\text{Pd}^0 \rightarrow \text{Pd}^{\text{II}}$) и восстановительное элиминирование ($\text{Pd}^{\text{II}} \rightarrow \text{Pd}^0$) [71].

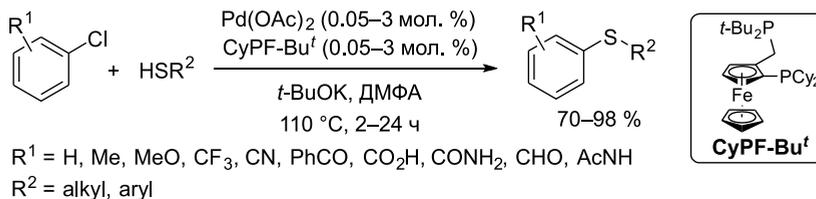


В присутствии палладиевого катализатора становится возможным кросс-сочетание тиолов не только с арилбромидами [70, 72], но и с арилтрифлатами [72–74] и активированными арилхлоридами [72, 75]. Ароматические и алифатические тиолы легко вступают в кросс-сочетание с арилбромидами, хлоридами и трифлатами в присутствии каталитической системы Pd₂(dba)₃/Xantphos [72, 73]. Использование гомогенного катализатора трис(дибензилиденацетон)дипалладий(0) и хелатирующего дифосфинового лиганда позволяет получать с высоким выходом (67–92 %) диарилсульфиды с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями [72].



В отличие от арилбромидов и трифлатов, арилхлориды вступают в реакции при использовании более сильного основания Cs₂CO₃. Аналогичные реакции с K₂CO₃ в ксилоле завершаются при кипячении в течение 24 ч [73].

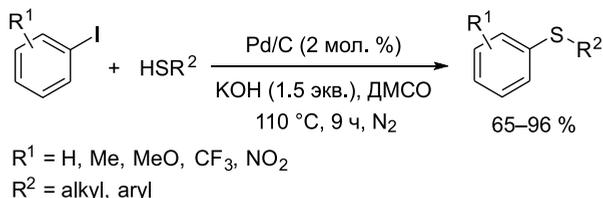
Чрезвычайно эффективный, по утверждению авторов, палладиевый комплекс реакции кросс-сочетания ароматических и алифатических тиолов с арилхлоридами описан в работах [75, 76]. Комплекс, образованный *in situ* из Pd(OAc)₂ или Pd(dba)₂ и 1-дидецилгексинфосфино-2-ди-*трет*-бутилфосфиноэтилферроцена (Josiphos лиганд CyPF-Bu^t), катализирует арирование тиолов арилхлоридами с нитрильными, кето-, амидо-, amino- и гидроксильными группами.



Стерически незатрудненные арилхлориды реагируют с тиолами селективно, тогда как реакции *орто*-замещенных арилхлоридов сопровождаются образованием побочных симметричных диарилсульфидов [75].

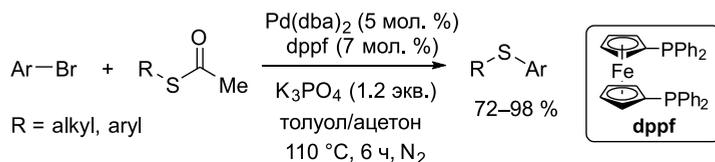
Кросс-сочетание алифатических и ароматических тиолов с арилбромидами и иодидами под действием этого палладиевого комплекса (0.005 мол. %) протекает менее чем за 2 ч и приводит к образованию соответствующих ароматических сульфидов с различными функциональными группами с высоким выходом [76].

Показано, что реакции тиофенолов, тионафтолов и алифатических тиолов с арил- и гетарилгалогенидами могут успешно протекать с использованием безлигандного палладия на активированном угле [77]. Они легко проходят с арилодидами и арилбромидами с акцепторными заместителями, труднее – с неактивированными арилбромидами. Неактивированные арилхлориды вовлечь в эту реакцию не удалось.



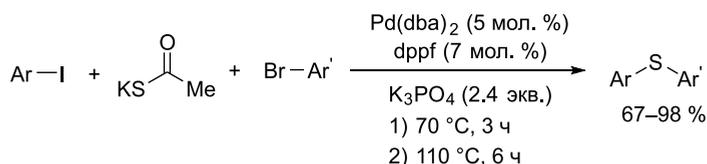
Важным условием успешного образования сульфидов является применение системы KOH/ДМСО. В присутствии более слабых оснований (K_2CO_3 , K_3PO_4), а также в неполярных растворителях реакция не идет.

Кроме тиолов в образовании связи C–S могут участвовать и другие сернистые нуклеофилы. Например, симметричные и несимметричные арилсульфиды получены кросс-сочетанием S-арил- (или S-алкил)тиоацетатов и арилгалогенидов в присутствии каталитической системы $\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{dppf}$ [бис(дибензилиденацетон)палладий(0)/[1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен] при нагревании в смеси растворителей толуол/ацетон, 2:1 [78]. В этих реакциях в качестве основания использован K_3PO_4 .

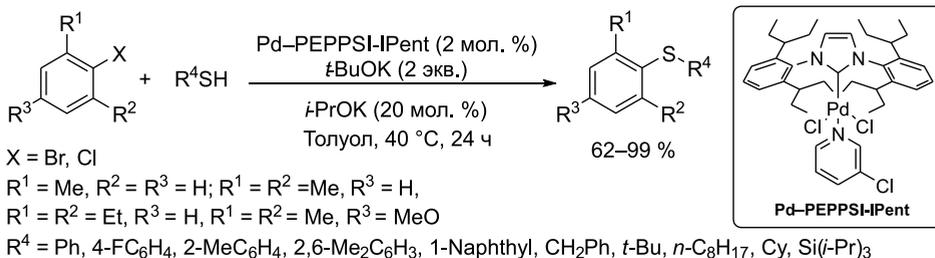


Роль ацетона до конца не выяснена, но его добавка к толуолу драматически влияет на выход сульфидов. Авторы предполагают, что ацетон облегчает депротонирование S-арилтиоацетатов.

Вместо арилтиоацетатов в синтезе диарилсульфидов может быть использован тиоацетат калия. При взаимодействии двух эквивалентов арилбромидов с тиоацетатом калия в оптимальных условиях [$\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{dppf}$, K_3PO_4 (2.4 экв.), 110°C , 6 ч] синтезированы симметричные диарилсульфиды с выходом 64–97%. Для селективного синтеза несимметричных диарилсульфидов предложен модифицированный одно-реакторный двухстадийный процесс, включающий предварительное получение из арилодида и тиоацетата калия (70°C , 3 ч) S-арилтиоацетата и последующее его взаимодействие (110°C , 6 ч) с арилбромидом.

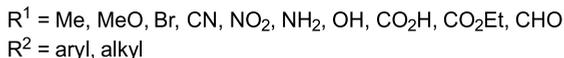
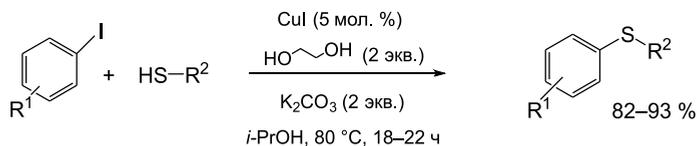


Предложен объемный катализатор на основе палладия и стерически затрудненного лиганда – ди(2,6-изопентилфенил)имидазола, эффективный в кросс-сочетании *орто*-замещенных дезактивированных арилгалогенидов с алкил-, арил- и силлилтиолами [79]. Реакции успешно протекают при использовании 2 мол. % Pd-PEPPSI-IPent в присутствии *t*-BuOK в качестве основания в толуоле при 40 °С.



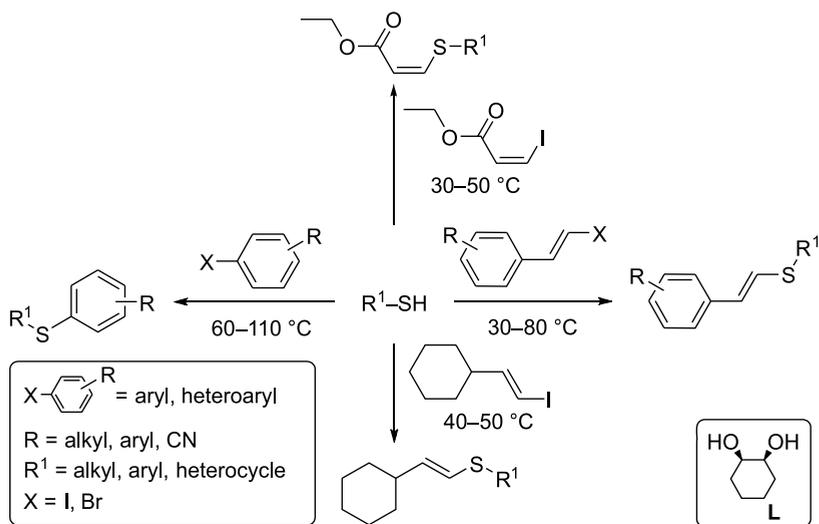
Подобным образом при комнатной температуре или слабом нагревании (23–40 °С) реагируют с арилтиолами галогентиофены, -бензтиофены, -имидазолы, -хинолины и -пиридазины.

В последнее десятилетие успехи, достигнутые в синтезе диарилсульфидов кросс-сочетанием арилгалогенидов с тиолами, связаны в значительной степени с использованием медных солей в сочетании с лигандами, такими как диолы [80–82], триолы [83], фенолы [84], диамины [85], пиридины [86], бензотриазол [87] и т. д. Доступная каталитическая система состава CuI/НОСН₂СН₂ОН/К₂СО₃/*i*-PrОН позволяет синтезировать ароматические сульфиды из тиолов и арилиодидов с сохранением различных функциональных групп [80].



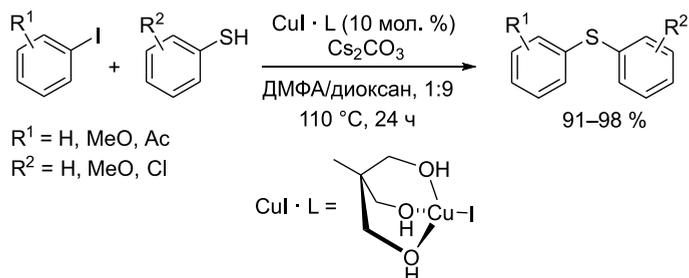
Аналогичная реакция с участием комплекса CuI/*транс*-1,2-циклогександиол осуществлена с использованием микроволнового излучения (K₂CO₃, *i*-PrOH, 120 °С) [82].

Для синтеза арил-, гетероарил- и винилсульфидов весьма активной оказалась каталитическая система CuI/*цис*-1,2-циклогександиол [81]. Предложенный бидентантный *O*-донорный лиганд, по мнению авторов, более активен, чем *транс*-1,2-циклогександиол и этиленгликоль. Эта универсальная каталитическая система толерантна по отношению к различным функциональным группам и позволяет в мягких условиях получать различные арил- и винилсульфиды.



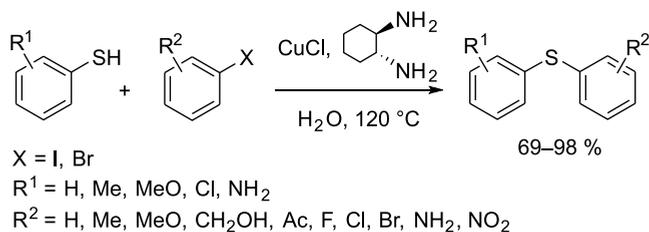
Условия: CuI (10 мол. %), L (20 мол. %), K_3PO_4 (1.5 экв.), ДМФА, 0.5–15 ч, выход 75–98 %

В качестве эффективного триподального лиганда по отношению к CuI при образовании связи C-S в реакции тиолов с арилиодидами предложен трис(гидрокси-метил)этан, при этом для связывания HI использован Cs_2CO_3 [88].



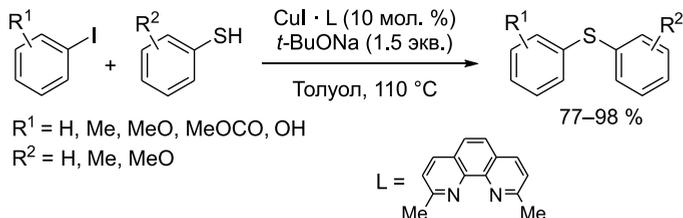
В качестве эффективного лиганда CuBr в синтезе ароматических сульфидов из тиолов и арилгалогенидов (K_3PO_4 , ДМФА/ H_2O , 90 °C, 6 ч) предложено природное фенольное соединение – гематоксилин, выделенное из сандалового дерева [84]. Этот катализатор влаго- и воздухоустойчив, толерантен к различным заместителям и позволяет получать диарилсульфиды с выходом 67–91 %.

Простая и эффективная методика синтеза диарилсульфидов из тиофенолов и арилиодидов и -бромидов, основанная на использовании медного катализатора в водной среде, предложена в работе [85].

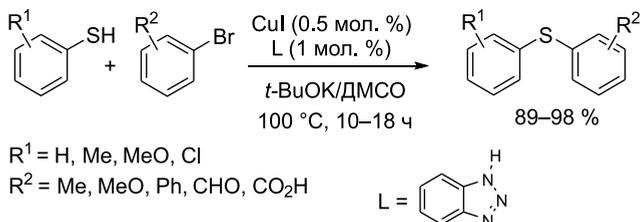


транс-1,2-Диаминоциклогексан выполняет роль лиганда и основания. Авторы подчеркивают возможность повторного использования водного раствора каталитического комплекса.

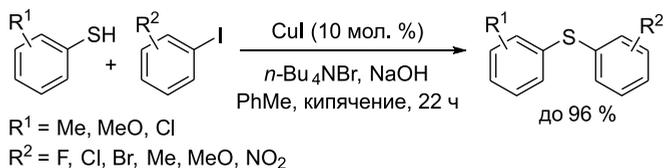
Интересный вариант катализируемого комплексом CuI/2,9-диметил-1,10-фенантролин (неокупроин) кросс-сочетания тиолов с арилгалогенидами с использованием *t*-BuONa в качестве основания (толуол, 110 °C) предложен в работе [86].



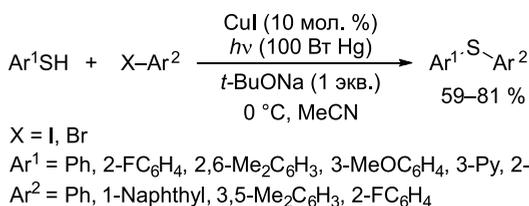
Эффективная методика, имеющая общий характер для проведения кросс-сочетания тиолов с арилгалогенидами, основана на использовании каталитической системы CuI/бензотриазол [87].



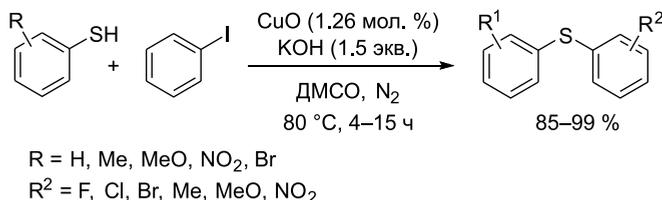
Известны примеры катализируемых CuI реакций нуклеофильного замещения между арилтиолами и арилгалогенидами, протекающих в отсутствие лигандов [89, 90]. В присутствии каталитических количеств CuI ароматические тиолы взаимодействуют с арилиодидами при кипячении в толуоле с образованием диарилсульфидов с высоким выходом [89].



Аналогичная фотоиндуцированная реакция между арилтиолами и арилгалогенидами (10 мол. % CuI, ацетонитрил) эффективно протекает при температуре 0 °C и включает одноэлектронный перенос [90].

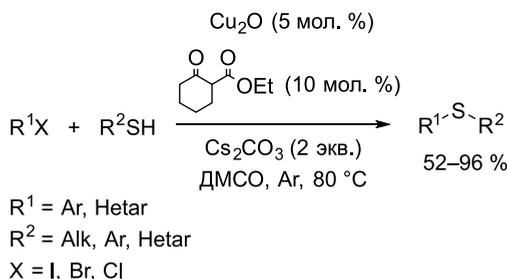


Другие часто используемые соединения меди для катализа рассматриваемой реакции – оксиды меди. Так, эффективным катализатором кросс-сочетания тиолов с иодбензолом являются наночастицы CuO [91].

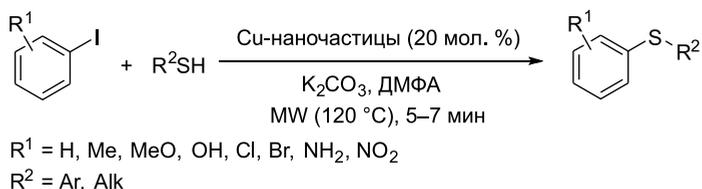


Другие соли [CuSO₄·5H₂O и Cu(OAc)₂·2H₂O] и обычный CuO в этой реакции малоэффективны. Для успешного протекания кросс-сочетания также необходимо использование ДМСО в качестве растворителя.

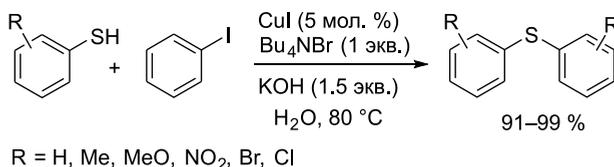
Сообщалось о кросс-сочетании арил-, алкил- и гетарилтиолов и арил- и гетарилгалогенидов, катализируемом оксидом меди (I) в ДМСО [92].



Описан синтез катализатора, представляющего собой оксид меди (II) на мезо-пористом SiO₂. Этот безлигандный катализатор эффективно катализирует кросс-сочетание тиолов с арилиодидами в ДМСО при 110 °C [83]. В ряду рассмотренных катализаторов наиболее эффективно образование связи Ar-S катализируют наночастицы меди в отсутствие лигандов под действием микроволнового облучения [93].



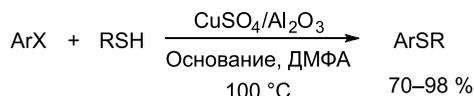
На возможность реализации медного катализа C-S кросс-сочетания между тиолами и арилиодидами в водной среде было также указано в работе [94]. Реакция протекает под действием системы CuI/Bu₄NBr и не требует инертной атмосферы.



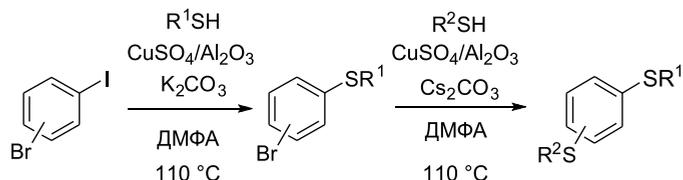
Подобным образом реагируют с иодбензолом 2-нафтилтиол и бензилтиол. В отсутствие тетрабутиламмоний бромида, который, как полагают авторы [94], обес-

печивает растворение органических субстратов в воде, диарилсульфиды не образуются.

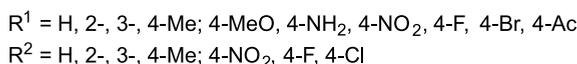
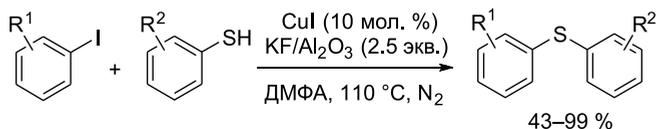
Дешевый, устойчивый на воздухе, экологически чистый и рециклируемый гетерогенный катализатор $\text{CuSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ использован для кросс-сочетания ароматических тиолов с арилгалогенидами [95].



Каталитическое кросс-сочетание арилиодидов протекает в присутствии K_2CO_3 , тогда как для поляризации связи $\text{Ar}-\text{Br}$ требуется более сильное основание Cs_2CO_3 . Такое селективное основно-контролируемое сочетание арилтиолов с иод- и бромаренами обеспечивает образование несимметричных бис-сульфидов [95].

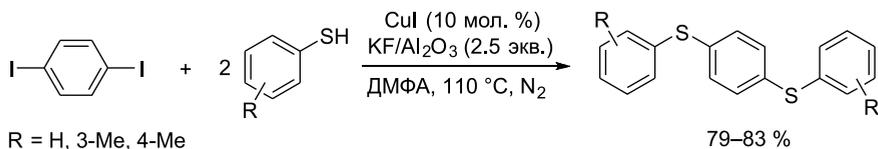


Эффективно без лигандов и других добавок катализирует реакцию кросс-сочетания тиолов с арилиодидами иодид меди (I) в присутствии основания $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (ДМФА, 110°C , 8 ч) [96].



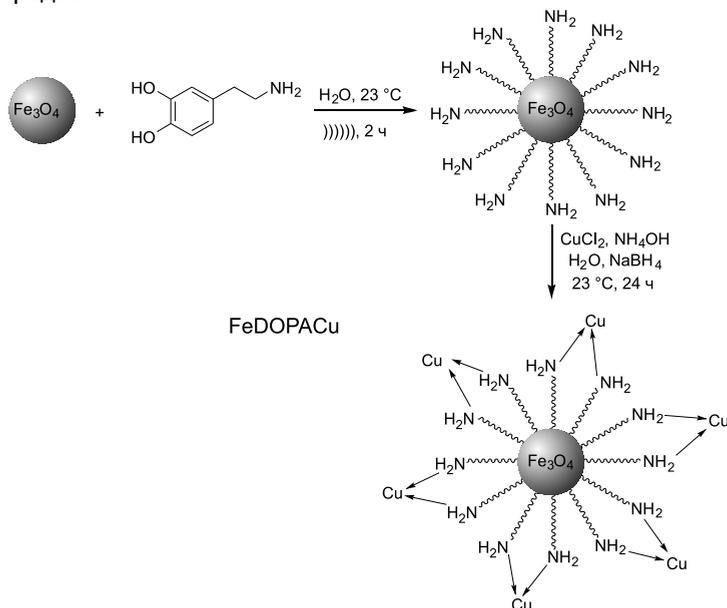
Твердое основание $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$, впервые использованное для образования связи $\text{C}-\text{S}$, оказалось эффективным для широкого ряда субстратов. Различные диарилсульфиды, в том числе содержащие алкильные, алкоксильные, галоген-, нитро-, amino- и ацильные группы в ароматическом ядре, получены с выходами от умеренных до высоких.

Аналогичная методика была использована для получения дисульфидов, исходя из 1,4-дииодбензолов [96].

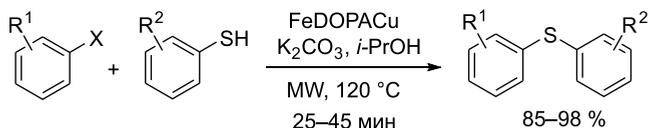


В последние годы особое внимание уделяется разработке металлических катализаторов на гетерогенной подложке. Преимущество таких катализаторов заключается в легком отделении от продукта и возможности многократного использования. Так, в качестве такой гетерогенной подложки для медного катализатора были предложены функциональные магнитные наночастицы феррита [97]. Активный катали-

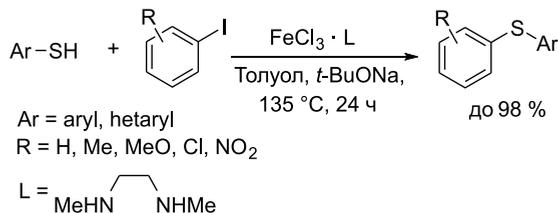
затвор образуется под действием ультразвука на наноферрит и 3,4-дигидроксифенилаланин гидрохлорид (DOPA) в воде и последующем присоединении CuCl_2 в щелочной среде.



Этот сложный наноразмерный катализатор содержит всего 0.82 % меди и катализирует реакции кросс-сочетания тиолов не только с арилиодидами, но и с менее активными арилбромидами. Он легко отделяется из реакционной смеси под действием внешнего магнита и выдерживает три цикла работы без потери активности [97].



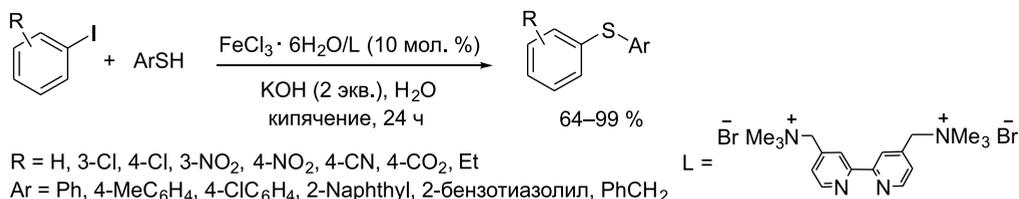
Сравнительно недавно для арирования тиолов стали применяться комплексы на основе железа. Использование каталитической системы, образованной FeCl_3 и N,N' -диметилэтилендиамином, и $t\text{-BuONa}$ в качестве основания позволяет получать диарилсульфиды из арилтиолов и арилиодидов с выходами от умеренных до высоких [98].



Несмотря на дешевизну данной каталитической системы и меньшую токсичность по сравнению с другими переходными металлами, она имеет определенные недостатки. Во-первых, катализируемые железом реакции арилтиолов и арилиодидов протекают при более высоких температурах; во-вторых, с менее активными

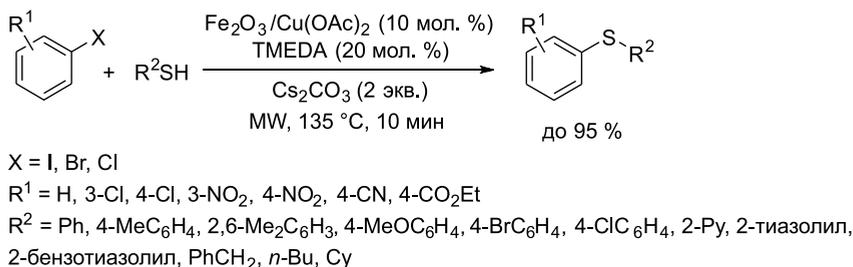
арилбромидами и -хлоридами, а также алифатическими тиолами реакция практически не проходит.

Аналогичная реакция в присутствии водорастворимой каталитической системы, образованной $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и катионным 2,2'-бипиридилным лигандом, реализуется в аэробных условиях при кипячении в воде и приводит к образованию арилсульфидов с высоким выходом [99].



Важным преимуществом данной каталитической системы является возможность ее многократного использования. После отделения органических продуктов экстракцией гексаном водный раствор, содержащий катализатор, может быть использован в новом цикле без какой-либо обработки. Экспериментально подтверждена возможность использования каталитического раствора на протяжении 6 циклов с незначительным снижением активности.

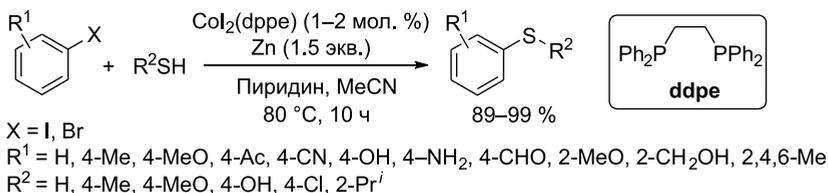
Под действием комбинированного Fe/Cu-катализатора и микроволнового излучения (ДМФА, 135 °С, 10 мин) проходит эффективное S-ариллирование ароматических, алифатических и циклических тиолов арилгалогенидами [100].



Оксид железа в сочетании с солями меди и тетраметилэтилендиамином (TMEDA) катализирует реакцию кросс-сочетания тиолов не только с арилодидами, но и с бромидами и хлоридами.

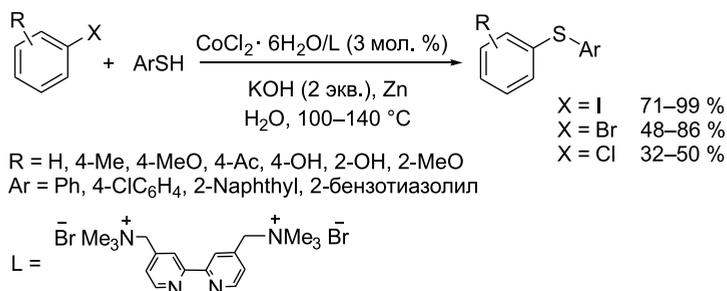
FeCl_3 в комбинации с эффективными дифосфиновыми лигандами, такими как 2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-бинафтил (BINAP) или 9,9-диметил-4,5-бис(дифенилфосфино)ксантен (Xantphos), успешно катализирует сочетание тиолов и арилйодидов при нагревании (135 °С, 24 ч) в толуоле [101]. В качестве основания лучшие свойства показали *трет*-бутилаты натрия и калия.

Альтернативный вариант катализируемого комплексами кобальта кросс-сочетания арилгалогенидов с ароматическими и алифатическими тиолами с использованием цинка предложен в работе [102].



Zn в этой реакции восстанавливает Co(II) в Co(I), активируя таким образом катализатор. Арилгалогениды с электронодонорными и электроноакцепторными группами в *орто*- и *пара*-положении, а также гетарил- (пиридил-, фурил-, индолил-) галогениды образуют соответствующие сульфиды с высоким выходом (89–99 %).

Эффективная каталитическая система многократного использования на основе $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и катионного 2,2'-бипиридинского лиганда разработана для кросс-сочетания тиолов с арилгалогенидами в воде [103].

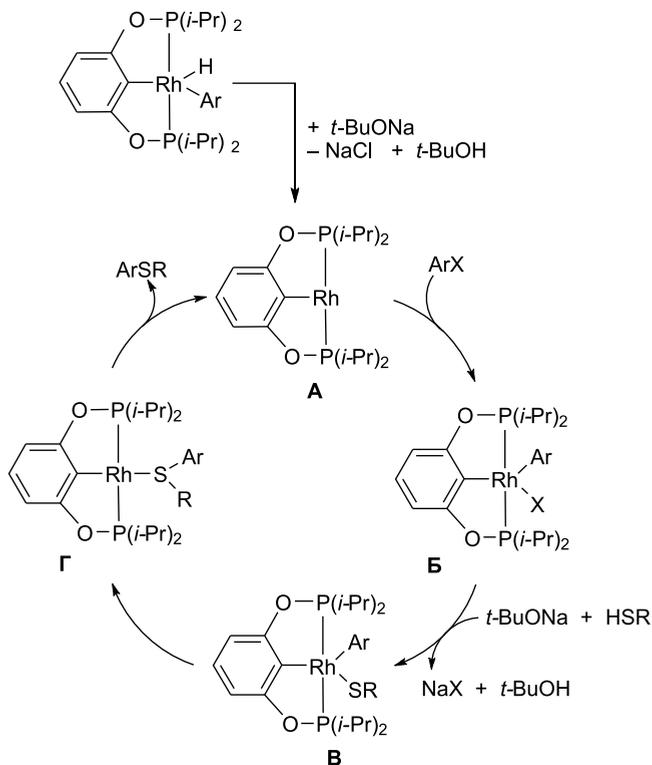


Как и в работе [102], цинк восстанавливает предшественник катализатора до Co(I) и, возможно, образует тиолят цинка, вступающий в сочетание с $\text{RC}_6\text{H}_4\text{X}$. Арил-йодиды реагируют с арилтиолами в водной каталитической системе (100 °C, 24 ч, KOH как основание), образуя продукты сочетания с высоким выходом (71–99 %). Использование катионного лиганда в этом случае также важно. В реакции с менее активными арилбромидами и -хлоридами данная каталитическая система активнее, чем аналогичный комплекс на основе $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [99], в присутствии которого продукты практически не образуются. В этом случае для получения диарилсульфидов необходимо повысить температуру реакции до 140 °C и увеличить ее продолжительность до 48 ч. Важным преимуществом данной каталитической системы является возможность ее многократного использования. Выход сульфидов, полученных в присутствии данной каталитической системы, снижается с 99 (1-й цикл) до 88 (4-й цикл) и 60 % (7-й цикл).

При изучении ароматического нуклеофильного замещения под действием тиолов не обойден вниманием и катализ с участием родия. Так, предложена общая методика синтеза ароматических сульфидов кросс-сочетанием тиолов с арилиодидами в присутствии родиевого комплекса $[\text{RhCl}(\text{cod})_2]$ и PPh_3 в качестве лиганда [104]. Арилиодидами с электронодонорными и акцепторными группами, а также стерически затрудненные взаимодействуют с арил- и алкилтиолами (толуол, *t*-BuONa как основание, 100 °C, 24 ч), образуя арилсульфиды с высоким выходом. Присутствие фосфинового лиганда является обязательным условием.

Комплекс родия ($\text{POCOP}^{\text{Pr}}\text{Rh}(\text{H})(\text{Cl})$), образованный пинцерным лигандом, служит активным предкатализатором образования связи углерод–сера при арировании тиолов не только арилиодидами, но также бромидами и хлоридами [105]. Кросс-сочетание протекает в присутствии 3 мол. % катализатора (толуол, *t*-BuONa, 110 °C, 2–24 ч) и приводит к образованию арилсульфидов с выходом до 98 %. Предполагаемый каталитический цикл реакции включает дегидрохлорирование комплекса с образованием координационно-ненасыщенного родиевого фрагмента **A** и последующее окислительное присоединение арилгалогенида $[\text{Rh}(\text{I}) \rightarrow \text{Rh}(\text{III})]$. Органилродиевый интермедиат **B** вступает в трансметаллирование с NaSR , образуя комплекс $(\text{POCOP})(\text{Rh})(\text{Ar})(\text{SR})$ **B**, который далее подвергается восстановительному сочета-

нию и дает аддукт (POCOP)(Rh)(ArSR) Г. Последняя стадия приводит к образованию сульфида и регенерации активной координационно-ненасыщенной формы родиевого катализатора.

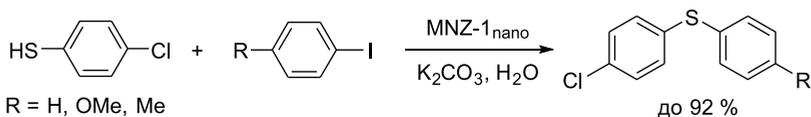


Эффективными катализаторами кросс-сочетания арил- и алкантиолов с арилгалогенидами оказались соединения индия [106, 107]. Арилирование тиолов арилиодидами и -бромидами в ДМСО (KOH как основание, 135 °С, 24 ч) в присутствии 10 мол. % комплекса, полученного из $\text{In}(\text{OTf})_3$ и TMEDA ($\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$), способствует высокому выходу арилсульфидов [107]. Исключение составляют арилгалогениды с электронодонорными заместителями: в этом случае выход понижается до 15–79 %. Реакция требует обязательного применения катализатора и лиганда, а также использования ДМСО.

Более активным катализатором этой реакции является наноразмерный In_2O_3 [106]. Оксид индия активен в отсутствие лиганда и обеспечивает высокий выход арилсульфидов при концентрации 3 мол. %.

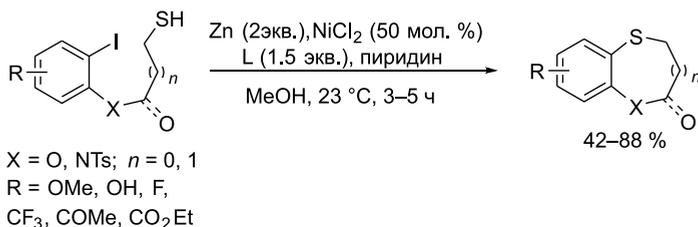
Эффективность марганецкатализируемого кросс-сочетания тиолов с арилиодидами определяется природой лиганда. С использованием MnCl_2 в сочетании с 1,1-фенантролином (20 мол. %) и Cs_2CO_3 (толуол, 135 °С, 48 ч) были получены различные диарил- и алкиларилсульфиды с выходом 63–99 % [108].

Мягкому арилированию 4-хлортиофенола арилиодидами способствует катализатор на основе нанокристаллов NiO-ZrO_2 (MNZ-1_{nano}), получаемых самосборкой в результате кислотной обработки $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Zr}(\text{OBu})_4$ и обжига при 400 °С [109]. Реакция протекает при комнатной температуре в водной среде.



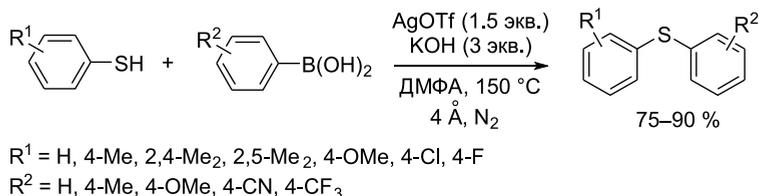
После реакции катализатор может быть регенерирован обжигом при 400 °С на воздухе и возвращен в цикл. Выход сульфида на втором цикле снижается незначительно (с 89 до 87 %).

Внутри- и межмолекулярное C–S кросс-сочетание различных функционализированных тиолов и тиацетатов с арилиодидами в присутствии комплекса Ni(0)/этилкротонат/пиридин осуществляется при комнатной температуре [110].



Катализатор легко генерируется *in situ* из смеси Zn/NiCl₂/пиридин/этилкротонат путем восстановления Ni(II) до Ni(0) цинком. В качестве лиганда вместо этилкротоната может быть использован 2,2'-бипиридин.

В качестве партнеров тиолов в катализируемом Ag(I) кросс-сочетании могут выступать арилбороновые кислоты [111].



Эффективность этого варианта реакции в синтезе арилсульфидов установлена для широкого ряда замещенных тиолов и арилбороновых кислот.

2.3. Направленный синтез замещенных ароматических сульфидов

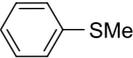
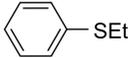
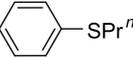
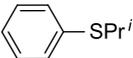
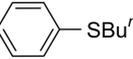
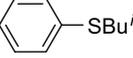
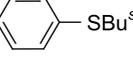
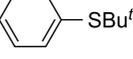
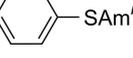
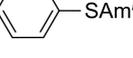
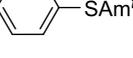
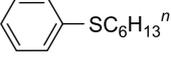
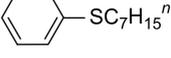
Для систематических синтетических и физико-химических исследований, обобщенных в настоящей монографии, были получены серии различных алкиларил- и диарилсульфидов с регулярно изменяющимся строением, имеющих в своей структуре как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители [112]. Структуры и основные физико-химические характеристики этих соединений приведены в табл. 2.

Интерес к этим сульфидам связан с возможностью их использования в качестве моделей для теоретических исследований, в частности для изучения взаимодействия ароматического фрагмента с сульфидным атомом серы, зависимости характера этого взаимодействия от конформационного строения молекулы, а также от способности атома серы к передаче электронных эффектов.

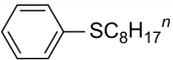
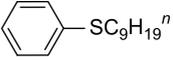
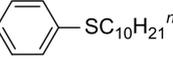
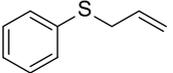
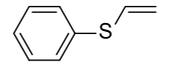
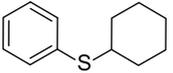
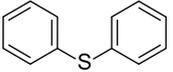
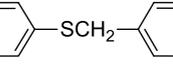
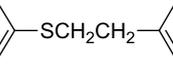
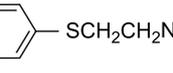
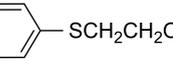
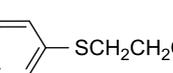
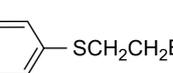
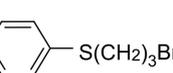
Значительный потенциальный интерес в прикладном и теоретическом отношении представляли 3- и 4-галогензамещенные арилсульфиды, и особенно 4-фтор-

Таблица 2

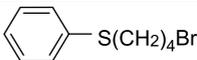
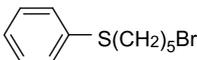
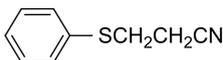
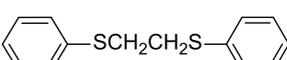
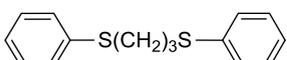
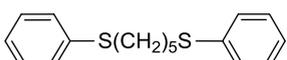
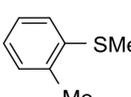
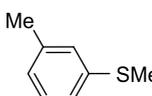
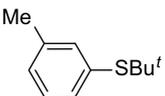
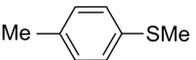
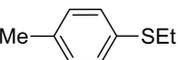
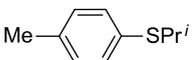
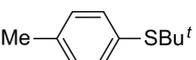
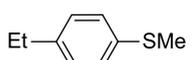
Арилорганилсульфиды

№ п/п	Структурная формула	Выход, %	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}/\text{мм рт. ст. } (T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C})$	n_D^{20}	d_4^{20}	Лит. ссылка
1	2	3	4	5	6	7
1		90	193 58–60/6 187–188	1.5862 1.5868 1.5832 1.5835	1.0578 1.0533 ²⁵ 1.0533 1.0530 ²⁵	[112] [118] [119] [120]
2		93	60/3 205 117/50 204	1.5668 1.5663 1.5662 ²²	1.0210 1.0211 1.024 ²⁵	[112] [121] [122] [120]
3		95	107/17 75–76/3 93–94/10 133/50	1.5570 1.5571 1.5530	0.9985 0.9995 0.9979	[112] [120, 121] [20] [122]
4		86	66/4 208 56–57/2 90–91/15	1.5462 1.5464 1.5461 1.5468 1.5445 ²⁴	0.9855 0.9852 0.9861 0.9855	[112] [121] [20] [120] [123]
5		84	80/2 75/1	1.5444 1.5426 1.5463	0.9836 0.9952	[112] [124] [120]
6		92	85/4 240–241	1.5532 1.5512 ²⁵ 1.5430	0.9589 0.9587 0.9803	[112] [121] [120]
7		96	82/5	1.5412 1.5425	0.9771	[112] [120]
8		54	55–56/2 55–56/2 123/50	1.5320 1.5331 1.5335	0.9658 0.9612 0.9895	[112] [20] [120] [122]
9		90	99/2	1.5394 1.5397	0.9708 0.9714	[112] [120, 121]
10		89	102/4 96–98/1	1.5417 1.5387 1.5380	0.9698 0.9713 0.9681	[112] [121] [120]
11		68	75/1	1.5372 1.5351	0.9637 0.9679	[112, 117] [2, 120]
12		88	107/2 70–79/0.3	1.5328 1.5302 ^{26,7}	0.9555	[112] [121]
13		86	120/2	1.5280	0.9476	[112]

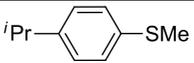
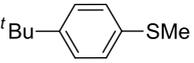
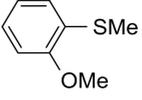
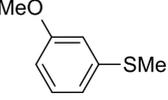
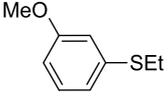
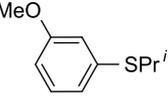
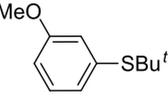
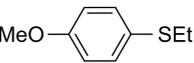
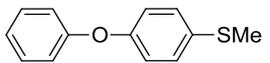
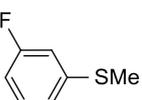
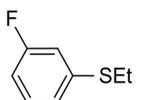
Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7
14		85	132/1 175/18	1.5232	0.9437	[112] [2]
15		85	146/2 167.5–168/7 (19.6–20) 150–154/10	1.5229 1.5223	0.9358 0.9363 0.924 ²⁵	[112] [121] [122] [2]
16		84	157/2 170–171/5 (21)	1.5218 ²⁵ 1.5213 ²³	0.9336 0.9341	[112] [2, 121]
17		80	75/2 220–221/742 75/3	1.5756 1.5755	1.0254 1.0257	[112] [121] [121]
18		61 93	52/3 49/2 117/15 198/745	1.5894 1.5891 1.5992 1.5878	1.0395 1.0960 1.0386	[112] [58] [125] [120, 121]
19		80	110/6 102/1 145–146/12	1.5660 1.5680 1.5656 1.5663	1.0302 1.0375 1.0314 ²² 1.0013	[112] [20] [121] [2, 120]
20		84	295 162/18 115/3	1.6320 1.6312 1.6330 1.6298	1.1104 1.1100	[112] [121] [126] [124]
21		91	(41–42) (43)			[2, 112, 121] [127]
22		76	156/2 188–189/15	1.6098 1.6082	1.0826	[112] [2]
23		92	120/6	1.5927	1.0929	[112]
24		81	121/2 132–134/7 114/1	1.5928 1.5918 1.5924 1.5902	1.1439 1.1434 1.1458 1.1429	[112] [128] [129] [130]
25		83	95/3	1.5815	1.1674	[112]
26		66	121/5 150/25	1.6084	1.4414	[112] [125]
27		70	115/1	1.5950	1.3925	[112]

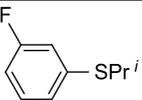
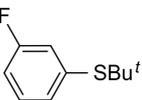
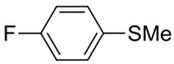
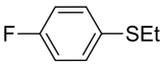
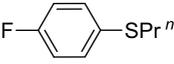
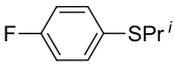
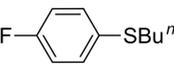
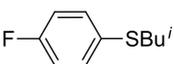
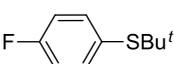
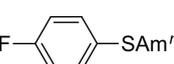
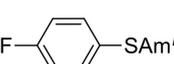
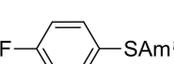
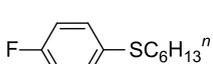
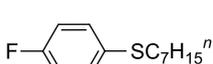
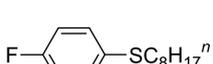
Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7
28		76	142/3	1.5966	1.3163	[112]
29		62	134/1	1.5778	1.2996	[112]
30		91	130/3	1.5740	1.1074	[112]
31		83	176/2 (40)	1.6513	1.1718	[112] [2, 121, 131]
32		23	68/5 (67-70)			[112] [2, 121]
33		29	178/1 (82) 264/12	1.6204	1.1584	[112] [121] [2]
34		32	198/1 220/2.5	1.6085	1.1024	[112] [121]
35		87	53/1 96-97/17	1.5800	1.0348	[112] [121]
36		89	73/2	1.5741 1.5757	1.0295 1.030	[112] [121]
37		30	83/4	1.5309	0.9514	[112, 117]
38		93	70/3 217	1.5725 1.5733 1.5756 ¹⁶	1.0261 1.0270	[112] [121] [132]
39		91	66/2, 80/4 220	1.5577 1.5550 1.5568	0.9904 0.9996 1.0016	[112] [121] [120]
40		89	73-74/3 110/14	1.5392	0.9698	[112] [121]
41		90	84/3.5 142/50 99-101/10	1.5300 1.5307	0.9507	[112, 117] [122] [136]
42		95	68/2 101/15	1.5646 1.5263	1.0104 1.0070	[112, 133] [2, 120]

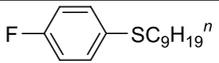
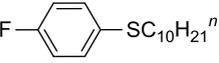
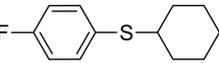
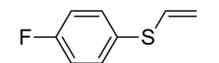
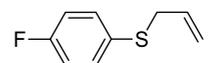
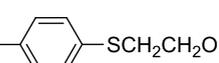
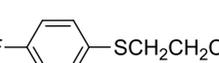
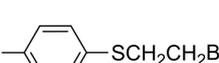
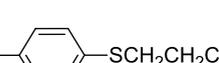
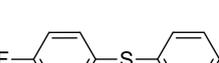
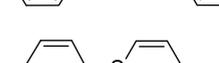
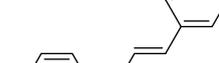
Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7
43		92	88/3	1.5549	0.9925	[112, 133]
44		90	89/2	1.5471	0.9844	[112, 133]
45		89	142/25	1.5960 1.5942 ²²	1.1189	[112] [134]
46		85	91/2 123/14	1.5836 1.5805	1.0874	[112] [135]
47		84	100/2 95/3	1.5668 1.5622	1.0707	[112] [135]
48		88	106/5 126/12	1.5508 1.5497	1.0459	[112] [135]
49		31	108/5 126/11	1.5384 1.5332	1.0175	[112, 117] [135]
50		90	89/2 119/15 99/4	1.5792 1.5758 1.5764 ²⁵	1.1060 1.1069 ²⁵	[112] [135] [118]
51		93	96/2.5 88/4 103/5	1.5630 1.5606 1.5600 ²⁵	1.0650 1.0674 ²⁵	[112] [135] [118]
52		92	105/3 126/12	1.5488 1.5510	1.0379	[112] [135]
53		36	101/3 123–126/10	1.5414 1.5421	1.0178	[112, 117] [136]
54		78	154–155/3	1.6176	1.1692	[112]
55		91	51/2 186–187/740	1.5598	1.1513	[112] [137]
56		90	55/2	1.5447	1.1128	[112, 116]

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7
57		88	62/2	1.5298	1.0525	[112, 116]
58		48	69/1	1.5184	1.0278	[112, 116]
59		92 60	55/4 184–185 74/10	1.5505	1.1614	[112, 115] [138] [139]
60		90	61/4 92–93/13	1.5357	1.1098	[112, 115] [140]
61		88 78	76/4 110–112/25	1.5290	1.0803	[112, 115] [140]
62		90 82	68/4 110/23	1.5212	1.0658	[112, 115] [140]
63		87 73	88/3.5 126–128/23	1.5239	1.0572	[112, 115] [140]
64		88 74	85/4 118–120/23	1.5207	1.0536	[112, 115] [140]
65		65	66/4	1.5122	1.0380	[112, 117]
66		81	107/5	1.5176	1.0369	[112, 115]
67		86	99/4	1.5174	1.0356	[112, 115]
68		70	90/15	1.5533	1.0832	[112, 141]
69		78	111/3	1.5144	1.0237	[112, 115]
70		76	123/3	1.5116	1.0144	[112, 115]
71		75	146/3	1.5094	1.0050	[112, 115]

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7
72		73	145/3 (22.5)			[112, 115]
73		71	160/3 (24.5)			[112, 115]
74		78	116/3	1.5466	1.1063	[112, 115]
75		75	66/6	1.5574	1.1388	[112, 115]
76		81	70/3 92/12	1.5470 1.5495	1.1093	[112, 115] [140]
77		77	116/3	1.5618	1.2374	[112, 115]
78		70	103/5	1.5560	1.2598	[112, 115]
79		35	109/3	1.5774	1.5074	[112, 115]
80		94	137/3	1.5493	1.2014	[112, 115]
81		66 74 66	107/2 147–150/17 141–142/11	1.6058	1.1847	[112] [115] [142]
82		93 92	116/1 (32)			[112, 115]
83		84	160–164/4	1.6471	1.1761	[112, 115]
84		88	160–165/4 (25–26)			[112, 115]
85		82	156/2.5	1.6066	1.2943	[112, 115]

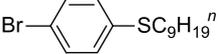
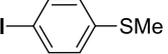
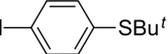
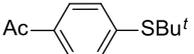
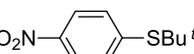
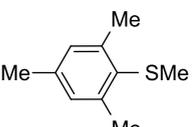
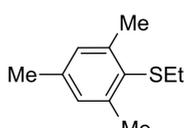
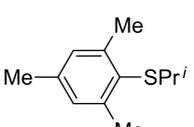
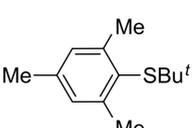
Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7
86		64	129/6 (72) (71)			[112, 115] [123]
87		85	99/2	1.5325	1.0660	[112, 115]
88		92		1.6022	1.2249	[112]
89		92 87	79/3 (21)	1.6006 1.5960	1.2145	[112, 114] [132]
90		91	89/4 (-25) 107-108/9	1.5812 1.5780 ²⁶	1.1669	[112, 114] [143]
91		88	101/3 (-16)	1.5683	1.1299	[112, 114]
92		89	78/1.5 133/50	1.5612	1.1154	[112, 114] [120]
93		91	116/4 (-2)	1.5608	1.1028	[112, 114]
94		85	88/3	1.5475	1.0845	[112, 114, 117]
95		85	122/2 (3)	1.5541	1.0887	[112, 114]
96		82	149/4 (4)	1.5471	1.0626	[112, 114]
97		86	160/4 (13) 174-177/10	1.5402 1.5396 ²⁵	1.0534	[112, 114] [143]
98		86	179/4 (19)	1.5376	1.0386	[112, 114]
99		85	163/3 (27)			[112, 114]
100		84	160/1 (31)			[112, 114]

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7
101		82	201/3 (38)			[112, 114]
102		88	198/2 (41)			[112, 114]
103		94	88/1	1.6286	1.4982	[112]
104		94	98/3 83–85/1	1.6215 1.6243	1.4743	[112] [144]
105		91	75/1 (35)			[112, 113]
106		90	117–118/5	1.6059	1.4482	[112]
107		89	106/2	1.5845	1.3550	[112, 113]
108		88	140/4	1.5818	1.3376	[112]
109		89	114/1.5	1.5792	1.3231	[112, 113]
110		88	102/3 105–115/5	1.5666 1.4783	1.2950	[112] [136]
111		86	140/2	1.5727	1.2841	[112, 113]
112		85	141/3	1.5712	1.2803	[112, 113]
113		83	149/1	1.5653	1.2509	[112, 113]
114		82	169/1.5	1.5588	1.2232	[112, 113]
115		81	174/1	1.5491	1.1959	[112, 113]

Окончание табл. 2

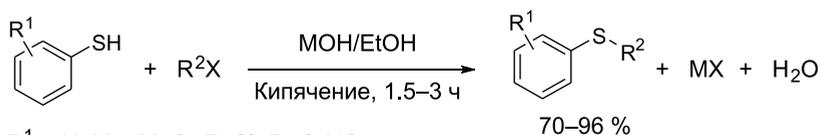
1	2	3	4	5	6	7
116		82	185/1	1.5430	1.1627	[112, 113]
117		86	(40–41)			[112]
118		76	(68–69)			[112]
119		76	142/3 (29)			[116]
120		27	122/1	1.5575	0.9849	[116]
121		92	(71–72) (72)	1.6408	1.2391 ⁸⁰	[112] [2]
122		90	135/1 (40) (44)			[112] [2, 145]
123		92	137–139/1 (45) (44.5)			[112] [2, 145]
124		45	121/1 (34)			[112]
125		88	93/4 112/14 115–116/17	1.5552	1.0000	[112] [2] [121]
126		83	97/3 105/5	1.5468	0.9839	[112]
127		82	93/2 105/4	1.5398	0.9642	[112]
128		42	104/2	1.5408	0.9643	[112]

производные, мало изученные до исследований Алиева [112]. Полный ряд алкильных производных 4-хлорарилсульфидов и 4-бромарилсульфидов впервые описан в работах [113, 114].

2.3.1. Алкиларилсульфиды

2.3.1.1. Алкилирование арилтиолов первичными и вторичными алкилгалогенидами

Классическим методом алкилирования арилтиолов первичными и вторичными алкилгалогенидами в спиртовом растворе щелочи синтезирована серия алкиларилсульфидов:



$\text{R}^1 = \text{H, Me, MeO, F, Cl, Br, I, NO}_2$

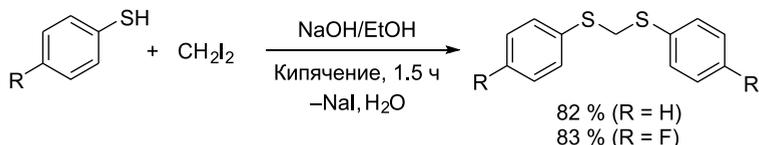
$\text{R}^2 = n\text{-alkyl, } s\text{-alkyl}$

$\text{X} = \text{Cl, Br, I; M} = \text{Na, K}$

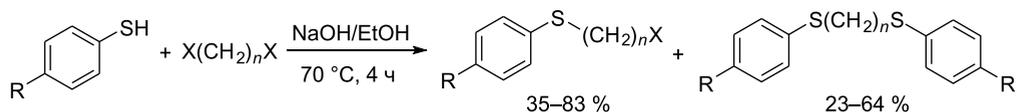
Реакция протекает за 1.5–3 ч при кипячении арилтиолов с алкилгалогенидами в EtOH в присутствии эквимольного количества гидроксида натрия или калия. В нее успешно вовлечены 2-, 3- и 4-замещенные арилтиолы [114–116]. Таким способом синтезированы органилфенилсульфиды, алкил-2-,3-,4-алкилфенилсульфиды, алкил-2-,3-,4-метоксифенилсульфиды, метил-4-феноксифенилсульфид, алкил-3-,4-фторфенилсульфиды, алкил-2-,4-хлорфенилсульфиды, алкил-2-,3-,4-бромфенилсульфиды, 4-иодфенилметилсульфид, алкил-4-нитрофенилсульфиды и алкил-2,4,6-триметилфенилсульфиды (87 соединений) с выходом 70–96 % (см. табл. 2).

Как видно из данных табл. 2, заместители в арилтиолах не оказывают существенного влияния на выход целевых продуктов.

Дисульфиды, разделенные метиленовым спейсером, получены в аналогичных условиях реакцией тиофенола и 4-фтортиофенола с иодистым метиленом.



В случае 1,2-дихлорэтана и дибромалканов $\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$ ($n = 2-5$) ставилась задача получения моносульфидов. При мольном соотношении реагентов $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{X}/\text{ArSH}$, равном 2:1, и температуре реакции 70 °С моносульфид становится основным продуктом, однако подавить полностью процесс двойного замещения не удается. Во всех случаях получена смесь двух сульфидов. В ряду исследованных дигалогенидов максимальный выход моносульфида (83 %) получен на примере дихлорэтана и тиофенола, минимальный (35 %) – дибромэтана и 4-фтортиофенола.



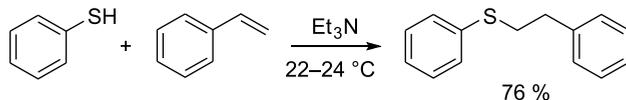
$\text{R} = \text{H, F}$

$\text{X} = \text{Cl, Br; } n = 2$

$\text{X} = \text{Br; } n = 3-5$

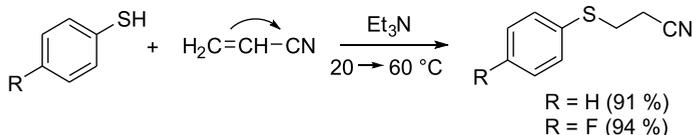
2.3.1.2. Другие методы

(2-Фенилэтил)фенилсульфид получен с выходом 76 % взаимодействием тиофенола со стиролом в присутствии каталитического количества Et_3N при комнатной температуре [112].

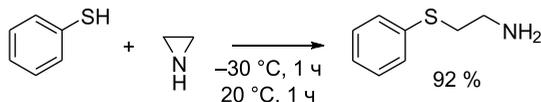


Это редкий пример легкого нуклеофильного присоединения аминов к слабому электрофилу – стиролу.

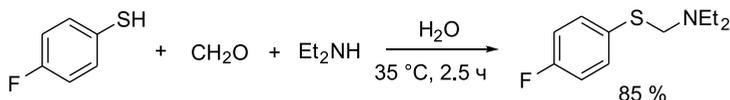
Сульфиды с нитрильной группой получены нуклеофильным присоединением арилтиолов к акрилонитрилу. Вследствие повышенной электрофильности двойной связи в акрилонитриле (электроноакцепторное влияние нитрильной группы) арилтиолы взаимодействуют с акрилонитрилом даже без катализатора. В присутствии триэтиламина реакция сопровождается экзотермическим эффектом и приводит к цианэтилированным сульфидам с выходом, близким к количественному [112].



2-Аминоэтилфенилсульфид получен с выходом 92 % из тиофенола и азиридина простым смещением реагентов при $-30\text{ }^\circ\text{C}$.



Литературные данные по аминотилрованию арилтиолов ограничены. На примере 4-фтортиофенола [112, 115] показано, что диэтиламин в сочетании с формальдегидом в водной среде гладко аминотилуют арилтиолы с образованием *N,N*-диэтиламинометил-4-фторфенилсульфида, выход 85 %.



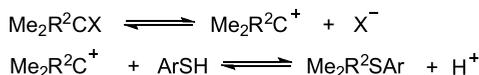
2.3.2. трет-Алкиларилсульфиды

Описанный в разделе 2.3.1 метод синтеза сульфидов алкилированием арилтиолов алкилгалогенидами непригоден для *tert*-алкиларилсульфидов. Установлено [117], что *tert*-алкиларилсульфиды образуются при нагревании арилтиолов и *tert*-алкилгалогенидов ($50\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$, 6–12 ч) в отсутствие катализаторов и растворителей, выход 64–85 %.



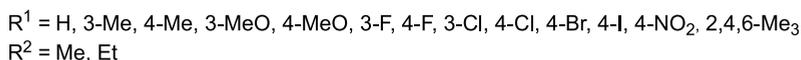
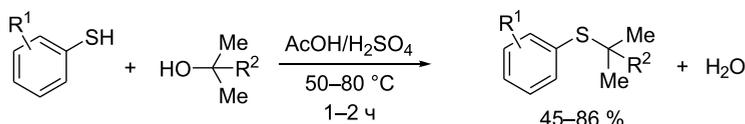
$\text{R}^1 = \text{H}, 4\text{-Me}, 3\text{-MeO}, 4\text{-MeO}, 3\text{-F}, 4\text{-F}, 4\text{-Cl}, 4\text{-Br}, 4\text{-Ac}, 4\text{-NO}_2, 2,4,6\text{-Me}_3$
 $\text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$

Реакция реализуется при кипячении реагентов в избытке галоидного алкила и протекает, по-видимому, через промежуточное образование *трет*-алкильного карбениевого иона, который далее реагирует с арилтиолом, при этом отщепляющийся протон связывается анионом галогена.



Эта реакция открывает путь к созданию современной экологичной технологии получения ранее труднодоступных *трет*-алкиларилсульфидов, так как при этом отпадает необходимость в катализаторе или конденсирующем средстве, а выделяющийся галогеноводород является товарным продуктом.

В развитие данного метода разработан более простой и удобный для практической реализации способ получения *трет*-алкиларилсульфидов из дешевого и доступного сырья (арилтиолов и третичных спиртов), протекающий в системе $\text{AcOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ [112].



Оптимизация условий синтеза *трет*-алкиларилсульфидов проведена на примере взаимодействия 4-фтортиофенола с *t*-BuOH (табл. 3).

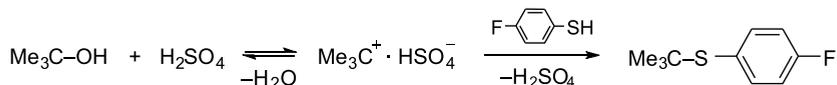
Под влиянием серной кислоты *t*-BuOH взаимодействует с 4-фтортиофенолом с образованием *трет*-бутил-4-фторфенилсульфида даже при комнатной температуре, однако для полной конверсии тиола требуется длительное время (24 ч). Аналогичный результат получен за 2 ч при нагревании реагентов до 50 °С (см. табл. 3, № 1–3). Максимальный выход сульфида (86 %) удалось получить нагревая 4-фтортиофенол/*t*-BuOH/ H_2SO_4 в мольном соотношении, равном 1:2:1, при 80 °С в течение 2 ч.

Таблица 3

Оптимизация условий алкилирования 4-фтортиофенола *трет*-бутанолом

№ опыта	Реагенты, ммоль			AcOH, мл	Условия реакции		Выход 4-FC ₆ H ₄ SBu- <i>t</i> , %
	4-FC ₆ H ₄ SH	<i>t</i> -BuOH	H ₂ SO ₄		T, °C	Время, ч	
1	25.0	50.0	25.0	20	20	2	27
2	50.0	100.0	50.0	25	20	24	74
3	25.0	50.0	25.0	20	50	2	74
4	25.0	50.0	25.0	20	80	2	86
5	25.0	50.0	12.5	20	80	2	82
6	25.0	50.0	6.25	20	80	2	77
7	25.0	50.0	2.5	20	80	2	74
8	12.5	25.0	0.0	10	80	2	0
9	25.0	50.0	25.0	20	80	1	83
10	25.0	37.5	25.0	20	80	2	84
11	25.0	25.0	25.0	20	80	2	78

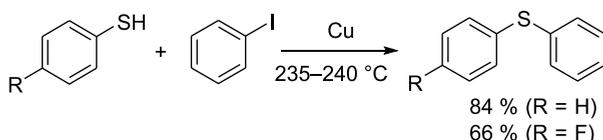
В этом случае механизм также имеет карбокатионный характер: *трет*-бутил-карбокатион, образующийся в результате отщепления гидроксид-аниона от *t*-BuOH, далее замещает протон в тиофеноле.



Разработанный способ позволяет получать *трет*-алкиларилсульфиды с выходом 76–86 %.

2.3.3. Диарилсульфиды

Дифенил- и фенил(4-фторфенил)сульфиды получены кросс-сочетанием соответствующих арилтиолов с иодбензолом в присутствии медной бронзы при температуре 235–240 °С с выходом 84 и 66 % соответственно.

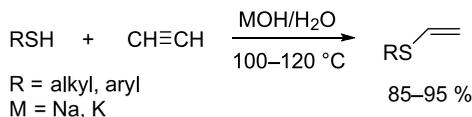


В свете систематических исследований [146–149], свидетельствующих о чрезвычайно сильном повышении нуклеофильности O- и S-центрированных анионов в суперосновных системах типа MOH (M = Li, Na, K, Cs)/DMCO, есть основания предполагать, что кросс-сочетание арилтиолов с галогенбензолами, т. е. классическая реакция Ульмана, будет реализоваться в этих каталитических системах и при значительно более низкой температуре.

2.3.4. Винилсульфиды

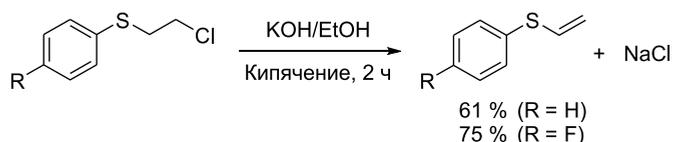
Ненасыщенные сульфиды обладают комплексом практически полезных свойств и интенсивно изучаются как перспективные мономеры, сомомеры, строительные блоки для органического синтеза [7, 150, 151]. По этой причине актуальны поиск и разработка новых удобных подходов к их синтезу.

Нуклеофильное присоединение алкил- и арилтиолов к ацетиленам происходит легче, чем присоединение спиртов, что объясняется более высокой нуклеофильностью тиолов. На основе реакции ацетилена с тиолятами щелочных металлов (получаемыми *in situ* из тиолов и гидроксидов щелочных металлов в воде) разработан новый технологичный способ получения винилорганилсульфидов, отвечающий условиям “зеленой химии” [60]. Реакция легко протекает при нагревании тиолов и 2–3 эквивалентов NaOH или KOH в воде (100–120 °С, 2–3 ч) с ацетиленом под давлением. Выход целевых продуктов составляет 85–95 %.



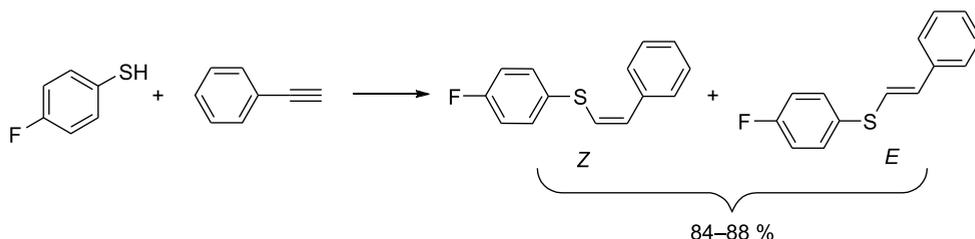
Кроме общего метода получения винилсульфидов прямым винилированием тиолов ацетиленом, для синтеза отдельных представителей арилвинилсульфидов был применен метод дегидрохлорирования 2-хлорэтиларилсульфидов [115]. Винилфенил- и винил-4-фторфенилсульфиды были получены дегидрохлорированием

соответствующих арил-2-хлорэтилсульфидов кипячением в EtOH в присутствии KOH с выходом 61 и 75 % соответственно.



Реакции нуклеофильного присоединения алкилтиолов к арилацетиленам в системе Cs_2CO_3 (10 мол. %)/DMCO протекают при комнатной температуре, приводя к образованию соответствующих алкилалкенилсульфидов с хорошим выходом и высокой Z-селективностью [152]. Для реализации подобной реакции с арилтиолами требуются более жесткие условия, а именно: система KOH (100 мол. %)/DMCO, 120 °C, 4 ч [59]. В обоих случаях тиол присоединяется против правила Марковникова и в соответствии с правилом *транс*-нуклеофильного присоединения [55].

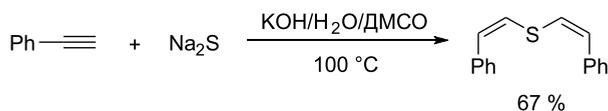
Радикальное присоединение арилтиолов к фенилацетилену в отсутствие катализаторов, в отличие от алкилтиолов, протекает при комнатной и более низкой температуре [153]. Z- и E-2-стирил-4-фторфенилсульфиды синтезированы свободнорадикальным присоединением 4-фтортиофенола к фенилацетилену. Реакция протекает при смешении реагентов в отсутствие катализатора и растворителя и сопровождается экзотермическим эффектом. В результате образуется 2-стирил-4-фторфенилсульфид с выходом 84–88 % в виде смеси двух изомеров, соотношение которых определяется температурным режимом реакции [115].



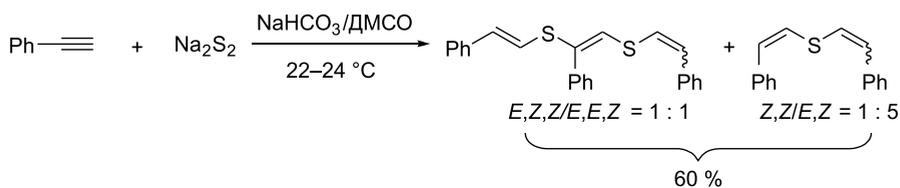
При комнатной температуре, по данным ЯМР ^1H , получается аддукт, обогащенный кинетически контролируемым Z-изомером (Z/E = 70:30), а при 70 °C преобладает E-аддукт (Z/E = 20:80).

Реакции ацетиленов с сульфид-анионами и серой открывают новые возможности синтеза замещенных дивинилсульфидов.

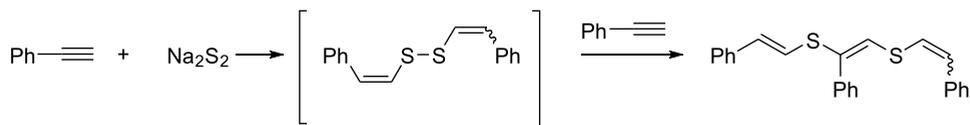
Фенилацетилен легко реагирует с гидратированным сульфидом натрия в системе KOH/DMCO (100 °C) с образованием Z,Z-ди(2-фенилвинил)сульфида (выход 67 %) [154].



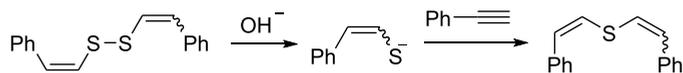
Реакция арилацетиленов с дисульфидами щелочных металлов обеспечивает простой выход к полиненасыщенным соединениям с двумя сульфидными атомами серы. В системе NaHCO_3 /DMCO фенилацетилен реагирует с дисульфидом натрия (комнатная температура, 20 ч), образуя 1,2-ди(2-фенилэтенилтио)-1-фенилэтен и ди(2-фенилэтенил)сульфид в соотношении ~1:6 с суммарным выходом 60 % [155].



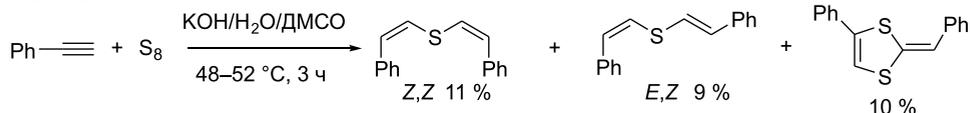
По-видимому, реакция протекает через образование ди(2-фенилэтенил)ди-сульфида, по S–S-связи которого внедряется третья молекула фенилацетилена (в соответствии с известной схемой расщепления диорганилдисульфидов ацетиленами [156], что приводит к образованию 1,2-ди(2-фенилэтенилтио)-1-фенилэтена.



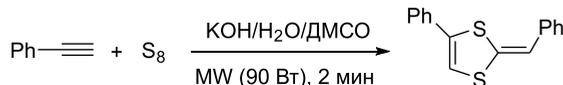
Щелочное расщепление дисульфида по связи S–S и дальнейшее взаимодействие промежуточных стирилсульфид-анионов с фенилацетиленом приводит к образованию ди(2-фенилэтенил)сульфида. Повышение основности среды (проведение реакции в отсутствие NaHCO₃) способствует этому направлению реакции: выход ди(2-фенилэтенил)сульфида повышается до 80 %, в то время как 1,2-ди(2-фенилэтенилтио)-1-фенилэтен образуется только в следовых количествах.



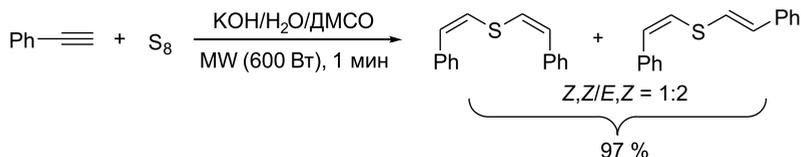
Сульфуризация фенилацетилена элементарной серой в системе KOH/DMCO (48–52 °C, 3 ч) приводит к образованию *E,Z*- и *Z,Z*-изомеров дистирилсульфида и 4-фенил-2-[(*Z*)-фенилметилен]-1,3-дитиола с выходом 9, 11 и 10 % соответственно [157].



Применение в этой реакции микроволнового воздействия позволяет управлять ее селективностью и эффективностью. Микроволновое облучение (90 Вт, 2 мин) смеси элементарной серы, фенилацетилена, KOH и H₂O в DMCO приводит к хемоселективному образованию 4-фенил-2-[(*Z*)-фенилметилен]-1,3-дитиола с выходом 100 % при 10%-й конверсии фенилацетилена (данные ГЖХ).



Под действием микроволнового излучения (мощность 600 Вт) в течение 1 мин образуются *Z,Z*- и *E,Z*-ди(2-винилфенил)сульфиды в соотношении 1:2 (данные ЯМР ¹H), суммарный выход составляет 97 % в расчете на прореагировавший фенилацетилен (конверсия последнего 65 %).

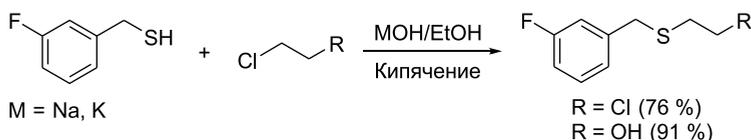


2.3.5. Бензилтиолы и бензилсульфиды

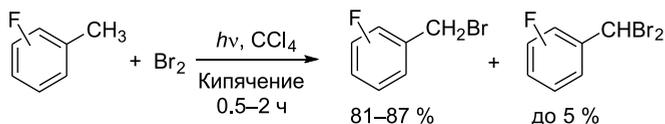
Реакция бензил- и фторзамещенных бензилтиолов с первичными и вторичными алкилгалогенидами в спиртовом растворе гидроксидов щелочных металлов приводит к образованию алкилбензилсульфидов с выходом 82–95 % (табл. 4) [112, 158].



Аналогично взаимодействуют бензилтиолы с функциональными алкилгалогенидами, например дихлорэтаном и этиленхлоргидрином.

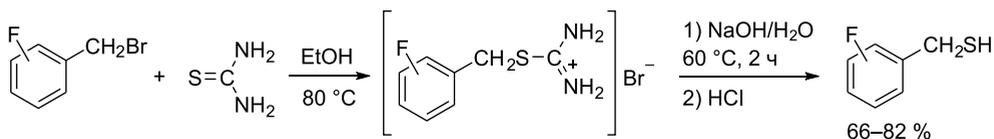


Фторзамещенные бензилтиолы были синтезированы из соответствующих фтортолуолов в две стадии. Первоначально бромированием фтортолуолов бромом на свету (кипячение в CCl_4 , 0.5–2 ч) по методике [159] были получены фторбензилбромиды (выход 81–87 %) (табл. 5).



В этих условиях монобромирование протекает с высокой селективностью, выход дибромпроизводных не превышает 5 % [112].

Алкилирование полученными бензилбромидами тиомочевин (EtOH, кипячение, 6 ч) и последующий гидролиз тиурониевой соли (5 н NaOH, 60 °C, 2 ч) [159] приводят к образованию бензилтиолов с выходом 66–82 %.



Недавно [160] разработан одностадийный эффективный метод синтеза алкилбензилсульфидов из бензилбромидов, тиомочевин и алкилгалогенидов. Реакция проходит в ДМФА (100 °C, 8 ч) в присутствии K_2CO_3 и приводит к алкилбензилсульфидам с выходом 79–92 %.

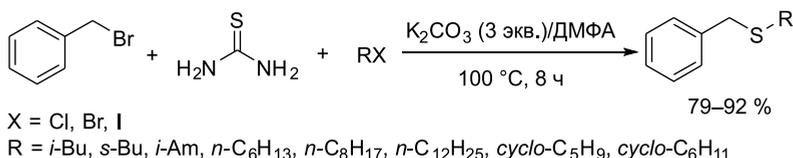
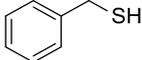
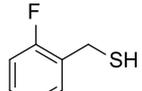
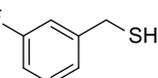
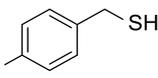
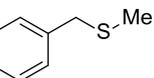
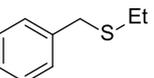
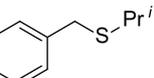
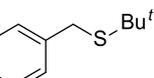
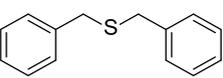
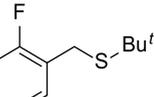
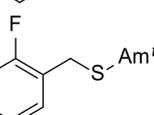
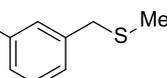
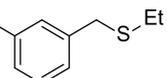
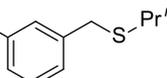
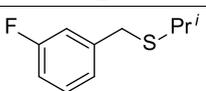
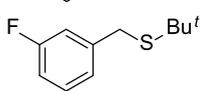
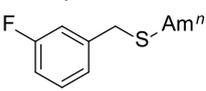
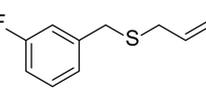
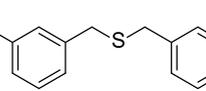
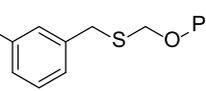
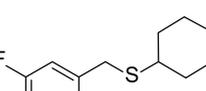
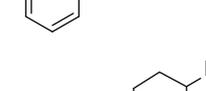
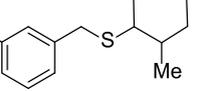
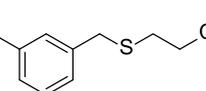
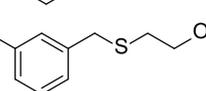
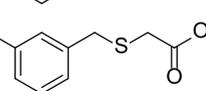
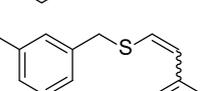
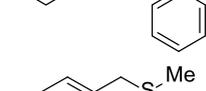


Таблица 4

Замещенные бензилтиолы и сульфиды на их основе

№ п/п	Структурная формула	Выход, %	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}/\text{мм рт. ст.}$ ($T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$)	n_{D}^{20}	d_4^{20}	Лит. ссылка
1	2	3	4	5	6	7
1		64	65/4	1.5757	1.0544	[121]
2		66	79/11	1.5535	1.1709	[112]
3		75	78/10	1.5460	1.1630	[112, 158]
4		82	51/1	1.5439	1.1532	[112]
5		83	90–91/12 87–88/6	1.5630 1.5550	1.0274	[112] [120, 121]
6		83	81/3	1.5510	0.9826	[112]
7		84	86/3	1.5588	0.9690	[112]
8		45	81/2	1.5302	0.9626	[112]
9		85	(49) (48–49)			[112] [121]
10		78	90/3	1.5225	1.0414	[112]
11		55	123/4	1.5240	1.0352	[112]
12		95	66/2	1.5382	1.1249	[112, 158]
13		90	75/3	1.5302	1.0931	[112, 158]
14		90	88/2	1.5238	1.0653	[112, 158]

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5	6	7
15		91	90/3	1.5210	1.0448	[112, 158]
16		78	76/2	1.5148	1.0364	[112, 158]
17		88	104/3	1.5160	1.0325	[112, 158]
18		89	95/3	1.5780	1.1765	[112, 158]
19		87	155/17	1.5180	1.1286	[112, 158]
20		83	45/2	1.5450	1.1592	[112, 158]
21		85	52/1	1.5462	1.1210	[112, 158]
22		78	147/1	1.5706	1.1332	[112, 158]
23		76	106/3	1.5502	1.2170	[112, 158]
24		91	145/4	1.5536	1.2019	[112, 158]
25		86	160/3	1.5400	1.2500	[112, 158]
26		96	(22)			[112]
27		83	78/6	1.5358	1.1211	[112]
28		90	82/3	1.5280	1.0848	[112]

Окончание табл. 4

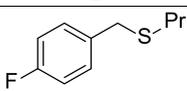
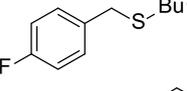
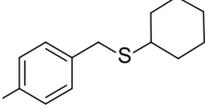
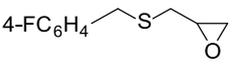
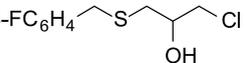
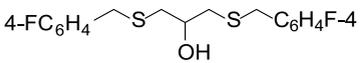
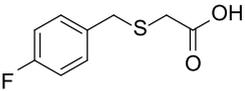
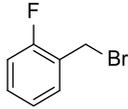
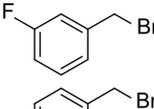
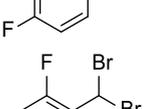
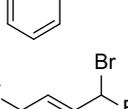
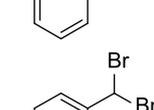
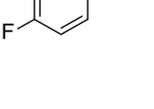
1	2	3	4	5	6	7
29		91	76/1	1.5168	1.0533	[112]
30		80	64/1	1.5496	1.1048	[112]
31		86	133/1	1.5419	1.0956	[112]
32		31	122/1	1.5472	1.1936	[112]
33		40	205/1	1.5793	1.2493	[112]
34		26	232/1	1.5813	1.2482	[112]
35		86	160/3 (48)			[112]

Таблица 5

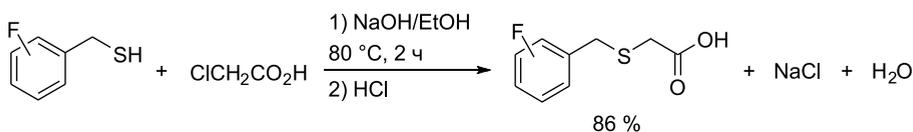
Фторзамещенные бензилбромиды

№ п/п	Структурная формула	Выход, %	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}/\text{мм рт. ст.}$	n_D^{20}	d_4^{20}	Лит. ссылка
1		82	75/6	1.5594	1.5954	[112]
2		81	66/3	1.5520	1.5414	[112, 158]
3		87	64/1	1.5520	1.5790	[112]
4		4	95/6	1.5900	1.8916	[112]
5		4	88/3	1.5851	1.8998	[112, 158]
6		5	83/1	1.5894	1.9118	[112]

Третичные алкилбензильсульфиды получены алкилированием бензильтиолов *трет*-алкилбромидами без катализаторов и конденсирующих средств [158] (см. табл. 4).

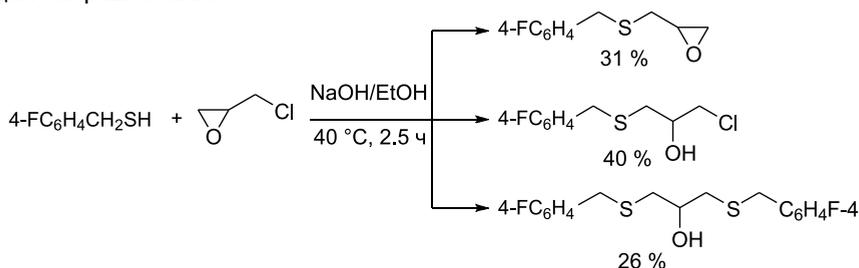


В качестве алкилирующего агента 3- и 4-фторбензильтиолов была использована также хлоруксусная кислота. Алкилирование протекает очень легко при кипячении реагентов в спиртовом растворе NaOH. После нейтрализации натриевой соли раствором HCl функционализированные бензильсульфиды получены с выходом 86 %.



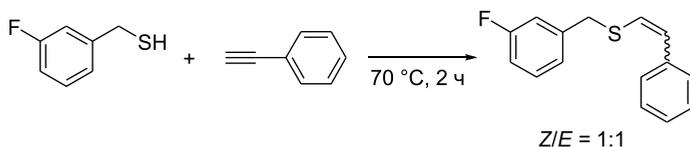
Активная карбоксильная группа открывает дополнительные возможности для дальнейшей функционализации бензильсульфидов.

На примере 4-фторбензильтиола показано, что взаимодействие с эпихлоргидрином в присутствии эквимолярного количества NaOH (40 °C, 2.5 ч) происходит в следующих направлениях:



Образующиеся продукты замещения атома хлора и раскрытия эпиксидного кольца легко разделяются фракционной перегонкой [112]. Соотношение продуктов зависит от количества щелочи в реакционной среде.

3-Фторбензильтиол легко присоединяется к фенилацетилену по радикальному механизму в отсутствие катализатора с образованием антимарковниковских *Z*- и *E*-аддуктов с количественным выходом. Реакция протекает с экзотермическим эффектом.

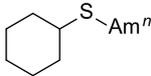


2.3.6. Диалкилсульфиды

Для сравнения особенностей образования связей $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-S-C}_{\text{sp}^2}$, $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-S-C}_{\text{sp}^3}$ и $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-S-C}_{\text{sp}^3}$ целесообразно кратко рассмотреть условия синтеза диалкилсульфидов.

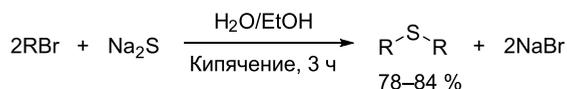
Таблица 6

Диалкилсульфиды

№ п/п	Структурная формула	Выход, %	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}/\text{мм рт. ст.}$	n_D^{20}	d_4^{20}	Лит. ссылка
1	${}^n\text{Am}-\text{S}-\text{Bu}^t$	80	37–38 37	1.4352 1.4355 1.4353	0.8486 0.8482 0.8483	[112] [121] [120]
2	$\text{Et}-\text{S}-\text{Et}$	78	92–93 92	1.4435 1.4430 1.4427	0.8366 0.8362 0.8363	[112] [121] [120]
3	${}^n\text{Pr}-\text{S}-\text{Pr}^n$	82	142–143 143 142	1.4480 1.4487 1.4473	0.8365 0.8377	[112] [120, 121] [2]
4	${}^i\text{Pr}-\text{S}-\text{Pr}^i$	83	120–121 120 120–121	1.4385 1.4388 1.4395	0.8142 0.8146 0.8166	[112] [121] [120]
5	${}^n\text{Bu}-\text{S}-\text{Bu}^n$	84	62/7 188/91 75/10	1.4506 1.4503 1.4529 1.4530	0.8390 0.8385	[112] [121] [2] [120]
6	${}^i\text{Am}-\text{S}-\text{Am}^i$	72	80/6 215	1.4518 1.4526 1.4527	0.8325 0.8320 0.8340	[112] [121] [120]
7	$\text{Et}-\text{S}-\text{Bu}^n$	76	143–144 144	1.4495 1.4491 1.4491	0.8382	[112] [121] [120]
8		79	110/6	1.4857	0.9081	[112]
9	${}^n\text{Am}-\text{S}-\text{Bu}^t$	63	49/3	1.4546	0.8290	[112]

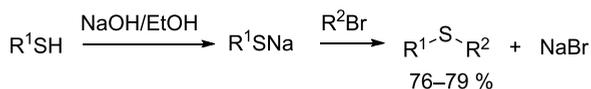
В табл. 6 приведены выходы и физико-химические характеристики симметричных и несимметричных диалкилсульфидов, синтезированных известными классическими методами.

Симметричные диалкилсульфиды получены взаимодействием алкилгалогенидов с сульфидом натрия в водно-спиртовом растворе:



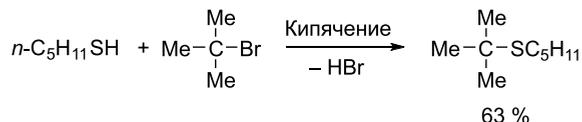
R = Me, Et, *n*-Pr, *i*-Pr, *n*-Bu, *i*-Am

Несимметричные диалкилсульфиды синтезированы из алкилгалогенидов и тиолятов натрия в растворе этанола:



R¹ = *n*-Bu, *n*-Am; R² = Et, *cyclo*-C₆H₁₁

Амил-*трет*-бутилсульфид с выходом 63 % получен по оригинальной методике [117] кипячением пентантиола с *трет*-бутилбромидом без катализатора и конденсирующих средств:

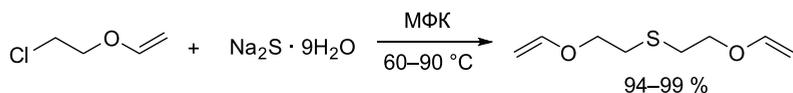


Ди(2-винилоксиэтил)сульфид с выходом 23 % получен прямым винилированием бис(2-гидроксиэтил)сульфида (тиодигликоля) ацетиленом (10 мол. % KOH, 130–140 °C) [161].



Винилирование тиодигликоля сопровождается расщеплением связи C–S [161, 162] и/или элиминированием винилового спирта из ди(2-винилоксиэтил)сульфида, в результате чего образуются аномальные продукты (до 50 %) – меркаптоэтанол и его виниловые эфиры.

В условиях межфазного катализа ди-(2-винилоксиэтил)сульфид получен из винил-2-хлорэтилового эфира и сульфида натрия с выходом, близким к количественному (94–99 %) [163].



МФК = ТЭБАХ, катамин АБ, дибензо-18-краун-6

Приведенные примеры подтверждают более легкое образование связи $\text{C}_{sp^3}-\text{S}-\text{C}_{sp^3}$ по сравнению со связью $\text{C}_{sp^2}-\text{S}$ в ходе нуклеофильного замещения атома галогена на сульфид- или алкилтиолят-анионы.

2.4. Примеры синтезов

2.4.1. Реакции тиолов с первичными и вторичными алкилгалогенидами

2-Гидроксиэтил-4-фторфенилсульфид (см. табл. 2, № 77). К раствору 12.8 г (0.1 моль) 4-фтортиофенола и 4.0 г (0.1 моль) NaOH в 25 мл EtOH, нагретому до 80 °C, прибавляют по каплям 8.5 г (0.1 моль) этиленхлоргидрина (~30 мин) и кипятят 1.5 ч с обратным холодильником при интенсивном перемешивании. Затем отгоняют этанол, остаток разбавляют водой (25 мл) и экстрагируют бензолом (3 × 25 мл). Экстракт промывают насыщенным раствором NaHCO₃, сушат CaCl₂, растворитель отгоняют. Перегонкой в вакууме получают 13.2 г (77 %) 2-гидроксиэтил-4-фторфенилсульфида, т. кип. 116 °C/3 мм рт. ст., n_D^{20} 1.5618, d_4^{20} 1.2374.

Аналогично получены алкиларилсульфиды № 1–7, 9, 10, 12–17, 19, 21, 22, 24, 35, 36, 38–40, 42–48, 50–52, 54–57, 59–64, 66, 67, 69–74, 76, 82 (см. табл. 2).

2-Хлорэтил-4-фторфенилсульфид (см. табл. 2, № 78). К раствору 12.82 г (0.1 моль) 4-фтортиофенола и 4.0 г (0.1 моль) NaOH в 25 мл этанола приливают

19.79 г (0.2 моль) 1,2-дихлорэтана и перемешивают полученную реакционную смесь 4 ч при температуре 70 °С. Затем отгоняют этанол и избыток дихлорэтана, а остаток экстрагируют бензолом (4 × 25 мл). Экстракт промывают водным раствором NaHCO_3 , сушат CaCl_2 . При фракционировании получают 13.21 г (70 %) 2-хлорэтил-4-фторфенилсульфида, т. кип. 103 °С/3 мм рт. ст., n_D^{20} 1.5560, d_4^{20} 1.2598, и 2.58 г (18 %) 1,2-бис-(4-фторфенилтио)этана, т. кип. 129 °С/6 мм рт. ст., т. пл. 72 °С (см. табл. 2, № 86).

Аналогично получены сульфиды (25–29, 32–34, 79) (см. табл. 2).

Ди-(4-фторфенилтио)метан (см. табл. 2, № 85). К раствору 12.8 г (0.1 моль) 4-фтортиофенола и 4.0 г (0.1 моль) NaOH в 30 мл этанола при 80 °С в течение 30 мин прибавляют по каплям 13.4 г (0.05 моль) CH_2I_2 и перемешивают еще 1.5 ч. Затем отгоняют этанол, а остаток экстрагируют бензолом (4 × 25 мл). Экстракт промывают водным раствором NaHCO_3 , сушат CaCl_2 . При фракционировании получают 11.1 г (82 %) ди(4-фторфенилтио)метана, т. кип. 156 °С/2.5 мм рт. ст., n_D^{20} 1.6066, d_4^{20} 1.12943.

Аналогично получен ди(фенилтио)метан (см. табл. 2, № 31).

Додецил-(4-хлорфенил)сульфид (см. табл. 2, № 101). К смеси 14.5 г (0.1 моль) 4-хлортиофенола и 4.0 г (0.1 моль) едкого натра (20 % спиртовой раствор) при температуре 80 °С прибавляют по каплям 24.7 г (0.1 моль) додецилбромид. Реакционную смесь перемешивают 2 ч при той же температуре, продукт реакции экстрагируют бензолом, промывают раствором NaHCO_3 , а затем водой до нейтральной реакции промывных вод, после чего высушивают над CaCl_2 . После удаления бензола продукт перегоняют в вакууме, получают 27.4 г (88 %) додецил(4-хлорфенил)сульфида, т. кип. 198 °С/2 мм рт. ст., т. пл. 41 °С.

Аналогично получают сульфиды № 88–93, 95–100, 102–109, 111–117, 121–123, 126–128 (см. табл. 2), 7, 8 (см. табл. 6).

Метил-3-фторбензилсульфид (см. табл. 4, № 12). В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником и термометром, помещают 10.6 г (0.075 моль) 3-фторбензилтиола, 4.2 г (0.075 моль) KOH в 50 мл этанола и при интенсивном перемешивании при 40 °С в течение 30 мин прикапывают 12.2 г (0.1 моль) CH_3I . Перемешивание продолжают еще 1.5–2 ч при той же температуре. Из реакционной смеси отгоняют этанол, остаток разбавляют 50 мл воды и экстрагируют бензолом (3 × 50 мл). Отгоняют бензол и при перегонке остатка в вакууме получают 11.0 г (95 %) метил-3-фторбензилсульфида, т. кип. 66 °С/2 мм рт. ст., n_D^{20} 1.5382, d_4^{20} 1.1249.

Аналогичным способом получают соединения № 5–7, 9, 12–15, 17–24, 27–29, 31 (см. табл. 4).

Метил-4-феноксифенилсульфид (см. табл. 2, № 54). К раствору 4-феноксифенилмагний бромида, полученному из 0.2 г-атом Mg и 0.2 моль 4-феноксифенола в 600 мл абс. эфира, присыпают 6.4 г (0.2 моль) хорошо измельченной серы, после чего смесь кипятят в течение 1 ч, затем охлаждают, прибавляют по каплям 28.4 г (0.2 моль) метила иодистого, кипятят в течение 10 ч, охлаждают и при сильном перемешивании приливают водный раствор NH_4Cl . Эфирный раствор отделяют, трижды промывают 10%-м раствором NaOH , затем водой до нейтральной реакции промывных вод, сушат Na_2SO_4 . После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 15.7 г (36 %) метил-4-феноксифенилсульфида, т. кип. 154–155 °С/3 мм рт. ст., n_D^{20} 1.6176, d_4^{20} 1.1692.

Диизоамилсульфид (см. табл. 6, № 6). В трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, капельной воронкой и мешалкой, растворяют 360 г (1.5 моль) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 250 мл EtOH и при сильном перемешивании медленно добавляют 302 г (2 моль) изоамилбромида. По завершении сильно экзотермичной реакции массу нагревают в течение еще 3 ч с обратным холодильником, затем отгоняют диизоамилсульфид с водяным паром. Органический слой отделяют, промывают водой, 10%-м раствором NaOH , вновь водой, сушат CaCl_2 и перегоняют над Na . Получают 124.9 г (72 %) диизоамилсульфида, т. кип. $80^\circ\text{C}/6$ мм рт. ст., n_{D}^{20} 1.4518, d_4^{20} 0.8325.

Аналогично получают диалкилсульфиды № 1–5 (см. табл. 6).

2.4.2. Реакции тиолов с третичными алкилгалогенидами и спиртами

трет-Бутилфенилсульфид (см. табл. 2, № 8). а) Смесь 11.0 г (0.1 моль) тиофенола и 18.6 г (0.2 моль) трет-бутилхлорида кипятят в течение 12 ч, после охлаждения разбавляют 100 мл бензола, промывают 5%-м раствором NaOH (4×50 мл), сушат CaCl_2 , растворитель упаривают, а остаток перегоняют в вакууме. Получают 8.9 г (54 %) трет-бутилфенилсульфида, т. кип. $55\text{--}56^\circ\text{C}/2$ мм рт. ст., n_{D}^{20} 1.5320, d_4^{20} 0.9658.

Аналогично получают трет-бутил-2,4,6-триметилфенилсульфид (см. табл. 2, № 128).

б) К смеси 11.0 г (0.1 моль) тиофенола и 14.8 г (0.2 моль) трет-бутилового спирта в 50 мл ледяной уксусной кислоты при $18\text{--}20^\circ\text{C}$ прикапывают 9.8 г (0.1 моль) конц. H_2SO_4 и интенсивно перемешивают 2 ч при комнатной температуре, после чего оставляют смесь на 24 ч. Затем смесь выливают в 200 мл воды, экстрагируют эфиром (3×80 мл). Экстракт промывают 5%-м раствором NaOH (3×50 мл), водой до нейтральной реакции промывных вод, высушивают CaCl_2 , эфир отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Получают 12.6 г (76 %) трет-бутилфенилсульфида.

трет-Бутил-4-метилфенилсульфид (см. табл. 2, № 41). Смесь 12.4 г (0.1 моль) 4-метилтиофенола и 27.4 г (0.2 моль) трет-бутилбромида нагревают при $75\text{--}80^\circ\text{C}$ в течение 12 ч, затем отгоняют в вакууме водоструйного насоса легкие фракции, остаток перегоняют в вакууме. Получают 16.1 г (89 %) трет-бутил-4-метилфенилсульфида, т. кип. $84^\circ\text{C}/3.5$ мм рт. ст., n_{D}^{20} 1.5300, d_4^{20} 0.9507.

трет-Бутил-4-фторфенилсульфид (см. табл. 2, № 65). а) Смесь 12.8 г (0.1 моль) 4-фтортиофенола и 13.7 г (0.1 моль) трет-бутилбромида нагревают при $75\text{--}80^\circ\text{C}$ в течение 6 ч. После этого добавляют еще 13.7 г (0.1 моль) трет-бутилбромида и продолжают нагревание ($75\text{--}80^\circ\text{C}$, 6 ч). Затем реакцию смесь разбавляют 100 мл бензола, промывают 5%-м раствором NaOH (4×50 мл), сушат CaCl_2 , растворитель удаляют, а остаток перегоняют в вакууме. Получают 11.9 г (65 %) трет-бутил-4-фторфенилсульфида, т. кип. $66^\circ\text{C}/4$ мм рт. ст., n_{D}^{20} 1.5122, d_4^{20} 1.0380.

б) К смеси 3.2 г (0.025 моль) 4-фтортиофенола и 3.7 г (0.05 моль) трет-бутилового спирта в 20 мл ледяной уксусной кислоты при перемешивании прикапывают 2.45 г (0.025 моль) конц. H_2SO_4 при температуре 80°C . Через 2 ч смесь разбавляют 100 мл воды и экстрагируют бензолом (3×50 мл), промывают 5%-м раствором NaOH (3×50 мл), затем водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивают CaCl_2 , бензол упаривают, остаток перегоняют в вакууме. Получают 3.93 г (85 %) трет-бутил-4-фторфенилсульфида.

трет-Бутил-4-хлорфенилсульфид (см. табл. 2, № 94). Смесь 14.5 г (0.1 моль) 4-хлортиофенола и 27.4 г (0.2 моль) трет-бутилбромида нагревают при $75\text{--}85^\circ\text{C}$

в течение 12 ч. Затем реакционную смесь охлаждают, разбавляют бензолом и фильтруют через слой анионообменной смолы (АН-2Ф или АВ-16). Фильтрат упаривают, остаток разгоняют в вакууме, получают 17.4 г (85 %) *трет*-бутил-4-хлорфенилсульфида, т. кип. 88 °С/3 мм рт. ст., n_D^{20} 1.5475, d_4^{20} 1.0845.

Аналогично получают *трет*-алкиларилсульфиды № 11, 37, 49, 53, 58, 68, 110, 118, 120, 124 (см. табл. 2), *трет*-алкилбензилсульфиды № 8, 10, 16, 30 (см. табл. 4), амил-*трет*-бутилсульфид № 9 (см. табл. 6).

***трет*-Бутил-3-фторбензилсульфид** (см. табл. 4, № 16). Смесь из 14.2 г (0.1 моль) 3-фторбензилтиола и 13.7 г (0.1 моль) *трет*-бутилбромиды нагревают с обратным холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой, при 75–80 °С в течение 6 ч. После добавления 13.7 г (0.1 моль) *трет*-бутилбромиды раствор кипятят до прекращения выделения НВг. Затем реакционную смесь разбавляют 100 мл бензола, промывают 5%-м раствором NaOH (3 × 50 мл), сушат CaCl₂, растворитель отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме. Получают 15.5 г (78 %) *трет*-бутил-3-фторбензилсульфида, т. кип. 76 °С/2 мм рт. ст., n_D^{20} 1.5148, d_4^{20} 1.0364.

Аналогично получают соединения № 10, 11, 30 (см. табл. 4).

2.4.3. Реакции тиолов с алкенами

2-Цианоэтил-4-фторфенилсульфид (см. табл. 2, № 80). К смеси 12.8 г (0.1 моль) 4-фтортиофенола и 0.1 г триэтиламина при энергичном перемешивании прибавляют по каплям 5.3 г (0.1 моль) свежеперегнанного акрилонитрила с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 60 °С. После смешения реагентов смесь перемешивают в течение 1.5 ч при 60 °С, разбавляют 20 мл бензола, промывают водой. Бензольный раствор сушат CaCl₂, бензол отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме. Получают 17.0 г (94 %) 2-цианоэтил-4-фторфенилсульфида, т. кип. 137 °С/3 мм рт. ст., n_D^{20} 1.5493, d_4^{20} 1.2014.

Аналогично получен 2-цианоэтилфенилсульфид (см. табл. 2, № 30).

(2-Фенилэтил)фенилсульфид (см. табл. 2, № 22). К смеси 10.4 г (0.1 моль) стирола и 0.5 г Et₃N, охлажденной до 0 °С, при интенсивном перемешивании прибавляют по каплям 13.2 г (0.12 моль) тиофенола с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 20 °С. После смешения реагентов смесь выдерживают 0.5 ч при комнатной температуре, разбавляют 50 мл бензола, промывают 5%-м раствором NaOH (4 × 50 мл) и водой до нейтральной реакции промывных вод, сушат Na₂SO₄, бензол удаляют, а остаток перегоняют в вакууме. Получают 16.3 г (76 %) (2-фенилэтил)фенилсульфида, т. кип. 156 °С/2 мм рт. ст., n_D^{20} 1.6098, d_4^{20} 1.0826.

2.4.4. Реакции тиолов с ацетиленами

Винилфенилсульфид (см. табл. 2, № 18). Смесь, полученную при перемешивании 30.0 г (0.27 моль) тиофенола в растворе 30.2 г (0.54 моль) KOH в воде (100 мл) при комнатной температуре (1 ч), помещают в автоклав емкостью 1 л, подают ацетилен (начальное давление 12 атм) и нагревают при 100 °С в течение 3 ч. По окончании синтеза из реакционной смеси отделяют органический слой. Перегонкой в вакууме получают 34.2 г (93 %) винилфенилсульфида, т. кип. 49 °С/2 мм рт. ст., n_D^{20} 1.5891.

Винил-4-фторфенилсульфид (см. табл. 2, № 75). Смесь 5.6 г (0.1 моль) KOH и 9.53 г (0.05 моль) 2-хлорэтил-4-фторфенилсульфида (см. табл. 2, № 78) в 100 мл этанола перемешивают 2 ч при кипении растворителя, затем этанол отгоняют, к остатку добавляют 100 мл бензола, тщательно растирают, осадок отфильтровывают,

отгоняют бензол, перегонкой остатка в вакууме получают 5.80 г (75 %) винил-4-фторфенилсульфида, т. кип. 66 °С/6 мм рт. ст., n_D^{20} 1.5574, d_4^{20} 1.1388.

2-Стирил-4-фторфенилсульфид (см. табл. 2, № 83, 84). а) К 12.8 г (0.1 моль) 4-фтортиофенола приливают 40.8 г (0.4 моль) фенилацетилена. После смешения реагентов за счет экзотермического эффекта смесь разогревается до 70 °С. Затем реакционную смесь перемешивают при этой же температуре еще в течение 2 ч, охлаждают, разбавляют 60 мл бензола, промывают 20%-м водным раствором NaOH, сушат CaCl_2 , растворитель упаривают, остаток перегоняют в вакууме. Получают 19.4 г (84 %) 2-стирил-4-фторфенилсульфида (по данным ЯМР ^1H , смесь *Z*- и *E*-изомеров, 20:80), т. кип. 160–165 °С/4 мм рт. ст., т. пл. 25–26 °С.

б) К 40.8 г (0.4 моль) фенилацетилена в течение 1 ч прибавляют по каплям 12.8 г (0.1 моль) 4-фтортиофенола, поддерживая температуру 10 °С внешним охлаждением. Смесь перемешивают еще 1 ч при комнатной температуре и обрабатывают, как описано выше. Получают 20.2 г (88 %) 2-стирил-4-фторфенилсульфида (по данным ЯМР ^1H , смесь *Z*- и *E*-изомеров, 70:30), т. кип. 160–164 °С/4 мм рт. ст., n_D^{20} 1.6471, d_4^{20} 1.1761.

2-Стирил-3-фторбензилсульфид (см. табл. 4, № 26). К 51.0 г (0.5 моль) фенилацетилена при комнатной температуре в течение 30 мин при перемешивании прикапывают 10.6 г (0.075 моль) 3-фторбензилтиола и перемешивают при 20 °С еще 1 ч. Смесь нагревают в течение 2 ч при 70 °С. После охлаждения разбавляют 100 мл бензола, промывают 5%-м водным раствором NaOH, сушат CaCl_2 , растворитель отгоняют. Хроматографированием остатка на колонке с Al_2O_3 (элюент – гексан/эфир, 9:1) выделяют 11.7 г (96 %) сульфида (по данным ЯМР ^1H , смесь *Z*- и *E*-изомеров, ~1:1), т. пл. 22 °С.

2.4.5. Диарилсульфиды

Фенил-4-фторфенилсульфид (см. табл. 2, № 81). К раствору этилата натрия, приготовленному из 2.3 г (0.1 моль) Na и 7 мл абсолютного EtOH, прибавляют 12.82 г (0.1 моль) 4-фтортиофенола и перемешивают 30 мин, затем этанол отгоняют, добавляют 0.2 г медной бронзы и 20.4 г (0.1 моль) иодбензола и нагревают при 235–240 °С в течение 2.5 ч. После охлаждения смесь разбавляют 20 мл этанола, добавляют ~1 г Zn пыли, подкисляют 20%-й H_2SO_4 и отгоняют с водяным паром избыток иодбензола. Остаток от перегонки фильтруют, экстрагируют эфиром (2 × 50 мл), сушат CaCl_2 , эфир отгоняют. Вакуумной перегонкой получают 13.5 г (66 %) сульфида, т. кип. 107 °С/2 мм рт. ст., n_D^{20} 1.6058, d_4^{20} 1.1847.

Аналогично получен дифенилсульфид (см. табл. 2, № 20).

2.4.6. Функционально замещенные алкиларилсульфиды

N,N-Диэтиламинотетил-4-фторфенилсульфид (см. табл. 2, № 87). К смеси 7.3 г (0.1 моль) диэтиламина и 7.5 г (0.1 моль) 40%-го формалина при 20 °С прибавляют в течение 30 мин по каплям 12.8 г (0.1 моль) 4-фтортиофенола, поднимают температуру до 35 °С и продолжают перемешивать еще 2.5 ч. Реакционную массу затем разбавляют эфиром (75 мл), слой эфира пятикратно промывают водой, эфир отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме. Выделяют 18.3 г (85 %) N,N'-диэтиламинотетил-4-фторфенилсульфида, т. кип. 99 °С/2 мм рт. ст., n_D^{20} 1.5325, d_4^{20} 1.0660.

2-Аминоэтилфенилсульфид (см. табл. 2, № 23). К 11.0 г (0.1 моль) тиофенола при –30 °С в течение ~0.5 ч прибавляют по каплям 4.3 г (0.1 моль) свежеперегнанного этиленимина, перемешивают 1 ч при той же температуре, после чего внешнее

охлаждение убирают и выдерживают реакционную смесь при комнатной температуре еще 1 ч. Полученный продукт перегоняют в вакууме над NaOH. Получают 14.1 г (92 %) 2-аминоэтилсульфида, т. кип. 120 °С/6 мм рт. ст., n_D^{20} 1.5927, d_4^{20} 1.0929.

Реакции 4-фторбензилтиола с эпихлоргидрином (см. табл. 4, № 32–34). В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником и термометром, помещают 14.2 г (0.1 моль) 4-фторбензилтиола, 4.0 г (0.1 моль) NaOH в 50 мл этанола и при интенсивном перемешивании при 40 °С в течение 0.5 ч прикапывают 9.25 г (0.1 моль) эпихлоргидрина. Перемешивание продолжают еще в течение 1.5–2 ч при той же температуре. Из реакционной смеси отгоняют этанол, остаток разбавляют 50 мл воды и экстрагируют бензолом (3 × 50 мл). Отгоняют бензол и перегонкой остатка в вакууме получают глицидил-4-фторбензилсульфид (№ 32, выход 6.1 г (31 %), т. кип. 122 °С/1 мм рт. ст., n_D^{20} 1.5472, d_4^{20} 1.1936); (2-гидрокси-1-хлорпропил)(4-фторбензил)сульфид (№ 33, выход 9.3 г (40 %), т. кип. 205 °С/1 мм рт. ст., n_D^{20} 1.5793, d_4^{20} 1.2493); 1-гидрокси-1,1-бис(4-фторбензилтио)метан (№ 34, выход 8.8 г (26 %), т. кип. 232 °С/1 мм рт. ст., n_D^{20} 1.5813, d_4^{20} 1.2482).

(3-Фторбензилтио)уксусная кислота (см. табл. 4, № 25). Конденсация 3-фторбензилтиола с хлоруксусной кислотой проводится в присутствии NaOH. К смеси 10.6 г (0.075 моль) 3-фторбензилтиола и 4.2 г (0.075 моль) 30%-го раствора NaOH при 80 °С прибавляют по каплям 7.1 г (0.075 моль) 30%-го раствора хлоруксусной кислоты. Реакционную смесь перемешивают в течение 2 ч при указанной температуре. Для выделения меркаптоуксусной кислоты полученную натриевую соль разлагают соляной кислотой. Продукт экстрагируют горячим бензолом, бензольный экстракт несколько раз промывают водой и высушивают над Na_2SO_4 . После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме, получают 12.9 г (86 %) (3-фторбензилтио)уксусной кислоты, т. кип. 160 °С/3 мм рт. ст., n_D^{20} 1.5400, d_4^{20} 1.2500.

Аналогично получают (4-фторбензилтио)уксусную кислоту (см. табл. 4, № 35).

Дивиниловый эфир тиодигликоля. а [161] 27.5 г (0.21 моль) тиодигликоля, 1.3 г (0.02 моль) КОН и 100 мл диоксана помещают в автоклав емкостью 1 л, насыщают ацетиленом (начальное давление 16 атм) и нагревают в течение 1 ч при 130–140 °С. Перегонкой реакционной смеси в вакууме получают 5.6 г (20 %) 1-винилокси-2-винилтиоэтана, 8.4 г (23 %) дивинилового эфира тиодигликоля, 1.0 г (3 %) моновинилового эфира тиодигликоля.

б [163] В реакционную колбу, снабженную термометром, мешалкой и обратным холодильником, помещают 36.0 г (0.2 моль) сульфида натрия $Na_2S \cdot 9H_2O$, 21.3 г (0.15 моль) 2-хлорэтилвинилового эфира, 4.2 г катамина АБ (50%-й водный раствор) и нагревают при 60 °С, энергично перемешивая в течение 3 ч. Для растворения образовавшегося хлорида натрия добавляют 10 мл воды, органический слой отделяют и перегоняют в вакууме. Получают 1.8 г исходного 2-хлорэтилвинилового эфира и 15.7 г (90 %) дивинилового эфира тиодигликоля: бесцветная жидкость, т. кип. 90 °С/3 мм рт. ст., n_D^{20} 1.4900. ИК-спектр (cm^{-1}): 820, 970, 1200, 1320, 1615, 3050 ($OCH=CH_2$). Спектр 1H ЯМР, δ , м. д. ($CDCl_3$): 6.38 д.д (1H, $J = 14.0$, $J = 7.5$ Гц, =CHO), 4.10 д.д (1H, $J = 14.0$ Гц, $J = 3.5$ Гц, =CH_{транс}), 3.90 д.д (1H, $J = 7.5$, $J = 3.5$ Гц; =CH_{цис}), 7.8 т (2H, $J = 7.0$ Гц, OCH_2), 2.73 т (2H, $J = 7.0$ Гц, SCH_2).

Список литературы

[1] Прилежаева Е.Н., Шостаковский М.Ф. Реакции тиолирования ацетилена // Усп. хим. 1963, 32, 897–947.

- [2] Reid E.E. Organic chemistry of divalent sulfur // *The chemistry of sulfides*, Vol. 1–6 (Ed. A.V. Tobolsky), New York: Interscience, **1968**.
- [3] Караулова Е.Н. *Химия сульфидов нефти*. М.: Наука, **1970**, 202 с.
- [4] Оаз С. *Химия органических соединений серы*. М.: Наука, **1975**, 512 с.
- [5] Машкина А.В. *Гетерогенный катализ в химии органических соединений серы*. Новосибирск: Наука, **1977**, 342 с.
- [6] Воронков М.Г., Вязанкин Н.С., Дерягина Э.Н. и др. *Реакции серы с органическими соединениями*. Новосибирск: Наука, **1979**, 368 с.
- [7] Трофимов Б.А., Амосова С.В. *Дивинилсульфид и его производные*. Новосибирск: Наука, **1983**, 119 с.
- [8] *Химия органических соединений серы. Общие вопросы*. М.: Химия, **1988**, 318 с.
- [9] Mashkina A.V. Catalytic synthesis of sulfides, sulfoxides and sulfones // *Sulfur Reports*. **1991**, 10, 279–388.
- [10] Oae S., Okuyama T. // *Organic sulfur chemistry: Biochemical aspects*. CRC Press, **1992**, 288 p.
- [11] Bichler P., Love J.A. Organometallic approaches to carbon–sulfur bond formation // *C–X Bond Formation* (Ed. A. Vignalok). Berlin, Heidelberg: Springer, **2010**, pp. 39–64.
- [12] Beletskaya I.P., Ananikov V.P. Transition-metal-catalyzed C–S, C–Se, and C–Te bond formation via cross-coupling and atom-economic addition reactions // *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1596–1636.
- [13] Shen C., Zhang P., Sun Q. et al. Recent advances in C–S bond formation via C–H bond functionalization and decarboxylation // *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 291–314.
- [14] Сизов А.Ю., Ковригин А.Н., Ермолов А.Ф. Фторсодержащие алкил(арил)винилсульфиды // *Усп. хим.* **2003**, 72, 357–374.
- [15] Ananikov V.P., Zalesskiy S.S., Beletskaya I.P. Catalytic (Ni, Pd, Pt, Rh and Au) and non-catalytic reactions for atom-economic carbon–sulfur, carbon–selenium and carbon–tellurium bonds formation // *Curr. Org. Synth.* **2011**, 8, 2–52.
- [16] Kazemi M., Shiri L., Kohzadi H. Recent advances in aryl, alkyl and dialkyl sulfide synthesis // *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2015**, 190, 978–1003.
- [17] Фьюзон Р. *Реакции органических соединений*. М.: Мир, **1966**, 648 с.
- [18] Вейганд-Хильгетар. *Методы эксперимента в органической химии*. М.: Химия, **1969**, 944 с.
- [19] Hahn W. Process for the production of alkylated organic sulphur compounds // Pat. US3144489 (A), **1964**.
- [20] Катаев Е.Г., Габдрахманов Ф.Г., Тутубалина В.П. Синтез тиоэфиров в присутствии катионита КУ-2 // *ЖОрХ*. **1971**, 7, 122–125.
- [21] Kreuz K.L. Process for alkylating thiophenols in the *para*-position with a tertiary alcohol or mercaptan // Pat. US2753378 (A), **1956**.
- [22] Laufer R.J. Process for preparing *para*-*t*-alkyl thiophenols using AlCl₃, AlBr₃, AlI₃ and ZrCl₄ as catalysts // Pat. US3084196 (A), **1963**.
- [23] Bradshaw J.S., South J.A., Hales R.H. Reaction of the bromo- and fluoronaphthalenes with butyl mercaptide in dimethyl sulfoxide // *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2381–2383.
- [24] Cogolli P., Maiolo F., Testaferri L. et al. Nucleophilic aromatic substitution reactions of unactivated aryl halides with thiolate ions in hexamethylphosphoramide // *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 2642–2646.
- [25] Hartman W., Smith L.A., Diskey J.B. Diphenyl sulfide // *Org. Synth. Coll.* **1943**, 2, 242.
- [26] Boeseken J.M., Koning D.A. Contribution a la connaissance de la reaction de Friedel et Crafts // *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*. **1911**, 30, 116–136.
- [27] Campbell J.R. Synthesis of thioethers. Amide solvent-promoted nucleophilic displacement of halide by thiolate ion // *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 1830–1833.

- [28] **Overberger C.G., Ligthelm S.P., Swire E.A.** Cyclic sulfones. The condensation of ethyl oxalate with arylmethyl sulfones // *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 2856–2859.
- [29] **Krafft F., Vorster W.** Ueber umwandlung des diphenylsulfonsin diphenylsulfid und diphenylselenid // *Ber.* **1893**, 26, 2813–2822.
- [30] **Meyer G., Troupel M.** Catalyse par des complexes du kicketet; de la 2,2'-bipyridine, de 1'electrosynthese d'arylthio-ethers a partir de thiophenol et d'halogenures aromatiques // *J. Organomet. Chem.* **1988**, 354, 249–256.
- [31] **Scardiglia F., Roberts J.D.** Reactions of non-activated aryl halides with nucleophilic agents induced by alkali amides in liquid ammonia // *Tetrahedron.* **1958**, 3, 197–208.
- [32] **Bradshaw J.S., Chen E.Y., Hales R.H. et al.** Convenient method for the preparation of naphthyl ethers and sulfides // *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2051–2052.
- [33] **Gold E.H., Piotrowski V., Weiner B.Z.** A simple, high yield method for the nucleophilic substitution of halonitrobenzenes by thiols // *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 554–556.
- [34] **Pastor S.D., Hessel E.T.** Substitution of unactivated aryl halides by thiolate anions in polyglymes // *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 4812–4815.
- [35] **Yuan Y., Thomé I., Kim S.H. et al.** Dimethyl sulfoxide/potassium hydroxide: A superbases for the transition metal-free preparation of cross-coupling products // *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 2892–2898.
- [36] **Cano R., Ramón D.J., Yus M.** Transition-metal-free O-, S-, and N-arylation of alcohols, thiols, amides, amines, and related heterocycles // *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 654–660.
- [37] **Reeves W.P., Bothwell T.C., Rudis J.A. et al.** Phase transfer catalysis preparation of aryl thioethers // *Synth. Commun.* **1982**, 12, 1071–1080.
- [38] **Landini D., Montanari F., Rolla F.** Nucleophilic aromatic substitution reactions under phase-transfer conditions. Synthesis of alkyl aryl sulfides from isomeric dichlorobenzenes and thiolates // *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 604–605.
- [39] **Ogawa A.** Transition-metal-catalyzed S–H and Se–H bonds addition to unsaturated molecules // *Hydrofunctionalization* (Eds.: V.P. Ananikov and M. Tanaka). Berlin, Heidelberg: Springer, **2013**, pp. 325–360.
- [40] **Screttas C.G., Micha-Screttas M.** Markownikoff two-step hydrolithiation of α -olefins. Transformation of secondary and tertiary alkyl phenyl sulfides to the relevant alkyllithium reagents // *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 713–719.
- [41] **Belley M., Zamboni R.** Addition of thiols to styrenes: formation of benzylic thioethers // *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 1230–1232.
- [42] **Herberhold M., Nuyken O., Pöhlmann T.** Modellreaktionen zur umsetzung von ferrocen-1,1-dithiol mit diolefinen: II. Die säuren- und basenkatalysierten reaktionen von ferrocenthiole mit aktivierten olefinen // *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, 13–22.
- [43] **Nedolya N.A., Trofimov B.A.** Sulfur derivatives of vinyl ethers // *Sulfur Reports.* **1994**, 15, 339–360.
- [44] **Ranu B.C., Mandal T.** Water-promoted highly selective anti-Markovnikov addition of thiols to unactivated alkenes // *Synlett.* **2007**, 295–298.
- [45] **Silveira C.C., Mendes S.R., Libero F.M.** Solvent-free anti-Markovnikov addition of thiols to alkenes using anhydrous cerium(III) chloride as catalyst // *Synlett.* **2010**, 2010, 790–792.
- [46] **Kanagasabapathy S., Sudalai A., Benicewicz B.C.** Montmorillonite K 10-catalyzed regioselective addition of thiols and thiobenzoic acids onto olefins: an efficient synthesis of dithiocarboxylic esters // *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 3791–3794.
- [47] **Kumar P., Pandey R.K., Hegde V.R.** Anti-Markovnikov addition of thiols across double bonds catalyzed by H-rho-zeolite // *Synlett.* **1999**, 1999, 1921–1922.
- [48] **Yadav J.S., Reddy B.V.S., Baishya G.** Green protocol for conjugate addition of thiols to α,β -unsaturated ketones using a [Bmim]PF₆/H₂O system // *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 7098–7100.

[49] **Bartoli G., Bartolacci M., Giuliani A. et al.** Improved heteroatom nucleophilic addition to electron-poor alkenes promoted by $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{NaI}$ system supported on alumina in solvent-free conditions // *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 169–174.

[50] **Lenardão E.J., Trecha D.O., Ferreira P.C. et al.** Green Michael addition of thiols to electron deficient alkenes using $\text{KF}/\text{alumina}$ and recyclable solvent or solvent-free conditions // *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20*, 93–99.

[51] **Rana N.K., Selvakumar S., Singh V.K.** Highly enantioselective organocatalytic sulfa-Michael addition to α,β -unsaturated ketones // *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2089–2091.

[52] **Lu H.-H., Zhang F.-G., Meng X.-G. et al.** Enantioselective Michael reactions of β,β -disubstituted nitroalkenes: A new approach to $\beta^{2,2}$ -amino acids with hetero-quaternary stereocenters // *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3946–3949.

[53] **Shaw S., White J.D.** Regioselective and enantioselective addition of sulfur nucleophiles to acyclic $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -unsaturated dienones catalyzed by an iron(III)–salen complex // *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4564–4567.

[54] **Reppe W.** Vinilierung // *Liebigs Ann. Chem.* **1956**, *601*, 81–138.

[55] **Truce W.E.** Nucleophilic reactions of thiols with acetylenes and chloroethylenes // *Organic Sulfur Compounds* (Ed. N. Kharasch). Pergamon, **1961**, pp. 112–120.

[56] **Прилежаева Е.Н., Петухова Н.П., Шмонина Л.И. и др.** Метод синтеза алкилвинилсульфидов прямым винилированием тиолов в среде апротонных диполярных растворителей // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1972**, 956–957.

[57] **Truce W.E., Heine R.F.** Kinetics of the reaction of sodium p-toluenethiolate (alcohol) with phenylacetylene // *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 592–594.

[58] **Гусарова Н.К., Чернышева Н.А., Ясько С.И. и др.** Высокоэффективный атом-экономный “зеленый” синтез винилсульфидов из тиолов и ацетилена в воде // *Изв. АН. Сер. хим.* **2013**, 439–441.

[59] **Patel M., Saunthwal R.K., Dhaked D.K. et al.** Nucleophilic addition versus $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ study: chemo-, regio- and stereoselective hydrothiolation of haloaryl alkynes over S-arylation of aryl halides // *Asian J. Org. Chem.* **2015**, *4*, 894–898.

[60] **Трофимов Б.А., Гусарова Н.К., Чернышева Н.А. и др.** Способ получения винилсульфидов // Пат. РФ2284320, **2006**.

[61] **Sridhar R., Surendra K., Krishnaveni N.S. et al.** Stereoselective synthesis of E-vinyl sulfides from alkynes in water under neutral conditions using β -cyclodextrin // *Synlett.* **2006**, 3495–3497.

[62] **Riduan S.N., Ying J.Y., Zhang Y.** Carbon dioxide mediated stereoselective copper-catalyzed reductive coupling of alkynes and thiols // *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1761–1767.

[63] **Skvortsov Yu.M., Mal'kina A.G., Moshchevitina E.I. et al.** Nucleophilic addition of thiols to 4-hydroxy-2-alkynenitriles and furanization of the adducts // *Sulfur Letters.* **1989**, *9*, 141–148.

[64] **Mal'kina A.G., Trofimov B.A., Skvortsov Yu.M. et al.** Nucleophilic addition of thiols to methyl 4-hydroxy-4-methyl-2-pentynoate // *Sulfur Letters.* **1993**, *16*, 121–130.

[65] **Kuniyasu H., Ogawa A., Sato K. et al.** The first example of transition-metal-catalyzed addition of aromatic thiols to acetylenes // *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5902–5903.

[66] **Ogawa A., Ikeda T., Kimura K. et al.** Highly regio- and stereocontrolled synthesis of vinyl sulfides via transition-metal-catalyzed hydrothiolation of alkynes with thiols // *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5108–5114.

[67] **Weiss C.J., Marks T.J.** Organozirconium complexes as catalysts for markovnikov-selective intermolecular hydrothiolation of terminal alkynes: Scope and mechanism // *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10533–10546.

[68] **Weiss C.J., Wobser S.D., Marks T.J.** Organoactinide-mediated hydrothiolation of terminal alkynes with aliphatic, aromatic, and benzylic thiols // *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2062–2063.

[69] **Cao C., Fraser L.R., Love J.A.** Rhodium-catalyzed alkyne hydrothiolation with aromatic and aliphatic thiols // *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17614–17615.

[70] **Kosugi M., Shimizu T., Migita T.** Reactions of aryl halides with thiolate anions in the presence of catalytic amounts of tetrakis(triphenylphosphine)palladium preparation of aryl sulfides // *Chem. Lett.* **1978**, 7, 13–14.

[71] **Eichman C.C., Stambuli J.P.** Transition metal catalyzed synthesis of aryl sulfides // *Molecules.* **2011**, 16, 590.

[72] **Itoh T., Mase T.** A general palladium-catalyzed coupling of aryl bromides/triflates and thiols // *Org. Lett.* **2004**, 6, 4587–4590.

[73] **Mispelaere-Canivet C., Spindler J.-F., Perrio S. et al.** Pd₂(dba)₃/Xantphos-catalyzed cross-coupling of thiols and aryl bromides/triflates // *Tetrahedron.* **2005**, 61, 5253–5259.

[74] **Zheng N., McWilliams J.C., Fleitz F.J. et al.** Palladium-catalyzed synthesis of aryl sulfides from aryl triflates // *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 9606–9607.

[75] **Fernández-Rodríguez M.A., Shen Q., Hartwig J.F.** Highly efficient and functional-group-tolerant catalysts for the palladium-catalyzed coupling of aryl chlorides with thiols // *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 7782–7796.

[76] **Fernández-Rodríguez M.A., Hartwig J.F.** A general, efficient, and functional-group-tolerant catalyst system for the palladium-catalyzed thioetherification of aryl bromides and iodides // *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 1663–1672.

[77] **Jiang Z., She J., Lin X.** Palladium on charcoal as a recyclable catalyst for C–S cross-coupling of thiols with aryl halides under ligand-free conditions // *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 2558–2562.

[78] **Park N., Park K., Jang M. et al.** One-pot synthesis of symmetrical and unsymmetrical aryl sulfides by Pd-catalyzed couplings of aryl halides and thioacetates // *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 4371–4378.

[79] **Sayah M., Organ M.G.** Carbon–sulfur bond formation of challenging substrates at low temperature by using Pd-PEPPSI-IPent // *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 11719–11722.

[80] **Kwong F.Y., Buchwald S.L.** A general, efficient, and inexpensive catalyst system for the coupling of aryl iodides and thiols // *Org. Lett.* **2002**, 4, 3517–3520.

[81] **Kabir M.S., Lorenz M., Van Linn M.L. et al.** A very active Cu-catalytic system for the synthesis of aryl, heteroaryl, and vinyl sulfides // *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 3626–3643.

[82] **Bagley M.C., Fusillo V., Hills E.G.B. et al.** Microwave-assisted Ullmann–Buchwald C–S bond formation using a copper(I) catalyst and trans-cyclohexane-1,2-diol as ligand // *Arkivoc.* **2012**, 294–313.

[83] **Chen C.-K., Chen Y.-W., Lin C.-H. et al.** Synthesis of CuO on mesoporous silica and its applications for coupling reactions of thiols with aryl iodides // *Chem. Commun.* **2010**, 46, 282–284.

[84] **Xiang-Mei W., Jian-Jun M.** Hematoxylin as a general and efficient ligand for the Cu(I)-catalyzed S-arylation of thiols with aryl halides in DMF–H₂O // *Lett. Org. Chem.* **2012**, 9, 749–755.

[85] **Carril M., SanMartin R., Domínguez E. et al.** Simple and efficient recyclable catalytic system for performing copper-catalysed S-arylation reactions in the presence of water // *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 5100–5105.

[86] **Bates C.G., Gujadhur R.K., Venkataraman D.** A general method for the formation of aryl–sulfur bonds using copper(I) catalysts // *Org. Lett.* **2002**, 4, 2803–2806.

[87] **Verma A.K., Singh J., Chaudhary R.** A general and efficient CuI/BtH catalyzed coupling of aryl halides with thiols // *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 7199–7202.

[88] **Chen Y.-J., Chen H.-H.** 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethane as a new, efficient, and versatile tripod ligand for copper-catalyzed cross-coupling reactions of aryl iodides with amides, thiols, and phenols // *Org. Lett.* **2006**, 8, 5609–5612.

[89] **Buranprasertsuk P., Chang J.W.W., Chavasiri W. et al.** Copper-catalyzed Ullmann coupling under ligand- and additive-free conditions. Part 2: S-Arylation of thiols with aryl iodides // *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 2023–2025.

[90] **Uyeda C., Tan Y., Fu G.C. et al.** A new family of nucleophiles for photoinduced, copper-catalyzed cross-couplings via single-electron transfer: Reactions of thiols with aryl halides under mild conditions (0 °C) // *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 9548–9552.

- [91] **Rout L., Sen T.K., Punniyamurthy T.** Efficient CuO-nanoparticle-catalyzed C–S cross-coupling of thiols with iodobenzene // *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5583–5586.
- [92] **Xu H.-J., Zhao X.-Y., Deng J. et al.** Efficient C–S cross-coupling catalyzed by Cu₂O // *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 434–437.
- [93] **Ranu B.C., Saha A., Jana R.** Microwave-assisted simple and efficient ligand free copper nanoparticle catalyzed aryl-sulfur bond formation // *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2690–2696.
- [94] **Rout L., Saha P., Jammi S. et al.** Efficient copper(I)-catalyzed C–S cross-coupling of thiols with aryl halides in water // *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 640–643.
- [95] **Bhadra S., Sreedhar B., Ranu B.C.** Recyclable heterogeneous supported copper-catalyzed coupling of thiols with aryl halides: Base-controlled differential arylthiolation of bromiodobenzenes // *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2369–2378.
- [96] **Feng Y.-S., Li Y.-Y., Tang L. et al.** Efficient ligand-free copper-catalyzed C–S cross-coupling of thiols with aryl iodides using KF/Al₂O₃ as base // *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 2489–2492.
- [97] **Baig R.B.N., Varma R.S.** A highly active and magnetically retrievable nanoferrite-DOPA-copper catalyst for the coupling of thiophenols with aryl halides // *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2582–2584.
- [98] **Correa A., Carril M., Bolm C.** Iron-catalyzed S-arylation of thiols with aryl iodides // *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2880–2883.
- [99] **Wu W.-Y., Wang J.-C., Tsai F.-Y.** A reusable FeCl₃[middle dot]6H₂O/cationic 2,2[prime or minute]-bipyridyl catalytic system for the coupling of aryl iodides with thiols in water under aerobic conditions // *Green Chem.* **2009**, *11*, 326–329.
- [100] **Ku X., Huang H., Jiang H. et al.** Efficient Iron/copper cocatalyzed S-arylations of thiols with aryl halides // *J. Comb. Chem.* **2009**, *11*, 338–340.
- [101] **Wu J.-R., Lin C.-H., Lee C.-F.** Iron-catalyzed thioetherification of thiols with aryl iodides // *Chem. Commun.* **2009**, 4450–4452.
- [102] **Wong Y.-C., Jayanth T.T., Cheng C.-H.** Cobalt-catalyzed aryl–sulfur bond formation // *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5613–5616.
- [103] **Lan M.-T., Wu W.-Y., Huang S.-H. et al.** Reusable and efficient CoCl₂ [middle dot]6H₂O/cationic 2,2′-bipyridyl system-catalyzed S-arylation of aryl halides with thiols in water under air // *RSC Adv.* **2011**, *1*, 1751–1755.
- [104] **Lai C.-S., Kao H.-L., Wang Y.-J. et al.** A general rhodium-catalyzed cross-coupling reaction of thiols with aryl iodides // *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4365–4367.
- [105] **Timpa S.D., Pell C.J., Ozerov O.V.** A well-defined (POCOP)Rh catalyst for the coupling of aryl halides with thiols // *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14772–14779.
- [106] **Reddy V.P., Kumar A.V., Swapna K. et al.** Nano indium oxide as a recyclable catalyst for C–S cross-coupling of thiols with aryl halides under ligand free conditions // *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1697–1700.
- [107] **Reddy V.P., Swapna K., Kumar A.V. et al.** Indium-catalyzed C–S cross-coupling of aryl halides with thiols // *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3189–3191.
- [108] **Liu T.-J., Yi C.-L., Chan C.-C. et al.** Manganese-catalyzed cross-coupling of thiols with aryl iodides // *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 1029–1034.
- [109] **Pal N., Bhaumik A.** Self-assembled NiO–ZrO₂ nanocrystals with mesoscopic void space: An efficient and green catalyst for C–S cross-coupling reaction in water // *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9161–9169.
- [110] **Xu X.-B., Liu J., Zhang J.-J. et al.** Nickel-mediated inter- and intramolecular C–S coupling of thiols and thioacetates with aryl iodides at room temperature // *Org. Lett.* **2013**, *15*, 550–553.
- [111] **Das R., Chakraborty D.** Silver catalyzed C–C and C–S coupling of aryl halides and thiols with boronic acids // *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 7023–7027.
- [112] **Алиев И.А.** *Химия и физико-химия арентиолов, их производных и аналогов:* Дис. ... д-ра хим. наук. Иркутск, **1990**.

- [113] **Алиев И.А., Султанов Ю.М.** Синтез некоторых S-замещенных производных *p*-галоидтиофенолов // *Ученые записки АГУ им. С.М. Кирова. Сер. хим.* **1979**, 45–46.
- [114] **Фешин В.П., Воронков М.Г., Алиев И.А. и др.** Спектры ЯКР ^{35}Cl алкил(*p*-хлорфенил)сульфидов и *p*-хлорфениловых эфиров тиолкарбоновых кислот // *ЖОрХ.* **1976**, 12, 1040–1045.
- [115] **Кулиев А.М., Шахгельдиев М.А., Алиев И.А.** Синтез S-замещенных *p*-фтортиофенола // *Ученые записки АГУ им. С.М. Кирова. Сер. хим.* **1975**, 10–15.
- [116] **Гасанов Б.Р., Страдынь Я.П., Алиев И.А. и др.** Анодная вольтамперометрия органических соединений серы. III. Влияние заместителей в фенольном кольце на потенциалы окисления арилалкилсульфидов // *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.* **1988**, 143–148.
- [117] **Кулиев А.М., Шахгельдиев М.А., Алиев И.А.** Новый способ получения *трет*-алкиларилсульфидов // *Докл. АН АзССР.* **1977**, 33, 25–28.
- [118] **Suter C.M., Hansen H.L.** The preparation and germicidal properties of *para*-hydroxyphenyl alkyl sulfides // *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 4100–4104.
- [119] **Senning A., Lawesson S.O.** Die umsetzung des trichlorome thylphenylsulfide mit grignardreagenz // *Acta Chem. Scand.* **1960**, 14, 1444–1445.
- [120] **Arshad M., Beg A., Hashmi M.A.** Correlation of the physical properties of organosulphur compounds: boiling point, density and refractivity of mercaptans and sulphides // *Rev. Roum. Chim.* **1971**, 16, 1435–1446.
- [121] **Айвазов Б.В., Петров С.М., Хайруллина В.Р. и др.** *Физико-химические константы сераорганических соединений.* М.: Химия, **1964**, 280 с.
- [122] **Willi H.J.** Process for production of alkylated organic sulphur compounds // Pat. US3144489, **1964**.
- [123] **Brookes R.F., Cranham J.E., Cummings W.A.W. et al.** The toxicity of organic sulphides to the eggs and larvae of the glasshouse red spider mite. I. SS'-disubstituted alkanе- α,ω -dithiols // *J. Sci. Food Agric.* **1957**, 8, 31–38.
- [124] **Oae S., Kiritani R.** The nucleophilic replacement of the phenolic hydroxy group by the mercapto group in acidic media // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1965**, 38, 1381–1385.
- [125] **Цивунин В.С., Камай Г.Х., Кормачев В.В.** *Проблемы органического синтеза.* М.; Л.: Наука, **1965**, с. 40–42.
- [126] **Fournier E., Petit L., Pichon-Gouot J. et al.** Contribution a la chimie du phenylthiobenzene // *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 1754–1756.
- [127] **Jovu M., Angelescu A.** Phenyl benzyl sulphides // *Rev. Roum. Chim.* **1973**, 18, 263–268.
- [128] **Калуцкий Л.А., Близнюк Н.К., Коломиец А.Ф.** Способ получения арилтиоэтанолов // А. с. СССР 215965, **1966**.
- [129] **Кулиев А.М., Кулиев А.Б., Зейналова Г.А.** Синтез некоторых тригалоидметильных производных тиофенола // *Нефтехимия.* **1974**, 14, 137–141.
- [130] **Хушвахтова С., Викторова Е.А.** Взаимодействие тиофенолов с окисями алкенов // *Вест. МГУ. Химия.* **1970**, 492–494.
- [131] **Corey E.J., Seebach D.** Phenylthiomethylithium and bis(phenylthio)methylithium // *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 4097–4099.
- [132] **Николенко Л.М., Коптюг В.А.** Алкилирование тиофенолов аминами // *ЖОрХ.* **1955**, 25, 1757–1759.
- [133] **Гасанов Б.Р., Страдынь Я.П., Шахгельдиев М.А. и др.** Анодная вольтамперометрия органических соединений серы. II. Эффекты заместителей при электроокислении замещенных тиоанизолов // *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.* **1987**, 296–301.
- [134] **Salvatore C., Antonio M., Mario S. et al.** Rottura del legame etereo ad opera dello ioduro di metilmagnesio in derivati 1,3-benzossatiolici ed ortometossi-tioalchilici-aromatici // *Gazz. Chim. Ital.* **1969**, 99, 397–410.
- [135] **Bermingham G.E., Smith N.H.P.** The ultraviolet absorption spectra of some *m*- and *p*-methoxyphenyl thioethers // *Spectrochim. Acta.* **1972**, 28A, 1415–1421.

[136] Карпенко Р.Г., Стоянович Ф.М., Гольдфарб Я.Л. О реакции арилсульфонильных соединений с избытком литийорганического реагента. 1. Синтез *трет*-бутиларилсульфонов // *ЖОрХ*. **1969**, 5, 2000–2005.

[137] Taft R.W., Price E., Fox I.R. et al. Fluorine nuclear magnetic resonance shielding in meta-substituted fluorobenzenes. The effect of solvent on the inductive order // *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 709–724.

[138] Ягупольский Л.М., Маренец М.С. Синтез производных фенилтрифторметилсульфона // *ЖОрХ*. **1959**, 29, 278–283.

[139] Zahn F., Zuber H. Verbindungen der aromatischen reihe // *Ber.* **1953**, 86, 172–180.

[140] Sharghi N., Lalezari I. Fluorothiophenols and their derivatives // *J. Chem. Eng. Data*. **1963**, 8, 276–278.

[141] Алиев И.А., Султанов Ю.М., Гасанов Б.Р. Новые производные *p*-фтортиофенола // *Синтезы и исследования функционально-замещенных соединений (Тематический сборник научных трудов АГУ им. С.М. Кирова)*. Баку, **1988**, с. 12–15.

[142] Leonard N.J., Sutton L.E. The use of fluoro compounds in the determination of valency angles by electric dipole moment measurements // *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 1564–1571.

[143] Hyughes G.M.K., Moore P.F., Stebbins R.B. Some hypocholes teremic 2,3-diphenylacrylonitriles // *J. Med. Chem.* **1964**, 7, 511–518.

[144] Nodiff E.A., Maxwell L.S., Craig P.N. et al. Synthesis of phenothiazines. III. Derivatives of hydroxy- and mercaptophenothiazines // *J. Org. Chem.* **1960**, 25, 60–65.

[145] Waldron W.R., Reid E.E. The influence of sulfur on the color of azo dyes // *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, 45, 2399–2417.

[146] Опарина Л.А., Шайхудинова С.И., Паршина Л.Н. и др. Нуклеофильное присоединение к ацетиленам в сверхосновных каталитических системах. XIII. Системы, содержащие фторид цезия – эффективные катализаторы винилирования алканолов // *ЖОрХ*. **2005**, 41, 672–676.

[147] Опарина Л.А., Хилько М.Я., Чернышева Н.А. и др. Нуклеофильное присоединение к ацетиленам в сверхосновных каталитических системах. XIV. Винилирование диолов в системе CsF–NaOH // *ЖОрХ*. **2005**, 41, 677–683.

[148] Трофимов Б.А. Суперосновные катализаторы и реагенты: концепции, применение, перспективы // *Современные проблемы органической химии* (Ред. А.А. Потехин, Р.Р. Костиков, М.С. Бэрд). СПб.: ВВМ, **2003**, 14, с. 131–175.

[149] Trofimov B.A., Oparina L.A., Gusarova N.K. et al. An expedient synthesis of methyl vinyl sulfide from dimethyl disulfide and acetylene // *J. Sulf. Chem.* **2004**, 25, 395–399.

[150] Trofimov B.A. Chalcogenation in multiphase superbase systems // *Sulfur Reports*. **1992**, 11, 207–231.

[151] Volkov A.N., Volkova K.A., Trofimov B.A. Nucleophilic addition of hydrogen sulfide and thiols to diacetylene alcohols and diols // *Sulfur Reports*. **2000**, 22, 195–214.

[152] Kondoh A., Takami K., Yorimitsu H. et al. Stereoselective hydrothiolation of alkynes catalyzed by cesium base: facile access to (Z)-1-alkenyl sulfides // *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 6468–6473.

[153] Oswald A.A., Griesbaum K., Hudson B.E. et al. Organic sulfur compounds. XIII. Free-radical addition of thiols to phenylacetylene // *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2877–2884.

[154] Трофимов Б.А. Реакции ацетилена в суперосновных средах // *Усп. хим.* **1981**, 50, 248–272.

[155] Опарина Л.А., Гусарова Н.К., Якимова Г.А. и др. Синтез 1,2-ди(2-фенилэтилтио)-1-фенилэтена из фенилацетилена и дисульфида натрия // *ЖОрХ*. **2004**, 74, 518–519.

[156] Атавин А.С., Гусарова Н.К., Амосова С.В. и др. Реакция ацетилена с органическими дисульфидами. IV. Идентификация продуктов реакции ацетилена с диизобутилдисульфидом // *ЖОрХ*. **1970**, 6, 2386–2392.

[157] **Чернышева Н.А., Ясько С.В., Опарина Л.А. и др.** Механохимическая активация реакции элементарной серы с фенилацетиленом // *Химия в интересах устойчивого развития*. **2007**, 15, 193–200.

[158] **Кулиев А.М., Султанов Ю.М., Алиев И.А. и др.** Синтез различных производных *m*-фторбензилмеркаптана // *Каталитические превращения органических соединений (Тематический сборник научных трудов)*. Баку: АГУ им. С.М. Кирова, **1981**, с. 51–55.

[159] *Органикум. Практикум по органической химии*. М.: Мир, **1979**, 447 с.

[160] **Lu X., Wang H., Gao R. et al.** One-pot metal-free synthesis of benzyl alkyl sulfides // *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2015**, 190, 45–52.

[161] **Шостаковский М.Ф., Атавин А.С., Амосова С.В. и др.** К вопросу аномального поведения тиодигликоля в условиях реакции винилирования // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1966**, 554–556.

[162] **Трофимов Б.А.** *Гетероатомные производные ацетилена. Новые полифункциональные мономеры, реагенты, полупродукты*. М.: Наука, **1981**, 319 с.

[163] **Лавров В.И., Паршина Л.Н., Опарина Л.А. и др.** Способ получения дивинилового эфира тиодигликоля // А.с. СССР 1361140, **1986**.

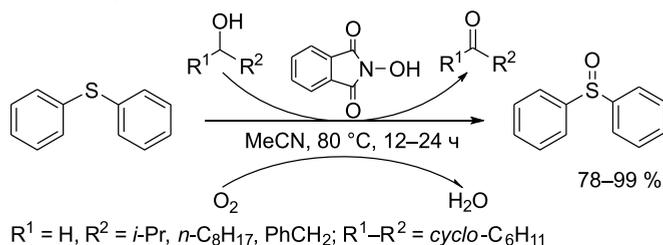
Глава 3

АРОМАТИЧЕСКИЕ СУЛЬФОКСИДЫ, СУЛЬФОНЫ И ДРУГИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ТИОЛОВ

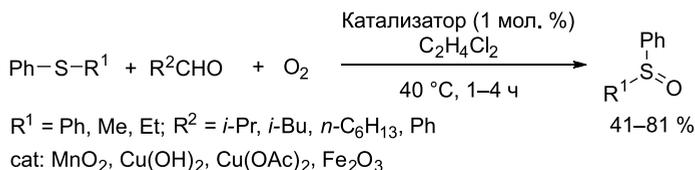
3.1. Ароматические сульфоксиды

Органические сульфоксиды, в том числе ароматические, широко вошли в лабораторную и медицинскую практику и промышленность в качестве реагентов [1–6], компонентов суперосновных сред [7–10], избирательных экстрагентов металлов [11–14], флотореагентов [15], активных растворителей [16, 17], избирательных окислителей [18, 19], физиологически активных веществ [20, 21] и лекарственных средств (омепразол, эзомепразол, армодафинил).

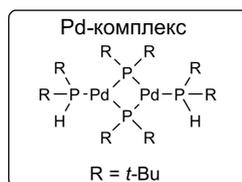
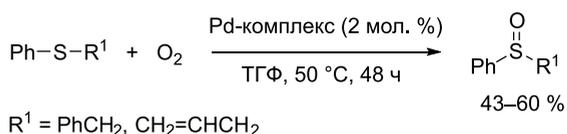
Наиболее технологичный и экологически чистый синтез органических сульфоксидов основан на прямом окислении молекулярным кислородом в различных условиях. Так, описано селективное окисление ароматических сульфидов, например дифенилсульфида, в сульфоксиды кислородом, катализируемое гидроксифталимидом в ацетонитриле в присутствии спиртов [22].



Ароматические сульфиды окислялись молекулярным кислородом в сульфоксиды с умеренными и высокими выходами и хорошей селективностью в присутствии соединений переходных металлов (MnO_2 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, Fe_2O_3) и альдегидов [23].

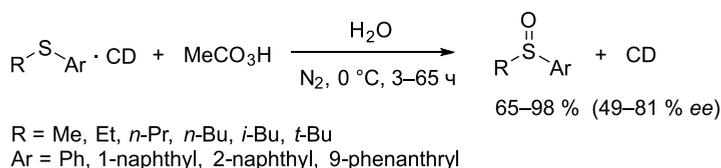


Сообщалось об аэробном окислении ароматических сульфидов в сульфоксиды в ТГФ в присутствии 2 мол. % палладиевого предкатализатора $\{\text{Pd}[\text{P}(t\text{-Bu})_2]\text{H}\}$ $[\mu\text{-P}(t\text{-Bu})_2]$ [24].

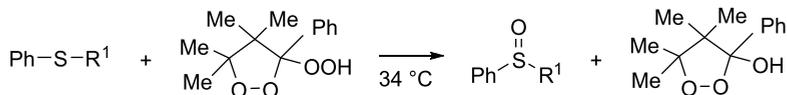


При контакте с кислородом исходный палладиевый комплекс трансформируется в активную каталитическую систему, обеспечивающую селективное образование арилсульфоксидов.

Окисление алкиларилсульфидов может приводить к индивидуальным энантиомерам, если для этого используются асимметрические каталитические системы. Предложен эффективный и простой метод окисления алкиларилсульфидов в хиральные сульфоксиды с высоким химическим выходом (до 98 %) и хорошей энантиоселективностью (49–81 % *ee*) [25]. α -, β - и γ -Циклодекстрины (CD) образуют с алкиларилсульфидами кристаллические комплексы состава 1:1 или 2:1 в зависимости от размера полости и природы заместителей в сульфиде. Высокий уровень энантиоселективного окисления твердых комплексов, суспендированных в воде, объясняется жесткой фиксацией сульфидов в хиральной полости. В качестве окислителей могут выступать гипохлорит натрия, пероксид водорода, *трет*-бутилпероксид или надуксусная кислота.



Часто для окисления сульфидов в сульфоксиды используют различные пероксидные соединения. Так, реакция ароматических сульфидов с 3-гидроперокси-4,4,5,5-тетраметил-3-фенил-1,2-диоксоланом приводит к соответствующим сульфоксидам и 3-гидрокси-1,2-диоксолану с количественным выходом [26].



Однако наиболее рационально для окисления сульфидов в сульфоксиды использовать доступное пероксидное соединение – пероксид водорода. Разработан метод избирательного окисления сульфидов до сульфоксидов H_2O_2 в среде уксусного ангидрида [27]. До 30 °C окисление протекает селективно с количественным выходом сульфоксидов. Метод применим для синтеза диалкил-, диарил- и алкиларилсульфоксидов, а также сульфоксидов, содержащих электроноакцепторные группы.

Методология селективного окисления сульфидов 30%-м (в случае *n*- и *i*-alkyl) или 40%-м (в случае *t*-alkyl) раствором пероксида водорода [(AcO)₂O, эквимольное соотношение реагентов, комнатная температура, 5–6 ч] была использована для создания модельного ряда алкиларилсульфоксидов, использованных в теоретических и физико-химических исследованиях [28–30]. Выход алкиларилсульфоксидов составляет 49–85 % (табл. 7, № 1–16).

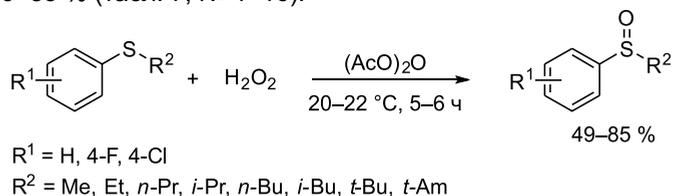
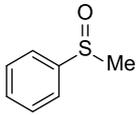
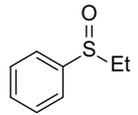
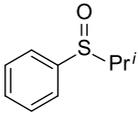
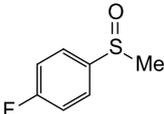
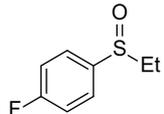
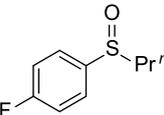
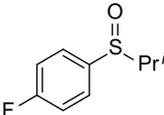
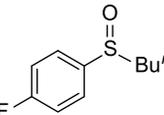
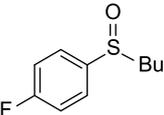
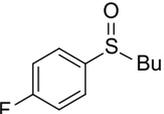


Таблица 7

Алкиларил- и алкилбензилсульфоксиды

№ п/п	Структурная формула	Выход, %	$T_{\text{кип}}^{\circ}\text{C}/\text{мм рт. ст.}$ ($T_{\text{пл}}^{\circ}\text{C}$)	n_D^{20}	d_4^{20}	Лит. ссылка
1	2	3	4	5	6	7
1		82	108/1 83–85/0.1 (29–30) 110–111/4	1.5555	1.1523	[30] [31] [32]
2		85	125/2 139–140/7	1.5520	1.1176	[30] [32]
3		82	115/1	1.5540	1.1030	[30]
4		51	101/1 114–116/3	1.5262	1.2175	[29] [33]
5		49	110/1	1.5473	1.1750	[29]
6		50	120/1	1.5328	1.1617	[29]
7		53	115/1	1.5440	1.1804	[29]
8		50	131/1	1.5240	1.1271	[29]
9		66	130/1	1.5250	1.1296	[29]
10		53	140/1	1.6040	1.1675	[29]

Окончание табл. 7

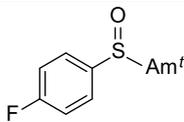
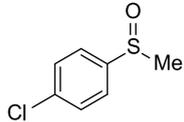
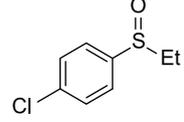
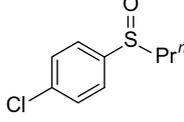
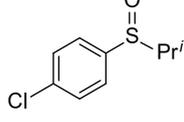
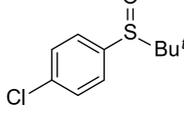
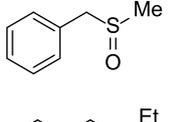
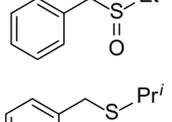
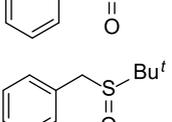
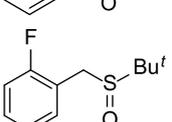
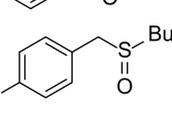
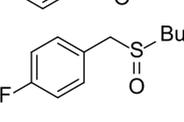
1	2	3	4	5	6	7
11		72	148/2	1.6006	1.2203	[29]
12		51	116/1	1.5900	1.3042	[28]
13		60	125/1	1.5793	1.2604	[28]
14		50	131/1	1.5708	1.2520	[28]
15		68	(69)			[28]
16		74	(70)			[28]
17		73	120/3	1.5310	1.0893	[30]
18		74	128/3	1.5330	1.0785	[30]
19		73	134/3	1.5585	1.0843	[30]
20		70	(72)			[30]
21		55	130/5	1.5131	1.0709	[30]
22		63	(58)			[30]

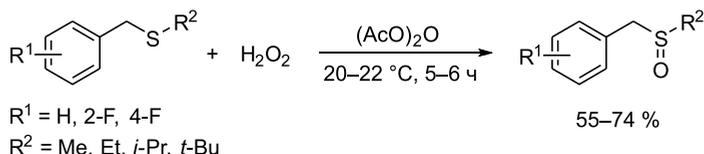
Таблица 8

Химические сдвиги ЯМР ^{13}C алкил-4-фторфенил- и алкилбензилсульфоксидов

№ п/п	Структурная формула	Химический сдвиг, δ , м. д. ($J_{\text{C-F}}$, Гц)					
		C ¹	C ²⁽⁶⁾	C ³⁽⁵⁾	C ⁴	CH ₂	R
1	4-FC ₆ H ₄ SOMe	130.98	134.16 (8.0)	116.86 (22)	163.31 (245.61)		20.83
2	4-FC ₆ H ₄ SOPr ⁱ	132.05	128.00	116.91	164.93 (248.12)		44.74 16.20
3	4-FC ₆ H ₄ SOBu ^t	124.70	138.01 (8)	116.93 (22)			47.46 27.49
4	PhCH ₂ SOMe	131.06	129.31	129.98	129.20	58.70	29.78
5	PhCH ₂ SOEt	131.68	129.27	130.93	128.50	57.94	45.06 6.79
6	PhCH ₂ SOPr ⁱ	130.14	130.85	130.85	128.39	55.60	44.66 16.82
7	PhCH ₂ SOBu ^t	134.19	129.17	130.95	128.23	53.34	53.66 23.02

Примечание. Относительно Me₄Si.

В аналогичных условиях алкилбензилсульфоксиды получены с препаративным выходом 55–74 % (см. табл. 7, № 17–22) [30].



Спектры ЯМР ^{13}C типичных представителей синтезированных алкиларил- и алкилбензилсульфоксидов (табл. 8) свидетельствуют о том, что алкильные радикалы слабо влияют на экранирование углеродных атомов бензольного кольца [30].

3.2. Ароматические сульфоны

Сульфоны используются в лабораторной и промышленной практике как растворители (сульфолан и сульфолен) и красители (Активный голубой 2КТ, Активный оранжевый ЖТ). Они применяются в направленном синтезе новых лекарственных препаратов [34] и материалов для современных технологий [35–37]. На основе арилсульфонов созданы химиотерапевтические средства, вошедшие в фармакологическую практику, такие как дапсон, солюсульфон, диуцифон, сульфаметин и др.

Ароматические сульфоны также служат интересными моделями для изучения характера электронного взаимодействия ароматического ядра с фрагментом RSO₂ [38]. Конформационное строение таких соединений теоретически может определяться сопряжением и индукционным эффектом, а также стерическими факторами, которые в случае алкиларилсульфонов зависят в первую очередь от объема алкильного радикала. Такие сульфоны, как правило, получают по реакции Фриделя–Крафтса из алкилсульfoxлоридов и ароматических углеводородов [39, 40].

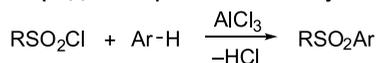
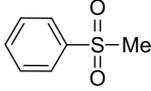
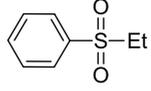
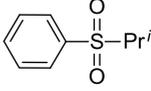
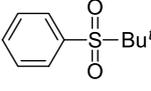
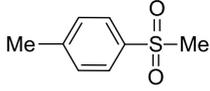
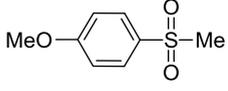
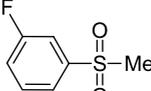
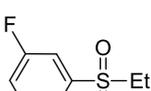
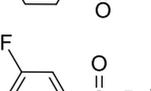
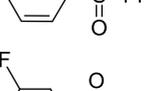
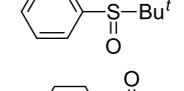
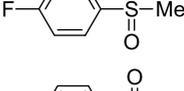
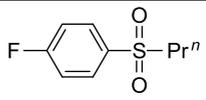
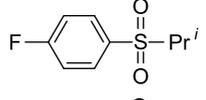
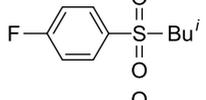
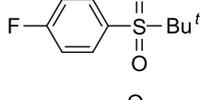
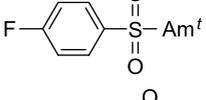
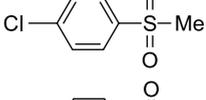
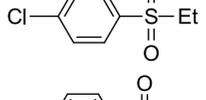
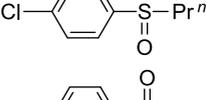
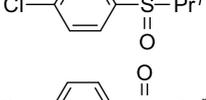
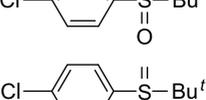
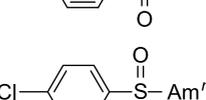
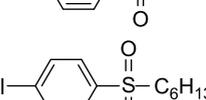
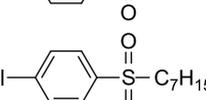


Таблица 9

Алкиларилсульфоны

№ п/п	Структурная формула	Выход, %	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}/\text{мм рт. ст.}$ ($T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$)	n_D^{20}	d_4^{20}	Лит. ссылка
1	2	3	4	5	6	7
1		96	(87) (86–87)			[30] [42]
2		96	140/1 (42) (41–42)			[30] [41]
3		95	140–142/1	1.5300	1.1598	[30]
4		92	(99) (98–99)			[30] [41]
5		94	(89) (86–87)			[30] [41]
6		94	(115)			[30]
7		94	123/2 (40) (39–41)			[30] [33]
8		95	127/2	1.5156	1.2966	[30]
9		94	127/1.5	1.5100	1.2667	[30]
10		96	(117)			[30]
11		95 70	(73) (77–78) (80)			[29] [43] [44]
12		92	129/2 (29) (40–42) 89/0.5 (33)			[29] [44] [39]

Продолжение табл. 9

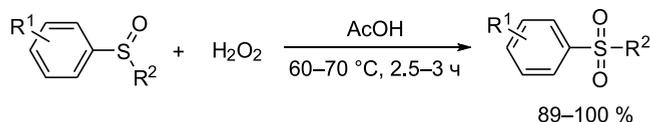
1	2	3	4	5	6	7
13		96	129/1.5 (42)			[29]
14		97	(84)			[29]
15		95	(40)			[29]
16		90	(91)			[29]
17		92	(102)			[29]
18		95	(98)			[28]
19		94	(35) 187-189/18 (93) (43)			[28] [44] [45]
20		98	(39)			[28]
21		97	(83)			[28]
22		98	(36)			[28]
23		97	(92)			[28]
24		99	(29)			[28]
25		97	(34)			[28]
26		98	(15)	1.5305	1.1530	[28]

Окончание табл. 9

1	2	3	4	5	6	7
27		95	(28)			[28]
28		98	(30)			[28]
29		100	(34)			[28]
30		99	(50)			[28]
31		99	(48)			[28]
32		93	(103) (102–104)			[30] [46]
33		89	(143) (142.5)			[30] [47]

Ароматические сульфоны чаще всего получают действием различных окисляющих агентов на соответствующие сульфиды и сульфоксиды [41]. В качестве окислителей обычно применяют концентрированную или дымящуюся азотную кислоту, KMnO_4 , хлорноватистую кислоту или гипохлорит натрия, хромовую кислоту и пероксид водорода. Однако в случае применения азотной кислоты реакция обычно прекращается на стадии образования сульфоксида.

Очень часто для синтеза сульфонов используется пероксид водорода в уксусной кислоте; реакция обеспечивает хороший выход сульфонов, целевые продукты легко выделяются. С использованием этого подхода синтезирована серия алкиларилсульфонов с функциональными заместителями в бензольном кольце (табл. 9). Окисление алкиларилсульфидов осуществлялось 30%-м раствором H_2O_2 в уксусной кислоте ($60\text{--}70^\circ\text{C}$, 2.5–3 ч). Реакция проходит селективно без окисления функциональных групп в ароматическом кольце и приводит к образованию сульфонов с высоким препаративным выходом (89–100 %) [28–30].



$\text{R}^1 = \text{H, 4-Me, 4-MeO, 3-F, 4-F, 4-Cl, 4-Br, 4-NO}_2$

$\text{R}^2 = \text{Me, Et, } n\text{-Pr, } i\text{-Pr, } n\text{-Bu, } i\text{-Bu, } t\text{-Bu, } t\text{-Am, } n\text{-C}_6\text{H}_{13}, n\text{-C}_7\text{H}_{15}, n\text{-C}_8\text{H}_{17}, n\text{-C}_9\text{H}_{19}, n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}, n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}, n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$

Таблица 10

Химические сдвиги ЯМР ^{13}C , ^{17}O и ^{33}S алкил-4-фторфенилсульфонов

R	Химический сдвиг, δ , м. д. ($J_{\text{C-F}}$, Гц)					Химический сдвиг, δ , м. д. ($\nu_{1/2}$, Гц) ^a	
	C ¹	C ²⁽⁶⁾	C ³⁽⁵⁾	C ⁴	C ^R	O	S
Me	138.49 (2.93)	131.19 (8.93)	117.11 (23.82)	166.23 (253.07)	44.40	154.5 (125)	316.4 (85)
<i>n</i> -Pr	136.98 (2.93)	131.93 (10.42)	117.17 (23.82)	166.35 (253.07)	58.01 17.28 13.02	145.3 (200) 146.4	324.7 (150)
<i>i</i> -Pr	134.71 (2.93)	132.81 (8.93)	117.11 (22.33)	166.46 (253.07)	55.82 15.83	133.4 (170)	333.3 (180)
<i>i</i> -Bu	137.90 (2.98)	131.66 (10.42)	117.14 (22.33)	166.29 (253.07)	63.83 24.82 22.69	145.5 (200)	322.5 (160)
<i>t</i> -Bu	132.81 (2.93)	134.14 (8.93)	116.84 (23.82)	166.52 (254.56)	60.08 23.66	126.7 (180)	339.7 (200)

^aШирина сигнала на полувысоте.

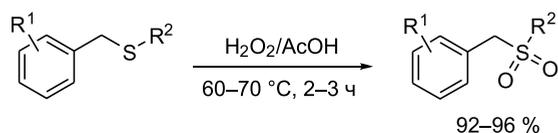
Спектроскопия ЯМР широко используется для оценки наиболее важных типов взаимодействия структурных фрагментов в органических молекулах. На примере алкил(4-фторфенил)сульфонов изучено электронное строение алкиларилсульфонов методом спектроскопии ЯМР ^{13}C , ^{17}O и ^{33}S (табл. 10) [30].

Вариация алкильных заместителей в ряду Me, *n*-Pr, *i*-Pr, *i*-Bu и *t*-Bu, как свидетельствуют приведенные в табл. 10 значения химических сдвигов различных ядер в спектрах ЯМР, не оказывает заметного влияния на конформацию сульфонов. Тем не менее совокупный анализ изменений химических сдвигов ядер ^{13}C , ^{17}O и ^{33}S , составляющих каркас молекулы, позволяет установить основные тенденции влияния алкильной группы на перераспределение электронной плотности в молекулах сульфонов (см. табл. 10). Особый интерес представляют спектры ЯМР ^{33}S , непосредственно свидетельствующие о степени экранирования ядер серы в алкил-4-фторфенилсульфонах в ряду: Me < *i*-Pr < *t*-Bu. По-видимому, увеличение стерических требований алкильных групп ухудшает пространственную симметрию электронной оболочки атома серы, что вследствие роста парамагнитного вклада вызывает дезэкранирование ядер S. Симбатно с дезэкранированием ядер ^{33}S увеличивается экранирование ядер атомов, непосредственно связанных с серой (^{17}O в группе SO_2 и ядер $^{13}\text{C}^1$ ароматического фрагмента).

Также симбатно с увеличением экранирования ядер $^{13}\text{C}^1$ происходит дезэкранирование ядер $^{13}\text{C}^{2(6)}$ бензольного кольца. Химические сдвиги δ ядер $\text{C}^{3(5)}$ и C^4 изменяются в незначительных пределах.

3.3. Алкилбензилсульфоны

При действии 30%-го раствора H_2O_2 на алкилбензилсульфиды (AcOH , 60–70 °С, 2–3 ч) синтезированы алкилбензилсульфоны с выходом 92–96 % (табл. 11) [30].



R¹ = H, 2-F, 4-F

R² = Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu

Полученные сульфоны – белые кристаллические вещества. Строение алкильных радикалов и заместителей в бензольном кольце не влияет на выход сульфонов.

В табл. 12 приведены данные о химических сдвигах ЯМР ¹³C алкилбензилсульфонов, из которых следует, что введение метиленового спейсера между SO₂R² и

Таблица 11

Алкилбензилсульфоны

№ п/п	Структурная формула	Выход, %	T _{пл} , °C	Лит. ссылка
1		95	127	[30, 41]
2		93	81 84	[30] [41]
3		94	57	[30]
4		93	121	[30]
5		92	59	[30]
6		94	105	[30]
7		96	82	[30]
8		93	110	[30]
9		92	131	[30]

Таблица 12

Химические сдвиги ЯМР ^{13}C алкилбензилсульфонов

№ п/п	Структурная формула	Химический сдвиг, δ , м. д. ($J_{\text{C-F}}$ Гц)					
		C ¹	C ²⁽⁶⁾	C ³⁽⁵⁾	C ⁴	CH ₂	R
1	PhCH ₂ SO ₂ Me	129.44	129.34	132.00	129.29	58.76	39.45
2	PhCH ₂ SO ₂ Et	130.01	129.31	131.71	129.15	58.62	46.41 6.58
3	PhCH ₂ SO ₂ Pr ⁱ	129.74	129.26	131.84	129.09	56.14	52.31 15.52
4	PhCH ₂ SO ₂ Bu ^t	129.17	128.99	132.33	128.90	52.69	59.83 23.74
5	4-FC ₆ H ₄ CH ₂ SO ₂ Me	126.45	133.73 (8.93)	116.28 (22.33)	163.68 (245.63)	59.90	39.58
6	4-FC ₆ H ₄ CH ₂ SO ₂ Et	126.04 (2.94)	133.73 (8.93)	116.13 (20.84)	163.62 (245.63)	57.53	46.44 6.57
7	4-FC ₆ H ₄ CH ₂ SO ₂ Pr ⁱ	125.74	133.88 (8.93)	116.10 (20.84)	163.59 (245.63)	54.99	52.42 15.47
8	4-FC ₆ H ₄ CH ₂ SO ₂ Bu ^t	125.27	134.35 (8.93)	115.86 (20.84)	163.65 (245.63)	51.65	59.65 23.72

Примечание. Относительно Me₄Si.

ароматическим фрагментом препятствует сопряжению сульфогруппы с бензольным кольцом. Различные по своему пространственному строению алкильные группы вызывают в алкилбензилсульфонах значительно меньшие изменения химических сдвигов δ углеродных атомов C¹, C²⁽⁶⁾ и C⁴ в сериях незамещенных (PhCH₂SO₂R) и фторзамещенных (4-FC₆H₄CH₂SO₂R) алкилбензилсульфонов.

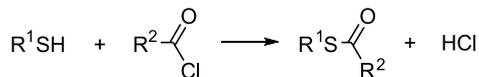
При сопоставлении спектров ЯМР ^{13}C метил-, этил-, изопропил- и *трет*-бутилбензилсульфонов (см. табл. 12, № 1–4) и соответствующих алкил-4-фторбензилсульфонов (см. табл. 12, № 5–8) видно, что атом фтора в бензольном кольце экранирует ядра C¹ и C³⁽⁵⁾ и дезэкранирует C²⁽⁶⁾. Химические сдвиги ЯМР ^{13}C группы CH₂ в обеих сериях сульфонов уменьшаются закономерно в зависимости от природы радикала SO₂R в последовательности Me > Et > *i*-Pr > *t*-Bu.

3.4. S-Алкил, S-арил, S-бензилтиоацилаты и органилтиобензоаты

S-эфиры тиокарбонных кислот играют важную роль в дизайне фармацевтических и биологически активных соединений, а также природных аналогов [48–51]. К настоящему времени разработано много методов получения эфиров тиокарбонных кислот, общей стратегией которых является этерификация тиолов или их производных различными ацилирующими агентами. Последние достижения в этой области нашли отражение в обзоре [52].

Одни из традиционных и широко используемых ацилирующих агентов – хлорангидриды карбонных кислот. Ароматические эфиры тиокарбонных кислот ArSC(O)R получают взаимодействием хлорангидридов карбонных кислот с арил-

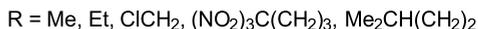
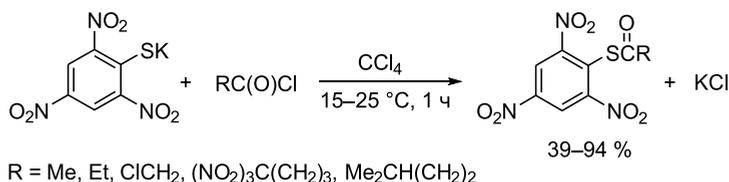
тиолами. Эти реакции целесообразно проводить в присутствии оснований, способных связывать образующийся HCl (например, пиридин, триэтиламин и т. п.).



2-Меркаптобензоксазол и -бензотиазол взаимодействуют с бензоилхлоридами (ТГФ, пиридин как основание, кипячение, 24 ч), образуя соответствующие S-бензоаты с выходом 60–89 % [53]. В то же время аналогичная реакция под воздействием ультразвуковой активации протекает при комнатной температуре за 5 мин и приводит к образованию тиоэфиров практически с количественным (81–100 %) выходом.

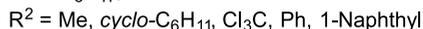
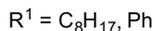
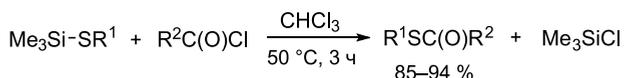
Эффективной средой для ацилирования алкил- и арилтиолов различными ацилхлоридами оказалась двухфазная система “водная щелочь/CH₂Cl₂” в присутствии тетрабутиламмоний хлорида как катализатора межфазного переноса [54]. Реакция протекает при 0 °C за 5 мин, приводя к целевым продуктам с выходом 87–100 %.

При взаимодействии 2,4,6-тринитротиофенолята калия с хлорангидридами алкил- и нитроалкилкарбоновых кислот при комнатной температуре легко образуются соответствующие S-арилтиоацилаты с выходом 39–94 % [55].



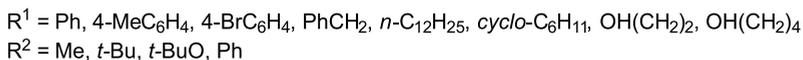
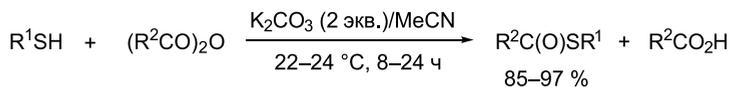
На примере акрилоилхлорида показано, что хлорангидриды непредельных кислот вступают в эту реакцию при нагревании (CCl₄, кипячение, 3 ч).

Ацилхлориды реагируют с триметилсилилтиоэфирами в отсутствие катализаторов и оснований (CHCl₃, 50 °C, 3 ч), образуя эфиры тиокарбоновых кислот с выходом 85–94 % [56].

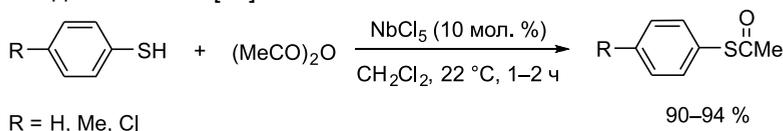


Альтернативными ацилирующими агентами выступают карбоновые кислоты и их ангидриды. Как правило, реакции тиолов с ангидридами протекают при комнатной температуре в присутствии основных или кислотных катализаторов.

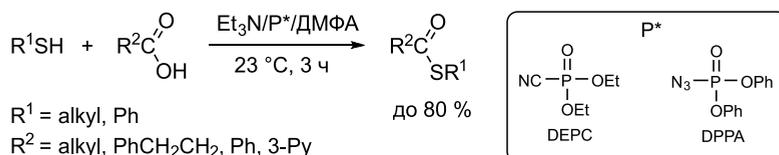
Взаимодействие алкил-, бензил- и арилтиолов с ангидридами карбоновых кислот в полярных растворителях (MeCN, EtOAc) в присутствии поташа (22–24 °C, 8–24 ч) приводит к образованию эфиров тиокарбоновых кислот с выходом 85–97 % [57].



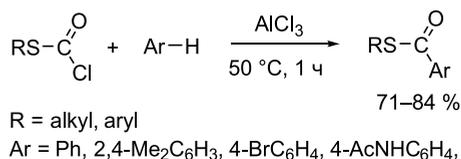
В присутствии каталитических количеств NbCl_5 (CH_2Cl_2 , комнатная температура, 1–2 ч) эта реакция протекает значительно быстрее, с образованием S-арилацетатов с выходом 90–94 % [58].



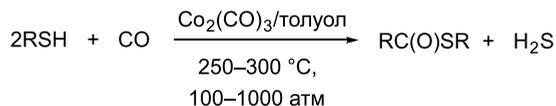
Для активации карбоновых кислот в реакциях конденсации с тиолами используют нагревание или активаторы и катализаторы. Так, вспомогательные реагенты – диэтилфосфорцианид (DEPC) и дифенилфосфоразидат (DPPA) – промотируют конденсацию карбоновых кислот с алифатическими и ароматическими тиолами. Реакция протекает в ДМФА в присутствии триэтиламина (комнатная температура, 3 ч), выход органилтиоацетатов до 80 % [59].



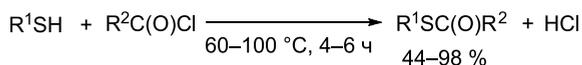
Альтернативный подход к синтезу S-арилацетатов заключается во взаимодействии хлорангидридов алкил- и арилтиокарбоновых кислот $\text{R}^1\text{SC(O)Cl}$ с ароматическими соединениями в условиях реакции Фриделя–Крафтса [60].



Также S-эфиры тиокарбоновых кислот с умеренным выходом (24–58 %) могут быть получены карбонилированием ароматических и алифатических тиолов и их производных (сульфидов, дисульфидов) монооксидом углерода [61]. Реакция осуществляется в присутствии карбониллов или оксидов кобальта, хрома или алюминия ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) при 250–300 °C под высоким давлением (100–1000 атм) [61].



Для изучения эффектов сопряжения взаимодействием алкил-, арил- и бензилтиолов с ацилгалогенидами (60–100 °C, 4–6 ч) в отсутствие катализаторов и конденсирующих средств получены серии S-алкил-, S-арил- и S-бензилтиоацетатов (табл. 13) [28, 62–66].



R¹ = Et, *n*-Pr, Ph, 3-MeC₆H₄, 4-MeC₆H₄, 3-MeOC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 4-FC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-IC₆H₄, 4-AcC₆H₄, 4-NO₂C₆H₄, 2,4,6-Me₃C₆H₂, PhCH₂, 2-FC₆H₄CH₂, 3-FC₆H₄CH₂, 4-FC₆H₄CH₂

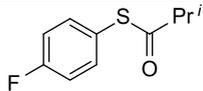
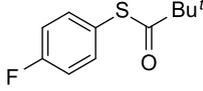
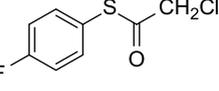
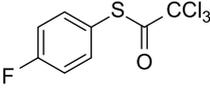
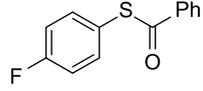
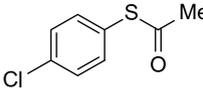
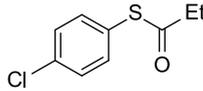
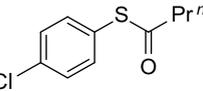
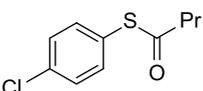
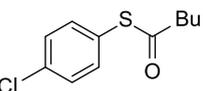
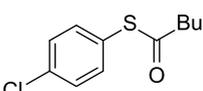
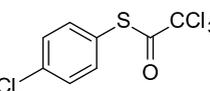
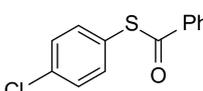
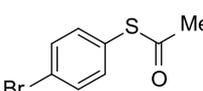
R² = Me, Et, *n*-Pr, *i*-Pr, *n*-Bu, *i*-Bu, *t*-Bu, CH₂Cl, CCl₃, Ph

Таблица 13

Алкил-, арил- и бензилтиоацилаты

№ п/п	Структурная формула	Выход, %	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}/\text{мм рт. ст.}$ ($T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$)	n_D^{20}	d_4^{20}	Лит. ссылка
1	2	3	4	5	6	7
1		82	116 116–117 110–111/70	1.4518 1.4503 ²⁸	0.9775 0.9755 ²⁸	[30] [67] [68]
2		82	136 135–137	1.4556	0.9793	[30] [67]
3		79	85/3.5 91/7 103/11	1.5706 1.5670 ³⁰ 1.5712	1.1218 1.108 ³⁰	[64] [69] [70]
4		94	118/2 (55) 115–118/1 (53–55)			[30] [56]
5		85	152/2 (55) 163–164/1.5 (56–57.5) (56–57) (54.5–55.5)			[30, 71] [56] [68, 72] [61]
6		90	96/3 116/7	1.5572 1.5593 ³⁰	1.0886 1.081 ³⁰	[64] [69]
7		90	76/0.5 125/11 130–133/18	1.5635 1.5600 ³⁰ 1.5640 ³⁰	1.0871 1.082 ³⁰	[64] [69] [70]
8		77	174/2 (63) (75.5–76.5) (75–77)			[30, 71] [73] [70]
9		66	105/1	1.5706	1.1596	[64]
10		77	98/0.5 142/10	1.5721 1.5710 ³⁰	1.1586 1.130 ³⁰	[64] [69]
11		75	(95)			[30, 71]
12		65	84–85/4	1.5452	1.2100	[64]
13		89	93/3	1.5369	1.1563	[30]

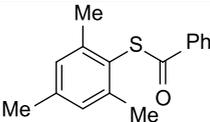
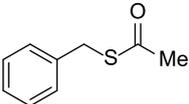
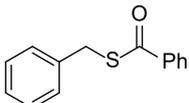
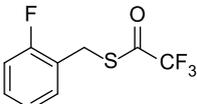
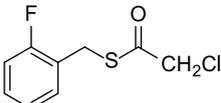
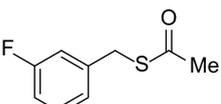
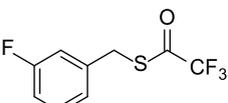
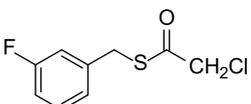
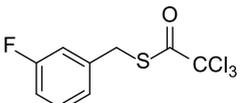
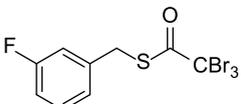
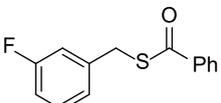
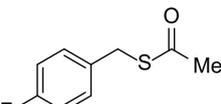
Продолжение табл. 13

1	2	3	4	5	6	7
14		88	92/2	1.5300	1.1246	[30]
15		68	89/1	1.5176	1.0851	[30]
16		72	108/2	1.5660	1.3626	[62]
17		86	117/2	1.5670	1.4995	[62]
18		93	162/3 (51)			[62, 71]
19		90	108/3 (36) 132/24	1.5785 ³⁰	1.176 ³⁰	[63, 64] [69]
20		90	138/9	1.5731	1.2245	[63]
21		88	150/9	1.5621	1.1725	[63]
22		86	159/10 147-148/13	1.5587	1.1676	[63] [74]
23		87	154/6	1.5550	1.1465	[63]
24		86	126/1.5	1.5501	1.1386	[63]
25		92	135/4 (42)			[63]
26		85	186/3 (68-69)			[30, 71]
27		78	96/1 (53)			[64]

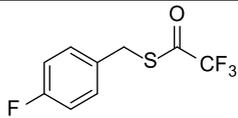
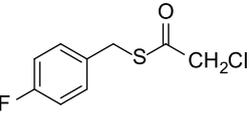
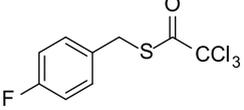
Продолжение табл. 13

1	2	3	4	5	6	7
28		89	120/1.5	1.5933	1.4420	[65]
29		88	138/2.5	1.5802	1.3881	[65]
30		87	120/1.5	1.5790	1.3833	[65]
31		87	154/1	1.5728	1.3441	[65]
32		86	141/2	1.5690	1.3413	[65]
33		66	135/2	1.5742	1.2787	[30]
34		91	165/7 (45.5)			[65]
35		84	196/3 (82)			[30, 71]
36		78	(56)			[64]
37		85	200/3 (89-90)			[30, 71]
38		76	(55-56)			[30]
39		73	(132)			[30, 71]
40		75	(82-83) (81-82.5) (82-83)			[30] [72] [75]
41		44	115/2 (53-54)			[64]

Продолжение табл. 13

1	2	3	4	5	6	7
42		69	170/2 (85)			[30, 71]
43		93	84/2	1.5409	1.1843	[30]
44		90	(37)			[30]
45		77	72/1	1.4850	1.3681	[30]
46		85	120/1	1.5651	1.3459	[30]
47		95	85/2	1.5405	1.1850	[66]
48		96	160/13	1.4145	1.2653	[66]
49		98	130/2	1.5548	1.3284	[66]
50		96	140/6	1.5649	1.4426	[66]
51		97	140/1	1.6180	2.0452	[66]
52		97	155/17 (105)			[66]
53		95	87/2	1.5436	1.1882	[30]

Окончание табл. 13

1	2	3	4	5	6	7
54		84	72/1	1.4875	1.4465	[30]
55		95	124/1	1.5587	1.3182	[30]
56		88	135/1 (37)			[30]

При ацилировании одного и того же тиола различными ацилирующими агентами реакция идет тем быстрее, чем более электроотрицателен заместитель R^2 в ацилгалогениде. Облегчение реакции в ряду $\text{MeC(O)Cl} < \text{ClCH}_2\text{C(O)Cl} < \text{Cl}_3\text{CC(O)Cl}$ обусловлено повышением положительного заряда на карбонильном атоме углерода, т. е. поляризацией связи $\text{Cl}-\text{C}$. При переходе от хлорангидрида уксусной кислоты к хлорангидриду хлоруксусной и трихлоруксусной кислот выход тиоацетатов увеличивается (см. табл. 13).

Естественно, скорость ацилирования зависит и от строения исходного ароматического тиола $R^1\text{SH}$: чем больше электронная плотность на атоме серы, тем выше скорость реакции.

Константы синтезированных S-алкил-, S-арил- и S-бензилтиоацетатов представлены в табл. 13.

Данные спектров ЯМР ^{13}C и ^{19}F некоторых представителей синтезированных тиоацетатов ArSC(O)R приведены в табл. 14. Введение различных заместителей к атому S практически не влияет на химические сдвиги ^{13}C , ^{19}F ароматического фрагмента, а заместители в бензольном кольце слабо влияют на химические сдвиги атома углерода карбонильной группы. ИК-спектры тиоацетатов соответствуют их структуре. Интенсивные полосы при 1580, 1480 cm^{-1} и слабый триплет в области 3040–3100 cm^{-1} относятся к валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{C}$ и $=\text{C}-\text{H}$ в бензольном кольце. Полоса при 820 cm^{-1} характерна для внеплоскостных колебаний CH в 1,4-замещенных бензола. Стабильная по частоте полоса при 1153 cm^{-1} в спектрах 4-фторфенилтиоацетатов принадлежит валентному колебанию связи $\text{C}-\text{F}$. Валентные колебания связи $\text{C}=\text{O}$ в спектрах жидких образцов проявляются асимметричной полосой с максимумом при 1690 cm^{-1} и перегибами при 1700 и 1720 cm^{-1} . Влияние заместителей в бензольном кольце на валентные колебания карбонильной группы в тиоацетатах подробно рассмотрено в разделе 6.4.

При измерении химических сдвигов ^{19}F органил-3-фторбензилсульфидов $3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SR}$ установлено, что влияние строения алкильных радикалов на экранирование атома F весьма слабое и определяется главным образом стерическими факторами ($R = t\text{-Bu}$, *cyclo*- C_6H_{11} , табл. 15). Значения δ ^{19}F в 3-фторбензилтиоацетатах ($R = \text{Ac}$, COCH_2Cl , COCl_3) смещены в слабом поле на 0.5–1.2 м.д., что, видимо, связано с электрооакцепторным характером ацильного фрагмента.

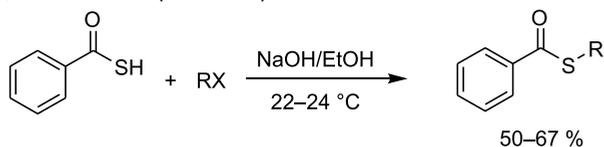
Таблица 14

Спектры ЯМР ^{13}C и ^{19}F арилтиоацилатов ArSC(O)R

Структурная формула	Химический сдвиг, δ , м. д.						ЯМР ^{19}F
	ЯМР ^{13}C						
	C^1	$\text{C}^{2(6)}$	$\text{C}^{3(5)}$	C^4	$\text{C}=\text{O}$	R	
PhSC(O)Me	129.0	134.2	128.9	128.2	192.0	29.7	
PhSC(O)CCl ₃ ^a	129.8	134.0	129.1	125.5	185.9	94.7	
PhSC(O)Ph	127.6	135.0	129.3	128.6	189.7	136.6 127.4 129.1 133.5	
4-MeC ₆ H ₄ SC(O)Ph	123.9	135.0	130.1	139.7	190.4	136.8 127.5 128.7 133.5	
4-FC ₆ H ₄ SC(O)Me	124.5	137.1	116.7	163.9	193.2	29.8	-1.51
4-FC ₆ H ₄ SC(O)Et	124.4	137.4	116.8	164.0	197.4	37.2 9.6	-1.73
4-FC ₆ H ₄ SC(O)Pr ⁱ	124.4	137.4	116.7	163.9	200.0	43.2 19.3	-2.18
4-FC ₆ H ₄ SC(O)Bu ^t	124.5	137.7	116.7	163.9	203.4	47.3 27.5	-1.15
4-FC ₆ H ₄ SC(O)CH ₂ Cl	123.0	137.7	117.2	164.3	192.3	48.5	-2.56
4-FC ₆ H ₄ SC(O)CCl ₃	122.9	138.4	118.6	165.5	^b	^b	-3.85
4-FC ₆ H ₄ SC(O)Ph	123.2	137.2	116.3	^b	189.9		-1.55
4-ClC ₆ H ₄ SC(O)Bu ^t	128.4	137.4	132.9	123.8	203.2	47.4 27.4	
4-IC ₆ H ₄ SC(O)Ph	128.3	137.6	139.2	96.3	189.0	1337.1 128.0 129.8 134.8	
4-AcC ₆ H ₄ SC(O)Me	134.3	134.9	129.5	138.4	192.5 197.3	30.4 (26.7)	
4-AcC ₆ H ₄ SC(O)Ph	133.4	135.4	129.7	127.7	188.7 197.5	136.7 134.8 129.3 (28.8)	

^a Спектр снят при 60 °С; ^b сигналы низкой интенсивности.

Для синтеза алкилтиобензоатов использован альтернативный подход, основанный на взаимодействии тиобензойной кислоты с алкилгалогенидами. В случае первичных и вторичных алкилгалогенидов реакция протекает при комнатной температуре в спиртовом растворе NaOH и приводит к образованию S-эфиров тиобензойной кислоты с выходом 50–67 % (табл. 16).



R = Me, Et, *i*-Pr, CH₂CH₂Cl, CH₂CH₂OH
X = I, Br, Cl

Таблица 15

 Химические сдвиги ^{19}F органил-3-фторбензилсульфидов

Структурная формула	^{19}F (δ , м. д.)	Структурная формула	^{19}F (δ , м. д.)
$3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SMe}$	-1.30	$3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_{11}$ - <i>cyclo</i>	-0.90
$3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SEt}$	-1.30	$3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	-0.90
$3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SPr-}n$	-1.30	$3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-1.00
$3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SPr-}i$	-1.30	$3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	-1.10
$3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SBu-}t$	-1.50	$3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SAc}$	-0.80
$3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Amr-}n$	-1.30	$3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC(O)CH}_2\text{Cl}$	-0.70
$3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{Ph}$	-1.20	$3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC(O)CCl}_3$	-0.10

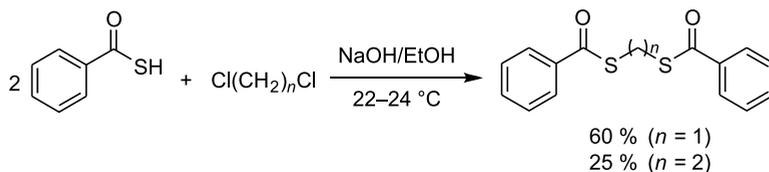
Примечание. Относительно PhF.

Таблица 16

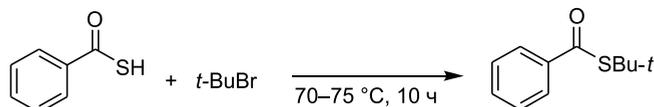
Органилтиобензоаты

№ п/п	Структурная формула	Выход, %	$T_{\text{кип}}^{\text{н}}$, °C/мм рт. ст. ($T_{\text{пл}}^{\text{н}}$, °C)	n_D^{20}	d_4^{20}	Лит. ссылка
1	PhC(O)SMe	60	82/2 117-120/17	1.5933 1.5813 ²⁵	1.1533	[30] [61]
2	PhC(O)Set	65	86/2 146/31	1.5640	1.0967 1.0977 ²⁵	[30] [67]
3	PhC(O)SPr^i	62	84/2	1.5615	1.0685	[30]
4	PhC(O)SBu^t	20	80/2 110/28	1.6006	1.0362 1.0468 ²⁵	[30] [67]
5	$\text{PhC(O)SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	50	125/2	1.5940	1.3235	[30]
6	$\text{PhC(O)SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	67	140/2	1.5960	1.2362	[30]
7	$\text{PhC(O)SCH}_2\text{SC(O)Ph}$	60	(107)			[30]
8	$\text{PhC(O)SCH}_2\text{CH}_2\text{SC(O)Ph}$	25	(101)			[30]

В аналогичных условиях осуществлена реакция между тиобензойной кислотой и дихлорметаном и -этаном, соответствующие алкилендитиобензоаты получены с выходом 60 и 25 % [30].



При нагревании тиобензойной кислоты с *трет*-бутилбромидом (70–75 °C, 10 ч) получен *трет*-бутилтиобензоат, выход 20 % [30].

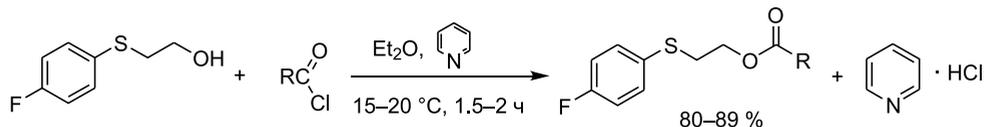


Анализ спектров ЯМР ^{13}C для ароматических тиоэфиров и влияние различных заместителей R на химические сдвиги углеродных атомов бензольного кольца и карбонильной группы (эффекты p - π сопряжения) обсуждаются ниже, в разделе 6.1.2.

3.5. 2-Арилтиоэтилацилаты

2-(4-Галогенфенилтио)этанолы были использованы как базовые реагенты для синтеза 2-арилтиоэтилацилатов – модельных соединений при изучении взаимного влияния арильного и ацильного радикалов и эффектов сопряжения через атом серы и две метиленовые группы.

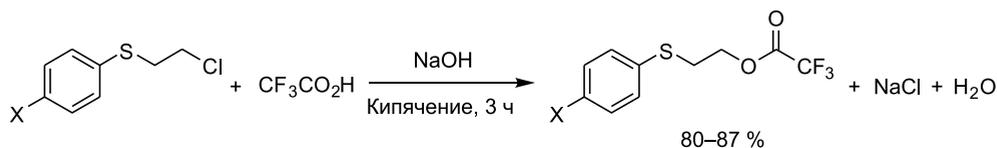
Реакцией 2-(4-фторфенилтио)этанола с хлорангидридами органических кислот в присутствии пиридина как основания (Et_2O , комнатная температура, 1.5–2 ч) синтезирован ряд 2-арилтиоэтилацилатов с выходом до 89 % (табл. 17) [76].



R = Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu, CH_2Cl , CCl_3

Реакция протекает достаточно энергично и требует в некоторых случаях внешнего охлаждения для устранения экзотермического эффекта.

$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ является менее реакционноспособным ацилирующим агентом. При этерификации трифторуксусной кислоты 2-(4-фторфенилтио)этанолом в присутствии H_2SO_4 соответствующий трифторацетат получен с умеренным выходом (36 %). В результате трифторацилирования 2-(4-галогенфенилтио)этилхлоридов натриевой солью трифторуксусной кислоты получены соответствующие 2-арилтиоэтилтрифторацетаты с выходом 80–87 % (см. табл. 17) [76].



X = F, Cl, Br

В ИК-спектрах 2-арилтиоэтилацилатов полосы поглощения скелетных колебаний ароматического кольца появляются при $1580\text{--}1593\text{ см}^{-1}$; деформационным колебаниям C–H 1,4-дизамещенного бензола соответствует полоса при $820\text{--}833\text{ см}^{-1}$. Полоса поглощения валентных колебаний группы C=O характеризуется частотой

Таблица 17

2-Арилтиоэтилацилаты

№ п/п	Структурная формула	Выход, %	$T_{\text{кип}}^{\circ}\text{C/мм рт. ст.}$	n_{D}^{20}	d_4^{20}	Лит. ссылка
1	$4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)Me}$	89	114/2	1.5295	1.2105	[76]
2	$4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)Et}$	82	124/1	1.5356	1.1750	[76]
3	$4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)Pr}^i$	81	122/1	1.5340	1.1592	[76]
4	$4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)Bu}^t$	86	114/1	1.5200	1.1400	[76]
5	$4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH}_2\text{Cl}$	86	150/2	1.5470	1.3238	[76]
6	$4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CCl}_3$	87	168/2	1.5478	1.4259	[76]
7	$4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CF}_3$	36	96/2	1.4917	1.3448	[30]
		83				[76]
8	$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CF}_3$	87	153/13	1.5052	1.3845	[30]
9	$4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CF}_3$	80	138/5	1.5232	1.5695	[30]

Таблица 18

Спектры ЯМР ^1H 2-(4-фторфенилтио)этилацилатов [76]

№ п/п	Структурная формула	Химический сдвиг, δ , м. д.				
		H ²⁽⁶⁾	H ³⁽⁵⁾	CH ₂ O	CH ₂ S	R
1	4-FC ₆ H ₄ SCH ₂ CH ₂ OC(O)Me	7.00	6.68	3.90	2.83	1.20 (Me)
2	4-FC ₆ H ₄ SCH ₂ CH ₂ OC(O)Et	7.04	6.76	4.00	2.90	2.18 (CH ₂) 1.08 (Me)
3	4-FC ₆ H ₄ SCH ₂ CH ₂ OC(O)Pr ⁱ	7.04	6.72	4.00	2.83	2.26 (CH) 1.12 (Me)
4	4-FC ₆ H ₄ SCH ₂ CH ₂ OC(O)Bu ^t	6.99	6.67	3.91	2.83	1.10 (Me)
5	4-FC ₆ H ₄ SCH ₂ CH ₂ OC(O)CH ₂ Cl	7.02	6.70	4.04	2.88	3.73 (CH ₂ Cl)
6	4-FC ₆ H ₄ SCH ₂ CH ₂ OC(O)CCl ₃	7.16	6.80	4.27	3.07	
7	4-FC ₆ H ₄ SCH ₂ CH ₂ OC(O)CF ₃	7.05	6.73	4.22	3.00	

1720–1787 см⁻¹, связь C–O–C проявляется полосой при ~1220 см⁻¹, а слабая полоса в области 693–620 см⁻¹ принадлежит колебанию C–S. Полосы поглощения валентных колебаний CF₃, CCl₃ в ацильных группировках проявляются в области 990–1153 и 520–570 см⁻¹ соответственно.

Спектры ЯМР ^1H синтезированных соединений приведены в табл. 18. Природа заместителей в OC(O)R функции не оказывает существенного влияния на химические сдвиги протонов бензольного кольца и группы CH₂S. Алкильные группы от Me до *t*-Bu, в отличие от электроноакцепторных групп CF₃ и CCl₃, практически не влияют также на экранирование протонов фрагмента CH₂O. В случае последних химические сдвиги протонов CH₂O смещаются в слабое поле на ~0.3 м. д. по сравнению с 2-(4-фторфенилтио)этилацетатом (4.22 и 4.27 против 3.90 м. д.).

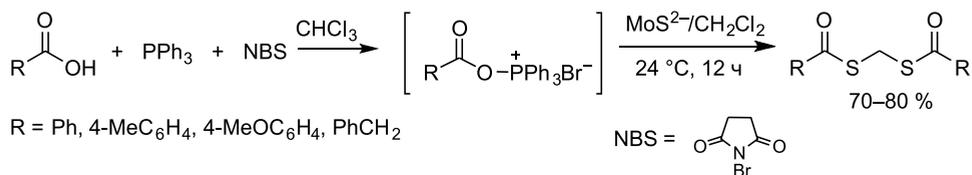
3.6. Дибензиловые эфиры дитиодикарбоновых кислот

Диэфиры дитиодикарбоновых кислот RSC(O)R¹C(O)SR представляют интерес как физиологически активные вещества, стабилизаторы полимерных материалов, присадки к маслам и топливам, а также как полупродукты для органического синтеза [50, 77–82].

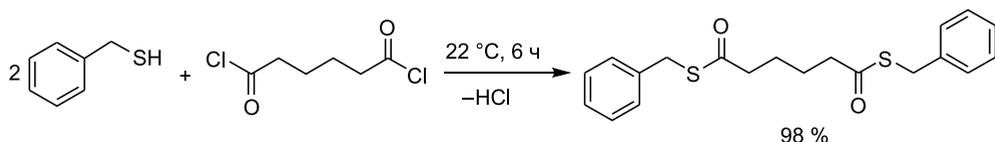
Ближайшими аналогами соединений этого класса являются эфиры монотиокарбоновых кислот R¹C(O)SR, наиболее распространенный метод получения которых заключается во взаимодействии предварительно приготовленных тиолятов щелочных или щелочно-земельных металлов с хлорангидридами карбоновых кислот. Реакцию проводят в спиртовом, водно-спиртовом или водном растворах, обычно используя стехиометрическое количество гидроксидов щелочных или щелочно-земельных металлов [83, 84].

Примеры синтеза дитиоэфиров RSC(O)R¹C(O)SR описаны в работе [85], где показано, что хлорангидриды дикарбоновых кислот легко вступают в реакцию с тиолами в присутствии пиридина. В аналогичных условиях (пиридин, комнатная температура) бензоилхлорид взаимодействует с дитиолами, образуя дитиоэфиры с умеренными выходами [78].

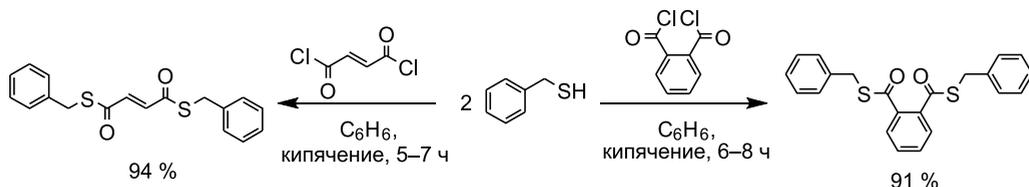
Разработан принципиально новый метод синтеза тиоэфиров из карбоновых кислот через ацилоксифосфониевые интермедиаты с использованием бензилтриэтиламмоний тетрагидромолибдата в качестве синтетического эквивалента сульфид-иона [86].



В то же время было показано [87], что реакция дихлорангидрида адипиновой кислоты с бензилтиолом успешно осуществляется уже при простом смешении реагентов при комнатной температуре и приводит к соответствующему дитиоэфиру с выходом, близким к количественному (98 %).



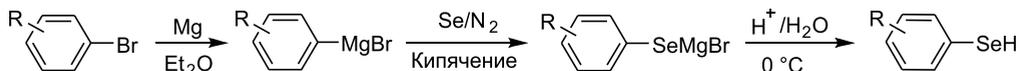
Бензиловые дитиоэфиры фумаровой и фталевой кислот получены из бензилтиола и соответствующих дихлорангидридов кипячением в бензоле (5–8 ч) с высоким выходом (91–94 %) [87].



Дибензиловые эфиры дитиокарбоновых кислот – бесцветные кристаллические вещества, легко растворимые в обычных органических растворителях, устойчивы при хранении. В ИК-спектрах полученных тиоэфиров полосы валентных колебаний карбонильной группы находятся в области 1690–1720 см⁻¹.

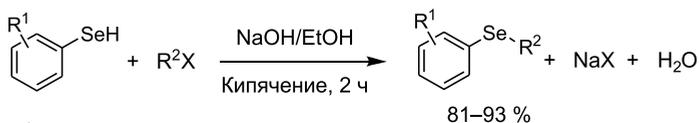
3.7. Производные ароматических селенолов

Селенолы являются селеновыми аналогами тиолов. Наиболее надежный и универсальный метод получения ароматических селенолов – взаимодействие реагентов Гриньяра с сухим порошкообразным селеном в кипящем эфире с последующим гидролизом (по методу Фостера [88]):



Ряд ароматических селенолов был получен взаимодействием замещенных арилмагнийбромидов RC₆H₄MgBr (R = H, 4-MeO, 4-EtO, 4-F) и 3-фторфенилмагнийхлорида 3-FC₆H₄MgCl с элементарным селеном в атмосфере гелия (для предотвращения образования диселенидов) с выходом 45–61 %. Данные селенолы были использованы в качестве стартовых соединений для получения арилорганиселенидов – аналогов соответствующих сульфидов [30].

В условиях алкилирования арилтиолов (NaOH/EtOH, 80 °C) арилселенолы взаимодействуют с первичными и вторичными алкилгалогенидами, образуя алкиларилселениды с выходом 81–93 % [30].

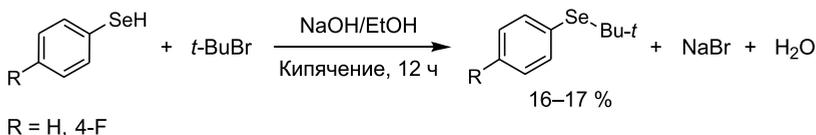


$\text{R}^1 = \text{H}, 3\text{-F}, 4\text{-F}$

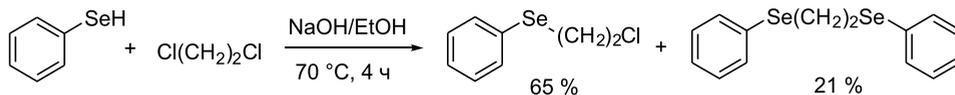
$\text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Pr}, i\text{-Pr}, n\text{-Bu}, s\text{-Bu}, n\text{-Am}, \text{Allyl}, \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}, \text{PhCH}_2$

$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

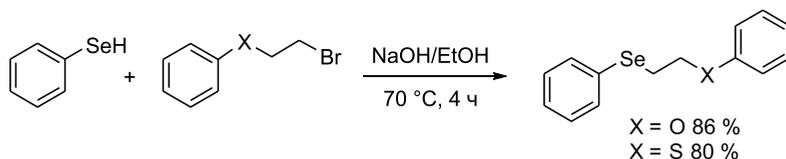
С третичными алкилгалогенидами арилселенолы, в отличие от арилтиолов, взаимодействуют труднее. Несмотря на двукратный мольный избыток *t*-BuBr и увеличение времени реакции до 12 ч, препаративный выход арил-*трет*-бутилселенидов не превышает 17 %.



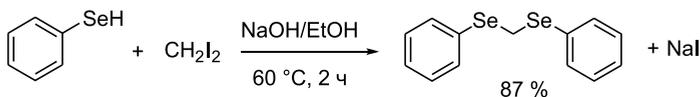
При взаимодействии селенофенола с избытком дихлорэтана (NaOH/EtOH, 70 °C, 4 ч) образуется 2-хлорэтилфенилселенид (выход 65 %) и бис(фенилселено)этан (выход 21 %).



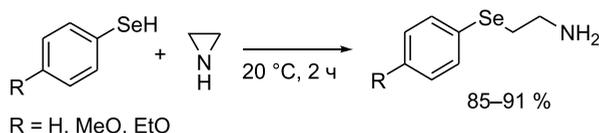
В аналогичных условиях (NaOH/EtOH, 70 °C, 4 ч) селенофенол легко реагирует с 2-бромэтилфениловым эфиром и 2-бромэтилфенилсульфидом, образуя соответствующие селениды с выходом 86 и 80 %.



Алкилирование арилселенолов алкилиодидами протекает легче, чем алкилбромидами и -хлоридами. Так, бис(фенилселено)метан с выходом 87 % получен реакцией селенофенола с CH_2I_2 в системе NaOH/EtOH (60 °C, 2 ч).

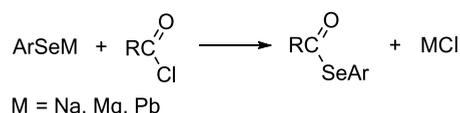


Ароматические селенолы легко реагируют с азиридином при комнатной температуре с образованием β-аминоселенидов (выход 85–91 %).



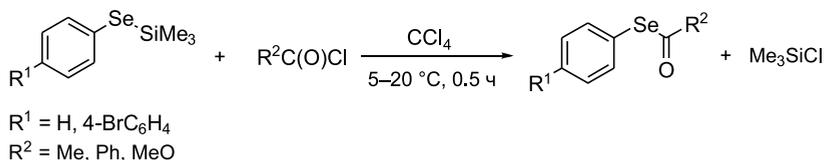
Сложные селеноэфиры $RC(O)SeR$ применяются в органическом синтезе и представляют интерес как потенциальные физиологически активные вещества, присадки к смазочным маслам и топливам, стабилизаторы для полимерных материалов [89].

Обычно синтез Se-арилловых эфиров моноселенокарбоновых кислот осуществляется действием на селенаты натрия, магния или свинца хлорангидридов карбоновых кислот в атмосфере инертного газа [90].



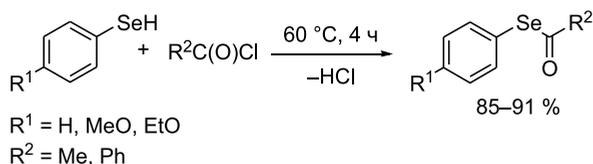
Однако данный метод характеризуется сложностью выделения и сравнительно невысокими выходами целевых продуктов.

Сообщалось о синтезе Se-арилловых эфиров моноселенокарбоновых кислот взаимодействием триметил(арилселено)силанов с хлорангидридами карбоновых кислот [91].



Реакция протекает легко при комнатной температуре в хлористом метиле или CCl_4 и позволяет получать Se-эфиры в аналитически чистом виде с практически количественным выходом. Однако этот метод получения селеноэфиров включает отдельную стадию приготовления исходных веществ – триметил(арилселено)силанов.

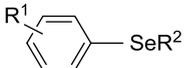
Установлено [92], что арилловые эфиры моноселенокарбоновых кислот образуются при взаимодействии арилселенолов с хлорангидридами карбоновых кислот в отсутствие катализаторов или конденсирующих агентов в среде нейтральных органических растворителей (гексан, гептан, изооктан, бензол и т. д.) при температуре 50–80 °C.

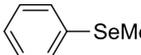
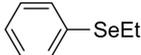
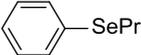
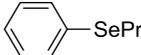
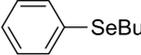
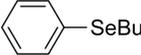
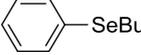
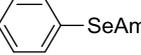
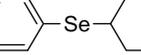
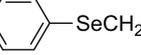
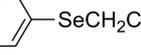


Реакция арилселенолов с хлорангидридами карбоновых кислот начинается уже при комнатной температуре, но для ее завершения требуется непродолжительное нагревание. Сопровождающее реакцию выделение HCl можно использовать для контроля полноты превращения арилселенолов. Структура селеноэфиров подтверждена спектральными методами (ЯМР ¹H), тонкослойной хроматографией, элементным анализом. Результаты физико-химических исследований соответствуют ранее приведенным в литературе данным для селеноэфиров этого типа [89–91, 93]. Данный одностадийный препаративный способ получения арилловых эфиров моноселенокарбоновых кислот отличается исключительной простотой и доступностью исходных веществ, высокими выходами и чистотой целевых продуктов.

Константы синтезированных арилорганиселенидов представлены в табл. 19.

Таблица 19

 Арилорганиселениды 

№ п/п	Структурная формула	Выход, %	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}/\text{мм рт. ст.}$ ($T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$)	n_{D}^{20}	d_4^{20}	Лит. ссылка
1	2	3	4	5	6	7
1		91	76/6 202–203 200–201	1.6083 1.6039 ²⁵	1.3930 1.3954 ²⁵	[30] [94] [95]
2		93	70/3 214–216	1.5846 1.5825 ²⁵	1.3266 1.3167 ²⁵	[30] [94, 95]
3		90	89/4 117.7–118.2/15.3	1.5739 1.5691	1.2730 1.2641 ²⁵	[30] [94]
4		92	73/3 97.5/16.3	1.5658 1.5655	1.2552	[30] [95]
5		90	94/3 128.5–129.1/15.3	1.5641 1.5589 ²⁵	1.2161 1.2221 ²⁵	[30] [94]
6		89	79/1 117–118/19.3	1.5603 1.5608	1.1819	[30] [95]
7		16	80/6	1.5569	1.2143	[30]
8		89	109/3 135–136/16.2	1.5556 1.5553	1.1836	[30] [95]
9		82	135/4	1.5871	1.2314	[30]
10		87	82/3	1.5953	1.3004	[30]
11		91	144/2	1.6352	1.2988	[30]
12		91	115/3	1.6052	1.3736	[30]
13		81	124/2 152–153/16	1.6069	1.4457	[30] [96]
14		65	106/3 69/1	1.6014 1.6022	1.4428 1.4565 ²⁵	[30] [97]

Окончание табл. 19

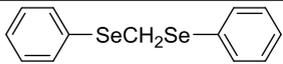
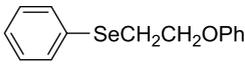
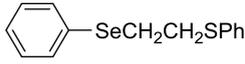
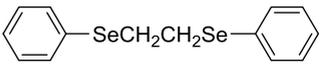
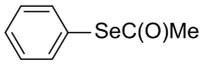
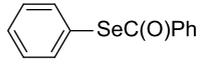
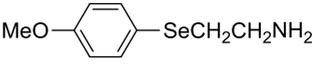
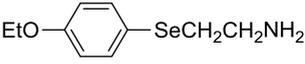
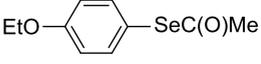
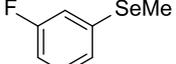
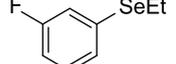
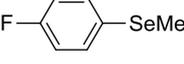
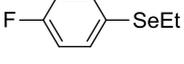
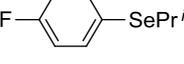
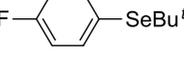
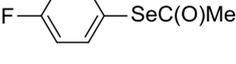
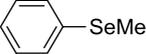
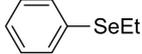
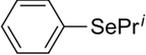
1	2	3	4	5	6	7
15		87	192/3	1.6736	1.5464	[30]
16		86	128/3 (53–54)			[30]
17		79	194/3 (49–50)			[30]
18		21	175/3 (61)			[30]
19		84	95/4	1.5924	1.4276	[30, 92]
20		88	160/2 (63)			[30, 92]
21		85	144/1	1.5550	1.2732	[30]
22		86	152/1	1.5888	1.3323	[30]
23		94	131/1 (44–45)			[30, 92]
24		89	75/5	1.5608	1.4748	[30]
25		87	75/2.5	1.5587	1.3964	[30]
26		90	63/5	1.5669	1.5032	[30]
27		89	72/4	1.5522	1.4025	[30]
28		87	78/6	1.5389	1.3542	[30]
29		17	67/5	1.5324	1.2995	[30]
30		91	90/3	1.5542	1.4744	[30, 92]

Таблица 20

Спектры ЯМР ^1H алкилфенилселенидов

Структурная формула	Химический сдвиг, δ , м. д.	
	Ph	R
	7.28–6.93	2.00 (Me)
	7.30–6.87	2.66 (CH_2), 1.20 (Me)
	7.33–6.97	3.22 (CH), 1.20 (Me_2)
	7.38–6.89	4.40 (OH), 3.58 (CH_2O), 2.82 (CH_2Se)
	7.04–6.60	3.49 (CH_2Cl), 3.00 (CH_2Se)

В табл. 20 приведены параметры спектров ЯМР ^1H некоторых алкилфенилселенидов, из которых следует, что природа алкильного заместителя несущественно влияет на значения химических сдвигов протонов бензольного кольца.

Относительная основность, конформационное строение синтезированных соединений, а также эффекты сопряжения ароматических селенидов обсуждаются в разделах 6.1.6 и 6.3.3 настоящей монографии.

3.8. Примеры синтезов

3.8.1. Синтез ароматических сульфоксидов

трет-Бутил-4-фторфенилсульфоксид (см. табл. 7, № 10). К 9.2 г (0.05 моль) трет-бутил-4-фторфенилсульфида и 30 мл уксусного ангидрида при комнатной температуре и перемешивании добавляют по каплям 4.2 г (0.05 моль) 40%-го пероксида водорода. После добавления всего количества пероксида реакционную смесь перемешивают еще 5–6 ч и оставляют на ночь (для полного превращения H_2O_2). Отгоняют уксусный ангидрид, перегонкой остатка в вакууме выделяют 6.5 г (65 %) трет-бутил-4-фторфенилсульфоксида, т. кип. $140^\circ\text{C}/1\text{ мм рт. ст.}$, n_{D}^{20} 1.6040, d_4^{20} 1.1675. Отсутствие сульфона контролируют методом ТСХ на незакрепленном слое Al_2O_3 (гексан/эфир, 1:6).

Аналогично получают сульфоксиды № 1–9, 11–22 (см. табл. 7).

3.8.2. Алкиларилсульфоны

Метил-4-фторфенилсульфон (см. табл. 9, № 11). В колбу, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой, помещают 3.2 г (0.023 моль) метил-4-фторфенилсульфида и приливают 50 мл ледяной уксусной кислоты. Температуру в колбе доводят до $65\text{--}70^\circ\text{C}$. При постоянном перемешивании прикапывают $\sim 7\text{ г}$ 30%-й H_2O_2 (мольный избыток) в течение 2 ч и после этого перемешивают еще 1.5 ч. После охлаждения реакционную смесь выливают в холодную воду. Полученные белые кристаллы отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод. Выход метил-4-фторфенилсульфона 3.7 г (94 %), т. пл. 73°C .

Аналогично получают алкил-4-фторфенилсульфоны № 1–10, 12–33 (см. табл. 9).

3.8.3. Алкил-, арил- и бензилтиоацилаты

Ацетил-4-фторфенилсульфид (см. табл. 13, № 12). Смесь 12.4 г (0.1 моль) 4-фтортиофенола и 15.7 г (0.2 моль) хлористого ацетила нагревают в течение 4 ч при 60 °С, затем охлаждают, разбавляют 100 мл бензола, пропускают через колонку с анионообменной смолой АВ-16. Растворитель отгоняют, остаток фракционируют в вакууме. Получают 15.3 г (90 %) ацетил-4-фторфенилсульфида, т. кип. 84–85 °С/4 мм рт. ст., n_D^{20} 1.5452, d_4^{20} 1.2100.

Ацетил-4-хлорфенилсульфид (см. табл. 13, № 19). Смесь 14.5 г (0.1 моль) 4-хлортиофенола и 15.7 г (0.2 моль) хлористого ацетила нагревают в течение 4 ч при 60 °С, затем разбавляют 60 мл бензола, промывают несколько раз насыщенным раствором NaHCO_3 и сушат MgSO_4 . После удаления растворителя остаток фракционируют в вакууме. Получают 16.8 г (90 %) ацетил-4-хлорфенилсульфида, т. кип. 108 °С/3 мм рт. ст., т. пл. 36 °С.

Аналогично получают соединения № 1–11, 13–18, 20–56 (см. табл. 13).

2-(4-Фторфенилтио)этилацетат (см. табл. 17, № 1). К смеси 8.6 г (0.05 моль) 2-(4-фторфенилтио)этанола, 6.0 г пиридина в 50 мл эфира при перемешивании и охлаждении на водяной бане прикапывают 5.5 г (0.07 моль) хлористого ацетила в 20 мл эфира. Перемешивают еще 1.5–2 ч, затем реакцию смесь разбавляют 100 мл воды, экстрагируют эфиром (3 × 50 мл), сушат Na_2SO_4 . Растворитель отгоняют. Фракционированием остатка в вакууме выделяют 9.5 г (89 %) 2-(4-фторфенилтио)этилацетата, т. кип. 114 °С/2 мм рт. ст., n_D^{20} 1.5295, d_4^{20} 1.2105.

Аналогично получают 2-арилтиоэтилацелаты № 2–6 (см. табл. 17).

2-(4-Фторфенилтио)этилтрифторацетат (см. табл. 17, № 7). а) К смеси 12.9 г (0.075 моль) 2-(4-фторфенилтио)этанола и 11.4 г (0.1 моль) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ в 50 мл изооктана прикапывают несколько капель конц. H_2SO_4 и перемешивают при 50 °С в течение 3 ч. По окончании реакции смесь охлаждают, разбавляют 200 мл воды, экстрагируют эфиром (3 × 50 мл), промывают водой до нейтральной реакции промывных вод, высушивают безводным Na_2SO_4 . После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 6.05 г (36 %) 2-(4-фторфенилтио)этилтрифторацетата, т. кип. 96 °С/2 мм рт. ст., n_D^{20} 1.4917, d_4^{20} 1.3448.

б) К смеси 4.6 г (0.04 моль) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ и 1.6 г (0.04 моль) NaOH при постоянном перемешивании прикапывают 6.0 г (0.03 моль) 2-(4-фторфенилтио)этилхлорида и кипятят 3 ч с обратным холодильником. Смесь охлаждают, разбавляют водой и экстрагируют эфиром (3 × 50 мл). Экстракт промывают водой, высушивают безводным Na_2SO_4 . После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 7.1 г (83 %) 2-(4-фторфенилтио)этилтрифторацетата.

Аналогично получают 2-арилтиоэтилтрифторацетаты № 8, 9 (см. табл. 17).

3.8.4. Дибензиловые эфиры дитиокарбоновых кислот

S,S'-дибензиловый эфир дитиоадипиновой кислоты. К 24.8 г (0.2 моль) бензилтиола постепенно прибавляют 12.0 г (0.1 моль) дихлорангидрида адипиновой кислоты. Смесь выдерживают 6 ч при комнатной температуре, а затем разбавляют 100 мл бензола, промывают 5%-м раствором Na_2CO_3 (3 × 50 мл), сушат CaCl_2 , растворитель отгоняют, а продукт реакции перекристаллизовывают из этанола. Получают 35.2 г (98 %) дибензилового эфира дитиоадипиновой кислоты, т. пл. 83–84 °С.

S,S'-дибензиловый эфир дитиофумаровой кислоты. К раствору 24.8 г (0.2 моль) бензилтиола в 50 мл бензола прибавляют 15.3 г (0.1 моль) дихлорангидрида фумаровой кислоты. Смесь кипятят в течение 7 ч до прекращения выделения

HCl, бензол отгоняют, остаток перекристаллизовывают из гексана. Выход продукта 31.2 г (95 %), т. пл. 86–87 °С.

Аналогично получают S,S'-дибензиловый эфир дитиофталевой кислоты, выход 92 %, т. пл. 58–59 °С.

3.8.5. Производные ароматических селенолов

Метилфенилселенид (см. табл. 19, № 1). К раствору 15.7 г (0.1 моль) селенофенола и 4.0 г (0.1 моль) NaOH в 25 мл EtOH в атмосфере гелия при 80 °С в течение 30 мин прибавляют по каплям 14.2 г (0.1 моль) иодистого метила и перемешивают еще 1.5 ч, после чего удаляют этанол, а остаток разбавляют водой (25 мл) и экстрагируют бензолом (3 × 25 мл). Экстракт промывают насыщенным раствором NaHCO₃, сушат CaCl₂, растворитель отгоняют. Перегонкой в вакууме над металлическим натрием получают 15.5 г (91 %) метилфенилселенида, т. кип. 76 °С/6 мм рт. ст., n_D^{20} 1.6083, d_4^{20} 1.3930.

Аналогично получают селениды № 2–6, 8–11, 13, 25–28 (см. табл. 19).

2-Хлорэтилфенилселенид (см. табл. 19, № 14). К раствору 15.7 г (0.1 моль) селенофенола и 4.0 г (0.1 моль) NaOH в 25 мл этанола в инертной атмосфере приливают 19.8 г (0.2 моль) 1,2-дихлорэтана, после чего реакционную смесь нагревают при перемешивании (70 °С, 4 ч); отгоняют этанол и избыток дихлорэтана, остаток обрабатывают бензолом (3 × 25 мл). Экстракт промывают насыщенным раствором NaHCO₃, сушат CaCl₂, отгоняют растворитель, а остаток перегоняют в вакууме. Выделяют 14.3 г (65 %) 2-хлорэтилфенилселенида, т. кип. 106 °С/3 мм, n_D^{20} 1.6014, d_4^{20} 1.4418, и 3.5 г (21 %) бис-1,2-(фенилселено)этана (см. табл. 22, № 18), т. кип. 175 °С/3 мм рт. ст., т. пл. 61 °С.

Аналогично из селенофенола и 2-бромэтилфенилового эфира или 2-бромэтилфенилсульфида получены [2-(фенокси)этил]фенилселенид, выход 86 %, т. пл. 53–54 °С (см. табл. 19, № 16) и [2-(фенилтио)этил]фенилселенид, выход 79 %, т. пл. 49–50 °С (см. табл. 19, № 17).

Дифенилселенометан (см. табл. 19, № 15). К раствору 15.7 г (0.1 моль) селенофенола и 4.0 г (0.1 моль) NaOH в 30 мл EtOH в инертной атмосфере при 60 °С в течение 30 мин прибавляют по каплям 13.4 г (0.05 моль) CH₂I₂ и перемешивают еще 1.5 ч. Смесь обрабатывают как описано выше. Получают 14.1 г (87 %) дифенилселенометана, т. кип. 192 °С/3 мм рт. ст., n_D^{20} 1.6736, d_4^{20} 1.5464.

трет-Бутилфенилселенид (см. табл. 19, № 7). Смесь 15.7 г (0.1 моль) селенофенола и 13.7 г (0.1 моль) трет-бутилбромида кипятят в течение 6 ч с обратным холодильником. Охлаждают, добавляют еще 1 эквивалент трет-бутилбромида (13.7 г, 0.1 моль) и кипятят еще 6 ч. После охлаждения реакционную смесь разбавляют 50 мл бензола, промывают 10%-м раствором NaOH (3 × 50 мл), сушат CaCl₂, растворитель удаляют, остаток перегоняют в вакууме. Получают 3.5 г (16 %) трет-бутилфенилселенида, т. кип. 80 °С/6 мм рт. ст., n_D^{20} 1.5569, d_4^{20} 1.2143.

Аналогично получают трет-бутил-(4-фторфенил)селенид № 29 (см. табл. 19).

2-Аминоэтилфенилселенид (см. табл. 19, № 12). К охлажденному до –30 °С селенофенолу (15.7 г, 0.1 моль) в течение ~0.5 ч прибавляют по каплям 4.3 г (0.1 моль) свежеперегнанного этиленimina, выдерживают при охлаждении 1 ч, после чего охлаждение убирают и перемешивают реакционную смесь при комнатной температуре еще 1 ч, затем перегоняют в вакууме над NaOH. Получают 18.1 г (90 %) 2-аминоэтилфенилселенида, т. кип. 115 °С/3 мм рт. ст., n_D^{20} 1.6052, d_4^{20} 1.3736.

Аналогично получены селениды № 21, 22 (см. табл. 19).

Ацетилфенилселенид (см. табл. 19, № 19). Смесь 15.7 г (0.1 моль) селенофенола и 15.7 г (0.2 моль) хлористого ацетила нагревают в течение 4 ч при 60 °С в инертной атмосфере, затем охлаждают, разбавляют 60 мл бензола, промывают насыщенным раствором NaHCO_3 , сушат MgSO_4 . Растворитель отгоняют. Фракционированием остатка в вакууме выделяют 16.8 г (84 %) ацетилфенилселенида, т. кип. 95 °С/4 мм рт. ст., n_D^{20} 1.5924, d_4^{20} 1.4276.

Аналогично получают селениды № 20, 23, 30 (см. табл. 19).

Список литературы

- [1] Jones-Mensah E., Karki M., Magolan J. Dimethyl sulfoxide as a synthon in organic chemistry // *Synthesis*. **2016**, 48, 1421–1436.
- [2] Shen T., Huang X., Liang Y.-F. et al. Cu-catalyzed transformation of alkynes and alkenes with azide and dimethyl sulfoxide reagents // *Org. Lett.* **2015**, 17, 6186–6189.
- [3] Jiang X., Wang C., Wei Y. et al. A general method for N-methylation of amines and nitro compounds with dimethylsulfoxide // *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 58–63.
- [4] Wang J., Rochon F.D., Yang Y. et al. Synthesis of oxazolidines using DMSO/ P_4O_{10} as a formaldehyde equivalent // *Tetrahedron: Asymmetry*. **2007**, 18, 1115–1123.
- [5] Pan X., Liu Q., Chang L. et al. Ammonium iodide-promoted cyclization of ketones with DMSO and ammonium acetate for synthesis of substituted pyridines // *RSC Adv.* **2015**, 5, 51183–51187.
- [6] Wu X.-F., Natte K. The applications of dimethyl sulfoxide as reagent in organic synthesis // *Adv. Synth. Catal.* **2016**, 358, 336–352.
- [7] Трофимов Б.А. Реакции ацетилен в суперосновных средах // *Усп. хим.* **1981**, 50, 248–272.
- [8] Trofimov B.A. Acetylene and its derivatives in reactions with nucleophiles: recent advances and current trends // *Curr. Org. Chem.* **2002**, 6, 1121–1162.
- [9] Трофимов Б.А. Суперосновные катализаторы и реагенты: концепции, применение, перспективы // *Современные проблемы органической химии* (Ред. А.А. Потехин, Р.Р. Костилов, М.С. Бэрд). СПб.: ВВМ, **2003**, 14, с. 131–175.
- [10] Трофимов Б.А., Гусарова Н.К. Ацетилен: новые возможности классических реакций // *Усп. хим.* **2007**, 76, 550–560.
- [11] Розен А.М., Муринов Ю.И., Никитин Ю.Е. Экстракционная способность сульфоксидов. Экстракция тантала и ниобия нефтяными сульфоксидами // *Радиохимия*. **1972**, 14, 754–755.
- [12] Зарифьянова М.З., Константинова А.В., Николаева Е.В. Нефтяные сульфоксиды высокосернистых нефтей Татарстана – эффективные экстрагенты молибдена // *Вестн. Казанского техн. ун-та*. **2006**, 198–201.
- [13] Никитин Ю.Е., Муринов Ю.И., Розен А.М. Химия экстракции сульфоксидами // *Усп. хим.* **1976**, 45, 2233–2252.
- [14] Афзалетдинова И.Г., Рямова Л.М., Муринов Ю.И. и др. Исследование экстракции хлорокомплексов рутения(III) из солянокислых растворов нефтяными сульфоксидами // *ЖНХ*. **2007**, 52, 872–877.
- [15] Тимошенко Л.И., Самойлов В.Г., Трофимов Б.А. и др. Способ флотации сульфидных медно-никелевых руд // Пат. РФ2067029, **1996**.
- [16] Reichardt C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. Weinheim: John Wiley & Sons, **2006**, 653 p.
- [17] Martin D., Weise A., Nielas H.-J. Das Lösungsmittel dimethylsulfoxid // *Angew. Chem.* **1967**, 79, 340.
- [18] Tidwell T.T. Oxidation of alcohols by activated dimethyl sulfoxide and related reactions: an update // *Synthesis*. **1990**, 857–870.
- [19] Kawaguchi T., Miyata H., Ataka K. et al. Room-temperature Swern oxidations by using a microscale flow system // *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2413–2416.

- [20] **Bentley R.** Role of sulfur chirality in the chemical processes of biology // *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 609–624.
- [21] **Zeng Q., Gao S., Chelashaw A.** Advances in titanium-catalyzed synthesis of chiral sulfoxide drugs // *Mini-Rev. Org. Chem.* **2013**, 10, 198–206.
- [22] **Iwahama T., Iwahama S., Ishii Y.** Selective oxidation of sulfides to sulfoxides with molecular oxygen catalyzed by N-hydroxyphthalimide (NHPI) in the presence of alcohols // *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 9059–9062.
- [23] **Song G., Wang F., Zhang H. et al.** Efficient oxidation of sulfides catalyzed by transition metal salts with molecular oxygen in the presence of aldehydes // *Synth. Commun.* **1998**, 28, 2783–2787.
- [24] **Aldea R., Alper H.** Selective aerobic oxidation of sulfides using a novel palladium complex as the catalyst precursor // *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 8365–8366.
- [25] **Sakuraba H., Natori K., Tanaka Y.** Asymmetric oxidation of alkyl aryl sulfides in crystalline cyclodextrin complexes // *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 4124–4129.
- [26] **Baumstark A.L., Chen Y.-X., Vasquez P.C. et al.** Oxidation of sulfides by 3-hydroperoxy-4,4,5,5-tetramethyl-3-phenyl-1,2-dioxolane: Effect of solvent and sulfide substituent // *Heteroat. Chem.* **1998**, 9, 75–78.
- [27] **Свиридова А.В., Лаба В.И., Прилежаева Е.Н.** Метод избирательного окисления сульфидов до сульфоксидов // *ЖОрХ.* **1971**, 7, 2480–2483.
- [28] **Фешин В.П., Воронков М.Г., Долгушин Г.В. и др.** Электронные эффекты в молекулах алкил(4-хлорфенил) сульфонов и сульфоксидов по данным ЯКР ^{35}Cl // *ЖОрХ.* **1986**, 22, 1225–1228.
- [29] **Алиев И.А., Султанов Ю.М., Гасанов Б.Р.** Синтезы и исследования функционально-замещенных соединений // *Тематический сборник научных трудов АГУ им. С.М. Кирова.* Баку, **1988**, с. 12–15.
- [30] **Алиев И.А.** *Химия и физико-химия аренйтиолов, их производных и аналогов:* Дис. ... д-ра хим. наук. Иркутск, **1990**.
- [31] **Leonard N.J., Johnson C.R.** Periodate oxidation of sulfides to sulfoxides. Scope of the reaction // *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 282–284.
- [32] **Srinivasan C., Subramaniam P., Radha S.** Selective oxidation of sulfides to sulphoxides with peroxodisulphate // *Indian J. Chem.* **1987**, 26, 193–194.
- [33] **Taft R.W., Price E., Fox I.R. et al.** Fluorine nuclear magnetic resonance shielding in meta-substituted fluorobenzenes. The effect of solvent on the inductive order // *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 709–724.
- [34] **Meadows D.C., Gervay-Hague J.** Vinyl sulfones: Synthetic preparations and medicinal chemistry applications // *Med. Res. Rev.* **2006**, 26, 793–814.
- [35] **Koseoglu-Imer D.Y., Kose B., Altinbas M. et al.** The production of polysulfone (PS) membrane with silver nanoparticles (AgNP): Physical properties, filtration performances, and biofouling resistances of membranes // *J. Membr. Sci.* **2013**, 428, 620–628.
- [36] **Panisello C., Garcia-Valls R.** Polysulfone/Vanillin microcapsules production based on vapor-induced phase inversion precipitation // *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51, 15509–15516.
- [37] **Штейнберг Е.М., Зенитова Л.А.** Полисульфон как функциональный полимерный материал и его производство // *Междунар. науч.-исслед. журн.* **2012**, 6, 23–28.
- [38] **Чмутова Г.А.** Электронная и пространственная структура некоторых ароматических производных элементов VI группы // *Строение и реакционная способность органических соединений. Сборник, посвященный 150-летию со дня рождения А.М. Бутлерова.* М.: Наука, **1978**, с. 227–258.
- [39] **Dumont J.M., Pumpf P.** Recherches sur la preparation desulfones mixtes aromatiques-aliphetiques // *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1962**, 1213–1218.
- [40] **Mignot A.A., Pumpf P.** Nouvelles recherchea sur la preparation des sulfones mixtes aromatiques-aliphatiques // *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 435–436.
- [41] **Сьютер Ч.** *Химия органических соединений серы.* М.: Издатинлит, **1951**, 233 с.

- [42] **Bermingham G.E., Smith N.H.P.** The ultraviolet absorption spectra of some *m*- and *p*-methoxyphenyl thioethers // *Spectr. Acta.* **1972**, *28A*, 1415–1421.
- [43] **Zahn F., Zuber H.** Verbindungen der aromatischen reihe // *Ber.* **1953**, *86*, 172–180.
- [44] **Pumpf P., Thuiller G.** Procède de fabrication d'aryl alcólsulfones // Pat. FR1311218, **1962**.
- [45] **Pumpf P., Thuiller G.** Nouvelles aryl alcóyl-sulfones, leur preparation et leurs applications // Pat. FR1359602, **1963**.
- [46] **Bordwell F.G., Andersen H.M.** Conjugation of methylsulfonyl and nitro groups with the mercapto group in thiophenols // *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 6019–6022.
- [47] **Waldron W.R., Reid E.E.** The influence of sulfur on the color of azo dyes. i. Alkyl and aryl *para*-nitrophenyl ethers $RSC_6H_4NO_2$ // *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, *45*, 2399–2417.
- [48] **Mukaiyama T., Araki M., Takei H.** Reaction of S-(2-pyridyl) thioates with Grignard reagents. Convenient method for the preparation of ketones // *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4763–4765.
- [49] **Kobayashi S., Uchiro H., Fujishita Y. et al.** Asymmetric aldol reaction between achiral silyl enol ethers and achiral aldehydes by use of a chiral promoter system // *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4247–4252.
- [50] **Tokuyama H., Yokoshima S., Yamashita T. et al.** A novel ketone synthesis by a palladium-catalyzed reaction of thiol esters and organozinc reagents // *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3189–3192.
- [51] **Shimizu T., Seki M.** A novel synthesis of functionalized ketones via a nickel-catalyzed coupling reaction of zinc reagents with thioesters // *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1039–1042.
- [52] **Kazemi M., Shiri L.** Thioesters synthesis: recent adventures in the esterification of thiols // *J. Sulf. Chem.* **2015**, *36*, 613–623.
- [53] **Duarte A., Cunico W., Pereira C.M. et al.** Ultrasound promoted synthesis of thioesters from 2-mercaptobenzoxa(thia)zoles // *Ultrason. Sonochem.* **2010**, *17*, 281–283.
- [54] **Simion C., Hashimoto I., Mitoma Y. et al.** Rapid and convenient thioester synthesis under phase-transfer catalysis conditions // *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2010**, *185*, 2480–2488.
- [55] **Шарнин Г.П., Нургатин В.В., Трутнева Л.А.** Исследования в ряду производных 2,4,6-тринитротииофенолов. VI. О взаимодействии 2,4,6-тринитротииофенолята калия с хлорангидридами алифатических кислот // *ЖОрХ.* **1972**, *8*, 1490–1492.
- [56] **Talley J.J.** Preparation of S-alkyl and S-aryl thiocarboxylates from acyl chlorides and trimethylsilyl thioethers // *Synthesis.* **1981**, 549–549.
- [57] **Temperini A., Annesi D., Testaferri L. et al.** A simple acylation of thiols with anhydrides // *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 5368–5371.
- [58] **Yadav J.S., Narsaiah A.V., Basak A.K. et al.** Niobium pentachloride: An efficient catalyst for the selective acetylation of amines and thiols under mild conditions // *J. Mol. Catalysis A: Chem.* **2006**, *255*, 78–80.
- [59] **Yokoyama Y., Shioiri T., Yamada S.-I.** Phosphorus in organic synthesis. XVI. Diphenyl phosphorazidate (DPPA) and diethyl phosphorocyanidate (DEPC). Two new reagents for the preparation of thiol esters from carboxylic acids and thiols // *Chem. Pharm. Bull.* **1977**, *25*, 2423–2429.
- [60] **Berezin G.H., Harris G.H.** Thiolcarboxylic acid esters and preparation thereof // Pat. US3219679 A, **1961**.
- [61] **Holmquist H.E., Carnahan J.E.** Reactions of carbon monoxide with thiols, sulfides, and disulfides // *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 2240–2242.
- [62] **Кулиев А.М., Шахгельдиев М.А., Алиев И.А.** Синтез S-замещенных *p*-фтор-ттиофенола // *Ученые записки АГУ им. С.М. Кирова. Сер. хим.* **1975**, 10–15.
- [63] **Фешин В.П., Воронков М.Г., Алиев И.А. и др.** Спектры ЯКР ^{35}Cl алкил(*p*-хлорфенил)сульфидов и *p*-хлорфениловых эфиров тиолкарбоновых кислот // *ЖОрХ.* **1976**, *12*, 1040–1045.

[64] **Кулиев А.М., Шахгельдиев М.А., Алиев И.А. и др.** Электронные эффекты в ароматических соединениях элементов VI группы. I. Влияние заместителей на валентные колебания карбонильной группы в эфирах тиоуксусной S-кислоты // *ЖОрХ*. **1978**, 14, 2429–2432.

[65] **Алиев И.А., Султанов Ю.М.** Синтез некоторых S-замещенных производных п-галоидтиофенолов // *Ученые записки АГУ им. С.М. Кирова. Сер. хим.* **1979**, 45–46.

[66] **Кулиев А.М., Султанов Ю.М., Алиев И.А. и др.** Синтез различных производных м-фторбензилмеркаптана / В: *Каталитические превращения органических соединений (Тематический сборник научных трудов)*. Баку: АГУ им. С.М. Кирова, **1981**, с. 51–55.

[67] *Химия. Большой энциклопедический словарь*. М.: Большая Российская энциклопедия, **1998**, с. 792.

[68] **Alberoba A., Andres C., Gonzales O.A. et al.** Synthesis of thioesters from acyl chlorides and organoaluminium reagents // *An. Quin. Real. Soc. Esp. Quim.* **1986**, 82, 165–167.

[69] **Baliah V., Ganapathy K.** Electric dipole moments of some aryl acetates and thioacetates. Evidence for the expansion of the valence shell of sulphur // *Trans. Faraday Soc.* **1963**, 59, 1784–1788.

[70] **Morgenstern J., Mayer R.** Eine einfache methode zur herstellung von thiocarbonsaure-s-arylestern aus carbonsauren und aromatischen sulfochloriden // *Z. Chem.* **1968**, 8, 146–147.

[71] **Мухтарова С.Г., Генч Г., Алиев И.А. и др.** Фенилтиобензоаты // *Вестн. Бакин. гос. ун-та. Сер. естеств. наук.* **2010**, 21–25.

[72] **Парфенов Э.А., Фомин В.А.** Участие электрофильных органических соединений двухвалентной серы в каталитических превращениях. II. Каталитическая обменная реакция N-моносulfенированных аминов с S-фирами тиокарбонновых кислот // *ЖОрХ*. **1981**, 51, 1129–1137.

[73] **Степанов Б.И., Мигачев Г.И.** Способ получения ацильных производных меркаптосоединений // А.с. СССР181127, **1965**.

[74] **Sumrell G., Zief M., Huber E.J. et al.** New thiol esters. Preparation of dithiofumates // *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 4313–4315.

[75] **Панченко Б.В., Дадали В.А., Литвиненко Л.М.** Исследование в области моделирования пептидного синтеза. Некаталитическое ацилирование алифатических аминов с п-нитрофенилацетатом в бензоле // *ЖОрХ*. **1975**, 11, 543–549.

[76] **Алиев И.А., Гасанов Б.Р.** Синтез и превращения 2-(п-фторфенилтио)этанола // *Каталитические превращения непредельных углеводов. Тематический сборник научных трудов*. Баку: БГУ, **1989**, с. 19–23.

[77] **Janout V., Cefelin P.** Polymer reagents: preparation of polymer esters of thio-carboxylic acids based on crosslinked polystyrene // *Polym. Bull.* **1986**, 15, 59–64.

[78] **Abe D., Fukuda Y., Sasanuma Y.** Chemistry of aromatic polythioesters and polydithioesters // *Polym. Chem.* **2015**, 6, 3131–3142.

[79] **Fowelin C., Schüpbach B., Terfort A.** Aromatic thioesters as protecting groups for thiols against 1,2-dihydrobenzenes // *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 6, 1013–1017.

[80] **Dawson P.E., Kent S.B.** Synthesis of native proteins by chemical ligation // *Annu. Rev. Biochem.* **2000**, 69, 923.

[81] **Prokopcová H., Pisani L., Kappe C.O.** Synthesis of 5-aryldihydropyrimidinones via liebeskind-srogl thiol ester-boronic acid cross-couplings // *Synlett*. **2007**, 1, 0043–0046.

[82] **Arisawa M., Tanii S., Yamada T. et al.** Palladium-catalyzed addition reaction of thioesters to norbornenes // *Tetrahedron*. **2015**, 71, 6449–6458.

[83] **Baker R.B., Reid E.E.** The Claisen ester condensation with ethyl thioacetate // *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51, 1567–1570.

[84] **Rylander P.N., Tarbell D.S.** Cleavage of the carbon–sulfur bond. Rates of hydrolysis of some alkyl acetates and the corresponding thioacetates in aqueous acetone // *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 3021–3025.

[85] **Liu, H.-J. Kiong Lai H.** A dithiol ester version of Dieckmann condensation // *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 1193–1196.

[86] **Gopinath P., Vidyarini R.S., Chandrasekaran S.** Synthesis of thioesters from carboxylic acids via acyloxyphosphonium intermediates with benzyltriethylammonium tetrathiomolybdate as the sulfur transfer reagent // *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 6291–6294.

[87] **Алиев И.А., Зейналов Ф.К., Шахгельдиев М.А. и др.** Синтез S,S-дибензиловых эфиров эфиров дитиокарбоновых кислот и исследование их в качестве присадок к смазочным маслам // *Аз. хим. журн.* **1983**, 51–54.

[88] **Foster D.G.** Selenophenol // *Org. Synth. Coll.* **1955**, *3*, 771.

[89] **Reid D.H.** *Organic Compounds of Sulfur, Selenium and Tellurium.* London: Chem. Soc., **1975**.

[90] **Jensen K.A.** *Organic selenium compounds: their chemistry and biology.* John Wiley&Sons, **1973**, 1206 p.

[91] **Деркач Н.Я., Тищенко Н.П.** Реакция триметил(арилселено)силанов. Se-Ариловые эфиры моноселенокарбоновых кислот // *ЖОрХ.* **1977**, *13*, 100–103.

[92] **Алиев И.А., Зейналов Ф.К., Шахгельдиев М.А.** Синтез Se-арилловых эфиров моноселенокарбоновых кислот // *Аз. хим. журн.* **1983**, 73–74.

[93] **Dieter H.** Hypervalent organic derivatives of tellurium and selenium // *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1972**, *192*, 158–166.

[94] **Nardelli N., Chierici L.** Some physico-chemical constants of alkyl phenyl selenides // *Ann. Chim. (Rome)* **1952**, *42*, 111–114.

[95] *Sulfur, Selenium, Tellurium Compounds* / Eds.: E. Muller, O. Bayer, H. Meerwein, K. Ziegler. Stuttgart: Georg Thieme, 1955.

[96] **McIntire F.C., Painter E.P.** New Compounds. Some new selenium ethers β -hydroxyethyl phenyl selenide // *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1834.

[97] **Катаев Е.Г., Маннафов Т.Г., Бердников Е.А. и др.** О присоединении фенилселенилгалогенидов к алкенам // *ЖОрХ.* **1973**, *9*, 1983–1984.

Глава 4

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ ТИОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

В настоящей главе рассматриваются особенности реакционной способности ароматических тиолов и их производных (сульфидов и арилтиоацилатов) на примерах некоторых типичных реакций (окисление, галогенирование, гидролиз, дальнейшая функционализация), главным образом в плане оценки эффектов строения на ход химических процессов. Для большей конкретики использованы работы преимущественно одного из авторов данной монографии, опубликованные в труднодоступных журналах или еще не изданные.

4.1. Электрохимическое окисление арилтиолов и их производных

4.1.1. Арилтиолы

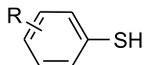
Органические соединения двухвалентной серы проявляют электрохимическую активность в анодной области потенциалов и окисляются на различных электродах [1]. Об электрохимическом окислении органических тиолов в литературе имеются лишь немногочисленные данные, которые количественно не анализировались в плане влияния строения на основные характеристики процесса.

В электрохимической энциклопедии элементов [2] приводятся сведения об электрохимическом окислении некоторых алкантиолов, тиофенола, цистеина. Изучалось также электрохимическое окисление 6-меркаптопурина [3], тиолят-анионов ксантатов [4], 2,6-димеркапто-1,4-тиопиронкарбоновой кислоты [5]. В редких работах, посвященных исследованию электрохимического окисления арилтиолов, имеются данные по тиофенолу [5, 6], тиосалициловой (2-меркаптобензойной) кислоте [7, 8], 2-аминотиофенолу [9]. Некоторые результаты систематического исследования особенностей структуры и реакционной способности арилтиолов в реакциях электрохимического окисления приводятся в данной главе впервые.

Вольтамперметрические измерения электрохимического окисления тиофенолов проводили, используя стационарный дисковый графитовый анод, на электронном полярографе ОН-102 фирмы Radelkis (Венгрия) при $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ и скорости поляризации 500 мВ/мин. Фоном служили 1 н HClO_4 (50 об.% изопропиловый спирт-вода), 1 н LiClO_4 (абсолютный MeOH). В качестве электрода сравнения применяли кадмиевый полуэлемент, состоящий из кадмиевого диска диаметром 10 см, погруженного в водный раствор 0.5 М CdSO_4 , потенциал которого равен 0.68 В относительно водного насыщенного каломельного электрода.

Концентрация деполяризатора в фоновом электролите составляла 10^{-3} моль/л. Вольтамперные кривые записывали при интегральном и дифференциальном режимах съемки. Отклонение величины $E_{p/2}$ от среднего значения при пяти-семи измерениях не превышало ± 0.01 В.

Изучено электрохимическое окисление ряда тиофенолов [10–14] с разнообразными электронодонорными и электроноакцепторными заместителями общей формулы:



R = H, 3-Me, 4-Me, 4-Et, 4-Prⁱ, 3-MeO, 4-MeO, 3-F, 4-F, 4-Cl, 3-Br, 4-Br, 4-I, 4-Ac, 4-NO₂.

Измерения проводились в водных средах в широком диапазоне значений pH (0–13). Для всех соединений хорошо выраженные вольтамперные кривые получены лишь в сильноокислых средах. В щелочных средах кривые электрохимического окисления наблюдаются не для всех соединений, что обусловлено легкой окисляемостью тиольных функций в их анионных формах.

В сильноокислых средах (pH ≤ 4) для всех арилтиолов на вольтамперных кривых (зарегистрированных на стационарном графитовом микроэлектроде) наблюдаются две волны электрохимического окисления. Значения потенциала полупика ($E_{p/2}$) электрохимического окисления обеих волн зависят от величины pH фонового электролита, причем характер зависимости свидетельствует о том, что электрохимическое окисление всех исследованных образцов протекает по идентичному механизму.

4.1.1.1. Структурные эффекты при электрохимическом окислении замещенных тиофенолов

Известно, что ароматические тиолы окисляются значительно легче (на 0.6–0.8 В), чем их кислородные аналоги – фенолы [15, 16]. На самом деле все исследованные тиолы RC₆H₄SH (R = H, 3-Me, 4-Me, 4-Et, 4-Prⁱ, 3-MeO, 4-MeO, 3-F, 4-F, 4-Cl, 3-Br, 4-Br, 4-I, 4-Ac, 4-NO₂) окисляются настолько легко, что уже в средах с pH > 8 для некоторых соединений вольтамперные кривые электроокисления не наблюдаются.

Зависимость $E_{p/2}$ электроокисления от pH фонового электролита для исследованных производных тиофенола имеет более сложный характер по сравнению с фенолами аналогичного строения. Однако на вольтамперных кривых имеются участки, соответствующие окислению как неионизированных тиольных функций, так и тиолят-анионов.

Значения $E_{p/2}$, измеренные в идентичных условиях для представителей исследованного ряда тиофенолов, зависят от заместителя и его расположения относительно тиольной группы. Сопоставление проводилось в сильноокислых средах (pH ≤ 2), в которых для всех представителей исследованного ряда можно наблюдать выраженные вольтамперные кривые. Как и следовало ожидать, введение электронодонорных заместителей облегчает, а электроноакцепторных – затрудняет электрохимическое окисление арилтиолов по сравнению с незамещенным тиофенолом (табл. 21). Из данных табл. 21 следует, что значения $E_{p/2}$ электроокисления *мета*- и *пара*-замещенных тиофенолов слабо зависят от природы заместителей.

Корреляционная обработка экспериментальных данных проведена методом наименьших квадратов с использованием надежных значений σ -констант заместителей. Параметры корреляционной обработки: n – число экспериментальных точек, использованных при выводе корреляционных уравнений; a – свободный член; ρ – угловой коэффициент; r и R – коэффициенты линейной и множественной корреляции соответственно; s и s_0 – стандартное отклонение линейной и множественной регрессии соответственно.

Таблица 21

Потенциалы полупика ($E_{p/2}$) электроокисления 3- и 4-замещенных тиофенолов, измеренные в водных средах с различными значениями pH [13]

№ п/п	Тиофенол	Потенциалы полупика электроокисления $E_{p/2}$, В					
		pH 0 ^a		pH 1 ^b		pH 2 ^b	
		I волна	II волна	I волна	II волна	I волна	II волна
1	PhSH	0.25	0.61	0.27	0.58	0.28	0.49
2	3-MeC ₆ H ₄ SH	0.24	0.53	0.21	0.52	0.16	0.46
3	4-MeC ₆ H ₄ SH	0.23	0.50	0.19	0.47	0.13	0.44
4	4-EtC ₆ H ₄ SH	0.23	0.50	0.20	0.50	0.16	0.45
5	4-Pr ⁱ C ₆ H ₄ SH	0.24	0.50	0.20	0.48	0.16	0.46
6	3-MeOC ₆ H ₄ SH	0.25	0.55	0.22	0.52	0.18	0.50
7	4-MeOC ₆ H ₄ SH	0.18	0.44	0.12	0.44	0.09	0.36
8	3-FC ₆ H ₄ SH	0.27	0.60	0.25	0.56	0.21	0.54
9	4-FC ₆ H ₄ SH	0.25	0.54	0.21	0.51	0.16	0.46
10	4-ClC ₆ H ₄ SH	0.26	0.55	0.22	0.51	0.17	0.47
11	3-BrC ₆ H ₄ SH	0.27	0.59	0.26	0.57	0.22	0.53
12	4-BrC ₆ H ₄ SH	0.26	0.55	0.23	0.54	0.19	0.47
13	4-IC ₆ H ₄ SH	0.26	0.55	0.22	0.53	0.20	0.47
14	4-AcC ₆ H ₄ SH	0.30	0.59	0.27	0.57	0.24	0.55
15	4-NO ₂ C ₆ H ₄ SH	0.33	0.65	0.30	0.60	0.27	0.59

^a 1 моль/л HClO₄; ^b 0.1 моль/л HClO₄; ^c буферный раствор Бриттона–Робинсона ($\mu = 0.25$).

Количественная оценка влияния заместителей на величины $E_{p/2}$ электроокисления ряда изученных тиофенолов осуществлена при помощи набора разнотипных констант заместителей (σ^0 , σ , σ^+). Соответствующие корреляционные уравнения ($E_{p/2}$ как функция констант заместителя) показывают, что более качественная зависимость выполняется в случае использования электрофильных σ^+ -констант заместителей, хотя точка для тиофенола сильно отклоняется от корреляционной прямой. По этой причине данные для незамещенного тиофенола из дальнейших расчетов исключались. В корреляционно-статистических расчетах использованы данные о 14 *мета*- и *пара*-замещенных тиофенолах (см. табл. 21, № 2–15).

В сильноокислых средах ($\text{pH} \leq 2$) наблюдались две волны электрохимического окисления. Корреляционно-статистические расчеты для обеих волн дали следующие результаты:

pH 0	I волна	II волна
	$E_{p/2}^R = 0.25 + 0.08\sigma^+$ (В) $r = 0.977$; $s = 0.008$	$E_{p/2}^R = 0.54 + 0.12\sigma^+$ (В) $r = 0.991$; $s = 0.007$
pH 1	I волна	II волна
	$E_{p/2}^R = 0.22 + 0.10\sigma^+$ (В) $r = 0.980$; $s = 0.009$	$E_{p/2}^R = 0.52 + 0.10\sigma^+$ (В) $r = 0.957$; $s = 0.013$
pH 2	I волна	II волна
	$E_{p/2}^R = 0.18 + 0.11\sigma^+$ (В) $r = 0.974$; $s = 0.011$	$E_{p/2}^R = 0.48 + 0.13\sigma^+$ (В) $r = 0.960$; $s = 0.016$

Таблица 22

Значения реакционных констант электроокисления ρ_π замещенных тиофенолов и фенолов, определенных вольтамперометрическим методом, В

рН среды	Тиофенолы [13]		Фенолы [17]
	I волна	II волна	
0	0.08	0.12	0.33
1.0	0.10	0.10	0.31
2.0	0.11	0.13	0.29

Лучшая линейная корреляция при использовании σ^+ -констант подтверждает электрофильный характер процесса электроокисления тиофенолов и указывает на реализацию эффекта прямого полярного сопряжения электронодонорных ^+C -заместителей с электронодефицитным реакционным центром (в данном случае катион-радикалом, локализованным на атоме серы). Подобная закономерность наблюдалась для электрохимического окисления разнообразных

кислород- и азотсодержащих ароматических соединений [15–17].

Как показывают результаты корреляционно-статистических расчетов, значения $E_{p/2}$ исследованных тиофенолов менее чувствительны к влиянию заместителей по сравнению с фенолами. Для сравнения в табл. 22 приведены значения вольтамперометрических констант (ρ_π) для тиофенолов [13] и фенолов [17], полученные в идентичных условиях.

Из сопоставления приведенных в табл. 22 констант чувствительности ρ_π реакционных серий электроокисления замещенных фенолов и тиофенолов следует, что $E_{p/2}$ тиофенолов почти в 3 раза менее чувствительны к электронным эффектам заместителей, чем $E_{p/2}$ соответствующих фенолов.

Как известно [18], σ^+ -константы, кроме вклада эффекта прямого полярного сопряжения, учитывают также индуктивные и мезомерные эффекты. Для отдельной оценки вкладов чисто полярных и гиперконъюгационных эффектов заместителей для серии тиофенолов рассчитана двухпараметровая корреляция значений $E_{p/2}$ с чисто полярными σ° и гиперконъюгационными $\Delta\sigma_c^+$ константами заместителей по модифицированному уравнению Юкава–Цуно–Пальма [19]:

$$E_{p/2}^R = E_{p/2}^H + \rho_\pi^\circ \sigma^\circ + \rho_\pi^+ \Delta\sigma_c^+$$

где $\Delta\sigma_c^+ = \sigma_n^+ - \sigma^\circ$.

Получены следующие корреляционные уравнения:

	I волна	II волна
рН 0	$E_{p/2}^R = 0.25 + 0.08\sigma^\circ + 0.08\Delta\sigma_c^+$ (В) $R = 0.980; s = 0.007$	$E_{p/2}^R = 0.54 + 0.12\sigma^\circ + 0.13\Delta\sigma_c^+$ (В) $R = 0.990; s = 0.008$
	I волна	II волна
рН 1	$E_{p/2}^R = 0.22 + 0.10\sigma^\circ + 0.13\Delta\sigma_c^+$ (В) $R = 0.989; s = 0.007$	$E_{p/2}^R = 0.52 + 0.10\sigma^\circ + 0.11\Delta\sigma_c^+$ (В) $R = 0.973; s = 0.011$
	I волна	II волна
рН 2	$E_{p/2}^R = 0.18 + 0.10\sigma^\circ + 0.11\Delta\sigma_c^+$ (В) $R = 0.975; s = 0.011$	$E_{p/2}^R = 0.49 + 0.11\sigma^\circ + 0.18\Delta\sigma_c^+$ (В) $R = 0.973; s = 0.014$

В корреляционно-статистических расчетах использовались значения потенциалов тех же тиофенолов, что и в случае единичной корреляции с σ^+ , исключая тиофенол с $R = H$, $n = 14$ (см. табл. 21, № 2–15).

Сопоставление значений реакционных констант, выражающих чувствительность окислительных потенциалов ($E_{p/2}$) исследованных тиофенолов к чисто полярным (ρ_π°) и гиперконъюгационным ($\Delta\sigma_c^+$) эффектам заместителей, показывает, что

в пределах ошибки эксперимента значения ρ_{π}° и ρ_{π}^{+} близки между собой и заметно меньше суммарного эффекта заместителей для электрохимического окисления замещенных фенолов [17].

Поскольку установлено, что $\rho_{\pi}^{\circ} \approx \rho_{\pi}^{+} = \rho_{\pi}$,

$$E_{p/2}^R = E_{p/2}^H + \rho_{\pi}^{\circ} \sigma^{\circ} + \rho_{\pi}^{+} \Delta \sigma_c^{+} = E_{p/2}^H + \rho_{\pi} (\sigma^{\circ} + \Delta \sigma_c^{+}),$$

$$\sigma^{\circ} + \Delta \sigma_c^{+} = \sigma^{+},$$

то $E_{p/2}^R = E_{p/2}^H = \rho_{\pi} \sigma^{+}$.

Таким образом, влияние заместителей на $E_{p/2}$ в исследованном ряду приемлемо описывается набором электрофильных σ^{+} -констант, при этом чувствительность потенциала окисления $E_{p/2}$ к чисто полярным и гиперконъюгационным эффектам примерно одинакова. Об этом свидетельствуют также значения коэффициентов парной r и множественной R корреляций, которые в случае обеих волн близки между собой.

При изучении электрохимического окисления замещенных фенолов было установлено [17], что в средах с pH 0 и pH 1 величина ρ_{π}^{+} значительно превосходит ρ_{π}° , т. е. чувствительность параметра $E_{p/2}$ к эффектам прямого полярного сопряжения электронодонорных заместителей и, соответственно, его вклад в потенциал окисления гораздо больше, чем это учитывается набором σ^{+} -констант. В случае замещенных тиофенолов этого не наблюдается.

Таким образом, исследования электрохимического окисления замещенных тиофенолов и анализ полученных при этом количественных данных свидетельствуют о том, что этот процесс существенно отличается от соответствующей реакции для ряда замещенных фенолов (по воздействию на него структурных вариаций в молекуле). Как было показано выше, эти отличия выражаются в появлении двух волн при электрохимическом окислении тиофенолов в сильноокислых средах, в меньшей чувствительности соответствующих $E_{p/2}$ к эффектам заместителей и меньшем по сравнению с замещенными фенолами вкладе эффекта прямого полярного сопряжения в величины $E_{p/2}$ обеих волн в средах с pH 0 и pH 1.

Указанные различия в процессах электроокисления замещенных тиофенолов и фенолов, очевидно, обусловлены спецификой атома серы, имеющего вакантную $3d$ -орбиталь, большой объем (по сравнению с атомом кислорода) и обладающего способностью к более глубокому окислению. Кроме того, атом серы, в отличие от атома кислорода, может подвергаться более разнообразным химическим взаимодействиям и, таким образом, электрохимическое окисление в целом может включать как чисто электродную (E), так и различные химические (C) стадии.

В целом процесс электрохимического окисления тиофенолов носит электрофильный характер, в этой реакции проявляются эффекты прямого полярного сопряжения электронодонорных заместителей с электронодефицитным реакционным центром, каковым, по-видимому, является катион-радикал, локализованный на атоме серы.

4.1.1.2. Протолитические и электрохимические стадии при окислении тиофенолов

При исследовании электрохимического окисления тиофенола и его С-производных на стационарном графитовом микроаноде в водных средах (в диапазоне значений pH 0–13) [14] обнаружен необычный вид зависимости вольтамперных кривых от величины pH. На рис. 1 представлены графики зависимости $E_{p/2} = f(\text{pH})$

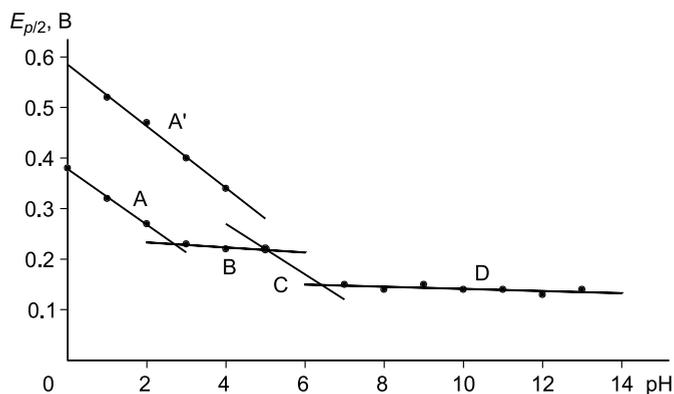


Рис. 1. Зависимость $E_{p/2}$ электроокисления тиафенола от pH фоновых электролитов.

для незамещенного тиафенола. Для остальных изученных производных RC_6H_4SH ($R = 3\text{-Me}, 3\text{-MeO}, 4\text{-MeO}, 4\text{-C1}, 4\text{-NO}_2$) наблюдаются аналогичные кривые, участки на которых немного смещены в ту или другую сторону в зависимости от характера заместителя R в бензольном кольце.

В сильноокислых средах ($pH \leq 4$) на вольтамперных кривых фиксируются две волны электроокисления, причем потенциалы полупика $E_{p/2}$ обеих волн зависят от pH фоновых электролитов. В средах с $pH > 4$ наблюдавшаяся при более положительных потенциалах вторая волна исчезает, и на вольтамперных кривых присутствует одна волна электроокисления при менее положительных потенциалах. С увеличением щелочности фоновых электролитов от pH 0 до pH 4 значение $E_{p/2}$ второй волны (A') линейно уменьшается, наклон $\Delta E_{p/2}/\Delta pH$ приблизительно равен -60 мВ/ед. pH. Зависимость же $E_{p/2}$ первой волны от pH фоновых электролитов имеет более сложный вид; на графике $E_{p/2} = f(pH)$ первой волны наблюдаются изломы, образованные отдельными прямолинейными участками A, B, C, D.

Анализ зависимости $E_{p/2}$ от pH позволяет сделать вывод о том, что изломы на графике $E_{p/2} = f(pH)$ первой волны обусловлены существованием в средах с различными значениями pH нескольких форм исследованных тиафенолов, а именно протонированной, нейтральной и диссоциированной (депротонированной). Протолитические процессы с участием различных форм деполаризатора вызывают изменение потенциалов полупика с изменением величины pH и обуславливают изломы на графике $E_{p/2} = f(pH)$.

Значения наклонов $\Delta E_{p/2}/\Delta pH$ для участков A и C первой волны, а также A' второй волны (см. рис. 1) составляют (-59 ± 2) мВ, а это свидетельствует о том, что электродная реакция протекает с переносом одного и того же числа протонов и электронов.

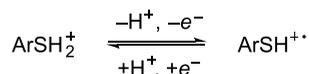
Для уточнения механизма электродного процесса, точнее, его потенциалопределяющих стадий, сделан полулогарифмический анализ наблюдаемых вольтамперных кривых электроокисления: проверено соответствие формы волны уравнениям Гейровского–Ильковича для обратимого процесса и Коутецкого–Гануша для обратимого процесса с последующей быстрой димеризацией продукта электродной реакции.

В кислых средах наблюдаемые вольтамперные кривые соответствуют уравнению Гейровского–Ильковича, причем значения наклонов $\Delta E/\Delta \lg I(I_d - I)$ близки к 59 мВ. Это свидетельствует о том, что реакция электроокисления тиафенолов в

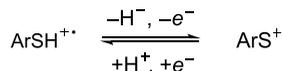
кислых средах протекает с обратимым переносом одного электрона. В слабокислых и щелочных средах вольтамперные кривые описываются уравнением Коутецкого–Гануша, наклоны $\Delta E/\Delta \lg I^{2/3}(I_d - I)$ кривых также близки к 59 мВ; т. е. в этих условиях электродный процесс протекает с обратимым переносом одного электрона, а первичные продукты реакции быстро димеризуются.

Следовательно, как анализ зависимости $E_{p/2}$ от pH фонового электролита, так и полулогарифмический анализ формы волн электроокисления тиофенолов в средах различной протогенности показывает, что в зависимости от pH среды потенциалопределяющая стадия электродного процесса протекает по-разному.

В сильноокислых средах ($\text{pH} \leq 2$) электроокислению подвергаются протонированные молекулы тиофенолов. Первая из наблюдаемых двух волн характеризует стадию, протекающую с обратимым переносом одного протона и одного электрона:



По-видимому, образовавшийся при этом катион-радикал подвергается дальнейшему окислению, в результате чего на кривых электроокисления появляется вторая волна, которая также протекает с обратимым переносом одного электрона и одного протона:



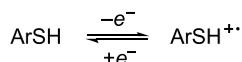
Этим стадиям соответствуют участки А и А' на графике зависимости $E_{p/2}$ от pH (см. рис. 1).

Образовавшийся на второй стадии сульфениевый катион ArS^+ , будучи неустойчивым и крайне реакционноспособным, может реагировать с различными нуклеофильными частицами, имеющимися в растворе. Поскольку процесс протекает в водной среде, дающей нуклеофильные частицы OH^- , то взаимодействие катиона ArS^+ с анионами OH^- может привести к образованию сульфеновой кислоты:



Дальнейшие превращения продукта реакции в условиях классической вольтамперометрии не детектируются: соответствующие модельные соединения не дают волны электроокисления.

В средах $4 > \text{pH} > 2$ электродная реакция протекает с участием нейтральных молекул ArSH . Потенциалопределяющая стадия электродного процесса в этих условиях протекает без переноса протонов (см. рис. 1, участок В). Первая волна характеризует обратимый процесс с переносом одного электрона без потребления протона:



В дальнейшем электродная реакция протекает с обратимым переносом одного электрона и одного протона (образование сульфениевого катиона), и затем образуется сульфеновая кислота ArSOH .

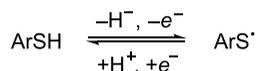
В средах $4 < \text{pH} < \text{p}K_a$ электродная реакция протекает с переносом протона, на что указывает зависимость $E_{p/2}$ от pH (см. рис. 1, участок С). Как показывает анализ зависимости $E_{p/2}$ от pH и полулогарифмических графиков, наблюдаемая кривая

Таблица 23

Значения pK_a кислотной диссоциации тиофенолов RC_6H_4SH

Метод определения	H	3-Me	3-MeO	4-MeO	4-Cl	4-NO ₂
Анодная вольтамперометрия [14]	6.60	6.70	6.50	6.90	6.20	4.60
Спектрофотометрия [20]	6.615	6.660	6.385	6.775	6.135	4.715

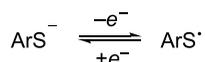
электроокисления характеризует процесс, протекающий с обратимым переносом одного протона и одного электрона по схеме



При этом образовавшийся тиильный радикал ArS^\cdot быстро димеризуется (на что указывает соответствие волн электроокисления уравнению Коутецкого–Гануша):



Наконец, в средах с $\text{pH} > pK_a$ электроокислению подвергаются тиофенолят-анионы ArS^- . Поскольку процесс протекает без участия протонов, $E_{p/2}$ не зависит от pH фонового электролита (см. рис. 1, участок D):



В данном случае за отрывом электрона следует димеризация тиильных радикалов.

В качестве последующих стадий электродного процесса предполагается дальнейшее окисление продуктов реакции (ArSOH , ArSSAr) до соответствующих сульффиновой и сульфокислоты, сульфоксида и сульфона, однако с применением стационарного графитового электрода детектировать эти дальнейшие превращения не удастся.

Значение pH , соответствующее точке пересечения прямолинейных участков C и D на графиках $E_{p/2} = f(\text{pH})$, характеризует величину pK_a кислотной диссоциации исследуемого тиофенола. Хорошее совпадение найденных величин pK_a для шести монозамещенных тиофенолов с определенными фотометрическим методом [20] (табл. 23) позволяет использовать предложенный прием для быстрой ориентировочной оценки значения pK_a тиофенолов различного строения.

4.1.2. Ароматические сульфиды

Ароматические сульфиды также проявляют электрохимическую активность в анодной области потенциалов и подвергаются окислению на различных электродах. Электрохимическое окисление органических сульфидов исследовано слабо [21]. Известно, что те органические соединения серы, которые обычно устойчивы к действию кислорода, легко окисляются электрохимически [22]. Имеющиеся в литературе публикации по этому вопросу [1, 2, 23–27] в основном посвящены синтетическим аспектам и механизму электрохимического окисления органических сульфидов. При этом мало уделялось внимания закономерностям влияния заместителей на реакционную способность органических сульфидов в электрохимическом окислении. К этому направлению относится работа [28], в которой изучено влияние заместителей на потенциалы электрохимического окисления тиоанизолов RC_6H_4SMe , содержащих Me-, MeO-, Cl-, Br-заместители в ароматическом кольце.

В этом разделе изложены результаты электрохимического окисления трех серий ароматических сульфидов, содержащих алкильные и электроноакцепторные заместители как при атоме серы, так и в ароматическом кольце: алкилфенилсульфидов RSPh, замещенных тиоанизолов RC_6H_4SMe и алкиларилсульфидов $R^1SC_6H_4R^2$ [29–36], – и для сравнения диалкилсульфидов. Для выявления взаимосвязи между природой заместителя и способностью исследуемых молекул к окислению использовался корреляционный анализ в сочетании с принципом линейности свободных энергий (ЛСЭ). Ранее такой подход был детально рассмотрен и обоснован [37].

4.1.2.1. Алкилфенилсульфиды

Величины $E_{p/2}$ серии алкилфенилсульфидов, измеренные одним из авторов настоящей монографии [38], представлены в табл. 24.

Таблица 24

Потенциалы полупика ($E_{p/2}$) электрохимического окисления алкилфенилсульфидов PhSR и константы заместителей

№ п/п	Структура	$E_{p/2}$, В	σ^*	E_s	E_s°	$E_s^\circ (CH_2R)$
1	PhSMe	1.00	0	0	0	-0.27
2	PhSEt	1.02	-0.10	-0.07	-0.27	-0.56
3	PhSPr ⁿ	1.04	-0.115	-0.36	-0.56	-0.59
4	PhSPr ⁱ	1.07	-0.19	-0.47	-0.85	-1.13
5	PhSBu ⁿ	1.01	-0.13	-0.39	-0.59	-0.60
6	PhSBu ⁱ	1.02	-0.125	-0.93	-1.13	-0.55
7	PhSBu ^s	1.05	-0.21	-1.13	-1.53	-1.13
8	PhSBu ^t	1.20	-0.30	-1.54	-2.14	-1.94
9	PhSAm ⁿ	1.08	-0.162	-0.40		
10	PhSAm ⁱ	1.02	-0.162	-0.35		
11	PhSC ₆ H ₁₃ ⁿ	1.04		-0.30		
12	PhSC ₇ H ₁₅ ⁿ	1.01		-0.33		-0.53
13	PhSC ₈ H ₁₇ ⁿ	1.00		-0.33		
14	PhSC ₉ H ₁₉ ⁿ	1.04				
15	PhSC ₁₀ H ₂₁ ⁿ	1.03				
16	PhSCH ₂ CH=CH H ₂	1.07	0.18	-0.40		
17	PhSC ₆ H ₁₁ -cyclo	1.07	-0.20	-0.79	-1.19	-1.18
18	PhSPh	1.13	0.60			
19	PhSCH ₂ Ph	1.11	0.215	-0.38	-0.71	
20	PhSCH ₂ CH ₂ Ph	1.01	0.08	-0.38	-0.58	
21	PhSCH ₂ CH ₂ OH	1.06	0.198	-0.77		
22	PhSCH ₂ CH ₂ Cl	1.11	0.385	-0.90	-1.10	
23	PhSCH ₂ CH ₂ Br	0.92	0.26	-1.27		
24	PhS(CH ₂) ₃ Br	1.06	0.093	-0.48		
25	PhS(CH ₂) ₄ Br	0.89	0.37			
26	PhS(CH ₂) ₅ Br	1.02	0.215			
27	PhSCH ₂ CH ₂ CN	1.20	0.80	-0.99		
28	PhSAc	1.26	1.65			

Примечание. Относительно насыщенного каломельного электрода.

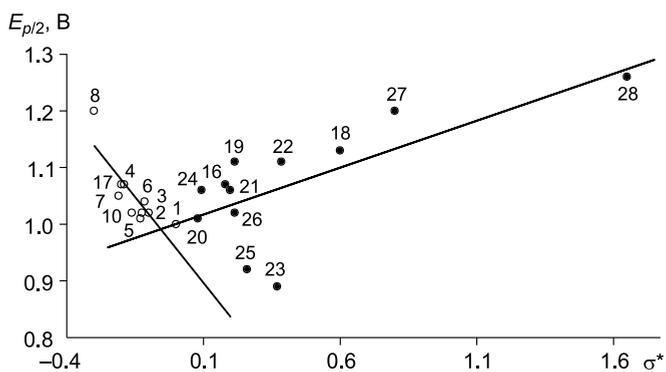


Рис. 2. Параметры корреляции $E_{p/2}-\sigma^*$ для электроокисления алкилфенилсульфидов PhSR (нумерация соединений соответствует табл. 24).

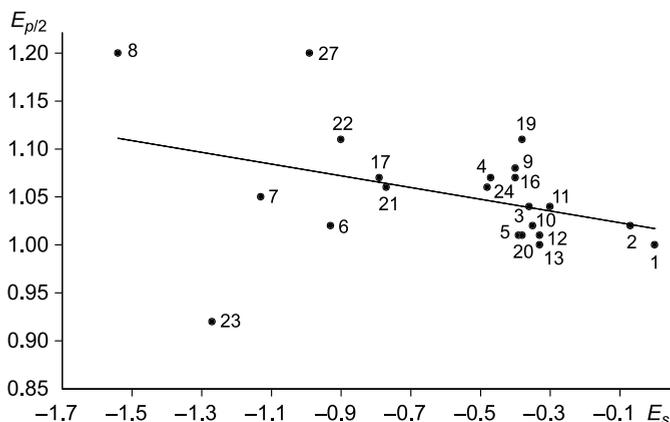


Рис. 3. Параметры корреляции $E_{p/2}-E_s^0$ для электроокисления алкилфенилсульфидов PhSR (нумерация соединений соответствует табл. 24).

Графическая обработка данных табл. 24 в координатах $E_{p/2}-\sigma^*$ и $E_{p/2}-E_s$ наглядно отражает отсутствие общей линейной зависимости между величинами окислительного потенциала и значениями индукционного и пространственного эффектов заместителей в исследуемой серии сульфидов (рис. 2, 3). Анализ зависимости величин $E_{p/2}$ от эффектов заместителей с помощью двухпараметрового уравнения

$$E_{p/2} = E_{p/2}^0 + \rho^* \sigma^* + \delta E_s$$

также не дал положительных результатов.

Для количественной оценки стерического эффекта был использован принцип изостерности [39], согласно которому пространственный эффект заместителя RS приравнивается к пространственному эффекту группы RCH_2 с чисто стерической константой E_s^0 .

В ряду алкилфенилсульфидов (см. табл. 24, соединения 1–8, 12, 17) наблюдается весьма четкая линейная зависимость величин $E_{p/2}$ от E_s^0 (CH_2R):

$$E_{p/2} = 0.953 - 0.113 E_s^0 (CH_2R); r = 0.951, s = 0.02, n = 10.$$

Иначе дело обстоит в случае алкилфенилсульфидов с электроноакцепторными заместителями (см. табл. 24, соединения 16, 18–28). Анализ зависимости величин

$E_{p/2}$ от констант E_s^0 для таких сульфидов обнаруживает лишь весьма посредственную линейную корреляцию $E_{p/2}-\sigma^*$:

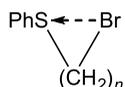
$$E_{p/2} = 1.04 + 0.156\sigma^*, r = 0.920, s = 0.03, n = 12.$$

Из полученной зависимости следует, что величины $E_{p/2}$ определяются преимущественно индуктивным эффектом заместителей, даже если последние обладают способностью к сопряжению с атомом серы (такие как Ph, Ac).

Этот результат подтверждает вывод [40] о том, что влияние алкильных и электроноакцепторных заместителей на реакционный центр принципиально различно, причем это различие относится не только к индукционному эффекту, но и, по-видимому, к стерическому (ср. с [41]).

Возможно, что причиной этого (в данном конкретном случае) является прогрессивное нарушение копланарности молекулы (частичный вывод неподеленной электронной пары серы из сопряжения с бензольным кольцом) по мере увеличения разветвленности алкильного заместителя.

Обращает на себя внимание альтернирование величин $E_{p/2}$ в ряду соединений $\text{PhS}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$ ($n = 2-5$, см. табл. 24, № 23–26). Сульфиды с четным числом углеродных атомов в алкильной цепи окисляются легче, чем с нечетным. Очевидно, что периодичность в изменении величин $E_{p/2}$ в ряду $\text{PhS}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$ обусловлена различной делокализацией положительного заряда в соответствующем катион-радикале, хотя природа этого эффекта остается неясной:



Как известно [42], электрохимическое окисление начинается с отрыва одного или двух электронов на аноде с образованием одно- или двухзарядных положительных ионов, предположительно катион-радикалов. При этом электрон удаляется с высшей заполненной молекулярной орбитали, как и в случае измерения ионизационных потенциалов. Для стабилизации катион-радикала важную роль играет возможность распределения заряда по всей молекуле. Отсюда следует, что с нарушением копланарности PhSR снижается степень сопряжения неподеленной электронной пары атома серы с бензольным кольцом, т. е. уменьшается степень делокализации заряда и, следовательно, повышается окислительный потенциал.

Таким образом, зависимость величин $E_{p/2}$ от стерических изменений в молекуле следует рассматривать как результирующую двух эффектов: с одной стороны, влияния этих изменений на энергию исходной молекулы и, с другой, на энергию соответствующего ей катион-радикала (ср. с [43]).

4.1.2.2. Замещенные тиоанизолы

Замещенные тиоанизолы $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SMe}$ при электрохимическом окислении (1 М HClO_4 , $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O} = 1:1$ по объему) дают четко выраженные вольтамперные кривые с одной волной электроокисления (табл. 25) [35]. Полулогарифмический анализ полученных вольтамперных кривых электроокисления в координатах $E-\lg \|(I_p - I)$ показывает, что потенциалопределяющая стадия всех соединений протекает по идентичному механизму с участием одного электрона (величины $\Delta E/\Delta \lg \|(I_p - I)$ близки к теоретическому значению (59 мВ)).

Потенциалы полупика электроокисления замещенных тиоанизолов изменяются в широком диапазоне (0.85–1.22 В), проявляя при этом зависимость от характера

Таблица 25
**Потенциалы полупика ($E_{p/2}$, В)
 электрохимического окисления
 тиоанизолов RC_6H_4SMe и σ -константы
 заместителей [35]**

№ п/п	R	$E_{p/2}$, В	σ^o	σ	σ^+
1	H	1.00	0	0	0
2	2-Me	0.99			
3	3-Me	0.98	-0.072	-0.069	-0.066
4	4-Me	0.93	-0.15	-0.170	-0.311
5	4-Et	0.95		-0.151	-0.295
6	4- <i>i</i> -Pr	0.94		-0.151	-0.280
7	4- <i>t</i> -Bu	0.95	-0.18	-0.197	-0.256
8	2-MeO	0.99			
9	3-MeO	1.02	0.06	0.115	0.047
10	4-MeO	0.85	-0.12	-0.268	-0.778
11	4-PhO	0.90		-0.028	-0.50
12	3-F	1.08		0.337	0.352
13	4-F	1.00	0.17	0.062	-0.073
14	2-Cl	1.14			
15	4-Cl	1.03	0.27	0.227	0.114
16	2-Br	1.14			
17	3-Br	1.10	0.38	0.391	0.405
18	4-Br	1.03	0.26	0.232	0.150
19	4-I	1.02	0.27	0.276	0.135
20	4-Ac	1.12	0.43	0.516	0.491
21	4-NO ₂	1.22		0.778	0.790

Примечание. Относительно насыщенного каломельного электрода.

превосходно коррелируются с чисто полярными σ^o -константами заместителей. Корреляционно-статистические расчеты для ряда из пяти соединений (R = H, 3-Me, 3-MeO, 3-F, 3-Br) дают следующие результаты:

$$E_{p/2}^R = (1.00 \pm 0.05) + (0.25 \pm 0.01)\sigma_m^o(\text{В});$$

$$r = 0.997; s = 0.004.$$

В пределах изученной серии соединений (см. табл. 25, $n = 17$, *мета*- и *пара*-замещенные тиоанизолы) получена единая линейная зависимость величин $E_{p/2}$ от констант реакционной способности заместителей, причем при переходе от σ^o к σ и затем к σ^+ -константам качество корреляции заметно улучшается, о чем свидетельствуют данные корреляционно-статистических расчетов:

$$E_{p/2}^R = 0.97 + 0.28\sigma^o(\text{В}); r = 0.900; s = 0.042,$$

$$E_{p/2}^R = 0.98 + 0.28\sigma(\text{В}); r = 0.977; s = 0.020,$$

$$E_{p/2}^R = (1.01 \pm 0.02) + (0.22 \pm 0.01)\sigma^+(\text{В}); r = 0.995; s = 0.01.$$

Это свидетельствует о том, что в реакции электроокисления тиоанизолов наряду с чисто полярными проявляются и эффекты прямого полярного сопряжения электронодонорных ^+C -заместителей [18].

заместителей и их расположения в бензольном кольце относительно электроноактивной группы SMe (см. табл. 25). Введение электронодонорных заместителей в *мета*- и *пара*-положение бензольного кольца относительно MeS-группы приводит к облегчению электрохимического окисления и, соответственно, к уменьшению значений $E_{p/2}$. Акцепторные же заместители затрудняют электрохимическое окисление и повышают значения $E_{p/2}$.

Сопоставление $E_{p/2}$ электроокисления *орто*-замещенных производных с $E_{p/2}$ исходного тиоанизола показывает, что *орто*-замещение проявляется специфично. Если типичные электронодонорные заместители Me и MeO в *пара*-положении относительно группы MeS проявляют выраженный эффект, то в *орто*-положении они демонстрируют очень слабые электронодонорные свойства, а заместители Cl и Br в *орто*-положении проявляют более сильные электрооакцепторные свойства, чем в *мета*-положении.

Значения $E_{p/2}$ электроокисления *мета*-замещенных тиоанизолов

Отличие значения реакционной ρ_{π} -константы *мета*- и *пара*-замещенных (0.22 В) от ρ_{π} -константы только *мета*-замещенных тиоанизолов (0.25 В) указывает на то, что вклад эффекта прямого полярного сопряжения в данной реакционной серии отличается от вклада, учитываемого стандартными электрофильными σ^+ -константами.

Для отдельной оценки вкладов чисто полярных эффектов и эффекта прямого полярного сопряжения заместителей в изученной серии на величины $E_{p/2}$ электроокисления *мета*- и *пара*-замещенных тиоанизолов при помощи модифицированного двухпараметрового уравнения Юкава–Цуно–Пальма [19] значения $E_{p/2}$ коррелированы с чисто полярными σ° - и учитывающими вклад эффекта прямого полярного сопряжения $\Delta\sigma_{\text{с}}^+$ -константами заместителей (где $\Delta\sigma_{\text{с}}^+ = \sigma_n^+ - \sigma_n^{\circ}$).

Корреляционно-статистические расчеты (для серии из 17 соединений) дали следующие результаты:

$$E_{p/2}^{\text{R}} = (1.00 \pm 0.01) + (0.23 \pm 0.01)\sigma^{\circ} + (0.20 \pm 0.03)\Delta\sigma_{\text{с}}^+ \text{ (В)}; R = 0.996; s_0 = 0.009.$$

Величина $\varepsilon = \rho_{\pi}^+ / \rho_{\pi}^{\circ}$, выражающая относительный вклад эффекта прямого полярного сопряжения в эффективные $\sigma_{\text{эфф}}^+$ -константы, для рассмотренной серии составляет 0.85, т. е. в данной серии эффект прямого полярного сопряжения проявляется слабее, чем в реакции сольволиза *трет*-кумилхлорида, на базе которого вычислены стандартные σ_n° -константы.

$$\sigma_{\text{эфф}}^+ = \sigma_n^{\circ} + 0.85 \Delta\sigma_{\text{с}}^+.$$

Для сравнения аналогичным образом были обработаны значения $E_{p/2}$ электроокисления тиоанизолов, полученные в работе [28] на вращающемся платиновом микроаноде на фоне 0.1 моль/л NEt_4ClO_4 в ацетонитриле. Корреляционно-статистические расчеты в 99%-м доверительном интервале дали следующие результаты:

$$E_{p/2}^{\text{R}} = (1.12 \pm 0.07) + (0.36 \pm 0.16)\sigma^{\circ} + (0.35 \pm 0.15)\Delta\sigma_{\text{с}}^+ \text{ (В)};$$

$$R = 0.993; s_0 = 0.22; \varepsilon = \rho_{\pi}^+ / \rho_{\pi}^{\circ} = 0.95,$$

$$n = 7 \text{ (R = H, 4-Me, 4-MeO, 3-Cl, 4-Cl, 3-Br, 4-Br)}.$$

В данном случае также наблюдается превосходная линейная корреляция.

Сравнение значений реакционных констант ρ_{π}° и ρ_{π}^+ , полученных при электрохимическом окислении тиоанизолов на стационарном графитовом (0.1 моль/л HClO_4 в водном этаноле) [35] и вращающемся платиновом микроанодах (0.1 моль/л NEt_4ClO_4 в ацетонитриле) [28] показывает, что в 99%-м доверительном интервале они значимо не различаются ($\rho_{\pi}^{\circ} = (0.23 \pm 0.01)$ и (0.36 ± 0.16) ; $\rho_{\pi}^+ = (0.20 \pm 0.02)$ и (0.35 ± 0.15) соответственно). Однако относительный вклад эффекта прямого полярного сопряжения на окислительные потенциалы в последнем случае несколько выше, что, возможно, в некоторой степени обусловлено применением различных сред.

Необходимо отметить, что в рассматриваемых реакционных сериях электроокисления проявляются эффекты прямого полярного сопряжения только электронодонорных заместителей, способных к повышенному сопряжению с электронодефицитным реакционным центром. Вследствие отрыва электрона реакционный центр приобретает положительный заряд, вызывая дополнительное притягивание электронного облака у *пара*-заместителей. К повышенной отдаче электрона способны только электронодонорные заместители, что и наблюдается.

Сильные электроноакцепторные заместители (Ac, NO₂), не способные к повышенному сопряжению с отдачей электронов, проявляют чисто полярные эффекты, и их вклады на $E_{p/2}$ описываются σ^o -константами. Об этом свидетельствуют результаты коррелирования значений $E_{p/2}$ 4-ацетил- и 4-нитроанизолов с σ^o -константами (как и в случае *мета*-замещенных тиоанизолов). При этом корреляционно-статистические расчеты дают превосходную линейную корреляцию, уровень значимости которой составляет не менее 99 %:

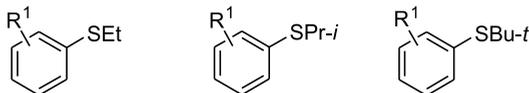
$$E_{p/2}^R = (1.00 \pm 0.01) + (0.25 \pm 0.01)\sigma^o (B);$$

$$r = 0.999; s = 0.003; n = 7 (R = H, 3-Me, 3-MeO, 3-F, 3-Br, 4-Ac, 4-NO_2).$$

Полученные экспериментальные данные и результаты их корреляционно-статистической обработки с разнотипными константами заместителей свидетельствуют о том, что процесс электрохимического окисления тиоанизолов носит электрофильный характер, в результате чего проявляются эффекты прямого полярного сопряжения электронодонорных +С-заместителей.

4.1.2.3. Алкиларилсульфиды

Изучение проявления эффектов прямого полярного сопряжения в зависимости от заместителей при атоме серы было продолжено на сериях этил-, изопропил- и *трет*-бутиларилсульфидов с одинаковым набором заместителей в ароматическом кольце:



Все исследованные соединения дают четко выраженные интегральные и дифференциальные вольтамперные кривые электроокисления с одним пиком. Измеренные в 1 моль/л водно-этанольном (1:1 по объему) растворе HClO₄ значения $E_{p/2}$ исследованных соединений меняются в широком диапазоне (от 0.90 до 1.44 В относительно насыщенного каломельного электрода), проявляя при этом зависимость

как от природы заместителя в ароматическом кольце, так и от природы алкильной группы при атоме серы [36] (табл. 26).

Таблица 26

Потенциалы полупика ($E_{p/2}$) электрохимического окисления алкиларилсульфидов [36]

Соединение R ¹ C ₆ H ₄ SR ²	$E_{p/2}$, В			
	R ² = Me	R ² = Et	R ² = Pr ⁱ	R ² = Bu ^t
PhSR ²	1.00	1.02	1.07	1.20
4-MeC ₆ H ₄ SR ²	0.93	0.97	1.02	1.15
3-MeOC ₆ H ₄ SR ²	1.02	1.03	1.09	1.22
4-MeOC ₆ H ₄ SR ²	0.85	0.93	0.98	1.15
3-FC ₆ H ₄ SR ²	1.08	1.12	1.17	1.30
4-FC ₆ H ₄ SR ²	1.00	1.03	1.09	1.25
4-ClC ₆ H ₄ SR ²	1.03	1.06	1.13	1.27
4-AcC ₆ H ₄ SR ²	1.12	1.16	1.21	1.33
4-NO ₂ C ₆ H ₄ SR ²	1.22	1.26	1.32	1.44

Примечание. Относительно насыщенного каломельного электрода.

В пределах одной реакционной серии введение в ароматическое кольцо электронодонорных заместителей R¹ облегчает, а электроноакцепторных – затрудняет электрохимическое окисление замещенных сульфидов по сравнению с незамещенным алкилфенилсульфидом.

Количественная оценка влияния заместителей R¹ на $E_{p/2}$ электроокисления в исследованных рядах алкиларилсульфидов осуществлялась при помощи корреляционных уравне-

ний линейности свободных энергий (ЛСЭ) с использованием различных наборов констант заместителей (σ^o , σ , σ^+). При этом для каждой реакционной серии были построены два корреляционных соотношения:

- отдельно для потенциалов *мета*-производных ($R = H, MeO, F$) и представителей серии *пара*-производных с электрооакцепторными (Ac, NO_2) заместителями (учитывая, что в реакциях электроокисления эти заместители проявляют чисто полярные эффекты [17]);

- для потенциалов всех представителей реакционных серий.

Поскольку константы заместителей всех трех рассматриваемых серий по значениям для *мета*-заместителей, а также для электрооакцепторных заместителей $-C$ -типа существенно не отличаются друг от друга, в этом случае были построены лишь корреляции типа $E_{p/2}^R - \sigma^o$.

Корреляционно-статистические расчеты первого типа ($n = 5$) дали следующие результаты:

для реакционной серии $R^1C_6H_4SEt - E_{p/2}^R = 1.02 + 0.27\sigma^o$ (В); $r = 0.998$; $s = 0.007$;

для реакционной серии $R^1C_6H_4SPR^i - E_{p/2}^R = 1.07 + 0.28\sigma^o$ (В); $r = 0.999$; $s = 0.003$;

для реакционной серии $R^1C_6H_4SBu^t - E_{p/2}^R = 1.20 + 0.27\sigma^o$ (В); $r = 0.998$; $s = 0.005$.

Во всех рассматриваемых сериях наблюдаются превосходные линейные корреляции $E_{p/2}^R - \sigma^o$ ($r \geq 0.99$), т. е. заместители в данном случае проявляют только чисто полярные эффекты.

В случае же использования всех исследованных представителей серий, включая электронодонорные $+C$ -заместители в *пара*-положении относительно реакционного центра, способные к прямому полярному сопряжению с электронодефицитным полярным центром [17, 18], корреляционные соотношения в пределах каждой реакционной серии ($n = 9$) построены со всеми наборами констант заместителей ($\sigma^o, \sigma, \sigma^+$) (табл. 27).

Коэффициенты линейной корреляции второго типа r для каждой реакционной серии меняются в зависимости от набора констант заместителей. Так, при использовании σ^o -констант в ряду сульфидов $RC_6H_4SMe \rightarrow RC_6H_4SEt \rightarrow RC_6H_4SPR^i \rightarrow RC_6H_4SBu^t$ корреляция постепенно улучшается и в случае арил-*мет*-бутилсульфидов становится превосходной ($r = 0.996$). Аналогичная закономерность улучшения корреляции (за исключением серии арил-*мет*-бутилсульфидов) имеется и при использовании σ -констант Гаммета.

Таблица 27

Результаты корреляционно-статистической обработки электроокисления алкиларилсульфидов [36]

Реакционная серия	$E_{p/2}^R = E_{p/2}^H + \rho_{\pi}^o \sigma^o$	$E_{p/2}^R = E_{p/2}^H + \rho_{\pi} \sigma$	$E_{p/2}^R = E_{p/2}^H + \rho_{\pi}^+ \sigma^+$
$R^1C_6H_4SMe$	$0.97 + 0.28\sigma^o$ $r = 0.900$; $s = 0.042$	$0.98 + 0.28\sigma$ $r = 0.977$; $s = 0.020$	$1.01 + 0.22\sigma^+$ $r = 0.995$; $s = 0.010$
$R^1C_6H_4SEt$	$0.99 + 0.32\sigma^o$ $r = 0.959$; $s = 0.032$	$1.01 + 0.30\sigma$ $r = 0.990$; $s = 0.016$	$1.04 + 0.22\sigma^+$ $r = 0.985$; $s = 0.020$
$R^1C_6H_4SPR^i$	$1.05 + 0.31\sigma^o$ $r = 0.979$; $s = 0.023$	$1.07 + 0.29\sigma$ $r = 0.999$; $s = 0.006$	$1.10 + 0.21\sigma^+$ $r = 0.972$; $s = 0.026$
$R^1C_6H_4SBu^t$	$1.19 + 0.28\sigma^o$ $r = 0.996$; $s = 0.009$	$1.21 + 0.26\sigma$ $r = 0.992$; $s = 0.013$	$1.24 + 0.18\sigma^+$ $r = 0.936$; $s = 0.035$

При применении электрофильных σ^+ -констант, имеющих превосходную линейную корреляцию для замещенных тиоанизолов, корреляция в ряду этил-, изопропил-, *трет*-бутилсульфидов постепенно ухудшается (см. табл. 27).

Таким образом, ни один из рассматриваемых наборов констант заместителей не обеспечивает единой линейной корреляции для *мета*- и *пара*-замещенных представителей исследованных реакционных серий.

Улучшение корреляции с разными наборами констант заместителей в ряду реакционных серий метил-, этил-, изопропил- и *трет*-бутиларилсульфидов, а также различие реакционных констант корреляции первого и второго типов в пределах каждой реакционной серии свидетельствуют о том, что в реакциях электроокисления рассматриваемых типов соединений эффекты прямого полярного сопряжения электронодонорных заместителей +С-типа проявляются в различной степени.

Для отдельной оценки вкладов чисто полярных эффектов, а также эффекта прямого полярного сопряжения заместителей R в величину $E_{p/2}$ электроокисления в исследованных рядах применено уравнение Юкава–Цуно–Пальма [19]:

$$E_{p/2}^R = E_{p/2}^H + \rho_{\pi}^{\circ} \sigma^{\circ} + \rho_{\pi}^{+} \Delta \sigma_{\text{с}}^{+},$$

где $\sigma_{\text{с}}^{+} = \sigma_n^{+} - \sigma_n^{\circ}$; $\varepsilon = \rho_{\pi}^{+} / \rho_{\pi}^{\circ}$.

Во всех реакционных сериях наблюдаются превосходные линейные корреляции ($R > 0.99$). В доверительном интервале 99 % реакционная константа ρ_{π}° , характеризующая вклад чисто полярных эффектов заместителей R, постоянна и не зависит от реакционной серии (табл. 28). Это свидетельствует о том, что во всех рассмотренных сериях заместители R вносят одинаковый вклад в $E_{p/2}$, обусловленный чисто полярными эффектами заместителей. В то же время реакционная константа ρ_{π}^{+} , выражающая чувствительность $E_{p/2}$ к эффекту прямого полярного сопряжения электронодонорных заместителей R и характеризующая долю вклада этих эффектов в $E_{p/2}$, резко уменьшается в ряду алкиларилсульфидов от Me к *t*-Bu. Это свидетельствует о большой зависимости вклада эффекта прямого полярного сопряжения от алкильной группы при атоме серы.

Величина ε , характеризующая относительный вклад эффекта прямого полярного сопряжения в $E_{p/2}$, также резко уменьшается (от 0.75 до 0.13) в указанном ряду. Если в стандартной серии (сольволиза *трет*-кумилхлоридов), на базе которой вычислены электрофильные σ^+ -константы [18], $\varepsilon = 1$ и $\sigma^{+} = \sigma^{\circ} + \Delta \sigma_{\text{с}}^{+}$, то в сериях электроокисления алкиларилсульфидов $\varepsilon < 1$, а $\sigma_{\text{эфф}}^{+} = \sigma^{\circ} + \varepsilon \Delta \sigma_{\text{с}}^{+}$.

Превосходная линейная корреляция при использовании σ° -констант в серии арил-*трет*-бутилсульфидов свидетельствует о том, что в этой серии доминируют чисто полярные эффекты заместителей в бензольном кольце, а эффекты прямого полярного сопряжения играют незначительную роль.

Таблица 28

**Результаты корреляционно-статистической обработки $E_{p/2}$
электроокисления алкиларилсульфидов
по уравнению Юкава–Цуно–Пальма $E_{p/2}^R = E_{p/2}^H + \rho_{\pi}^{\circ} \sigma^{\circ} + \rho_{\pi}^{+} \Delta \sigma_{\text{с}}^{+}$**

Реакционная серия	$E_{p/2}^H$, В	ρ_{π}° , В	ρ_{π}^{+} , В	ε	s	R
R ¹ C ₆ H ₄ SMe	1.00 ± 0.02	0.25 ± 0.02	0.18 ± 0.02	0.75	0.004	0.999
R ¹ C ₆ H ₄ SEt	1.02 ± 0.02	0.27 ± 0.03	0.14 ± 0.04	0.54	0.008	0.997
R ¹ C ₆ H ₄ SP ^r i	1.07 ± 0.02	0.28 ± 0.02	0.10 ± 0.03	0.37	0.006	0.999
R ¹ C ₆ H ₄ SBu ^t	1.20 ± 0.01	0.27 ± 0.02	0.04 ± 0.01	0.13	0.006	0.999

Уменьшение вклада эффекта прямого полярного сопряжения в ряду метил-, этил-, изопропил- и *трет*-бутиларилсульфидов, по-видимому, может быть обусловлено стерическими эффектами алкильных групп при атоме серы, приводящими к "ингибированию" сопряжения между атомом серы, π -системы ароматического кольца и заместителями R^1 в *пара*-положении вследствие увеличения объема алкильного заместителя и нарушения копланарности молекул.

4.1.2.4. Диалкилсульфиды

Для сравнения было изучено электрохимическое окисление диалкилсульфидов на стационарном графитовом микроаноме (табл. 29).

Все исследованные диалкилсульфиды, за исключением ди-*трет*-бутилсульфида, дают четкие вольтамперные кривые с одним максимумом. Измеренные в 1 моль/л водно-этанольном (1:1 по объему) растворе HClO_4 значения потенциалов $E_{p/2}$ меняются в узком диапазоне (от 1.04 до 1.12 В относительно насыщенного каломельного электрода), проявляя в первую очередь зависимость от стерической природы заместителя.

У ди-*трет*-бутилсульфида, несмотря на сильную электронодонорную природу *трет*-бутильной группы, волна электрохимического окисления в идентичных условиях не наблюдается, в то время как *трет*-бутилфенилсульфид дает четкую волну электрохимического окисления. Данный факт подтверждает вывод о том, что решающий вклад заместителей при электрохимическом окислении сульфидов зависит не только от электронной плотности атома серы, но и от стерического эффекта его окружения.

Таблица 29

Потенциалы полупика ($E_{p/2}$) электрохимического окисления диалкилсульфидов

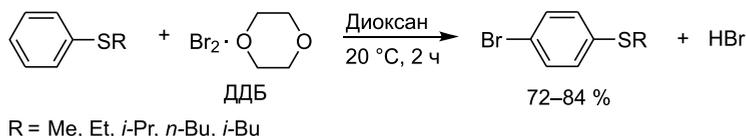
Структурная формула	Me_2S	Et_2S	$n\text{-Pr}_2\text{S}$	$i\text{-Pr}_2\text{S}$	$n\text{-Bu}_2\text{S}$	$n\text{-BuSEt}$	$\text{PhCH}_2\text{SBu}^t$
$E_{p/2}$, В	1.04	1.07	1.04	1.12	1.04	1.05	1.12

Примечание. Относительно насыщенного каломельного электрода.

4.2. Бромирование алкиларил- и алкилбензилсульфидов

Прямое галогенирование реакционноспособных ароматических и гетероароматических соединений [44–50] эффективно протекает под действие комплексов галогенов с диоксаном, которые впервые были получены Фаворским [51] еще в 1906 г.

Найдено, что первичные и вторичные алкилфенилсульфиды ($R = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}, n\text{-Bu}, i\text{-Bu}$) гладко реагируют с диоксандибромидом (ДДБ) при комнатной температуре (диоксан, 2 ч), образуя 4-бромзамещенные алкилфенилсульфиды с выходом 72–84 % [52, 53].

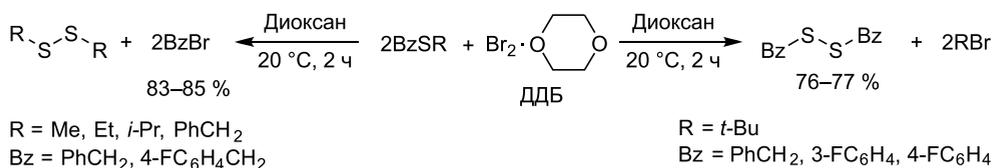


Реакция протекает региоселективно, продуктов бромирования по *орто*-положению бензольного кольца в реакционной смеси не зафиксировано. Таким образом, ДДБ оказался удобным реагентом для 4-бромирования алкиларилсульфидов.

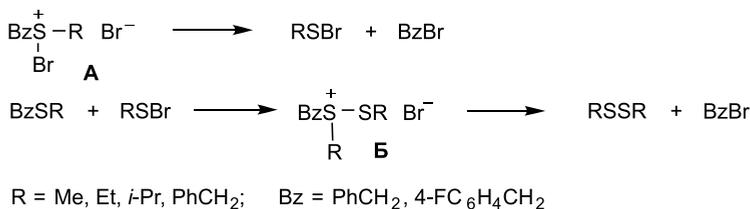
Реакция *tert*-алкиларилсульфидов с ДДБ в аналогичных условиях протекает иначе: вместо алкил-4-бромарилсульфидов образуются только диарилдисульфиды (выход 75–91 %) и *tert*-алкилбромиды [53].



Также “аномально” в реакции с комплексом ДДБ ведут себя алкилбензилсульфиды: вместо электрофильного замещения в ароматическое кольцо происходит расщепление связи C–S, приводящее либо к диалкилдисульфидам и бензилбромиду (в случае первичных и вторичных алкилбензилсульфидов), либо к дибензилдисульфиду и *tert*-бутилбромиду (в случае бензил-*tert*-бутилсульфидов). Реакция отличается высокой хемоселективностью.

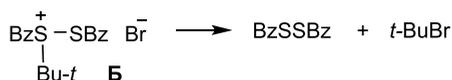


Полученные результаты свидетельствуют о том, что атом серы в алкилбензилсульфидах является более сильным нуклеофильным центром, чем бензольное кольцо, по отношению к катиону брома. В этом случае реакция, по-видимому, протекает через промежуточное образование солей сульфония **A** и **B**:

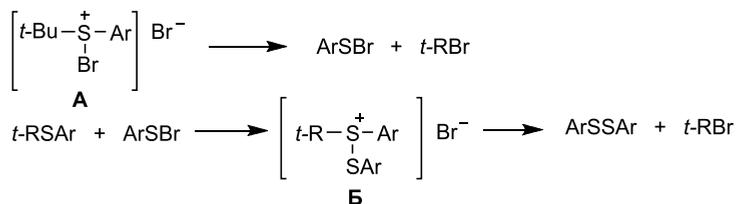


Направление разложения сульфониевого комплекса **B** определяется, очевидно, устойчивостью карбокатиона (или соответствующего радикала, если имеет место одноэлектронный перенос), образующегося при расщеплении связи C–S. При конкуренции Bz⁺ с первичными и вторичными алкилкарбокатионами (Me⁺, Et⁺ и *i*-Pr⁺) идет разрыв связи Bz–S и образуются диалкилдисульфиды и бензилбромид.

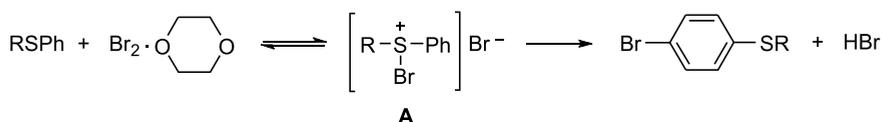
При бромировании бензил-*tert*-бутилсульфидов разложение сульфониевого комплекса **B** происходит в противоположном направлении, что подтверждает большую стабильность *tert*-бутил-катиона (или соответствующего радикала) по сравнению с бензильным. В результате образуются *tert*-бутилбромид и дибензилдисульфид (выход до 77 %).



трет-Алкиларилсульфиды взаимодействуют с ДДБ аналогичным образом, через образование солей сульфония **A** и **Б**:

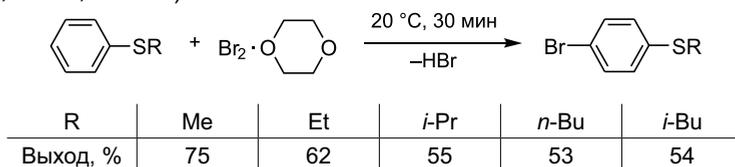


Очевидно, в случае первичных и вторичных алкиларилсульфидов сульфониевые соли также образуются, но они должны быть более устойчивыми вследствие низкой стабильности карбокатионов, которые они могут генерировать, поэтому нормальное бромирование может протекать через равновесие:



В силу меньшей основности атома серы в первичных и вторичных алкиларилсульфидах (по сравнению с *трет*-алкильными аналогами) [54, 55] равновесная концентрация свободного сульфида для них выше, что способствует прямому бромированию кольца. Кроме того, бензольное кольцо в этой серии алкиларилсульфидов активировано более сильным *p*- π -сопряжением неподеленной электронной пары атома серы с ароматической π -системой, в отличие от *трет*-алкиларилсульфидов, где такое сопряжение ослаблено из-за нарушения копланарности по стерическим причинам [56].

Подтверждением таких выводов могут служить выходы алкил-4-бромфенилсульфидов, полученные при бромировании алкилфенилсульфидов диоксандибромидом в сравнимых (но не оптимальных) условиях (эквимольное соотношение реагентов, 20 °С, 30 мин).



Выходы продуктов бромирования в этой серии понижаются с повышением основности атома серы и стерических препятствий вокруг этого атома и с понижением ожидаемой стабильности карбокатионов, которые могут быть образованы сульфониевой солью **A**. Эти результаты согласуются с порядком активности алкилфенилсульфидов при бромировании элементарным бромом в 90%-й уксусной кислоте ($\text{Me} > \text{Et} > \textit{i}\text{-Pr}$), наблюдаемым в работе [57], в которой также было высказано предположение об образовании сульфониевой соли. При бромировании алкиларилсульфидов, где образование подобного интермедиата невозможно, наблюдается нормальный эффект заместителя, т. е. противоположный наблюдаемому в ряду алкиларилсульфидов ($\text{Me} < \text{Et} < \textit{i}\text{-Pr}$) [57].

Ранее при изучении электрофильного ароматического замещения [58] был отмечен особый эффект 4-метилтиогруппы при бромировании (Br_2 , AcOH_{ac} , 25 °С) и ацетилировании (AcCl , AlCl_3 , дихлорэтан, 25 °С) тиаоизола, однако никакого объ-

Таблица 30

Продукты бромирования алкилфенил- и алкилбензилсульфидов [53]

№ п/п	Соединение	Выход, %	$T_{пл}$, °C	Химический сдвиг ЯМР 1H , δ , м. д.
1	4-BrC ₆ H ₄ SMe	84	35	2.43 (Me), 7.14, 7.42 (Ar)
2	4-BrC ₆ H ₄ SEt	78	Масло	1.33 (Me), 2.97 (CH ₂), 7.26, 7.48 (Ar)
3	4-BrC ₆ H ₄ SPr ⁱ	74	»	1.26 (Me), 3.29 (CH), 7.22, 7.38 (Ar)
4	4-BrC ₆ H ₄ SBu ⁱ	72	»	1.02 (Me), 1.95 (CH), 2.78 (CH ₂), 7.25, 7.47 (Ar)
5	PhSSPh	78	60	7.35 (Ph)
6	(4-MeC ₆ H ₄ S) ₂	77	44–45	2.28 (Me), 7.07, 7.36 (Ar)
7	(4-BrC ₆ H ₄ S) ₂	91	94	7.05, 7.48 (Ar)
8	(4-FC ₆ H ₄ S) ₂	75	148–150/4	7.40 (Ar)

яснения этот феномен в работе не получил. Для оценки постоянства электронного вклада 4-MeS-группы была применена расширенная трактовка селективности Брауна. Точка, соответствующая заместителю 4-SMe на графике зависимости логарифма фактора селективности ($\lg p_r$) от электрофильных констант заместителей (σ^+) для бромирования и ацилирования, не находится на линии, полученной методом наименьших квадратов, а заметно отклоняется от корреляционной прямой в меньшую сторону [58]. В то же время превосходная селективность ароматического замещения в пара-положение относительно метилтиогруппы показана в рамках уравнения Юкава–Цуно. В работе [53] высказано предположение, что это может быть результатом комплексообразования между катионом брома и атомом серы метилтиогруппы.

Физико-химические и спектральные (ЯМР 1H) характеристики продуктов бромирования алкиларил- и алкилбензилсульфидов приведены в табл. 30.

В ИК-спектрах полученных дисульфидов колебания S–S-связи соответствуют полосы при 460 и 469 см⁻¹. Ароматическое кольцо представлено полосами при 830, 1460, 1490–1500, 1575, 1590 см⁻¹. Наблюдается исчезновение интенсивных полос алкильных заместителей, характерных для исходных *трет*-алкиларилсульфидов в области 2850–3050 см⁻¹.

4.3. Ацилирование алкиларилсульфидов

Алкилтиоацилбензолы (алкилтиоацетофеноны) известны как ценные интермедиаты в органическом синтезе, например, для получения противовирусных препаратов [59], а также других фармакологически значимых веществ [60, 61], алкилтиофенилпирролов [62, 63] и др. Один из способов получения алкилтиоацилбензолов – ацилирование алкиларилсульфидов в условиях Фриделя–Крафтса [59, 64, 65]. Однако до работ [38, 66, 67] систематических исследований влияния строения исходных соединений на выход продуктов ацилирования не проводилось.

Показано [67], что первичные и вторичные алкилфенилсульфиды реагируют с ацилхлоридами в присутствии кислот Льюиса (AlCl₃ или SnCl₄) в четыреххлористом углероде или дихлорэтане при 0–25 °C региоспецифично с образованием исключительно 1-ацил-4-алкилтиобензолов с выходом 35–80 % (табл. 31).

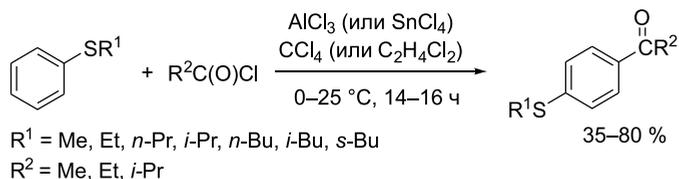


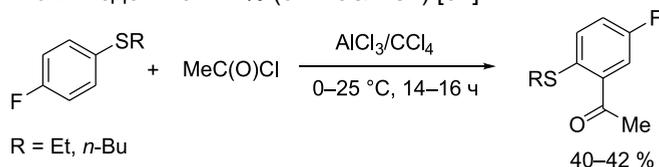
Таблица 31

Продукты ацилирования алкиларилсульфидов

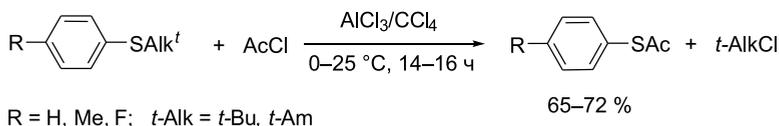
№ п/п	Структурная формула	Выход, %	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}/\text{м рт. ст.}$ ($T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$)	n_D^{20}	d_4^{20}	Лит. ссылка
1	4-MeSC ₆ H ₄ C(O)Me	80	140/4 (79) (79–80)			[67] [64]
2	4-EtSC ₆ H ₄ C(O)Me	76	124/1 (41) (43)			[67] [64]
3	4-Pr ⁿ SC ₆ H ₄ C(O)Me	74	130/1 (38)			[67]
4	4-Pr ⁱ SC ₆ H ₄ C(O)Me	70	142/3 (29) (27)	1.5850 ³⁰	1.0140 ³⁰	[67] [64]
5	4-Bu ⁿ SC ₆ H ₄ C(O)Me	61	134/1 167–169/9 (24–25)	1.5846	1.0886	[67] [64]
6	4-Bu ⁱ SC ₆ H ₄ C(O)Me	64	142/1	1.5816	1.0441	[67]
7	4-Bu ^s SC ₆ H ₄ C(O)Me	66	134/1	1.5808	1.0422	[67]
8	4-MeSC ₆ H ₄ C(O)Et	74	139/2 (58)			[67]
9	4-MeSC ₆ H ₄ C(O)Pr ⁱ	35	140/2 (31)			[67]
10	4-EtSC ₆ H ₄ C(O)Et	75	137/2 (43)			[67]
11	2-EtS-5-FC ₆ H ₃ C(O)Me	42	118/2 (60)			[67]
12	2-Bu ⁱ S-5-FC ₆ H ₃ C(O)Me	40	125/1 (43)			[67]

Выходы продуктов ацилирования зависят от природы алкильных радикалов реагентов (R^1 и R^2) и уменьшаются в следующем порядке: Me > Et > *n*-Pr > *i*-Pr > *s*-Bu > *i*-Bu > *n*-Bu (для R^1); Me > Et > *i*-Pr (для R^2). Пивалилхлорид ($R^2 = t$ -Bu) в данной реакции оказался совершенно неактивным.

Ацилирование *пара*-замещенных алкиларилсульфидов проходит региоспецифично в *орто*-положение по отношению к алкилтиогруппе. При ацилировании алкил-4-фторфенилсульфидов ацетилхлоридом образуются 1-ацетил-2-алкилтио-5-фторбензолы с выходом 40–42 % (см. табл. 31) [67].



В аналогичных условиях *трет*-алкиларилсульфиды реагируют с ацилхлоридами иначе: вместо ацилирования бензольного кольца наблюдается расщепление связи S–C (*t*-Alk) и образование арилтиоацетатов [66, 67]. Выход последних (65–72 %) практически не зависит от природы заместителя в бензольном кольце (R) и разветвленности *трет*-алкильной группы (табл. 32).



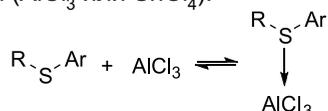
При ацилировании первичных и вторичных алкиларилсульфидов наблюдаемая зависимость выхода от структуры сульфида противоположна ожидавшейся для прямого ароматического электрофильного замещения, протекание которого облегчается электронодонорными заместителями в кольце. Снижение выхода продуктов

Таблица 32
Зависимость выхода тиаоцетатов от структуры *трет*-алкиларилтиолов

Alkyl ^t	R	Тиаоцетат	Выход, %
Bu ^t	H	PhSC(O)Me	68 (69) ^a
Am ^t	H	PhSC(O)Me	67
Bu ^t	Me	4-MeC ₆ H ₄ SC(O)Me	72
Bu ^t	F	4-FC ₆ H ₄ SC(O)Me	65

^a Вместо AlCl₃ использован SnCl₄.

Me > Et > *n*-Pr > *i*-Pr > *s*-Bu > *i*-Bu > *n*-Bu при ацилировании может быть объяснено с тех же позиций, т. е. через образование комплексов между сульфидами и катализатором – кислотой Льюиса (AlCl₃ или SnCl₄).



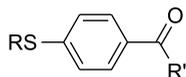
В таком случае очевидно, что чем выше основность атома серы, тем ниже должна быть реакционная способность бензольного кольца к электрофильной атаке. Кроме того, этот механизм объясняет и предсказывает расщепление связи S–C при ацилировании *трет*-алкиларилсульфидов:



Известно [68], что легкость расщепления сульфидов RSAr по связи C–S под действием AlBr₃ или HBr, приводящего к образованию тиофенолов ArSH, уменьшается в зависимости от строения R в следующем порядке: Ph₃C > Ph₂CH > PhCH₂ > Ph(CH₂)₂, т. е. чем более устойчив образовавшийся катион, тем легче протекает реакция. Это согласуется с закономерностью влияния заместителей, наблюдаемой

Таблица 33

Химические сдвиги ¹³C (δ, м. д.) 1-ацил-4-алкилтиобензолов



№ п/п	Структурная формула	Химический сдвиг, δ, м. д. (J _{C-F} , Гц)				
		C ¹	C ²⁽⁶⁾	C ³⁽⁵⁾	C ⁴	C=O
1	4-MeSC ₆ H ₄ C(O)Me	133.30	128.64	124.79	145.83	197.03
2	4-EtSC ₆ H ₄ C(O)Me	133.82	128.82	126.30	144.70	197.21
3	4-Pr ⁿ SC ₆ H ₄ C(O)Me	133.77	128.80	126.38	144.98	197.28
4	4-Pr ⁱ SC ₆ H ₄ C(O)Me	134.28	128.77	128.42	143.88	197.28
5	4-Bu ⁿ SC ₆ H ₄ C(O)Me	133.74	128.77	126.26	145.04	197.22
6	4-Bu ⁱ SC ₆ H ₄ C(O)Me	134.39	129.21	126.72	145.37	196.39
7	4-Bu ^t SC ₆ H ₄ C(O)Me	137.60	128.83	137.32	139.50	197.06
8	4-MeSC ₆ H ₄ C(O)Et	134.30	129.13	125.81	146.23	199.47
9	4-MeSC ₆ H ₄ C(O)Pr ⁱ	133.26	129.41	125.81	146.17	202.94
10	4-EtSC ₆ H ₄ C(O)Et	134.49	129.09	126.99	144.80	199.34

при образовании тиоацетатов из *трет*-алкилсульфидов при их ацилировании, а также со слабой зависимостью выхода тиоацетатов от строения алкилтиогруппы (см. табл. 32).

В связи с нарушением копланарности в *трет*-алкиларилсульфидах p - π -сопряжение в их молекулах резко уменьшается, о чем свидетельствуют данные спектроскопии ЯМР [69] и измерения относительной основности [54, 55]. Это приводит к нарушению передачи донорного эффекта от *трет*-алкильной части через атом серы в бензольное кольцо и, таким образом, к переориентации электрофильной атаки на атом серы.

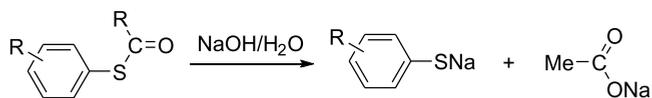
Данные табл. 33, где представлены химические сдвиги ^{13}C 1-ацил-4-алкилтиобензолов, подтверждают, что уменьшение p - π -сопряжения при разветвлении алкильного заместителя имеет место и в этом ряду, о чем свидетельствует также дезэкранирование ядер углерода в *пара*-положении бензольного кольца (увеличение значений химических сдвигов ^{13}C в зависимости от повышения разветвленности алкильного радикала) в следующем порядке: $\text{Me} > \text{Et} > i\text{-Pr} > t\text{-Bu}$. Небольшие изменения наблюдаются для соединений с $\text{R} = i\text{-Pr}$ и $t\text{-Bu}$, что говорит о преобладании в последнем случае неплоской формы. Изменение p - π -сопряжения между атомом серы и бензольным кольцом на экранирование карбонильной группы не влияет.

4.4. Гидролиз S-арилтиоацетатов

4.4.1. Эффект уходящей группы (арилтиоаниона) на кинетику щелочного гидролиза S-арилтиоацетатов

Известные литературные данные по щелочному гидролизу S-эфиров тиокарбоновых кислот носят противоречивый характер. Например, константы щелочного гидролиза S-(4-нитрофенил)тиоацетата, измеренные в воде при 298 К, в работах [70, 71] различаются почти в 4 раза.

В ходе систематических исследований гидролитического разложения арилтиоацетатов были измерены бимолекулярные константы скорости k щелочного гидролиза ряда ариловых эфиров тиоуксусной S-кислоты $\text{AcSC}_6\text{H}_4\text{R}$ в воде при 298 К [72].



Для кинетических измерений щелочного гидролиза арилтиоацетатов использована спектрофотометрическая методика с непрерывной регистрацией изменения пропускания при заданной длине волны [71]. Установка создана на основе спектрофотометра Spectromom-201; источник света – дейтериевая лампа. Регистрирующая система – ФЭУ-39А с самописцем EZ-9 на выходе.

Скорость гидролиза измерялась в псевдомономолекулярных условиях при температуре $(25 \pm 0.05)^\circ\text{C}$. Интервал концентраций NaOH выбирался исходя из требований соблюдения условий псевдомономолекулярности, пропорциональности константы k_1 и концентрации щелочи. Для выбора рабочей длины волны на приборе Spereord-UV Vis снимался спектр тиоэфира до и после гидролиза. Длина волны для кинетических измерений выбиралась из условия максимальной разности ε для тиоэфира и продуктов его гидролиза. Для каждого соединения проверялась выполнимость закона Бера при выбранной длине волны в используемом интервале концентраций тиоэфира.

Для изучения кинетики использованы прямоугольные кюветы с шлифованными пробками, помещенные в массивный термостатированный кюветодержатель. Предварительно термостатированный раствор тиоэфира (0.01–0.03 мл раствора, концентрация 0.002–0.004 моль/л) из микропипетки прибавлялся непосредственно в кювету со щелочью. Затем производилась непрерывная регистрация изменения пропускания T (в %) в процессе реакции.

При проведении реакции в условиях псевдопервого порядка (избыток NaOH) были получены следующие константы скорости [72]:

R	k	R	k
H	0.92 ± 0.01	4-F	1.04 ± 0.01
4-Me	0.73 ± 0.01	4-Cl	1.35 ± 0.03
3-MeO	0.95 ± 0.01	4-Br	1.33 ± 0.02
4-MeO	0.73 ± 0.01	4-NO ₂	4.78 ± 0.02

В условиях данного эксперимента [72] ионная сила раствора не поддерживалась постоянной, поскольку известно [73, 74], что этот фактор мало влияет на кинетику щелочного расщепления эфиров с незаряженными заместителями.

Полученная константа скорости k для 4-нитрофенилтиоацетата несколько отличается от значения, приведенного в работе [70], и существенно меньше аналогичной константы, полученной при постоянной ионной силе раствора (μ 1.0) [75]. По-видимому, приведенные в работе [75] константы скорости сильно завышены, поскольку значение k для S-(4-нитрофенил)тиоацетата в воде при 298 K и ионной силе, равной 1.0 (добавка KCl), совпадает в пределах ошибки эксперимента [72].

Кинетика гидролиза S-тиоэфиров $\text{AcSC}_6\text{H}_4\text{R}$, как и их кислородных аналогов $\text{AcOC}_6\text{H}_4\text{R}$, подчиняется закономерностям реакций второго порядка (первый порядок по эфиру и по щелочи). Влияние заместителя R на гидролиз тиоэфиров адекватно описывается уравнением Гаммета–Тафта с использованием констант σ^\ominus .

$$\lg k = (-0.062 \pm 0.016) + (0.787 \pm 0.046)\sigma^\ominus; r = 0.99; s = 0.04; n = 8.$$

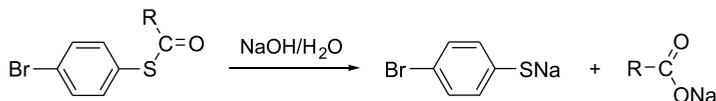
Полученные в работе [70] константы щелочного гидролиза арилтиоацетатов дают лучшую корреляцию с константами σ^- , на основании чего авторы предполагают, что гидролиз протекает по механизму, включающему процессы отщепления–присоединения ($E1cB$). Однако сравнительно низкие статистические показатели этой корреляции ($r = 0.979$, $s = 0.087$) свидетельствуют, скорее, против этого механизма, чем в его пользу.

Установлено [71], что сложные ариловые эфиры ($\text{AcOC}_6\text{H}_4\text{R}$) гидролизуются по механизму присоединения–отщепления ($B_{Ac}2$), и нет никаких оснований считать, что сернистые аналоги – арилтиоацилаты – должны гидролизываться по другому механизму. В таком случае отношение констант чувствительности ρ_S (0.787 ± 0.046) и ρ_O (0.947 ± 0.037) [71] в уравнении Гаммета–Тафта можно принять как отношение проводимостей электронного эффекта заместителей через мостики –S– и –O–. Действительно, отношение $\rho_S/\rho_O = 0.831 \pm 0.081$ согласуется с отношением проводимостей соответствующих мостиков, рассчитанных из констант спин-спинового взаимодействия в метильной группе замещенных толуолов, анизолов и тиоанизолов: $Z_S/Z_O = 0.72/0.80 = 0.90$ [76].

4.4.2. Эффект ацильной группы на щелочной гидролиз S-арилтиоацилатов

Для аргументированного выбора между двумя механизмами присоединения–отщепления ($B_{Ac}2$) [77] и отщепления–присоединения ($E1cB$) [70] щелочного гидро-

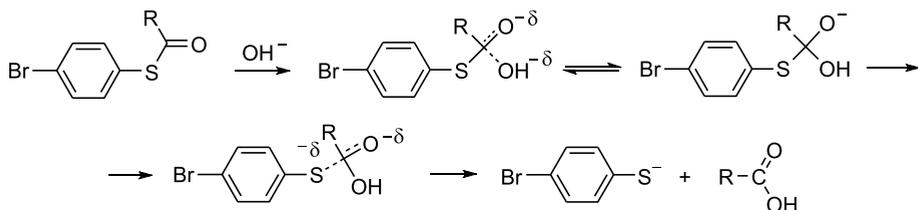
лиза S-ариловых эфиров тиокарбоновых кислот на примере S-(4-бромфенил)тиоацилатов $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{SC(O)R}$ была изучена спектрофотометрически кинетика реакции в условиях псевдопервого порядка (избыток NaOH) при 15, 25 и 55 °C [78].



Найдены следующие бимолекулярные константы скорости щелочного гидролиза k (л/(моль·с)):

R	15 °C	25 °C	55 °C
Me	0.67 ± 0.03	1.33 ± 0.02	12.08 ± 0.21
Et	0.56 ± 0.01	1.14 ± 0.03	6.39 ± 0.24
<i>n</i> -Pr	0.22 ± 0.02	0.52 ± 0.01	3.80 ± 0.17
<i>i</i> -Pr	0.21 ± 0.01	0.36 ± 0.01	2.98 ± 0.20
<i>n</i> -Bu	0.31 ± 0.02	0.47 ± 0.01	3.98 ± 0.11
<i>i</i> -Bu	0.05 ± 0.003	0.11 ± 0.002	1.10 ± 0.09

Если предположение [79, 80] о приближенном равенстве индукционных эффектов алкильных групп справедливо, а лимитирующей стадией щелочного гидролиза S-ариловых эфиров тиокарбоновых кислот является стадия нуклеофильной атаки гидроксид-аниона по углероду карбонильной группы, то константы скорости гидролиза тиоэфиров $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{SC(O)R}$ при фиксированной температуре должны быть линейно связаны со стерическими константами заместителей E_s .



Такие корреляции действительно существуют, причем коэффициент чувствительности к стерическому влиянию заместителей в пределах ошибки не зависит от температуры и совпадает со значением, полученным для эфиров RC(O)OPh [81].

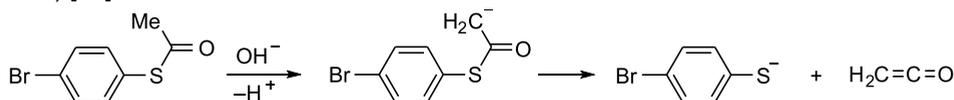
$$\lg k_{15^\circ\text{C}} = (-0.18 \pm 0.04) + (1.18 \pm 0.08)E_s; r = 0.991; s = 0.06;$$

$$\lg k_{25^\circ\text{C}} = (0.11 \pm 0.03) + (1.17 \pm 0.06)E_s; r = 0.994; s = 0.05;$$

$$\lg k_{55^\circ\text{C}} = (0.98 \pm 0.04) + (1.05 \pm 0.10)E_s; r = 0.983; s = 0.07.$$

Найденное из уравнения Аррениуса значение энергии активации не зависит от заместителя и составляет (54.9 ± 3.6) кДж/моль, что соответствует механизму $B_{Ac}2$ [77]. Гидролиз фенилацетатов в воде и водно-этанольных смесях также изоэнтальпийный процесс [82].

Альтернативный механизму $B_{Ac}2$ механизм $E1cB$ предполагает образование кетенового интермедиата, причем лимитирующей стадией является стадия образования карбаниона (отрыв протона от α -углеродного атома заместителя в ацильной части) [70].



В случае реализации этого механизма должна наблюдаться корреляция между константами гидролиза тиоэфиров $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{SC(O)R}$ и константами основно-катализируемой енолизации алкилфенилкетонов RC(O)Ph [83], лимитирующей стадией которой также считается стадия образования карбаниона [84]. Для сопоставления были использованы статистически откорректированные константы скорости щелочного гидролиза эфиров $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{SC(O)CHR}^1\text{R}^2$ и енолизации кетонов $\text{R}^1\text{R}^2\text{CHC(O)Ph}$ [85], поскольку при таком подходе формальным реакционным центром является водород α -метиновой группы. Однако такая корреляция отсутствует (55°C , $r = 0.617$, $s_0 = 0.281$) [78].

Таким образом, закономерности влияния строения ацильной части и температуры, а также строения уходящей группы [72] на скорость щелочного гидролиза арилтиоацетатов подобны закономерностям, наблюдаемым для их кислородных аналогов, полностью согласуются с механизмом $B_{Ac}2$ и не согласуются с механизмом $E1cB$.

4.4.3. Совместное влияние эффектов строения, среды и температуры на щелочной гидролиз S-арилтиоацетатов в водно-этанольных смесях

Обычно интерпретация зависимостей типа фактор–свойство существенно осложняется тем, что интенсивность, а часто и знак влияния одного из факторов, зависят от значений других факторов полилинейного уравнения. Сравнивая уравнение, полученное для исследуемого процесса, с уравнением для модельной реакции, механизм которой установлен, можно сделать выводы о характере изучаемого механизма. Такой сравнительный метод во избежание случайного совпадения закономерностей влияния факторов предполагает варьирование возможно большего их числа в как можно более широких пределах.

С целью проверки надежности сделанных выше выводов о сходстве механизмов гидролиза арилтиоацетатов $\text{AcSC}_6\text{H}_4\text{R}$ и ацетатов $\text{AcOC}_6\text{H}_4\text{R}$, помимо эффекта строения (заместитель R), были изучены эффекты состава водно-этанольной среды и температуры [86].

Как следует из раздела 4.4.2, наиболее вероятно, что эфиры $\text{AcSC}_6\text{H}_4\text{R}$ гидролизуются по механизму присоединения–отщепления $B_{Ac}2$, причем лимитирующей первой стадией является атака гидроксид-аниона по углеродному атому карбонильной группы. Некоторые авторы рассматривают также возможность иного механизма гидролиза тиоэфиров – через отщепление–присоединение ($E1cB$) [70]. Эти механизмы, а также синхронный механизм $E2$ кинетически неразличимы – реакция имеет первые порядки по реагенту и субстрату и общий второй порядок.

Измеренные спектрофотометрически в условиях псевдопервого порядка (избыток NaOH) бимолекулярные константы скорости k гидролиза тиоэфиров $\text{AcSC}_6\text{H}_4\text{R}$ и их среднеквадратичные ошибки приведены в табл. 34. Аналогичные данные для эфиров $\text{AcOC}_6\text{H}_4\text{R}$ получены в работе [82].

Скорость гидролиза тиоэфиров $\text{AcSC}_6\text{H}_4\text{R}$ зависит от всех трех факторов: строения, состава среды и температуры. Как и в случае эфиров $\text{AcOC}_6\text{H}_4\text{R}$ [83], влияние температуры и строения на изученный процесс подчиняется принципу ЛСЭ, т. е. может быть описано уравнениями Аррениуса (табл. 35):

$$\lg k = \lg A - E_a/2.3RT$$

и Гаммета–Тафта (табл. 36, рис. 4 и 5):

$$\lg k = \lg k_0 + \rho \sigma^\circ.$$

Таблица 34

**Константы скорости k щелочного гидролиза эфиров $\text{AcSC}_6\text{H}_4\text{R}$
в воде и водном этаноле [86]**

Температура, °C	Содержание EtOH в смеси, об. %	k , л/(моль·с)			
		R = 4-Me	R = H	R = 4-Br	R = 4-NO ₂
15	0	0.30 ± 0.003	0.41 ± 0.005	0.67 ± 0.030	2.20 ± 0.035
	10	0.63 ± 0.02	0.69 ± 0.03	1.30 ± 0.02	5.00 ± 0.044
	20	0.86 ± 0.01	1.11 ± 0.01	1.92 ± 0.02	8.11 ± 0.069
	30	0.88 ± 0.01	1.24 ± 0.01	2.28 ± 0.02	11.05 ± 0.16
	50	0.70 ± 0.02	1.05 ± 0.07	2.35 ± 0.01	11.61 ± 0.12
	70	0.78 ± 0.01	1.10 ± 0.03	2.90 ± 0.03	27.31 ± 0.27
	90	0.92 ± 0.01	1.23 ± 0.02	3.86 ± 0.04	40.08 ± 0.80
25	0	0.73 ± 0.01	0.92 ± 0.01	1.33 ± 0.02	4.78 ± 0.02
	50	1.36 ± 0.04	1.64 ± 0.03	3.60 ± 0.21	19.32 ± 1.13
	70	1.67 ± 0.04	2.00 ± 0.04	5.64 ± 0.08	39.89 ± 0.61
	90	1.85 ± 0.06	2.27 ± 0.08	9.27 ± 0.15	80.68 ± 2.25
55	0	5.44 ± 0.16	6.99 ± 0.11	12.08 ± 0.21	37.00 ± 1.20
	50	7.12 ± 0.13	10.79 ± 0.46	17.54 ± 1.23	107.9 ± 5.10
	70	8.14 ± 0.42	9.83 ± 0.26	31.96 ± 0.60	245.7 ± 2.60
	90	10.22 ± 0.13	13.92 ± 0.27	44.42 ± 0.89	^a

^a Не доступно измерению на использованной установке.

Таблица 35

Параметры уравнения Аррениуса [86]

R	Содержание EtOH, об. %	lg A	E_a , кДж/моль	r	s_0
4-Me	0	0.71 ± 0.30	56.35 ± 1.76	0.999	0.028
	50	8.11 ± 0.12	45.59 ± 0.67	0.999	0.011
	70	8.17 ± 0.45	45.53 ± 2.58	0.998	0.042
	90	8.52 ± 0.16	47.20 ± 0.92	0.999	0.015
H	0	9.70 ± 0.11	55.60 ± 0.65	0.999	0.010
	50	8.49 ± 0.71	44.93 ± 4.10	0.996	0.066
	70	7.84 ± 0.01	43.06 ± 0.04	0.999	0.001
	90	8.73 ± 0.20	47.96 ± 1.17	0.999	0.019
4-Br	0	10.22 ± 0.39	57.48 ± 2.24	0.999	0.036
	50	7.63 ± 0.45	40.21 ± 2.66	0.998	0.045
	70	9.01 ± 0.02	47.14 ± 0.11	0.999	0.002
	90	9.13 ± 0.76	46.93 ± 4.38	0.996	0.071
4-NO ₂	0	10.40 ± 0.01	55.49 ± 0.04	0.999	0.001
	50	9.09 ± 0.37	44.38 ± 2.18	0.998	0.035
	70	9.44 ± 0.81	44.42 ± 4.73	0.994	0.076
	90	10.70	50.18	^a	^a

^a Не определено, поскольку lg A и E_a рассчитаны по двум значениям.

Таблица 36

Параметры уравнения Гаммета–Тафта [86]

Температура, °С	Содержание EtOH, об. %	$\lg k_0$	ρ	r	s
15	0	-0.395 ± 0.006	0.827 ± 0.012	0.999	0.010
	10	-0.117 ± 0.024	0.905 ± 0.051	0.996	0.041
	20	0.051 ± 0.009	0.950 ± 0.020	0.999	0.015
	30	0.090 ± 0.004	1.062 ± 0.007	0.999	0.005
	50	0.024 ± 0.019	1.178 ± 0.041	0.998	0.033
	70	0.071 ± 0.018	1.519 ± 0.037	0.999	0.030
	90	0.147 ± 0.029	1.626 ± 0.062	0.998	0.049
25	0	-0.045 ± 0.018	0.794 ± 0.039	0.998	0.031
	50	0.256 ± 0.023	1.145 ± 0.049	0.998	0.039
	70	0.369 ± 0.035	1.377 ± 0.075	0.997	0.060
	90	0.457 ± 0.058	1.641 ± 0.122	0.995	0.097
55	0	0.853 ± 0.010	0.807 ± 0.020	0.999	0.016
	50	1.003 ± 0.027	1.133 ± 0.057	0.998	0.045
	70	1.073 ± 0.043	1.479 ± 0.092	0.996	0.073
	90	1.200 ± 0.041	1.649 ± 0.244	0.989	0.070

Как видно из данных табл. 36, константа чувствительности ρ к влиянию заместителя довольно сильно зависит от состава среды и в пределах ошибок эксперимента не зависит от температуры. Такая же закономерность наблюдалась для эфиров $\text{AcOC}_6\text{H}_4\text{R}$ [83]. Однако значения ρ для арилтиоацетатов несколько меньше соответствующих величин для эфиров $\text{AcOC}_6\text{H}_4\text{R}$, что можно связать с меньшей

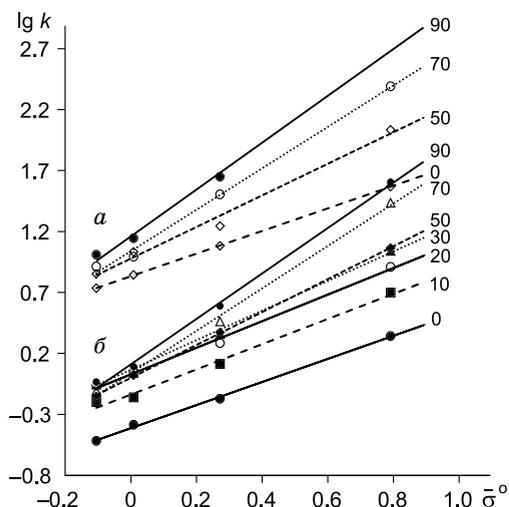


Рис. 4. Зависимости $\lg k$ щелочного гидролиза $\text{AcSC}_6\text{H}_4\text{R}$ от константы σ° заместителя R при 55 (а) и 15 °С (б).

Цифры соответствуют содержанию этанола, об. %.

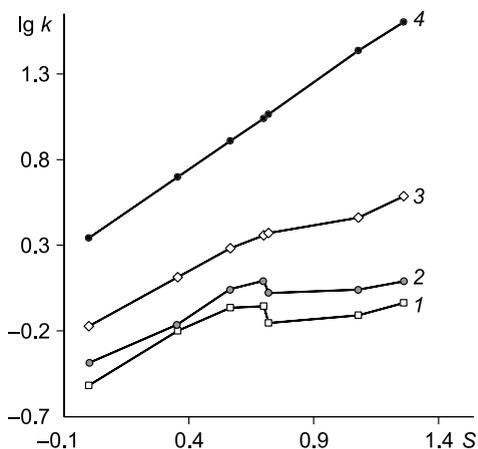


Рис. 5. Зависимости $\lg k$ щелочного гидролиза $\text{AcSC}_6\text{H}_4\text{R}$ от параметра фактора среды S для $R = 4\text{-Me}$ (1), H (2), 4-Br (3) и 4-NO_2 (4) при 15 °С.

проводимостью электронного эффекта заместителя через атом серы по сравнению с атомом кислорода [72]. Из графиков (см. рис. 4) видно, что прямые для растворов, содержащих 50, 70 и 90 об. % EtOH, стремятся к пересечению в одной точке. Такая ситуация типична для случая неаддитивного влияния двух факторов, в данном случае строения $\text{AcSC}_6\text{H}_4\text{R}$ и состава среды, и описывается единым полилинейным уравнением [19]. Прямые для воды, 10, 20 и 30%-го этанола явно не пересекаются в указанной выше точке и, следовательно, составляют другую совокупность прямых.

Влияние фактора среды изучено наиболее подробно для температуры 15 °С. Количественная мера этого фактора (S) введена операционно [87, 88] аналогично параметру Грюнвальда–Уинштейна [19] как разность между логарифмами констант скорости в водно-спиртовом растворе и в воде:

$$S = \lg k (R = 4\text{-NO}_2, j\text{-я среда, } 15^\circ\text{C}) - \lg k (R = 4\text{-NO}_2, \text{H}_2\text{O, } 15^\circ\text{C}).$$

В случае применимости принципа ЛСЭ к эффектам среды на скорость щелочного гидролиза тиоэфиров $\text{AcSC}_6\text{H}_4\text{Br}$ при фиксированных заместителе и температуре должно соблюдаться уравнение

$$\lg k = a_0 + a_1 S.$$

На графиках (см. рис. 5), отвечающих этому уравнению, наблюдаются две области (0–20 и 50–90 об. % EtOH) линейных зависимостей и область перегиба (30–50 об. % EtOH). При температурах 25 и 55 °С картина аналогична наблюдаемой при 15 °С. Таким образом, для всей области изменения состава водно-органического растворителя в случае тиоэфиров $\text{AcSC}_6\text{H}_4\text{Br}$, в отличие от эфиров $\text{AcOC}_6\text{H}_4\text{Br}$ [83], принцип ЛСЭ к влиянию среды не применим.

Энергия активации (см. табл. 35) щелочного расщепления тиоэфиров $\text{AcSC}_6\text{H}_4\text{R}$ в 50–90%-м этаноле постоянна и равна (45.80 ± 2.57) кДж/моль, что совпадает с величиной E_a для эфиров $\text{AcOC}_6\text{H}_4\text{R}$ [83] и хорошо согласуется с механизмом $B_{\text{Ac}}2$ [77]. Значения E_a для всех изученных тиоэфиров $\text{AcSC}_6\text{H}_4\text{R}$ ($R = 4\text{-Me, H, 4-Br, 4-NO}_2$) в воде также не зависят от строения эфира, хотя и несколько больше (56.24 ± 0.92) кДж/моль. Это подтверждает заключение, что значения $\lg k$ для тиоэфиров в воде не составляют единой совокупности со значениями, полученными для смесей, содержащих более 50 % этанола.

Таким образом, экспериментальные данные (см. табл. 34) позволяют рассчитать зависимости $\lg k$ от фактора среды S только в растворах 50–90%-го этанола.

Влияние всех трех факторов на реакционную способность арилтиоацилатов в реакции их щелочного гидролиза в водно-этанольных смесях теоретически можно описать единым полилинейным уравнением вида:

$$\lg k = b_0 + b_1 \bar{\sigma}^\circ + b_2 S + b_3 \tau + b_4 \bar{\sigma}^\circ S + b_5 \bar{\sigma}^\circ \tau + b_6 S \tau + b_7 \bar{\sigma}^\circ S \tau,$$

где $\bar{\sigma}^\circ$, S , τ – меры влияния заместителя R , состава среды и температуры соответственно; τ – центрированная шкала температуры, введена во избежание закоррелированности столбцов матрицы исходных данных, $\tau = 10^3(1/T - 1/T_0)$, $T_0 = 298$ К.

Все возможные уравнения, учитывающие совместное влияние двух факторов, являются частными случаями вышеприведенного полилинейного уравнения. О хорошем описании полученных экспериментальных данных этим уравнением свидетельствуют его статистические показатели, а также совпадение коэффициентов b_0 – b_3 с их ожидаемыми значениями (табл. 37, регрессия 1). Коэффициенты, отвечающие за неаддитивное действие факторов строения и температуры (b_5), среды и

Таблица 37

**Коэффициенты и статистические параметры полилинейного уравнения
для щелочного гидролиза арилтиоацилатов $\text{AcSC}_6\text{H}_4\text{R}$ ($\text{R} = 4\text{-Me, H, 4-Br, 4-NO}_2$)
в водном этаноле^a [86]**

Коэффициенты и статистические параметры	Стандартная среда – 50%-й EtOH			Стандартная среда – вода		
	Регрессия 1а	Регрессия 1б	Ожидаемые значения	Регрессия 2а	Регрессия 2б	Ожидаемые значения
b_0	0.277 ± 0.018	0.273 ± 0.017	0.214^b	-0.027 ± 0.019	-0.006 ± 0.022	-0.036^b
b_1	1.176 ± 0.037	1.173 ± 0.035	1.145^a	0.794 ± 0.041	0.785 ± 0.047	0.794^a
b_2	0.265 ± 0.044	0.279 ± 0.041		0.402 ± 0.024	0.377 ± 0.028	
b_3	-2.319 ± 0.093	-2.380 ± 0.051	-2.451^r	-2.840 ± 0.101	-2.585 ± 0.068	-2.904^r
b_4	0.785 ± 0.097	0.773 ± 0.093		0.656 ± 0.054	0.684 ± 0.063	
b_5	0.114 ± 0.201			0.016 ± 0.219		
b_6	-0.220 ± 0.230			0.378 ± 0.128		
b_7	-0.462 ± 0.637			0.168 ± 0.356		
n	35	35		34^d	35	
R	0.998	0.997		0.997	0.995	
s_0	0.053	0.052		0.058	0.070	

^a Параметр среды вычислен из значений $\lg k$ для тиоэфира $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SAc}$ при 25°C : $S = \lg k$ (j -я среда) – $\lg k$ (стандартная среда); ^b $\lg k$ для $\text{R} = \text{H}$ в стандартной среде при 25°C ; ^a ρ в стандартной среде при 25°C ; ^r $E_a/2.3 R$ для AcSPH в стандартной среде; ^d исключено значение $\lg k$ для $\text{R} = 4\text{-Br}$ при 15°C в 50%-м этаноле.

температуры (b_6), а также всех трех факторов (b_7), оказались статистически незначимыми (регрессия 1а), и их исключение не привело к ухудшению качества описания (регрессия 1б).

Таким образом, регрессионная модель, адекватно описывающая влияние строения субстрата, состава водно-этанольной смеси и температуры на щелочной гидролиз арилтиоацилатов, имеет точно такой же вид, как и модель, описывающая влияние тех же факторов на щелочное расщепление эфиров $\text{AcOC}_6\text{H}_4\text{R}$ [82]. Следует отметить, однако, что в случае последних регрессионная модель охватывает интервал изменения этанольных сред от 0 до 90 %.

Использование для построения полилинейной модели значений $\lg k$ для тиоэфиров, измеренных в воде, 50 и 90%-м этаноле (см. табл. 37), приводит к появлению значимого вклада факторов среды и температуры (S_T) (регрессия 2а), исключение которого не приводит к сильному ухудшению описания (регрессия 2б). Аналогичная картина (заметное отклонение значений, измеренных в воде, от зависимостей, наблюдаемых для 50–90%-го этанола) отмечена для щелочного гидролиза $\text{AcOC}_6\text{H}_4\text{R}$ [82]. Так, значение энергии активации E_a для гидролиза эфиров $\text{AcOC}_6\text{H}_4\text{R}$ в 50 и 90%-м этаноле практически постоянно и равно (42.26 ± 3.91) кДж/моль; значения E_a , измеренные в случае гидролиза в воде, составляют (47.49 ± 0.85) кДж/моль [для тиоэфиров (45.80 ± 2.57) и (56.24 ± 0.92) кДж/моль соответственно]. По-видимому, отклонение значений для воды от общей совокупности данных в случае арилацетатов выражено значительно слабее, чем в случае арилтиоацетатов, и поэтому для первых статистически незначимо.

4.4.4. Щелочной гидролиз арилтиоацилатов в водно-органических растворителях

Отмеченные в разделе 4.4.3 нарушения принципа ЛСЭ для щелочного гидролиза арилтиоацилатов в воде и 50–90 %-м этаноле (отсутствие единой линейной корреляции) могут быть вызваны процессом переэтерификации [89, 90]. Наблюдаемая константа скорости в этом случае является суммарной для двух параллельных процессов.

Чтобы исключить из рассмотрения переэтерификацию, а также для лучшего понимания эффекта среды изучено совместное влияние замещения и состава среды для смесей воды с диоксаном и ацетонитрилом на щелочной гидролиз арилтиоацилатов [91]. Измеренные спектрофотометрически в условиях псевдопервого порядка (избыток NaOH) при 25 °С бимолекулярные константы скорости k для $\text{AcSC}_6\text{H}_4\text{R}$ приведены в табл. 38.

Таблица 38

**Константы скорости k [л/(моль · с)] щелочного гидролиза $\text{AcSC}_6\text{H}_4\text{R}$
в воде и ее смесях с диоксаном и ацетонитрилом при 25 °С**

Содержание органического растворителя, об. %	R = 4-Me	R = H	R = 4-Br	R = 4-NO ₂
0	0.726 ± 0.008	0.921 ± 0.010	1.332 ± 0.023	4.779 ± 0.024
Вода–диоксан				
20	0.548 ± 0.010	0.738 ± 0.012	1.267 ± 0.036	5.901 ± 0.050
50	0.369 ± 0.003	0.529 ± 0.007	1.466 ± 0.017	10.14 ± 0.09
70	0.363 ± 0.006	0.558 ± 0.008	1.948 ± 0.026	15.34 ± 0.24
Вода–ацетонитрил				
30	0.300 ± 0.005	0.382 ± 0.013	0.807 ± 0.022	4.309 ± 0.048
50	0.174 ± 0.005	0.256 ± 0.006	0.568 ± 0.010	2.807 ± 0.053
60	0.153 ± 0.012	0.195 ± 0.003	0.511 ± 0.023	3.053 ± 0.081
70	0.096 ± 0.007	0.212 ± 0.024	0.549 ± 0.012	3.853 ± 0.095
80	0.300 ± 0.027	0.317 ± 0.010	1.053 ± 0.030	7.321 ± 0.166

Таблица 39

**Корреляционные параметры уравнения Гаммета–Тафта
для щелочного гидролиза $\text{AcSC}_6\text{H}_4\text{R}$ (R = H, 4-Me, 4-Br, 4-NO₂)
в воде и ее смесях с диоксаном и ацетонитрилом при 25 °С**

Содержание органического растворителя, об. %	lg k_0	ρ	r	s_0
0	-0.045 ± 0.018	0.794 ± 0.038	0.998	0.030
Вода–диоксан				
20	-0.135 ± 0.012	1.002 ± 0.024	0.999	0.019
50	-0.243 ± 0.024	1.408 ± 0.050	0.999	0.040
70	-0.208 ± 0.042	1.587 ± 0.090	0.997	0.071
Вода–ацетонитрил				
30	-0.390 ± 0.016	1.140 ± 0.033	0.999	0.026
50	-0.584 ± 0.017	1.167 ± 0.036	0.999	0.028
60	-0.660 ± 0.027	1.286 ± 0.057	0.998	0.046
70	-0.723 ± 0.054	1.502 ± 0.115	0.994	0.091
80	-0.392 ± 0.056	1.409 ± 0.119	0.993	0.094

Отмечается немонотонная зависимость значений k от состава среды, особенно отчетливо проявляющаяся в водном ацетонитриле. Подобный вид зависимости наблюдался и для арилатов [71, 92–94], причем экстремальные значения констант в том и другом случае соответствуют примерно одному и тому же содержанию ацетонитрила в смеси. Такой U-образный вид зависимости константы скорости k от состава среды отмечался и ранее [93, 94]. Тем не менее во всех средах влияние заместителя R на кинетику гидролиза арилтиоацилатов, как и их кислородных аналогов [92–94], описывается уравнением Гаммета–Тафта (табл. 39, рис. 6).

$$\lg k = \lg k_0 + \rho \bar{\sigma}^{\circ}$$

Коэффициент чувствительности ρ для обеих серий эфиров возрастает с увеличением содержания органического компонента в смеси. В случае водного диоксана этот рост наблюдается для всего изученного интервала соотношений компонентов, за исключением гидролиза эфиров арилатов в 85%-м диоксане.

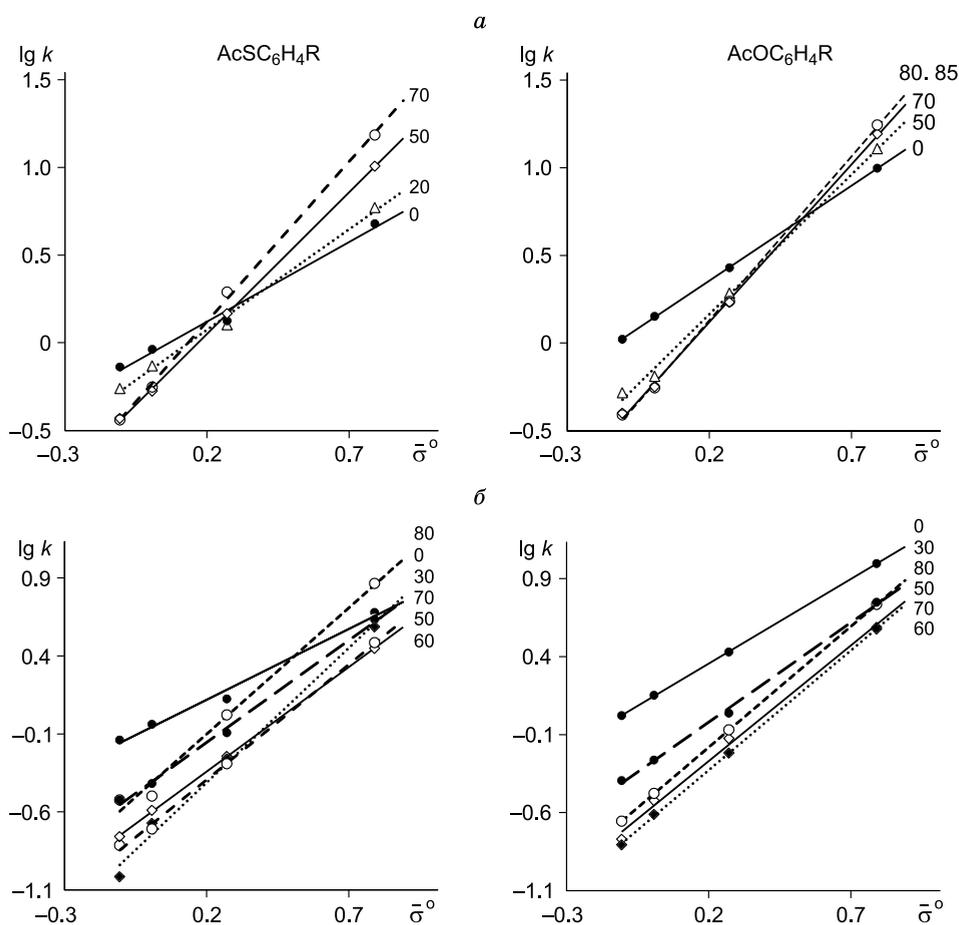


Рис. 6. Корреляция $\lg k$ щелочного гидролиза тиоэфиров AcSC₆H₄R и эфиров AcOC₆H₄R (R = H, 4-Ме, 4-Br, 4-NO₂) от $\bar{\sigma}^{\circ}$ -заместителя R в уходящей группе при 25 °С в смесях воды с диоксаном (а) и ацетонитрилом (б). Нумерация прямых соответствует содержанию органического компонента (в об.%).

В водно-ацетонитрильных смесях величина ρ растет с повышением содержания ацетонитрила в смесях только до 60%-го содержания ацетонитрила. Дальнейшее повышение концентрации органического компонента сопровождается общим ростом реакционной способности всех соединений. Величина ρ остается в пределах ошибок эксперимента постоянной как в случае арилтиоацилатов, так и для их кислородных аналогов [92].

Влияние состава среды на щелочной гидролиз изученных эфиров более сложное: принцип ЛСЭ в этом случае неприменим во всем интервале изменения содержания органического компонента (рис. 7). Отклонение от линейности в случае арилацилатов $\text{AcOC}_6\text{H}_4\text{R}$ наблюдается для 80–85%-го диоксана. Для тиоэфиров несоблюдение принципа ЛСЭ начинается уже со смесей, содержащих 70 % диоксана, и отклонение от линейности значительно больше. Для водного ацетонитрила влияние состава среды изучено более подробно, и в обеих сериях эфиров существуют две области, в каждой из которых принцип ЛСЭ соблюдается: область 0–60 % ацетонитрила, где чувствительность к влиянию состава среды зависит от типа заместителя R, и область 60–80 % ацетонитрила, где такой зависимости нет. Несоблюдение принципа ЛСЭ во всем интервале изменения состава среды выражается в том, что прямые в координатах $\lg k - \bar{\sigma}^\circ$ (см. рис. 5), соответствующие двум областям, образуют два семейства: пучок пересекающихся за пределами экспериментальной области прямых (0–60 %) и ряд параллельных прямых (60–80 %). У арилтиоацилатов этот эффект выражен гораздо сильнее, чем у их кислородных аналогов.

Совместное влияние двух факторов (заместителя и среды) можно описать, в пределах приложимости принципа ЛСЭ, полилинейными уравнениями вида:

$$\lg k = a_0 + a_1\bar{\sigma}^\circ + a_2S + a_3\bar{\sigma}^\circ S,$$

где S – параметр среды, введенный операционно [87, 88] из разности величин $\lg k$ гидролиза соответствующего незамещенного эфира в j -й и стандартной средах. Ре-

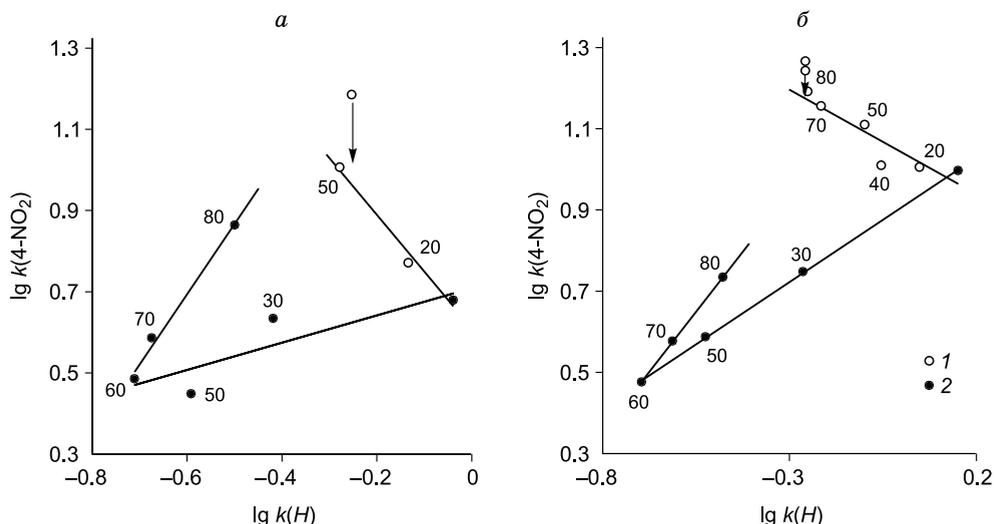


Рис. 7. Несоблюдение принципа ЛСЭ во всей области влияния фактора среды на гидролиз тиоэфиров $\text{AcSC}_6\text{H}_4\text{R}$ (а) и эфиров $\text{AcOC}_6\text{H}_4\text{R}$ (б) в смесях воды с диоксаном (1) и ацетонитрилом (2). Нумерация точек соответствует содержанию органического компонента (в об. %).

Таблица 40

Коэффициенты и статистические параметры полилинейного уравнения

Среда	a_0	a_1	a_2	a_3	n	R	s_0
$\text{AcSC}_6\text{H}_4\text{R}$ (R=H, 4-Me, 4-Br, 4-NO ₂)							
0–50 % диоксана ^а	-0.049 ± 0.016	0.780 ± 0.034	0.814 ± 0.105	-2.568 ± 0.224	12	0.998	0.030
0–60 % ацетонитрила ^а	-0.045 ± 0.021	0.819 ± 0.044	0.889 ± 0.041	-0.659 ± 0.088	16	0.998	0.037
60–80 % ацетонитрила ^б	-0.713 ± 0.040	1.380 ± 0.085	1.469 ± 0.324	0.228 ± 0.688	12	0.992	0.087
60–80 % ацетонитрила ^б	-0.717 ± 0.035	1.399 ± 0.060	1.527 ± 0.259		12	0.992	0.083
$\text{AcOC}_6\text{H}_4\text{R}$							
0–70 % диоксана ^{а,б}	0.153 ± 0.015	0.949 ± 0.032	0.914 ± 0.056	-1.555 ± 0.119	12	0.999	0.027
0–60 % ацетонитрила ^а	0.171 ± 0.019	0.939 ± 0.039	1.076 ± 0.033	-0.478 ± 0.069	15 ^г	0.999	0.034
60–80 % ацетонитрила ^б	-0.693 ± 0.021	1.322 ± 0.045	1.314 ± 0.194	0.164 ± 0.411	12	0.998	0.044
60–80 % ацетонитрила ^б	-0.696 ± 0.018	1.335 ± 0.030	1.355 ± 0.155		12	0.998	0.041

^а Стандартная среда – вода; ^б стандартная среда – 60%-й ацетонитрил; ^в регрессия из работы [71]; ^г исключено значение k для R = 4-Br в 50%-м ацетонитриле.

результаты статистического анализа экспериментальных данных, согласно уравнению, учитывающему влияние заместителя и среды (табл. 40), показывают, что уравнение адекватно их описывает. Уравнения, соответствующие гидролизу арилтиоацилатов и их кислородных аналогов в водном диоксане, имеют одинаковый вид, и даже изопараметрическое значение константы заместителя $\bar{\sigma}^0$ [19] для обоих типов эфиров приблизительно одинаково (см. рис. 6, а). Для водного ацетонитрила закономерности совместного влияния двух факторов на гидролиз соединений двух серий также близки, хотя уравнения для двух указанных областей существенно отличаются в случае как арилтиоацилатов, так и арилацилатов: уравнения для области 0–60 % имеют значимый неаддитивный вклад $a_3 \bar{\sigma}^0 S$, который определяет зависимость ρ в уравнении Гаммета–Тафта от состава среды, а также чувствительность к влиянию среды от характера заместителя R. В уравнениях, соответствующих содержанию ацетонитрила 60–80 %, этот вклад оказался незначимым, и его исключение не ухудшило качества описания.

Таким образом, еще раз подтверждается аналогия во влиянии эффектов строения и среды на скорость щелочного гидролиза арилтиоацилатов и их кислородных аналогов. Это может быть объяснено сходством механизмов обеих реакций.

Излом на зависимостях ЛСЭ применительно к фактору среды, по-видимому, не связан с изменением механизма реакции. В противном случае следовало бы предполагать смену механизма реакции для обеих серий изученных соединений, что не соответствует представлениям о реакциях нуклеофильного замещения с участием сложных эфиров [77, 95–97]. Возникновение такой немоной зависимости констант скорости от состава среды имеет чисто сольватационную природу. Неаддитивное влияние факторов строения и среды на величину k обусловлено различной степенью влияния заместителя R на свободные энергии сольватации исходного и

переходного состояний реакции. С ростом содержания органического компонента в смеси эффект заместителя R на сольватацию переходного состояния становится сравнимым с его влиянием на сольватацию исходного состояния молекулы эфира и начиная с некоторого момента оба эффекта становятся практически одинаковыми. Это приводит к компенсации соответствующих вкладов в суммарном изменении свободной энергии.

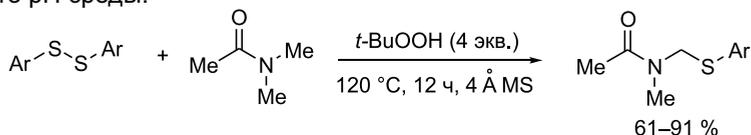
4.5. Другие реакции с участием ароматических тиолов и их производных

За последние годы интерес к реакционной способности ароматических тиолов и их производных не ослабевает. Продолжают исследоваться три основных типа реакций – свободнорадикальные, ионные и катализируемые соединениями переходных металлов. При этом все большее внимание уделяется механизму изучаемых превращений. Ниже рассматриваются типичные публикации последних лет, отражающие основные тенденции исследований в этой области.

4.5.1. Свободнорадикальные реакции

4.5.1.1. Реакции окисления

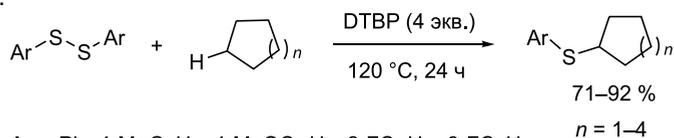
Одним из актуальных направлений в сероорганической химии является прямое окислительное тиолирование связи $C_{sp^3}-H$. Первый пример прямого окислительного тиолирования активированных алканов по связи $C_{sp^3}-H$, сопряженной с амидогруппой, опубликован в 2011 г. [98]. Под действием диарилдисульфидов диметилацетамид в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (120 °С, молекулярные сита 4 Å) образует N-метил-N-(арилтиометил)ацетамиды с выходом 61–91 %. По мнению авторов, молекулярные сита 4 Å (MS) выполняют роль слабого основания, поддерживающего pH среды.



Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-FC₆H₄, 3-FC₆H₄, 2-MeCO₂C₆H₄, 2-Me-3-Furyl

Реакция имеет общий характер и применима для диарилдисульфидов, содержащих в ароматическом кольце заместители различной природы. Алифатические дисульфиды образуют продукты с умеренным выходом (до 50 %).

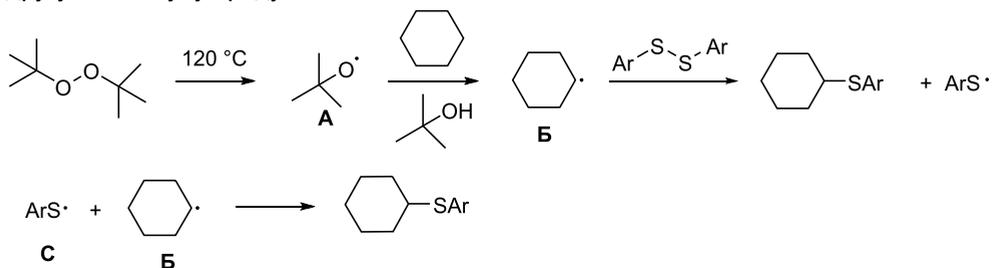
Следом появилась серия работ по синтезу алкиларилсульфидов прямым окислительным тиолированием неактивированных алканов в присутствии различных окислителей. Так, циклоалканы C_nH_{2n} (n = 5–8) взаимодействуют с *орто*-, *мета*- и *пара*-замещенными диарилдисульфидами в присутствии 4 эквивалентов ди-*трет*-бутилпероксида (DTBP, 120 °С, 24 ч), образуя циклоалкиларилсульфиды с выходом 71–92 % [99].



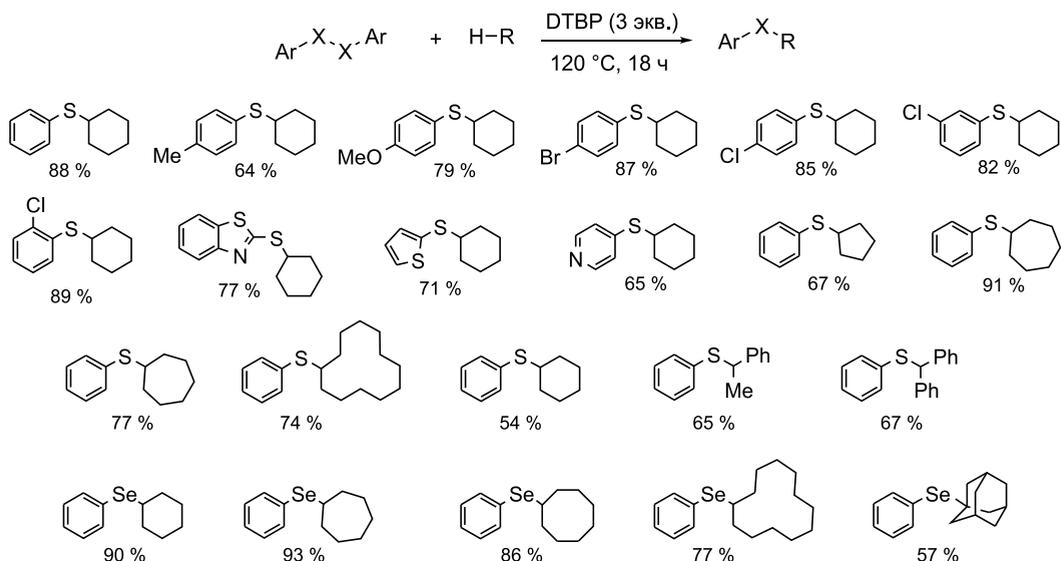
Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 2-FC₆H₄, 3-FC₆H₄, 4-FC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-NO₂C₆H₄, 2-Пу, 2-тиенил, 2-бензотиазолил, 1-(5-фенил)тетразолил

В реакцию успешно вовлечены гетарилдисульфиды, в то время как с дибензилдисульфидом целевой продукт зафиксирован лишь в следовых количествах.

Предполагаемый механизм этой реакции включает термический гомолиз Bu^tOOBu^t с образованием *трет*-бутоксирадикального интермедиата **A**, который атакует циклоалкан по связи C–H, образуя C-центрированный радикал **B**. Последний взаимодействует с молекулой дисульфида, образуя целевой продукт и тиильный радикал **C**, который при взаимодействии с циклоалкильным радикалом **B** дает другую молекулу продукта.



Подобная методология позволяет получать алкиларилсульфиды и -селениды прямой функционализацией связи $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{--H}$ в алканах без участия металлов. Под действием трех эквивалентов DTBP в качестве окислителя реакция ароматических дисульфидов и диселенидов с алканами (такими как циклопентан, циклогексан, циклогептан, циклооктан, циклододекан и адамантан) приводит к сульфидам и селенидам с выходом до 93 % [100].

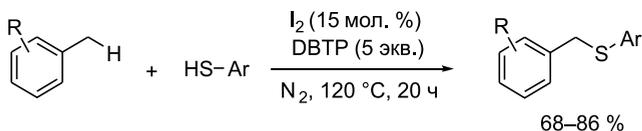


В оптимальных условиях (аргон, 120 °С, 18 ч) открытоцепные алканы также вступают в реакцию прямого окислительного тиолирования, причем порядок активности и региоселективности убывает в ряду: $\text{R}_3\text{C-H} > \text{R}_2\text{C-H} > \text{RH}_2\text{C-H}$, что согласуется со стабильностью образующихся радикальных интермедиатов [100].

В реакцию был вовлечен также широкий ряд диарил(гетарил)дисульфидов. Природа и положение заместителей в бензольном кольце диарилдисульфидов не

оказывают существенного влияния на выход целевых продуктов. Другие окислители ($[\text{PhC}(\text{Me})_2\text{O}]_2$, $t\text{-BuOOH}$, $[\text{BzO}]_2$) оказались в этой реакции менее эффективными или вообще неактивными (1,4-бензохинон, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 , O_2).

Описано катализируемое элементарным иодом окислительное кросс-сочетание алканов с ароматическими тиолами в присутствии пероксида DTBP [101].



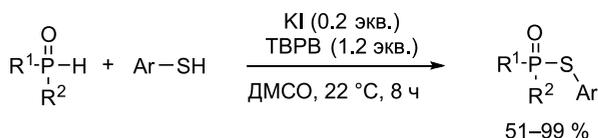
R = 4-Me, 4-Cl, 2-Br, 4-Br, 3,5-Me₂

Ar = 4-MeC₆H₄, 4-FC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-NO₂C₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 4-AcNHC₆H₄, 2-тиенил

Реакция протекает при нагревании реагентов (120 °С, 20 ч) в избытке алкана. Наряду с замещенными толуолами в нее вступают циклоалканы, ацетон и ацетил-ацетон. Авторы предполагают, что реакция начинается с окисления тиолов до дисульфидов, а лимитирующей стадией является разрыв связи C_{sp³}-H. С использованием новой методологии образования связи C_{sp³}-S можно получать алкиларил-сουλфиды с выходом до 90 % непосредственно из алканов без предварительной функционализации и в отсутствие металлокомплексных катализаторов.

Разработаны практически важные методы образования связи S-P на основе окислительного кросс-сочетания ароматических тиолов и дисульфидов с P(O)H-соединениями (H-фосфиноксидами, H-фосфинатами и H-фосфонатами) под действием органических пероксидов – *трет*-бутилпероксибензоата или ди-*трет*-бутилпероксида [102, 103].

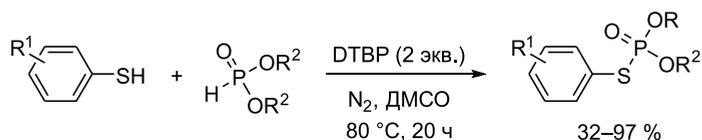
Замещенные тиофенолы в присутствии 1.2 эквивалентов *трет*-бутилпероксибензоата (ТБПВ) и каталитических количеств KI легко взаимодействуют со вторичными фосфиноксидами и H-фосфинатами (ДМСО, комнатная температура, 8 ч), образуя арилтиофосфинаты и тиофосфонаты с выходом 51–99 % [102].



R¹ = R² = Ph, 2-MeC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 2-naphthyl; R¹ = Ph, R² = PhCH₂, 2-naphthyl, 4-ClC₆H₄, OEt
 Ar = Ph, 3-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 3-MeOC₆H₄, 2-MeOC₆H₄, 2-ClC₆H₄, 4-ClC₆H₄,
 3-BrC₆H₄, 4-AcNHC₆H₄

Реакция одинаково легко проходит с *орто*-, *мета*- и *пара*-метокси-, фтор-, хлор-, бром- и амидотиофенолами. Исключение составляют трифторметил- и нитропроизводные тиофенолы, не активные в данной реакции вследствие высокой энергии диссоциации связи S-H [104]. Реакция проходит через образование тиильного и фосфорцентрированного радикалов, поэтому выбор окислителя $[\text{PhC}(\text{O})\text{OObu}^t]$ и катализатора (KI) определяет эффективность протекания процесса.

Функционализированные арилтиофосфаты – перспективные биологически активные соединения – получены реакцией тиофенолов с H-фосфонатами в присутствии окислителя в инертной атмосфере (ДМСО, 80 °С, 20 ч) [103]. Реакция протекает при использовании двукратного избытка H-фосфоната и окислителя, лучшим из которых оказался ди-*трет*-бутилпероксид DTBP.

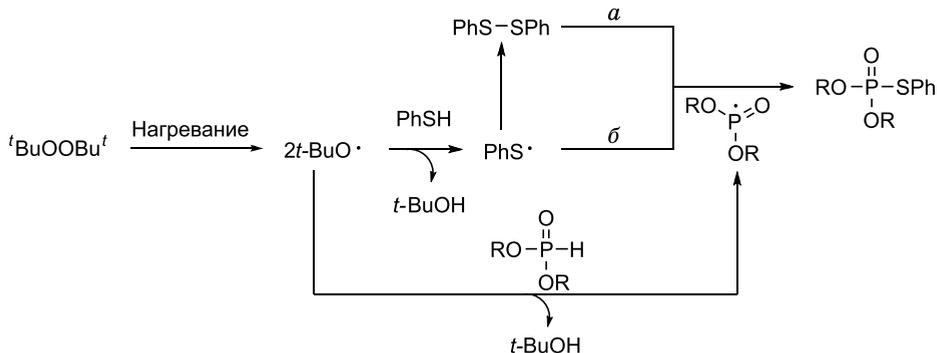


$\text{R}^1 = \text{H}, 3\text{-Me}, 2,6\text{-Me}_2, 2\text{-MeO}, 3\text{-MeO}, 4\text{-MeO}, 4\text{-Et}, 2\text{-NH}_2, 3\text{-NH}_2, 3\text{-OH}, 3\text{-F}, 4\text{-F},$
 $2\text{-Cl}, 3\text{-Cl}, 4\text{-Cl}, 3,4\text{-Cl}_2, 3\text{-Br}, 4\text{-Br};$

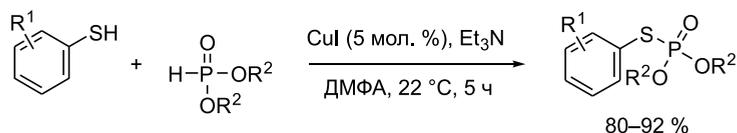
$\text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Pr}, i\text{-Pr}, n\text{-Bu}, i\text{-Bu}, s\text{-Bu}, n\text{-Am}, n\text{-C}_6\text{H}_{13}, n\text{-C}_8\text{H}_{17}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

На примере диэтилфосфита показано, что в аналогичных условиях диарилдисульфиды взаимодействуют с *H*-фосфонатами, образуя тиофосфаты с выходом 61–92 %. Влияние заместителей в *пара*- и *мета*-положениях тиофенолов (за исключением сильной электроноакцепторной нитрогруппы) на выход арилтиофосфатов незначительно, в то время как заместители в *орто*-положении стерически экранируют тиольную группу, замедляя реакцию.

Специальные исследования показали, что реакция протекает в темноте с такой же эффективностью, как на свету, но существенно замедляется (в случае арилтиолов) или вообще не реализуется (в случае диарилдисульфидов) в присутствии ингибиторов радикальных процессов (ТЕМПО). На основании этих фактов был предложен механизм, который включает гомолиз DTBP. Бутоксилильные радикалы далее реагируют с тиофенолом и фосфитом, образуя тиильный **A** и фосфорильный **B** радикалы. Радикалы **A** быстро рекомбинируют с образованием дисульфида, который реагирует с радикалом **B** через замещение (путь *a*), либо непосредственно присоединяются к радикалу **B** (путь *b*) с образованием тиофосфатов [103].



Катализируемое CuI окислительное сочетание тиофенолов с *H*-фосфонатами протекает в ДМФА при комнатной температуре в аэробных условиях и приводит к тиофосфатам с выходом до 92 % [105].

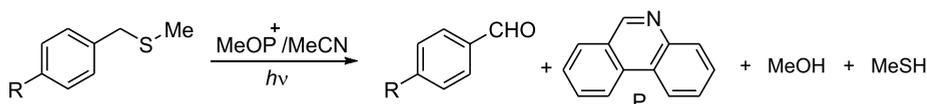


$\text{R}^1 = \text{H}, 2\text{-Me}, 4\text{-Me}, 4\text{-F}, 4\text{-Br}, 4\text{-NH}_2; \text{R}^2 = \text{Et}, i\text{-Pr}$

Описано получение арилтиофосфонатов (выход до 91 %) окислительным сочетанием арилтиолов с *H*-фосфиноксидами и *H*-фосфонатами под действием кислорода воздуха [106]. Реакция протекает при активации видимым светом (10W blue

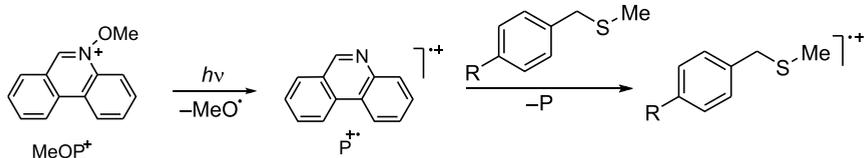
LEDs) в присутствии 5 мол. % органического красителя бенгальского розового как фотокатализатора (ДМФА, комнатная температура, 12 ч).

Изучено фотоиндуцируемое окисление 4-метоксибензилметилсульфида, бензилметилсульфида и 4-цианбензилметилсульфида в присутствии *N*-метоксифенантридиниум гексафторфосфата ($\text{MeOP}^+\text{PF}_6^-$) в ацетонитриле в атмосфере азота [107]. В условиях стационарного фотолиза образуются исключительно соответствующие альдегиды.



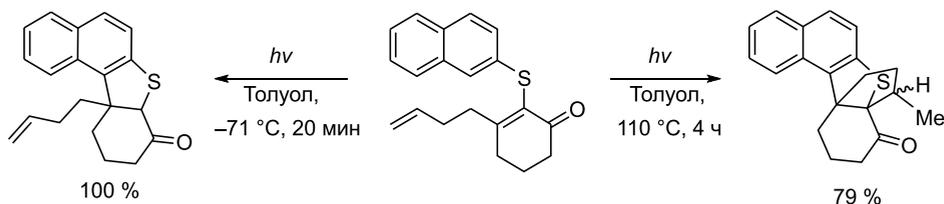
R = H, MeO, CF_3

Показано, что фотоокисление сульфидов протекает как одноэлектронный перенос. Из измерений лазерного флеш-фотолиза следует, что в реакции образуются катион-радикалы сульфидов, которые детектируются в их димерной форме.

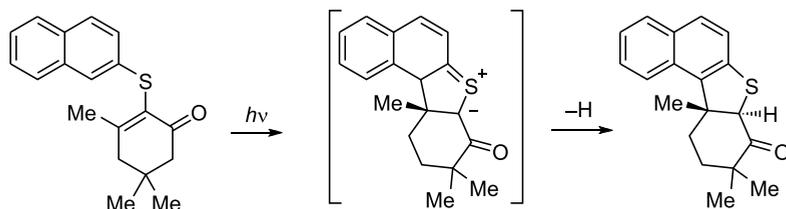


4.5.1.2. Фотоперегруппировки и реакции присоединения

При исследовании фотолиза арилвинилсульфидов (ртутная лампа, 450 Вт) обнаружена температурная зависимость реакций 6π-электронной фотоиндуцируемой циклизации и внутримолекулярного присоединения [108].

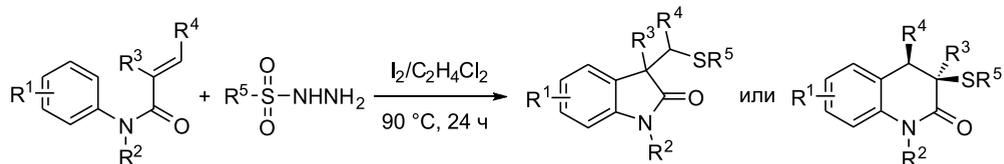


В ходе дальнейшего изучения фотохимии арилвиниловых сульфидов и арилвиниловых эфиров получены доказательства образования тиокарбонильных и карбонильных илидов [109].

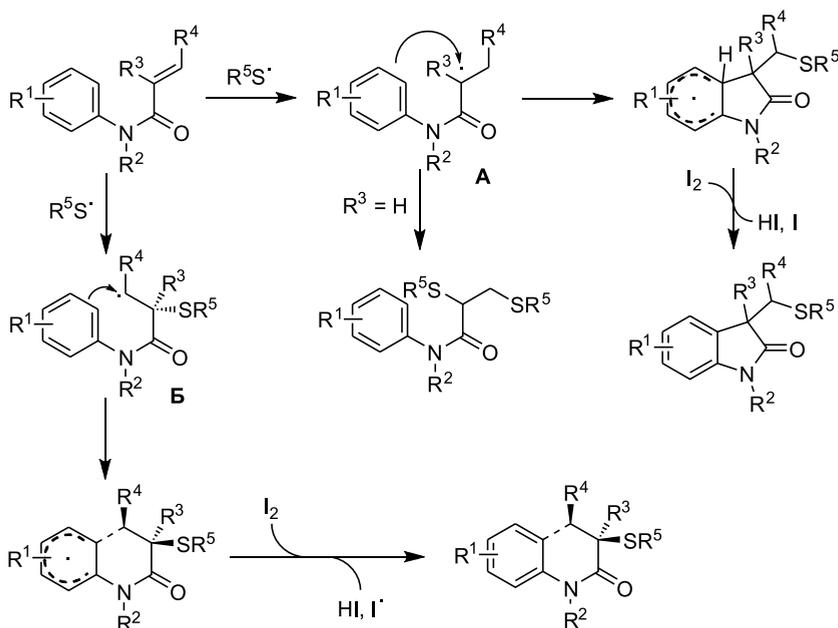


Эти интермедиаты образуются из указанных соединений при их лазерном облучении с длиной волны 308 нм. В бензоле илиды обладают долгоживущими полосами поглощения в интервале 600–800 нм и второй, более слабой полосой при 460 нм. В метаноле, который, как известно, гасит цвиттер-ионные частицы, время жизни интермедиатов значительно сокращается.

Изучена тандемная радикальная циклизация/сульфенилирование N-арилакриламида под действием сульфенилгидразидов в присутствии иода, приводящая к селективному образованию 3-(сульфенилметил)оксиндолы и 3-сульфенил-3,4-дигидрохиолин-2(1*H*)-онов [110].



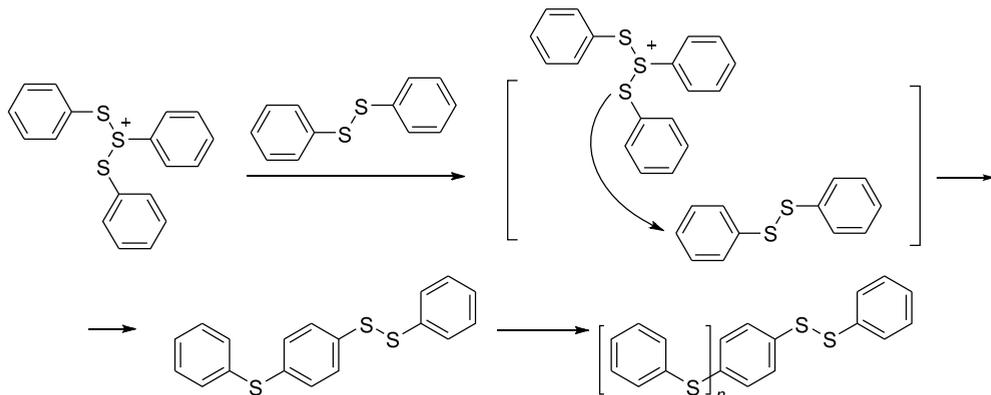
В этой реакции I_2 выступает как окислитель, восстановитель и радикальный инициатор. Изучение механизма показало, что на первой стадии сульфенилгидрид реагирует с иодом с образованием сульфеновой кислоты R^5SO_2H и сульфенилиодида R^5SI , которые в результате дальнейших превращений образуют тиольный радикал R^5S^\cdot . Последний региоселективно присоединяется к N-арилакриламидам с образованием радикалов **A** или **B** (в зависимости от заместителей R^3 и R^4). Для β -незамещенных и β -алкиламещенных N-арилакриламидов более устойчивы радикалы **A**, которые в результате 5-*exo-trig* циклизации дают 3-(сульфенилметил)оксиндолы, тогда как β -арилакриламиды в результате сульфенилирования образуют радикалы **B**, которые подвергаются 6-*exo-trig* циклизации с образованием 3-сульфенил-3,4-дигидрохиолин-2(1*H*)-онов. В случае α -незамещенных N-арилакриламидов ($R^3 = H$) конформация неблагоприятна для циклизации, и радикал **A** сочетается с тиольным радикалом, образуя бис-тиоэфир.



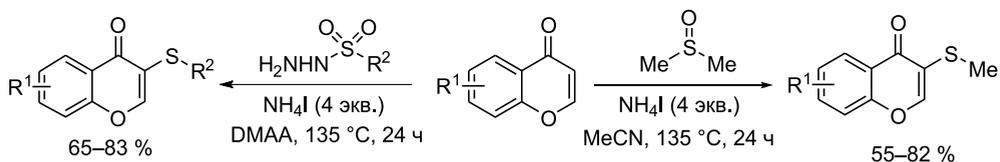
4.5.2. Ионные реакции

Авторы исследования [111] пришли к выводу, что фенолбис(фенилтио)сульфоновый катион является интермедиатом электрофильной реакции в ходе окисли-

тельной полимеризации дифенилдисульфида. В модельной реакции метил-бис(метилтио)сульфониевого катиона $\text{Me}(\text{MeS})_2\text{S}^+$ с анизолом образуются 4-фенилтиоанизол и дифенилдисульфид (побочный продукт). Компьютерное моделирование показало, что фенил-бис(фенилтио)сульфониевый катион может реагировать как эффективный электрофил при образовании связи C–S. Таким образом, в ходе окислительной полимеризации дифенилдисульфида, приводящей к поли-(пара-фениленсульфиду), имеет место элементарная реакция между фенилтиогруппой фенил-бис(фенилтио)сульфониевого катиона и углеродом в пара-положении фенильного кольца.



Осуществлена прямая региоселективная функционализация флавонов по связи C–H серосодержащими электрофилами, генерируемыми в результате восстановительной дегидратации ДМСО (MeCN, 135 °С) и алкил(арил)сульфонилгидразидов [диметилацетамид (DMAA), 135 °С] под действием иодида аммония [112].

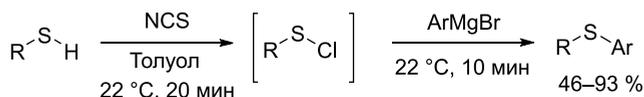


$R^1 = 7\text{-Me}, 7\text{-Cl}, 7\text{-NO}_2, 8\text{-OH}, 8\text{-Me}, 7\text{-Me}, 8\text{-Br}, 7\text{-Cl}, 8\text{-Me}$

$R^2 = \text{Me}, \text{Ph}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4, 4\text{-Bu}^t\text{C}_6\text{H}_4$

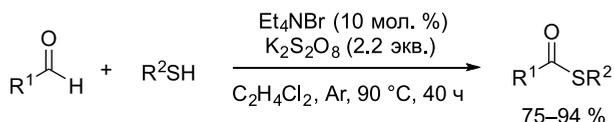
В присутствии радикальных ловушек реакция протекает в обычной манере и с сопоставимыми выходами продуктов, что исключает радикальный механизм. Другие гетероциклические соединения, имеющие электрононасыщенные двойные связи в своей структуре (индол, 2-фенилимидазо[1,2-а]пиридин), реагируют с (4-метилфенил)сульфонилгидразидом в аналогичных условиях (DMAA, 135 °С, 24 ч), образуя соответствующие сульфиды с выходом 83–85 %.

Кросс-сочетание алифатических и ароматических тиолов с реактивами Гриньяра под действием N-хлорсукцинимидом рассматривается как удобный метод получения арилсульфидов [113]. При взаимодействии тиолов с хлорсукцинимидом образуется сульфенилхлорид, который затем в мягких условиях (комнатная температура, 10 мин) реагирует с реактивом Гриньяра, образуя арилсульфиды с выходом до 93 %.

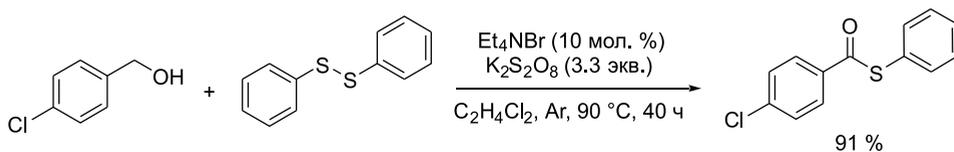


R = 2-MeC₄H₈, n-C₁₂H₂₅, PhCH₂, EtOC(O)CH₂, Ph, 4-MeOC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 2-Naphth, 2-бензотиазолил
Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-FC₆H₄

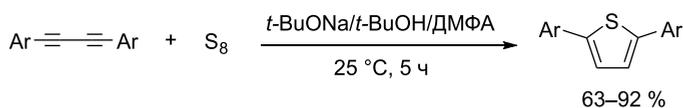
Тетраэтиламмоний бромид катализирует окислительное образование сложных тиоэфиров из альдегидов (или спиртов) при взаимодействии их с тиофенолами или дисульфидами в отсутствие соединений металлов [114]. Реакция протекает в дихлорэтано (90 °C, 40 ч) в присутствии окислителя – персульфата калия. Этот подход обеспечивает эффективный и экономичный синтез целевых продуктов с высоким выходом.



R¹ = Ph, 2-ClC₆H₄, 3-ClC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 3-NO₂C₆H₄, 4-CNC₆H₄, 2-Naphthyl,
2-фурил, 2-тиенил, n-Bu, PhCH₂CH₂
R² = Ph, 4-ClC₆H₄, PhCH₂

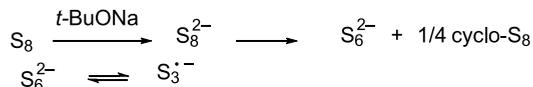


Описана реакция 1,3-диенов с элементарной серой в присутствии *t*-BuONa, приводящая к замещенным тиофенам с высоким выходом [115].



Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-AmC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-FC₆H₄, 2-Py, 2-тиенил

Ключевым интермедиатом в синтезе тиофенов, как подтверждено ЭПР-экспериментами, является трисульфид-анион-радикал S₃^{•-}, генерируемый из S₈ действием сильного основания в полярных негидроксильных растворителях:



4.5.3. Реакции, катализируемые переходными металлами

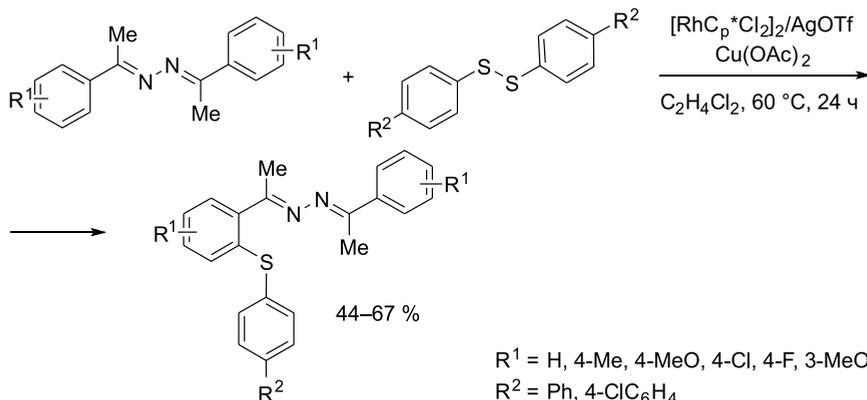
На основе катализируемых палладием реакций 2-алкинилфенолов с арилбороновыми кислотами и элементарной серой, протекающих в среде имидазолевой ионной жидкости [bmim]Cl (основание K₃PO₄, окислитель Ag₂CO₃, 80 °C, 3 ч), осуществлена каскадная сборка 3-сульфенилбензофуранов [116].



$R^1 = \text{Ph}, 4\text{-EtC}_6\text{H}_4, 4\text{-Pr}^n, 4\text{-Bu}^t\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-FC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 2,4\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3, 3,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$
 $R^2 = \text{H}, 4\text{-Me}; \text{Ar} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 2\text{-FC}_6\text{H}_4, 3\text{-FC}_6\text{H}_4, 4\text{-FC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 2\text{-furyl}$

Ионная жидкость выступает не только как активирующая среда, но и участвует в образовании палладиевого комплекса, который атакует тройную связь с образованием аннелированного винилпалладиевого интермедиата. Трансметаллирование Pd-интермедиата медь-органическим тиолятным комплексом, полученным из элементной серы и арилбороновой кислоты в присутствии CuI, и последующее восстановление элиминирование палладия приводят к целевым 3-сульфенилбензофуранам. Механизм реакции носит общий характер, и большой ряд 2-алкинил-аминов реагирует с арилбороновыми кислотами и элементарной серой с образованием 3-сульфенилиндолов (выход 63–91 %).

Широкий диапазон синтетических возможностей имеет прямая *орто*-функционализация ароматических кетазиннов диарилдисульфидами. Предложенная каталитическая система $[\text{RdC}_p^*\text{Cl}_2]_2/\text{AgOTf}$ и $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ в качестве окислителя позволяет использовать широкий круг субстратов и обеспечивает образование связи C–S в относительно мягких условиях (60 °C, 24 ч) [117].



$R^1 = \text{H}, 4\text{-Me}, 4\text{-MeO}, 4\text{-Cl}, 4\text{-F}, 3\text{-MeO}$
 $R^2 = \text{Ph}, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$

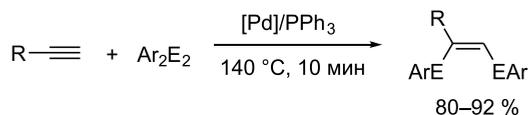
Описаны примеры успешного синтеза арилхинонилсульфидов реакцией сочетания замещенных хинонов с диарилдисульфидами в присутствии серебряного катализатора в мягких условиях (комнатная температура, 48 ч) [118]. Высокий выход целевых продуктов обеспечивает комбинация ацетата серебра с дифенилфосфинпропановым лигандом (dppp) (20 и 24 мол. % соответственно) и использование в качестве окислителя персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ с добавкой Bu_4NBF_4 . Продemonстрировано, что важную роль в этой реакции играет ДМСО.



$R = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}, 2\text{-ClC}_6\text{H}_4, 3\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, \text{PhCONH}, \text{PhOCH}_2$
 $\text{Ar} = \text{Ph}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 3\text{-FC}_6\text{H}_4, 3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$

Присутствие электронодонорных и электроноакцепторных групп в ароматическом кольце дисульфидов не затрудняет протекание реакции C–S-сочетания, однако в случае донорных заместителей выходы выше. Метод позволяет также использовать широкий круг субстратов. Одной из ключевых стадий является взаимодействие диарилдисульфида с комплексом серебра $[Ag(I)dppp]OAc$, приводящее к образованию тиолята серебра $ArSAg(dppp)$ и сульфенилацетата $ArSOAc$.

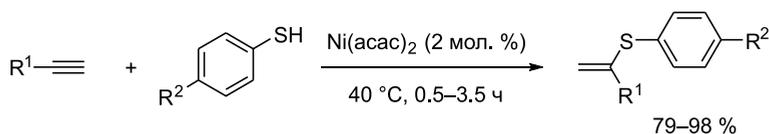
Необычное влияние структуры комплексов переходных металлов при образовании связей C–S и C–Se отмечено в обзоре [119]. Гомогенная каталитическая система на основе фосфинового комплекса палладия (в качестве которого можно использовать как $Pd(PPh_3)_4$, так и доступные соли $Pd(OAc)_2$ и $PdCl_2$ в присутствии избытка трифенилфосфина) обеспечивает стереоселективное присоединение ароматических дисульфидов и диселенидов к ацетиленам. Реакцию можно проводить в среде бензола или толуола [80 °C, 2–3 мол. % $Pd(PPh_3)_4$] [120–122] либо в отсутствие растворителя (140 °C, ~10 мин, 0.1 мол. % $[Pd]/PPh_3$) [123].



E = S, Se; R = $(CH_2)_2OH$, *n*-Bu, CH_2NMe_2 , *cyclo*- $C_6H_{10}OH$;
Ar = Ph, 4-Me C_6H_4 , 4-Cl C_6H_4 , 4-FC $_6H_4$

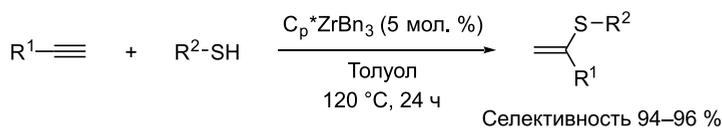
Под действием микроволнового излучения данная каталитическая система активирует не только связи халькоген–халькоген, но и связи углерод–халькоген, в результате чего протекает побочная реакция, в которой из Ar_2E_2 и PPh_3 образуется триарилфосфинсульфид/или селенид $Ar_3P=E$ [124].

В случае присоединения тиолов и селенолов к терминальным ацетиленам фосфиновые комплексы Pd, Pt и Rh не обеспечивают селективного образования аддуктов по правилу Марковникова с высоким выходом [119], в то время как гетерогенные никелевые катализаторы позволяют получать аддукты ароматических тиолов с ацетиленами региоселективно [125].



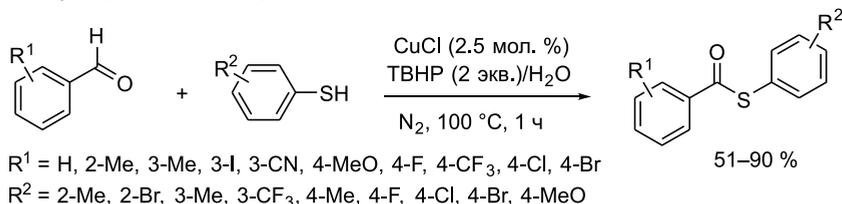
R¹ = Me₂COH, MeEtCOH, $(CH_2)_2OH$, *n*-Bu, *cyclo*- $C_6H_{10}OMe$, Me₂COC(O)Me
R² = H, Me, Cl

В присутствии органоциркониевых комплексов, образованных из циркониевых предкатализаторов $C_p^*ZrBn_3$, $C_p^*ZrCl_2NMe_2$ и $Zr(NMe_2)_4$, терминальные алкины региоселективно взаимодействуют не только с ароматическими, но и с менее активными бензильными и алифатическими тиолами (120 °C, 24 ч), образуя винилсульфиды по правилу Марковникова [126].



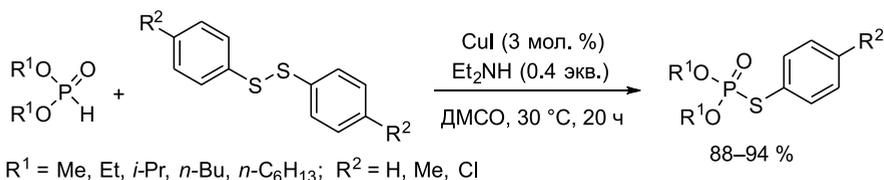
R¹ = Ph, 3-Py, PhCH₂, *cyclo*- $C_6H_{11}CH_2$, *t*-Bu, *cyclo*- C_6H_{11}
R² = Et, CF₃CH₂, *n*-C₅H₁₁, *cyclo*- C_6H_{11} , *t*-Bu, PhCH₂, Ph

На основе медь(I)-катализируемой реакции альдегидов с тиолами в водной среде в присутствии *tert*-бутилгидропероксида (ТВНП) как окислителя (100 °С, 1 ч) реализован новый подход к синтезу сложных тиоэфиров [127]. Каталитические количества CuCl (2.5 мол. %) способствуют образованию целевых продуктов с выходами от умеренных до хороших.



В аналогичную реакцию вступают как ароматические, так и алифатические альдегиды и алкантиолы.

Перспективными для образования связи S–P(O) оказались реакции диалкилфосфитов с диарилдисульфидами [128–130]. В присутствии каталитических количеств CuI и основания Et₂NH диалкилдифосфиты вступают в кросс-сочетание с *para*-замещенными дифенилдисульфидами (ДМСО, 30 °С, 20 ч), образуя S-арилтиофосфонаты с высоким выходом [128].

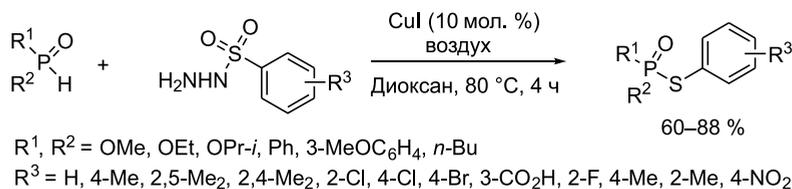


Этот метод универсален и позволяет получать в аналогичных условиях Se-арилселено- и Te-арилтеллуорофосфонаты с выходом 82–92 и 72–87 % соответственно [128].

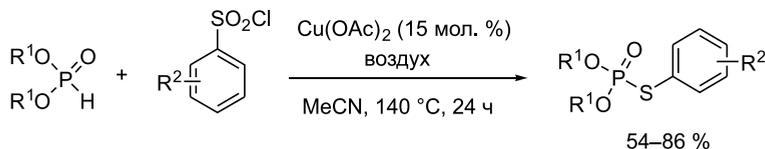
Подобная реакция, приводящая к S-арилтиофосфонатам с выходом до 95 %, осуществлена на воздухе в присутствии каталитических количеств CsOH (ДМСО, комнатная температура, 20 ч) [129]. Другие гидроксиды (NaOH, KOH и RbOH) менее активны в этой реакции, в присутствии LiOH реагенты не взаимодействуют. Обязательным условием является использование ДМСО, который выступает в данной реакции не только как растворитель, но и как окислитель.

Арилхалькогенофосфонаты могут быть получены также взаимодействием диалкилфосфитов с диарилдихалькогендами в присутствии цинка в EtOH [130]. Реакция протекает легко (комнатная температура, 30 мин) и приводит к целевым продуктам с выходом до 84 %.

Описано получение с высоким выходом S-алкилтиофосфатов и S-арилтиофосфонатов катализируемым CuI сочетанием алкил(арил)-*H*-фосфонатов и фосфиноксидов с сульфонилгидразидами [131].



Сочетание *H*-фосфонатов с сульфохлоридами, катализируемое $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, является еще одним альтернативным путем образования связи $\text{S}-\text{P}(\text{O})$ [132]. Этот метод позволяет в широких пределах варьировать заместители в фосфонатах и сульфохлоридах и получать *S*-арилтиофосфонаты с выходом до 86 %.



$\text{R}^1 = \text{Me, Et, } n\text{-Pr, } i\text{-Pr, } n\text{-Bu, } s\text{-Bu}$

$\text{R}^2 = \text{H, 2-Me, 3-Me, 4-Me, 2,4-Me}_2, 2,4,6\text{-Me}_3, 3\text{-Cl, 4-CF}_3, 4\text{-Ac, 4-Br}$

Список литературы

- [1] Паркер В.В. // *Электрохимия органических соединений*. М.: Мир, 1975, с. 392–397.
- [2] Chambers J.Q. // *Encyclopedia of electrochemistry of the elements. Organic section* (Eds. A.J. Bard and H. Lund). New York; Basel: Marcel Dekker, Inc., 1978, 11, 410 p.
- [3] Dryhurst G. Electrochemical oxidation of 6-thiopurine at the pyrolytic graphite electrode // *J. Electrochem. Soc.* 1969, 116, 1097–1104.
- [4] Bond A.M., Casey A.T., Thackeray J.R. Polarography of *O*-alkylxanthates in acetone: Evidence for existence of tris(*o*-alkylxanthato) mercury(II) complexes // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1973, 48, 71–80.
- [5] Систер Ю.Д., Киселев Б.А., Жданов С.И. и др. Полярография 2,6-димеркапто-1,4-тиопирон-3-карбоновой кислоты и тиофенола // *Электрохимия*. 1967, 3, 711–718.
- [6] Magno F., Bontempelli G., Pilloni G. Electrode processes of the benzenethiol-phenyldisulfide system on a platinum electrode // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1971, 30, 375–383.
- [7] Tiwari S.K., Kumar A. Polarographic study of thio-salicylic acid // *J. Prakt. Chem.* 1974, 316, 934–942.
- [8] Gupta K.C., Kaur T. Polarography of *O*-mercaptobenzoic acid in aqueous methanol and dioxane // *J. Electrochem. Soc.* 1982, 129, 90–94.
- [9] Parkash R., Kalia R.K., Pal Singh R. et al. Polarographic studies on *o*-amino-benzenethiol // *Monatsh. Chem.* 1977, 108, 589–598.
- [10] Гасанов Б.Р., Аждарова Х.А., Алиев И.А. Вольтамперометрическое поведение замещенных тиофенолов / VIII Всесоюз. совещание по полярографии. Тез. докл. Днепропетровск, 1984, 1, с. 174–175.
- [11] Гасанов Б.Р., Аждарова Х.А., Алиев И.А. и др. Эффекты заместителей в реакциях электроокисления замещенных тиофенолов // *Вольтамперометрическое поведение замещенных тиофенолов*. Рига, 1984, с. 288–289.
- [12] Гасанов Б.Р., Аждарова Х.А., Алиев И.А. Анодные реакции тиофенола в водных растворах / XI Всесоюз. совещание по электрохимии орг. соед. Тез. докл. Львов, 1986, с. 150–151.
- [13] Гасанов Б.Р., Страдынь Я.П., Аждарова Х.А. и др. Анодная вольтамперометрия органических соединений серы. I. Структурные эффекты при электрохимическом окислении замещенных тиофенолов // *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.* 1987, 290–295.
- [14] Гасанов Б.Р., Страдынь Я.П., Алиев И.А. Анодная вольтамперометрия органических соединений серы. IV. Протолитические и электрохимические стадии при окислении тиофенолов в водных средах на графитовом микроаноме // *Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим.* 1988, 297–301.
- [15] Страдынь Я.П., Гасанов Б.Р. Анодная вольтамперометрия и эффекты строения в ряду замещенных фенолов // *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.* 1975, 689–695.

- [16] **Гасанов Б.Р., Страдынь Я.П.** Электрохимическое окисление монозамещенных фенолов на графитовом аноде // *ЖОрХ*. **1976**, 46, 2588–2595.
- [17] **Страдынь Я.П., Гасанов Б.Р.** Уравнения линейной зависимости свободных энергий в анодной вольтамперометрии ароматических соединений // *Электросинтез мономеров*. М.: Наука, **1980**, с. 277–324.
- [18] **Жданов Ю.А., Минкин В.И.** *Корреляционный анализ в органической химии*. Ростов-н/Д: Ростов. гос. ун-т, **1966**, 470 с.
- [19] **Пальм В.А.** *Основы количественной теории органических реакций*. Л.: Химия, **1977**, 360 с.
- [20] **De Maria P., Fini A., Hall F.M.** Thermodynamic acid dissociation constants of aromatic thiols // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1973**, 1969–1971.
- [21] **Томилов А.П., Каргин Ю.М., Черных И.Н.** *Электрохимия элементоорганических соединений. Элементы IV, V, VI групп периодической системы*. М.: Наука, **1986**, 295 с.
- [22] **Манн Ч., Барнес К.** *Электрохимические реакции в неводных системах*. М.: Химия, **1974**, 479 с.
- [23] **Cottrell P.T., Mann C.K.** Electrochemical oxidation of aliphatic sulfides under nonaqueous conditions // *J. Electrochem. Soc.* **1969**, 116, 1499–1503.
- [24] **Gilmore J.R., Mellor J.M.** Oxidation of alkyl aryl sulphides by one electron transfer // *Tetrahedron Lett.* **1971**, 12, 3977–3980.
- [25] **Torii S., Uneyama K., Iida K. et al.** Electrochemistry of organic sulfur compounds V. A polarographic study on the anodic oxidation of phenyl sulfides // *Tetrahedron Lett.* **1972**, 13, 4513–4516.
- [26] **Sigeru T., Yuziro M., Koji K. et al.** Electrochemistry of organic sulfur compounds. IV. Anodic Sulfonium formation from alkyl phenyl sulfides // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, 46, 2912–2913.
- [27] **Persson B.** *Polarographic investigations of aromatic sulfur compounds in aqueous and aprotic solvents*: Doctoral Dissertation. Uppsala, **1976**.
- [28] **Латыпова В., Жуйков В.В., Чмутова Г.А. и др.** Электрохимические реакции S-, Se-, Te-содержащих органических соединений. XIV. Окисление и реакционная способность производных тиоанизола // *ЖОрХ*. **1984**, 54, 1551–1555.
- [29] **Кулиев А.М., Алиев И.А., Шахгельдиев М.А. и др.** // *Реакционная способность и строение алкиларилсульфидов*. Баку: Элм, **1973**, с. 15–16.
- [30] **Гасанов Б.Р., Алиев И.А., Шахгельдиев М.А.** *Об электрохимическом окислении ароматических тиоэфиров*. Баку, **1973**, с. 14–15.
- [31] **Кулиев А.М., Алиев И.А., Шахгельдиев М.А. и др.** *О реакционной способности и структурных особенностях алкиларилсульфидов*. Рига: Зинатне, **1974**, с. 278–280.
- [32] **Кулиев А.М., Гасанов Б.Р., Шахгельдиев М.А. и др.** Потенциал полувольты электрохимического окисления и характер внутримолекулярных взаимодействий в сераорганических соединениях / *VI Всесоюз. совещание по полярграфии. Тез. докл.* Рига: Зинатне, **1975**, с. 175.
- [33] **Кулиев А.М., Гасанов Б.Р., Шахгельдиев М.А. и др.** Структурные эффекты в анодной вольтамперометрии ароматических сульфидов / *VII Всесоюз. совещание по полярграфии. Тез. докл.* М.: Наука, **1978**, с. 52.
- [34] **Гасанов Б.Р., Алиев И.А., Искендерова Т.Ю.** Влияние алкильных радикалов на потенциалы электрохимического окисления 4-ацетилфенилалкилсульфидов / *IX Всесоюз. совещание по полярграфии. Тез. докл.* Усть-Каменогорск, **1987**, с. 131–132.
- [35] **Гасанов Б.Р., Страдынь Я.П., Шахгельдиев М.А. и др.** Анодная вольтамперометрия органических соединений серы. II. Эффекты заместителей при электроокислении замещенных тиоанизолов // *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.* **1987**, 296–301.
- [36] **Гасанов Б.Р., Страдынь Я.П., Алиев И.А. и др.** Анодная вольтамперометрия органических соединений серы. III. Влияние заместителей в фенильном кольце на потенциалы окисления арилалкилсульфидов // *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.* **1988**, 143–148.

- [37] **Zuman P.** *Substituent effects in organic polarography*. New York: Plenums Press, 1967, 384 p.
- [38] **Алиев И.А.** *Химия и физико-химия арендиолов, их производных и аналогов*: Дис. ... д-ра хим. наук. Иркутск, 1990.
- [39] **Трофимов Б.А., Шергина Н.И., Коростова С.Е. и др.** Относительная основность и строение простых эфиров. Корреляционный анализ // *Реакц. способн. орг. соед.* 1971, 8, 1047–1062.
- [40] **Пальм В.А.** Строение и реакционная способность органических соединений (количественные закономерности) // *Усп. хим.* 1961, 30, 1069–1123.
- [41] **Кереселидзе Д.А., Богатков С.В., Черкасова Б.М.** Изучение влияния спиртовой части сложных эфиров на характеристики карбонильной полосы в ИК-спектрах // *Реакц. способн. орг. соед.* 1972, 9, 513–520.
- [42] **Стрейтвизер Э.** *Теория молекулярных орбиталей* М.: Мир, 1965, 436 с.
- [43] **Стрейтвизер Э.** Ионизационные потенциалы в органической химии // *Современные проблемы физической органической химии*. М.: Мир, 1967, с. 9–32.
- [44] **Яновская Л.А.** Использование диоксанбромидов для бромирования органических веществ // *Докл. АН СССР.* 1950, 71, 693–695.
- [45] **Schlegel D.C., Tipton C.D., Rinehart K.L.** One-step monobromination of resorcinol ethers // *J. Org. Chem.* 1970, 35, 849–849.
- [46] **Ikehara M., Munezama K.** Nucleosides and nucleotides. XXXIV. Purine cyclonucleosides. 4. Synthesis of a cyclonucleoside having an O-cyclo linkage derived from guanosine // *J. Org. Chem.* 1967, 32, 3039–3042.
- [47] **Ikehara M., Munezama K.** Nucleosides and nucleotides. XXXVI. Purine cyclonucleosides. 6. Formation of 8,5'-S-cyclonucleoside from guanosine // *J. Org. Chem.* 1967, 32, 3042–3044.
- [48] **Kosolapoff G.M.** Direct halogenation of some aromatic amines // *J. Am. Chem. Soc.* 1953, 75, 3596–3597.
- [49] **Яновская Л.А., Терентьев А.П., Беленький Л.И.** Бромирование диоксанбромидом. I. Бромирование фенолов // *ЖОрХ.* 1952, 22, 1594–1598.
- [50] **Терентьев А.П., Беленький Л.И., Яновская Л.А.** Бромирование диоксанбромидом. III. Бромирование ароматических углеводов и гетероциклов. Новый метод иодирования при помощи комплекса хлористого иода с диоксаном // *ЖОрХ.* 1954, 24, 1265–1271.
- [51] **Фаворский А.Е.** О диэтиленовом эфире – простом, полном эфире этиленгликоля. К вопросу о превращении этиленгликоля в уксусный альдегид // *ЖРХО.* 1906, 38, 741–751.
- [52] **Кулиев А.М., Шахгельдиев М.А., Алиев И.А.** // *Роль полярных и стерических эффектов при электрофильном замещении алкиларилсульфидов*. Баку: Элм, 1974, с. 49–50.
- [53] **Aliev I.A., Trofimov B.A.** On the bromination of alkyl aryl sulfides with dioxane dibromide // *Sulfur Letters.* 1989, 9, 159–166.
- [54] **Кулиев А.М., Шахгельдиев М.А., Алиев И.А. и др.** Электронные эффекты в ароматических соединениях элементов VI группы. Относительная основность алкилфенилсульфидов // *Докл. АН АзССР.* 1982, 38, 43–46.
- [55] **Шахгельдиев М.А., Алиев И.А., Агаева Э.А.** Электронные эффекты в ароматических соединениях VI группы. Электронодонорные свойства алкиларилсульфидов // *Докл. АН АзССР.* 1985, 41, 43–46.
- [56] **Бжезовский В.М., Доленко Г.Н., Калабин Г.А. и др.** Изучение эффектов сопряжения. Сообщение 12. Электронное строение алкилфениловых сульфидов, сульфоксидов, сульфонов // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1981, 1784–1789.
- [57] **Siddique A., Wardell J.L.** Reaction between alkyl phenyl sulphides and bromine in aqueous acetic acid // *Tetrahedron Lett.* 1972, 13, 2363–2366.
- [58] **Clementi S., Linda P.** Resonance effect of the *para*-methylthio group in electrophilic aromatic substitutions // *Tetrahedron.* 1970, 26, 2869–2873.

- [59] **Takada A.** Researches on chemotherapeutic drugs against viruses. 33. Synthesis and antiviral activity of 1-phenyl-3-amino-1-propanol derivatives // *Chem. Pharm. Bull.* **1961**, 9, 908–914.
- [60] **Lee J.I.** A new synthesis of thioflavanones from thiosalicylic acid // *Bull. Korean Chem. Soc.* **2008**, 29, 1263–1265.
- [61] **Appleton R.A., Bantick J.R., Chamberlain T.R. et al.** Antagonists of slow reacting substance of anaphylaxis. Synthesis of a series of chromone-2-carboxylic acids // *J. Med. Chem.* **1977**, 20, 371–379.
- [62] **Aliev I.A., Mikhaleva A.I., Sigalov M.V.** An example on a novel route to sulfur-containing pyrroles and N-vinylpyrroles // *Sulfur Letters.* **1984**, 2, 55–58.
- [63] **Алиев И.А., Гасанов Б.Р., Голованова Н.И. и др.** Пирролы из кетоксимов и ацетилен. 35. Синтез 2-(4-алкилтиофенил)пирролов и их 1-винильных производных // *ХГС.* **1987**, 1486–1488.
- [64] **Foley M.J.Y., Smith N.H.P.** The ultraviolet absorption spectra of some arylthio-compounds, and of their acetyl derivatives // *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 1899–1902.
- [65] **Bachman G.B., Carlson C.L.** Monomers and polymers. VIII. Alkylthiostyrenes and alkylsulfonystyrenes // *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 2857–2858.
- [66] **Алиев И.А., Михалева А.И.** Ацилирование алкиларилсульфидов и синтез новых серосодержащих пирролов по реакции Трофимова // *XVII Всесоюз. конф. "Синтез и реакционная способность орг. соед. серы"*. Тез. докл. Тбилиси, **1989**, с. 106.
- [67] **Aliev I.A., Kalabin G.A., Trofimov B.A.** On the acylation of alkylaryl sulfides // *Sulfur Letters.* **1991**, 12, 123–132.
- [68] **Tarbell D.S., Harnish D.P.** Comparative ease of cleavage of some phenyl alkyl and phenyl aralkyl sulfides // *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 1862–1863.
- [69] **Бжезовский В.М., Калабин Г.А., Алиев И.А. и др.** Изучение эффектов сопряжения методом спектроскопии ЯМР. Сообщение 11. Эффекты алкильных групп в замещенных алкилтиобензолах // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1981**, 1525–1531.
- [70] **Douglas K.T., Yaggi N.F., Mervis C.M.** Leaving group effects in thioester hydrolysis. Part 2. On the possibility of an elimination-addition (keten) mediated pathway in S-acetylcoenzyme a basic hydrolysis and acetyl transfer // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1981**, 2, 171–174.
- [71] **Истомин Б.И., Баженов Б.Н., Елисеева Г.Д. и др.** Сравнительное изучение реакций нуклеофильного замещения при фосфорильной и карбонильной группах. 6. Особенности совместного влияния эффектов строения и среды на щелочной гидролиз фенилацетатов в водно-органических смесях // *Реакц. способн. орг. соед.* **1979**, 16, 197–211.
- [72] **Баженов Б.Н., Баранский В.А., Алиев И.А.** Влияние строения уходящей группы на кинетику щелочного гидролиза S-(арил)тиоацетатов // *ЖОрХ.* **1983**, 19, 2628–2629.
- [73] **Пюсса Т.О., Нуммерт В.М., Пальм В.А.** Изучение кинетики гидролиза бензоатов. I. Щелочной гидролиз замещенных фенилбензоатов в воде // *Реакц. способн. орг. соед.* **1972**, 9, 697–728.
- [74] **Пальм В.А., Нуммерт В.М., Пюсса Т.О. и др.** Об электростатической составляющей полярного влияния заряженных заместителей и природе первичного солевого эффекта // *Реакц. способн. орг. соед.* **1973**, 10, 223–242.
- [75] **Hupe D.J., Jencks W.P.** Nonlinear structure-reactivity correlations. Acyl transfer between sulfur and oxygen nucleophiles // *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 451–464.
- [76] **Тупицын И.Ф.** Исследование электронных эффектов, действующих в молекулах метилфенильных производных элементов V A и VI A групп, методом дейтерообмена и спектроскопическими методами // *ЖОрХ.* **1982**, 52, 986–994.
- [77] **Euranto E.K.** *The chemistry of carboxylic acids and esters.* Interscience Publ., **1969**, 1166 p.
- [78] **Баженов Б.Н., Баранский В.А., Алиев И.А.** Влияние строения кислотной части и температуры на щелочной гидролиз S-арильных эфиров тиокарбоновых кислот // *ЖОрХ.* **1984**, 20, 1594–1595.

- [79] **Charton M.** The nature of the electrical effect of alkyl groups. 1. The validity of the σ^* constants // *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5687–5688.
- [80] **DeTar D.F., Luthra N.P.** Quantitative evaluation of steric effects in S_N2 ring closure reactions // *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4505–4512.
- [81] **Баранов С.Н., Визгерт Р.В.** Влияние природы спиртовой составляющей на скорость щелочного гидролиза сложных эфиров. II. Гидролиз эфиров фенола и бензилового спирта // *ЖОрХ.* **1957**, 27, 909–913.
- [82] **Истомин Б.И., Елисеева Г.Д., Финкельштейн Б.Л.** Сравнительное изучение реакций нуклеофильного замещения при фосфорильной и карбонильной группах. 3. Неаддитивное влияние факторов строения, среды и температуры на щелочной гидролиз фенилацетатов // *Реакц. способн. орг. соед.* **1978**, 15, 525–546.
- [83] **Evans D.P., Gordon J.J.** The influence of alkyl groups upon reaction velocities in solution. Part II. The base-catalysed prototropy of phenyl alkyl ketones // *J. Chem. Soc.* **1938**, 1434–1439.
- [84] **Белл Р.** Ионизация и енолизация карбонильных соединений // *Протон в химии.* М.: Мир, **1977**, с. 203–216.
- [85] **Leffler J.E., Grunwald E.** *Rates and Equilibria of Organic Reaction.* John Wiley&Sons, **1963**, 458 p.
- [86] **Баженов Б.Н., Баранский В.А., Алиев И.А.** Совместное влияние факторов строения, среды и температуры на щелочной гидролиз S-(арил)тиоацетатов в водно-этанольных смесях. Сравнение с кислородными аналогами // *ЖОрХ.* **1985**, 21, 2348–2354.
- [87] **Курицын Л.В., Курицына В.М.** К кинетике реакции ацилирования монозамещенных в ядре анилинов хлористым бензоилом в неводных средах // *Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол.* **1972**, 15, 844–848.
- [88] **Истомин Б.И., Финкельштейн Б.Л., Сухоруков Ю.И. и др.** Сравнительное изучение реакций нуклеофильного замещения при фосфорильной и карбонильной группах. 2. Неаддитивное влияние факторов строения, среды и температуры на щелочной гидролиз этилбензоатов // *Реакц. способн. орг. соед.* **1977**, 14, 492–513.
- [89] **Bender M.L., Glasson W.A.** The kinetics of simultaneous hydrolysis and alcoholysis of esters in aqueous alcohol solutions // *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 1590–1597.
- [90] **Истомин Б.И., Баженов Б.Н., Финкельштейн Б.Л. и др.** Щелочной гидролиз фенилацетатов в водно-диоксановых системах. Влияние температуры и среды // *Реакц. способн. орг. соед.* **1980**, 17, 406–433.
- [91] **Баженов Б.Н., Засухина Е.Ю., Баранский В.А. и др.** Закономерности щелочного гидролиза S-(арил)тиоацетатов в смесях воды с диоксаном и ацетонитрилом // *ЖОрХ.* **1985**, 21, 2354–2359.
- [92] **Баранский В.А., Елисеева Г.Д., Жданкович Е.Л. и др.** Температурная зависимость скорости щелочного гидролиза пара-замещенных феноловых эфиров диметилтионфосфиновой и уксусной кислот в смесях воды с ацетонитрилом // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1984**, 2476–2481.
- [93] **Маремяз В.Н., Пальм В.А.** Исследование кинетики щелочного гидролиза замещенных феноловых эфиров *p*-толуолсульфокислоты. Изучение кинетики в смесях этилового спирта с водой // *Реакц. способн. орг. соед.* **1965**, 2, 192–206.
- [94] **Сухоруков Ю.И., Полонов В.М., Финкельштейн Б.Л. и др.** Влияние строения уходящей группы, среды и температуры на щелочной гидролиз феноловых эфиров бензойной кислоты в водно-диоксановых смесях // *ЖОрХ.* **1981**, 17, 1149–1154.
- [95] **Бендер М.** *Механизмы катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот.* М.: Мир, **1964**, 192 с.
- [96] **Дженкс В.** *Катализ в химии и энзимологии.* М.: Мир, **1972**, 468 с.
- [97] **DeTar D.F.** Tetrahedral intermediate in acyl transfer reactions. A reevaluation of the significance of rate data used in deriving fundamental linear free energy relationships // *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 7205–7212.
- [98] **Tang R.-Y., Xie Y.-X., Xie Y.-L. et al.** TBHP-mediated oxidative thiolation of an sp^3 C–H bond adjacent to a nitrogen atom in an amide // *Chem. Commun.* **2011**, 47, 12867–12869.

- [99] **Zhao J., Fang H., Han J. et al.** Metal-free preparation of cycloalkyl aryl sulfides via di-tert-butyl peroxide-promoted oxidative C(sp³)-H bond thiolation of cycloalkanes // *Adv. Synth. Catal.* **2014**, 356, 2719–2724.
- [100] **Du B., Jin B., Sun P.** Syntheses of sulfides and selenides through direct oxidative functionalization of C(sp³)-H bond // *Org. Lett.* **2014**, 16, 3032–3035.
- [101] **Yuan J., Ma X., Yi H. et al.** I₂-catalyzed oxidative C(sp³)-H/S-H coupling: utilizing alkanes and mercaptans as the nucleophiles // *Chem. Commun.* **2014**, 50, 14386–14389.
- [102] **Wang J., Huang X., Ni Z. et al.** TBPB-promoted metal-free synthesis of thiophosphinate/phosphonothioate by direct P-S bond coupling // *Green Chem.* **2015**, 17, 314–319.
- [103] **Wang J., Huang X., Ni Z. et al.** Peroxide promoted metal-free thiolation of phosphites by thiophenols/disulfides // *Tetrahedron.* **2015**, 71, 7853–7859.
- [104] **Dénès F., Pichowicz M., Povie G. et al.** Thiyl radicals in organic synthesis // *Chem. Rev.* **2014**, 114, 2587–2693.
- [105] **Kaboudin B., Abedi Y., Kato J.-Y. et al.** Copper(I) iodide catalyzed synthesis of thiophosphates by coupling of H-phosphonates with benzenethiols // *Synthesis.* **2013**, 45, 2323–2327.
- [106] **Sun J.-G., Yang H., Li P. et al.** Metal-free visible-light-mediated oxidative cross-coupling of thiols with P(O)H compounds using air as the oxidant // *Org. Lett.* **2016**, 18, 5114–5117.
- [107] **Bettoni M., Del Giacco T., Stradiotto M. et al.** Photoinduced one-electron oxidation of benzyl methyl sulfides in acetonitrile: Time-resolved spectroscopic evidence for a thiono ion intermediate // *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 8001–8008.
- [108] **Dittami J.P., Nie X.Y.** Temperature dependent addition reactions during photolysis of aryl vinyl sulfides and aryl vinyl ethers. Design and construction of a variable temperature photoreactor // *Synth. Commun.* **1990**, 20, 541–547.
- [109] **Dittami J.P., Luo Y., Moss D. et al.** Photochemistry of aryl vinyl sulfides and aryl vinyl ethers: Evidence for the formation of thiocarbonyl and carbonyl ylides // *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 6256–6260.
- [110] **Wang F.-X., Tian S.-K.** Cyclization of N-arylacrylamides via radical arylsulfenylation of carbon-carbon double bonds with sulfonyl hydrazides // *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 12697–12703.
- [111] **Tsuchida E., Yamamoto K., Shouji E.** Electrophilic reaction of phenyl bis(phenylthio) sulfonium cation as an active species for the oxidative polymerization of diphenyl disulfide // *J. Macromol. Sci. Part A.* **1994**, 31, 1579–1589.
- [112] **Zhao W., Xie P., Bian Z. et al.** Ammonium iodide induced nonradical regioselective sulfenylation of flavones via a C-H functionalization process // *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 9167–9175.
- [113] **Cheng J.-H., Ramesh C., Kao H.-L. et al.** Synthesis of aryl thioethers through the N-chlorosuccinimide-promoted cross-coupling reaction of thiols with Grignard reagents // *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 10369–10374.
- [114] **Zhu X., Shi Y., Mao H. et al.** Tetraethylammonium bromide-catalyzed oxidative thioesterification of aldehydes and alcohols // *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355, 3558–3562.
- [115] **Zhang G., Yi H., Chen H. et al.** Trisulfur radical anion as the key intermediate for the synthesis of thiophene via the interaction between elemental sulfur and NaOtBu // *Org. Lett.* **2014**, 16, 6156–6159.
- [116] **Li J., Li C., Yang S. et al.** Assembly of 3-sulfenylbenzofurans and 3-sulfenylindoles by palladium-catalyzed cascade annulation/arylation reaction // *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 2875–2887.
- [117] **Wen J., Wu A., Wang M. et al.** Rhodium(III)-catalyzed directed *ortho*-C-H bond functionalization of aromatic ketazines via C-S and C-C coupling // *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 10457–10463.
- [118] **Zhang C., McClure J., Chou C.J.** Silver-catalyzed direct thiolation of quinones by activation of aryl disulfides to synthesize quinonyl aryl thioethers // *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 4919–4927.

[119] **Beletskaya I.P., Ananikov V.P.** Unusual influence of the structures of transition metal complexes on catalytic C–S and C–Se bond formation under homogeneous and heterogeneous conditions // *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 3431–3444.

[120] **Ogawa A.** Activation and reactivity of group 16 inter-element linkage – transition-metal-catalyzed reactions of thiols and selenols // *J. Organomet. Chem.* **2000**, 611, 463–474.

[121] **Kuniyasu H., Ogawa A., Miyazaki S. et al.** Palladium-catalyzed addition and carbonylative addition of diaryl disulfides and diselenides to terminal acetylenes // *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9796–9803.

[122] **Ananikov V.P., Kabeshov M.A., Beletskaya I.P. et al.** Mechanistic study of palladium catalyzed S–S and Se–Se bonds addition to alkynes // *J. Organomet. Chem.* **2003**, 687, 451–461.

[123] **Анаников В.П., Белецкая И.П.** Катализируемая комплексами палладия реакция присоединения диарилдихалькогенидов к алкинам в отсутствие растворителя // *Изв. АН. Сер. хим.* **2004**, 534–538.

[124] **Анаников В.П., Орлов Н.В., Белецкая И.П.** Катализируемая комплексами палладия активация связей E–E и C–E в диарилдихалькогенидах (E = S, Se) под действием микроволнового излучения // *Изв. АН. Сер. хим.* **2005**, 569–580.

[125] **Ananikov V.P., Orlov N.V., Beletskaya I.P.** Efficient and convenient synthesis of β -vinyl sulfides in nickel-catalyzed regioselective addition of thiols to terminal alkynes under solvent-free conditions // *Organometallics*. **2006**, 25, 1970–1977.

[126] **Weiss C.J., Marks T.J.** Organozirconium complexes as catalysts for Markovnikov-selective intermolecular hydrothiolation of terminal alkynes: Scope and mechanism // *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 10533–10546.

[127] **Yi C.-L., Huang Y.-T., Lee C.-F.** Synthesis of thioesters through copper-catalyzed coupling of aldehydes with thiols in water // *Green Chem.* **2013**, 15, 2476–2484.

[128] **Gao Y.-X., Tang G., Cao Y. et al.** A novel and general method for the formation of S-aryl, Se-aryl, and Te-aryl phosphorochalcogenoates // *Synthesis*. **2009**, 7, 1081–1086.

[129] **Ouyang Y.-J., Li Y.-Y., Li N.-B. et al.** A simple and convenient method for the synthesis of S-aryl phosphorothioates catalyzed by cesium hydroxide // *Chin. Chem. Lett.* **2013**, 24, 1103–1105.

[130] **Mitra S., Mukherjee S., Sen S.K. et al.** Environmentally benign synthesis and antimicrobial study of novel chalcogenophosphates // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2014**, 24, 2198–2201.

[131] **Kumaraswamy G., Raju R.** Cooper(I)-induced sulfenylation of H-phosphonates, H-phosphonites and phosphine oxides with aryl/alkylsulfonylhydrazides as a thiol surrogate // *Adv. Synth. Catal.* **2014**, 356, 2591–2598.

[132] **Bai J., Cui X., Wang H.** Copper-catalyzed reductive coupling of aryl sulfonyl chlorides with H-phosphonates leading to S-aryl phosphorothioates // *Chem. Commun.* **2014**, 50, 8860–8863.

Глава 5

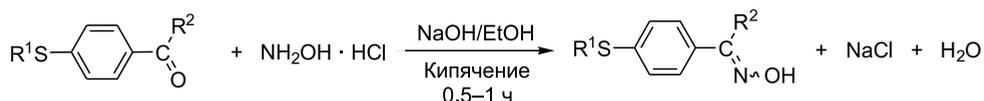
АЦИЛИРОВАННЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ СУЛЬФИДЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Ацилированные ароматические сульфиды (алкилтиоарилкетоны) – перспективные полупродукты для органического синтеза, предоставляющие широкие возможности для получения разнообразных производных ароматических тиолов. Им свойственны все реакции, в которые обычно вступают кетоны, в первую очередь присоединение различных нуклеофильных реагентов (аминов, спиртов, тиолов, С–Н-кислот, гидроксиламинов, гидразинов и т. п.) по карбонильной группе. Таким образом, эти соединения являются универсальными высокоактивными носителями фрагмента ароматического сульфида, способными к взаимодействию с различными функциональными группами, что позволяет вводить их в разнообразные органические молекулы. В настоящей главе эта возможность иллюстрируется на примере введения алкилтиоарильного заместителя в структуру пирролов и N-винилпирролов по реакции кетоксимов с ацетиленом или его синтетическими эквивалентами (винилгалогенидами или дигалогеналканами) в суперосновных средах (реакция Трофимова) [1–9].

5.1. Синтез оксимов ацилированных ароматических сульфидов

Распространение реакции Трофимова [1–7] на 4-алкилтиофенил- и 4-фенилтиофенилалкилкетоксимы позволило синтезировать [10–12] неизвестные до того времени алкилтиоарилпирролы и их N-винильные производные.

Первоначально был синтезирован ряд 4-алкилтиоарилалкилкетоксимов. Реакция 4-алкилтиоарилалкилкетонов с солянокислым гидроксиламином в водно-спиртовом растворе протекает легко и приводит к образованию соответствующих оксимов с количественными выходами (табл. 41).



$\text{R}^1 = \text{Me, Et, } n\text{-Pr, } i\text{-Pr, } n\text{-Bu, } i\text{-Bu, } t\text{-Bu, Ph; } \text{R}^2 = \text{Me, Et}$

Как правило, полученные оксимы представляют собой равновесную смесь *син*- и *анти*-изомеров, соотношение которых с точным структурным отнесением можно определить по спектрам ЯМР ^{13}C (по константам спин-спинового взаимодействия $\text{C}^{13}\text{--C}^{13}$) [13–15]. Полученные оксимы – вполне устойчивые соединения, хотя при длительном (5–6 мес.) контакте с воздухом при комнатной температуре происходит их деоксимирование, по видимому, за счет гидролиза атмосферной влагой.

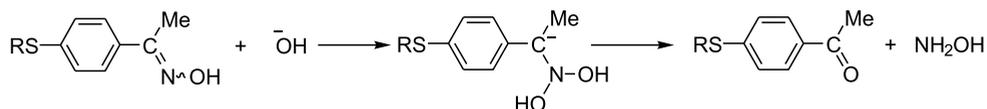


Таблица 41

4-Алкилтиоарилалкилкетоксимы

№ п/п	Структурная формула	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	№ п/п	Структурная формула	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$
1		119	6		64
2		88	7		78
3		87	8		76
4		71	9		80
5		72	10		97

Синтезированные кетоксимы, предназначенные в данном случае для сборки алкилтиоарилпирролов, представляют большой самостоятельный интерес как строительные блоки для получения различных гетероциклических структур и аминокислот, а также как потенциальные биологически активные вещества [16–19].

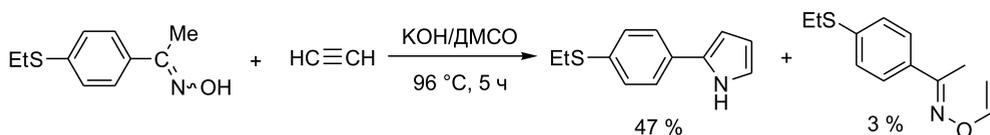
5.2. Алкилтиоарилпирролы

Известен ряд арилпиррольных антибиотиков, выделенный из природных источников [20], поэтому серосодержащие арилпирролы представляют особый фармакологический интерес. Однако общие подходы к ним долгое время не были известны.

Открытый около 40 лет назад новый общий синтез пирролов и N-винилпирролов из кетоксимов и ацетилена в сверхосновной системе гидроксид щелочного металла–диметилсульфоксид (реакция Трофимова) вскоре прочно утвердился в химии гетероциклических соединений, так как оказался весьма эффективным [1, 5, 6, 21–23]. Реакция позволяет получать не только самые различные 2- и 2,3-замещенные пирролы, но и их N-винильные производные. Наряду с алкил- и арилзамещенными пирролами стали доступными и такие, которые раньше трудно получались или вообще не были известны.

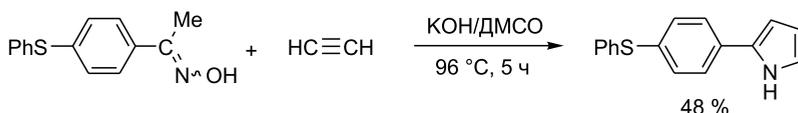
5.2.1. Синтез из оксимов алкилтиоарилалкилкетонов и ацетилена

В сверхосновной каталитической системе KOH/DMCO 4-этилтиофенилкетоксим взаимодействует с ацетиленом (молярное соотношение кетоксим/KOH = 1:1, атмосферное давление, 96 °C, 5 ч) с образованием 2-(4-этилтиофенил)пиррола (выход 47 %) [24].

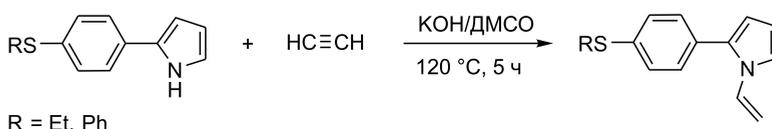


Наряду с основным продуктом в реакционной смеси был идентифицирован промежуточный O-винилоксим (выход 3 %).

Реакция 4-фенилтиофенилкетоксима с ацетиленом, катализируемая системой КОН/ДМСО, в аналогичных условиях приводит к образованию 2-(4-фенилтиофенил)-пиррола (48 %).



Винильные производные 2-(4-этилтиофенил)- и 2-(4-фенилтиофенил)пирролов в исследованных условиях практически не образуются (выход ~1 %), но они были получены прямым винилированием соответствующих пирролов ацетиленом при атмосферном давлении в системе КОН/ДМСО при более высокой температуре (120 °C, 5 ч, мольное соотношение пиррол/КОН = 1:6) с выходом 48 % (конверсия пирролов ~70 %) [24].



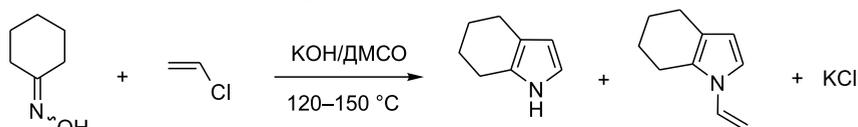
Полученные результаты свидетельствуют о том, что природа заместителя в арильном радикале исходного кетоксима не оказывает заметного влияния на состав и выход продуктов реакции.

5.2.2. Синтез из оксимов алкилтиоарилалкилкетонов и винилхлорида

Один из вариантов реакции Трофимова заключается в использовании винилгалогенидов как синтетических эквивалентов ацетилена [1, 6, 7, 25]. Учитывая промышленную доступность винилхлорида, этот вариант синтеза пирролов может оказаться более удобным для реализации при малотоннажном производстве химических реактивов.

Было показано, что кетоксимы взаимодействуют с винилгалогенидами в сверхосновной системе NaOH/ДМСО при температуре 80–130 °C в автоклаве [25] или при атмосферном давлении (КОН/ДМСО, 120–150 °C) [26–28] с образованием соответствующих пирролов и N-винилпирролов. Варьируя соотношение реагентов и условия, можно проводить реакцию селективно, получая преимущественно NH-пирролы либо их N-винильные производные.

Изучена конденсация циклогексаноноксима с винилгалогенидами при атмосферном давлении в присутствии гидроксидов щелочных металлов в полярных негидроксильных растворителях [29].



Исходя из оксима α-тетралона и винилхлорида, синтезированы (КОН/ДМСО, 140–150 °C, 3–4 ч) 4,5-дигидробензо[g]индол и его N-винильное производное (с суммарным выходом 50 %) [26].

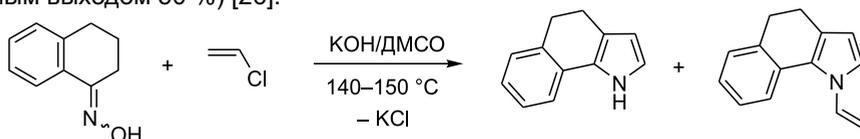
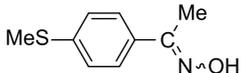
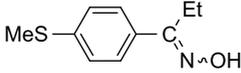
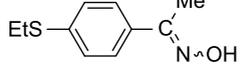
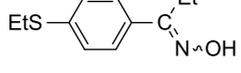
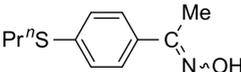
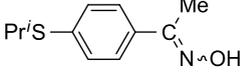
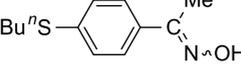
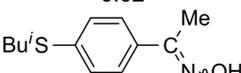
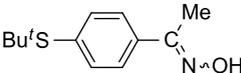
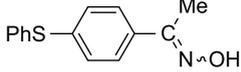


Таблица 42

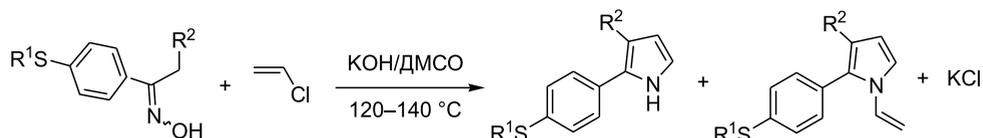
Условия и результаты реакции 4-алкилтиоарилкетоксимов с винилхлоридом

Реагенты, моль			ДМСО, мл	Т, °С	Время, ч	Выход, %	
Кетоксим	Винил- хлорид	КОН				Пиррол	N-винил- пиррол
0.05 	0.270	0.300	150	140	3.0	29	9
0.026 	0.156	0.260	100	130	3.5	36	19
0.1 	0.500	0.600	150	130	3.0	45	7
0.03 	0.200	0.300	100	130	3.5	45	10
0.005 0.028 	0.050 0.140 ^a	0.550 0.168	100 100	130 130	1.5 3.0	38 40	0 8
0.05 	0.250	0.300	100	130	3.0	42	6
0.02 	0.100	0.120	100	130	3.0	43	6
0.025 0.02 	0.250 0.300 ^a	0.275 0.320	150 150	120 120	3.0 5.0	43 24	Следы 22
0.015 	0.150	0.165	100	130	3.0	36	8
0.005 	0.025	0.030	100	130	3.0	19	Следы

^a В качестве винилирующего агента использован винилбромид.

Однако до исследований [10, 12, 30] эта реакция не применялась для синтеза серосодержащих пирролов (за исключением синтеза тиенилпирролов [31]).

В системе КОН/ДМСО алкиларилкетоксимы, полученные из ацилированных ароматических сульфидов, взаимодействуют с винилхлоридом (120–140 °С, атмосферное давление), образуя 2-(4-алкилтиофенил)пирролы и их N-винильные производные с суммарным выходом до 55 % (табл. 42) [10, 12, 27, 32, 33]. Выход соответствующих N-винилпирролов при этом составляет 6–18 %.



$R^1 = \text{Me, Et, } n\text{-Pr, } i\text{-Pr, } n\text{-Bu, } i\text{-Bu, } t\text{-Bu, Ph; } R^2 = \text{H, Me}$

Реакция реализуется при непрерывном барботировании хлористого винила через нагретую суспензию КОН/ДМСО, в которой находится исходный кетоксим. Предпочтительное мольное соотношение кетоксим/винилхлорид/NaOH составляет 1 : (5–6) : (6–10).

При проведении реакции 4-метилтиоацетофеноксима с 5–6-кратным избытком винилхлорида в среде КОН/ДМСО при температуре 140 °С образуются 2-(4-метилтиофенил)пиррол (выход 29 %) и 1-винил-2-(4-метилтиофенил)пиррол (выход 9 %) [10]. Более низкие выходы целевых продуктов по сравнению с арилпирролами, не содержащими серы [27], связаны, вероятно, с процессами деоксимирования исходных кетоксимов. Действительно, при понижении температуры до 130 °С (при прочих равных условиях) суммарный выход продуктов винилирования 4-этилтиоацетофеноксима увеличился до 52 %. Наличие метильного заместителя в *мета*-положении пиррольного кольца облегчает винилирование пирролов: 1-винил-2-арил-3-метилпирролы в этих условиях образуются с препаративным выходом 10–18 % против 6–8 % в случае 1-винил-2-арилпирролов.

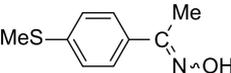
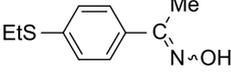
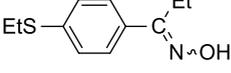
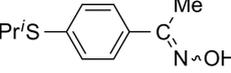
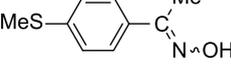
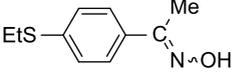
С увеличением в реакционной смеси мольного избытка винилгалогенида и КОН возрастает выход N-винильного производного. При взаимодействии 4-пропилтиоацетофеноксима с винилбромидом (130 °С, 3 ч, мольное соотношение кетоксим/винилбромид/КОН = 1:5:6) образуются 2-(4-пропилтиофенил)пиррол (выход 40 %) и 1-винил-2-(4-пропилтиофенил)пиррол (выход 8 %). Реакция 4-изобутилтиоацетофеноксима с винилбромидом (120 °С, 5 ч) при мольном соотношении кетоксим/винилбромид/КОН, равном 1:15:16, завершается образованием 2-(4-изобутилтиофенил)пиррола и 1-винил-2-(4-изобутилтиофенил)пиррола с выходом 24 и 22 % соответственно.

5.2.3. Синтез из оксимов алкилтиоарилалкилкетонов и дигалогеналканов

Наряду с винилгалогенидами в качестве синтетических эквивалентов ацетилена при получении пирролов и N-винилпирролов из кетоксимов можно использовать и 1,2-дигалогеналканы [1, 6, 7, 34–36]. Как и с винилгалогенидами, в зависимости от соотношения реагентов и условий реакция может быть направлена в сторону преимущественного образования NH-пирролов либо N-винилпирролов. Недавно разработан эффективный одnoreакторный синтез пирролов непосредственно из кетон и дихлорэтана в системе КОН/ДМСО, где кетоксимы образовывались *in situ* при добавлении к реакционной смеси гидроксиламина [37].

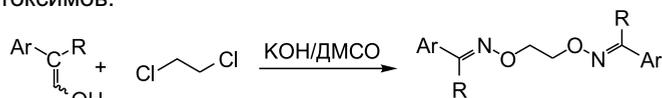
Таблица 43

**Условия и результаты реакции 4-алкилтиоарилкетоксимов
с 1,2-дигалогеналканами [33]**

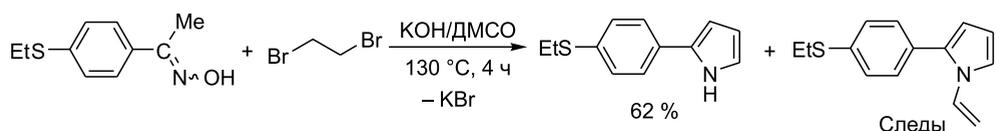
Реагенты, моль			ДМСО, мл	T, °C	Время, ч	Выход, %	
Кетоксим	Винилирующий агент	КОН				Пиррол	N-винил- пиррол
0.058 	ClCH ₂ CH ₂ Cl 0.232	0.812	150	130	4.0	48	10
0.05 	BrCH ₂ CH ₂ Br 0.15	0.510	100	130	4.0	62	Следы
0.03 	BrCH ₂ CH ₂ Br 0.15	0.630	100	140	5.0	54	11
0.025 	ClCH ₂ CH ₂ Cl 0.075	0.250	60	120	4.0	61	0
0.033 	BrCH ₂ CHBrMe 0.099	0.495	120	130	5.0	48	0
0.03 	BrCH ₂ CHBrMe 0.15	0.630	100	140	4.5	45	0

Взаимодействием 4-алкилтиофенилалкилкетоксимов с 1,2-дихлор(дибром)этаном и 1,2-дибромпропаном как ацетиленовыми эквивалентами в системе КОН/ДМСО при 120–140 °С и атмосферном давлении синтезированы 2-(4-алкилтиофенил)-3- и 5-метилпирролы и их N-винильные производные (табл. 43).

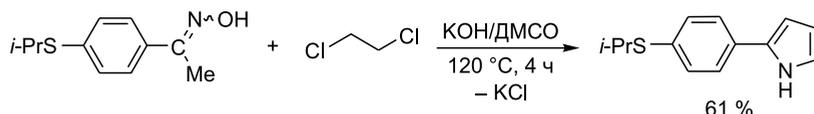
Для селективного синтеза NH-пирролов предпочтительно использовать трехкратный избыток винилирующего агента по отношению к кетоксиму, при этом необходимо медленно прибавлять 1,2-дигалогеналканы к суспензии, состоящей из избытка КОН, кетоксима и ДМСО. В противном случае может протекать реакция нуклеофильного замещения галогена оксимат-анионами, приводящая к гликолевым диэфирам кетоксимов.



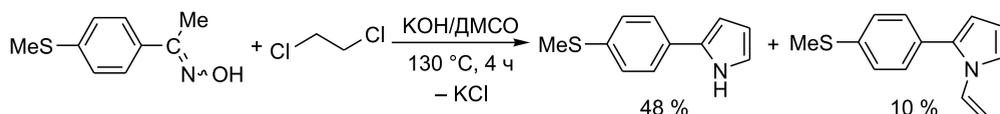
2-(4-Этилтиофенил)пиррол получен с выходом 62 % при проведении реакции 4-этилтиоацетофеноноксима с трехкратным избытком 1,2-дибромэтана. При этом в реакционной смеси методом ТСХ обнаруживаются только следы N-винильного производного [33].



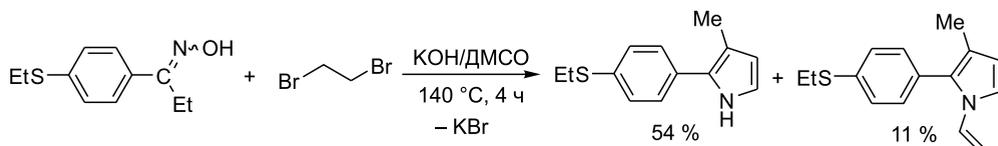
При взаимодействии 4-изопропилтиоацетофеноноксима с трехкратным избытком 1,2-дихлорэтана (120°C , 4 ч) образуется только 2-(4-изопропилтиофенил)пиррол с выходом 61 % [33].



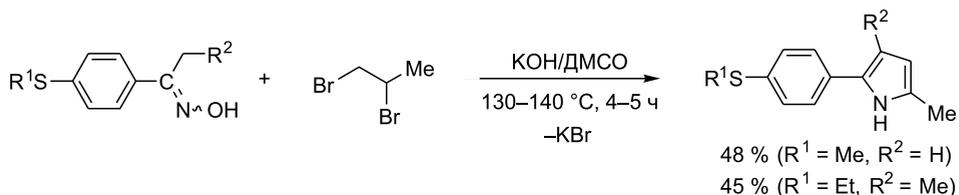
Увеличение в реакционной смеси относительного содержания дигалогенэтана и KOH способствует образованию N-винилпиррола. При проведении реакции 4-метилтиоацетофеноноксима с четырехкратным избытком 1,2-дихлорэтана в системе KOH/DMCO при температуре 130°C получены 2-(4-метилтиофенил)пиррол и 1-винил-2-(4-метилтиофенил)пиррол с выходом 48 и 10 % соответственно [33].



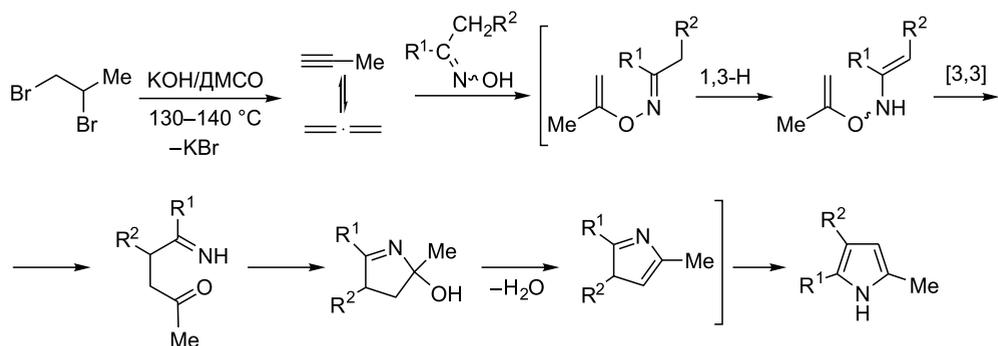
При повышении температуры реакции до 140°C и мольном соотношении оксим/1,2-дибромэтан/KOH, равном 1:5:21, суммарный выход 3-метил-2-(4-этилтиофенил)пиррола и 1-винил-3-метил-2-(4-этилтиофенил)пиррола составляет 65 % [33].



Для синтеза 2,5-дизамещенных пирролов по реакции Трофимова может быть использован гомолог галогенэтанов – 1,2-дибромпропан (см. табл. 43). Реакция 4-метилтио- и 4-этилтиоацетофеноноксимов с 1,2-дибромпропаном в системе KOH/DMCO приводит к соответствующим пирролам с выходами 48 и 45 % [33].



Синтез 2-(4-алкилтиофенил)пирролов с использованием 1,2-дибромпропана включает ряд последовательных стадий: превращение 1,2-дибромпропана под действием гидроксида калия в равновесную смесь метилацетилен и аллена, которые далее присоединяют исходный кетоксим (в виде оксимат-аниона), образуя один и тот же аддукт – O-изопропенилоксим, который через каскад превращений (1,3-прототропный сдвиг и 3,3-сигматропный сдвиги) образует соответствующий пиррол [36].



До работ [33, 36] пирролы, имеющие заместители в положении 2 и 5, были получены по реакции Трофимова только с фенилацетиленом [38], который не способен к прототропной изомеризации. В более поздних работах [6, 39–41] сообщалось, что при этом образуются пирролы, имеющие фенильные заместители в положении 5 или 4. Из метилацетилена или его смеси с алленом при взаимодействии с кетоксимами в системах MOH/DMCO ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}$) или $t\text{-BuOK/DMCO}$ образуются 5-метил- и 3(4)-метилпирролы [6, 42].

Для получения препаративно приемлемых выходов пирролов в этой реакции (как и в подобных) необходим избыток щелочи по сравнению с 1,2-дибромпропаном, тогда как с эквимольными количествами щелочи и 1,2-дибромпропана синтез ожидается неэффективен, поскольку вся щелочь расходуется на дигидробромирование и среда теряет свою суперосновность (пирролы образуются в следовых количествах).

Как и основанный на винилхлориде, этот способ прост, безопасен и технологичен и может оказаться более приемлемым для лабораторий, не располагающих свободным ацетиленом и не имеющих опыта работы с ним.

5.2.4. Структура и физико-химические характеристики 2-(4-алкилтиофенил)пирролов

Некоторые физико-химические характеристики 2-(4-алкилтиофенил)пирролов и N-винил-2-(4-алкилтиофенил)пирролов приведены в табл. 44 и 45.

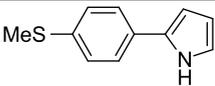
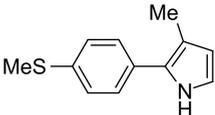
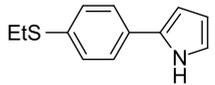
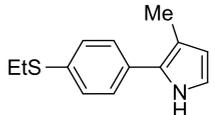
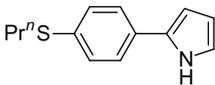
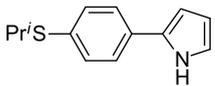
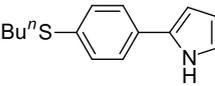
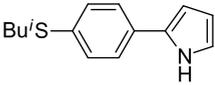
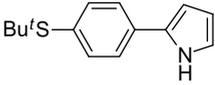
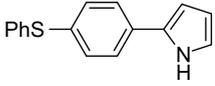
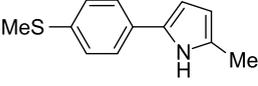
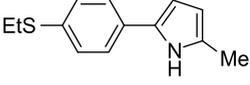
Величины ^1H и ^{13}C ЯМР химических сдвигов 2-(4-алкилтиофенил)пирролов и N-винил-2-(4-алкилтиофенил)пирролов (табл. 46 и 47) хорошо согласуются с таковыми для других известных арилпирролов и их N-винилпроизводных [1, 6, 7, 27].

В спектрах ЯМР ^1H серосодержащих пирролов (см. табл. 46) сигналы протонов NH-группы резонируют в самом слабом поле (8.02–8.47 м. д.), а пиррольного кольца H^3 , H^4 и H^5 – в диапазоне 6.14–6.34, 5.80–6.49, 6.63–6.84 м. д. соответственно.

Анализ химических сдвигов ^{13}C в спектре N-винил-2-(4-метилтиофенил)пиррола (см. табл. 47) в сопоставлении со спектрами фенилпиррола и метоксифенилзамещенного аналога [43] указывает на меньший донорный эффект MeS -группы по сравнению с метоксигруппой при передаче через бензольное кольцо (наблюдается экранирование положения 5 пиррольного кольца на -0.1 м.д. против -0.9 м. д. в N-винил-2-(4-метоксифенил)пирроле). Наиболее чувствительны к влиянию заместителей в положениях 2 и 3 пиррольного кольца N-винилпирролов химические сдвиги β -углеродного атома винильной группы: в 2-метилпирролах сигнал C- β сдвигнут в сильное поле на 1.9–2.2 м. д. (см. табл. 47, ср. № 1 и 2, 3 и 4).

Таблица 44

Пирролы, полученные по реакции Трофимова из 4-алкилтиоарилкетоксимов

№ п/п	Структурная формула	Выход, %	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Лит. ссылка
1		29 48	163	[10] [33]
2		36 54	132	[12] [33]
3		45 47 62	133–134 129–130	[12] [24] [33]
4		45	50	[12]
5		38 40 ^a	118–119	[12] [12]
6		42 61	77–78	[12] [33]
7		43	93–94	[12]
8		43 24 ^a	104–105	[12] [12]
9		36	112	[12]
10		19 48	175–176 (с разложением) 180 (с разложением)	[12] [24]
11		48	143	[33]
12		45	115	[33]

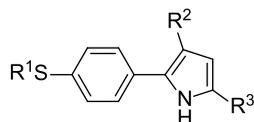
^a Опыт проведен с винилбромидом.

Таблица 45

**N-Винилпирролы, полученные по реакции Трофимова
из 4-алкилтиоарилкетоксимов**

№ п/п	Структурная формула	Выход, %	$T_{\text{кип}},$ °C/мм рт. ст.	η_D^{20}	d_4^{20}	Лит. ссылка
1		9 10	160/2	1.6505	1.1136	[12] [33]
2		19	142/1	1.6305	1.1020	[33]
3		7 48	165–167/3 160–162/3	1.6340 1.6338	1.0688 1.0685	[12] [24]
4		10 11	155/1	1.6118	1.1243	[12] [33]
5		8	172–174/1	1.6080	1.0520	[12]
6		6	150/1	1.6096	1.0609	[12]
7		6	166–168/1	1.5884	1.0910	[12]
8		22	168–170	1.5788	0.9972	[12]
9		8	167–168	1.5895	0.9960	[12]

Таблица 46

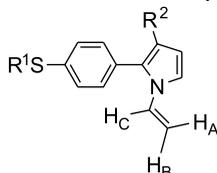
Химические сдвиги ЯМР ^1H и ^{13}C 2-(4-алкилтиофенил)пирролов

№ п/п	R ¹	R ²	R ³	Химический сдвиг ЯМР ^1H , CDCl_3 , δ , м. д.	Химический сдвиг ЯМР ^{13}C , CDCl_3 , δ , м. д.
1	2	3	4	5	6
1	Me	H	H	2.40 (с, 3H, MeS), 6.28 (д, J 3 Гц, 1H, H ³), 6.43 (д, J 3 Гц, 1H, H ⁴), 6.84 (д, J 3 Гц, 1H, H ⁵), 6.97 (м, 4H, C ₆ H ₄), 8.20 (уш. с, 1H, NH)	16.2 (MeS), 105.9 (C ³), 110.2 (C ⁴), 118.4 (C ⁵), 124.1 (C ^{2,6} -Ph), 127.5 (C ^{3,5} -Ph), 130.0 (C ¹ -Ph), 131.5 (C ²), 137.0 (C ⁴ -Ph)
2	Me	Me	H	2.23 (с, 3H, Me), 2.47 (с, 3H, MeS), 6.03 (д, J 3 Гц, 1H, H ⁴), 6.63 (д, J 3 Гц, 1H, H ⁵), 7.03 (м, 4H, C ₆ H ₄), 8.02 (уш. с, 1H, NH)	
3	Et	H	H	1.24 (т, J 6 Гц, 3H, Me), 2.83 (д, J 6 Гц, 2H, CH ₂ S), 6.14 (д, 1H, H ³), 6.34 (д, 1H, H ⁴), 6.63 (д, 1H, H ⁵), 7.23 (м, 4H, C ₆ H ₄), 8.21 (уш. с, 1H, NH)	
4	Et	Me	H	1.35 (т, J 6 Гц, 3H, Me), 2.23 (с, 3H, Me), 2.87 (д, J 6 Гц, 2H, CH ₂ S), 6.08 (д, J 3 Гц, 1H, H ⁴), 6.65 (д, J 3 Гц, 1H, H ⁵), 7.31 (м, 4H, C ₆ H ₄), 8.02 (уш. с, 1H, NH)	13.1 (Me), 14.6 (Me), 27.5 (CH ₂ S), 112.6 (C ⁴), 116.5 (C ³), 118.4 (C ⁵), 127.2 (C ^{2,6} -Ph), 128.0 (C ²), 130.3 (C ^{3,5} -Ph), 134.0 (C ¹ -Ph), 133.0 (C ⁴ -Ph)
5	Pr ⁿ	H	H	1.09 (т, J 6 Гц, 3H, Me), 1.65 (м, 2H, CH ₂), 2.90 (т, J 6 Гц, 2H, CH ₂ S), 6.17 (д, J 3 Гц, 1H, H ³), 6.42 (д, J 3 Гц, 1H, H ⁴), 6.72 (д, J 3 Гц, 1H, H ⁵), 7.36 (м, 4H, C ₆ H ₄), 8.21 (уш. с, 1H, NH)	13.5 (Me), 23.3 (CH ₂), 36.4 (CH ₂ S), 106.6 (C ³), 110.2 (C ⁴), 120.0 (C ⁵), 124.9 (C ^{2,6} -Ph), 130.7 (C ^{3,5} -Ph), 132.0 (C ²), 132.2 (C ¹ -Ph), 134.5 (C ⁴ -Ph)
6	Pr ⁱ	H	H	1.27 (д, J 6.5 Гц, 6H, Me), 3.27 (к, J 6.5 Гц, 1H, CHS), 6.21 (д, J 3 Гц, 1H, H ³), 6.42 (д, J 3 Гц, 1H, H ⁴), 6.70 (д, J 3 Гц, 1H, H ⁵), 7.31 (м, 4H, C ₆ H ₄), 8.39 (уш. с, 1H, NH)	23.4 (2Me), 38.8 (CHS), 106.8 (C ³), 110.3 (C ⁴), 120.1 (C ⁵), 124.7 (C ^{2,6} -Ph), 131.9 (C ⁴ -Ph), 133.0 (C ² , C ¹ -Ph), 133.4 (C ^{3,5} -Ph)
7	Bu ⁿ	H	H	0.95 (т, J 6.5 Гц, 3H, Me), 1.56 (м, 4H, CH ₂), 2.88 (т, J 6.5 Гц, 2H, CH ₂ S), 6.21 (д, J 3 Гц, 1H, H ³), 6.42 (д, J 3 Гц, 1H, H ⁴), 6.72 (д, J 3 Гц, 1H, H ⁵), 7.30 (м, 4H, C ₆ H ₄), 8.28 (уш. с, 1H, NH)	
8	Bu ⁱ	H	H	1.09 (д, J 6 Гц, 6H, Me), 1.81 (м, 1H, CH), 2.80 (д, J 6 Гц, 2H, CH ₂ S), 6.24 (д, J 3 Гц, 1H, H ³), 6.45 (д, J 3 Гц, 1H, H ⁴), 6.70 (д, J 3 Гц, 1H, H ⁵), 7.31 (м, 4H, C ₆ H ₄), 8.28 (уш. с, 1H, NH)	22.2 (2Me), 28.4 (CH), 43.1 (CH ₂ S), 106.0 (C ³), 110.3 (C ⁴), 118.9 (C ⁵), 124.3 (C ^{2,6} -Ph), 129.8 (C ^{3,5} -Ph), 132.0 (C ²), 132.6 (C ¹ -Ph), 134.9 (C ⁴ -Ph)
9	Bu ^t	H	H	1.26 (с, 9H, Me), 6.19 (д, J 3 Гц, 1H, H ³), 6.41 (д, J 3 Гц, 1H, H ⁴), 6.72 (д, J 3 Гц, 1H, H ⁵), 7.38 (м, 4H, C ₆ H ₄), 8.47 (уш. с, 1H, NH)	

Окончание табл. 46

1	2	3	4	5	6
10	Ph	H	H	6.18 (д, J 3 Гц, 1H, H ³), 6.49 (д, J 3 Гц, 1H, H ⁴), 6.79 (д, J 3 Гц, 1H, H ⁵), 7.51 (уш. м, 9H, C ₆ H ₄ , Ph), 8.10 (уш. с, 1H, NH)	
11	Me	H	Me	2.25 (с, 3H, Me), 2.41 (с, 3H, MeS), 5.80 (д, J 3 Гц, 1H, H ⁴), 6.24 (д, J 3 Гц, 1H, H ³), 7.22 (м, 4H, C ₆ H ₄), 7.96 (уш. с, 1H, NH)	13.0 (Me), 14.8 (Me), 29.8 (CH ₂ S), 106.6 (C ³), 108.4 (C ⁴), 124.4 (C ^{2,6} -Ph), 128.3 (C ^{3,5} -Ph), 129.9 (C ²), 130.8 (C ⁵), 131.9 (C ¹ -Ph), 135.4 (C ⁴ -Ph)
12	Et	H	Me	1.27 (т, 3H, Me), 2.30 (с, 3H, Me), 2.89 (д, 2H, CH ₂ S), 5.91 (д, J 3 Гц, 1H, H ⁴), 6.34 (д, J 3 Гц, 1H, H ³), 7.30 (м, 4H, C ₆ H ₄), 7.95 (уш. с, 1H, NH)	13.0 (Me), 16.2 (MeS), 106.8 (C ³), 108.4 (C ⁴), 124.4 (C ^{2,6} -Ph), 130.0 (C ²), 130.7 (C ⁵), 130.9 (C ^{3,5} -Ph), 132.6 (C ¹ -Ph), 133.2 (C ⁴ -Ph)

Таблица 47

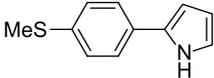
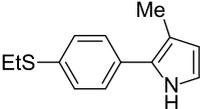
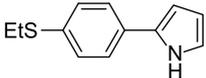
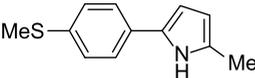
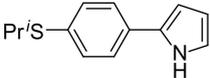
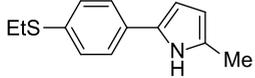
Химические сдвиги ЯМР ¹H и ¹³C 1-винил-2-(4-алкилтиофенил)пирролов

№ п/п	R ¹	R ²	Химический сдвиг ЯМР ¹ H, CDCl ₃ , δ, м. д.	Химический сдвиг ЯМР ¹³ C, CDCl ₃ , δ, м. д.
1	Me	H	2.47 (с, 3H, MeS), 4.77 (дд, 1H, H _B), 5.14 (дд, 1H, H _A), 6.22 (д, J 3 Гц, 1H, H ⁴), 6.26 (д, J 3 Гц, 1H, H ³), 6.86 (дд, 1H, H _C), 7.09 (д, J 3 Гц, 1H, H ⁵), 7.26 (м, 4H, C ₆ H ₄)	15.6 (MeS), 98.2 (=CH ₂), 110.0 (C ³), 110.1 (C ⁴), 117.9 (C ⁵), 126.4 (C ^{3,5} -Ph), 129.3 (C ¹ -Ph), 129.4 (C ^{2,6} -Ph), 131.9 (NC=), 133.4 (C ²), 137.5 (C ⁴ -Ph)
2	Me	Me	1.97 (с, 3H, Me), 2.43 (с, 3H, MeS), 4.42 (дд, 1H, H _B), 4.94 (дд, 1H, H _A), 5.98 (д, J 3 Гц, 1H, H ⁴), 6.59 (дд, 1H, H _C), 7.09 (д, J 3 Гц, 1H, H ⁵), 7.23 (м, 4H, C ₆ H ₄)	11.8 (Me), 15.6 (MeS), 96.0 (=CH ₂), 112.0 (C ⁴), 116.4 (C ⁵), 118.4 (C ³), 126.2 (C ^{2,6} -Ph), 128.4 (C ²), 130.0 (C ¹ -Ph), 131.5 (C ^{3,5} -Ph), 131.9 (NC=), 137.7 (C ⁴ -Ph)
3	Et	H	1.34 (т, 3H, Me), 2.94 (к, 2H, CH ₂ S), 4.67 (дд, 1H, H _B), 5.13 (дд, 1H, H _A), 6.24 (м, 2H, H ^{3,4}), 6.86 (дд, 1H, H _C), 7.08 (д, J 3 Гц, 1H, H ⁵), 7.29 (м, 4H, C ₆ H ₄)	14.7 (Me), 27.6 (CH ₂ S), 99.2 (=CH ₂), 110.8 (C ³), 110.9 (C ⁴), 119.4 (C ⁵), 129.2 (C ^{2,6} -Ph), 130.1 (C ^{3,5} -Ph), 130.5 (C ²), 132.6 (NC=), 134.2 (C ¹ -Ph), 136.8 (C ⁴ -Ph)
4	Et	Me	1.98 (с, 3H, Me), 1.31 (т, J 6 Гц, 3H, Me), 2.88 (к, J 6 Гц, 2H, CH ₂ S), 4.49 (дд, 1H, H _B), 4.92 (дд, 1H, H _A), 6.05 (д, J 3 Гц, 1H, H ⁴), 6.65 (дд, 1H, H _C), 6.94 (д, J 3 Гц, 1H, H ⁵), 7.27 (м, 4H, C ₆ H ₄)	11.8 (Me), 14.4 (Me), 27.4 (CH ₂ S), 97.1 (=CH ₂), 112.0 (C ⁴), 116.4 (C ⁵), 118.5 (C ³), 126.7 (C ²), 128.3 (C ^{2,6} -Ph), 131.9 (C ^{3,5} -Ph), 132.0 (NC=, C ¹ -Ph), 136.0 (C ⁴ -Ph)
5	Bu ⁱ	H	1.12 (д, J 6 Гц, 6H, Me), 1.81 (м, 1H, CH), 2.68 (д, J 6 Гц, 2H, CH ₂ S), 4.44 (дд, 1H, H _B), 4.88 (дд, 1H, H _A), 5.90 (м, 2H, H ^{3,4}), 6.40 (дд, 1H, H _C), 6.75 (д, J 3 Гц, 1H, H ⁵), 6.95 (м, 4H, C ₆ H ₄)	

Примечание. ²J_{AB} 0.8 Гц, ³J_{AC} 15.0 Гц, ²J_{BC} 9.0 Гц.

Таблица 48

**Характеристики длинноволновых полос поглощения
в УФ-спектрах пирролов [44]**

Пиррол	λ , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	Пиррол	λ , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$
	306	32.2		304	20.2
	306	33.0		314	31.6
	303	31.5		317	31.7

В ИК-спектрах 2-(4-алкилтиофенил)пирролов имеются общие частоты скелетных колебаний пиррольного кольца: 1550, 1420, 1380 и 1110 см^{-1} . Деформационным колебаниям С–Н соответствует интенсивная полоса при 710 см^{-1} , а бензольное кольцо идентифицируется по полосам при 830 (неплоское деформационное колебание С–Н), 1460, 1490–1500, 1575, 1590 см^{-1} (скелетные колебания кольца). В этих соединениях по сравнению с алкилфенилпирролами [27] частоты и интенсивности низковолновых полос скелетных колебаний кольца понижены. Полоса валентных колебаний С=CN-группы имеет максимум при $\sim 1640 \text{ см}^{-1}$, группе NH (в вазелиновом масле) отвечает полоса с максимумом при 3380 см^{-1} , а слабая полоса в области 530–550 см^{-1} принадлежит валентному колебанию связи С–S.

В УФ-спектрах 2-(4-алкилтиофенил)пирролов длинноволновая полоса поглощения при $\lambda_{\text{max}} \sim 300 \text{ нм}$, отвечающая π – π^* -переходу типа A_{1g} – B_{2u} , батохромно смещена относительно аналогичной полосы в спектре 2-фенилпиррола на 15–19 нм [44], а ее интенсивность увеличена более чем в 1.5 раза (табл. 48). Этот эффект обусловлен включением *p*-электронов атома серы в систему сопряжения.

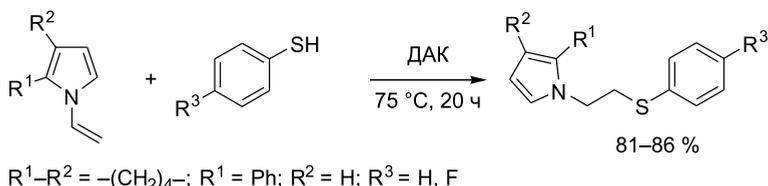
В 2-(4-метилтиофенил)- и 2-(4-этилтиофенил)-5-метилпирролах, имеющих алкильный заместитель в положении 5 пиррольного кольца, наблюдается дальнейший батохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения. Понижение экстинкции полосы в 2-(4-этилтиофенил)-3-метилпирроле вызвано ослаблением сопряжения бензольного и пиррольного колец за счет нарушения их копланарности из-за стерического эффекта метильной группы в положении 3 [45].

5.2.5. Присоединение арилтиолов к N-винилпирролам

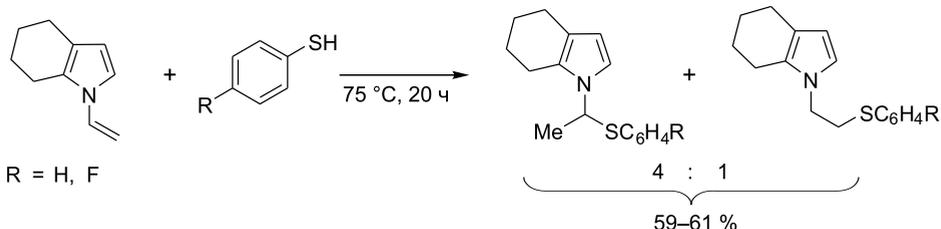
N-Винилпирролы, ставшие доступными в связи с разработкой нового, эффективного метода их получения по реакции Трофимова [1–7] из кетоксимов и ацетилена в суперосновной системе КОН–ДМСО, легко присоединяют такие традиционные адденды, как гидросиланы [46, 47], спирты [48, 49], фенолы [50] и тиолы [51]. Таким образом, N-винилпирролы становятся родоначальниками больших семейств ранее неизвестных N-этилзамещенных пирролов с различными гетероатомами в этильном радикале, перспективных для поиска среди них биологически активных веществ.

Алкантиолы селективно присоединяются к N-винилпирролам в присутствии азобисизобутиронитрила (ДАК) и без инициатора (70–80 °С, 18–25 ч) с образовани-

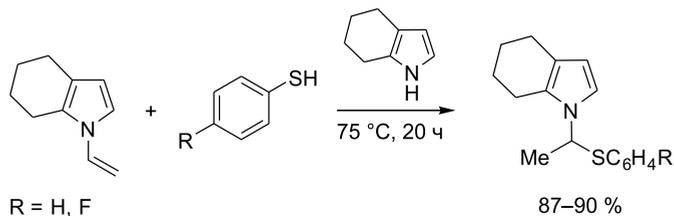
ем 1-(2-алкилтиоэтил)пирролов (выход 70–99 %) [51]. Присоединение ароматических тиолов к N-винилпирролам имеет свои особенности. Было показано [52], что в условиях свободнорадикального иницирования (ДАК, 75 °С, 20 ч) эта реакция протекает селективно с образованием β-аддуктов – 1-(2-арилтиоэтил)пирролов (выход 81–86 %).



В аналогичных условиях без химического инициатора (75 °С, 20 ч) тиофенолы присоединяются к N-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндолу с образованием смеси продуктов по и против правила Марковникова, причем содержание 1-(1-арилтиоэтил)пирролов достигает 80 %. Протекание реакции по электрофильному механизму обусловлено, по-видимому, повышенной кислотностью ароматических тиолов по сравнению с алифатическими аналогами.



Тиолирование смеси N-винил- (28.5 %), NH-4,5,6,7-тетрагидроиндола (61 %) и циклогексаноноксима (10.5 %), полученной реакцией циклогексаноноксима с винилхлоридом в системе КОН/ДМСО [29], при нагревании как в присутствии ДАК, так и без инициатора приводит селективно к образованию α-аддуктов, поскольку присутствие NH-пиррола ингибирует радикальные процессы и препятствует образованию β-аддуктов.

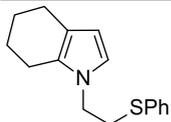
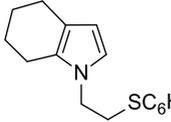
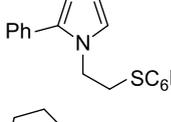
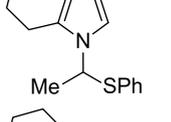
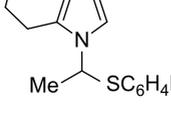


4-Нитротиофенол не присоединяется к N-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндолу: при перемешивании реакционной смеси при комнатной температуре идет сильное самонагревание с образованием полимерных продуктов, вероятно, того же строения, что и олигомеры, полученные в присутствии кислот [53, 54].

Таким образом, в отличие от алкантиолов, присоединяющихся к N-винилпирролам практически исключительно по радикальному механизму с образованием β-аддуктов [51], арилтиолы, вследствие повышенной кислотности, проявляют заметную склонность к электрофильному присоединению, приводящему к α-аддуктам.

Таблица 49

1-(2-Арилтиоэтил)- и 1-(1-арилтиоэтил)пирролы [52]

Структурная формула	Выход, %	$T_{\text{кип}}^1$, °С/мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	Химический сдвиг ЯМР ^1H , δ , м. д.
	84	174–176/1	1.5970	1.0961	1.63 (м, 4H, H ^{5,6}), 2.35 (м, 4H, H ^{4,7}), 2.91 (т, 2H, CH ₂ S), 3.72 (т, 2H, CH ₂ N), 5.81 (д, 1H, H ³), 6.30 (д, 1H, H ²), 7.00–7.50 (м, 5H, Ph)
	86	198–202/2	1.5840	1.1571	1.63 (м, 4H, H ^{5,6}), 2.34 (м, 4H, H ^{4,7}), 2.90 (т, 2H, CH ₂ S), 3.74 (т, 2H, CH ₂ N), 5.85 (д, 1H, H ³), 6.31 (д, 1H, H ²), 6.50–7.30 (м, 4H, C ₆ H ₄)
	81	175–177/1	1.6108	1.1533	2.91 (т, 2H, CH ₂ S), 4.06 (т, 2H, CH ₂ N), 6.70 (м, 1H, H ³), 6.95 (т, 1H, H ²), 6.28–7.11 (м, 9H, C ₆ H ₄ , Ph)
	88	143–145/1.5	1.5868	1.0752	1.60 (м, 4H, H ^{5,6}), 1.75 (д, 3H, Me), 2.41 (м, 4H, H ^{4,7}), 5.20 (к, 1H, NCHS), 5.83 (д, 1H, H ³), 6.64 (д, 1H, H ²), 7.00–7.30 (м, 5H, Ph)
	90	160–162/2	1.5750	1.1069	1.57 (м, 4H, H ^{5,6}), 1.72 (д, 3H, Me), 2.39 (м, 4H, H ^{4,7}), 5.17 (к, 1H, NCHS), 5.85 (д, 1H, H ³), 6.64 (д, 1H, H ²), 6.85–7.20 (м, 4H, C ₆ H ₄)

В спектрах ЯМР ^1H аддуктов, полученных в условиях радикального инициирования, характер и интегральные интенсивности сигналов полностью соответствуют строению 1-(2-арилтиоэтил)пирролов (табл. 49). В спектрах ЯМР ^1H 1-(1-арилтиоэтил)пирролов вместо двух триплетных сигналов группировки SCH₂CH₂ (2.9 и 3.7–4.0 м. д.) присутствуют пары кватер–дублет в области 5.2 и 1.7 м. д. с интегральной интенсивностью 1:3, свидетельствующие о наличии протонов метиновых и метильных групп.

5.3. Примеры синтезов

5.3.1. Синтез оксимов алкилтиоарилкетонов

4-Метилтиоацетофеноноксим. К раствору 4.98 г (0.03 моль) 4-метилтиоацетофенона и 6.0 г (0.086 моль) солянокислого гидроксилamina в 75 мл EtOH добавляют раствор 10.0 г (0.25 моль) едкого натра в 50 мл воды и осторожно кипятят в течение 30–60 мин. После охлаждения смесь выливают в раствор 30 мл конц. HCl в 500 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают, тщательно промывают водой и сушат. Выход 5.4 г (~100 %), т. пл. 119 °С.

4-Алкилтиоацето- и 4-алкилтиопропиофеноноксимы (см. табл. 41) получены аналогично.

5.3.2. Пирролы и N-винилпирролы

2-(4-Метилтиофенил)пиррол и N-винил-2-(4-метилтиофенил)пиррол [10, 33]. Смесь 10.4 г (0.058 моль) 4-метилтиоацетофеноноксима, 45.5 г (0.812 моль)

измельченного КОН и 120 мл ДМСО нагревают до 130 °С и при интенсивном перемешивании в течение 3 ч прибавляют по каплям 23.0 г (0.232 моль) 1,2-дихлорэтана в 30 мл ДМСО. Реакционную смесь перемешивают еще 1 ч при той же температуре и, охладив до комнатной температуры, выливают в ледяную воду (800 мл); экстрагируют бензолом (5 × 80 мл). Экстракт трижды промывают 30%-м раствором КОН, сушат K_2CO_3 , отгоняют бензол, получают смесь NH- и N-винилпиррола, из которой NH-пиррол выделяют кристаллизацией из изооктана. Оставшиеся в маточном растворе продукты разделяют хроматографически (Al_2O_3 , эфир/гексан, 2:1). Получают 5.3 г 2-(4-метилтиофенил)пиррола (выход 48 %, т. пл. 163 °С) и 1.2 г (10 %) N-винил-2-(4-метилтиофенил)пиррола (т. кип. 160 °С/2 мм рт. ст., n_D^{20} 1.6505, d_4^{20} 1.1136). Спектральные характеристики см. табл. 46.

5-Метил-2-(4-метилтиофенил)пиррол [33]. Смесь из 6.03 г (0.33 моль) 4-метилтиоацетофеноноксима, 27.72 г (0.495 моль) измельченного КОН и 100 мл ДМСО нагревают до 130 °С и при интенсивном перемешивании в течение 4 ч прибавляют по каплям 20.2 г (0.1 моль) 1,2-дибромпропана в 20 мл ДМСО. Реакционную смесь продолжают нагревать еще 1 ч. По завершении реакции охлажденную реакционную смесь выливают в ледяную воду (500 мл) и экстрагируют бензолом (5 × 80 мл). Экстракт промывают 30%-м раствором NaOH, сушат K_2CO_3 . После отгонки растворителя перекристаллизацией из изооктана получают 3.2 г (48 %) 5-метил-2-(4-метилтиофенил)пиррола, т. пл. 143 °С. Спектральные характеристики см. табл. 46.

5-Метил-2-(4-этилтиофенил)пиррол [33]. Аналогично из 5.85 г (0.068 моль) 4-этилтиоацетофеноноксима и 30.3 г (0.15 моль) 1,2-дибромпропана в присутствии 35.3 г (0.63 моль) КОН и 100 мл ДМСО (140 °С, 4.5 ч) получают 2.96 г (45 %) 5-метил-2-(4-этилтиофенил)пиррола, т. пл. 115 °С. Спектральные характеристики см. табл. 46.

2-(4-Изопропилтиофенил)пиррол [12, 33]. Аналогично из 5.22 г (0.025 моль) 4-изопропилтиоацетофеноноксима и 7.5 г (0.076 моль) 1,2-дихлорэтана в присутствии 14.0 г (0.25 моль) порошкообразного КОН и 60 мл ДМСО (4 ч, 120 °С) получают 3.3 г (61 %) NH-пиррола, т. пл. 77–78 °С. Спектральные данные см. табл. 46.

2-(4-Этилтиофенил)пиррол. а) Суспензию 0.7 г (12.5 ммоль) КОН в 75 мл ДМСО, нагретую до 96 °С, в течение 10 мин насыщают ацетиленом, добавляют 2.43 г (12.4 ммоль) 4-этилтиоацетофеноноксима и при интенсивном перемешивании барботируют ацетилен в течение 5 ч. Охлажденную массу выливают в 300 мл холодной воды, экстрагируют эфиром (6 × 50 мл). Эфирные экстракты промывают водой, сушат K_2CO_3 . Остаток, полученный после удаления растворителя, фракционируют на колонке с Al_2O_3 (гексан/эфир, 3:1), получают 1.98 г сырого продукта. При повторном фракционировании на пластинках с незакрепленным слоем Al_2O_3 (эфир) выделяют 1.21 г (47 %) 2-(4-этилтиофенил)пиррола (серые пластинчатые кристаллы с перламутровым блеском, т. пл. 129–130 °С) и 0.08 г (3 %) O-винил-4-этилтиоацетофеноноксима [24].

б) Смесь 9.75 г (0.05 моль) 4-этилтиоацетофеноноксима, 28.2 г (0.51 моль) измельченного КОН и 70 мл ДМСО нагревают до 130 °С и при интенсивном перемешивании в течение 3 ч прибавляют по каплям 28.2 г (0.15 моль) 1,2-дибромэтана в 30 мл ДМСО. Реакционную смесь перемешивают еще 1 ч при той же температуре. После обработки, описанной выше, получают 6.3 г (62 %) 2-(4-этилтиофенил)пиррола, т. пл. 133–134 °С [33].

N-винил-2-(4-этилтиофенил)пиррол [24]. Суспензию 0.7 г (12.5 ммоль) КОН и 30 мл ДМСО, нагретую до 120 °С, насыщают ацетиленом, добавляют 0.5 г

(2 ммоль) 2-(4-этилтиофенил)пиррола и при перемешивании подают в нагретую реакционную смесь ацетилен (~1 л/ч) в течение 5 ч. Охлажденную реакционную смесь выливают в 100 мл воды, экстрагируют эфиром (6 × 30 мл). Из общей массы сырого продукта (0.5 г) хроматографированием на оксиде алюминия (элюент эфир/гексан, 3:1) выделяют N-винил-2-(4-этилтиофенил)пиррол (0.27 г, 48 %), т. кип. 160–162 °С/3 мм рт. ст., n_D^{20} 1.6338, d_4^{20} 1.0685.

2-(4-Этилтиофенил)пиррол и N-винил-2-(4-этилтиофенил)пиррол [24].

В 150 мл ДМСО в течение 2.5 ч при 130 °С через каждые 30 мин порциями добавляют смесь 19.5 г (0.1 моль) 4-этилтиоацетофеноноксима и 33.6 г (0.6 моль) КОН, постепенно пропуская через барботер 31.2 г (0.5 моль) винилхлорида. Перемешивание и нагревание продолжают еще 30 мин, смесь охлаждают до 20 °С, разбавляют холодной водой и продукт реакции извлекают бензолом (5 × 100 мл). Экстракт промывают водой и сушат K_2CO_3 . Бензол отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Получают смесь NH- и N-винилпиррола, из которой основную часть NH-пиррола выделяют перекристаллизацией из изооктана. Остаток после упаривания маточного раствора разделяют ТСХ в тонком слое Al_2O_3 (эфир/гексан, 1:2). Получают 9.2 г (45 %) 2-(4-этилтиофенил)пиррола и 1.5 г (7 %) N-винил-2-(4-этилтиофенил)пиррола. Константы приведены в табл. 44, 45, спектральные характеристики – в табл. 46, 47.

3-Метил-2-(4-метилтиофенил)пиррол и N-винил-3-метил-2-(4-метилтиофенил)пиррол [12]. Аналогично из 5.0 г (0.026 моль) 4-метилтиопропиофеноноксима и 9.81 г (0.156 моль) винилхлорида в присутствии 14.6 г (0.26 моль) КОН и 100 мл ДМСО (130 °С, 3.5 ч) получают 1.91 г 3-метил-2-(4-метилтиофенил)пиррола (выход 36 %, т. пл. 132 °С) и 1.09 г N-винил-3-метил-2-(4-метилтиофенил)пиррола (выход 19 %, т. кип. 142 °С/1 мм рт. ст., n_D^{20} 1.6305, d_4^{20} 1.1020) (см. табл. 45).

2-(4-Фенилтиофенил)пиррол [24]. Через реакционную смесь 3.0 г (12.3 ммоль) 4-фенилтиоацетофеноноксима, 0.70 г (12.5 ммоль) КОН и 75 мл ДМСО, нагретую до 96 °С, при интенсивном перемешивании барботируют ацетилен в течение 5 ч. Реакционную массу охлаждают и выливают в 300 мл холодной воды, образовавшийся осадок отделяют, получают 2.5 г сырого продукта. Водный раствор экстрагируют эфиром, получают еще 0.5 г сырого продукта. Из общей массы (3.0 г) сырого вещества, растворенного в ацетоне, хроматографированием на пластинках с тонким незакрепленным слоем Al_2O_3 (эфир/ $EtOH$, 50:1) извлекают 1.51 г (48 %) 2-(4-фенилтиофенил)пиррола, т. пл. 180 °С (с разл.).

3-Метил-2-(4-этилтиофенил)пиррол и N-винил-3-метил-(4-этилтиофенил)пиррол [12, 33]. а) В нагретую до 130 °С суспензию 100 мл ДМСО, 16.8 г (0.3 моль) порошкообразного КОН, 6.27 г (0.03 моль) 4-этилтиопропиофеноноксима при тщательном перемешивании барботируют в течение 3 ч 12.5 г (0.2 моль) винилхлорида и продолжают нагревание еще 30 мин. Стандартной обработкой получают 2.91 г (45 %) 3-метил-2-(4-этилтиофенил)пиррола, т. пл. 50 °С. Одновременно выделяют 0.70 г (10 %) N-винил-3-метил-2-(4-этилтиофенил)пиррола, т. кип. 155 °С/1 мм рт. ст., n_D^{20} 1.6118, d_4^{20} 1.1243 (см. табл. 46, 47).

б) Из 6.27 г (0.03 моль) 4-этилтиопропиофеноноксима и 28.2 г (0.15 моль) 1,2-дибромэтана в присутствии 35.3 г (0.63 моль) КОН, 120 мл ДМСО (140 °С, 5 ч) получают 3.5 г 3-метил-2-(4-этилтиофенил)пиррола (выход 54 %, т. пл. 50 °С) и 0.8 г N-винил-3-метил-2-(4-этилтиофенил)пиррола (выход 11 %, т. кип. 155 °С/1 мм рт. ст., n_D^{20} 1.6118, d_4^{20} 1.1243).

N-Винил-4,5,6,7-тетрагидроиндол [55]. Во вращающийся автоклав вместимостью 1 л помещают 5.0 г (0.044 моль) циклогексаноноксима, 1.5 г (0.027 моль) КОН

и 120 мл ДМСО, насыщают ацетиленом под давлением 15 атм (всего подают ~40 л ацетилена), нагревают до 120 °С и перемешивают в течение 1 ч. Охлажденную реакционную смесь разбавляют водой, экстрагируют эфиром (3 × 50 мл), экстракт промывают водой, отгоняют растворитель и перегонкой в вакууме получают 5.5 г (93 %) N-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола, т. кип. 85–86 °С/3 мм рт. ст., n_D^{20} 1.5562, d_4^{20} 1.0010.

4,5,6,7-Тетрагидроиндол и N-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндол [29]. Смесь 5.7 г (0.05 моль) циклогексаноноксима, 8.40 г (0.15 моль) КОН и 100 мл ДМСО при перемешивании нагревали при 110 °С в течение 2 ч, пропуская 6.25 г (0.1 моль) винилхлорида. Реакционную массу после охлаждения выливали в ледяную воду и экстрагировали бензолом (5 × 100 мл). Экстракт промывали водой и сушили K_2CO_3 . После удаления растворителя перегонкой остатка в вакууме получали дистиллят (2.2 г), т. кип. 60–150 °С/1 мм рт. ст., состоящий из исходного оксима, тетрагидроиндола и N-винилтетрагидроиндола.

Аналогично были проведены опыты при соотношении оксим/КОН/винилхлорид, равном 1:6:5 (120–140 °С, 3 ч). Объединенные дистилляты, содержащие N-винилтетрагидроиндол (28.5 %), NH-тетрагидроиндол (61 %) и циклогексаноноксим (10.5 %), были использованы в синтезе 1-(1-арилтиоэтил)-4,5,6,7-тетрагидроиндолов.

N-Винил-2-фенилпиррол [24]. В нагретую до 140 °С суспензию 150 мл ДМСО, 33.6 г (0.6 моль) КОН, 13.5 г (0.1 моль) ацетофеноноксима при тщательном перемешивании барботируют в течение 2 ч 30 мин 31.2 г (0.5 моль) винилхлорида. После этого перемешивание и нагревание продолжают еще 30 мин. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, разбавляют холодной водой и экстрагируют (50 мл × 5) бензолом. Экстракт трижды промывают 30 % раствором КОН, сушат поташом, отгоняют бензол, остаток перегоняют в вакууме. Получают продукт-сырец, из которого основную часть пиррола выделяют кристаллизацией из изооктана. Оставшиеся в маточном растворе 2-фенилпиррол и 1-винил-2-фенилпиррол разделяют ТСХ (силикагель LS 5/40 мк, эфир/гексан, 1:2). Получают 6.4 г 2-фенилпиррола (выход 45 %, т. пл. 129 °С) и 1.2 г N-винил-2-фенилпиррола (выход 7 %, т. кип. 94 °С/1 мм рт. ст., n_D^{20} 1.6190, d_4^{20} 1.0443).

5.3.3. Присоединение тиофенолов к N-винилпирролам

1-(2-Фенилтиоэтил)-4,5,6,7-тетрагидроиндол [52]. Смесь 2.94 г (0.02 моль) N-винилтетрагидроиндола и 2.8 г (0.025 моль) тиофенола нагревают при 75 °С в запаянной ампуле 20 ч в присутствии 0.03 г (2 мас. %) ДАК. Перегонкой в вакууме над тонкоизмельченным КОН получают 4.3 г (84 %) продукта, т. кип. 174–176 °С/1 мм рт. ст.

Аналогично получают 1-[2-(4-фтор)фенилтиоэтил]-4,5,6,7-тетрагидроиндол и 1-[2-(4-фтор)фенилтиоэтил]-2-фенилпиррол (см. табл. 49).

1-(2-Фенилтиоэтил)- и 1-(1-фенилтиоэтил)-4,5,6,7-тетрагидроиндолы [52]. Смесь 1.47 г (0.01 моль) N-винилтетрагидроиндола и 1.1 г (0.01 моль) тиофенола нагревают при 75 °С в запаянной ампуле 20 ч. Перегонкой в вакууме над тонкоизмельченным КОН получают 1.52 г (59 %) продукта, содержащего 1-(2-фенилтиоэтил)-4,5,6,7-тетрагидроиндол и 1-(1-фенилтиоэтил)-4,5,6,7-тетрагидроиндол в соотношении 1:4 (по данным спектроскопии ЯМР 1H).

Аналогично из 1.47 г (0.01 моль) N-винилтетрагидроиндола и 1.28 г (0.01 моль) 4-фтортиофенола (75 °С, 20 ч) без химического инициатора получают 1.68 г (61 %) смеси, содержащей 1-[2-(4-фтор)фенилтиоэтил]-4,5,6,7-тетрагидроиндол (20 %) и 1-[1-(4-фтор)фенилтиоэтил]-4,5,6,7-тетрагидроиндол (80 %) (по данным спектроскопии ЯМР 1H).

1-(1-Фенилтиоэтил)-4,5,6,7-тетрагидроиндол. Смесь (1.95 г) N-винилтетрагидроиндола (28.5 %), NH-4,5,6,7-тетрагидроиндола (61 %) и циклогексаноноксима (10.5 %), полученную из циклогексаноноксима и винилхлорида по методике [29], и тиофенол (0.6 г, 0.005 моль) без инициатора выдерживают в запаянной ампуле при нагревании (75 °С, 20 ч). Перегонкой в вакууме получают 0.86 г (88 %) 1-[1-(4-фтор)фенилтиоэтил]-4,5,6,7-тетрагидроиндола, т. кип. 143–145 °С/1.5 мм рт. ст. (см. табл. 49).

В тех же условиях и из тех же количеств реагентов, но в присутствии 0.03 г ДАК получают 0.85 г (87 %) α -аддукта.

1-[1-(4-Фторфенил)тиоэтил]-4,5,6,7-тетрагидроиндол. Из 1.47 г смеси, содержащей N-винилтетрагидроиндол (28.5 %), NH-4,5,6,7-тетрагидроиндол (61 %) и циклогексаноноксим (10.5 %), и 1.28 г (0.01 моль) 4-фтортиофенола (75 °С, 20 ч, без инициатора) получают 0.70 г (90 %) 1-[1-(4-фтор)фенилтиоэтил]-4,5,6,7-тетрагидроиндола, т. кип. 160–162 °С/2 мм рт. ст. (см. табл. 49).

В тех же условиях и из тех же количеств реагентов, но в присутствии 0.03 г ДАК получают 0.68 г (87 %) 1-[1-(4-фтор)фенилтиоэтил]-4,5,6,7-тетрагидроиндола.

Реакция N-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола с 4-нитротиофенолом. При смешивании 1.47 г (0.01 моль) N-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола, 1.55 г (0.01 моль) 4-нитротиофенола и 0.03 г ДАК наблюдается сильный саморазогрев с образованием полимера, который не исследовался. Аналогичный результат получен при проведении реакции без инициатора.

Список литературы

- [1] Трофимов Б.А., Михалева А.И. *N-Винилпирролы*. Новосибирск: Наука, 1984, 264 с.
- [2] Trofimov B.A. Preparation of pyrroles from ketoximes and acetylenes // *Adv. Heterocycl. Chem.* 1990, 51, 177–301.
- [3] Trofimov B.A., Mikhaleva A.I. Further development of the ketoxime-based pyrrole synthesis // *Heterocycles*. 1994, 37, 1193–1232.
- [4] Trofimov B.A. Sulfur-containing pyrroles // *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 1994, 95–96, 145–163.
- [5] Trofimov B.A., Mikhaleva A.I., Schmidt E.Y. et al. Pyrroles and N-vinylpyrroles from ketones and acetylenes: recent strides // *Adv. Heterocycl. Chem.* 2010, 99, 209–254.
- [6] Трофимов Б.А., Михалева А.И., Шмидт Е.Ю. и др. *Химия пиррола. Новые страницы*. Новосибирск: Наука, 2012, 383 с.
- [7] Trofimov B.A., Mikhaleva A.I., Schmidt E.Yu. et al. *Chemistry of Pyrroles*. CRC Press, 2014, 381 p.
- [8] *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*. Wiley&Sons, 2009, 3824 p.
- [9] *Name Reactions in Heterocyclic Chemistry II*. Wiley, 2011, 704 p.
- [10] Aliev I.A., Mikhaleva A.I., Sigalov M.V. An example on a novel route to sulfur-containing pyrroles and N-vinylpyrroles // *Sulfur Letters*. 1984, 2, 55–58.
- [11] Коростова С.Е., Собенина Л.Н., Нестеренко Р.Н. и др. Пирролы из кетоксимов и ацетилена. XXVI. Синтез новых 2-арилпирролов // *ЖОрХ*. 1984, 20, 1960–1964.
- [12] Алиев И.А., Гасанов Б.Р., Голованова Н.И. и др. Пирролы из кетоксимов и ацетилена. 35. Синтез 2-(4-алкилтиофенил)пирролов и их 1-винильных производных // *ХГС*. 1987, 1486–1488.
- [13] Кривдин Л.Б., Калабин Г.А., Нестеренко Р.Н. и др. Новый подход к установлению конфигурации оксимов // *ЖОрХ*. 1984, 20, 2477–2478.
- [14] Кривдин Л.Б., Калабин Г.А., Нестеренко Р.Н. Новый метод идентификации конфигурационных изомеров гетероциклических оксимов // *ХГС*. 1985, 709.

- [15] **Krivdin L.B., Kalabin G.A., Nesterenko R.N.** Carbon-carbon coupling constant – a new guide in the stereochemistry of oximes // *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 4818–4820.
- [16] **Михалева А.И., Зайцев А.Б., Трофимов Б.А.** Оксимы как реагенты // *Усп. хим.* **2006**, 75, 913–950.
- [17] **Kato M., Nishino S., Ohno M. et al.** New reagents for controlled release of nitric oxide. Structure-stability relationships // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1996**, 6, 33–38.
- [18] **Абеле Р., Абеле Э., Лукевиц Э.** Оксимы пятичленных гетероциклических соединений с тремя и четырьмя гетероатомами. 2. Синтез производных, реакции и биологическая активность // *ХГС.* **2007**, 963–990.
- [19] **Абеле Р., Абеле Э., Лукевиц Э.** Оксимы пятичленных гетероциклических соединений с тремя и четырьмя гетероатомами. 1. Синтез и строение // *ХГС.* **2008**, 803–816.
- [20] **Jones R.A., Bean G.P.** *The chemistry of pyrroles.* New York: Academic Press, **1977**, 525 p.
- [21] **Коростова С.Е., Михалева А.И., Васильцов А.М. и др.** Арилпирролы: развитие классических и современных методов синтеза. Ч. I // *ЖОрХ.* **1998**, 34, 967–1000.
- [22] **Коростова С.Е., Михалева А.И., Васильцов А.М. и др.** Арилпирролы: развитие классических и современных методов синтеза. Ч. II // *ЖОрХ.* **1998**, 34, 1767–1785.
- [23] **Trofimov B.A., Nedolya N.A.** // *Pyrroles and their benzo derivatives: Reactivity* (Eds. A.R. Katritzki, C.A. Ramsden, E.F.V. Scriven and R.J.K. Taylor). Elsevier, **2008**, pp. 45–268.
- [24] **Коростова С.Е., Шевченко С.Г., Шмидт Е.Ю. и др.** Пирролы из кетоксимов и ацетилена. 42. Особенности синтеза новых 2-арилпирролов // *ХГС.* **1992**, 609–613.
- [25] **Трофимов Б.А., Михалева А.И.** Реакции кетоксимов с винилгалогенидами – новый путь к пирролам и N-винилпирролам // *ЖОрХ.* **1980**, 16, 672.
- [26] **Михалева А.И., Алиев И.А., Нестеренко Р.Н. и др.** Одностадийный синтез 4,5-дигидробензо[*g*]индола и его винильного производного из оксима α -тетралона и винилхлорида // *ЖОрХ.* **1982**, 18, 2229–2230.
- [27] **Алиев И.А., Алмамедова Д.Т., Гасанов Б.Р. и др.** Пирролы из кетоксимов и ацетилена. XXVIII. Использование винилхлорида вместо ацетилена для синтеза арилпирролов из арилметилкетоксимов // *ХГС.* **1984**, 1359–1361.
- [28] **Алиев И.А., Зейналова С.Н., Гасанов Б.Р. и др.** Пирролы из кетоксимов и ацетилена. 37. Использование винилхлорида вместо ацетилена для синтеза арилпирролов из этиларилкетоксимов // *ЖОрХ.* **1988**, 24, 2436–2439.
- [29] **Алиев И.А., Михалева А.И., Байрамова С.Х. и др.** Пирролы из кетоксимов и ацетилена. 31. Изучение условий реакции циклогексаноноксима с винилгалогенидами в суперосновных средах // *ЖОрХ.* **1986**, 22, 489–492.
- [30] **Алиев И.А.** *Химия и физико-химия арентиолов, их производных и аналогов:* Дис. ... д-ра хим. наук. Иркутск, **1990**.
- [31] **Трофимов Б.А., Коростова С.Е., Михалева А.И. и др.** Пирролы из кетоксимов и ацетилена. XXI. Трифторацетилирование 2-(2-фурил)- и 2-(2-тиенил)пирролов и их 1-винильных производных // *ЖОрХ.* **1982**, 18, 894–899.
- [32] **Алиев И.А., Михалева А.И., Сигалов М.В.** Синтез (алкилтио)-фенилпирролов и их N-винильных производных // *XVI Конф. по химии и технологии орг. соед. серы и сернистых нефтей. Тез. докл.* Рига, **1984**, с. 135.
- [33] **Алиев И.А., Михалева А.И., Гасанов Б.Р. и др.** Пирролы их кетоксимов и ацетилена. 43. 1,2-Дигалогеналканы и винилхлорид в синтезе 2-(4-алкилтиофенил)пирролов // *ХГС.* **1990**, 1337–1340.
- [34] **Трофимов Б.А., Михалева А.И.** Синтез пирролов и N-винилпирролов из кетоксимов и дигалогенэтанов // *Изв. АН. Сер. хим.* **1979**, 2840.
- [35] **Михалева А.И., Трофимов Б.А., Васильев А.Н. и др.** Способ получения 2- или 3-замещенных пирролов // А. с. СССР 979337, **1980**.
- [36] **Алиев И.А., Гасанов Б.Р., Зейналова С.Н. и др.** Синтез 2,5-дизамещенных пирролов реакцией кетоксимов с 1,2-диброипропаном // *Изв. АН. Сер. хим.* **1988**, 2175–2177.

- [37] Trofimov B.A., Mikhaleva A.I., Ivanov A.V. et al. Expedient one-pot synthesis of pyrroles from ketones, hydroxylamine, and 1,2-dichloroethane // *Tetrahedron*. **2015**, 71, 124–128.
- [38] Трофимов Б.А., Михалева А.И., Коростова С.Е. и др. Реакция кетоксимов с фенилацетиленом – путь к α -фенилпирролам // *ХГС*. **1977**, 994.
- [39] Юровская М.А., Афанасьев А.З., Бундель Ю.Г. Синтез изомерных (О-фенилвинил)ацетофеноноксимов и перегруппировка их в пирролы // *ХГС*. **1984**, 1077–1079.
- [40] Petrova O.V., Sobenina L.N., Ushakov I.A. et al. Reaction of acetophenone and benzylphenylketone oximes with phenylacetylene: synthesis of di- and triphenylpyrroles // *Arkivoc*. **2009**, IV, 14–20.
- [41] Коростова С.Е., Михалева А.И., Трофимов Б.А. и др. Конденсация кетоксимов с фенилацетиленом // *ХГС*. **1992**, 485–488.
- [42] Trofimov B.A., Tarasova O.A., Mikhaleva A.I. et al. A novel facile synthesis of 2,5-di and 2,3,5-trisubstituted pyrroles // *Synthesis*. **2000**, 1585–1590.
- [43] Трофимов Б.А., Сигалов М.В., Бжезовский В.М. и др. Пирролы из кетоксимов и ацетилена. 5. Изучение передачи эффектов заместителей в 1-винил-2-арилпирролах методом ЯМР ^{13}C // *ХГС*. **1978**, 768–772.
- [44] Голованова Н.И., Коростова С.Е., Собенина Л.Н. и др. Электронные спектры поглощения 2-арилпирролов и их 1-винильных аналогов // *ЖОрХ*. **1983**, 19, 1294–1299.
- [45] Голованова Н.И., Коростова С.Е., Михалева А.И. и др. Пирролы из кетоксимов и ацетилена. 34. Нарушение копланарности в 1-этил- и 1-(2-этилтиоэтил)-2-арил- и 2-(2-тиенил)пирролах по данным УФ-спектров // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.* **1986**, 122–124.
- [46] Пухнарович В.Б., Копылова Л.И., Коростова С.Е. и др. Реакция гидросилилирования 1-винилпирролов // *ЖОрХ*. **1979**, 49, 116–119.
- [47] Копылова Л.И., Коростова С.Е., Собенина Л.Н. и др. Гидросилилирование 2- и 2,3-замещенных 1-винилпирролов // *ЖОрХ*. **1981**, 51, 1778–1781.
- [48] Трофимов Б.А., Коростова С.Е., Собенина Л.Н. и др. Пирролы из кетоксимов и ацетилена. 15. Электрофильное присоединение спиртов к N-винилпирролам // *ЖОрХ*. **1980**, 16, 1964–1968.
- [49] Коростова С.Е., Михалева А.И., Шевченко С.Г. и др. Пирролы из кетоксимов и ацетилена. 33. Присоединение ацетиленовых спиртов к 1-винилпирролам // *ЖОрХ*. **1986**, 22, 2489–2496.
- [50] Маркова М.В., Михалева А.И., Сигалов М.В. и др. Электрофильное присоединение фенолов к 1-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндолу // *ХГС*. **1989**, 604–606.
- [51] Михалева А.И., Коростова С.Е., Васильев А.Н. и др. Свободнорадикальное присоединение алкантиолов к 1-винилпирролам // *ХГС*. **1977**, 1636–1639.
- [52] Алиев И.А., Михалева А.И., Гасанов Б.Р. Присоединение тиофенолов к N-винилпирролам // *ХГС*. **1990**, 750–752.
- [53] Trofimov B.A., Morozova L.V., Sigalov M.V. et al. An expected mode of cationic oligomerization of 1-vinyl-4,5,6,7-tetrahydroindole // *Macromol. Chem.* **1987**, 188, 2251–2257.
- [54] Михалева А.И., Маркова М.В., Татарина И.В. и др. Полимеризация N-винилпирролов: итоги последних лет (обзор) // *ВМС. Серия Б*. **2014**, 56, 401–422.
- [55] Trofimov B.A., Atavin A.S., Mikhaleva A.I. et al. An indole derivative // *Pat.* 1463228, **1975**.

Глава 6

ЭЛЕКТРОННОЕ И КОНФОРМАЦИОННОЕ СТРОЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ТИОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

6.1. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{17}O , ^{19}F , ^{33}S

6.1.1. ЯМР ^1H ароматических тиолов

Большой ряд синтезированных замещенных арилтиолов с разнообразными электронодонорными и электроноакцепторными заместителями (см. главу 1) использован для систематического изучения их спектров ЯМР ^1H (табл. 50). Как и следовало ожидать, электронодонорные заместители экранируют, а электроноакцепторные – дезэкранируют протон SH-группы по сравнению с родоначальником серии – незамещенным тиофенолом. Из данных табл. 50 видно, что в целом значения химических сдвигов δ_{HS} в арилтиолах сравнительно мало чувствительны к влиянию заместителей и изменяются в пределах 3.05–3.73 м.д.

Количественная оценка влияния строения в изучаемом ряду ароматических тиолов на величины δ_{HS} проведена на основе корреляционного анализа с использованием набора разнотипных констант заместителей $\sigma^{\circ}(\sigma^{-})$ и значений кислотности (pK_{a}) тиольной функции.

Статистическая обработка зависимости значений δ_{HS} от $\sigma^{\circ}(\sigma^{-})$ указывает на удовлетворительную линейную связь коррелируемых величин:

$$\delta_{\text{HS}} = (3.13 \pm 0.03) + (0.37 \pm 0.02)\sigma^{\circ}(\sigma^{-}), r = 0.986, s = 0.03, n = 14.$$

Удовлетворительные линейные корреляции были получены ранее между pK_{a} и δ_{HS} :

$$\text{pK}_{\text{a}} = 24.65 - 5.43\delta_{\text{HS}}, r = 0.969, s = 0.23, n = 9 [1];$$

$$\text{pK}_{\text{a}} = 32.75 - 7.49\delta_{\text{HS}}, r = 0.946, s = 0.22, n = 9 [2];$$

$$\text{pK}_{\text{a}} = 18.79 - 3.90\delta_{\text{HS}}, r = 0.987, s = 0.13, n = 7 [3].$$

Используя значения δ_{HS} арилтиолов, можно определять их константы кислотности, и наоборот.

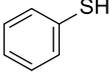
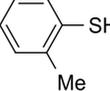
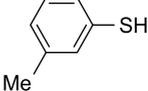
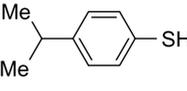
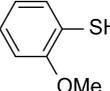
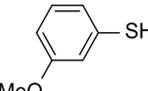
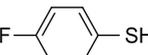
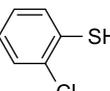
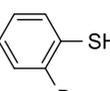
6.1.2. Спектры ЯМР ^{13}C ароматических сульфидов

Установление характера влияния алкильных заместителей на взаимодействие гетероатомов 6-й группы с ароматическим ядром можно рассматривать как вклад в решение общей проблемы, связанной с выяснением природы взаимодействия гетероатомов с соседней π -электронной системой соединений PhXR , где $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ [7–12].

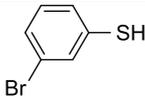
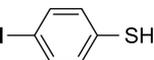
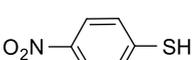
Химические сдвиги ядер ^{13}C , особенно достаточно удаленных от варьируемого заместителя, в первом приближении дают информацию об изменениях заряда на соответствующих углеродных атомах. В частности, они довольно чувствительны к

Таблица 50

 Химические сдвиги δ_{HS} , значения pK_a и константы заместителей арилтиолов

№ п/п	Структурная формула	δ_{HS} , м. д.	σ^o (σ^-)	pK_a		
				[1]	[2]	[3]
1	2	3	4	5	6	7
1		3.12 [4] 3.16 [5]	0	7.76	9.28	6.615
2		3.05 [4] 3.06 [6]			9.87	
3		3.13 [4]	-0.069	7.96	9.56	6.66
4		3.10 [4] 3.17 [5]	-0.124	8.03	9.60	6.82
5		3.08 [4]	-0.131			
6		3.07 [4]	-0.156			
7		3.12 [4]	-0.174			
8		3.57 [4] 3.66 [6]				
9		3.18 [4]	0.152	7.45	9.14	6.385
10		3.20 [4]	0.212		8.88	
11		3.71 [4] 3.82 [5]				
12		3.20 [4] 3.19 [5]	0.281	6.96	8.45	6.135
13		3.73 [4]				

Окончание табл. 50

1	2	3	4	5	6	7
14		3.30 [4]	0.391	6.77	8.20	
15		3.23 [4]	0.296	6.99	8.37	6.02
16		3.20 [4]	0.298	6.94		
17		3.45 [4]	(0.84)			
18		3.62 [4]	(1.23)	5.11		4.715

перераспределению π -электронной плотности в системе PhX, что позволяет изучать тонкие детали электронного и пространственного строения молекул, включающих такие структуры.

В табл. 51 приведены значения химических сдвигов ^{13}C ядер углеродов ароматического кольца алкилфенилсульфидов, а также ряда алкилфениловых эфиров и алкилбензолов [13]. Последние привлечены как изоструктурные аналоги, не содержащие в "мостике" неподеленные электронные пары (НЭП) и вакантные орбитали. Отнесение всех сигналов основано на данных, относящихся к алкилбензолам [14] и анизолам [15], с различной интенсивностью сигналов C^1 и C^4 , с одной стороны, и $\text{C}^{2(6)}$ и $\text{C}^{3(5)}$ – с другой. Для сульфидов, у которых значения δ ядер $\text{C}^{2(6)}$ и $\text{C}^{3(5)}$, как правило, различаются незначительно, использовались результаты, полученные при изучении аналогичного ряда алкил-4-фторфенилсульфидов.

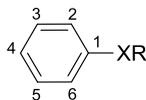
Значения δ углеродных атомов бензольного кольца C^1 , соединенных непосредственно с заместителем, находятся в соответствии с групповыми электроотрицательностями последнего. С изменением разветвленности алкильного заместителя от Me до *t*-Bu химические сдвиги углеродных атомов C^1 уменьшаются на 6.00 ($\text{C}^1\text{-S}$), 4.30 ($\text{C}^1\text{-O}$) и 4.85 ($\Delta\text{C}^1\text{-C}$) м. д. Сложность учета всех факторов, влияющих на δC^1 (различные анизотропные и пространственные эффекты ближнего действия), затрудняет интерпретацию этих величин.

При рассмотрении $\delta\text{C}^{3(5)}$ следует отметить небольшое закономерное смещение сигналов в сильное поле с увеличением разветвленности алкильного заместителя во всех трех рядах соединений: $\Delta\delta\text{C}^{3(5)} = 0.85$ (для эфиров), 0.58 (для сульфидов) и 0.91 м. д. (для алкилбензолов).

Анализ величин и характера изменений химических сдвигов ($\text{C}^{2(6)}$) и (C^4) атомов бензольного кольца позволяет сделать принципиальные выводы об электронном строении изучаемых соединений. Хотя группы OMe и SMe по своему индукционному эффекту являются акцепторами [$\sigma_{\text{OMe}}^* = 1.73$; $\sigma_{\text{SMe}}^* = 1.47$], атомы C^4 в анизоле и тиоанизоле (120.61 и 124.52 м. д. соответственно) более экранированы, чем в незамещенном бензоле и этилбензоле (128.50 и 125.67 м. д. соответственно), содержащем типичный электронодонор [$\sigma_{\text{Et}}^* = -0.10$]. Поскольку экранирование C^4 в первую очередь определяется зарядовой плотностью на рассматриваемом атоме,

Таблица 51

Химические сдвиги алкилфенилсульфидов, алкилфениловых эфиров и алкилбензолов [13]



R	Химический сдвиг, δ , м. д.											
	X = S				X = O				X = CH ₂			
	C ¹	C ²⁽⁶⁾	C ³⁽⁵⁾	C ⁴	C ¹	C ²⁽⁶⁾	C ³⁽⁵⁾	C ⁴	C ¹	C ²⁽⁶⁾	C ³⁽⁵⁾	C ⁴
Me	138.58	126.12	128.56	124.52	159.93	114.01	129.47	120.61	143.98	127.82	128.33	125.67
Et	136.88	128.59	128.46	125.27	159.27	114.54	129.37	120.44	142.28	128.42	128.21	125.67
Pr ⁿ	137.19	128.57	128.57	125.24	159.40	114.52	129.29	120.37	143.08	128.33	128.18	125.58
Bu ⁿ	137.35	128.55	128.41	125.15					142.44	128.25	128.12	125.52
Am ⁿ	137.42	128.52	128.43	125.13								
C ₆ H ₁₃ ⁿ	137.44	128.49	128.43	125.11								
C ₇ H ₁₅ ⁿ	137.45	128.48	128.40	125.10								
C ₈ H ₁₇ ⁿ	137.48	128.47	128.47	125.10								
C ₉ H ₁₉ ⁿ	137.50	128.47	128.43	125.07								
C ₁₀ H ₂₁ ⁿ	137.49	128.47	128.40	125.06								
Am ^l	137.27	128.44	128.35	125.08								
cyclo-C ₃ H ₅					159.09	114.98	129.24	120.79				
Pr ⁱ	135.64	131.38	128.46	126.16	158.06	115.83	129.29	120.29	141.14	128.93	127.98	125.62
Bu ^s	135.67	131.59	128.46	126.16	158.42	115.91	129.30	120.32				
cyclo-C ₆ H ₁₁	135.37	131.57	128.39	126.10								
Bu ^t	132.58	137.15	127.98	128.13	155.63	123.90	128.62	122.88	139.06	130.14	127.42	125.63

можно сделать вывод, что повышенное экранирование атомов C⁴ в эфирах и сульфидах является следствием сопряжения свободных электронных пар гетероатомов с π -системой бензольного фрагмента. Аналогичная картина наблюдается и для атомов C²⁽⁶⁾ (см. табл. 51, δ C²⁽⁶⁾). Большее экранирование C²⁽⁶⁾ и особенно C⁴ в ряду алкилфениловых эфиров свидетельствует о большей роли 2*p*- π -взаимодействия кислородного атома с бензольным кольцом по сравнению с 3*p*- π -взаимодействием атома серы. В случае сульфидов, возможно, это обусловлено также конкурентным 3*d*- π -взаимодействием.

В конформациях, близких к плоским, *p*- π -сопряжение должно быть максимальным. Однако молекулы алкилфенилсульфидов и алкилфениловых эфиров с разветвленными заместителями не могут быть полностью копланарными из-за пространственных затруднений, что неизбежно должно приводить к нарушению *p*- π -сопряжения. Следовательно, понижение экранирования C²⁽⁶⁾ и C⁴ с увеличением объема алкильного заместителя можно интерпретировать как стерическое ингибирование резонанса, обусловленное нарушением *p*- π -копланарности: $\Delta\delta$ C²⁽⁶⁾(O) = 9.89 и $\Delta\delta$ C²⁽⁶⁾(S) = 11.03 м. д. Смещение δ C²⁽⁶⁾ в слабое поле с ростом объема заместителя в ряду алкилбензолов, где $\Delta\delta$ C²⁽⁶⁾(C) = 2.32 м. д., вызвано прямым стерическим взаимодействием алкила с *орто*-положением бензольного кольца. Допол-

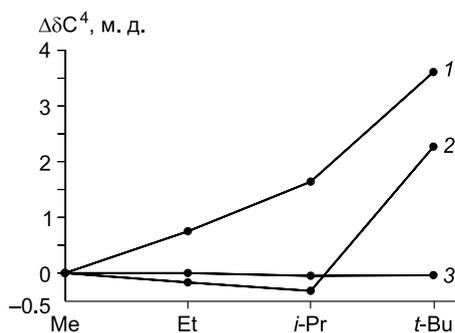


Рис. 8. Зависимость изменения химсдвигов $\Delta\delta C^4$ от вида алкильного заместителя (Et, *i*-Pr, *t*-Bu) для соединений:

1 – PhSR, 2 – PhOR, 3 – PhCH₂R [$\Delta\delta C^4 = \delta(C^4_R) - \delta(C^4_{Me})$].

нительный вклад этого эффекта в химический сдвиг атомов C²⁽⁶⁾ в рассматриваемых сульфидах и эфирах, безусловно, расширяет диапазон изменения этих величин и не позволяет объяснить наблюдаемые изменения только нарушением *p*– π -сопряжения.

С увеличением разветвленности алкильного заместителя химические сдвиги атомов C⁴ как в алкилфениловых эфирах, так и в алкилфенилсульфидах также смещаются в слабое поле. Изменения в экранировании атомов C⁴ в первую очередь определяются характером взаимодействия гетероатом– π -система бензольного кольца. В обсуждаемых эфирах и сульфидах $\Delta\delta C^4(O) = 2.27$, а $\Delta\delta C^4(S) = 3.61$ м. д., в то время как для алкилбензолов δC^4 практически остаются постоянными. На рис. 8 видно, что в алкилфенилсульфидах уменьшение экранирования C⁴, а значит, и нарушение *p*– π -сопряжения, нарастает в ряду Me < Et < *i*-Pr < *t*-Bu постепенно, в то время как в ряду алкилфениловых эфиров существенное понижение экранирования C⁴ характерно лишь для *t*-Bu-заместителя. Интересно и то, что если в *трет*-бутилфениловом эфире *пара*-углеродный атом остается существенно экранированным (δ 122.88 м. д.), то химический сдвиг C⁴ в *трет*-бутилфенилсульфиде приближается к химическому сдвигу в незамещенном бензоле (129.13 и 128.50 м. д. соответственно).

Из проведенного сопоставления видно, что конформации, близкие к плоским, гораздо устойчивее у алкилфениловых эфиров, что объясняется как большим углом Ph–O–R по сравнению с Ph–S–R, так и более интенсивным *p*– π -сопряжением. Существенное смещение в слабое поле сигнала C⁴ в сульфидах можно связать с нарушением копланарности молекулы, что сказывается лишь на *p*– π -взаимодействии, тогда как *d*– π -взаимодействие в силу другой геометрии *d*-орбиталей не должно меняться [16], и его относительная роль, таким образом, возрастает.

Анализ конформационного равновесия в алкилфенилсульфидах методом ЯМР ¹³C изложен в разделе 6.2.

Эмпирически найдено, что плотность π -электронного заряда на углеродном атоме связана с его химическим сдвигом соотношением: $\delta^{13}C = 160(q_\pi - 1)$ [17]. Это позволяет оценить избыточные π -электронные заряды (q_π) в *пара*-положении ароматического кольца в алкилфениловых эфирах и алкилфенилсульфидах, которые относительно незамещенного бензола равны [13]:

RX	MeO	EtO	<i>i</i> -PrO	<i>t</i> -BuO	MeS	EtS	<i>i</i> -PrS	<i>t</i> -BuS
q_π , ед. заряда эл. плотности	0.049	0.050	0.051	0.035	0.025	0.020	0.015	0.002

Величины q_π и их отношения для одинаковых алкилов в кислород- и серосодержащих сериях свидетельствуют, что интенсивность *p*– π -сопряжения всегда преобладает у алкилфениловых эфиров, причем у *трет*-бутилфенилсульфида вклад *p*– π -сопряжения в экранирование C⁴ перестает доминировать, что можно связать с

нарушением p - π -сопряжения и с его частичной компенсацией d - π -акцепторным взаимодействием. Однако такую оценку интенсивности p - π -сопряжения следует считать довольно грубой, что обусловлено самой природой использованного соотношения, а также сделанными допущениями.

Подтверждением правильности данной модели взаимодействия алкильного заместителя с сопряженной системой гетероатом–бензольное кольцо в алкилфенилсульфидах является тесная связь химического сдвига C^4 с изостерными константами комбинированных заместителей E_s^0 (CH_2R), отражающими пространственный эффект заместителя SR [13]:

$$\delta C^4 = (123.9 \pm 0.1) - (2.0 \pm 0.1) E_s^0(CH_2R); r = 0.99, s = 0.17, n = 9.$$

В ряду алкилбензолов корреляция химического сдвига *para*-углеродного атома со стерическими константами алкильного заместителя R не наблюдается:

$$\delta C^4 = (124.5 \pm 0.2) - (1.5 \pm 0.2) E_s^0(R); r = 0.94; s = 0.40; n = 10.$$

Более удовлетворительно значения δC^4 алкилфенилсульфидов коррелируют с гиперконъюгационными константами ($\Delta n = n_H + 0.4n_C$, где n_H и n_C – число атомов H и C в α -положении соответственно) [13]:

$$\delta C^4 = (129.8 \pm 0.5) - (1.9 \pm 0.2)\Delta n; r = 0.96, s = 0.35.$$

Поскольку Δn связана с числом атомов H и C у α -углеродного атома заместителя, то, по-видимому, она также отражает стерические взаимодействия, а удовлетворительная корреляция обусловлена закоррелированностью E_s^0 и Δn для алкильных заместителей [10].

В ряду алкилфениловых эфиров эффект стерического ингибирования резонанса оказывается существенным лишь для *tert*-бутилфенилового эфира (см. рис. 8). Поэтому корреляция химических сдвигов *ortho*- и *para*-углеродных атомов с константами E_s^0 (CH_2R), как и следовало ожидать, не наблюдается.

При анализе спектров 1H и ^{13}C арилвиниловых эфиров и сульфидов [18, 19] путем сопоставления химических сдвигов с константами σ Гаммета значение параметра чувствительности для сульфидов оказалось несколько выше. На основании этого был сделан вывод, что атом серы является лучшим проводником электронных влияний, чем атом кислорода. Лучшая передача эффектов заместителей через атом S связывалась с участием во взаимодействии d -орбиталей, которые создают дополнительные возможности для передачи полярных эффектов заместителей между двумя ненасыщенными фрагментами. В рядах алкилфениловых эфиров и сульфидов, как и алкилвиниловых эфиров и сульфидов [10, 20], химические сдвиги ^{13}C серосодержащих соединений также более чувствительны к изменению строения заместителя, хотя это и не имеет отношения к так называемому сквозному сопряжению, а объясняется преимущественно конформационными причинами.

Исследованы спектры ЯМР ^{13}C [21, 22] широкого ряда алкиларилсульфидов RC_6H_4SAIk и выявлены особенности влияния алкильных групп (Me, Et, *i*-Pr и *t*-Bu) на экранирование ядер ^{13}C в *meta*- и *para*-замещенных алкиларилсульфидах (табл. 52).

Вариация алкилов от Me до *t*-Bu во всех указанных сериях приводит к увеличению экранирования ядер C^1 и $C^{3(5)}$ и дезэкранированию $C^{2(6)}$ и C^4 . Диапазон изменений химических сдвигов C^1 , $C^{2(6)}$ и C^4 в сериях достаточно велик: 6.2–4.6, 11.1–8.9 и 4.4–2.0 м. д. соответственно при точности измерения $\delta C \pm 0.02$ м. д. и выше. Значительно меньше диапазон изменения химических сдвигов углерода $C^{3(5)}$ (0.8–0.3 м. д.).

Таблица 52

Спектры ЯМР ^{13}C алкиларилсульфидов

R	Alk	Химический сдвиг, δ , м. д.			
		C ¹	C ²⁽⁶⁾	C ³⁽⁵⁾	C ⁴
1	2	3	4	5	6
H	Me	138.6	126.1	128.6	124.5
	Et	136.9	128.5	128.6	125.3
	Pr ⁱ	135.6	131.4	128.5	126.2
	Bu ^t	132.6	137.2	128.0	128.1
	Δ	6.0	-11.1	0.6	-3.6
4-Me	Me	134.7	127.4	129.9	135.5
	Et	133.6	130.1	129.9	135.6
	Pr ⁱ	132.5	134.1	129.8	136.7
	Bu ^t	130.1	137.9	129.6	138.5
	Δ	4.6	-10.5	0.3	-3.0
4-MeO	Me	128.9	129.7	114.5	158.0
	Et	126.7	132.7	114.4	158.7
	Pr ⁱ	125.4	135.3	114.2	159.2
	Bu ^t	123.5	138.6	113.8	160.0
	Δ	5.4	-8.9	0.7	-2.0
3-MeO	Me	140.0	112.1 118.5	159.9 129.6	110.3
	Et	138.4	114.0 120.5	159.9 129.6	110.9
	Pr ⁱ	137.1	116.8 123.3	159.7 129.4	111.9
	Bu ^t	133.8	122.5 129.3	159.1 128.8	114.3
	Δ	6.2	-10.4 -10.8	0.8 0.8	-4.0
4-F	Me	133.9	128.9	115.9	161.0
	Et	132.0	131.8	115.8	161.6
	Pr ⁱ	130.7	134.8	115.7	162.1
	Bu ^t	128.3	139.2	115.3	163.1
	Δ	5.6	-10.3	0.6	-2.1
3-F	Me	142.6	113.3 122.7	163.9 131.2	112.2
	Et	140.8	115.3 124.5	163.8 131.3	112.8
	Pr ⁱ	139.7	117.6 127.1	163.6 131.3	113.8
	Bu ^t	135.9	124.2 133.9	163.0 130.9	116.5
	Δ	6.7	-10.9 -11.2	0.9 0.3	-4.3
4-Cl	Me	137.2	127.2	128.5	130.2
	Et	135.6	129.7	128.6	131.2
	Pr ⁱ	134.3	132.6	128.5	132.2
	Bu ^t	131.2	138.3	128.2	134.6
	Δ	6.0	-11.1	0.3	-4.4

Окончание табл. 52

1	2	3	4	5	6
4-NO ₂	Me	150.0	124.5	125.9	145.5
	Et	148.8	125.8	124.5	145.6
	Pr ⁱ	148.0	128.5	124.6	146.0
	Bu ^t	142.9	137.5	124.1	148.6
	Δ	7.1	-13.0	1.8	-3.1

Если внутримолекулярное влияние алкильных групп ограничить индукционным, гиперконъюгационным и стерическим, то в рамках корреляционного анализа встает задача поиска и интерпретации многопараметровых регрессионных уравнений, связывающих δC с соответствующими структурными константами заместителей, например [23]:

$$\delta C = a_0 + a_1\sigma^* + a_2\Delta n + a_3E_s^0.$$

Однако из-за неортогональности структурных констант для алкильных групп [10, 24] интерпретация зависимостей приведенного выше вида даже при высоких коэффициентах корреляции носит достаточно произвольный характер ввиду неопределенности коэффициентов a_n и не позволяет оценить вклады различных структурных эффектов. В то же время строгий теоретический расчет констант экранирования ядер ¹³C в таких многоэлектронных системах, как замещенные алкиларилсульфиды, затруднителен, и его результаты сложно интерпретировать в терминах известных феноменологических моделей, описывающих эффекты заместителей. Для простоты расчетов и интерпретации в этом случае был применен факторный анализ (метод главных компонент).

Математически метод главных компонент [25] сводится к задаче нахождения собственных векторов и собственных значений матрицы рассеяния. Собственные значения представляют собой дисперсии факторов, а совокупность собственных векторов – матрицу ортогонального преобразования (матрицу факторов)

$$V = BX,$$

где X – матрица исходных данных; B – матрица факторов; V – матрица значений факторов. Метод главных компонент выделяет из матрицы исходных данных путем линейного преобразования матрицу ортогональных факторов, обладающих наибольшей дисперсией. Факторы с нулевой или близкой к нулю дисперсией отбрасываются. Приведенные в табл. 52 значения δC^1 , $\delta C^{2(6)}$ и δC^4 являются элементами матрицы исходных данных X (X = H, 4-Me, 3-MeO, 4-MeO, 4-F, 4-Cl). Эта матрица имеет шесть строк (шесть серий соединений с различными заместителями) и 12 столбцов (четыре алкильные группы и три положения в кольце, $4 \times 3 = 12$) [21]. Величины $\delta C^{3(5)}$ не анализировались из-за малого диапазона изменений.

Применение компонентного анализа позволило преобразовать матрицу исходных данных X в матрицу значений факторов (табл. 53), элементы которой (V_i) можно интерпретировать как значения факторов для обсуждаемых алкильных заместителей. Анализ значений факторов показывает, что использованную совокупность δC формально описывают два фактора (V_1 и V_2), на 97 % отвечающие за изменение всей дисперсии. Фактор V_1 четко делит выделенную часть матрицы V на три части, соответствующие положению ядер в бензольном кольце: δC^1 , $\delta C^{2(6)}$ и δC^4 . Основную информацию о влиянии алкилов на δC^1 , $\delta C^{2(6)}$ и δC^4 несет фактор V_2 , вклад которого в ряду от Me к *t*-Bu для $\delta C^{2(6)}$ растет, а для δC^1 падает. Следовательно, увеличение

Таблица 53

Матрица значений факторов [21]

δC	R	V_1	V_2	V_3	V_4	V_5	V_6
C ¹	Me	-4.46	300.67	-110.74	36.95	-74.97	-25.88
	Et	-4.78	297.20	-109.10	35.84	-73.74	-25.30
	Pr ⁱ	-4.79	294.45	-108.01	35.34	-73.07	-25.05
	Bu ^t	-3.73	283.44	-105.68	34.56	-71.77	-24.77
C ²⁽⁶⁾	Me	13.06	279.70	-96.69	38.84	-73.25	-24.78
	Et	13.92	285.51	-93.54	39.73	-74.90	-25.31
	Pr ⁱ	14.22	292.49	-95.55	39.67	-76.32	-25.60
	Bu ^t	12.12	303.06	-99.58	41.64	-78.83	-25.94
C ⁴	Me	44.87	300.64	-106.70	50.59	-93.28	-24.43
	Et	44.67	301.97	-107.15	51.34	-83.60	-24.62
	Pr ⁱ	44.30	303.92	-107.61	51.35	-83.85	-24.80
	Bu ^t	42.97	308.02	-108.88	51.58	-84.21	-23.08
	%	60.292	96.640	99.818	99.978	99.998	100.00

вклада фактора V_2 приводит к экранированию ядер C¹ и дезэкранированию ядер C²⁽⁶⁾ и C⁴. Таким образом, при интерпретации влияния Alk на химические сдвиги углеродов бензольного кольца в обсуждаемых алкиларилсульфидах следует принимать во внимание лишь один статистически значимый фактор (V_2).

Значения фактора V_2 можно коррелировать с индукционными, резонансными или стерическими константами алкильного заместителя. Для сравнения целесообразно рассмотреть влияние большого ряда алкильных заместителей на химические сдвиги углеродов бензольного кольца в алкилбензолах двух серий – PhAlk и PhCH₂Alk (табл. 51, 54). Последние являются серией, не содержащей в мостике между Alk и бензольным кольцом неподеленных пар либо вакантных орбиталей, способных к резонансному взаимодействию.

Увеличение экранирования ядер C¹ в ряду C₆H₅CH₂Alk при переходе от Me к t-Bu соответствует представлениям об индукционном эффекте этих групп. Однако в серии C₆H₅Alk, где следует ожидать еще более сильного индукционного влияния алкильной группы на δC^1 , экранирование последнего изменяется противоположным образом. Информацию об индукционном влиянии Alk могли дать $\delta C^{3(5)}$, но диапазон

Таблица 54

Химические сдвиги ¹³C ряда алкилбензолов

Alk	Химический сдвиг, δ , м. д.							
	C ₆ H ₅ Alk				C ₆ H ₅ CH ₂ Alk			
	C ¹	C ²⁽⁶⁾	C ³⁽⁵⁾	C ⁴	C ¹	C ²⁽⁶⁾	C ³⁽⁵⁾	C ⁴
Me	137.5	129.3	128.3	125.4	143.9	127.8	128.3	125.6
Et	143.9	127.8	128.3	125.6	142.3	128.4	128.2	125.6
Pr ⁱ	148.4	126.2	128.3	125.7	141.1	122.9	128.0	125.6
Bu ^t	150.3	124.9	127.9	125.2	139.1	130.1	127.4	125.6
Δ^a	-12.8	4.4	0.4	0.5	4.8	-2.3	0.9	0

Примечание. Относительно Me₄Si.

^a Δ – разность $\delta C_{Me} - \delta C_{Bu-t}$

их изменений для $C_6H_5CH_2Alk$ (~0.9 м. д.) более чем в два раза превышает таковой для C_6H_5Alk (~0.4 м. д.), что противоречит представлениям о передаче индукционного эффекта. Сигналы $C^{2(6)}$ с увеличением размера алкильного заместителя смещаются в серии C_6H_5Alk в сильное, а в серии $C_6H_5CH_2Alk$ – в слабое поле. Величины δC^4 для C_6H_5Alk изменяются незначительно (~0.5 м. д.), а для $C_6H_5CH_2Alk$ практически остаются постоянными. При этом экранирование ядер C^4 во всех случаях более сильное, чем в незамещенном бензоле ($\delta C = 128.5$ м. д.). Таким образом, можно сделать вывод, что для алкильных групп в основном характерны стерический эффект, определяющийся их размером и разветвленностью, а также π -поляризующее влияние, которое слабо зависит от вида алкильного заместителя.

Молекулы C_6H_5SAlk существуют в растворах в некоторых предпочтительных конформациях, отличающихся диэдральным углом (φ) между плоскостями связей $C_{sp^2}-S-C_{sp^3}$ и бензольного кольца.

В метилфенилсульфиде усредненный угол φ , оцененный на основе констант Керра, равен 23° [26]. По данным фотоэлектронной спектроскопии, доля неплоского конформера в алкиларилсульфидах с заместителями Me, Et, *i*-Pr и *t*-Bu составляет 10, 60, 85 и 95 % соответственно [27]. Поскольку у атома S в сульфидах из двух неподеленных пар в p - π -сопряжении может участвовать лишь одна [28, 29], то в алкиларилсульфидах должна наблюдаться сильная зависимость p - π -сопряжения от конформации.

В алкилфенилсульфидах (см. табл. 51) тенденции изменения и δC^1 и $\delta C^{2(6)}$ те же, что и в серии $C_6H_5CH_2Alk$, однако диапазон изменения химических сдвигов атомов $C^{2(6)}$ в 3- и 4-замещенных арилсульфидах RC_6H_4Alk значительно больше (11.1–8.9 м. д.), чем в алкилбензолах $PhCH_2Alk$ (2.3 м. д.). Но главное, в алкиларилсульфидах увеличение объема алкильных заместителей вызывает существенное дезэкранирование ядер атомов C^4 . Помимо нарушения p - π -взаимодействия атома S с бензольным кольцом, трудно предположить какой-либо иной механизм, обуславливающий дезэкранирование ядер этих атомов. Причиной нарушения p - π -взаимодействия является изменение конформации алкиларилсульфидов, происходящее вследствие увеличения пространственных взаимодействий между положением 2(6) и алкильной группой в ряду Me < Et < *i*-Pr < *t*-Bu.

Таким образом, изменения δC^1 и $\delta C^{2(6)}$ обусловлены совокупным влиянием двух эффектов: прямого стерического влияния и эффекта нарушения p - π -сопряжения, причем оба эффекта определяются размером алкильных групп и их вклады формально неразличимы. Изменения δC^4 – прямое следствие стерического нарушения p - π -сопряжения атома S с бензольным кольцом. По-видимому, фактор V_2 отражает оба эти эффекта алкильной группы, и нет необходимости рассматривать какие-либо иные взаимодействия. Следовательно, уравнения, связывающие химические сдвиги δC^1 , $\delta C^{2(6)}$ и δC^4 со стерическими константами (в качестве которых использованы изостерные стерические константы $E_s^0(CH_2Alk)$ [23]), приближенно отражающие пространственный эффект групп SAlk в целом, могут служить для количественной оценки влияния алкильных заместителей на указанные спектральные параметры. Особый интерес представляют зависимости $\delta C^4 = a_0 + a_1 E_s^0(CH_2Alk)$ (табл. 55), сопоставление констант чувствительности a_1 которых свидетельствует, что отклик δC^4 на изменение Alk существенно зависит от природы заместителя R. Серии с акцепторными заместителями (R = 3-MeO, 4-Cl, 4-NO₂) более чувствительны к влиянию Alk, чем серии, у которых преобладает π -донорное влияние R (4-MeO, 4-F, 3-F и 4-Me). Метильная группа не обладает существенным резонансным эффектом, од-

Таблица 55

Параметры корреляционных уравнений $\delta C^4 = a_0 + a_1 E_s^2(CH_2Alk)$

$\delta C^4_{(R)}$	a_0	a_1	r	s_o
$\delta C^4_{(H)}$	123.9	-2.1 ± 0.1	0.990	0.17
$\delta C^4_{(4-Me)}$	134.8	-1.8 ± 0.2	0.987	0.27
$\delta C^4_{(4-OMe)}$	157.9	-1.1 ± 0.1	0.982	0.20
$\delta C^4_{(3-OMe)}$	109.6	-2.3 ± 0.2	0.991	0.29
$\delta C^4_{(4-F)}$	160.8	-1.2 ± 0.1	0.990	0.09
$\delta C^4_{(4-Cl)}$	129.6	-2.5 ± 0.1	0.996	0.16
$\delta C^4_{(3-F)}$	111.3	-2.6 ± 0.1	0.988	0.14
$\delta C^4_{(4-NO_2)}$	144.6	-1.9 ± 0.1	0.936	0.32

нако, находясь в положении 4, существенно поляризует бензольное кольцо по π -индукционному механизму [30].

Между значениями δC^4 различных серий соединений наблюдается хорошая линейная зависимость [31]. Например:

$$\delta C^4_{(4-Cl)} = (-0.1 \pm 0.1) + (1.0 \pm 0.1)\delta C^4_{(H)}, r = 0.999, s = 0.05;$$

$$\delta C^4_{(4-Cl)} = (0.1 \pm 0.1) + (1.0 \pm 0.1)\delta C^4_{(H)}, r = 0.999; s = 0.08;$$

$$\delta C^4_{(4-Cl)} = (0.1 \pm 0.1) + (1.2 \pm 0.1)\delta C^4_{(H)}, r = 0.999, s = 0.04.$$

Тенденции изменения δC^4 также сходны, но не могут быть представлены количественно из-за малого диапазона изменений этих величин (0.4–0.6 м. д.). Из этих уравнений следует, что в C_6H_5SAlk и $4-ClC_6H_4Alk$ алкильные заместители одинаково влияют на экранирование ядер ^{13}C ароматического фрагмента и, по-видимому, соотношение заселенностей плоской и неплоской форм при соответствующих заместителях в них примерно одинаковое. Лишь небольшое увеличение чувствительности δC^4 ($\Delta 4.39$ м. д.) в $4-ClC_6H_4Alk$ по сравнению с δC^4 в C_6H_5SAlk ($\Delta 3.61$ м. д.) свидетельствует о некоторых незначительных различиях (коэффициент чувствительности в корреляционном уравнении δC^4 равен 1.2).

Такие различия указывают на зависимость конформации RC_6H_4SAlk не только от вида Alk , но и от заместителя R . При $Alk = t-Bu$ алкиларилсульфиды в случае любых R имеют неплоскую гош-форму ($\varphi \approx 90^\circ$) из-за стерических препятствий копланарности, но в случае небольших алкильных групп (Me или Et) акцепторные R улучшают копланарность молекул за счет усиления $p-\pi$ -сопряжения атома S с бензольным кольцом, в то время как при π -донорных R это сопряжение ослаблено конкурирующим взаимодействием. По этой причине вариация Alk от Me до $t-Bu$ в сериях с акцепторными R приводит к большему изменению в экранировании ядер C^4 , и в них более заметно проявляется стерическое ингибирование $p-\pi$ -сопряжения атома S с бензольным кольцом.

С целью проверки этих представлений рассмотрены спектры ЯМР ^{13}C 1-алкилтио-2,4,6-триметилбензолов (табл. 56) [21, 32]. Наличие в положениях 2 и 6 этих алкиларилсульфидов двух метильных групп создает независимо от типа групп $-SAlk$ значительные препятствия копланарности и, соответственно, $p-\pi$ -сопряжению атома S с бензольным кольцом. Поэтому изменение Alk от Me до $t-Bu$ практически не изменяет экранирование ядер C^4 (диапазон δC^4 составляет ~ 0.1 м. д.). Увеличение

Таблица 56

Спектры ЯМР ^{13}C 1-алкилтио-2,4,6-триметилбензолов [21]

Alk	Химический сдвиг, δ , м. д.						
	C ¹	C ²⁽⁶⁾	C ³⁽⁵⁾	C ⁴	Me-C ²⁽⁶⁾	Me-C ⁴	C _{Alk}
Me	133.3	142.2	129.2	137.6	21.3	21.9	18.5
Et	133.5	142.9	129.2	137.6	21.3	22.3	19.6, 15.2
<i>i</i> -Pr	130.6	143.1	129.2	137.6	21.3	22.5	39.0, 23.6
<i>t</i> -Bu	129.4	144.9	129.2	137.7	21.4	23.5	48.7, 32.0

Примечание. Относительно Me₄Si.

Таблица 57

Спектры ЯМР ^{13}C органилфенилсульфидов PhSR

Структурная формула	Химический сдвиг, δ , м. д.					σ^*
	C ¹	C ²⁽⁶⁾	C ³⁽⁵⁾	C ⁴	R	
C ₆ H ₅ SCH ₂ CH=CH ₂	136.12	129.36	128.45	125.68	136.12 (CH ₂ =), 117.04 (CH=), 36.79 (SCH ₂)	0.18
C ₆ H ₅ SCH=CH ₂	134.31	130.31	128.79	126.74	132.04 (SCH=), 114.67 (CH ₂ =)	0.40
C ₆ H ₅ SC ₆ H ₅	135.57	130.62	128.79	126.53		0.60
C ₆ H ₅ SCH ₂ C ₆ H ₅	136.49	129.04	128.04	126.70	137.08 (C ¹), 128.45 (C ²⁽⁶⁾), 128.45 (C ³⁽⁵⁾), 125.67 (C ⁴)	0.215
C ₆ H ₅ SCH ₂ CH ₂ OH	135.60	128.76	128.76	125.75	60.42 (OCH ₂), 35.59 (SCH ₂)	0.198
C ₆ H ₅ SCH ₂ CH ₂ Cl	134.27	129.68	128.85	126.43	42.21 (CH ₂ Cl), 35.63 (SCH ₂)	0.385
C ₆ H ₅ SCH ₂ CH ₂ Br	133.98	129.71	128.70	126.37	35.56 (SCH ₂), 29.81 (CH ₂ Br)	0.26
C ₆ H ₅ SCH ₂ CH ₂ CN	133.67	129.92	129.14	126.85	118.37 (CN), 29.23 (SCH ₂), 17.28 (CH ₂)	0.80
C ₆ H ₅ SCH ₂ SC ₆ H ₅	134.83	129.67	128.54	126.35	39.42	
C ₆ H ₅ SC(O)Me	129.03	134.20	128.93	128.18	192.00 (CO), 29.72 (Me)	1.65
C ₆ H ₅ SC(O)CCl ₃	129.83	133.98	129.06	125.46	185.54 (CO), 94.70 (CCl ₃)	

размеров Alk от Me до *t*-Bu в серии этих соединений изменяет $\delta\text{C}^{2(6)}$ на 2.5 м. д., что соответствует диапазону изменений $\delta\text{C}^{2(6)}$ в PhCH₂Alk (2.3 м. д.) и свидетельствует о стерической природе этого эффекта. Величины $\delta\text{C}^{3(5)}$ в этих соединениях постоянны.

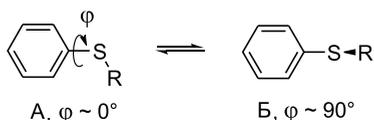
Измерение $\delta^{13}\text{C}$ для серии органилфенилсульфидов, у которых заместителем у атома серы служат ненасыщенные и гетероатомные группы (табл. 57), показало, что $\delta\text{C}^{2(6)}$ и δC^4 кольца в таких соединениях приблизительно отражают индукционный эффект групп R:

$$\delta\text{C}^{2(6)} = (128.5 \pm 0.3) + (3.2 \pm 0.4)\sigma^*, r = 0.946, s = 0.56, n = 9;$$

$$\delta\text{C}^4 = (125.9 \pm 0.2) + (1.4 \pm 0.2)\sigma^*, r = 0.902, s = 0.34, n = 9.$$

6.1.3. Прямые КССВ ^{13}C - ^{15}C алкиларилсульфидов

По данным ряда работ (см., например, [27, 33]), алкилфенилсульфиды существуют в равновесной смеси двух конформеров – плоского (А) и ортогонального (Б), переходящих друг в друга при повороте алкильного заместителя на 90° относительно связи C¹-S.



Увеличение разветвленности алкильного радикала приводит к смещению равновесия в сторону ортогонального конформера. Это отчетливо прослеживается в изменении ряда параметров спектров ЯМР, характеризующих фенильную группу алкилфениловых сульфидов (химических сдвигов ^1H и ^{13}C , КССВ $^1\text{H}-^1\text{H}$ и $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ [13, 34, 35]). Введение акцепторных заместителей в *пара*-положение бензольного кольца в сульфидах усиливает *p*- π -сопряжение серы с ароматическим фрагментом и способствует копланарности молекул, тогда как электронодонорные группы оказывают обратный эффект [29, 36–38].

Измерение КССВ $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ проведено путем анализа ^{13}C -спутных спектров ЯМР $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ [39]. Экспериментальные значения прямых углерод-углеродных констант ряда органилфенилсульфидов приведены в табл. 58.

Смещение конформационного равновесия в сторону ортогонального конформера, происходящее при увеличении разветвленности при α -углеродном атоме, связанном с атомом серы [13, 27, 35, 39, 40], сопровождается уменьшением констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) $^1J_{1,2}$, что можно объяснить уменьшением дополнительного положительного вклада неподеленной электронной пары атома серы в прямую константу между ядрами углерода. В этом же направлении с ростом эффективного объема алкильного заместителя меняются КССВ $^1J_{2,3}$ и $^3J_{2,5}$, тогда как константа $^3J_{1,4}$ постепенно увеличивается.

Имеется большое количество данных по константам спин-спинового взаимодействия $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ в ароматических соединениях [41–43]. Вопрос аддитивности влияния заместителей на КССВ $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ в ароматических сульфидах с привлечением статистически представительных рядов соединений изучен в работе [44]. Прямые константы спин-спинового взаимодействия $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ замещенных ароматических сульфидов рассчитаны из значений соответствующих констант монозамещенных

Таблица 58

Экспериментальные значения констант спин-спинового взаимодействия $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ в бензольном кольце органилфенилсульфидов [39]

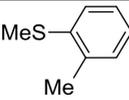
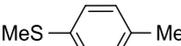
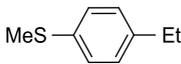
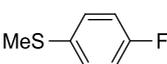
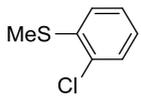
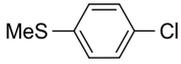
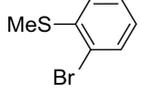
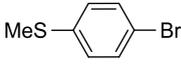
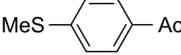
Структурная формула	КССВ $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$, J, Гц				
	$^1J_{1,2} = ^1J_{1,6}$	$^1J_{2,3} = ^1J_{5,6}$	$^1J_{3,4} = ^1J_{4,5}$	$^3J_{1,4}$	$^3J_{3,6} = ^3J_{2,5}$
PhSMe	59.8	56.5	56.0	9.7	8.7
PhSEt	59.5	56.2	56.0	9.7	
PhSP r^n	59.6		56.0	9.9	
PhSP ri	59.2	55.5	56.0	9.8	8.4
PhSBu n	59.6		55.9	9.8	
PhSBu s	59.3			9.7	9.0
PhSBu t	58.6	54.0		10.1	8.1
PhSCH $_2$ CH=CH $_2$	59.7		56.5		
PhSCH=CH $_2$	60.0	55.7	56.1		
PhSC $_6$ H $_{11}$ - <i>cyclo</i>	59.8			10.4	7.7
PhSPh	59.9		55.8	9.8	8.4
PhSCH $_2$ CH $_2$ Br	59.6		56.5	9.7	8.5

бензолов [41, 42] и метилфенилсульфидов [39] и прямой константы $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ в незамещенном бензоле ($^1J = 55.95$ Гц [45]).

В табл. 59 приведены экспериментальные значения прямых углерод-углеродных констант и их отклонения от рассчитанных по предложенной аддитивной схеме

Таблица 59

**Константы спин-спинового взаимодействия $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$
в бензольном кольце арилметилсульфидов**

Структурная формула	$^1J_{1,2}$	$^1J_{1,6}$	$^1J_{2,3}$	$^1J_{3,4}$	$^1J_{4,5}$	$^1J_{5,6}$
	58.9 (-1.9)	61.8 (1.5)	58.4 (0.9)	56.7 (0.2)	[56.3]	56.3 (-0.5)
	60.6 (0.5)	60.6 (0.5)	57.5 (0.5)	57.3 (0.3)	57.3 (0.3)	57.5 (0.5)
	60.1 (0.3)	60.1 (0.3)	56.5 (-0.5)	57.4 (0.3)	57.3 (0.3)	56.5 (-0.5)
	60.0 (0.2)	60.0 (0.2)	[57.1]	57.7 (0.3)	57.7 (0.3)	[57.1]
	60.2 (0.6)	60.2 (0.6)	[57.2]	58.4 (0.5)	58.4 (0.5)	[57.2]
	60.0	60.0	59.1 (0.9)	67.8 (0.7)	67.8 (0.7)	59.1 (0.9)
	60.3 (0.4)	60.3 (0.4)	57.5 (-0.2)	68.4 (0.5)	68.4 (0.5)	57.5 (-0.2)
	60.3 (0.3)	60.3 (0.3)	[57.1]	71.6 (0.8)	71.6 (0.8)	[57.1]
	67.9 (-1.1)	60.1 (0.5)	66.0 (0.3)	55.5 (-0.3)	[56.1]	[56.6]
	60.4 (0.5)	60.4 (0.5)	[56.3]	[65.2]	[65.2]	[56.3]
	66.8 (-0.7)	59.8 (1.1)	65.1 (0.9)	55.6 (0.7)	56.7 (0.6)	56.7 (0.1)
	60.7 (0.8)	60.7 (0.8)	56.4 (1.0)	64.3 (0.6)	64.3 (0.6)	56.4 (1.0)
	59.1 (0.1)	59.1 (0.1)	57.2 (0.3)	58.2 (0.4)	58.2 (0.4)	57.2 (0.3)

Примечание. В круглых скобках приведены отклонения экспериментальных значений констант $^1J_{ij}$ от рассчитанных по аддитивной схеме; в квадратных скобках – значения констант, рассчитанных по аддитивной схеме.

для 13 арилметилсульфидов с различным типом замещения в бензольном кольце. В отдельных случаях наличие сильной спиновой связи между взаимодействующими изотопами ядра ^{13}C ($\Delta J < 1$ Гц) не позволило измерить некоторые углерод-углеродные константы из-за сложности наблюдения внешних компонент мультиплетов соответствующих АВ-систем в сателлитном спектре.

Из табл. 59 видно, что предложенная аддитивная схема позволяет предсказывать прямые КССВ ^{13}C – ^{13}C в арилметилсульфидах с точностью не ниже ± 1 Гц вне зависимости от типа заместителей в бензольном кольце, за исключением случаев специфического внутримолекулярного взаимодействия близкорасположенных заместителей.

Таким образом, аддитивные схемы расчета КССВ, широко используемые в практике ЯМР [40, 46–50], не только позволяют решать конкретные задачи по расшифровке сложных спектров, но и расширяют представления о характере внутримолекулярных взаимодействий заместителей.

6.1.4. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F органил-4-фторфенилсульфидов

Особенностью строения органил-4-фторфенилсульфидов является наличие двух способных к сопряжению гетероатомов (S и F) непосредственно у ненасыщенного фрагмента. Анализ спектров ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{19}F большой серии органил-4-фторфенилсульфидов позволил получить дополнительные данные об электронном и пространственном строении этих соединений [22, 51, 52].

На экранирование углеродных атомов C^1 , связанных с группой SR (табл. 60), могут влиять по крайней мере три эффекта: индукционный, резонансный и стерический. Относительное влияние каждого из них на химический сдвиг углерода трудно оценить, поскольку он находится рядом с варьируемым заместителем. Отметим лишь, что с повышением электронодонорной способности алкилов экранирование ядер атомов C^1 увеличивается: замена метильной группы на *трет*-бутильную вызывает смещение сигнала C^1 в сильное поле на 5.64 м. д.

Изменение химических сдвигов $\text{C}^{3(5)}$ в изученном ряду органил-4-фторфенилсульфидов имеет подобный характер, но их диапазон значительно меньше. Химические сдвиги $\text{C}^{2(6)}$ очень чувствительны к вариации заместителя ($\Delta\delta\text{C}^{2(6)} = 10.30$ м. д.), однако характер их изменения противоположен ожидаемому, исходя из представлений об индукционном влиянии алкильных групп. В разделе 6.1.2 [13] показано, что изменения в экранировании $\text{C}^{2(6)}$ в алкиларилсульфидах определяются двумя основными факторами: прямыми пространственными эффектами тиоалкильного заместителя и нарастающими в ряду $\text{Me} \rightarrow \text{Et} \rightarrow i\text{-Pr} \rightarrow t\text{-Bu}$ препятствиями $3p\text{-}\pi$ -сопряжению атома серы с бензольным кольцом. Поскольку оба эффекта контролируются стерическими параметрами всей алкилтиогруппы, зависимость химического сдвига $\text{C}^{2(6)}$ от изостерных констант $E_s^0(\text{CH}_2\text{R})$, приближенно отражающих пространственные характеристики группы SR, дает количественную оценку вклада обоих механизмов в экранирование $\text{C}^{2(6)}$:

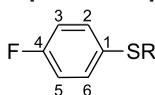
$$\delta\text{C}^{2(6)} = 128.2 - (5.8 \pm 0.3) E_s^0(\text{CH}_2\text{R}), r = 0.992, s = 0.43.$$

Хорошей корреляции химических сдвигов $\text{C}^{2(6)}$ со стерическими константами самих алкильных заместителей не наблюдается:

$$\delta\text{C}^{2(6)} = 129.5 - (4.3 \pm 0.8) E_s^0(\text{R}), r = 0.906, s = 1.43.$$

Химические сдвиги протонов у углеродных атомов в положении 2 и 6 ($\delta\text{H}^{2(6)}$) также закономерно возрастают по мере увеличения разветвленности заместителей (см. табл. 60).

Таблица 60

 Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C органил-4-фторфенилсульфидов


Структурная формула	Химический сдвиг, δ , м. д.						КССВ, J_{CF} , Гц			
	ЯМР ^1H		ЯМР ^{13}C							
	H ²⁽⁶⁾	H ³⁽⁵⁾	C ¹	C ²⁽⁶⁾	C ³⁽⁵⁾	C ⁴	C ^{1-F}	C ^{2(6)-F}	C ^{3(5)-F}	C ^{4-F}
4-FC ₆ H ₄ SMe	7.11	6.86	133.94	128.88	115.85	161.00	2.8	7.6	21.7	243.8
4-FC ₆ H ₄ Set	7.23	6.87	132.07	131.84	115.84	161.58	3.0	7.8	21.8	245.3
4-FC ₆ H ₄ SPr ⁿ	7.21	6.84	132.32	131.87	115.82	161.56	3.6	7.9	21.8	245.6
4-FC ₆ H ₄ SPr ⁱ	7.29	6.88	130.71	134.83	115.66	162.07	3.4	8.1	21.9	247.0
4-FC ₆ H ₄ SBu ⁿ	7.21	6.85	132.43	131.68	115.79	161.51	3.3	7.5	21.8	245.5
4-FC ₆ H ₄ SBu ⁱ	7.20	6.83	132.64	131.68	115.73	161.35	3.3	8.0	22.0	245.7
4-FC ₆ H ₄ SBu ^t	7.42	6.90	128.30	139.18	115.27	163.06	3.3	8.5	21.6	249.1
4-FC ₆ H ₄ SAm ⁿ	7.20	6.84	132.43	131.64	115.76	161.47	3.5	8.1	22.4	246.0
4-FC ₆ H ₄ SAm ⁱ	7.21	6.85	132.28	131.46	115.70	161.34	3.4	7.7	21.7	245.4
4-FC ₆ H ₄ SC ₆ H ₁₃ ⁿ	7.20	6.84	132.40	131.66	115.73	161.47	3.5	7.5	21.8	245.7
4-FC ₆ H ₄ SC ₇ H ₁₅ ⁿ	7.20	6.84	132.46	131.61	115.75	161.41	3.4	8.0	21.5	245.9
4-FC ₆ H ₄ SC ₈ H ₁₇ ⁿ	7.20	6.84	132.40	131.59	115.71	161.42	3.4	7.8	21.7	246.4
4-FC ₆ H ₄ SC ₉ H ₁₉ ⁿ	7.20	6.84	132.39	131.63	115.70	161.43	3.2	7.8	21.6	246.0
4-FC ₆ H ₄ SC ₆ H ₁₁ -cyclo	7.29	6.86	130.33	134.87	115.59	162.06	3.5	8.0	21.4	246.8
4-FC ₆ H ₄ SCH=CH ₂	7.26	6.91	128.98	133.07	116.15	162.13	3.3	8.1	21.7	247.8
4-FC ₆ H ₄ SCH ₂ CH=CH ₂	7.25	6.86	131.0	132.73	115.70	161.66	3.4	8.0	21.9	246.2
4-FC ₆ H ₄ SCH ₂ CH ₂ OH	7.25	6.86	130.88	132.25	116.08	161.69	3.2	8.3	21.8	246.0
4-FC ₆ H ₄ SCH ₂ CH ₂ Cl	7.30	6.90	129.49	133.31	116.17	162.02	3.2	7.9	22.0	247.3
4-FC ₆ H ₄ SCH ₂ CH ₂ Br	7.28	6.90	129.10	133.21	116.06	161.85	2.9	8.0	21.7	247.2
4-FC ₆ H ₄ SCH ₂ CH ₂ CN	7.35	6.94	129.05	133.65	116.41	162.18	3.2	8.0	21.8	246.7
4-FC ₆ H ₄ SPh	7.20	6.80	130.14	133.89	116.14	162.01	3.1	7.8	21.7	247.8
4-FC ₆ H ₄ SCH ₂ Ph	6.98	6.73	130.82	132.77	115.47	161.75	3.5	7.8	21.8	247.1
4-FC ₆ H ₄ SCH=CHPh-cis	7.30	6.82	130.06	131.89	116.05	161.78	3.5	7.9	22.3	247.1
4-FC ₆ H ₄ SCH=CHPh-trans	7.30	6.82	130.02	131.99	116.05	161.78	3.6	7.9	22.3	247.1
4-FC ₆ H ₄ SCH ₂ SC ₆ H ₄ F-4	7.30	6.88	129.88	133.48	115.96	162.14	3.4	8.2	22.1	247.7
4-FC ₆ H ₄ SCH ₂ CH ₂ SC ₆ H ₄ F-4	7.23	6.91	129.98	132.72	115.80		3.8	8.1	21.6	
4-FC ₆ H ₄ SCH ₂ NET ₂	7.36	6.86	132.32	131.87	115.82	161.56	3.6	7.9	21.8	245.6
4-FC ₆ H ₄ SAc			123.78	136.59	116.27	163.26	3.5	8.6	22.2	249.2
4-FC ₆ H ₄ SC(O)CH ₂ Cl			122.03	136.69	116.56	163.49	3.3	8.8	22.2	250.2
4-FC ₆ H ₄ SC(O)CCl ₃			120.95	136.44	116.61	163.54	3.5	8.6	22.3	252.2
4-FC ₆ H ₄ SC(O)Ph			123.25	137.21	116.34		3.6	8.4	21.5	

Наиболее надежные сведения о перераспределении π -электронной плотности в рассматриваемых молекулах получены при анализе изменений химических сдвигов атома C⁴ и ^{19}F .

Ядро C^4 в 4- FC_6H_4SR (161.00 м. д.) экранировано несколько больше, чем во фторбензоле (163.3 м. д.) [53], вследствие донорного $3p$ - π -сопряжения серы с бензольным кольцом.



В отличие от углеродов $C^{2(6)}$, углеродные атомы C^4 не подвержены действию непосредственных пространственных эффектов группы SR. Поэтому уменьшение экранирования их ядер в изученном ряду (см. табл. 60) связано только с нарушением p - π -копланарности и, следовательно, $3p$ - π -сопряжения.

Стерическое ингибирование резонанса в ряду 4-фторфенилсульфидов несколько меньше ($\Delta\delta C^4 = 2.06$ м. д.), чем в ряду незамещенных сульфидов ($\Delta\delta C^4 = 3.61$ м. д.), что обусловлено способностью атома фтора вступать в конкурентный резонанс ($\sigma_F^\circ = -0.32$ [53]). Кроме того, возможно, перераспределение заряда между С и F как бы “нивелирует” изменения в экранировании углеродного атома C^4 . Уменьшение экранирования ядер C^4 в ряду $Me \rightarrow Et \rightarrow i\text{-}Pr \rightarrow t\text{-}Bu$ происходит постепенно. Химический сдвиг C^4 в $FC_6H_4SBU^t$ (163.06 м. д.) практически совпадает с химическим сдвигом в C_6H_5F (163.3 м. д.).

Таким образом, величины и характер изменений химического сдвига ядер C^4 не оставляют сомнений в том, что в 4- FC_6H_4SR увеличение объема алкильных заместителей приводит к стерическому ингибированию p - π -сопряжения атома S с бензольным кольцом. Зависимость химического сдвига C^4 от стерических констант E_s° (CH_2R) позволяет количественно оценить вклад стерического ингибирования резонанса в экранирование ядер углерода:

$$\delta C^4 = 160.8 - (1.2 \pm 0.1) E_s^\circ(CH_2R), r = 0.990, s = 0.09, n = 10.$$

Со стерическими константами алкильных заместителей корреляция значительно хуже:

$$\delta C^4 = 161.1 - (0.8 \pm 0.2) E_s^\circ(R), r = 0.875, s = 0.33, n = 12.$$

Для количественной оценки влияния структурных факторов электроноакцепторного заместителя R на интенсивность внутримолекулярного взаимодействия между группой R и остальной частью ароматической системы сопоставлены величины химических сдвигов $C^{2(6)}$ и C^4 с константами заместителей. Полученные корреляционные зависимости показывают, что в сульфидах 4- FC_6H_4SR (R – электроноакцепторный заместитель) наблюдаемые эффекты заместителей удовлетворительно описываются индукционным эффектом [4]:

$$\delta C^{2(6)} = 132.15 + 2.59\sigma^*, r = 0.970, s = 0.33, n = 9;$$

$$\delta C^4 = 161.54 + 1.01\sigma^*, r = 0.976, s = 0.11, n = 9.$$

Величины КССВ между ядрами С и F (J_{C-F}) закономерно уменьшаются с увеличением числа связей между взаимодействующими ядрами. Внутри изученного ряда КССВ через две, три и четыре связи ($C^{3(5)}-F$, $C^{2(6)}-F$, C^1-F) изменяются незначительно (табл. 60, 61). КССВ H^2-H^3 , H^2-F и H^3-F равны (8.5 ± 0.2) , (5.3 ± 0.2) и (8.4 ± 0.2) Гц соответственно.

Теоретические представления о природе КССВ для фтора менее разработаны, чем для протонов, главным образом из-за сложности электронной конфигурации атома фтора [54].

Таблица 61

 Спектры ЯМР ^{19}F органил-4-фторфенилсульфидов

№ п/п	Структурная формула	Химический сдвиг, δ^a , м. д.		КССВ, J_{HF} Гц		Константы заместителей [62]	
		$\delta^{19}\text{F}$	$\Delta\delta^{19}\text{F}$	${}^3J_{\text{H-F}}$	${}^4J_{\text{H-F}}$	полевые (F)	резонансные (R)
1	4-FC ₆ H ₄ SMe	45.09	4.30	8.4	5.4	-0.04	-0.13
2	4-FC ₆ H ₄ SEt	46.36	3.03	8.25	5.3	-0.05	-0.10
3	4-FC ₆ H ₄ SPr ⁿ	46.23	3.16	8.25	5.25	-0.06	-0.08
4	4-FC ₆ H ₄ SPr ⁱ	47.59	1.80	8.5	5.4		
5	4-FC ₆ H ₄ SBu ⁿ	46.17	3.22	8.25	5.15		
6	4-FC ₆ H ₄ SBu	46.11	3.28	8.3	5.4		
7	4-FC ₆ H ₄ SBu ^t	49.44	-0.05	8.5	5.6		
8	4-FC ₆ H ₄ SAm ⁿ	46.17	3.22	8.15	5.2		
9	4-FC ₆ H ₄ SAm ⁱ	46.18	3.21	8.25	5.26		
10	4-FC ₆ H ₄ SC ₆ H ₁₃ ⁿ	46.17	3.22	8.25	5.3		
11	4-FC ₆ H ₄ SC ₇ H ₁₅ ⁿ	46.16	3.23	8.4	5.15		
12	4-FC ₆ H ₄ SC ₈ H ₁₇ ⁿ	46.16	3.23	8.15	5.3		
13	4-FC ₆ H ₄ SC ₉ H ₁₉ ⁿ	46.16	3.23	8.3	5.2		
14	4-FC ₆ H ₄ SC ₆ H ₁₁ - <i>cyclo</i>	47.40	1.99	8.4	5.15		
15	4-FC ₆ H ₄ SCH=CH ₂	48.24	1.15	8.3	5.4	0.07	-0.08
16	4-FC ₆ H ₄ SCH ₂ CH=CH ₂	47.08	2.31	8.4	5.3		
17	4-FC ₆ H ₄ SCH ₂ CH ₂ OH	47.32	2.07	8.4	5.2		
18	4-FC ₆ H ₄ SCH ₂ CH ₂ Cl	48.34	1.05	8.4	5.2		
19	4-FC ₆ H ₄ SCH ₂ CH ₂ Br	48.43	0.96	8.4	5.1		
20	4-FC ₆ H ₄ SCH ₂ CH ₂ CN	48.91	0.48	8.2	5.2		
21	4-FC ₆ H ₄ SPh	48.23	1.16	8.4	5.3	0.08	-0.08
22	4-FC ₆ H ₄ SCH ₂ Ph	47.40	1.99	8.2	5.3	-0.08	-0.01
23	4-FC ₆ H ₄ SCH=CHPh- <i>cis</i>	47.90	1.49	8.2	5.2	0.06	-0.12
24	4-FC ₆ H ₄ SCH=CHPh- <i>trans</i>	48.18	1.21	8.5	5.2		
25	4-FC ₆ H ₄ SCH ₂ SC ₆ H ₄ F-4	48.66	0.73	8.3	5.1		
26	4-FC ₆ H ₄ S(CH ₂) ₂ SC ₆ H ₄ F-4	47.72	1.67	8.2	5.1		
27	4-FC ₆ H ₄ SCH ₂ NEt ₂	46.88	2.51	8.4	5.3		
28	4-FC ₆ H ₄ SAc	50.90	-1.51	8.5	5.5	0.32	0.20
29	4-FC ₆ H ₄ SC(O)CH ₂ Cl	51.85	-2.46	8.1	5.2		
30	4-FC ₆ H ₄ SC(O)CCl ₃	53.24	-3.85	8.1	5.1		
31	4-FC ₆ H ₄ SC(O)Ph	50.94	-1.55	8.4	5.2	0.30	0.16

^a Относительно C₆H₅F (δ 49.39 м. д.).

Из работы [55] следует, что если спин-спиновое взаимодействие между ядрами непосредственно связанных атомов определяется в основном контактным взаимодействием Ферми, то величина КССВ пропорциональна доле s-характера химической связи. Расчет констант F-F и H-F для ряда фторсодержащих соединений показал, что, хотя спин-орбитальное взаимодействие и вносит некоторый вклад, определяющую роль для константы играет контактное взаимодействие Ферми [56]. Если это справедливо и для константы C-F во фторбензолах, то величина КССВ

C^4-F в изученных соединениях также должна будет зависеть от s -характера связи между атомами C^4 и F, который, согласно выводам, сделанным при обсуждении химических сдвигов ^{19}F , должен заметно меняться в зависимости от пространственного эффекта заместителя SR. Действительно, с увеличением разветвленности алкила и, следовательно, с уменьшением $p-\pi$ -сопряжения между атомом серы и бензольным кольцом, величина КССВ C^4-F возрастает (см. табл. 60). Это говорит об увеличении s -характера связи C^4-F .

С нарушением $3p-\pi$ -сопряжения величины КССВ C^4-F возрастают и, начиная с $R = n-Pr$, значения $^1J_{C^4-F}$ несколько выше, чем в FC_6H_5 (245.3 Гц [57]). Это рассматривается как довод в пользу значимости индукционного и/или d -орбитального взаимодействия во фторфенилсульфидах [51].

Для кислородных аналогов, в молекулах которых заместитель RO характеризуется более яркими, по сравнению с RS, π -донорными свойствами, величина КССВ C^4-F гораздо меньше (для 4-фторанизола она равна 237 Гц [54]).

В органил-4-фторфенилсульфидах $^1J_{C^4-F}$ изменяются линейно с химическими сдвигами C^4 и ^{19}F :

$$\delta C^4 = 64.7 + 0.4J_{C^4-F}, r = 0.93, s = 0.2, n = 29;$$

$$\delta F = 207.2 + 0.8J_{C^4-F}, r = 0.95, s = 0.3, n = 29.$$

Это подтверждает, что изменения δC^4 , ^{19}F и КССВ C^4-F обусловлены единым механизмом взаимодействия заместителей в молекулах изученных соединений.

Удаленность фтора от органилтиогруппы создает дополнительные возможности для изучения характера электронного взаимодействия серы с бензольным кольцом методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^{19}F . Этот метод широко использовался для оценки электронных эффектов заместителей в производных фторбензола благодаря высокой чувствительности экранирования ядер ^{19}F к изменению полярности σ -связи C-F, π -заряда на атоме F и порядка π -связи C-F [58].

Характер изменения $\delta^{19}F$ для ряда органил-4-фторфенилсульфидов свидетельствует о преобладании вклада взаимодействия неподеленной электронной пары атома серы с π -электронами бензольного кольца. Так, хотя алкилтиогруппа по своему индукционному эффекту является электроноакцептором, ядра ^{19}F более экранированы в ароматических сульфидах (см. табл. 61, $R = Me, Et, n-Pr, i-Pr, n-Bu, i-Bu, t-Bu, n-Am, i-Am, n-C_6H_{13}, n-C_7H_{15}, n-C_8H_{17}, n-C_9H_{19}, cyclo-C_6H_{11}$), чем в молекуле фторбензола ($\delta^{19}F$ во фторбензоле принят за нуль, поэтому сигналы, лежащие от него в сильном поле, имеют положительные значения, а в слабом – отрицательные).

Уменьшение экранирования ядер фтора связано с уменьшением $3p-\pi$ -сопряжения. Химический сдвиг ^{19}F в $4-FC_6H_4SBU^t$ (-0.05 м. д.) практически совпадает с $\delta^{19}F$ во фторбензоле.

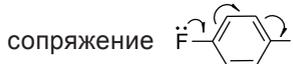
Зависимость химического сдвига ^{19}F от стерических констант E_s^o (CH_2R) позволяет количественно оценить вклад стерического ингибирования резонанса в экранирование ядер фтора:

$$\delta^{19}F = 4.7 + (2.4 \pm 0.1)E_s^o(CH_2R), r = 0.991, s = 0.19, n = 10.$$

Поскольку установленное влияние стерических факторов на $p-\pi$ -сопряжение ("стерическое ингибирование мезомерии" [59]) определяется вкладом всего алкилтиофрагмента, то со стерическими константами алкильных заместителей корреляция значительно хуже:

$$\Delta\delta^{19}F = 4.1 + (1.8 \pm 0.4)E_s^o(R), r = 0.891, s = 0.65, n = 12.$$

Очевидно, что наиболее существенного нарушения копланарности следует ожидать в *tert*-бутил-4-фторфенилсульфиде, для которого вклад донорного p - π -сопряжения в экранирование ядра ^{19}F перестает быть заметным.

В сульфидах $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SR}$ с электрооакцепторными заместителями полярное сопряжение  действует в том же направлении, что и эффект d - π -взаимодействия и $-I$ -эффект заместителя. Поэтому можно полагать, что введение электрооакцепторного заместителя может усиливать взаимодействие типа d - π во фрагменте $-\text{C}_6\text{H}_4\text{S}-$ и, в то же время, понижать π -электронную плотность на атоме фтора.

Для оценки зависимости акцепторного взаимодействия (условно d - π) в сульфидах $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SR}$ от величины I -эффекта заместителя выбрана серия ароматических сульфидов с максимальным диапазоном значений σ^* заместителя R (см. табл. 61) [60, 61].

Как видно из представленных в табл. 61 данных, при переходе от аллил- к ацил-4-фторфенилсульфиду происходит монотонное возрастание величин $\delta^{19}\text{F}$. Поскольку это связано с уменьшением отрицательного заряда на атоме F, то можно предположить, что электрооакцепторные свойства атома S при возрастании электрооакцепторности заместителя усиливаются.

На рис. 9 показана зависимость между разностью химических сдвигов сигналов ЯМР ^{19}F и σ^* -константами Тафта для заместителей R с $-I$ -эффектом в сульфидах $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SR}$. Эта прямая описывается корреляционным уравнением

$$\Delta\delta\text{F} = 2.28 - (2.30 \pm 0.01)\sigma^*, r = 0.947, s = 0.35, n = 11.$$

Точки, соответствующие сульфидам, в молекулах которых можно предположить существование акцепторного взаимодействия (типа d - π) между вакантными (не связывающими) орбиталями атома S и π -электронами бензольного кольца, винильной или карбонильной группами, хорошо укладываются на общую прямую, описывающую линейную зависимость $\delta^{19}\text{F}$ молекул ряда $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SR}$ от σ^* -константы акцепторного заместителя. Это может означать, что никакие другие электронные эффекты, кроме индукционного, в рассматриваемой серии практически не передаются через атом серы.

Этот вывод подтвержден расчетом двухпараметровой зависимости значения $\delta^{19}\text{F}$ от полевых (F) и резонансных (R) констант Свена-Лептона заместителя R [62] (см. табл. 61):

$$\Delta\delta^{19}\text{F} = -1.99 + (9.59 \pm 3.84)F + (3.81 \pm 4.72)R, R = 0.939, s_0 = 0.34, n = 9.$$

Полученное уравнение указывает на статистическую неопределенность коэффициентов чувствительности $\Delta\delta^{19}\text{F}$ к эффектам строения F и R . Тем не менее полученная зависимость, хотя и не вполне статистиче-

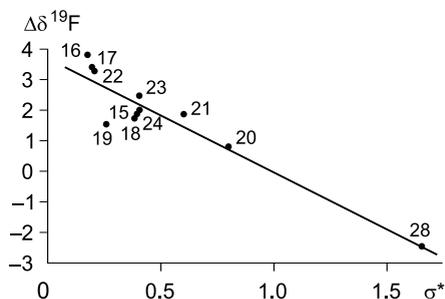


Рис. 9. Корреляция величин $\Delta\delta^{19}\text{F}$ с индукционными σ^* -константами электрооакцепторных заместителей в ряду $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SR}$ (нумерация соединений соответствует табл. 61).

ски определенная, может быть связана с отсутствием заметного влияния резонансных эффектов заместителя R на экранирование ^{19}F в изученной серии органилфторфенилсульфидов.

Из полученных данных видно, что экранирование ядер ^{19}F , как и следовало ожидать, уменьшается при возрастании электроноакцепторной способности заместителя R. В то же время, несмотря на большой $-I$ -эффект рассматриваемых заместителей, ядра ^{19}F в сульфидах № 16–25 (см. табл. 61) экранированы существенно сильнее, чем во фторбензоле. Заметный электронодонорный характер группы RS (R – электроноакцепторный заместитель) в значительной мере обусловлен сопряжением между атомом S и бензольным кольцом в сульфидах.

Таким образом, влияние электроноакцепторного заместителя при атоме серы на изменение химических сдвигов $\delta^{19}\text{F}$ не согласуется с концепцией d - π -сопряжения в основном электронном состоянии изученных ароматических сульфидов.

6.1.5. Спектры ЯМР ^{13}C , ^{17}O и ^{33}S алкиларилсульфонов

Изучение алкилфенилсульфонов электрооптическими методами (с использованием константы Керра) показало, что оптимальной ориентацией арильного кольца в арилметилсульфоне [61, 62] и арил-*трет*-бутилсульфоне [65] является скошенная с углом поворота по связи $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{S}$ при $\text{Alk} = \text{Me}$ (58 ± 13)°, а при $\text{Alk} = t\text{-Bu}$ (73 ± 13)°. Фотоэлектронные спектры также свидетельствуют о том, что алкильные заместители существенно не влияют на конформацию алкилфенилсульфонов [66, 67].

В этом смысле самостоятельный интерес представляют спектры ЯМР ^{33}S сульфонов, хотя данные по ЯМР ^{33}S сероорганических соединений крайне ограничены [68, 69] из-за низкого естественного содержания ^{33}S (0.76 %) и значительного квадрупольного момента этого ядра ($-0.55 \cdot 10^{-28}$ см²), обуславливающего малую чувствительность ЯМР ^{33}S ($\sim 2 \cdot 10^{-3}$ относительно ядер ^1H). Квадрупольный момент ядер ^{33}S приводит к малым значениям времени спин-решеточной и спин-спиновой релаксации, что вызывает существенное уширение сигнала. Однако в сульфонах в силу высокой симметрии электронного окружения уменьшается градиент электрического поля на ядре ^{33}S , релаксация ядер ^{33}S становится более медленной, а сигнал, соответственно, более узким. Поэтому современные импульсные спектрометры обеспечивают наблюдение сигналов ядер ^{33}S в сульфонах при приемлемых затратах приборного времени.

В работах [31, 70] рассмотрены спектры ЯМР ^{13}C , ^{17}O и ^{33}S ряда алкиларилсульфонов $4\text{-RC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Alk}$ ($\text{Alk} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}, t\text{-Bu}$; $\text{R} = \text{H}, \text{Cl}$). Совокупный анализ изменений в экранировании всех ядер (^{13}C , ^{17}O и ^{33}S), составляющих каркас молекулы, позволил установить основные тенденции влияния алкильной группы на перераспределение электронной плотности (табл. 62). Самостоятельный интерес представляют спектры ЯМР ^{33}S , непосредственно свидетельствующие об экранировании ядер серы.

Как следует из данных табл. 62, алкильные заместители в ряду $\text{Me} < \text{Et} < i\text{-Pr} < t\text{-Bu}$ дезэкранируют ядра ^{33}S в алкиларилсульфонах. Подобное влияние алкильных заместителей на экранирование ядер связанных с ними атомов прослеживается в рядах диалкиловых эфиров [71], сульфонов [68], селенидов [72], теллуридов [73]. По-видимому, увеличение стерических параметров алкильных групп ухудшает сферическую симметрию электронной оболочки атомов SO_2 , что вследствие роста парамагнитного вклада приводит к дезэкранированию ядер SO_2 .

Таблица 62

Спектры ЯМР ^{13}C , ^{17}O и ^{33}S алкилфенил-, алкил-4-хлорфенил- и алкил-4-фторфенилсульфонов

Структурная формула	Химический сдвиг, δ , м. д. ($J_{\text{C-F}}$ Гц) ^а					$\delta^{17}\text{O}^{\text{б}}$ ($\nu_{1/2}$) ^в , м. д. (Гц)	$\delta^{33}\text{S}^{\text{г}}$ ($\nu_{1/2}$) ^в , м. д. (Гц)
	C ¹	C ²⁽⁶⁾	C ³⁽⁵⁾	C ⁴	Alk		
PhSO ₂ Me	140.89	126.96	129.42	133.61	43.61	155 (630)	316 (210)
PhSO ₂ Et	138.47	128.02	129.60	133.98	49.74 7.22	143 (900)	324 (460)
PhSO ₂ Pr ⁱ	136.99	128.72	129.33	133.72	54.52 15.22	133 (460)	333 (1100)
PhSO ₂ Bu ^t	134.90	130.09	129.09	133.94	59.04 23.02	125 (1400)	330 (1500)
4-ClC ₆ H ₄ SO ₂ Me	139.49	128.95	129.81	140.41	44.50	156 (610)	313 (350)
4-ClC ₆ H ₄ SO ₂ Et	137.65	130.03	129.73	140.31	50.55 7.38	148 (1100)	324 (900)
4-ClC ₆ H ₄ SO ₂ Pr ⁱ	136.00	130.70	129.58	140.34	55.63 15.67	136 (600)	336 (1000)
4-ClC ₆ H ₄ SO ₂ Bu ^t	134.29	132.07	129.13	140.34	59.89 23.59	130 (1000)	342 (800)
4-FC ₆ H ₄ SO ₂ Me	138.49 (2.93)	131.19 (8.93)	117.11 (23.82)	166.23 (253.07)	44.40	154.5 (125)	316.4 (85)
4-FC ₆ H ₄ SO ₂ Pr ⁿ	136.98 (2.93)	131.93 (10.42)	117.17 (23.82)	166.35 (253.07)	58.01 17.28 13.02	145.3 (200) 146.4	324.7 (150)
4-FC ₆ H ₄ SO ₂ Pr ⁱ	134.71 (2.93)	132.81 (8.93)	117.11 (22.33)	166.46 (253.07)	55.82 15.83	133.4 (170)	333.3 (180)
4-FC ₆ H ₄ SO ₂ Bu ⁱ	137.90 (2.98)	131.66 (10.42)	117.14 (22.33)	166.29 (253.07)	63.83 24.82 22.69	145.5 (200)	322.5 (160)
4-FC ₆ H ₄ SO ₂ Bu ^t	132.81 (2.93)	134.14 (8.93)	116.84 (23.82)	166.52 (254.56)	60.08 23.66	126.7 (180)	339.7 (200)

^а Относительно Me₄Si; ^б относительно H₂O; ^в ширина линии сигнала на полувысоте; ^г относительно CS₂.

Влияние алкильных групп альтернирует по цепи атомов, составляющих каркас молекул алкилфенилсульфонов. Так, симбатно с дезэкранированием ядер ^{33}S увеличивается экранирование ядер ^{17}O группы SO₂ и ядер C¹ ароматического фрагмента, т. е. ядер атомов, непосредственно связанных с серой (рис. 10). В свою очередь, симбатно с увеличением экранирования ядер C¹ происходит дезэкранирование ядер C²⁽⁶⁾ (рис. 11). Экранирование ядер C³⁽⁵⁾ и C⁴ изменяется незначительно (см. табл. 62). Таким образом, для алкильных заместителей в ряду от Me до *t*-Bu в алкиларилсульфонах характерно затухающее по цепи и практически не распространяющееся далее 3(5)-положения альтернирующее влияние, которое заключается в дезэкранировании ядер нечетных атомов и экранировании ядер четных атомов.

Подобное альтернирующее влияние алкильных групп на химический сдвиг углеродных атомов ароматического фрагмента отмечено также в ряду алкилфенилсульфидов [13] (см. табл. 52 в разделе 6.1.2). Диапазоны изменений δC^1 в алкилфенилсульфонах (5.99 м. д.) и алкилфенилсульфидах (6.00 м. д.) практически совпадают.

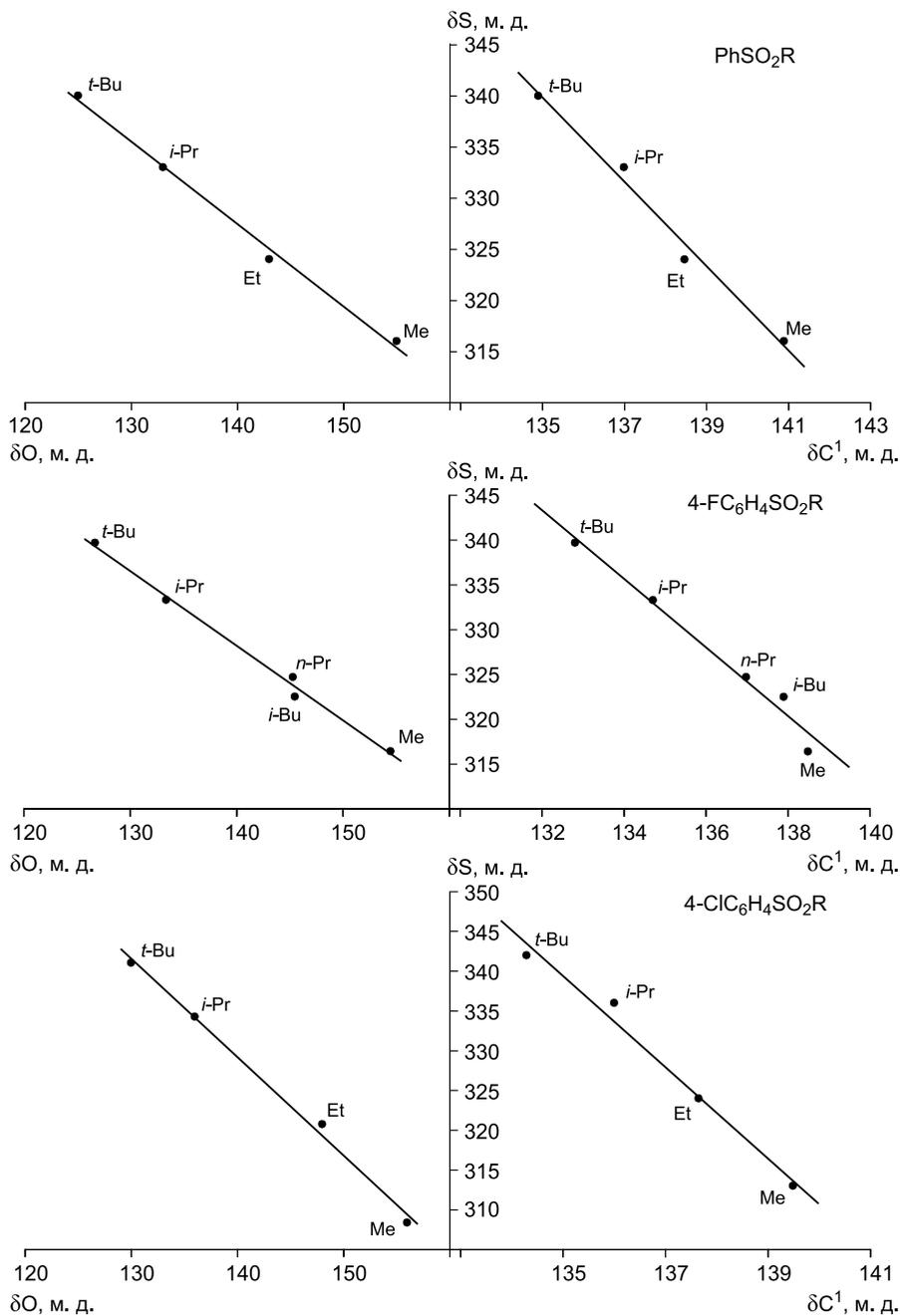
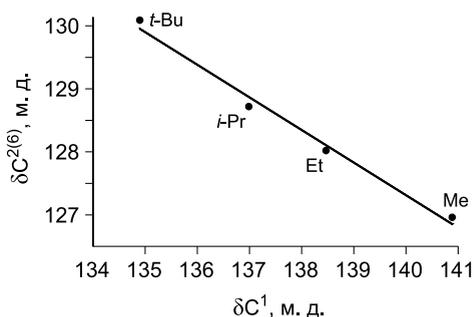


Рис. 10. Взаимосвязь химических сдвигов $^{13}\text{C}^1$, ^{17}O и ^{33}S в PhSO_2Alk , $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Alk}$ и $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Alk}$.

Рис. 11. Линейная зависимость химических сдвигов C^1 и $C^{2(6)}$ в алкилфенилсульфонах $PhSO_2Alk$.



Значительно бóльшие различия наблюдаются в изменениях химических сдвигов ядер $\delta C^{2(6)}$ и δC^4 . Изменения δC^4 в алкилфенилсульфидах свидетельствуют о перераспределении электронной плотности вследствие нарушения p - π -сопряжения атома серы с ароматическим кольцом из-за конформационных изменений [13, 66]. В сульфонах δC^4 при вариации алкильных заместителей практически не изменяются (диапазон изменения ≤ 0.32 м. д.), что указывает на отсутствие заметного влияния электронных (индукционный и резонансный) эффектов алкилов на распределение заряда в бензольном кольце [66].

Если в сульфонах диапазон изменений $\delta C^{2(6)}$ (3.13 м. д.), как показано выше, определяется лишь непосредственным альтернирующим эффектом алкильных заместителей, то в случае сульфидов появляется дополнительный, дезэкранирующий в ряду заместителей от Me до *t*-Bu, вклад, связанный с конформационным нарушением p - π -сопряжения, и диапазон изменений $\delta C^{2(6)}$ достигает 11.03 м. д. Поскольку оба эффекта обусловлены разветвленностью алкильного радикала и совпадают по знаку, то имеет место корреляция между этими величинами для обсуждаемых серий сульфидов и сульфонов.

$$\delta C_{SO_2}^{2(6)} = (92.58 \pm 3.49) + (0.27 \pm 0.03)\delta C_S^{2(6)}, r = 0.991, s = 0.22.$$

Диапазон изменений $\delta C^{3(5)}$ в $PhSO_2Alk$ (0.53 м. д.) и $PhSAlk$ (0.58 м. д.) практически одинаков.

Таким образом, в алкилфенилсульфонах изменения в экранировании ядер ^{33}S , ^{17}O и ^{13}C определяются альтернирующим по знаку и затухающим по цепи атомов влиянием алкильных заместителей в ряду от Me до *t*-Bu. В отличие от сульфонов, в алкиларилсульфидах на экранировании ядер $C^{2(6)}$ сказывается дополнительный эффект нарушения p - π -взаимодействия неподеленных электронных пар атома серы с ароматическим кольцом вследствие конформационных изменений, который определяет изменения в экранировании ядер C^4 .

В алкил-4-хлорфенилсульфонах $4-ClC_6H_4SO_2Alk$ алкильные заместители в ряду $Me < Et < i-Pr < t-Bu$ дезэкранируют ядра ^{33}S , так же как ядра ^{13}C группы CH_2 в изоструктурных алкилбензолах $PhCH_2Alk$. Между значениями химических сдвигов ^{33}S и $^{13}C(CH_2)$ наблюдается хорошая линейная корреляция (рис. 12). Влияние алкильных групп на ядра непосредственно связанных с ними атомов носит стерический характер, поскольку зависит лишь от разветвленности алкилов при атоме C_α .

Увеличение стерической компрессии (репульсивное взаимодействие алкильного радикала с атомом водорода в *орто*-положении фенильного фрагмента) алкильных заместителей в ряду от Me до *t*-Bu на связанный с ними атом S, по-видимому, деформирует электронную оболочку последнего, что приводит к дезэкранированию из-за смещения центра локализации электронного заряда.

Аналогичные выводы получены при анализе спектров ЯМР ^{13}C алкил-4-фторфенилсульфонов (см. табл. 62).

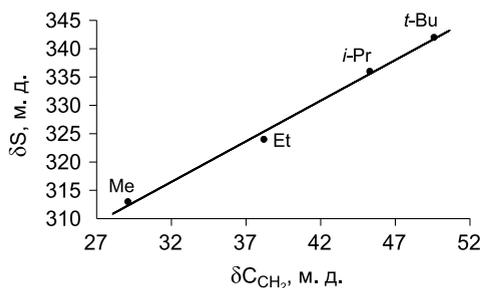


Рис. 12. Линейная зависимость химических сдвигов ^{33}S в $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Alk}$ и $^{13}\text{C}(\text{CH}_2)$ в PhCH_2Alk .

Описан подробный анализ спектров ЯМР ^{13}C , ^{17}O и ^{33}S ряда арилметилсульфонов $4\text{-RC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Me}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{MeO}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2$) [74]. Для сравнения рассмотрено влияние заместителей в кольце на

экранирование ядер ^{13}C , ^{17}O и ^{77}Se в изоструктурных сериях арилметилвых эфиров [38, 75, 76] и селенидов [38, 77]. Для арилметилсульфидов, сульфоксидов и сульфонов анализировались спектры ЯМР ^{13}C [38, 78]. Из-за малой чувствительности метода ЯМР ^{33}S [79] зарегистрировать сигналы ^{33}S в алкиларилсульфидах и сульфоксидах не удалось (табл. 63).

Значения δC^1 , δC^3 и δC^4 атомов ароматического кольца в $4\text{-RC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Me}$ (см. табл. 63) хорошо коррелируют с $\delta^{13}\text{C}$ соответствующих атомов в монозамещенных бензолах (табл. 64, уравнения 1–3). Подобные зависимости также отмечались для

Таблица 63

Спектры ЯМР ^{13}C , ^{17}O и ^{33}S арилметилсульфонов

Структурная формула	Химический сдвиг, δ , м. д. ^a					$\delta^{17}\text{O}^b$ ($\nu_{1/2}$) ^b , м. д. (Гц)	$\delta^{33}\text{S}^c$ ($\nu_{1/2}$) ^b , м. д. (Гц)
	C ¹	C ²⁽⁶⁾	C ³⁽⁵⁾	C ⁴	Me		
$4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Me}^a$	132.69	129.61	115.05	163.60	44.41	160 (90)	306 (180)
$4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Me}^e$	138.24	127.07	129.90	144.20	43.90	155 (740)	317 (530)
PhSO_2Me	140.89	126.96	129.42	133.61	43.61	155 (630)	316 (210)
$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Me}$	139.49	128.95	129.81	140.41	43.50	156 (610)	313 (350)
$4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Me}$	140.08	129.06	132.47	127.73	43.53	156 (740)	312 (650)
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Me}$	146.04	128.87	124.65	150.45	43.16	163 (840)	322 (160)

^a Относительно Me_4Si ; ^b относительно H_2O ; ^c ширина линии сигнала на полувысоте; ^d относительно CS_2 ; ^e δ_{MeO}^d 56.17 м. д.; ^e δ_{Me}^e 21.11 м. д.

Таблица 64

Корреляционные зависимости $\delta\text{C}(\text{X}) = a_0 + a_1\delta\text{C}(\text{H})$ в соединениях $4\text{-RC}_6\text{H}_4\text{X}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{OMe}, \text{SMe}, \text{S}(\text{O})\text{Me}, \text{SO}_2\text{Me}, \text{SeMe}$)

№ уравнения	Атом C	X	a_0	a_1	r	s
1	C ⁴	SO_2	8.91 ± 7.18	0.97 ± 0.05	0.994	0.51
2	C ³	SO_2	10.18 ± 0.98	0.93 ± 0.01	0.999	0.12
3	C ¹	SO_2	26.02 ± 3.09	0.90 ± 0.02	0.999	0.26
4 ^a	C ¹	SO	4.79 ± 6.15	1.10 ± 0.05	0.996	0.52
5 ^b	C ¹	O	60.88 ± 4.72	0.77 ± 0.04	0.990	0.60
6 ^b	C ¹	S	-48.60 ± 7.31	1.46 ± 0.06	0.995	0.75
7 ^b	C ¹	Se	-56.29 ± 8.79	1.48 ± 0.07	0.992	1.08

^a Рассчитано по данным [78]; ^b рассчитано по данным [38].

арилметилловых эфиров, сульфидов и селенидов [38]. В уравнениях для δC^1 коэффициенты a_1 существенно различны при хороших статистических параметрах регрессионных уравнений (см., табл. 64, уравнения 3–7). В эфирах чувствительность δC^1 к влиянию *пара*-заместителей заметно ниже ($a_1 \approx 0.77$), чем в монозамещенных бензолах, в сульфоксидах ($a_1 \approx 1.10$) и сульфонах ($a_1 \approx 0.90$) близка к единице, а в сульфидах ($a_1 \approx 1.46$) и селенидах ($a_1 \approx 1.48$) значительно выше.

Примерно такая же последовательность изменения чувствительности δC^1 к влиянию *пара*-заместителей отмечалась в ряду арилвиниловых эфиров, сульфидов и селенидов [80]. Это связано с общей проблемой неаддитивного влияния заместителей на химические сдвиги ядер углерода ароматического кольца в дизамещенных бензолах (см., например, [81, 82]). Можно оценить индукционное и резонансное влияние заместителей 4-R на δC^1 в сериях соединений 4-RC₆H₄X (X = H, OMe, SMe, S(O)Me, SO₂Me и SeMe) с помощью регрессионных уравнений вида $\delta C^1 = \rho_o + \rho_1\sigma_1 + \rho_R\sigma_R^o$ (табл. 65). Чувствительность δC^1 к индукционному эффекту в сериях замещенных бензолов, эфиров, сульфоксидов и сульфонов, учитывая стандартные отклонения коэффициентов ρ_i , примерно одинакова. Более чувствительны к индукционному эффекту δC^1 в ароматических сульфидах и селенидах. Резонансное влияние 4-R на δC^1 при X = H, S(O) и SO₂ также примерно одинаково. Однако по сравнению с монозамещенными бензола (R = H) резонансное влияние заместителей 4-R на δC^1 в эфирах заметно слабее, а в сульфидах и селенидах, напротив, сильнее. Последовательность увеличения чувствительности δC^1 к индукционному и резонансному влиянию заместителей 4-R в ряду эфиры < сульфиды < селениды соответствует возрастанию поляризуемости атомов в ряду O < S < Se.

Значения химических сдвигов δS в 4-RC₆H₄SO₂Me отражают рост экранирования в случае электронодонорного заместителя 4-MeO и дезэкранирования электроноакцепторной группой 4-NO₂. Значения δS коррелируют с индукционными и резонансными константами заместителей 4-R:

$$\delta S = (317.80 \pm 1.25) + (0.12 \pm 2.19)\sigma_1 + (25.33 \pm 3.87)\sigma_R^o; R = 0.967, s_o = 1.78, n = 6.$$

Индукционный член в этой зависимости незначим. Изменения δS можно описать одними резонансными константами заместителей, что отражает участие группы SO₂ в резонансном взаимодействии с ароматическим кольцом:

$$\delta S = (317.84 \pm 0.78) + (25.35 \pm 3.36)\sigma_R^o; R = 0.967, s_o = 1.54, n = 6.$$

Таблица 65

**Корреляционные зависимости $\delta C^1 = \rho_o + \rho_1\sigma_1 + \rho_R\sigma_R^o$
в соединениях 4-RC₆H₄X (X = H, OMe, SMe, S(O)Me, SO₂Me или SeMe)**

№ уравнения	X	ρ_o	ρ_1	ρ_R	r	s
1 ^a	H	128.40 ± 0.57	5.74 ± 11.28	21.00 ± 1.70	0.992	0.78
2 ^b	O	159.99 ± 0.15	4.57 ± 0.33	14.73 ± 0.44	0.999	0.20
3 ^b	S	138.09 ± 0.20	10.47 ± 0.44	26.87 ± 0.59	0.999	0.27
4 ^a	SO	146.22 ± 0.37	7.21 ± 0.82	22.85 ± 1.10	0.997	0.50
5	SO ₂	140.66 ± 0.69	5.05 ± 1.55	18.68 ± 2.06	0.986	0.94
6 ^b	Se	131.92 ± 0.24	11.03 ± 0.55	29.89 ± 0.73	0.999	0.33

^a Рассчитано по данным [83]; ^b рассчитано по данным [38]; ^в рассчитано по данным [78].

В соответствующих зависимостях для ядер кислорода (δO) в метиларилловых эфирах (рассчитано по [76]) и ядер селена (δSe) в метиларилселенидах (рассчитано по [77]) индукционный член определен статистически достаточно хорошо:

$$\delta O = (150.76 \pm 1.20) + (16.89 \pm 2.66)\sigma_1 + (30.48 \pm 3.07)\sigma_R^0;$$

$$R = 0.979, s_0 = 2.07, n = 11;$$

$$\delta Se = (202.71 \pm 1.25) + (31.46 \pm 2.97)\sigma_1 + (49.72 \pm 2.74)\sigma_R^0;$$

$$R = 0.995, s_0 = 1.96, n = 9.$$

Значения δC^4 атомов углерода в монозамещенных бензола адекватно отражают величину заряда на этом атоме. Для молекулы $PhSO_2Me$ значение δC^4 (133.61 м. д.) заметно выше, чем δC для бензола (128.5 м. д.), т. е. группа SO_2 выступает по отношению к ароматическому кольцу в качестве акцептора. Значения константы Гаммета ($\sigma = 0.68$) и резонансной константы ($\sigma_R^0 = 0.12$) группы SO_2Me подтверждают это. Методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии показано, что вакантные $3d$ -орбитали атома S в сульфонах принимают участие в химической связи [84].

Ядра ^{33}S и ^{17}O в $PhSO_2Me$ заметно экранированы по сравнению с $(Me)_2SO_2$ ($\delta S = 323$ м. д., $\delta O = 164$ м. д.).

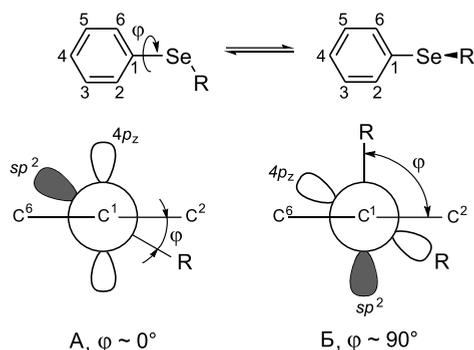
Этот эффект можно было бы интерпретировать как повышение электронной плотности на ядрах ^{33}S в ненасыщенных молекулах за счет акцепторного (типа $3d-\pi$) взаимодействия атома серы с ароматическим кольцом, тем более что в изоструктурных соединениях, содержащих вместо группы SO_2 группу CH_2 или атом O, замена Me на Ph не экранирует, а напротив, дезэкранирует ядра атомов ^{13}C и ^{17}O . Замена обеих групп Me в Me_2SO_2 на Ph приводит к еще большему экранированию ядер ^{33}S (в $PhSO_2Ph$ $\delta S = 305-312$ м. д.) [82], что объяснено сопряжением вакантных орбиталей атома S с ароматическим кольцом [68, 82].

Однако при такой интерпретации игнорируется тот факт, что в кетонах, как и в сульфонах, замена группы Me на ароматическое кольцо приводит к повышению экранирования ядер атомов $^{13}C_{CO}$ и ^{17}O (см., например, [14, 85]). По-видимому, экранирование ядер ^{33}S и ^{17}O группы SO_2 в ненасыщенных сульфонах по сравнению с насыщенными, как и экранирование ядер ^{13}C и ^{17}O карбонильной группы в соответствующих кетонах, отражает π -акцепторное взаимодействие связей $S=O$ или $C=O$ с ненасыщенными фрагментами. Сопряжение несвязывающих орбиталей (условно $3d$ -типа) атома S в сульфонах с ненасыщенными фрагментами не исключено, но не является необходимым для объяснения наблюдаемого эффекта.

Таким образом, анализ спектров ЯМР ^{13}C , ^{17}O и ^{33}S свидетельствует об общем акцепторном характере влияния группы SO_2 на ненасыщенные фрагменты, объяснение которого не требует представлений о доминирующей роли $3d-\pi$ -сопряжения.

6.1.6. Эффекты сопряжения и конформационное строение в ароматических селенидах

Ароматические селениды характеризуются низким энергетическим барьером вращения вокруг связи $C_{Ar}-Se$ и представляют собой удобный модельный ряд для изучения электронного взаимодействия атома Se с ароматической π -системой. Степень этого взаимодействия определяется соотношением плоского А и ортогонального Б конформеров (по аналогии с эфирами [86, 87] и сульфидами [27, 33, 88, 89]).



p - π -Взаимодействие обусловлено орбитальным перекрыванием негибризованной $4p_z$ -неподеленной пары селена и π -системы ароматического кольца, которое максимально в плоском конформере А и по геометрическим соображениям невозможно в ортогональном конформере Б.

Смещение равновесия в сторону ортогонального конформера приводит к ослаблению p - π -взаимодействия. Это проявляется в дезэкранировании атома C^4 бензольного кольца [90]. На основе этого можно оценивать конформационное равновесие и степени p - π -взаимодействия в ряду алкилфенилселенидов [13]. Еще одним параметром ЯМР, чувствительным к обсуждаемому взаимодействию, является КССВ ^{13}C - ^{13}C $^1J_{1,2}$ фенильной группы. Уменьшение этой константы при увеличении доли конформера Б связано в основном со "снятием" дополнительного положительного вклада sp^2 -гибризированной неподеленной пары гетероатома в величину $^1J_{1,2}$ [44].

В табл. 66 приведены химические сдвиги ^{13}C и КССВ ^{13}C - ^{13}C алкилфенилселенидов, а на рис. 13 представлен характер изменения наиболее информативных (в плане оценки степени p - π -взаимодействия и конформационного строения) параметров ЯМР – δC^4 и $^1J_{1,2}$ – в ряду алкилфенилселенидов PhSeAlk (Alk = Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu), а также в изоэтичных рядах эфиров и сульфидов [39, 40, 44].

Таблица 66

 Параметры спектров ЯМР ^{13}C алкилфенилселенидов [92]

Структурная формула	Химический сдвиг, δ^a , м. д.					КССВ ^{13}C - ^{13}C , J, Гц		
	C^1	$C^{2(6)}$	$C^{3(5)}$	C^4	R	$^1J_{1,2}$	$^1J_{2,3}$	$^1J_{3,4}$
PhSeMe	132.22	130.30	129.25	126.19	7.03 (Me)	58.3		56.3
PhSeEt	130.80	132.62	129.49	127.03	21.18 (CH_2), 15.72 (Me)	58.5	56.8	56.0
PhSePr ⁱ	130.37	135.01	129.55	127.84	33.79 (CH), 24.39 (2Me)	58.1	54.8	55.7
PhSeBu ⁿ	131.45	132.62	129.68	127.09	32.85(CH_2Se), 27.57 (CH_2), 23.38 (CH_2), 13.80 (Me)	58.4		55.3
PhSeBu ^s	130.21	135.18	129.65	127.91	47.52 (CH), 30.94 (CH_2), 21.90 (Me), 12.48 (Me)	58.2	55.8	56.4
PhSeBu ^t	128.90	138.71	129.37	127.53	42.93 (C), 32.34 (3Me)	57.8		55.6
PhSeC ₆ H ₁₁ -cyclo	130.04	134.96	129.49	127.72	43.24 (C^1), 34.74 ($C^{2(6)}$), 27.20 (C^4), 26.29 ($C^{3(5)}$)	58.1	54.8	56.0
PhSeCH ₂ CH=CH ₂	130.56	133.23	129.34	127.29	30.54 (CH_2), 116.81 ($\text{CH}_2=$), 134.93 (CH=)	58.6	54.9	55.7
PhSeCH ₂ Ph	131.14	133.15	129.32	127.29	32.00 (CH_2), 138.85 (C^1), 129.17 ($C^{3(5)}$), 128.65 ($C^{2(6)}$), 127.08 (C^4)	58.5		

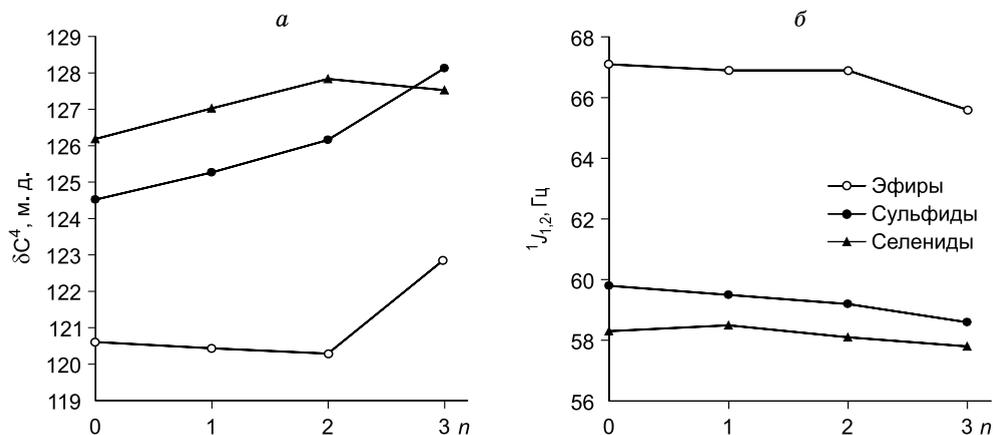


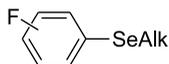
Рис. 13. Зависимость химического сдвига (δC^4) и КССВ $^{13}C-^{13}C$ ($^1J_{1,2}$) алкилфениловых эфиров, сульфидов и селенидов $PhXCMe_nH_{3-n}$ ($X = O, S, Se$) от числа метильных групп у α -углеродного атома алкильной группы.

Как видно из приведенных данных, в алкилфенилселенидах, в отличие от соответствующих сульфидов, нет заметного стерического ингибирования сопряжения (p - π -взаимодействия) с увеличением эффективного объема второго заместителя, что обычно проявляется в увеличении δC^4 и уменьшении $^1J_{1,2}$. Тем не менее алкилфенилселениды (см. табл. 66) не являются конформационно однородными. Уменьшение КССВ $^{13}C-^{13}C$ ($^1J_{1,2}$) на 0.6–0.8 Гц с увеличением разветвленности α -углеродного атома алкильного заместителя в этом ряду соединений соответствует увеличению доли ортогонального конформера на 40–50 % [39].

О неполном стерическом ингибировании сопряжения в *трет*-бутилфенилселениде свидетельствует значение химического сдвига C^4 , равное 127.53 м. д., что соответствует экранированию атома C^4 фенильной группы на ~ 1 м. д. относительно незамещенного бензола. Слабые π -донорные свойства атома Se по отношению к фенильной группе в этом селениде можно объяснить заметным содержанием

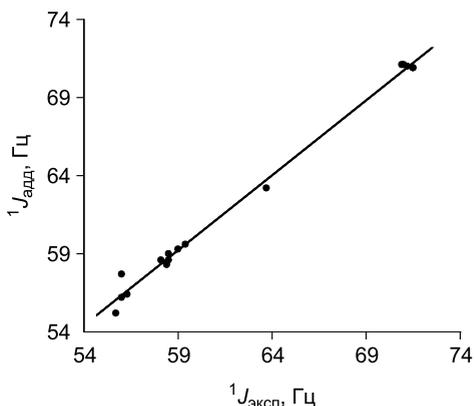
Таблица 67

Параметры спектров ЯМР ^{13}C алкиларилселенидов



№ п/п	Структурная формула	Химический сдвиг ^{13}C , δ , м. д. (J_{C-F} , Гц)						КССВ $^{13}C-^{13}C$, J , Гц					
		C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶	$^1J_{1,2}$	$^1J_{2,3}$	$^1J_{3,4}$	$^1J_{4,5}$	$^1J_{5,6}$	$^1J_{1,6}$
1	3-FC ₆ H ₄ SeMe	135.16 (6.4)	116.65 (21.0)	163.41 (247.6)	113.06 (23.0)	130.98 (7.3)	125.84 (0)	71.0	71.0				58.4
2	4-FC ₆ H ₄ SeMe	127.23 (2.6)	113.12 (7.3)	116.60 (21.6)	162.21 (244.5)	116.60 (21.6)	113.12 (7.3)	59.4	55.7	71.5	71.5	56.2	59.4
3	3-FC ₆ H ₄ SeEt	133.52 (8.0)	118.62 (20.9)	163.24 (249.0)	113.67 (22.5)	130.87 (8.0)	127.75 (3.2)	60.7	70.9	70.9	56.8	55.7	58.5
4	4-FC ₆ H ₄ SeEt	125.39 (3.2)	134.49 (7.2)	116.45 (21.7)	162.57 (245.8)	116.45 (21.7)	134.49 (7.2)	59.0	55.7	71.3	71.3	55.7	59.0
5	4-FC ₆ H ₄ SePr- <i>i</i>	124.79 (0)	137.79 (8.0)	116.41 (20.9)	163.06 (247.4)	116.41 (20.9)	137.79 (8.0)	58.5	56.4	71.3	71.3	56.4	58.5

Рис. 14. Зависимость рассчитанных по аддитивной схеме ${}^1J_{\text{адд}}$ и экспериментальных ${}^1J_{\text{эксп}}$ значений КССВ ${}^{13}\text{C}-{}^{13}\text{C}$ в бензольном кольце алкиларилселенидов.



(30–50 %) плоского конформера А. В соответствующем сульфиде PhSBut атом серы не проявляет π -донорных свойств по отношению к ароматическому кольцу, поскольку химический сдвиг δC^4 равен 128.57 м. д., что свидетельствует о практически 100%-м содержании в этом соединении ортогонального конформера [27, 33, 39, 88, 89].

В табл. 67 приведены параметры спектров ЯМР ${}^{13}\text{C}$ некоторых алкиларилселенидов, содержащих заместитель в кольце. Значения КССВ ${}^{13}\text{C}-{}^{13}\text{C}$ в ароматическом фрагменте, как и в сульфидах, строго аддитивны (рис. 14), среднее отклонение рассчитанных по аддитивной схеме КССВ ${}^{13}\text{C}-{}^{13}\text{C}$ от экспериментальных значений составляет менее 0.6 Гц. Это свидетельствует об отсутствии заметных конформационных изменений, наведенных вторым заместителем (F) в бензольном кольце.

6.1.7. Спектры ЯМР ${}^{13}\text{C}$ тиобензоатов и алкилбензилсульфидов

Как следует из раздела 6.1.2, в алкилфенилсульфидах PhSAIk изменение строения Alk в ряду Me, Et, *i*-Pr и *t*-Bu по стерическим причинам приводит к уменьшению доли плоского конформера (90, 40, 15 и 5 % соответственно [27]). Вследствие этого в указанных соединениях наблюдается дезэкранирование ядер углерода в *орто*- и *пара*-положениях. В результате происходит ослабление p - π -сопряжения неподеленных электронных пар атома серы с π -системой ароматического кольца [13]. Аналогичное влияние оказывает Alk на перераспределение π -электронной плотности и в других сериях соединений типа 4-RC₆H₄SAIk [51].

В настоящем разделе рассмотрен характер влияния тиоалкильных групп на экранирование ядер ${}^{13}\text{C}$ ароматического кольца, отделенного от этих групп мостиком, который способен (группа C=O) [91] либо неспособен (CH₂) [92] передавать π -электронные эффекты.

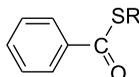
Характерная особенность спектров ЯМР ${}^{13}\text{C}$ тиобензоатов PhC(O)SR состоит в том, что введение различных заместителей R к атому S мало влияет на химические сдвиги ${}^{13}\text{C}$ бензольного кольца (табл. 68).

Значения δC^1 углеродных атомов фенильного кольца, соединенных непосредственно с заместителем (C¹), соответствуют групповым электроотрицательностям последнего. С увеличением разветвленности алкильного заместителя от Me до *t*-Bu химический сдвиг ядер C¹ изменяется незначительно.

Наименее чувствительны к заместителям химические сдвиги атомов углерода в *мета*-положении бензольного кольца. Диапазон изменений значений $\delta\text{C}^{2(6)}$ и δC^4 в обсуждаемом ряду соединений также мал.

Для оценки передачи эффектов строения заместителей через атом серы химические сдвиги углеродных атомов карбонильной группы S-замещенных тиобензолов были сопоставлены с константами заместителя.

Таблица 68

Химические сдвиги ^{13}C S-замещенных тиобензоатов

Структурная формула	Химический сдвиг, δ , м. д.						σ^*
	C=O	C ¹	C ²⁽⁶⁾	C ³⁽⁵⁾	C ⁴	R	
PhC(O)SH	189.91	136.44	127.74	128.45	133.52		0.49
PhC(O)SMe	190.37	136.90	126.96	128.32	132.87	11.30 (Me)	0.00
PhC(O)SEt	190.24	137.16	127.09	128.32	132.87	14.81 (Me), 23.13 (CH ₂)	-0.1
PhC(O)SP ^r i	189.91	137.22	127.02	128.19	132.68	23.06 (Me), 34.43 (CH)	-0.19
PhC(O)SBu ^t	189.91	136.45	127.74	128.45	133.52	29.82 (Me), 54.36 (C)	-0.30
PhC(O)CH ₂ Ph	189.53	137.42	127.09	128.26	132.87	32.94 (CH ₂)	0.215
		136.58		128.78			
PhC(O)SPh	187.31	136.70	127.28	128.65	124.82		0.60
				128.26	132.87		
PhC(O)SCH ₂ CH ₂ Cl	189.33	136.31	127.22	128.45	133.39	30.93 (CH ₂ S), 42.43 (CH ₂ Cl)	0.385
PhC(O)SCH ₂ CH ₂ OH	191.21	136.64	127.80	128.39	133.52	31.38 (CH ₂ S), 61.08 (CH ₂ OH)	0.198
PhC(O)SCH ₂ SC(O)Ph	188.81	136.25	127.15	128.26	133.07	27.55 (CH ₂)	
PhC(O)SC ₂ H ₄ SC(O)Ph	189.27	136.70	127.15	128.19	132.87	28.72 (CH ₂)	

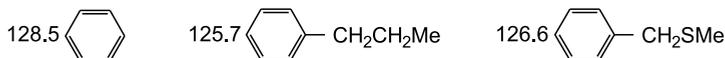
Зависимость между величинами $\delta^{13}\text{C}$ карбонильной группы и значениями индукционных констант Тафта (σ^*) описывается уравнением:

$$\delta C_{(C=O)} = 190.23 + 0.94\sigma^*, r = 0.91, s = 0.16, n = 10.$$

Полученные приблизительные линейные зависимости ($r = 0.91$) свидетельствуют о том, что алкильные заместители действуют на химический сдвиг атома углерода карбонильной группы преимущественно по индукционному механизму.

В тиобензоатах, содержащих электроноакцепторные группы или бензольное кольцо у атома S, наряду с индукционным эффектом действуют также эффекты сопряжения. В этом случае точки, соответствующие химическим сдвигам карбонильной группы бензильного, фенилового и 2-хлорэтилового S-эфиров тиобензойной кислоты, отклоняются от корреляционной прямой.

Экранирование ядер C⁴ алкилбензилсульфидов в сериях PhCH₂SR и 4-FC₆H₄CH₂SR, по которому можно судить о π -заряде в пара-положении бензольного кольца [93], свидетельствует о π -поляризации ароматического фрагмента группами -CH₂SR (δ , м. д. относительно TMC):



Как и в алкилбензолах, это связано с π -индукционным эффектом [30].

Из анализа спектров ЯМР ^{13}C (табл. 69, 70) следует, что группы CH₂SR выступают по отношению к ароматической части молекулы как слабые π -доноры за счет π -индукционного эффекта. Перемена различных по пространственному строению Alk вызывает в бензильных сульфидах значительно меньшие изменения δC^1 , $\delta C^{2(6)}$ и δC^4 , чем в сериях PhSR [13] и 4-FC₆H₄SR [51] (см. табл. 69).

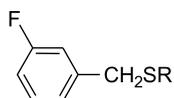
Таблица 69

 Спектры ЯМР ^{13}C бензилорганилсульфидов

Структурная формула	Химический сдвиг, δ , м. д. ^a					
	C ¹	C ²⁽⁶⁾	C ³⁽⁵⁾	C ⁴	CH ₂	R
PhCH ₂ SMe	138.22	128.15	128.70	126.63	38.15	14.58 (Me)
PhCH ₂ SEt	138.60	128.12	128.65	126.51	35.79	25.04 (CH ₂), 14.40 (Me)
PhCH ₂ SPr ⁱ	138.64	128.03	128.56	126.38	35.00	33.83 (CH), 23.10 (Me)
PhCH ₂ SBu ^t	138.47	127.09	128.64	126.20	33.20	42.00 (C), 30.79 (Me)
4-FC ₆ H ₄ CH ₂ SMe	134.11	130.26	114.97	161.75	37.44	14.46 (Me)
4-FC ₆ H ₄ CH ₂ SEt	134.74	130.41	115.14	161.74	35.13	25.19 (CH ₂), 14.41 (Me)
4-FC ₆ H ₄ CH ₂ SPr ⁱ	135.60	130.55	115.33	162.00	34.42	34.42 (CH), 23.24 (Me)
4-FC ₆ H ₄ CH ₂ SBu ^t	135.03	130.77	115.09	162.17	32.34	42.48 (C), 30.60 (Me)
4-FC ₆ H ₄ CH ₂ SC(O)Me	134.64	131.02	115.53	162.01	35.15	29.71 (Me) 192.35 (C=O)
4-FC ₆ H ₄ CH ₂ SC(O)CH ₂ Cl	133.69	131.23	115.83	162.49	33.17	48.31 (CH ₂), 193.59 (C=O)

^a КССВ ^{13}C – ^{19}F составляют: $^1J_{\text{C}_F}$ 244–246, $^2J_{\text{C}_F}$ 20–22, $^3J_{\text{C}_F}$ 7–9, $^4J_{\text{C}_F}$ 3–5 Гц.

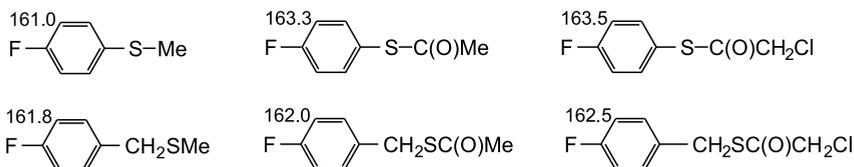
Таблица 70

 Спектры ЯМР ^{13}C органил-3-фторбензилсульфидов^a


Структурная формула	Химический сдвиг, δ , м. д. ^a							
	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶	CH ₂	R
3-FC ₆ H ₄ CH ₂ SMe	141.26	115.62	162.80	113.64	129.77	124.63	37.75	14.66
3-FC ₆ H ₄ CH ₂ SEt	141.62	115.59	162.83	113.55	129.71	124.53	35.46	25.29 14.35
3-FC ₆ H ₄ CH ₂ SPr ⁱ	141.73	115.54	162.82	113.54	129.68	124.39	34.23	34.67 23.04
3-FC ₆ H ₄ CH ₂ SBu ^t	141.53	115.72	162.56	113.36	129.57	124.58	32.94	42.46 30.80
3-FC ₆ H ₄ CH ₂ SC(O)Me	140.66	115.71	162.72	114.02	130.01	125.62	32.79	29.77
3-FC ₆ H ₄ CH ₂ SC(O)CF ₃	139.85	116.07	162.50	114.17	129.77	125.00	32.08	
3-FC ₆ H ₄ CH ₂ SC(O)CCl ₃	137.53	115.72	162.38	114.81	130.19	124.51	35.25	

^a КССВ ^{13}C – ^{19}F составляют: $^1J_{\text{C}_F}$ 244–248, $^2J_{\text{C}_F}$ 21–23, $^3J_{\text{C}_F}$ 6–9, $^3J_{\text{C}_F}$ 8–10, $^4J_{\text{C}_F}$ 0–2 Гц.

Влияние акцепторных заместителей при атоме серы на экранирование ядер ^{13}C кольца также сказывается в меньшей степени, чем в соответствующих арилоргансульфидах (см. табл. 69, например, по δC^4):



Эти результаты полностью подтверждают представления об отсутствии в алкилбензилсульфидах как π -электронного взаимодействия ароматического кольца и атома серы, так и стерически обусловленной конформационной неоднородности внутри рассматриваемых рядов с разными тиоалкильными группами.

6.2. Электронные спектры

6.2.1. Алкиларилсульфиды

Эффектам сопряжения атома серы в ароматических сульфидах посвящен целый ряд работ, например обстоятельный обзор [94]. В настоящем разделе не ставилась задача подробного анализа имеющихся в литературе данных по УФ-спектрам алкиларилсульфидов. Однако некоторые из этих данных будут привлекаться при обсуждении результатов, полученных для серии ароматических сульфидов с регулярно изменяющимся строением.

В электронных спектрах поглощения алкилфенилсульфидов (табл. 71) [95, 96] в области 250–260 нм наблюдается только одна четко выраженная полоса, параметры которой хорошо согласуются с данными работы [97]. Эта полоса относится к 1L_a -типу (первая первичная полоса) и обусловлена переходом $A_{1g}-B_{1u}$ [98, 99]. Помимо указанной полосы, при 210–220 и 280–300 нм наблюдается дополнительное поглощение в виде пиков и перегибов, характер которого сильно зависит от алкильного заместителя у атома серы. Так, едва заметный перегиб при 214 нм для метилфенилсульфида (см. табл. 71, № 1) постепенно трансформируется в полосу с четко выраженным максимумом при 220 нм для *трет*-бутилфенилсульфида (см. табл. 71, № 4). В области 280–300 нм наблюдается обратная картина: увеличение объема алкильных заместителей у атома серы приводит к постепенному исчезновению слабо выраженных перегибов при 285 и 294 нм. В спектре метилфенилсульфида с коротковолновой стороны полосы основного поглощения проявляется плечо при 240 нм. Поглощение в области 280–300 нм может быть отнесено к $\pi-\pi^*$ -переходу типа $A_{1g}-B_{2u}$ (вторичная 1L_b -полоса).

Характер электронных спектров алкиларилсульфидов зависит от природы растворителя. В ряду алкилфенилсульфидов (см. табл. 71; № 1–4) замена гексана на этанол не приводит к существенному изменению интенсивности и положения 1L_a -полос, но вызывает заметный гипсохромный сдвиг 1L_b -полосы, сопровождающийся гипохромным эффектом.

В УФ-спектрах (растворы в *n*-гексане) алкил-4-фторфенилсульфидов $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SR}$ (см. табл. 71; № 6–9) в области 210–300 нм наблюдаются две полосы поглощения при 250 и 290 нм. Первая полоса 1L_a -типа довольно интенсивная и при переходе от метил- к изопропил-4-фторфенилсульфиду ее интенсивность падает более чем в 1.5 раза. Слабое поглощение ($\varepsilon \sim 900$) в области 289 нм (1L_b -полоса) в этом ряду также уменьшается примерно в 2 раза. В спектре метил-4-фторфенилсульфида с

Таблица 71

Характеристика электронных спектров $\lambda(\epsilon)$ алкиларилсульфидов

№ п/п	Структурная формула	Гексан		EtOH		HClO ₄ ^a	
		¹ L _a	¹ L _b	¹ L _a	¹ L _b	¹ L _a	¹ L _b
1	PhSMe	214 (9100) 240 (6200) 254 (9900)	285 (2100) 294 (1770)	214 (10200) 240 (6700) 254 (11200)	283 (930) 293 (480)		
2	PhSEt	215 (10600) 256 (10300)	285 (960) 293 (500)	215 (9300) 255 (9100)			
3	PhSPri ⁱ	216 (9200) 257 (6400)	295 (плечо)	215 (8800) 257 (6200)			
4	PhSBu ^t	220 (15200)	268 (2860)	219 (13000)	264 (3050)		
5	PhCH ₂ SBu ^t	208 (12900)	255 (380) 261 (320) 267 (220)	207 (14600)	255 (440) 261 (370) 267 (300)		
6	4-FC ₆ H ₄ SMe	216 (3900) 240 (4600) 252 (6200)	289 (900)	240 (5000) 252 (6900)	288 (910)	246 (6080)	283 (840)
7	4-FC ₆ H ₄ SEt	216 (4900) 254 (5000)	292 (660)	252 (5300)	290 (670)	247 (4800)	285 (560)
8	4-FC ₆ H ₄ SPri ⁱ	216 (7400) 256 (3800)	295 (520)	255 (4050)	292 (460)	248 (3000)	292 (320)
9	4-FC ₆ H ₄ SBu ^t	219 (10100)	265 (1280)	219 (9400)	261 (1250)	230 (4300) 228 (6270) ^б	270 (590) 288 (300) 270 (690) ^б 286 (420) ^б
10	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ SMe	225 (9400)	267 (2100)	224 (10300)	266 (2500)		
11	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ SEt	225 (12400)	267 (2000)	225 (12000)	266 (2700)		
12	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ SPri ⁱ	227 (13300)	268 (2900)	225 (12900)	267 (2760)		
13	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ SBu ^t	233 (12500)	275 (1400)	234 (12000)	274 (1090)		

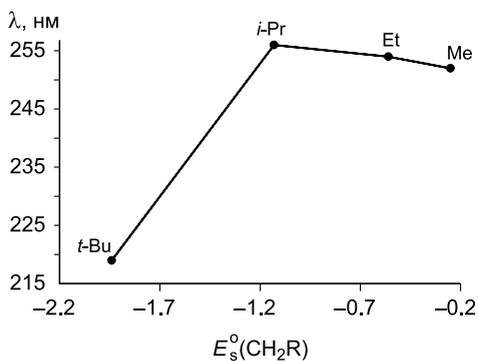
^a В растворе 57 %-й HClO₄; ^б В растворе 70 %-й HClO₄.

коротковолновой стороны на крыле интенсивной полосы регистрируется перегиб при ~240 нм. В этой серии, как и в случае алкилфенилсульфидов PhSR, характер спектральной кривой в области 210–220 нм и полосы при 290 нм находится в сильной зависимости от строения алкильного заместителя. Так, в спектре метил-4-фторфенилсульфида в области 210–220 нм интенсивность поглощения монотонно убывает с увеличением длины волны, и только при 216 нм намечается перегиб. В спектре 4-фторфенилэтилсульфида этот перегиб становится более явным, а его интенсивность возрастает. И уже в спектре изопропил-4-фторфенилсульфида в области 216 нм имеется четко выраженный перегиб, интенсивность которого почти в два раза выше, чем у полосы при 256 нм. Эта тенденция нарушается для длинноволновой полосы. Если в спектре метил-4-фторфенилсульфида регистрируется полоса с выраженным максимумом 289 нм ($\epsilon \sim 900$), то в спектре изопропил-4-фторфенилсульфида проявляется лишь слабый перегиб, интенсивность которого в 2 раза меньше. При замене гексана этанолом интенсивность обеих полос несколько возрастает, а сами полосы слегка смещаются в коротковолновую область. Когда в качестве растворителя используется 57 % HClO₄, интенсивность поглощения в ис-

следуемой области уменьшается, а спектральная кривая претерпевает гипсохромный сдвиг, что обусловлено, по-видимому, связыванием неподеленной электронной пары атома серы (способность алкиларилсульфидов к образованию H-связей достаточно велика [100]).

В спектре *трет*-бутил-4-фторфенилсульфида (в растворе *n*-гексана) присутствуют интенсивная полоса при 219 нм и полоса средней интенсивности при 265 нм со следами колебательной структуры. Электронный спектр этого соединения наиболее подвержен влиянию среды. В этаноле интенсивность обеих полос снижается и происходит смещение их в коротковолновую область. В растворах 57–70 %-й HClO_4 в области 210 нм вместо четко оформленной полосы наблюдается только слабо выраженный перегиб, одновременно возникает слабое поглощение при 288 нм и появляется полоса при 230 нм, отсутствующая в УФ-спектрах этого сульфида, снятых в органических растворителях. Причем с увеличением концентрации HClO_4 от 57 до 70 % эта полоса сдвигается в коротковолновую область на 2 нм, а интенсивность ее значительно растет. Полосу в области 230 нм в сильноокислых растворах алкиларилсульфидов, по-видимому, следует отнести к переходу, связанному с частичным переносом π -электронной плотности на вакантные орбитали атома серы. Очевидно, образование сульфониевых солей (появление положительного заряда на атоме серы) сопровождается понижением энергии вакантных орбиталей.

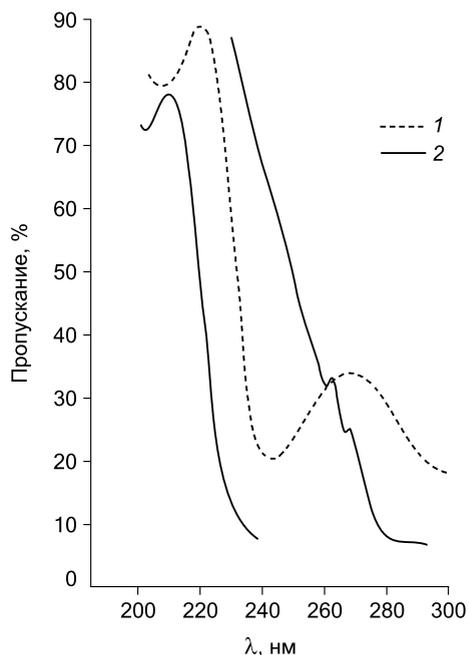
Из приведенного анализа следует, что в спектрах алкиларилсульфидов параметры 1L_a - и 1L_b -полос, полученные в инертных растворителях (т. е. когда роль межмолекулярных взаимодействий в системе молекула поглощающего вещества–растворитель минимальная), весьма чувствительны к природе заместителя у атома серы. Изменения в спектрах поглощения алкиларилсульфидов с ростом эффективного объема алкильного заместителя определяются стерическим взаимодействием алкилтиогруппы с атомами водорода в *орто*-положениях ароматического кольца. Характер этих изменений говорит о нарастающей в ряду $\text{Me} < \text{Et} < i\text{-Pr} < t\text{-Bu}$ роли стерического эффекта (рис. 15), приводящего к уменьшению p - π -взаимодействия атома серы с бензольным кольцом [101, 102], эффективность которого зависит от степени копланарности молекулы. Наибольших пространственных препятствий p - π -сопряжению следует ожидать при $\text{R} = t\text{-Bu}$. Следовательно, спектральные характеристики арил-*трет*-бутилсульфидов должны быть сравнимы с характеристиками соединений, в которых реализуется пространственное ингибирование p - π -сопряжения, например, с арилсульфидами, где атом серы блокирован с обеих сторон алкильными группами в положении 2(6). Действительно, по характеру 1L_a - и 1L_b -полос *трет*-бутилфенилсульфид больше напоминает мезитилметилсульфид (см. табл. 71; № 10), чем генетически связанные с ним метилфенил- или фенилэтилсульфиды.



В этой связи целесообразно сравнить УФ-спектры *трет*-бутилфенилсульфида и *трет*-бутилбензилсульфида (см. табл. 71; № 4, 5), в котором p - π -взаимодействие между атомом серы и бензольным кольцом не может быть реализовано из-за разделения этих фрагментов метиленовой группой (рис. 16).

Рис. 15. Зависимость величин λ_{max} 1L_a -полосы поглощения в спектрах $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SR}$ от $E_s^o(\text{CH}_2\text{R})$ констант заместителей.

Рис. 16. УФ-спектры гексановых растворов: *трет*-бутилфенилсульфида (1); *трет*-бутилбензилсульфида (2).



Сопоставление спектров поглощения этих соединений позволяет допустить наличие в *трет*-бутилфенилсульфиде некоторого дополнительного взаимодействия между атомом серы и бензольным кольцом. В соответствии с орбитальной классификацией, предложенной для молекул с неплоской конформацией [103], можно полагать, что в данном случае реализуется переход с уровня неподеленной электронной пары атома серы на разрыхляющую π -орбиталь.

Как уже отмечалось, при варьировании алкильного заместителя изменения формы 1L_a - и 1L_b -полос алкиларилсульфидов происходят постепенно. Едва заметный перегиб в области 214 нм (1L_a -полоса) (при R = Me) с увеличением стерических требований алкильного заместителя становится более явным в арил-*трет*-бутилсульфидах и оформляется в полосу с четко выраженным максимумом при 220 нм. Одновременно происходят изменения в области 1L_b -полосы. Эта особенность УФ-спектров алкиларилсульфидов не исключает наличия в них d - π -взаимодействия между атомом S и бензольным кольцом, конкурирующего с p - π -взаимодействием. При этом с увеличением стерических требований алкильного заместителя вклад d - π -взаимодействия нарастает [102, 104].

Очевидно, что эффекты p - π - и d - π -сопряжений в УФ-спектрах арилсульфидов проявляются одинаково, вызывая bathochromный сдвиг бензольного поглощения и увеличение его интенсивности, хотя эффект d - π -сопряжения на фоне p - π -сопряжения менее значим. Таким образом, с формальной точки зрения спектральное проявление d - π -сопряжения подобно p - π -сопряжению.

Известно, что эффективность p - π -сопряжения в ненасыщенных гетероатомных соединениях в значительной степени зависит от конформации молекул. Для соединения типа PhSR характерно уменьшение π -донорной способности атома серы по отношению к ароматическому кольцу с ростом объема алкильной группы [13, 16, 105–108], связанное с поворотом фрагмента S–R вокруг связи C_{Ph} –S в результате стерического отталкивания алкила от водородных атомов в положении 2(6) бензольного кольца. Возможно и другое объяснение: в таких соединениях существует равновесие между конформером с параллельной или почти параллельной ориентацией оси орбитали неподеленной пары электронов и осью p_z -орбитали ближайшего углеродного атома ненасыщенного фрагмента (плоская форма А) и конформером, в котором ось орбитали неподеленной пары электронов гетероатома лежит в плоскости бензольного кольца (неплоская форма Б). Увеличение стерических затруднений смещает равновесие в сторону формы Б. Такие методы, как ЯМР, эффект Керра и в некоторых случаях ИК-спектроскопия, не регистрируют отдельно харак-

Таблица 72

**Параметры УФ-спектров и заселенности плоской конформации
алкилфенилсульфидов PhSR**

Структурная формула	Длина волны λ , нм		Экстинкция ε		Сила осциллятора f		Содержание плоско-го конформера n_A	
	[88]	[16]	[88]	[16]	[88]	[16]	[88]	[27]
PhSMe	254	254	10000	10100	0.167	0.155	0.79 ^a	0.93
	284	252						
	294	293						
PhSEt	256	256	8200	7750	0.144	0.143	0.66	0.85
	284	283	1300	900				
	292	292	500	450				
PhSP ^r	258	257	5600	5770	0.11	0.081	0.44	0.60
	294	293	200	250				
PhSBu ^t	267	268	1500	1290	0.021	0.018	0.07	0.10

Примечание. Растворитель – циклогексан.

^a Взято из работы [33].

теристик плоской и неплоской форм, а дают некие усредненные параметры, изменение которых в ряду соединений может быть связано как с изменением эффективного угла между осью связи S–R и плоскостью бензольного ядра [109], так и с заселенностью форм А и Б. При изучении фотоэлектронных спектров алкилфенилсульфидов показано [27, 33], что они существуют в виде двух вышеописанных конформеров, причем, согласно приблизительной оценке [27], доля плоской формы n_A постепенно уменьшается от ~93 % (PhSMe) до 10 % (PhSBu^t) (табл. 72). В работе [33] сделано более тщательное определение долей плоской n_A и неплоской n_B форм для метилфенилсульфидов (79 и 21% соответственно) и установлено, что при возрастании температуры содержание формы Б в смеси конформеров увеличивается. Эти данные хорошо согласуются с полученной при помощи эффекта Керра “эффективной конформацией” метилфенилсульфида, в которой диэдральный угол φ между плоскостью кольца и связью S–Me равен 23° [26] и 30–40° [109]. Исходя из среднего значения $\varphi = 30^\circ$ и предположив, что доля плоской формы пропорциональна $\cos^2 \varphi$, а неплоской – $\sin^2 \varphi$, определено содержание плоской формы А ($n_A = \cos^2 30^\circ$), равное 0.75 [88].

Согласно теоретическому анализу зависимости проявления p – π -сопряжения в УФ-спектрах от степени копланарности p -орбитали гетероатома и p_z -орбитали углеродного атома ненасыщенной системы [110, 111], для плоского конформера должна наблюдаться интенсивная полоса поглощения вблизи 250 нм, которая вызывается электронным переходом в π -системе, охватывающей бензольное кольцо и неподеленную пару электронов гетероатома. Так как в неплоском конформере вследствие ортогональности орбиталей неподеленной пары электронов гетероатома и π -орбитали фенильного кольца p – π -сопряжение отсутствует, форма Б должна характеризоваться слабой полосой примерно в том же спектральном диапазоне, связанной с запрещенным переходом в бензольном кольце типа $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$. Сила осциллятора f и коэффициент экстинкции ε этой полосы для алкилфенилсульфидов на основании анализа формы и интенсивности подобных полос в спектрах *трет*-бутилфенилсульфида и его 2,6-диметилзамещенного аналога оценены в 0.01 (f_B) и 300 (ε_B). У формы А полоса, относящаяся к переходу, аналогичному $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$, на-

ходится в более длинноволновой области (~285 нм) и имеет более высокую интенсивность. Таким образом, интенсивность обсуждаемых полос УФ-поглощения связана с содержанием конформеров следующей зависимостью:

$$\varepsilon = \varepsilon_A n_A + \varepsilon_B (1 - n_A),$$

$$f = f_A n_A + f_B (1 - n_A).$$

В спектрах алкилфенилсульфидов сила осциллятора и коэффициент экстинкции интенсивной полосы (250–270 нм) и слабой полосы с колебательной структурой (~285 нм) последовательно уменьшаются при увеличении объема алкильной группы. Полоса неплоского конформера Б перекрыта интенсивной полосой формы А и отдельно не наблюдается (см. табл. 72). Используя данные о конформационном составе метилфенилсульфида ($n_A = 0.79$, $n_B = 0.21$ [33]) и полученные из анализа его УФ-спектра значения силы осциллятора и коэффициента экстинкции ($f_B = 0.01$, $\varepsilon_B = 300$ [88]), по вышеприведенным уравнениям определены значения ε_A и f_A . Исходя из значений этих параметров получены данные о конформационном составе n_A и n_B для остальных алкилфенилсульфидов. При этом сделано допущение, что конформационный состав соединений не изменяется при переходе от газовой фазы к разбавленному раствору в циклогексане, а параметры ε_A и f_A будут одинаковыми для всех представителей данного ряда, поскольку интенсивность соответствующей полосы в УФ-спектре определяется взаимодействием неподеленной пары электронов серы с фенильным фрагментом, а изменение индуктивного эффекта алкильных групп практически не влияет на нее. Полученные значения n_A [88] хорошо согласуются с оценкой этой величины, сделанной в работе [27] (см. табл. 72).

Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^{13}C также могут успешно применяться для анализа динамического равновесия конформеров [112]. Для этого удобно использовать значения химических сдвигов δC^3 и δC^4 ароматического кольца, основываясь на линейной связи этих величин с рассчитанными по УФ-спектрам заселенностями форм А и Б:

$$\delta\text{C}^3 = n_A \delta\text{C}_A^3 + (1 - n_A) \delta\text{C}_B^3,$$

$$\delta\text{C}^4 = n_A \delta\text{C}_A^4 + (1 - n_A) \delta\text{C}_B^4.$$

При этом предполагалась близость конформационного состава, а также химических сдвигов углеродных атомов в положениях 3 и 4 бензольного кольца алкилфенилсульфидов в разбавленном циклогексановом растворе и в чистой жидкости (т. е. в отсутствие растворителя), что подтверждается близкими значениями δC^4 , δC^3 и в особенности разности ($\delta\text{C}^4 - \delta\text{C}^3$) для чистого метилфенилсульфида и для его раствора в CDCl_3 (см. табл. 51, раздел 6.1.2).

Если принять, что δC_A^4 , δC_A^3 и δC_B^4 , δC_B^3 постоянны для всего ряда алкилфенилсульфидов (пренебрегая тем самым изменением индуктивного влияния различных алкильных групп на δC), то можно найти эти величины по вышеприведенным уравнениям, взяв экспериментальные значения химических сдвигов ^{13}C и определенные по УФ-спектрам доли конформеров для любой пары соединений:

δC_A^4	δC_B^4	δC_A^3	δC_B^3	$[\delta\text{C}^4 - \delta\text{C}^3]_A$	$[\delta\text{C}^4 - \delta\text{C}^3]_B$
123.5 ± 0.2	128.5 ± 0.4	128.8 ± 0.2	128.1 ± 0.2	-5.2 ± 0.4	0.5 ± 0.4

Для проверки правильности оценки доли конформеров химические сдвиги C_A^4 , C_A^3 и C_B^4 , C_B^3 , полученные для одной из пар соединений, использовались для рас-

Таблица 73

**Химические сдвиги ^{13}C алкилфенилсульфидов,
рассчитанные исходя из конформационного состава [88]**

R	Пары алкилфенил- сульфидов	δC^4 , м. д.	δC^3 , м. д.	$\delta\text{C}^4 - \delta\text{C}^3$, м. д.
Me	Et/Pr ⁱ	124.76	128.51	-3.5
	Et/Bu ^t	124.68	128.60	-4.1
	Pr ⁱ /Bu ^t	124.40	128.93	-4.6
Et	Me/Pr ⁱ	125.13	128.57	-3.4
	Me/Bu ^t	125.15	128.49	-3.4
	Pr ⁱ /Bu ^t	125.07	128.76	-3.7
<i>i</i> -Pr	Me/Et	126.63	128.31	-1.7
	Me/Bu ^t	126.25	128.31	-2.1
	Et/Bu ^t	126.34	128.32	-2.0
<i>t</i> -Bu	Me/Et	128.90	128.01	0.88
	Me/Pr ⁱ	128.01	128.41	-0.32
	Et/Pr ⁱ	127.73	128.04	0.14

чета δC^3 и δC^4 не входящего в эту пару третьего соединения с учетом его конформационного состава, определенного по характеристикам УФ-спектров. Аналогичным образом были рассчитаны и проверены разности химических сдвигов для каждого конформера (табл. 73):

$$\delta\text{C}^4 - \delta\text{C}^3 = n_{\text{A}}[\delta\text{C}^4 - \delta\text{C}^3]_{\text{A}} + (1 - n_{\text{A}})[\delta\text{C}^4 - \delta\text{C}^3]_{\text{B}}$$

Подобный расчет химических сдвигов алкилфенилсульфидов C^3 , C^4 и разности ($\delta\text{C}^4 - \delta\text{C}^3$) был проведен также исходя из рассчитанных значений химических сдвигов конформеров А и Б (табл. 74). Во всех случаях имеет место хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных значений. Это подтверждает правильность обсуждаемых характеристик и справедливость исходных положений, на основании которых были составлены уравнения, связывающие параметры УФ- и ЯМР ^{13}C -спектров с конформационным составом.

Таблица 74

**Сопоставление химических сдвигов ^{13}C PhSR,
определенных экспериментально [13] и рассчитанных
исходя из конформационного состава [88]**

Структурная формула	δC^4 , м. д.	δC^3 , м. д.	$\delta\text{C}^4 - \delta\text{C}^3$, м. д.
PhSMe	124.61	128.58	-4.0
	(124.52)	(128.56)	(-4.1)
PhSEt	125.11	128.61	-3.5
	(125.27)	(128.46)	(-3.2)
PhSPr ⁱ	126.40	128.31	-1.9
	(126.16)	(128.46)	(-2.3)
PhSBu ^t	128.21	128.15	-0.1
	(128.13)	(127.98)	(+0.1)

Примечание. В скобках приведены значения, полученные экспериментальным путем.

Таким образом, все рассмотренные подходы дают согласованную картину изменения конформационного состава в ряду алкилфенилсульфидов. Изменения в УФ-спектрах этих соединений хорошо описываются на основании представления о наличии равновесия между конформерами. Химические сдвиги C^4 для конформеров А меньше, чем для конформеров Б, что указывает на донорный эффект серы в форме А. Величины $\delta C^4 - \delta C^3$ для конформеров А и Б позволяют количественно оценить по приведенной в работе [113] зависимости донорно-акцепторную способность алкилтиогруппы в обеих конформациях. Так, для алкилфенилсульфидов $(\sigma_R^0)_A = 0.05[\delta C^4 - \delta C^3]_A = -0.26 \pm 0.02$, что свидетельствует о значительных донорных свойствах SAlk. Для конформера Б величина $(\sigma_R^0)_B = 0.025 \pm 0.02$ настолько мала, что вряд ли можно говорить о сколько-нибудь значительном π -акцепторном эффекте группы SAlk в этой конформации.

Таким образом, в конформации А сера проявляет выраженные донорные свойства, тогда как в конформации Б акцепторный эффект серы близок к нулю.

6.2.2. Алкиларилсульфоксиды и сульфоны

Электронные спектры алкиларилсульфоксидов и алкиларилсульфонов менее изучены по сравнению со спектрами соответствующих сульфидов. Одновременное присутствие в этих молекулах таких фрагментов, как Ar, S=O и O=S=O, определяет особенности их спектральных характеристик.

В спектрах алкил-4-фторфенилсульфоксидов (в *n*-гексане и этаноле) наблюдаются две полосы поглощения с максимумами при 203–205 и 236–252 нм (табл. 75) [114]. На длинноволновом плече полосы 203–205 нм в области ~214 нм заметен перегиб ($\epsilon = 7000$ –9000). Наблюдается слабая, нечетко выраженная полоса в районе ~270 нм ($\epsilon \sim 700$), которая уменьшается при увеличении объема алкильного заместителя. При переходе от гексана к этанолу в спектрах сульфоксидов обнаруживается гипсохромный сдвиг $n \rightarrow \pi^*$ полосы поглощения S=O.

В спектре метилфенилсульфона имеются две полосы поглощения при 217 и 264 нм. Батохромный сдвиг полос в сравнении с бензолом (200 и 256 нм) объясняется эффектом сопряжения [115]. В спектрах алкил-4-фторфенилсульфонов также имеются две полосы с максимумами при 215–219 и 258–260 нм (табл. 76, № 1–6). В отличие от соответствующих сульфоксидов, длинноволновая полоса слабая и имеет четко выраженную колебательную структуру. При переходе от гексана к этанолу в спектрах этих сульфонов заметных изменений не наблюдается. Увеличение длины и разветвленности алкильной цепи вызывает незначительный батохромный сдвиг и гиперхромный эффект полос поглощения.

Таблица 75

Характеристики электронных спектров алкил-4-фторфенилсульфоксидов

Структурная формула	Гексан		EtOH	
	λ , нм (ϵ)		λ , нм (ϵ)	
	I полоса	II полоса	I полоса	II полоса
4-FC ₆ H ₄ S(O)Me	202 (5840)	245 (3720)	205 (7150)	245 (1990)
4-FC ₆ H ₄ S(O)Et	203 (9650)	252 (3770)	205 (10700)	250 (5130)
4-FC ₆ H ₄ S(O)Pr ⁿ	203 (7160)	248 (3100)	203 (9400)	242 (5400)
4-FC ₆ H ₄ S(O)Pr ⁱ	204 (16420)	248 (6450)	204 (10800)	242 (4770)
4-FC ₆ H ₄ S(O)Bu ^t	203 (24000)	238 (14000)	205 (18000)	236 (11000)

Таблица 76

Характеристики электронных спектров алкил-4-галогенфенилсульфонов

№ п/п	Структурная формула	Гексан		EtOH	
		λ , нм (ϵ)		λ , нм (ϵ)	
		I полоса	II полоса	I полоса	II полоса
1	4-FC ₆ H ₄ SO ₂ Me	218 (7850)	258 (320)	218 (8460)	258 (350)
2	4-FC ₆ H ₄ SO ₂ Et	217 (5425)	259 (213)	218 (6950)	259 (270)
3	4-FC ₆ H ₄ SO ₂ Pr ⁿ	219 (9730)	260 (276)	219 (10100)	260 (310)
4	4-FC ₆ H ₄ SO ₂ Pr ⁱ	217 (7560)	259 (540)	217 (10520)	258 (350)
5	4-FC ₆ H ₄ SO ₂ Bu ⁱ	218 (5485)	260 (256)	218 (10860)	260 (332)
6	4-FC ₆ H ₄ S(O)Bu ^t	215 (9360)	257 (266)	217 (9048)	257 (360)
7	4-ClC ₆ H ₄ SO ₂ Me			227 (21000)	266 (390)
8	4-ClC ₆ H ₄ SO ₂ Et			228 (16100)	266 (520)
9	4-ClC ₆ H ₄ SO ₂ Pr ⁿ			228 (14200)	267 (510)
10	4-ClC ₆ H ₄ SO ₂ Pr ⁱ			229 (12700)	268 (410)
11	4-ClC ₆ H ₄ SO ₂ Bu ⁿ			228 (13200)	266 (470)
12	4-ClC ₆ H ₄ S(O)Bu ^t			229 (23000)	268 (800)
13	4-ClC ₆ H ₄ SO ₂ Am ⁿ			228 (15400)	267 (560)
14	4-ClC ₆ H ₄ SO ₂ C ₆ H ₁₃ ⁿ			228 (16200)	267 (570)
15	4-ClC ₆ H ₄ SO ₂ C ₇ H ₁₅ ⁿ			228 (13400)	267 (510)
16	4-ClC ₆ H ₄ SO ₂ C ₈ H ₁₇ ⁿ			228 (15600)	267 (550)
17	4-ClC ₆ H ₄ SO ₂ C ₉ H ₁₉ ⁿ			228 (14500)	266 (470)
18	4-ClC ₆ H ₄ SO ₂ C ₁₀ H ₂₁ ⁿ			228 (14500)	267 (530)
19	4-ClC ₆ H ₄ SO ₂ C ₁₁ H ₂₃ ⁿ			228 (16700)	267 (530)
20	4-ClC ₆ H ₄ SO ₂ C ₁₂ H ₂₅ ⁿ			228 (14000)	266 (480)

Спектры алкил-4-хлорфенилсульфонов (см. табл. 76, № 7–20) также содержат две полосы поглощения. Введение атома хлора в *para*-положение бензольного кольца вызывает bathochromное смещение обеих полос поглощения относительно метилфенилсульфона на 11 и 3 нм соответственно. При этом наиболее чувствительной к замещению оказывается коротковолновая полоса.

Длинноволновая полоса с максимумом при 267 нм, как и в случае бензола, сохраняет колебательную структуру ($\Delta\nu \sim 900 \text{ см}^{-1}$), соответствующую пульсационным колебаниям бензольного кольца в электронно-возбужденном состоянии [116]. Вариация алкильных заместителей при сульфогруппе существенно не сказывается на положении полос и их интенсивности.

Обе полосы в алкил-4-хлорфенилсульфонах являются bathochromно смещенными "бензольными" полосами 200 и 256 нм, отвечают $\pi-\pi^*$ -переходам и относятся к типу $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$ и $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ соответственно.

6.3. Относительная основность алкиларилсульфидов и некоторых их аналогов

6.3.1. Фенилсульфиды

Относительная основность различных классов органических соединений, в том числе сульфидов, может быть оценена с помощью ИК-спектроскопии [117]. В качестве меры относительной основности обычно принимается величина сдвига частоты валентного колебания $\Delta\nu(\text{OH})$ связи O–H фенола при образовании им H-комп-

лексов с соответствующим слабым основанием. Таким образом, ИК-спектроскопические исследования Н-комплексов позволяют косвенно оценивать эффекты сопряжения в молекулах органических соединений серы [118]. Например, установлено [119], что причиной наиболее значительных изменений относительной основности α,β -ненасыщенных сульфидов $\text{CH}_2=\text{CHSR}$ является индукционный эффект заместителей у атома серы, а вклады эффектов $p-\pi$ - и $d-\pi$ -сопряжения существенно меньше. Предпринято сопоставление относительной основности α,β -ненасыщенных сульфидов и их аналогов, содержащих вместо винильной фенильную группу.

Для оценки влияния строения сульфидов PhSR на их относительную основность (а следовательно, и на их реакционную способность) методом ИК-спектроскопии исследована способность этих соединений участвовать в образовании Н-связи с фенолом (в среде CCl_4) [100, 120–122]. Поскольку образование Н-связей протекает с минимальным перераспределением электронной плотности в слабом основании (в частности, не требует регибридизации гетероатома), принималось (в соответствии с общепринятой точкой зрения [123]), что величина $\Delta\nu(\text{OH})$ пропорциональна энергии образования водородной связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{S}$ (а следовательно, электронодонорной способности сульфида) и отражает, в конечном счете, изменение электронной плотности на центре основности под влиянием варьируемых заместителей.

Полученные результаты показали, что в ИК-спектрах тройных систем фенол/фенилсульфид/ CCl_4 в области валентных колебаний группы OH наблюдаются три полосы поглощения (рис. 17, в). Первая из этих полос (со стороны высоких частот) соответствует колебаниям “свободной” группы OH фенола, вторая – колебаниям группы OH, связанной с π -электронной системой бензольного кольца сульфида (Н-комплекс π -типа), третья – колебаниям группы OH, связанной с неподеленной

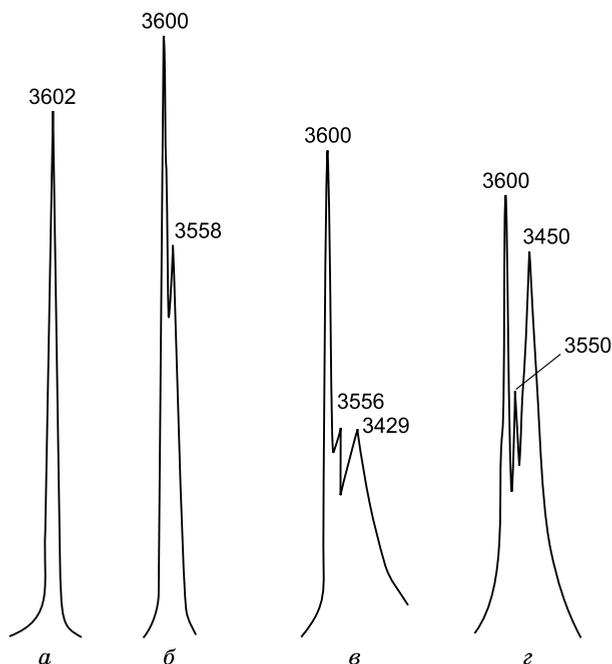


Рис. 17. ИК-спектры растворов фенол/ CCl_4 (а), фенол/ CCl_4 /бензол (б), фенол/ CCl_4 /тиоанизол (в), фенол/ CCl_4 /анизол (г).

электронной парой атома серы (Н-комплекс *n*-типа). Отнесение полученных полос поглощения к указанным двум типам Н-комплексов подтверждается близостью частот этих полос к частотам Н-комплексов фенола с этилбензолом ($\Delta\nu(\text{OH}) = 47 \text{ см}^{-1}$), где возможно образование лишь комплекса π -типа, с одной стороны, и *n*-амилцикло-гексилсульфидом ($\Delta\nu(\text{OH}) = 255 \text{ см}^{-1}$ [100]), где возможно образование только комплекса *n*-типа, с другой.

Для Н-комплексов алкилфенил- и диалкилсульфидов (табл. 77) полосы поглощения связанного фенола имеют простую структуру, что говорит об отсутствии искажений величины $\Delta\nu(\text{OH})$, возникающих иногда в комплексах фенола с сильными электронодонорами [124]. Наличие в спектрах полосы “свободной” группы ОН свидетельствует о малой величине константы комплексообразования сульфидов с фенолом.

Зависимость между величинами $\Delta\nu(\text{OH})$ для *n*-комплексов и значениями индукционных констант Тафта (σ^*) заместителей у атома серы в соединениях PhSR описывается уравнением

$$\Delta\nu(\text{OH}) = (219 \pm 7) - (78 \pm 12)\Sigma\sigma^*, r = 0.965, s = 4.9, n = 15.$$

При этом на корреляционную прямую попадают не только величины $\Delta\nu(\text{OH})$ для фенилсульфидов, но значения $\Delta\nu(\text{OH})$ для других сульфидов [119, 125]. Вполне удовлетворительная корреляция ($r = 0.965$) позволяет считать, что гиперконъюгационные и пространственные эффекты заместителей у атома серы не играют определяющей роли в процессе образования Н-комплексов типа О–Н \cdots S. Взаимоотношение заместителя R с атомом S в молекулах PhSR ограничивается главным образом индукционным взаимодействием.

Таким образом, если за меру относительной основности принимать величину $\Delta\nu(\text{OH})$, то на основании полученных результатов и литературных данных [119, 122, 125, 126] можно заключить, что алкилфенилсульфиды по сравнению с однотипно построенными эфирами [8, 127] являются более сильными *n*-основаниями. Однако в алифатическом ряду наблюдается обратное соотношение: основность диалкилсульфидов значительно ниже основности их кислородных аналогов [128]. Это противоречие нельзя объяснить вкладом индукционного эффекта заместителя, поскольку такое влияние должно сказаться сильнее на менее электроотрицательном атоме серы (ср. с [129]) и привести к уменьшению электронодонорных свойств в ароматических сульфидах. Возможно, что одна из причин более высокой основности алкилфенилсульфидов по сравнению с изоструктурными эфирами заключается в более слабом *p*– π -взаимодействии неподеленной пары электронов атома серы с π -системой бензольного кольца по сравнению с кислородными аналогами [130]. С другой стороны, большая основность алкилфенилсульфидов по сравнению с их кислородными аналогами может быть также результатом *d*– π -сопряжения между атомом серы и бензольным кольцом, при котором повышается эффективный отрицательный заряд на атоме серы. Для прояснения этого вопроса изучена относительная основность насыщенных сульфидов (см. табл. 77, соединения № 23–30). Статистическая обработка полученных результатов показала, что параметр $\Delta\nu(\text{OH})$ коррелирует с индукционными константами Тафта заместителей R:

$$\Delta\nu(\text{OH}) = (220 \pm 4) - (119 \pm 14)\Sigma\sigma^*, r = 0.991, s = 4.7, n = 8.$$

Таким образом, и в ряду насыщенных сульфидов заместители у атома серы влияют на относительную основность преимущественно по индукционному механизму.

Таблица 77

 Значения $\Delta\nu(\text{OH})$ в ИК-спектрах Н-комплексов сульфидов PhSR и RSR с фенолом

№ п/п	Структурная формула	$\Delta\nu(\text{OH})$ (комплекс <i>n</i> -типа), см ⁻¹	$\Sigma\sigma^*$	Лит. ссылка
1	PhSMe	171	0.60	[100]
		172		[119]
2	PhSEt	183	0.50	[100]
		180		[119]
3	PhSPr ⁿ	175	0.485	[100]
4	PhSPr ⁱ	192	0.41	[100]
5	PhSBu ⁿ	177	0.47	[100]
6	PhSBu ⁱ	181	0.475	[100]
7	PhSBu ^s	188	0.39	[100]
8	PhSBu ^t	200	0.30	[100]
9	PhSAm ⁿ	174	0.438	[100]
10	PhSAm ⁱ	188	0.438	[100]
11	PhSC ₆ H ₁₃ ⁿ	180		[100]
12	PhSC ₇ H ₁₅ ⁿ	178		[100]
13	PhSC ₈ H ₁₇ ⁿ	185		[100]
14	PhSC ₉ H ₁₉ ⁿ	180		[100]
15	PhSC ₁₀ H ₂₁ ⁿ	179		[100]
16	PhSCH=CH ₂	142	1.0	[100]
		122		[119]
		140		[125]
		195		[100]
17	PhSC ₆ H ₁₁ -cyclo	195	0.4	[100]
18	PhSPh	149	1.20	[100]
19	PhSCH ₂ Ph	179	0.815	[100]
20	PhSCH ₂ CH ₂ Cl	143	0.985	[100]
21	PhSCH ₂ CH ₂ Br	153	0.86	[100]
22	PhSC ₃ H ₆ Br	167	0.693	[100]
23	MeSMe	223	0.0	[100]
		227		[119]
24	EtSEt	242	-0.20	[100, 119]
25	Pr ⁿ ₂ S	248	-0.23	[100]
		245		[119]
26	Pr ⁱ ₂ S	262	-0.38	[100]
		256		[119]
27	Bu ⁿ ₂ S	255	-0.26	[100]
		248		[119]
		250		[125]
		263		[100]
28	Am ⁱ ₂ S	263	-0.324	[100]
29	(PhCH ₂) ₂ S	166	0.43	[100]
		179		[119]
		160		[125]
30	Am ⁿ SC ₆ H ₁₁ -cyclo	255	-0.362	[100]

Корреляционная обработка значений $\Delta\nu(\text{OH})$ для алифатических и ароматических сульфидов в целом показывает, что единая линейная зависимость $\Delta\nu(\text{OH})$ от суммы индукционных констант $\Sigma\sigma^*$ заместителей выражена вполне однозначно:

$$\Delta\nu(\text{OH}) = (225 \pm 4) - (90 \pm 3)\Sigma\sigma^*, r = 0.985, s = 6.8, n = 23.$$

Из анализа данных относительной основности (в единицах $\Delta\nu(\text{OH})$) следует, что никакие другие электронные эффекты, кроме индукционного, в рассматриваемой серии сульфидов практически не проявляются, как и в ряду винилсульфидов [119].

6.3.2. Алкиларилсульфиды

Считается, что оценка электронодонорной способности при образовании Н-комплексов, основанная на величинах сдвига величины $\Delta\nu(\text{OH})$, не менее адекватна, чем использование значений термодинамической основности (величин pK_a) [123, 131], и может характеризовать распределение электронной плотности в молекуле донора в основном состоянии. На примере алкиларилсульфидов $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SAlk}$ проведена оценка значимости индукционного и мезомерного эффектов заместителей Alk и RC_6H_4 на электронодонорную способность атома серы [132]. В качестве меры электронодонорных свойств был использован сдвиг полосы поглощения валентного колебания $\Delta\nu(\text{OH})$ фенола при образовании им водородной связи с молекулами сульфидов $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SAlk}$.

Величины $\Delta\nu(\text{OH})$ (табл. 78) заметно зависят от природы алкильного и арильного заместителей. Эта зависимость носит фундаментальный характер, так как величины $\Delta\nu(\text{OH})$ связаны известными соотношениями с энергетическими характеристиками Н-связей [133].

Величины $\Delta\nu(\text{OH})$ для сульфидов $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SAlk}$ (см. табл. 78) линейно связаны с суммарным индукционным эффектом заместителей ($\Sigma\sigma^*$), что говорит об аддитивности эффектов замещения в этом ряду.

Таблица 78

**Значения $\Delta\nu(\text{OH})$
для Н-комплексов сульфидов
 $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SAlk}$ с фенолом [132]**

№ п/п	Структурная формула	$\Delta\nu(\text{OH})$ - (комплекс <i>n</i> -типа), см^{-1}	$\Sigma\sigma^*$
1	PhSMe	171 (172 ^a)	0.6
2	3-MeC ₆ H ₄ SMe	174	0.53
3	4-MeC ₆ H ₄ SMe	184 (173 ^b)	0.45
4	4-MeC ₆ H ₄ SEt	191	0.35
5	4-MeC ₆ H ₄ SP ^r _i	194	0.26
6	4-MeC ₆ H ₄ SBu ^t	202	0.15
7	3-FC ₆ H ₄ SMe	151	0.95
8	4-FC ₆ H ₄ SMe	158	0.77
9	4-FC ₆ H ₄ SEt	171	0.67
10	4-FC ₆ H ₄ SP ^r _i	177	0.58
11	4-FC ₆ H ₄ SBu ^t	184	0.47
12	4-ClC ₆ H ₄ SMe	151 (151 ^b)	0.87
13	3-BrC ₆ H ₄ SMe	150	0.98
14	4-BrC ₆ H ₄ SMe	152	0.87
15	4-IC ₆ H ₄ SMe	152	0.87

^a Данные [134]; ^b Данные [135].

$$\Delta\nu(\text{OH}) = (213 \pm 6) - (68 \pm 4)\Sigma\sigma^*,$$

$$r = 0.990, s = 2.7, n = 15.$$

Наличие такой аддитивности свидетельствует о том, что атом S не включается непосредственно в резонансное взаимодействие с заместителями R в бензольном кольце, а основной причиной изменения величин $\Delta\nu(\text{OH})$ является индукционное влияние заместителей Alk и RC_6H_4 .

Корреляционная обработка данных по электронодонорной способности сульфидов R_2S , PhSR [100] и $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SAlk}$ [132] показывает, что все исследованные соединения делятся на две группы. Внутри каждой из них наблюдается явно выраженная связь между $\Delta\nu(\text{OH})$ и $\Sigma\sigma^*$. Для алкиларилсульфидов (см. табл. 77, № 1–10, 16, 17, 20–22; см. табл. 78, № 2–15):

$$\Delta\nu(\text{OH}) = (216 \pm 2) - (72 \pm 4)\Sigma\sigma^*,$$

$$r = 0.975, s = 4.0, n = 29;$$

для диалкилсульфидов (см. табл. 77, № 23–30):

$$\Delta\nu(\text{OH}) = (220 \pm 4) - (119 \pm 14)\Sigma\sigma^*,$$

$$r = 0.991, s = 4.7, n = 8.$$

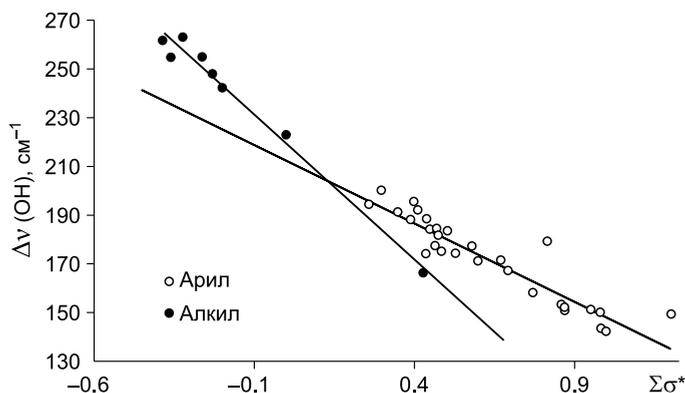


Рис. 18. Корреляция величин $\Delta\nu(\text{OH})$ с $\Sigma\sigma^*$ -константами заместителей в ряду диалкил- и алкиларилсульфидов.

Прямые линии, характеризующие эти зависимости, пересекаются в точке при $\Sigma\sigma^* = 0$ (рис. 18). При этом правая ветвь прямой, соответствующей первому уравнению для ароматических сульфидов, расположена выше прямой, соответствующей алифатическим сульфидам.

Основы этого явления до конца не ясны. В качестве вероятной причины можно привлечь традиционные представления о d - π -взаимодействии во фрагменте $-\text{C}_6\text{H}_4\text{S}-$, обусловленном наличием у атома S низко расположенных вакантных $3d$ -орбиталей [130].

Наличие частичного положительного заряда на атоме серы (например, за счет присоединения к атому серы электроноакцепторного заместителя) вызывает сжатие его вакантных орбиталей, что улучшает условия их перекрывания с π -системой соседнего бензольного кольца. С ростом положительного заряда вакантные орбитали атома серы, естественно, сжимаются в большей степени, т. е. их участие в d - π -взаимодействии становится более заметным. Таким образом, электроноакцепторные заместители вносят некоторый вклад в усиление эффекта d - π -сопряжения между π -электронным облаком бензольного кольца и атомом серы, что, по-видимому, приводит к увеличению электронной плотности на центре основности (атоме серы) и, следовательно, к повышению электронодонорной способности соответствующего сульфида. С другой стороны, индукционное влияние электроноакцепторных заместителей ($-I$ -эффект) снижает электронодонорную способность как алифатических, так и ароматических сульфидов.

В сульфидах ArSR индукционный эффект заместителей Ar и R и эффект d - π -сопряжения действуют кооперативно с эффектом сопряжения неподеленной электронной пары атома S с π -системой бензольного кольца, определяющим дефицит электронной плотности на атоме S. По-видимому, наложением этих трех разнонаправленных эффектов и можно объяснить возникновение небольшого избыточного (по сравнению с насыщенными аналогами) отрицательного заряда на атоме серы в ароматических сульфидах с электроноакцепторными заместителями.

Как известно, в результате d - π -сопряжения атом серы проявляет π -электроноакцепторные свойства по отношению к связанному с ним бензольному кольцу [136]. Уменьшение π -электронной плотности на бензольном кольце ожидаемо приводит к понижению его электронодонорных свойств. Усиление d - π -взаимодействия

атома серы с бензольным кольцом сопровождается дальнейшим понижением π -электронодонорной способности последнего.

Установлено, что относительная π -электронодонорная способность бензольного ядра тианизолола ($\Delta\nu(\text{OH}) = 44 \text{ см}^{-1}$) меньше, чем анизолола ($\Delta\nu(\text{OH}) = 50 \text{ см}^{-1}$) и даже этилбензола ($\Delta\nu(\text{OH}) = 47 \text{ см}^{-1}$). При этом в сульфидах PhSR переход от R = Me ($\Delta\nu(\text{OH}) = 44 \text{ см}^{-1}$) к R = *t*-Bu ($\Delta\nu(\text{OH}) = 32 \text{ см}^{-1}$) сопровождается уменьшением π -электронодонорной способности бензольного кольца, что, по-видимому, указывает на относительно небольшую, но возрастающую в направлении Me \rightarrow *t*-Bu относительную акцепторную роль вакантных орбиталей атома серы [105]. Этот результат согласуется с выводами работы [137], из которой следует, что по убывающей π -электронодонорной способности к образованию H-связей с тиофенолом исследованные ароматические соединения располагаются в ряду: анизол > бензол > тианизол. Положение тианизолола в данном ряду, установленное методом ЯМР ^1H , обусловлено снижением π -электронной плотности на его бензольном кольце вследствие d - π -сопряжения с атомом серы.

Отмеченные закономерности в изменении электронодонорных свойств ароматических сульфидов под влиянием электронных эффектов заместителей у атома серы объяснены в рамках гипотезы о d - π -взаимодействии. Естественно, это не единственно возможное объяснение. Наряду с концепцией вакантных d -орбиталей в литературе существуют и противоположные точки зрения [138]. Вместе с тем данные, полученные с использованием метода ЯМР ^{13}C [139], свидетельствуют о том, что при оценке характера взаимодействия атома серы с π -системой бензольного кольца нет необходимости привлекать представления о d - π -эффекте в ароматических сульфидах.

Закljučая этот раздел, отметим, что установление всех электронных и пространственных эффектов, кооперативно действующих в ароматических сульфидах и определяющих их макрохарактеристики, такие как основность, требует дальнейших экспериментальных исследований и квантово-химического анализа в современных базах.

6.3.3. Кислородные и селеновые аналоги ароматических сульфидов

Как известно, элементоорганические соединения VI группы периодической системы являются достаточно сильными электронодонорами благодаря наличию у гетероатома неподеленных электронных пар, способных к координации.

В то время как в литературе имеется обширный материал [134, 140] по электронодонорным характеристикам эфиров и сульфидов, в том числе ароматических, сведения об основных свойствах селенидов весьма ограничены [128, 141]; к тому же трактовка полученных результатов в ряде случаев противоречива [118].

В работе [142] представлены результаты изучения электронодонорных свойств ряда селенидов PhSeAlk и R₂Se методом ИК-спектроскопии. По аналогии с подобными работами в качестве меры электронодонорных свойств принята величина $\Delta\nu(\text{OH})$ – сдвиг частоты валентных колебаний фенольного гидроксила (относительно «свободных» молекул фенола), наблюдаемый при образовании фенолом комплекса с водородной связью. Образование H-комплексов не сопровождается разрывом ковалентных связей в реагирующих молекулах и их глубокой перестройкой, поэтому прочность H-связи типа O–H \cdots Se отражает величину электронной плотности на атоме Se в основном состоянии селенида, т. е. в конечном счете его электронодонорные свойства [131].

В табл. 79 приведены результаты измерений электронодонорной способности селенидов (в единицах сдвига $\Delta\nu(\text{OH})$ фенола как протонодонора), а также значения $\Delta\nu(\text{OH})$ для Н-комплексов типа $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ [127] и $\text{O}-\text{H}\cdots\text{S}$ [100] для сопоставления относительной электронодонорной способности атомов O, S и Se в изоструктурных соединениях.

Значения $\Delta\nu(\text{OH})$ для алкилфенилселенидов составляют 168–193 cm^{-1} (см. табл. 79), что заметно больше значений $\Delta\nu(\text{OH})$ для эфиров аналогичного строения (кроме $\text{Alk} = t\text{-Bu}$), но с точностью до ошибки измерения ($\pm(3-5) \text{cm}^{-1}$) совпадают со значениями $\Delta\nu(\text{OH})$ для структурно подобных сульфидов [143]. Вместе с тем в *tert*-бутилфенилхалькогенидах наблюдается закономерное понижение значений $\Delta\nu(\text{OH})$ при переходе от кислорода к селену, что соответствует понижению на

нем электронной плотности. Аналогичная тенденция имеет место и в рядах диалкилхалькогенидов R_2O , R_2S , R_2Se : переход от кислорода к сере и селену приводит к понижению электронодонорных свойств соединения. Таким образом, для алкилфенилхалькогенидов электронодонорная способность уменьшается в порядке $\text{Se} > \text{S} > \text{O}$, а в ряду диалкилхалькогенидов наблюдается обратная последовательность: $\text{O} > \text{S} > \text{Se}$.

Что касается влияния заместителей при атоме селена на электронодонорные свойства селенидов, то здесь, как и в случае Н-комплексов фенола с эфирами и сульфидами, наблюдается линейная корреляция величин $\Delta\nu(\text{OH})$ с суммой индукционных констант Тафта ($\Sigma\sigma^*$) для этих заместителей у атома Se:

$$\Delta\nu(\text{OH}) = (219 \pm 12) - (84 \pm 5)\Sigma\sigma^*, r = 0.998, s = 2.1, n = 13.$$

Исключение составляют дифенилселенид и бензилфенилселенид, точки которых заметно отклоняются от линии регрессии в сторону более высокой основности, поэтому соответствующие им значения $\Delta\nu(\text{OH})$ в корреляцию не включены.

Высокие значения коэффициента корреляции r (0.998) и углового коэффициента ρ (84 ± 5) в корреляционном уравнении позволяют предполагать, что формирование электронодонорных свойств селенидов происходит без заметного участия вакантных орбиталей атома селена. Тот факт, что зависимость $\Delta\nu(\text{OH}) = f(\Sigma\sigma^*)$ охватывает как ароматические, так и предельные селениды, указывает на довольно слабое p - π -сопряжение в PhSe -группе (рис. 19).

Отмеченные выше особенности влияния заместителей в рядах алкилфенил- и диалкилхалькогенидов на электронодонорную способность атома халькогена могут быть связаны с различным вкладом эффекта сопряжения неподеленной электрон-

Таблица 79

**Значения $\Delta\nu(\text{OH})$ в ИК-спектрах
Н-комплексов л-типа соединений RXR'
с фенолом [142]**

№ п/п	Структурная формула	$\Delta\nu(\text{OH}), \text{cm}^{-1}$			$\Sigma\sigma^*$
		X = O	X = S	X = Se	
1	PhXMe	150	171	168	0.600
2	PhXEt	155	183	178	0.500
3	PhXPr ⁿ	159	175	178	0.485
4	PhXPr ⁱ	168	192	178	0.410
5	PhXBu ⁿ	162	177	177	0.470
6	PhXBu ⁱ	165	181	177	0.475
7	PhXBu ^t	212	200	189	0.300
8	PhXAm ⁿ	165	174	181	0.438
9	PhXC ₆ H ₁₁ - <i>cyclo</i>	170	195	193	0.340
10	PhXCH ₂ Ph	136	179	174	0.815
11	PhXPh	103	149	147	0.120
12	EtXEt	282	242	234	-0.200
13	(Pr ⁿ) ₂ X	285	248	238	-0.230
14	(Pr ⁱ) ₂ X	297	262	252	-0.380
15	(Bu ⁿ) ₂ X	287	255	240	-0.260

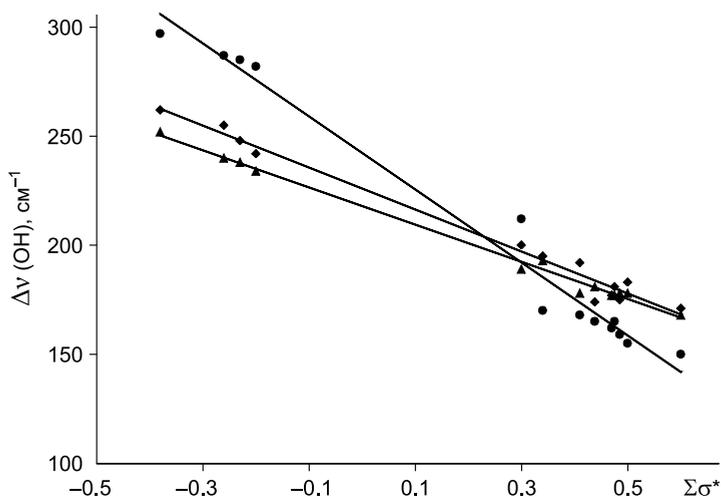


Рис. 19. Корреляция величин $\Delta\nu(\text{OH})$ $\Sigma\sigma^*$ константами заместителей в ряду алкилфениловых эфиров (●), алкилфениловых сульфидов (◆) и алкилфениловых селенидов (▲).

ной пары (НЭП) атома халькогена с π -системой бензольного кольца в электронную плотность молекулы. p - π -Сопряжение атома халькогена с бензольным кольцом приводит к значительному понижению электронной плотности на атоме халькогена и как следствие – к уменьшению величин $\Delta\nu(\text{OH})$ в результате снижения способности орбитали НЭП атома халькогена к межмолекулярному перекрыванию 1s-орбиталью атома Н протонодонора [144].

Как следует из данных спектроскопии ЯМР ^{13}C [139], способность гетероатомов к p - π -сопряжению убывает в последовательности $\text{O} > \text{S} > \text{Se}$. Поэтому следует ожидать, что в ряду алкилфенилхалькогенидов атомы халькогена по их электронодонорной способности должны располагаться в обратном порядке: $\text{O} < \text{S} < \text{Se}$. С другой стороны, внутри каждой группы периодической системы наблюдается монотонное понижение основности (сверху вниз) по отношению к протонным кислотам, донорам Н-связи [128]. Для алкильных соединений VI группы получен ряд основности $\text{O} > \text{S} > \text{Se} > \text{Te}$, совпадающий с полученным порядком основности в ряду органических халькогенидов R_2X . Наблюдаемая практически одинаковая электронодонорная способность сульфидов и селенидов обусловлена близкими значениями электроотрицательности атомов S и Se [145]. Эти наблюдения применительно к соединениям алкилфенилхалькогенидов получают объяснение, если принять во внимание величину электроотрицательности фенила и тот факт, что в сульфидах p - π -сопряжение несколько больше, чем в селенидах.

p - π -Сопряжение гетероатома с бензольным кольцом определяется стерическими условиями, управляющими перекрыванием орбитали НЭП гетероатома с $2p_z$ -орбиталями соседнего углерода [146]. Поэтому стерическое ингибирование p - π -сопряжения должно приводить к повышению электронодонорной способности атома халькогена. *трет*-Бутилфенилхалькогениды существуют в неплоской *gosh*-форме из-за стерических препятствий копланарности [27]. У сульфидов и селенидов в этом случае сопряжение НЭП гетероатома с π -системой бензольного кольца практически полностью нарушено. Такое заключение согласуется с характером изменения величин $\Delta\nu(\text{OH})$ для *трет*-бутилфенилхалькогенидов в последовательности $\text{O} > \text{S} > \text{Se}$.

6.4. ИК-спектры арилтиоацетатов

Исследование закономерностей взаимного влияния арильного фрагмента и карбонильной группы, разделенных атомом серы, представляет интерес для установления природы и механизма передачи электронных эффектов заместителей через атом S.

Для изучения электронной проводимости атома S в основном состоянии молекул $RC_6H_4SC(O)Me$ рассмотрено влияние заместителей R на частоту валентных колебаний группы C=O в ИК-спектрах ариловых эфиров тиоуксусной кислоты [147–149].

Валентное колебание $\nu_{(C=O)}$ весьма характеристично [150] и в спектре тиоэфиров $RSC(O)Me$ проявляется в виде интенсивной полосы при 1695–1722 cm^{-1} (табл. 80).

Характерная особенность ИК-спектров тиоэфиров $RC_6H_4SC(O)Me$ состоит в том, что введение различных заместителей R в бензольное кольцо слабо влияет на положение полосы поглощения карбонильной группы.

Поскольку заместители R в положениях 3 и 4 бензольного кольца тиоэфиров $RC_6H_4SC(O)Me$ пространственно удалены от группы C=O, то их масса не влияет на колебание $\nu_{(C=O)}$ [151] и кинематических взаимодействий группы C=O с колебаниями заместителей R нет. Следовательно, наблюдаемые изменения частоты могут быть отнесены лишь к электронным эффектам этих заместителей. Закономерности изменения частоты $\nu_{(C=O)}$ в карбонилсодержащих соединениях типа $MeC(O)X$, где X – атомы или группы, содержащие элементы II и III периодов, рассмотрены в работе [152].

Анализ зависимости $\nu_{(C=O)}$ от констант заместителей показал, что применение обычных констант Гаммета, резонансных или электрофильных констант не обеспечивает даже приближенной корреляции между этими величинами, в то время как индукционные константы σ^* Тафта позволяют вывести уравнение, охватывающее как ариловые, так и алкиловые эфиры тиоуксусной кислоты:

$$\nu_{(C=O)} = 1698.3 + 28.3\sigma^*;$$

$$r = 0.971, s = 2.78, n = 14.$$

От корреляционной прямой (рис. 20) заметно отклоняется точка, соответствующая бензиловому эфиру тиоуксусной кислоты (№ 14). Не исключено, что это отклонение обусловлено вкладом в частоту $\nu_{(C=O)}$ эффекта геминального сопряжения, характерного для бензилсульфидов [119, 155, 156].

Исключение из серии бензилового эфира тиоуксусной кислоты (№ 14) улучшает корреляцию:

$$\nu_{(C=O)} = 1699.4 + 27.2\sigma^*;$$

$$r = 0.994, s = 1.19, n = 13.$$

Таблица 80

Частота валентных колебаний карбонильной группы $\nu_{(C=O)}$ в ИК-спектрах тиоэфиров $RSC(O)Me$ [147]

№ п/п	Структурная формула	$\nu_{(C=O)}$, cm^{-1}	σ^*
1	PhSC(O)Me	1717	0.600
2	3-MeC ₆ H ₄ SC(O)Me	1715	0.530
3	4-MeC ₆ H ₄ SC(O)Me	1712	0.450
4	3-MeOC ₆ H ₄ SC(O)Me	1718	0.660
5	4-MeOC ₆ H ₄ SC(O)Me	1713	0.440
6	4-FC ₆ H ₄ SC(O)Me	1721	0.770
7	4-ClC ₆ H ₄ SC(O)Me	1721	0.870
8	4-BrC ₆ H ₄ SC(O)Me	1722	0.860
9	4-IC ₆ H ₄ SC(O)Me	1722	0.870
10	MeSC(O)Me	1698 ^a	0
11	EtSC(O)Me	1697	-0.100
12	Pr ⁿ SC(O)Me	1696	-0.115
13	Bu ⁿ SC(O)Me	1695 ^b	-0.130
14	PhCH ₂ SC(O)Me	1696	0.215
15	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ SC(O)Me	1715	–

^a Данные [153]; ^b Данные [154].

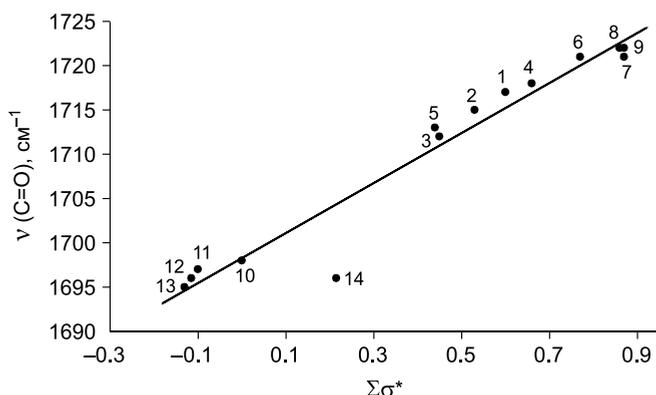


Рис. 20. Корреляционная зависимость частоты валентных колебаний $\nu_{(\text{C=O})}$ от индукционных констант σ^* заместителей в ряду RSC(O)Me (нумерация соединений соответствует табл. 80).

Таким образом, приведенный корреляционный анализ указывает на отсутствие в соединениях RSC(O)Me прямого полярного сопряжения между заместителями R и группой SC(O)Me. Отсутствие этого эффекта в эфирах тиоуксусной кислоты подтверждается и данными по дипольным моментам арилтиоацетатов, имеющих в *пара*-положении электронодонорные и электроноакцепторные заместители [157]. Отсюда следует, что роль 3d-орбиталей в электронных взаимодействиях с участием атома серы в тиоэфирах RSC(O)Me преувеличена (ср. [158]).

6.5. Спектры ЯКР ^{35}Cl

6.5.1. Алкил-4-хлорфенилсульфиды

При изучении спектров ЯКР ^{35}Cl ряда алкил-4-хлорфенилсульфидов $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SR}$ [159] отмечалось отсутствие определенной зависимости между их частотами и σ -константами заместителей R. Полученные спектры ЯКР ^{35}Cl алкил-4-хлорфенилсульфидов и 4-хлорфениловых эфиров тиокарбоновых кислот [$\text{R} = \text{C}(\text{O})\text{R}^1$] (табл. 81 и 82) подтверждают отсутствие ярко выраженной подобной зависимости для всего ряда 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SR}$ [160]. Тем не менее частоты ЯКР алкил-4-хлорфенилсульфидов 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{H}$ при увеличении числа n сначала линейно возрастают (до $n = 6$), после чего (при $n = 7-12$) альтернируют около постоянного значения ν^{77} 34.95 МГц (рис. 21). Между величинами ν^{77} и числом метиленовых групп n (при $n = 1-6$) наблюдается удовлетворительная линейная корреляция ($\nu^{77} = 34.566 + 0.116n$, $r = 0.987$). Ее нельзя объяснить электронным влиянием заместителей R на атом хлора, осуществляемым через разделяющую их систему связей. Как известно [58, 161, 162], электронодонорные свойства заместителей $(\text{CH}_2)_n\text{H}$, характеризующиеся их индукционной константой, при увеличении числа метиленовых групп до $n = 2-3$ возрастают, а при $n > 3$ остаются практически неизменными и определяются электронодонорными свойствами полиметиленовой цепи ($\sigma_{(\text{CH}_2)_n}^* - 0.13$) [162]. В соответствии с этим в ряду 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{H}$ частота ЯКР должна понижаться при увеличении n (до $n = 3$), а затем (при $n > 3$) оставаться практически постоянной, что не соответствует действительности. Наблюдаемое неожиданное возрастание частоты ЯКР (приблизительно на 0.6 МГц) при увеличении числа n до 6 обусловлено, по-видимому, эффектом кристаллического поля, связанным с пространственным расположением алкильной цепи.

Таблица 81

Частоты ЯКР ^{35}Cl при 77 К (ν^{77}) соединений $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{H}$ и отношение сигнал/шум в их спектрах ЯКР

№ п/п	Структурная формула	ν^{77} , МГц	Сигнал/шум
1	$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_1\text{H}$	34.654 ^a	7
2	$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{H}$	34.832	5
3	$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{H}$	34.892	11
4	$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{H}$	35.039	6
5	$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_5\text{H}$	35.188	5
6	$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{H}$	35.220	7
7	$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_7\text{H}$	35.152	7
8	$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_8\text{H}$	34.706	8
9	$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_9\text{H}$	35.232	8
10	$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_{10}\text{H}$	34.706	6
11	$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_{11}\text{H}$	35.293	5
12	$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_{12}\text{H}$	34.709	4

^a Частота ЯКР ^{35}Cl практически совпадает с приведенной в работе [159].

Таблица 82

Частоты ЯКР ^{35}Cl при 77 К (ν^{77}) соединений $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SR}$ и отношение сигнал/шум в их спектрах ЯКР

Структурная формула	ν^{77} , МГц	Сигнал/шум
$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SPr}^f$	34.828	11
$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SBu}^t\text{a}$	34.551	I фаза
	34.706	II фаза
	34.936	
	34.551	III фаза
	34.706	
	34.945	
	34.716	IV фаза
	34.818	
$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SC}(\text{O})\text{Ph}$	34.806	3
	34.891	3
$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SC}(\text{O})\text{Me}^6$	34.965	10

^a В работе [159] приведены частоты ЯКР ^{35}Cl трех линий: 34.548, 34.704 и 34.944 МГц.

⁶ Частота ЯКР ^{35}Cl совпадает с приведенной в работе [159].

Для членов ряда $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{H}$ с $n \geq 7$ при четных значениях n частота ЯКР ниже, чем при нечетных, так же как и в ряду $\text{Cl}(\text{CH}_2)_n\text{H}$ [162]. Частоты ЯКР при четных значениях $n = 8, 10, 12$ в пределах ошибки их измерения практически одинаковы ($\nu^{77} = (34.708 \pm 0.002)$ МГц). Практически одинаковы частоты ЯКР и при нечетных значениях $n = 7, 9, 11$ ($\nu^{77} = (35.22 \pm 0.07)$ МГц).

О природе эффекта альтернации имеются самые противоречивые мнения (см., например, [162]). Согласно одному из них, этот эффект обусловлен различным типом кристаллической структуры соединений ряда $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{Y}$ при четных и нечетных значениях n . Для алканов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ это различие доказано рентгеноструктурными

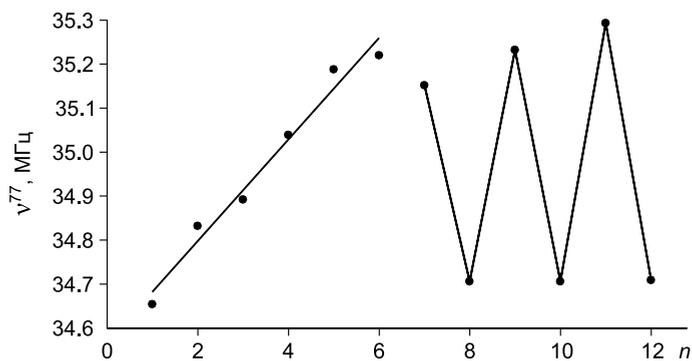


Рис. 21. Зависимость частот ЯКР ^{35}Cl соединений $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{H}$ (ν^{77}) от числа метиленовых групп (n).

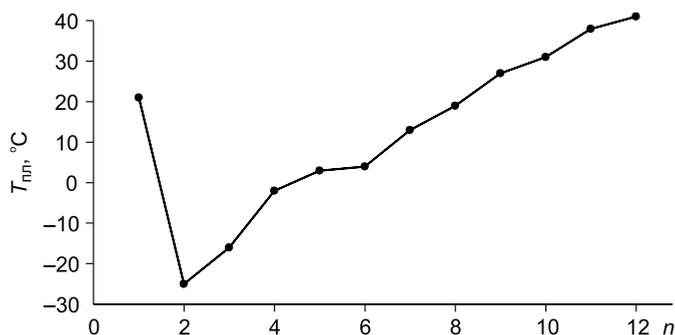


Рис. 22. Зависимость температуры плавления $T_{\text{пл}}$ соединений $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{H}$ от числа метиленовых групп (n).

исследованиями. Чередованием типов кристаллической структуры этих соединений объяснена альтернация разности температур плавления соседних членов гомологического ряда [163]. Подобная, но значительно более слабая и нерегулярная альтернация температур плавления наблюдается и в ряду алкиларилсульфидов $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{H}$ (рис. 22). Однако альтернацию частот ЯКР нельзя связать с чередованием типов кристаллической структуры соединений, поскольку альтернация некоторых физических и химических свойств гомологов наблюдается и в жидком состоянии [161], например, осцилляция реакционной способности соединений $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{Y}$ [164]. Очевидно, чередование типов кристаллической структуры соединений – не причина эффекта альтернации, а его следствие.

Спектры ЯКР всех соединений ряда $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SR}$ (см. табл. 81 и 82), за исключением соединений с $\text{R} = t\text{-Bu}$ и $\text{C}(\text{O})\text{Ph}$, состоят из одиночных линий. При $\text{R} = \text{C}(\text{O})\text{Ph}$ спектр ЯКР состоит из двух одинаковых по интенсивности линий. $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SBu}^t$ может кристаллизоваться в четырех модификациях, вследствие чего удается получить четыре вида спектров, различающихся по количеству линий и по их частотам (см. табл. 82). Если для этого соединения рассматривать среднеарифметическую величину частот ЯКР всех четырех модификаций, то зависимость частот ЯКР сульфидов ряда $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SCH}_n\text{Me}_{3-n}$ от индукционных констант заместителей $\text{CH}_n\text{Me}_{3-n}$ имеет такой же вид (рис. 23), как и для соединений рядов $\text{RC}(\text{O})\text{Cl}$ и $4\text{-RC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ при тех же значениях R [165]. При переходе от $n = 3$ к $n = 1$ частота ЯКР возрастает во всех

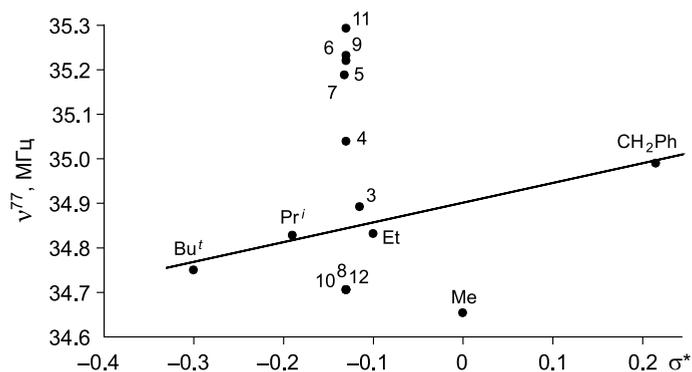


Рис. 23. Зависимость частот ЯКР ^{35}Cl (ν^{77}) соединений $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SR}$ от индукционных констант σ^* заместителей R (нумерация точек соответствует $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^i, \text{Bu}^t, (\text{CH}_2)_n$).

трех рядах соединений, в то время как при $n = 0$ она заметно меньше, чем можно было бы ожидать исходя из соотношения индукционных констант заместителей $R = CH_nMe_{3-n}$. Это понижение в рамках существующих представлений об электронных эффектах можно объяснить так называемым σ, σ -сопряжением (гиперконъюгацией метильной группы с атомом серы [165]).

Величины ν^{77} низших алкил-4-хлорфенилсульфидов $4-C_6H_4SR$ с короткоцепочечными алкильными заместителями ($R = Et, n-Pr, i-Pr, t-Bu$), а также CH_2Ph линейно возрастают с увеличением индукционной константы заместителя \bar{R} ($\nu^{77} = 34.605 + 3.13\sigma^*$, $r = 0.954$, $s = 0.07$). В то же время значения ν^{77} алкил-4-хлорфенилсульфидов $4-C_6H_4S(CH_2)_nH$ с длинноцепочечными алкильными заместителями ($n = 4-7, 9, 11$) лежат выше корреляционной прямой $\nu^{77} = f(\sigma^*)$, а сульфидов с $n = 1, 8, 10, 12$ – ниже (см. рис. 23).

Частоты ЯКР соединений ряда $4-C_6H_4SCOR^1$ с $R^1 = Me$ и Ph близки к частотам ЯКР алкил-4-хлорфенилсульфидов. Это подтверждает слабую проводимость электронного влияния заместителей в молекулах ряда $4-C_6H_4SR$ через систему C_6H_4S [159].

6.5.2. Алкил-4-хлорфенилсульфоксиды и сульфоны

Высокая чувствительность частот ЯКР к изменению электронного распределения вблизи индикаторного атома (^{35}Cl) позволяет изучать такие тонкие эффекты, как альтернатива электронной плотности в молекулах типа $X(CH_2)_nY$, особенности электронного влияния алкильных групп $R = CH_nMe_{3-n}$ ($n = 0-3$) [161, 165, 166]. Эти эффекты отчетливо проявляются в спектрах ЯКР ^{35}Cl алкил-4-хлорфенилсульфидов $4-C_6H_4SR$ [160]. Спектры ЯКР ^{35}Cl аналогов этих соединений, содержащих четырех- и шестивалентный атом серы: $4-C_6H_4S(O)R$ ($R = CH_nMe_{3-n}$) и $4-C_6H_4SO_2R$ [$R = (CH_2)_nH$ и CH_nMe_{3-n}], синглетны [167]. Из-за более сильного электроноакцепторного эффекта группировок $S(O)R$ и SO_2R частоты ЯКР ^{35}Cl алкил-4-хлорфенилсульфоксидов и -сульфонов, как правило, выше, чем у аналогичных сульфидов (табл. 83 и 84; рис. 24 и 25).

Таблица 83

Частоты ЯКР ^{35}Cl при 77 К (ν^{77}) соединений ряда $4-C_6H_4SO_2(CH_2)_nH$ и отношения сигнал/шум в их спектрах ЯКР

№ п/п	Структурная формула	ν^{77} , МГц	Сигнал/шум
1	$4-C_6H_4SO_2(CH_2)_1H$	34.807	4
2	$4-C_6H_4SO_2(CH_2)_2H$	35.328	5
3	$4-C_6H_4SO_2(CH_2)_3H$	35.288	4
4	$4-C_6H_4SO_2(CH_2)_4H$	34.709	4
5	$4-C_6H_4SO_2(CH_2)_5H$	35.610	6
6	$4-C_6H_4SO_2(CH_2)_6H$	35.650	3
7	$4-C_6H_4SO_2(CH_2)_7H$	34.986	4
8	$4-C_6H_4SO_2(CH_2)_8H$	35.041	4
9	$4-C_6H_4SO_2(CH_2)_9H$	35.483	8
10	$4-C_6H_4SO_2(CH_2)_{10}H$	34.980	15
11	$4-C_6H_4SO_2(CH_2)_{11}H$	35.470	7
12	$4-C_6H_4SO_2(CH_2)_{12}H$	34.998	6

Таблица 84

Частоты ЯКР ^{35}Cl при 77 К (ν^{77}) алкил-4-хлорфенилсульфоксидов и -сульфонов и отношение сигнал/шум в их спектрах ЯКР

Структурная формула	ν^{77} , МГц	Сигнал/шум
$4-C_6H_4S(O)Me$	35.013	3
$4-C_6H_4S(O)Pr^i$	35.092	3
$4-C_6H_4S(O)Bu^t$	35.080	9
$4-C_6H_4SO_2Me$	34.807	4
$4-C_6H_4SO_2Et$	35.328	5
$4-C_6H_4SO_2Pr^i$	35.188	20
$4-C_6H_4SO_2Bu^t$	35.129	15

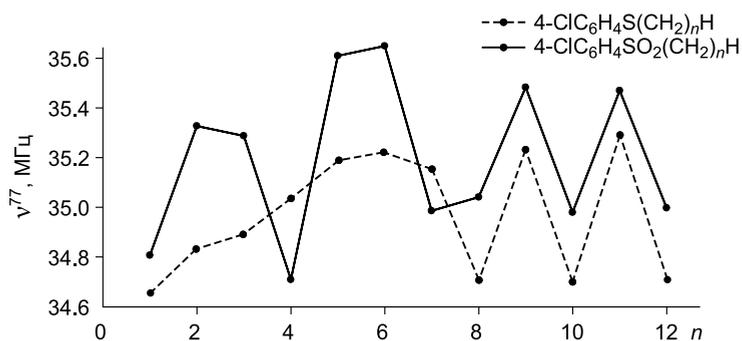


Рис. 24. Зависимость частот ЯКР ^{35}Cl соединений рядов $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2(\text{CH}_2)_n\text{H}$ и $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{H}$ от числа n .

Увеличение числа метиленовых групп n в алкильном радикале $\text{R} = (\text{CH}_2)_n$ отчетливо проявляется в спектрах ЯКР ^{35}Cl соединений ряда $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{R}$. При этом изменение частот ЯКР имеет закономерный характер, несмотря на то, что изменяется достаточно удаленная от индикаторного атома хлора часть молекулы. Начиная с $n = 9$, частоты ЯКР ^{35}Cl этих соединений альтернируют около среднего значения $\nu \approx 35.25$ МГц, тогда как в ряду $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{H}$ в районе $\nu \approx 34.95$ МГц фиксируется при $n = 7$ (см. рис. 24). Для соединений каждого из рядов при четных значениях n частоты ЯКР ^{35}Cl близки между собой, но ниже, чем при нечетных. Закономерность изменения частот ЯКР ^{35}Cl начальных членов ряда $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2(\text{CH}_2)_n\text{H}$ ($n = 1\text{--}9$) более сложная, чем при $n > 9$ и чем для сульфидов $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{H}$ (см. рис. 24).

Значения этих частот при $n = 1, 4, 7$ и 10 существенно ниже, чем при других значениях n . При этом частоты ЯКР двух соседних членов ряда n близки между собой (см. рис. 24). Такой характер осцилляции, очевидно, обусловлен взаимодействием через пространство атомов полиметиленовой цепи за счет ее спиралевидной конформации.

Частоты ЯКР ^{35}Cl соединений ряда $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_n\text{Me}_{3-n}$ возрастают при переходе от $n = 0$ к $n = 1$ и 2 , т. е. при уменьшении индукционного электронодонорного эффекта алкильных групп $\text{CH}_n\text{Me}_{3-n}$ (см. рис. 25). Такая же закономерность изменения частот ЯКР ^{35}Cl при увеличении n в группировке $\text{R} = \text{CH}_n\text{Me}_{3-n}$ наблюдается

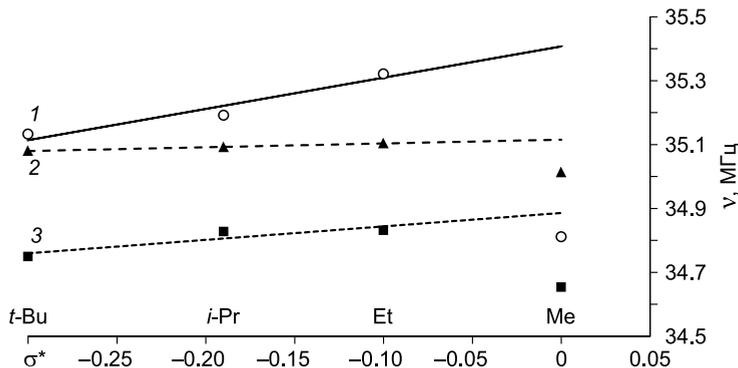
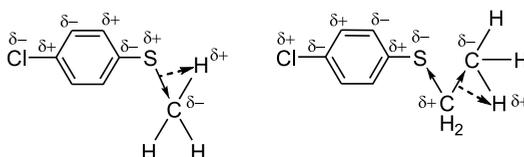


Рис. 25. Корреляция частот ЯКР ^{35}Cl соединений рядов $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{R}$ (1), $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{O})\text{R}$ (2) и $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SR}$ (3) с σ^* -константами заместителей $\text{R} = \text{CH}_n\text{Me}_{3-n}$ [167].

для соединений рядов $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SR}$ [160], ClC(O)R , $4\text{-ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$ и т. д. (см., например, [165]). Этой закономерности не подчиняется частота ЯКР соединений всех вышеупомянутых рядов при $n = 3$ ($\text{R} = \text{Me}$). Она заметно ниже частоты, ожидаемой на основании индукционного эффекта метильной группы. Характер изменения частот ЯКР ^{35}Cl сульфоксидов $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{S(O)CH}_n\text{Me}_{3-n}$ (соединение с $n = 2$ не кристаллизуется) при переходе от $n = 0$ к $n = 3$ аналогичен (см. рис. 25).

Понижение частоты ЯКР ^{35}Cl MeC(O)Cl по сравнению с EtC(O)Cl , $4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ по сравнению с $4\text{-EtC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ и т. д. объяснено поляризацией конечной связи $\text{C}-\text{C}$ под действием заряда геминальных атомов водорода метильной группы и передачей такого взаимодействия вдоль цепи атомов [166]. Таким же образом можно объяснить частоты ЯКР ^{35}Cl соединений рядов $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SR}$, $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SC(O)R}$ и $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{R}$, более низкие при $\text{R} = \text{Me}$, чем при $\text{R} = \text{Et}$.



Закономерное изменение частот ЯКР ^{35}Cl соединений этих рядов при увеличении n в группировке $\text{R} = \text{CH}_n\text{Me}_{3-n}$, т. е. при изменении ее индукционного эффекта, свидетельствует о том, что в указанных молекулах этот эффект передается на атом хлора.

6.6. Спектры ЯКР ^{79}Br и ^{81}Br алкил-(4-бромфенил)сульфидов

В бромсодержащих соединениях особенности электронных эффектов алкильных групп (поляризация химической связи под действием частичного заряда геминального атома непосредственно через поле и передача такого влияния вдоль цепи атомов молекулы) проявляются более отчетливо, чем в хлорсодержащих соединениях. Это обусловлено большей поляризуемостью атома Br по сравнению с атомом Cl [166]. Для получения дополнительной информации о механизме взаимодействия атомов в молекуле алкиларилсульфидов были получены спектры ЯКР ^{79}Br и ^{81}Br алкил-(4-бромфенил)сульфидов [168].

Спектры ЯКР ^{79}Br , ^{81}Br ряда алкил-(4-бромфенил)сульфидов $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{S(CH}_2)_n\text{H}$ ($n = 1, 2, 4-9$) (табл. 85), $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{S(CH}_2)_n\text{CHMe}_2$ ($n = 0-2$) и $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{SCH}_n\text{Me}_{3-n}$ ($n = 0-3$) (табл. 86) синглетны, за исключением $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{S(CH}_2)_2\text{H}$, для которого наблюдаются дублетные сигналы. В спектре $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{S(CH}_2)_9\text{H}$ линия несколько уширена. Очевидно, она представляет собой неразрешенный дублет. Спектр ЯКР $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{S(CH}_2)_3\text{H}$ получить не удалось.

Частоты ЯКР ^{79}Br , ^{81}Br изученных соединений ряда $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{S(CH}_2)_n\text{H}$

Таблица 85

Частоты ЯКР ^{79}Br и ^{81}Br при 77 К (ν^{77}) соединений ряда $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{S(CH}_2)_n\text{H}$ и отношение сигнал/шум (с/ш) в их спектрах ЯКР [168]

n	ν^{77} (^{79}Br), МГц	с/ш	ν^{77} (^{81}Br), МГц	с/ш
1	269.670	60.0	225.280	60
2	268.081, 268.700	5.5	223.930, 224.550	15, 15
4	273.450	20.0	228.450	20
5	274.280	7.0	229.110	8
6	274.810	60.0	229.590	9
7	275.020	40.0	229.740	35
8	270.120	120.0	225.680	80
9	275.480	20.0	230.150	30

Таблица 86
Частоты ЯКР $^{79,81}\text{Br}$ при 77 К (ν^{77}) соединений ряда $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{SR}$ и отношение сигнал/шум (с/ш) в их спектрах ЯКР [168]

R	$\nu^{77} (^{79}\text{Br})$, МГц	с/ш	$\nu^{77} (^{81}\text{Br})$, МГц	с/ш
CHMe_2	271.590	40	226.890	90
CMe_3	268.530	100	224.300	90
CH_2CHMe_2	268.990	2	224.710	2
$(\text{CH}_2)_2\text{CHMe}_2$	271.170	15	226.530	40

и ^{81}Br соединений ряда $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n$ при увеличении числа n от 4 до 7 практически линейно возрастают, а при дальнейшем увеличении числа n альтернируют (см. табл. 85). Как и в ряду хлорсодержащих аналогов [160], частоты при четных значениях n ниже, чем при нечетных (рис. 26).

Таким образом, характер изменения частот ЯКР ^{79}Br и ^{81}Br и, следовательно, электронной плотности атома галогена изученных алкил-(4-бромфенил)сульфидов при увеличении числа n такой же, как и в случае хлорсодержащих аналогов. Исключение составляют лишь соединения с $n = 2$. Амплитуда колебания частот ЯКР ^{79}Br , ^{81}Br соединений ряда $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n$ существенно больше, чем частот ЯКР ^{35}Cl хлорсодержащих аналогов. Для последних она составляет -0.5 МГц [160]. Для соединений ряда $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n$ ограничено число экспериментальных данных. Однако, если полагать, что, как и для хлорсодержащих аналогов, амплитуда осцилляции частот ЯКР при других значениях n изученных соединений будет приблизительно такой же, как при $n = 7-9$ (-5.1 МГц), то можно констатировать, что отношение амплитуд осцилляции в бром- и хлорсодержащих аналогах (~ 10.2) близко отношению величин штарковских сдвигов $d\nu/dE_z$ атомов галогенов (~ 12.5), связан-

при переходе от $n = 1$ к $n = 2$, в отличие от хлорсодержащих соединений, уменьшаются в соответствии с более электронодонорными свойствами этильной группы по сравнению с метильной (см. табл. 85). Такое же соотношение частот ЯКР при $n = 1$ и 2 наблюдается для эфиров $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_n$ $\{\nu(^{79}\text{Br}) = 271.371$ и 266.818 МГц [169] и $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_n$ $\{\nu(^{35}\text{Cl}) = 34.753$ и 34.381 МГц [169]}. Частоты ЯКР ^{79}Br

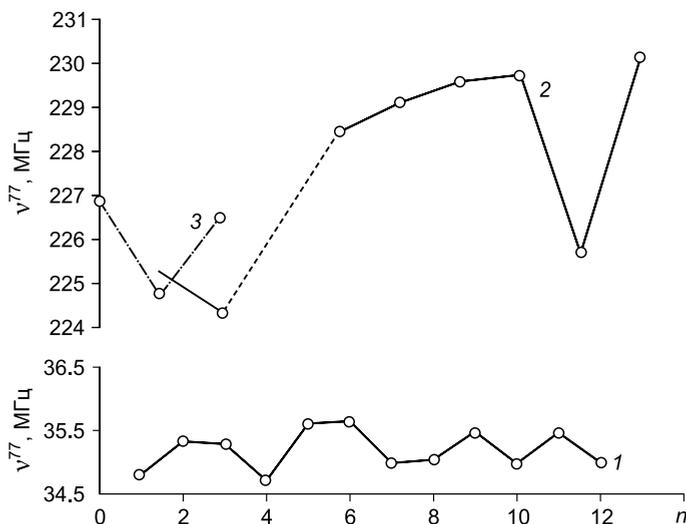


Рис. 26. Зависимость частот ЯКР ^{35}Cl соединений ряда $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{H}$ (1) и ^{81}Br соединений рядов $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{H}$ (2) и $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{CHMe}_2$ (3) от числа n .

ных с ароматическим кольцом $\{dv/dE_z = 480 \text{ и } 38.5 \text{ Гц/(кВ/см)}$ для ^{79}Br и ^{35}Cl соответственно [170, 171]}. Учитывая, что величины dv/dE_z характеризуют поляризуемость соответствующих атомов, близкие отношения амплитуд альтернации частот ЯКР алкил-4-бром- и 4-хлорфенилсульфидов и величин dv/dE_z для атомов Br и Cl могут служить подтверждением правильности объяснения эффекта осцилляции поляризацией химической связи под действием заряда геминального атома непосредственно через поле и передачей такого влияния вдоль цепи атомов [166]. Поскольку бром- и хлорсодержащие аналоги ряда $4\text{-YC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{H}$ отличаются только атомами галогена Y, то отношение амплитуд альтернации их частот ЯКР определяется в основном отношением поляризуемости этих атомов галогена. Этой поляризуемости пропорциональна поляризация химической связи, в которой участвует атом галогена [172].

Частоты ЯКР ^{79}Br , ^{81}Br соединений ряда $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{CHMe}_2$ осциллируют при последовательном увеличении числа n от 0 до 2. Амплитуда этой осцилляции в два раза меньше, чем для соединений ряда $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{H}$. В отличие от последних для соединений ряда $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{CHMe}_2$ частоты ЯКР при четных значениях n выше, чем при нечетных (см. рис. 26).

Зависимость частот ЯКР ^{35}Cl ряда $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SR}$ от индукционных констант заместителей $\text{R} = \text{CH}_n\text{Me}_{3-n}$ имеет такой же характер, что и для соединений рядов $\text{RC}(\text{O})\text{Cl}$ и $4\text{-RC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ [160, 165, 166]. При переходе от $n = 0$ к $n = 2$ частота ЯКР коррелирует с индукционными константами заместителей R (она возрастает при таком переходе). От этой корреляции отклоняется в низкочастотную область частота ЯКР соединений с $n = 3$. Такое изменение частот ЯКР ^{35}Cl этих соединений находится в соответствии с представлениями о поляризации связи под действием частичного заряда геминального атома непосредственно через поле и передачей такого влияния вдоль цепи атомов [166]. При переходе от $n = 0$ к $n = 1$ частота ЯКР ^{79}Br и ^{81}Br соединений ряда $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{SCH}_n\text{Me}_{3-n}$ также возрастает (см. табл. 86). Однако при дальнейшем увеличении n (до $n = 2$) она существенно понижается (см. табл. 85 и 86), в отличие от соответствующих соединений рядов $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SR}$, $\text{RC}(\text{O})\text{Cl}$ и $4\text{-RC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$. При $n = 3$ частота ЯКР v^{77} ниже, чем при $n = 1$ (см. табл. 85, 86). Таким образом, характер зависимости частот ЯКР ^{79}Br , ^{81}Br соединений ряда $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{SCH}_n\text{Me}_{3-n}$ подобен соединениям рядов $\text{RC}(\text{O})\text{Cl}$, $4\text{-RC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ и $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SR}$ за исключением $n = 2$, что, по-видимому, обусловлено особенностями конформации молекулы $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CH}_3$.

Хотя при варьировании числа n в молекулах ряда $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{H}$ или $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{CMe}_3$, а также числа n в молекулах $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{SCH}_n\text{Me}_{3-n}$ изменения происходят удаленно от индикаторного атома Br, электронная плотность этого атома закономерно (за редким исключением) изменяется.

6.7. Рентгеновские флуоресцентные спектры ароматических тиолов и сульфидов

SK_β -Флуоресцентные спектры успешно применяются для конформационного анализа арилтиолов и алкиларилсульфидов. Они характеристичны, отличаются сравнительной легкостью интерпретации. При изучении электронного строения и оценки сопряжения соединений серы используются такие параметры, как энергия коротковолнового максимума A^1 , соответствующая переходу с несвязывающего уровня неподеленной электронной пары серы на ее K -вакансию (EA^1 , эВ), величина расщепления уровня несвязывающей электронной пары серы $n_s(\Delta_{13})$ и полная ширина спектра на половине высоты основного максимума (S , эВ) [32, 66, 92, 173–175].

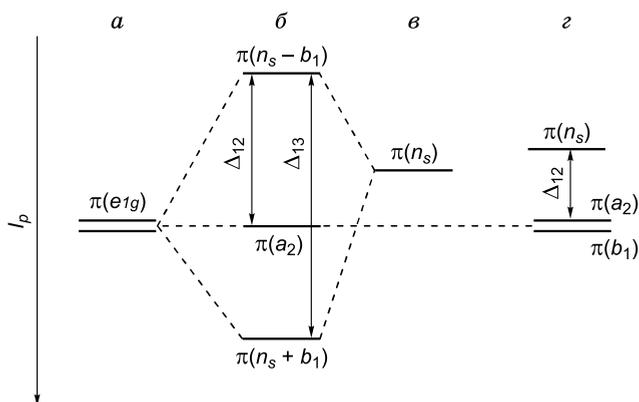


Рис. 27. Схема взаимодействия π -уровней в бензоле (а), алкиларилсульфидах (б, в) и диалкилсульфидах (г).

Эффективность p - π -сопряжения в ряду алкиларилсульфидов существенно зависит от геометрии молекул: максимальное сопряжение наблюдается в плоской конформации (двугранный угол $\varphi \sim 0^\circ$) и практически отсутствует в ортогональной ($\varphi \sim 90^\circ$) конформации. Спектральные параметры, наблюдаемые методами ЯМР ^{13}C , электронографии, УФ-, ИК- и другими видами спектроскопии, объясняются как суперпозицией плоского и ортогонального конформеров (с изменяющимися массовыми долями), так и с привлечением представлений о некоторой эффективной конформации, изменяющейся в зависимости от природы заместителей, связанных с атомом серы [66, 88, 173, 176–178]. В фотоэлектронных спектрах тианизолола [33] и винилметилсульфида [179], полученных при варьировании температуры в диапазоне 20–600 °С, удалось зафиксировать обе конформации исследуемых молекул, причем заселенность менее стабильного ортогонального конформера с ростом температуры естественно увеличивалась.

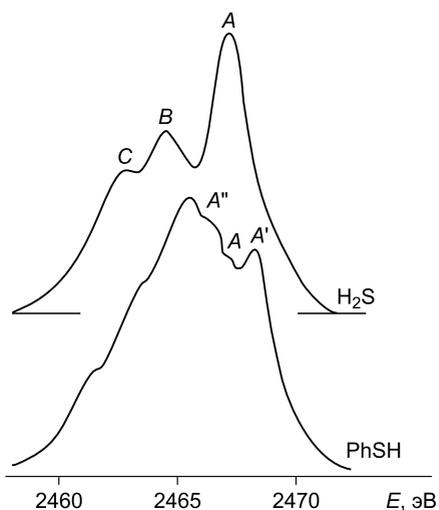
На рис. 27 показано, что в благоприятной для n_s - π -сопряжения плоской конформации уровень n_s расщепляется на два: $n_s - b_1$ (максимум A' в SK_β -спектрах) и $n_s + b_1$ (максимум A'') (б). В ортогональной конформации взаимодействие $n_s - b_1$ отсутствует, уровень e_{1g} бензольного кольца остается вырожденным (в). Сравнительную эффективность n_s - π -сопряжения в ряду подобных соединений можно характеризовать параметром Δ_{13} [173, 174, 180].

В SK_β -флуоресцентном спектре сероводорода интенсивный коротковолновый пик A соответствует переходу с уровня неподеленной электронной пары серы (n_s) на вакансию $1s_{S_2}$, а максимумы B и C отвечают переходам с уровней σ -связи S–H (рис. 28) [173, 174, 180]. SK_β -спектр тиофенола свидетельствует о существовании эффективного $n_s - b_1$ -сопряжения, в результате которого пик A существенно понижается по интенсивности и расщепляется на два пика A' и A'' , соответствующих образованию комбинации заселенных разрыхляющей $n_s - \pi$ - и связующей $n_s + \pi$ -орбиталей. Слабый наплыв при 2467.8 эВ, совпадающий по положению с максимумом A в спектре сероводорода, по-видимому, соответствует уровню n_s в небольшой примеси ортогонального конформера [173, 174, 180].

SK_β -флуоресцентный спектр метилфенилсульфида указывает на более эффективное по сравнению с тиофенолом $n_s - b_1$ -сопряжение, о чем свидетельствует большая заселенность плоского конформера (рис. 29, а). Взаимодействие фениль-

Рис. 28. SK_{β} -Флуоресцентные спектры H_2S и PhSH.

ного фрагмента с уровнем неподеленной электронной пары серы n_S осуществляется путем образования связующих и разрыхляющих молекулярных орбиталей $n_S \pm \pi_R$. В ряду алкилфенилсульфидов эффективность $n_S-\pi_R$ -сопряжения характеризуют следующие рентгеноспектральные параметры: 1) величина расщепления уровня n_S ($\Delta_{13} = E_{A'} - E_{A''}$); 2) энергия коротковолнового максимума $E_{A'}$; 3) полная ширина SK_{β} -спектра (S); 4) отношение интенсивностей максимумов B (наиболее интенсивного в полсе σ -уровней) и A' (A).



С усилением n_S-b_1 -сопряжения увеличивается разрыхляющий характер верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) $n_S-\pi_R$; в SK_{β} -флуоресцентном спектре это проявляется в коротковолновом сдвиге максимума A' . Однако степень разрыхления ВЗМО правильнее связывать с изменением не энергии $E_{A'}$, а разности $\Delta E_A = E_{A'} - E_A$, где E_A – энергия перехода $n_S \rightarrow 1s_S$, возникающего в случае, если бы уровень n_S существовал в рассматриваемой молекуле. Энергия уровней $1s_S$ и n_S определяется прежде всего величинами заряда на атоме серы [181, 182], линейно связанными со значениями сдвигов SK_{α} -линии, ΔSK_{α} [183]. Анализ ряда сульфидов

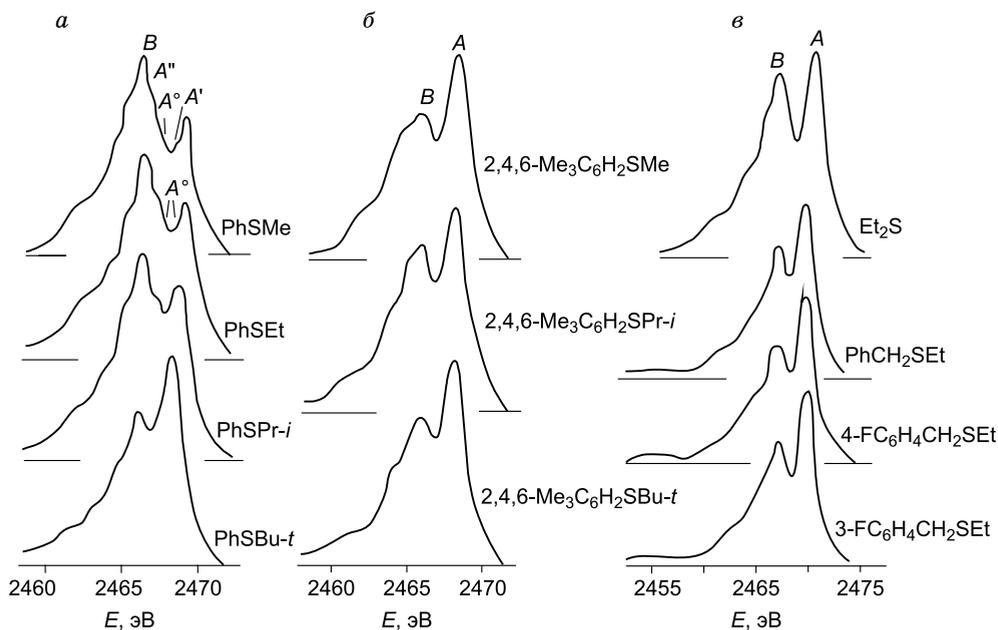


Рис. 29. SK_{β} -Флуоресцентные спектры алкилфенил- (а), алкил-2,4,6-триметилфенил- (б) и бензилэтилсульфидов (в).

($n = 13$), для которых найдены значения ΔSK_α и определены энергии переходов $n_S \rightarrow 1s_S$, позволил вывести следующее корреляционное соотношение [175]:

$$E_A (\text{эВ}) = (2468.38 \pm 0.04) + (0.056 \pm 0.006)\Delta SK_\alpha (\text{эВ} \cdot 100), r = 0.938, s = 0.12.$$

Сравнительно невысокий коэффициент корреляции ($r = 0.938$), по-видимому, обусловлен довольно низкой точностью определения величин E_A (± 0.1 эВ). Значения ΔSK_α для алкиларил- и алкилбензилсульфидов, соответствующие им величины заряда на атоме серы q_S (определенные с помощью установленного в работе [183] функционального соответствия между экспериментальными значениями ΔSK_α и величинами q_S , рассчитанными для ряда модельных объектов методом выравнивания электроотрицательностей), а также найденные с их помощью величины E_A и ΔE_A приведены в табл. 87.

С ростом эффективности n_S - π_R -взаимодействия должна увеличиваться ширина SK_β -спектра S. Однако для более корректного сопоставления параметра S с эффективностью рассматриваемого сопряжения необходимо вычесть из значения S величину, соответствующую σ -взаимодействиям атома серы с окружением.

Параметры Δ_{13} и ΔE_A , полученные из анализа SK_β -спектров алкиларилсульфидов, могут характеризовать p - π -взаимодействие в отдельных конформерах, тогда как ΔS и интенсивность I относятся к эффективной конформации молекул исследуемых сульфидов. Как следует из спектральных данных, в метил-, этил- и изопропилфенилсульфидах преимущественно заселена конформация, в которой имеет место эффективное (n_S - b_1)-взаимодействие. Эффективность p - π -взаимодействия в этой конформации уменьшается в ряду Me > Et > *i*-Pr, что свидетельствует о росте в этом ряду двугранного угла φ . В результате максимумы, расстояние между кото-

Таблица 87

**Рентгеноспектральные параметры
сравнительной эффективности π -сопряжения
и зарядовые характеристики атома серы в алкилорганисульфидсах [175]**

№ п/п	Структурная формула	ΔSK_α , эВ·100, отн. S ₈	q_S , е·100	E_A , ^a эВ, относительно 2468.0 (± 0.1) эВ	ΔE_A , (± 0.1) эВ	Δ_{13} , (± 0.1) эВ	S, эВ	ΔS , эВ	I_B/I_A	I
1	Et ₂ S	-6.1(9) ^b	-9(2) ^b	0.2	0	0	4.4	0	0.88	1.0
2	PhSMe	-2.3(4)	-4(1)	[0.2]	0.7/0 ^b	2.3/0.6 ^b	5.3	0.9	1.43	1.7
3	PhSEt	-5.2(4)	-8(2)	[0.1]	0.7/0 ^b	1.7/0.6	5.1	0.7	1.30	1.5
4	PhSPr ⁱ	-6.8(10)	-10(2)	[0.0]	0.5	1.4	4.9	0.6	1.20	1.4
5	PhSBu ^t	-4.6(14)	-7(3)	[0.1]	-0.1	0.0	4.0	-0.3	0.73	0.8
6	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ SMe	-4.6(7)	-7(2)	[0.1]	0.1	0	5.3	0.9	0.72	0.9
7	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ SPr ⁱ	-5.8(9)	-9(2)	[0.0]	0.1	0	4.7	0.3	0.81	0.9
8	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ SBu ^t	-5.5(11)	-8(3)	[0.1]	-0.1	0	4.2	-0.1	0.72	0.8
9	PhCH ₂ SMe	-5.7(9)	-9(2)	0	0	0				
10	3-FC ₆ H ₄ CH ₂ SMe	-4.0(6)	-6(2)	0	0	0				
11	4-FC ₆ H ₄ CH ₂ SMe	-5.8(11)	-9(3)	0	0	0				

^a Величины E_A вычислены по корреляционному уравнению $E_A = (2468.38 \pm 0.04) + (0.056 \pm 0.006) \times \Delta SK_\alpha$.

^b В круглых скобках приведена среднеквадратичная ошибка в последней значащей цифре, взятая для 95 %-го доверительного интервала по критерию Стьюдента.

^c Данные, относящиеся к менее плоскому конформеру.

рыми меньше 0.5 эВ, не разрешаются. Так как для этой конформации в обоих сульфиде изменение разности энергий $\Delta E_A = 0.0$ эВ, а величина расщепления уровня $n_S \Delta_{13}(R = Me) = \Delta_{13}(R = Et) = 0.6$ эВ, можно сделать вывод, что двугранные углы φ в этих сульфиде примерно равны между собой и близки к 90° . В SK_β -спектрах метил- и этилфенилсульфиде (см. рис. 29, а) присутствуют также два малоинтенсивных максимума A^0 , которые следует отнести к слабозаселенной, существенно менее копланарной конформации. В SK_β -спектре изопропилфенилсульфиде следы менее сопряженной конформации могут не обнаруживаться вследствие существенной ширины парциальных спектральных линий (~ 1.3 эВ). В *трет*-бутилфенилсульфиде все спектральные параметры свидетельствуют о практическом отсутствии (n_S-b_1) -взаимодействия, т. е. все молекулы этого сульфиде находятся в конформации, близкой к ортогональной. Таким образом, наблюдаемая вращательная изомерия алкилфенилсульфиде формально может быть описана одной эффективной конформацией, копланарность которой уменьшается с ростом объема алкильного заместителя в ряду $Me > Et > i-Pr > t-Bu$.

Значения параметров Δ_{13} , ΔE_A , I и общий вид SK_β -спектров алкилметилсульфиде свидетельствуют о практическом отсутствии в них (n_S-b_1) -взаимодействия (см. табл. 87, рис. 29, б) [175]. Это указывает на то, что рассматриваемые сульфиде находятся в конформации, близкой к ортогональной. Ее уплощения, по-видимому, не происходит вследствие стерического эффекта *орто*-метильных групп. Наблюдаемые изменения параметра ΔS следует отнести к различиям в σ -взаимодействии $Alk-SAr$.

Для алкилвинилсульфиде эффективность $n_S-\pi_R$ -взаимодействия и копланарность преимущественно заселенной сопряженной конформации уменьшаются в ряду $Me > Et > i-Pr > t-Bu$. Однако по сравнению с алкилфенилсульфиде (R = Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu) эти изменения происходят в существенно меньшем диапазоне.

Разделение SR и ароматического фрагмента метиленовой группой препятствует $p-\pi$ -сопряжению атома серы с кольцом. Об этом четко свидетельствуют SK_β -флуоресцентные спектры молекул $PhCH_2SEt$, $4-FC_6H_4CH_2SEt$ и $3-FC_6H_4CH_2SEt$ (см. рис. 29, в) [66]. Коротковолновый интенсивный максимум А отвечает переходу с несвязывающего уровня НЭП атома серы на *K*-вакансию, а максимумы В и С соответствуют переходам с уровней σ -связи C-S [66, 184]. Пик А остается неизменным в вышеуказанных соединениях и подобен пику А в Et_2S .

Все рассматриваемые четыре параметра эффективности $p-\pi$ -взаимодействия (см. табл. 87) свидетельствуют об

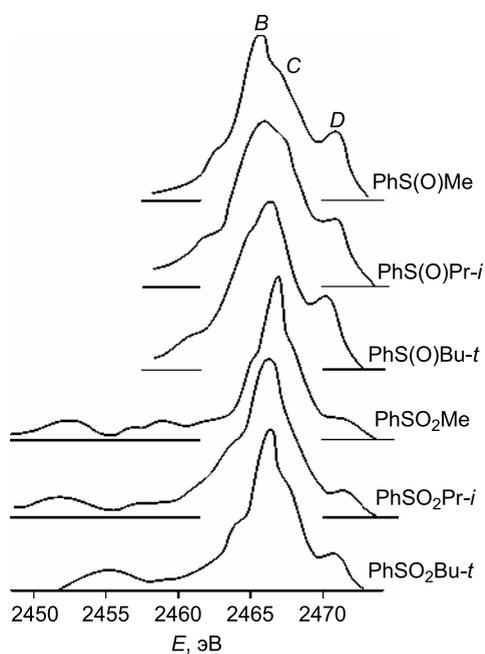


Рис. 30. SK_β -Флуоресцентные спектры алкилфенилсульфоксиде и -сульфоне.

Таблица 88

**Рентгеноспектральные характеристики электронного строения
алкилфенилсульфоксидов и -сульфонов**

№ п/п	Структурная формула	ΔSK_{α} , эВ·100, относительно S_8	q_S , е·100	Положения максимумов в SK_{β} -спектрах ^a , эВ (± 0.1)			S, эВ
				B	C	D	
1	PhS(O)Me	36(1)	40(1)	-2.9	-1	2.3	4.8
2	PhS(O)Pr ⁱ	36(1)	40(1)	-2.3	-1	2.0	5.3
3	PhS(O)Bu ^t	36(1)	40(1)	-2.0		2.0	4.7
4	PhSO ₂ Me	81(1)	69(1)	-1.5		3.0	2.7
5	PhSO ₂ Pr ⁱ	80(1)	68(1)	-2.0		2.9	3.9
6	PhSO ₂ Bu ^t	80(1)	68(1)	-1.8		2.5	3.5

^a Положения максимумов приведены относительно энергии максимума A в SK_{β} -спектре Me_2S (2468.2 эВ).

отсутствии p - π -сопряжения атома серы с фенильным кольцом в алкилбензилсульфидах.

В SK_{β} -спектрах алкилфенилсульфоксидов и -сульфонов (рис. 30, табл. 88) появляется дополнительный (по сравнению с соответствующими сульфидами) коротковолновый максимум D, который относят к переходам с уровней, образованных в результате p - π -взаимодействия $3p$ -атомных орбиталей серы с $2p$ -атомными орбиталями кислорода. В связи с этим степень p - π -сопряжения S с фенильным кольцом в сульфоксидах и сульфонах снижается по сравнению с соответствующими сульфидами. Существенный положительный заряд на атомах S, фиксируемый в сульфоксидах и сульфонах, свидетельствует о значительном переносе электронной плотности с атома S на атом O. Электронная плотность на атоме S в *tert*-бутилсульфоксиде и -сульфоне (см. табл. 88, № 3 и 6) увеличена по сравнению с их аналогами, что может объясняться донорным эффектом радикала *t*-Bu по отношению к положительно заряженному атому S [66].

Путем исследования *SL*-флуоресцентных спектров, включающих $3d \rightarrow 2p$ и $3s \rightarrow 2p$ -переходы, можно надежно фиксировать электронную плотность на вакантных $3d$ -орбиталях атома S. Систематическое рентгеноспектральное изучение обширных рядов серосодержащих соединений, включающих в себя практически все известные для атома S типы химических взаимодействий, показало, что $3d(S)$ -заселенность линейно зависит от SK_{α} -сдвига и может появляться только при наличии на атоме S некоторого критического положительного заряда: $\Delta SK_{\alpha} \geq +0.10$ эВ (относительно S_8) [184]. В алкилфенилсульфидах заряд на сере существенно меньше этого значения, что свидетельствует об отсутствии заметной заселенности их $3d$ -орбиталей (см. табл. 87, № 2–5). *SL*-флуоресцентные спектры алкилфенилсульфидов ($R = Me, Et, i-Pr, t-Bu$) идентичны *SL*-спектрам Ph_2S и Me_2S [184]. В алкилфенилсульфоксидах, и в еще большей степени в алкилфенилсульфонах, заряд на атоме S достаточен для появления заселенности $3d$ -орбиталей, что подтверждают и *SL*-флуоресцентные спектры этих молекул (см. табл. 88).

Таким образом, применение рентгеновской флуоресценции позволило получить новую и хорошо согласующуюся с полученными другими методами информацию об эффектах сопряжения атома S в различных валентных состояниях, а также групп SO и SO₂ с бензольным кольцом.

Список литературы

- [1] **Bordwell F.G., Andersen H.M.** Conjugation of methylsulfonyl and nitro groups with the mercapto group in thiophenols // *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 6019–6022.
- [2] **Cranqpton M.R.** A comparison of substituent effects on the proton carbon basicities of thiophenoxide ions // *J. Chem. Soc.* **1971**, 8, 2112–2116.
- [3] **De Maria P., Fini A., Hall F.M.** Thermodynamic acid dissociation constants of aromatic thiols // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* **1973**, 1969–1971.
- [4] **Алиев И.А.** *Химия и физико-химия аренйтиолов, их производных и аналогов*: Дис. ... д-ра хим. наук. Иркутск, **1990**.
- [5] **Kobayashi T., Hirota M.** Through-space H-¹⁹F spin-spin coupling and intramolecular hydrogen bonding in o-fluorophenol and -benzenethiol // *Chem. Lett.* **1972**, 975–979.
- [6] **Kobayashi T., Yamashita A., Furuya Y. et al.** Intramolecular hydrogen bonding of ortho-substituted benzenethiols // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, 45, 1494–1498.
- [7] **Трофимов Б.А., Калабин Г.А., Вылегжанин О.Н.** Электрофильное присоединение к органоксидиэтиленам. X. Корреляционные соотношения между параметрами строения и спектров ПМР органоксидиэтиленов // *Реакц. способн. орг. соед.* **1971**, 8, 981–996.
- [8] **Трофимов Б.А., Шергина Н.И., Коростова С.Е. и др.** Относительная основность и строение простых эфиров. Корреляционный анализ // *Реакц. способн. орг. соед.* **1971**, 8, 1047–1062.
- [9] **Trofimov B.A., Shergina N.I., Kositsyna E.I. et al.** On the p-π- and π-d bonding contribution to the basicity of α,β-unsaturated sulphides // *Org. Reactivity.* **1973**, 10, 757–768.
- [10] **Трофимов Б.А., Калабин Г.А., Бжезовский В.М. и др.** Спектры ЯМР ¹³C и эффекты сопряжения в алкокси- и алкилтиоэтенах. II. Корреляции химических сдвигов ¹³C с константами заместителей // *Реакц. способн. орг. соед.* **1974**, 11, 365–379.
- [11] **Ягупольский Л.М., Ильченко А.Я., Кондратенко Н.В.** Электронная природа фторсодержащих заместителей // *Усп. хим.* **1974**, 43, 64–94.
- [12] **Литвиненко Л.М., Попова Р.С., Попов А.Ф.** Реакционная способность и электронная проводимость в ряду двуядерных мостиковых систем // *Усп. хим.* **1975**, 44, 1593–1619.
- [13] **Бжезовский В.М., Калабин Г.А., Алиев И.А. и др.** Изучение эффектов сопряжения методом спектроскопии ЯМР. Сообщение 3. Спектры ЯМР ¹³C алкилфениловых сульфидов и эфиров // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1976**, 1999–2004.
- [14] **Stothers J.B.** *Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy*. N.Y.; London: Academic Press, **1972**, 559 p.
- [15] **Buchanan G.W., Monthauo G., Finocchiaro P.** Carbon-13 nuclear magnetic resonance studies of ortho-substituted anisoles and diphenyl ethers // *Can. J. Chem.* **1974**, 52, 767–774.
- [16] **Degani J., Mangini A., Trombetti A. et al.** Electronic effects of sulphur in the first few excited states of aromatic sulphides // *Spectrosc. Acta.* **1967**, 23A, 1351–1372.
- [17] **Karplus M., Pople J.A.** Theory of carbon NMR chemical shifts in conjugated molecules // *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2803–2807.
- [18] **Pueno T., Kajimoto O., Izawa K. et al.** Transmission of substituent effects through oxygen and sulfur atoms. I. ¹H chemical shifts of ring-substituted phenyl vinyl ethers and sulfides // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, 46, 1418–1421.
- [19] **Kajimoto O., Kobayashi M., Fueno T.** Transmission of substituent effects through oxygen and sulfur atoms. II. ¹³C chemical shifts of ring-substituted phenyl vinyl ethers and sulfides // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, 46, 1422–1425.
- [20] **Калабин Г.А., Трофимов Б.А., Бжезовский В.М.** Спектры ЯМР ¹³C и эффекты сопряжения в алкокси- и алкилтиоэтиленах. I. Химические сдвиги ¹³C // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1975**, 576–581.
- [21] **Бжезовский В.М., Калабин Г.А., Алиев И.А. и др.** Изучение эффектов сопряжения методом спектроскопии ЯМР. Сообщение 11. Эффекты алкильных групп в замещенных алкилтиобензолах // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1981**, 1525–1531.

[22] **Алиев И.А.** *К вопросу об электронных взаимодействиях в алкиларилсульфидах* // Науч. конф. молодых исследователей: Тез. докл. Баку, **1973**, с. 34–35.

[23] **Пальм В.А.** *Основы количественной теории органических реакций*. Л.: Химия, **1977**, 360 с.

[24] **Коппель И.А.** Приближенная взаимосвязь между стерическими постоянными E_S и индукционными постоянными σ^* и числом α -водородных атомов для алкильных радикалов // *Реакц. способн. орг. соед.* **1965**, 2, 26–30.

[25] **Лоули Д., Максвелл А.** *Факторный анализ как статистический метод*. М.: Мир, **1967**, 144 с.

[26] **Aroney M.J., Le Fevre R.J.W., Pierens R.K.** Molecular polarisability. The dipole moments, molar Kerr constants, and conformations as solutes of thioanisole and some *para*-substituted thioanisoles // *J. Chem. Soc. B: Phys. Org.* **1971**, 1132–1135.

[27] **Dewar P.S., Ernstbrunner E., Gilmore J.R. et al.** Conformational analysis of alkyl aryl ethers and alkyl aryl sulphides by photoelectron spectroscopy // *Tetrahedron*. **1974**, 30, 2455–2459.

[28] **Бжезовский В.М., Калабин Г.А., Чмутова Г.А.** Изучение эффектов сопряжения методом спектроскопии ЯМР. Сообщение 6. Спектры ЯМР¹³C алкилселенобензолов // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1977**, 586–588.

[29] **Чмутова Г.А.** Электронная и пространственная структура некоторых ароматических производных элементов VI группы // *Строение и реакционная способность органических соединений*. М.: Наука, **1978**, с. 227–258.

[30] **Libit L., Hoffman R.** Towards a detailed orbital theory of substituent effects: Charge transfer, polarization and the methyl group // *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1370–1383.

[31] **Бжезовский В.М., Валеев Р.Б., Калабин Г.А. и др.** Изучение эффектов сопряжения методом спектроскопии ЯМР. Сообщение 26. Спектры ЯМР ¹³C, ¹⁷O и ³³S *p*-хлорфенилалкиловых сульфидов и сульфонов // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1987**, 1964–1969.

[32] **Доленко Г.Н., Бжезовский В.М., Алиев И.А.** Изучение эффектов сопряжения. Сообщение 27. Анализ спектров ЯМР ¹³C и рентгеновских флуоресцентных SK-спектров 1-алкилтио-2,4,6-триметилбензолов // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1988**, 1032–1036.

[33] **Schweig A., Thon N.** Measurement of relative conformational stabilities by variable temperature photoelectron spectroscopy. A study of rotational isomerism in thioanisole // *Chem. Phys. Lett.* **1976**, 38, 482–485.

[34] **Кривдин Л.Б., Калабин Г.А., Трофимов Б.А.** Изучение эффектов сопряжения методом спектроскопии ЯМР. Сообщение 17. Оценка стерического ингибирования сопряжения в фенилалкиловых сульфидах на основе анализа их спектров ПМР // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1982**, 565–570.

[35] **Кривдин Л.Б., Донских В.И., Калабин Г.А. и др.** Изучение эффектов сопряжения методом спектроскопии ЯМР. Сообщение 21. Факторный анализ параметров ЯМР алкилфениловых эфиров и сульфидов // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1983**, 1053–1059.

[36] **Aroney M.J., Le Fevre R.J.W., Pierens R.K.** Molecular polarisability. The dipole moments and molar Kerr constants of some *para*-substituted anisoles // *J. Chem. Soc. B: Phys. Org.* **1969**, 666–669.

[37] **Aroney M.J., Le Fevre R.J.W., Pierens R.K. et al.** Molecular polarisability. The dipole moments, molar Kerr constants, and conformations as solutes of thioanisole and some *para*-substituted thioanisoles // *J. Chem. Soc. B: Phys. Org.* **1971**, 1132–1135.

[38] **Калабин Г.А., Бжезовский В.М., Кушнарв Д.Ф. и др.** Изучение эффектов сопряжения методом спектроскопии ЯМР. Сообщение 8. Спектры ЯМР ¹³C *p*-замещенных анизолов, тиоанизолов и селеноанизолов // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1980**, 1002–1006.

[39] **Кривдин Л.Б., Калабин Г.А.** Константы спин-спинового взаимодействия ¹³C–¹³C и конформационное равновесие алкилфениловых сульфидов // *ЖОрХ.* **1985**, 21, 521–526.

- [40] **Калабин Г.А., Кривдин Л.Б., Трофимов Б.А.** Изучение эффектов сопряжения методом спектроскопии ЯМР. Сообщение 15. Константы спин-спинового взаимодействия ^{13}C – ^{13}C в фенилалкиловых эфирах // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1982**, 113–119.
- [41] **Wray V.** Carbon-carbon coupling constants: A compilation of data and a practical guide // *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1979**, 13, 177–256.
- [42] **Wray V., Hansen P.E.** Carbon-carbon coupling constants: Data // *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1981**, 11, 99–180.
- [43] **Marriott S., Reynolds W.F., Taft R.W. et al.** Substituent electronegativity parameters // *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 959–965.
- [44] **Кривдин Л.Б., Щербаков В.В., Алиев И.А. и др.** Константы спин-спинового взаимодействия ^{13}C – ^{13}C в структурных исследованиях. III. Аддитивность эффектов замещения на величины прямых углерод-углеродных констант в бензольном кольце ароматических эфиров и сульфидов // *ЖОрХ.* **1987**, 23, 569–576.
- [45] **Wray V., Ernst L., Lund T.** Carbon-carbon spin-spin coupling constants in monosubstituted benzenes // *J. Magn. Reson.* **1980**, 40, 55–68.
- [46] **Castellano S., Kostelnik R.** NMR spectral parameters of *ortho*-disubstituted benzenes. Investigation of the additivity of substituent effects on the proton-proton coupling constants // *Tetrahedron Lett.* **1967**, 8, 5211–5216.
- [47] **Read J.M., Crecey R.W., Butler R.S. et al.** Additive proton-proton coupling effects in disubstituted benzenes // *Tetrahedron Lett.* **1968**, 9, 1215–1219.
- [48] **Hayamizu K., Yamamoto O.** The analysis of the proton magnetic resonance spectra of monosubstituted benzenes. Part 1. Additivity rule for the ring proton coupling constants // *J. Mol. Spectrosc.* **1968**, 25, 422–235.
- [49] **Loemker J.E., Read J.M., Goldstein J.H.** Nuclear magnetic resonance analyses and parameters for some monohalosubstituted fluorobenzenes // *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 991–997.
- [50] **Tarpley A.R., Goldstein J.H.** High-resolution carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra and substituent effects for monohalobenzenes // *J. Phys. Chem.* **1972**, 76, 515–525.
- [51] **Бжезовский В.М., Пестунович В.А., Калабин Г.А. и др.** Изучение эффектов сопряжения методом спектроскопии ЯМР. IV. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{19}F алкилтио-парафторбензолов // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1976**, 2004–2007.
- [52] **Кулиев А.М., Алиев И.А., Зейналов Ф.К. и др.** Изучение эффектов сопряжения в органиларилсульфидах методами ЯМР ^{13}C и ^{19}F и ЯКР ^{35}Cl // *Закавказская конф. по применению радиоспектроскопии в химии, физике и биологии: Тез. докл.* Ереван, **1979**, с. 76.
- [53] **Taft R.W., Price E., Fox I.R. et al.** Fluorine nuclear magnetic resonance shielding in meta-substituted fluorobenzenes. The Effect of solvent on the inductive order // *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 709–724.
- [54] **Эмсли Д., Финей Д., Сатклиф Л.** *Спектроскопия ЯМР высокого разрешения.* М.: Мир, **1969**, 468 с.
- [55] **Ramsley N.F.** Electron coupled interactions between nuclear spins in molecules // *Phys. Rev.* **1953**, 91, 303–307.
- [56] **Pople J.A.** Nuclear spin coupling by electron orbital polarization // *Mol. Phys.* **1958**, 216–222.
- [57] **Weigert F.J., Roberts J.D.** Nuclear magnetic resonance spectroscopy, long-range spin-spin couplings involving carbon-13 // *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 4940–4941.
- [58] **Жданов Ю.А., Минкин В.И.** *Корреляционный анализ в органической химии.* Ростов-н/Д: Ростов. гос. ун-т, **1966**, 470 с.
- [59] **Велстер Б.М.** Влияние стерических факторов на мезомерию // *Успехи стереохимии.* М.: Госхимиздат, **1961**, с. 547–610.
- [60] **Алиев И.А.** Изучение эффектов сопряжения методом спектроскопии ЯМР ^{19}F органил-4-фторфенил сульфидов // *Вестн. Бакин. ун-та. Сер. Естеств. наук.* **2009**, 20–27.

- [61] **Алиев И.А.** О сопряжении связей в органил-4-фторфенилсульфидах // *Междунар. науч. конф., посвященная 90-летию Бакинского государственного университета. Естественные науки*. Баку, **2009**, с. 284–285.
- [62] **Hansch C., Leo A., Unger S.H. et al.** Aromatic substituent constants for structure-activity correlations // *J. Med. Chem.* **1973**, *16*, 1207–1216.
- [63] **Верещагин А.Н., Баутина И.В., Чмутова Г.А. и др.** Константы Керра и конформации некоторых арилметилсульфонов // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1976**, 2693–2696.
- [64] **Aroney M.J., Le Fevre R.J.W., Pierens R.K. et al.** Dipole moments, Kerr constants and solute conformations of the aryl methyl sulfones $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_3$ ($X = \text{H, Cl, Br or NO}_2$) // *Austr. J. Chem.* **1987**, *40*, 619–623.
- [65] **Бутенко Г.Г., Стоянович Ф.М., Гольдфарб Я.Л. и др.** Пространственное строение некоторых трет-бутиларилаульфонов // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1981**, 2057–2060.
- [66] **Бжезовский В.М., Доленко Г.Н., Калабин Г.А. и др.** Изучение эффектов сопряжения. Сообщение 12. Электронное строение алкилфениловых сульфидов, сульфоксидов, сульфонов // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1981**, 1784–1789.
- [67] **Mohraz M., Jian-qi W., Heilbronner E. et al.** Some comments on the conformations of methyl phenyl sulfides, sulfoxides and sulfones // *Helv. Chim. Acta.* **1981**, *64*, 97–112.
- [68] **Harris D.L., Evans S.A.** Sulfur-33 nuclear magnetic resonance spectroscopy of simple sulfones. Alkyl-substituent-induced chemical shift (SCS) effects // *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3355–3358.
- [69] **Annunziata R., Barbarella G.** ^{33}S chemical shifts and line widths of selected sulphones, sulfoximides, sulphimides, sulphides and sulphonium ions // *Org. Magn. Reson.* **1984**, *22*, 250–254.
- [70] **Бжезовский В.М., Валеев Р.Б., Калабин Г.А. и др.** Спектры ЯМР ^{13}C , ^{17}O и ^{33}S алкилфениловых сульфонов $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Alk}$ // *ЖОрХ.* **1987**, *23*, 147–150.
- [71] **Béraldin M.-T., Vauthier E., Fliszár S.** Charge distributions and chemical effects. XXVI. Relationships between nuclear magnetic resonance shifts and atomic charges for 170 nuclei in ethers and carbonyl compounds // *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 106–110.
- [72] **McFarlane W., Wood R.J.** Nuclear magnetic double-resonance studies of organoselenium compounds // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1397–1402.
- [73] **McFarlane H.C.E., McFarlane W.** Studies of tellurium shielding by heteronuclear magnetic double resonance in a representative series of compounds // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2416–2418.
- [74] **Бжезовский В.М., Валеев Р.Б., Калабин Г.А. и др.** Изучение эффектов сопряжения. Сообщение 25. Спектры ЯМР ^{13}C , ^{17}O ^{33}S метилариловых сульфонов // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1987**, 1014–1018.
- [75] **Dhami K.S., Stothers J.B.** ^{13}C NMR studies. VIII. ^{13}C spectra of some substituted anisoles // *Can. J. Chem.* **1966**, *44*, 2855–2866.
- [76] **Katon M., Sugawara T., Kawada Y. et al.** ^{17}O nuclear magnetic resonance studies V. ^{17}O shielding of some substituted anisols // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *52*, 3475–3476.
- [77] **Kalabin G.A., Kushnarev D.F., Bzesovski B.M. et al.** ^1H , ^{13}C and ^{77}Se NMR spectra of substituted selenoanisoles // *Org. Magn. Reson.* **1979**, *12*, 598–604.
- [78] **Buchanan G.W., Reyes-Zamora G., Clarke D.E.** A carbon-13 nuclear magnetic resonance investigation of some substituted methyl phenyl sulfides, sulfoxides, and sulfones // *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 3895–3904.
- [79] **Retcofsky H.L., Friedel R.A.** Sulfur-33 magnetic resonance spectra of selected compounds // *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6579–6584.
- [80] **Renolds W.P., McClelland R.A.** ^{13}C chemical shifts for 4-substituted phenyl vinyl ethers, sulfides, and selenides: Evidence concerning the relative abilities of O, S and Se to transmit electronic effects // *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 536–540.
- [81] **Bromilow J., Brownlee R.T.C., Craik D.J. et al.** Nonadditive carbon-13 nuclear magnetic resonance substituent shifts in 1,4-disubstituted benzenes. Nonlinear resonance and shift-charge ratio effects // *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2429–2438.

[82] **Faure R., Vincent E.J., Ruiz J.M. et al.** Sulphur-33 nuclear magnetic resonance studies of sulphur compounds with sharp resonance lines. ^{33}S NMR spectra of some sulphones and sulphonic acids // *Org. Magn. Reson.* **1981**, 15, 401–403.

[83] **Stothers J.B.** *Carbon-13 NMR spectroscopy*. New York; London: Acad. Press, **1972**, 562 p.

[84] **Доленко Г.Н.** *Рентгеноспектральное изучение роли вакантных 3d-орбиталей серы и хлора в химической связи*: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Новосибирск, **1974**, 143 с.

[85] **Kintzinger J.P.** Oxygen NMR characteristic parameters and applications // *NMR Basic principles and Progress*. (Eds. P. Diehl, E. Fluck, H. Gunther, R. Kosfeld and J. Seelig). Springer, **1981**, p. 1–64.

[86] **Панов А.М., Ратовский Г.В., Калабин Г.А.** Изучение конформационного состава и внутримолекулярных взаимодействий в алкилфениловых эфирах // *ЖОрХ.* **1983**, 53, 1669–1670.

[87] **Friege H., Klessinger M.** Elektronen-struktur von alkyl-aryl- und alkyl-vinyl-ethern // *Chem. Ber.* **1979**, 112, 1614–1625.

[88] **Ратовский Г.В., Панов А.М., Глухих В.И. и др.** Анализ конформационного равновесия и внутримолекулярных взаимодействий в алкилфенилсульфидах и диалкилфенилфосфинах методами УФ и ЯМР ^{13}C спектроскопии // *ЖОрХ.* **1981**, 51, 1504–1511.

[89] **Панов А.М., Ратовский Г.В., Чувашев Д.Д. и др.** Изучение конформационного состава алкиларилсульфидов методом УФ-спектроскопии // *ЖОрХ.* **1983**, 53, 517–524.

[90] **Трофимов Б.А., Кривдин Л.Б., Щербаков В.В. и др.** Эффекты сопряжения и конформационное строение ароматических селенидов // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1989**, 64–69.

[91] **Пироженко В.В., Бжезовский В.М., Алиев И.А.** Электронные эффекты заместителей в тиюксусной и тиобензойной кислоты // *XV Украинская республиканская конф. по орг. хим.: Тез. докл. Ужгород*, **1986**, с. 63.

[92] **Бжезовский В.М., Щербаков В.В., Алиев И.А. и др.** Спектры ЯМР ^{13}C и рентгеновской флуоресценции ряда бензиловых сульфидов // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1985**, 1400–1402.

[93] **Hehre W., Taft R.W., Torsem R.D.** AD initio calculations of charge distributions in monosubstituted benzenes and it *meta*- and *para*-substituted fluorobenzenes // *Progress in Physical Organic Chemistry* (Ed. V. Gold). Acad. Press, **1976**, 12, 159.

[94] **Mangini A.A.** The conjugative ability of divalent sulfur groupings // *Atti Accad. Naz. Lincei. Mem. Cl Sci. Fis. Mat. Natur.* **1977**, 14, 31–117.

[95] **Алиев И.А.** О сопряжении связей в тиозфирах $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SR}$ // *IX студенческая конф., посвященная памяти В.И. Ленина: Тез. докл.* Новосибирск, **1973**, с. 9.

[96] **Шахгельдиев М.А., Алиев И.А., Агаева Э.А.** Электронные эффекты в ароматических соединениях элементов VI группы. Спектры УФ-поглощения и строение алкиларилсульфидов // *Докл. АН Аз. ССР.* **1986**, 42, 37–41.

[97] **Foley M.J.Y., Smith N.H.P.** The ultraviolet absorption spectra of some arylthio-compounds, and of their acetyl derivatives // *J. Chem. Soc.* **1963**, 1899–1902.

[98] **Burawoy A.** Theory of electronic spectra of organic molecules // *Tetrahedron.* **1958**, 2, 122–139.

[99] **Катаева Л.М., Катаев Е.Г., ЧмUTOва Г.А. и др.** Об участии атомов серы и селена в сопряжении химических связей по данным инфракрасных и ультрафиолетовых спектров поглощения // *XV Всесоюз. совещание по спектроскопии: Тез. докл.* Минск, **1963**, 1, с. 318–329.

[100] **Кулиев А.М., Шахгельдиев М.А., Алиев И.А. и др.** Электронные эффекты в ароматических соединениях элементов VI группы. Относительная основность алкилфенилсульфидов // *Докл. АН АзССР.* **1982**, 38, 43–46.

[101] **Balish V., Kanagasabapathy V.M.** Evidence from UV spectra for *d*-orbital utilization by sulfur // *Indian J. Chem.* **1978**, A16, 388–390.

[102] **Jones I.W., Tebby J.C.** Ultraviolet absorption spectra of alkyl benzyl sulphides. Conformational analysis of alkyl aryl sulphides // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* **1979**, 217–218.

[103] **Kasha M., Rawls H.R.** Correlation of orbital classification of molecular electronic transitions with transition mechanism: the aromatic amines // *Photochem. Photobiol.* **1968**, 71, 561–569.

[104] **Jones I.W., Tebby J.C.** Ultraviolet absorption spectra of arenethiols and alkyl aryl sulphides // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* **1973**, 1125–1129.

[105] **Katritzky A.R., Pinzelli R.F., Topsom R.D.** Infrared intensities as a quantitative measure of intramolecular interactions – XVII // *Tetrahedron.* **1972**, 28, 3441–3447.

[106] **Baliah V., Kanagasabapathy V.M.** Involvement of sulfur in *d*-orbital resonance // *Indian J. Chem.* **1978**, A16, 72–73.

[107] **Jones I.W., Tebby J.C.** Steric effects on the ultraviolet spectra of monoarylphosphines // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* **1979**, 501–503.

[108] **Ратовский Г.В., Панов А.М., Якутина О.А. и др.** Об отнесении интенсивной длинноволновой полосы в спектрах УФ поглощения ароматических фосфинов // *ЖОРХ.* **1978**, 48, 1520–1528.

[109] **Чмутова Г.А.** *Исследование пространственной и электронной структуры арилалифатических соединений элементов VI A группы*: Дис. ... д-ра хим. наук. Казань, **1979**, 475 с.

[110] **McRae E.G., Goodman L.** Intramolecular twisting effects in substituted benzenes // *J. Mol. Spectrosc.* **1958**, 2, 464–493.

[111] **Srtrametz C.C., Schmidtke H.H.** UV spectral changes from rotational and inversion processes at the nitrogen center in aniline molecules // *Theor. Chim. Acta.* **1976**, 42, 13–22.

[112] **Topics in 13-carbon NMR Spectroscopy** (Ed. G.C. Levy). New York: Wiley-Int., **1974**, 292 p.

[113] **Глухих В.И., Воронков М.Г.** ЯМР ^{13}C монозамещенных бензола и определение значений констант σ_I и σ_R заместителей // *ДАН СССР. Сер. хим.* **1979**, 248, 142–146.

[114] **Алиев И.А., Мамедова А.Н., Гасанов Б.Р.** Структура и электронные спектры поглощения некоторых *p*-фторфенилалкилсульфоксидов и -сульфонов // *XVII Всесоюз. конф. "Синтез и реакционная способность орг. соед. серы"*: Тез. докл. Тбилиси, **1989**, с. 195.

[115] **Свердлова О.В.** *Электронные спектры в органической химии*. Л.: Химия, **1985**, 248 с.

[116] **Герцберг Г.** *Электронные спектры и строение многоатомных молекул*. М.: Мир, **1969**, 772 с.

[117] **Зуйка И.В., Банковский Ю.А.** Водородная связь в серосодержащих соединениях // *Усп. хим.* **1973**, 42, 39–64.

[118] **Егорочкин А.Н., Скобелева С.Е.** ИК-спектроскопия водородной связи как метод изучения внутримолекулярных взаимодействий // *Усп. хим.* **1979**, 48, 2216–2239.

[119] **Трофимов Б.А., Шергина Н.И., Косицына Э.И. и др.** О вкладах *p*- π - и π -*d*-связывания в основность α,β -ненасыщенных сульфидов // *Реакц. способн. орг. соед.* **1973**, 10, 757–768.

[120] **Алиев И.А.** К вопросу об основности алкиларилсульфидов // *X научная студенческая конф. (химия, биология)*: Тез. докл. Новосибирск, **1972**, с. 8–9.

[121] **Кулиев А.М., Алиев И.А., Шахгельдиев М.А. и др.** Реакционная способность и строение алкиларилсульфидов // *X науч. сессия, посвященная итогам научно-исследовательских работ республики по координируемым АН АзССР проблемам естественных и общественных наук*: Тез. докл. Баку: Элм, **1973**, с. 15–16.

[122] **Кулиев А.М., Алиев И.А., Шахгельдиев М.А. и др.** О реакционной способности и структурных особенностях алкиларилсульфидов // *XIII науч. сессия по химии и технологии орг. соед. серы и сернистых нефтей*: Тез. докл. Рига: Зинатне, **1974**, с. 278–280.

- [123] Лучкий А.Е. Сдвиг частот $\Delta\nu(\text{X}-\text{H})$ как мера прочности комплексов с водородной связью // *ЖСХ*. 1972, 13, 534–536.
- [124] Одинокоев С.Е., Иогансен А.В., Дзизенко А.К. Исследование полос ν_{OH} в ИК-спектрах ряда Н-комплексов карбоновых кислот с основаниями // *Журн. прикл. спектр.* 1971, 14, 418–424.
- [125] Кулиев А.М., Ализаде З.А., Мирмовсумова А.М. и др. Об основности некоторых сераорганических соединений // *Докл. Акад. наук АзССР*. 1970, 26, 45–48.
- [126] Погорелый В.К. Слабые водородные связи // *Усп. хим.* 1977, 46, 602–638.
- [127] Агаева Э.А., Шахгельдиев М.А., Искендерова Т.Ю. Об основности ароматических эфиров и передача электронных эффектов через атом кислорода // *Аз. хим. журн.* 1972, 69–73.
- [128] Арнет Э.М. Количественное сравнение слабых органических оснований // В: *Современные проблемы физической органической химии*. М.: Мир, 1967, с. 195–341.
- [129] Эпштейн Л.М., Ашкинадзе Л.Д., Горелик С.О. и др. Особенности взаимодействия фосфора с ароматическим ядром и их обсуждение в связи с проблемой сопряжения // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1974, 65–72.
- [130] Оаз С. *Химия органических соединений серы*. М.: Химия, 1975, 512 с.
- [131] Эпштейн Л.М. Водородные связи и реакционная способность органических соединений в реакции переноса протона и нуклеофильного замещения // *Усп. хим.* 1979, 48, 1600–1624.
- [132] Шахгельдиев М.А., Алиев И.А., Агаева Э.А. Электронные эффекты в ароматических соединениях VI группы. Электронодонорные свойства алкиларилсульфидов // *Докл. АН АзССР*. 1985, 41, 43–46.
- [133] Терентьев В.А. *Термодинамика водородной связи*. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1973, 253 с.
- [134] Трофимов Б.А. *Гетероатомные производные ацетилена. Новые полифункциональные мономеры, реагенты, полупродукты*. М.: Наука, 1981, 319 с.
- [135] Osawa E., Kato T., Yoshida Z. Infrared frequency shifts of phenol due to hydrogen bonding with substituted aromatics // *J. Org. Chem.* 1967, 32, 2803–2806.
- [136] Егорочкин А.Н., Хоршев С.Я. Спектрофотометрическое изучение π -акцепторных эффектов в соединениях элементов подгруппы кремния // *Усп. хим.* 1980, 49, 1687–1710.
- [137] Погорелый В.К., Кухтенко И.И. Изучение ассоциации тиофенола с различными электронодонорами методом ЯМР // *ТЭХ*. 1972, 8, 684–688.
- [138] Бочвар Д.А., Гамбарян Н.П., Эпштейн Л.М. О концепции вакантных α -орбиталей и о причинах различий в свойствах соединений азота и фосфора // *Усп. хим.* 1976, 45, 1316–1333.
- [139] Бжезовский В.М. *Изучение ненасыщенных соединений элементов VIA группы методом спектроскопии ЯМР ^{13}C* : Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск, 1977, 150 с.
- [140] Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. *Донорно-акцепторная связь*. М.: Химия, 1973, 397 с.
- [141] Смоленцев А.В., Гольдштейн И.П., Гурьянова Е.Н. и др. Полосы переноса заряда и прочность комплексов органических селенидов с иодом // *Докл. АН СССР*. 1974, 219, 1416–1418.
- [142] Шахгельдиев М.А., Алиев И.А., Агаева Э.А. Электронные эффекты в ароматических соединениях элементов VI группы. Электронодонорные свойства селеноэфиров // *Докл. АН АзССР*. 1984, 40, 47–50.
- [143] Швец А.А., Гончарова Л.В., Осипов О.А. ИК-спектры гидроксильного поглощения и особенности электронных эффектов в комплексах триэтилфенилселенидов с фенолом // *ЖОрХ*. 1981, 51, 642–644.
- [144] Лучкий А.Е., Батракова Л.П., Федотова Л.А. Протоноакцепторная способность атомов 6 и 7 групп периодической системы // *ЖОрХ*. 1972, 42, 1820–1827.

[145] **Barakat T.M., Nelson J., Nelson S.M. et al.** Spectra and hydrogen-bonding of characteristics of thiocyanic acid. Part 4. Association with weak proton acceptors // *Trans. Faraday Soc.* **1969**, 65, 41–51.

[146] **Ингольд К.** *Теоретические основы органической химии*. М.: Мир, **1973**, 1055 с.

[147] **Кулиев А.М., Шахгельдиев М.А., Алиев И.А. и др.** Электронные эффекты в ароматических соединениях элементов VI группы. I. Влияние заместителей на валентные колебания карбонильной группы в эфирах тиоуксусной S-кислоты // *ЖОрХ*. **1978**, 14, 2429–2432.

[148] **Алиев И.А.** О строении тиацетатов и передаче электронных эффектов через атом серы // *Науч. конф. аспирантов АН АзССР*. Баку, **1973**, с. 52.

[149] **Алиев И.А., Султанов Ю.М.** Синтез и исследование электронных передач в различных S-тиоацилах через атом серы // *Науч. сессия, посвященная итогам научно-исследовательских работ по химическим наукам за 1977 г.: Тез. докл.* Баку, **1978**, с. 23–24.

[150] **Брант Д., Элингтон Г.** *Применение спектроскопии в органической химии*. М.: Мир, **1967**, 279 с.

[151] **Halford J.O.** Stretching force constant of the carbonyl bond in unconjugated ketones // *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 830–833.

[152] **Цветков Е.Н., Кабачник М.И.** Сопряжение в ряду соединений трехвалентного фосфора // *Усп. хим.* **1971**, 40, 177–224.

[153] **Hauptschein M., Stokes C.S., Nodiff E.A.** Thiolesters of perfluorocarboxylic acids // *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 4005–4010.

[154] **Baker R.B., Reid E.E.** The Claisen ester condensation with ethyl thioacetate // *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51, 1567–1570.

[155] **Mancini V., Piovesana O., Santini S.** Homoconjugation in aryl benzyl sulfides // *Z. Naturforsch.* **1974**, 29b, 815–816.

[156] **Trofimov B.A., Shergina N.I., Kositsyna E.I. et al.** p - π and π - d bonding contributions to the basicity of α,β -unsaturated sulfides // *Int. J. Sulfur Chem.* **1972**, A2, 188.

[157] **Baliah V., Ganapathy K.** Electric dipole moments of some aryl acetates and thioacetates. Evidence for the expansion of the valence shell of sulphur // *Trans. Faraday Soc.* **1963**, 59, 1784–1788.

[158] **Боровиков Ю.Я., Топчий В.А.** Исследование прямого полярного сопряжения в тианизоллах и анизоллах методом дипольных моментов // *ТЭХ*. **1975**, 11, 108–112.

[159] **Бабушкина Т.А., Молик В.Н., Калинин М.И. и др.** Анизотропия проводящих свойств системы $-C_6H_4S$ // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1974**, 1918.

[160] **Фешин В.П., Воронков М.Г., Алиев И.А. и др.** Спектры ЯКР ^{35}Cl алкил(p -хлорфенил)сульфидов и p -хлорфениловых эфиров тиолкарбоновых кислот // *ЖОрХ*. **1976**, 12, 1040–1045.

[161] **Воронков М.Г., Ковалев И.Ф., Шевченко И.В. и др.** Спектроскопические свойства связи Si–H в трех замещенных силанах $R^1R^2R^3SiH$ // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1973**, 2479–2486.

[162] **Воронков М.Г., Фешин В.П.** Передача электронных эффектов по насыщенной углеводородной цепи // *ТЭХ*. **1971**, 7, 444–453.

[163] **Китайгородский А.И.** *Молекулярные кристаллы*. М.: Наука, **1971**, 424 с.

[164] **Peterson P.E., Kelley R.E., Belloli R. et al.** Solvents of low nucleophilicity. VII. Solvolysis of unbranched secondary alkyl tosylates in acetic, formic, and trifluoroacetic acids // *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 5169–5171.

[165] **Воронков М.Г., Фешин В.П., Попова Э.П.** Электронные эффекты алкильных групп // *ТЭХ*. **1971**, 7, 40–42.

[166] **Фешин В.П., Воронков М.Г.** Эффект геминального взаимодействия // *Докл. АН СССР*. **1977**, 236, 1166–1169.

[167] **Фешин В.П., Воронков М.Г., Долгушин Г.В. и др.** Электронные эффекты в молекулах алкил(4-хлорфенил)сульфонов и сульфоксидов по данным ЯКР ^{35}Cl // *ЖОрХ*. **1986**, 22, 1225–1228.

[168] **Фешин В.П., Никитин П.А., Алиев И.А.** Спектры ЯКР $^{79,81}\text{Br}$ алкил-(4-бромфенил)сульфидов // *ЖОХ*. **1993**, 63, 1651–1654.

[169] **Семин Г.К., Бабушкина Т.А., Якобсон Г.Г.** *Применение квадрупольного резонанса в химии*. Л.: Химия, **1972**, 536 с.

[170] **Семин Г.К., Богуславский А.А., Брюхова Е.В. и др.** // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **1975**, 39, 2548–2554.

[171] **Петухов С.А., Брюхова Е.В., Семин Г.К. и др.** // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **1984**, 48, 1511–1517.

[172] **Фешин В.П., Никитин П.А., Воронков М.Г.** Количественная оценка эффекта геминального взаимодействия в молекуле хлорметилметилового эфира // *Докл. АН СССР*. **1978**, 238, 1404–1406.

[173] **Доленко Г.Н., Войтюк А.А., Доленко Т.Н. и др.** Исследование вращательной изомерии тиофенола, тиоанизола и их полифторированных производных // *ЖСХ*. **1982**, 23, 34–38.

[174] **Воронков М.Г., Доленко Г.Н., Дерягина Э.Н. и др.** Электронные взаимодействия атома серы с ароматическим кольцом по данным рентгеновской флуоресцентной спектроскопии // *Докл. АН СССР*. **1983**, 273, 1406–1410.

[175] **Доленко Г.Н., Воронков М.Г., Алиев И.А. и др.** Рентгеноспектральное исследование вращательной изомерии арил-, винил-, этинилалкилсульфидов // *ЖОрХ*. **1988**, 58, 81–88.

[176] **Калабин Г.А., Бжезовский В.М., Кушнарев Д.Ф. и др.** Спектроскопия органических соединений селена и теллура. IX. Химические сдвиги ^{13}C в изоэологических сериях ненасыщенных эфиров, сульфидов, селенидов и теллуридов // *ЖОрХ*. **1981**, 17, 1143–1148.

[177] **Mohraz M., Jian-gi W., Heilbronner E. et al.** Some comments on the conformations of methyl phenyl sulfides, sulfoxides and sulfones // *Helv. Chim. Acta*. **1981**, 61, 97–112.

[178] **Samdal S., Seip H.M., Torgriksen T.** Syn-gauche equilibrium of methyl vinyl sulphide studied by the combined use of microwave and raman spectroscopy, electron diffraction, and molecular force field and ab initio calculations // *J. Mol. Struct.* **1979**, 57, 105–121.

[179] **Mueller C., Schaefer W., Schweig A. et al.** Theory and application of photoelectron spectroscopy. 61. Detection of rotational isomers by variable temperature photoelectron spectroscopy. A new technique in the realm of molecular conformational analysis // *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5440–5443.

[180] **Зыков Б.Г., Круподер С.А., Доленко Г.Н. и др.** Сравнительное изучение внешних валентных уровней у фенильных и пентафторфенильных производных двухвалентной серы методами фотоэлектронной и рентгеновской флуоресцентной спектроскопии // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1981**, 1271–1279.

[181] **Андреевская О.И., Круподер С.А., Доленко Г.Н. и др.** Влияние пентафторфенильного кольца на электронную структуру (арилэтинил)арилсульфидов и их реакционную способность по отношению к тетрацианэтилену // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.* **1981**, 129–134.

[182] **Jolly W.L.** Use of core electron binding energies for the comparison of valence-shell ionization potentials and the quantification of the bonding and antibonding character of molecular orbitals // *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 3792–3797.

[183] **Доленко Г.Н., Воронков М.Г., Кудяков Н.М.** Рентгеноспектральное определение величин заряда на атомах фосфора и серы в соединениях фосфора ряда XYZP, XYZPO, XYZPS // *Докл. АН СССР*. **1986**, 290, 375–379.

[184] **Мазалов Л.Н., Юматов В.Д., Мурахтапов В.В. и др.** Рентгеновские спектры органических сульфидов и их электронная структура // *Рентгеновские спектры молекул*. Новосибирск: Наука, **1977**, с. 271–282.

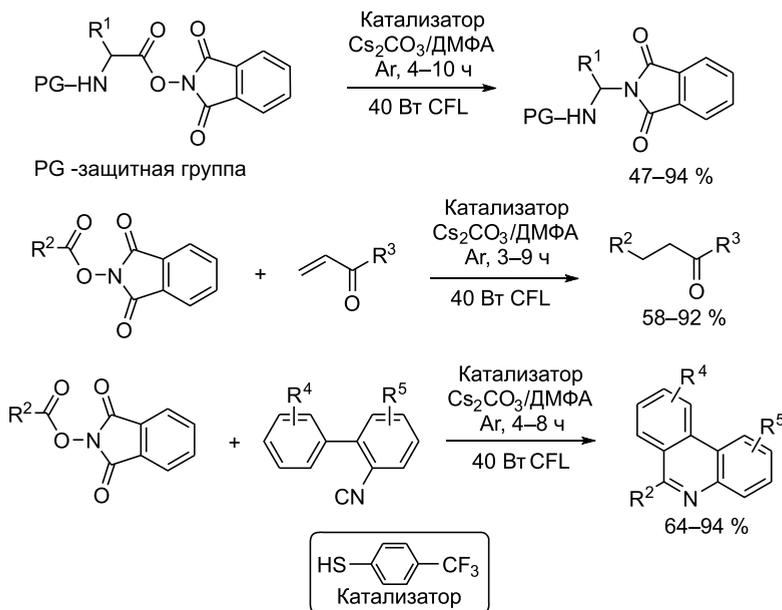
Глава 7

НЕКОТОРЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ТИОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Области применения ароматических тиолов и их производных непрерывно расширяются, и полное их освещение потребует отдельной монографии. В данной главе кратко перечислены некоторые современные тенденции использования этих соединений, а также отдельные, в ряде случаев неопубликованные, примеры практического применения производных ароматических тиолов, синтез которых рассмотрен в предыдущих разделах, для модификации технических масел и в аналитической химии.

7.1. Ароматические тиолы

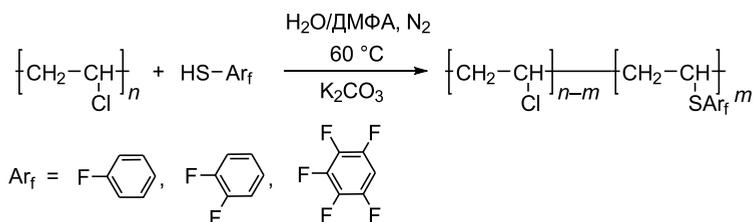
Тиофенолы – эффективные органокатализаторы редокс-декарбоксилирования N-ацетоксифталимидов и реакций сочетания последних с алкенами или замещенными 2-изоцианобифенилами [1]. Реакции протекают при комнатной температуре в ДМФА под действием видимого света (флуоресцентная лампа мощностью 40 Вт).



Ключевой стадией этих реакций является одноэлектронный перенос от арилтиолята, образующегося под действием Cs_2CO_3 , к фталимидной группе, возбужденной в результате светового излучения. В отсутствие тиола реакции не эффективны. Это интересное открытие обеспечивает новую и экологически безопасную стратегию фотовосстановительного преобразования органических молекул в видимом свете.

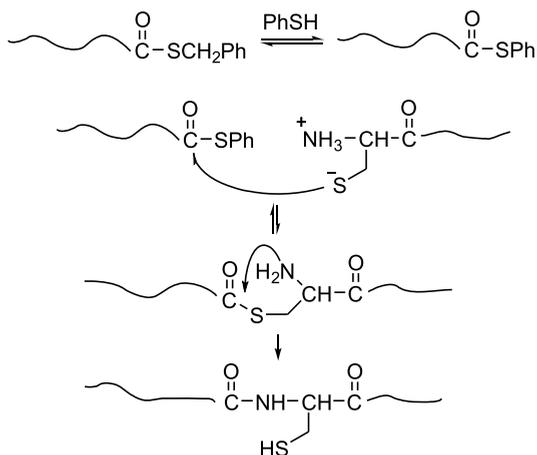
Производные арил- и гетарилтиолов проявляют свойства антиоксидантов в биологических системах. Они способны взаимодействовать со свободными радикалами ненасыщенных жирных кислот и пероксидами. Показано [2], что дифенилдисульфиды, содержащие алкилтеллуриды в *орто*-, *мета*- или *пара*-положениях, легко восстанавливаются *in situ* до соответствующих алкилтеллуридофенолов, которые способны связывать пероксидные радикалы более эффективно, чем α -токоферол. Сокатализатор трис(2-карбоксиил)фосфин восстанавливает дисульфид и теллуриксид, обеспечивая непрерывный каталитический цикл.

В практическом отношении перспективна модификация известных промышленных полимеров тиолами. Так, трансформация структуры поверхностного слоя ПВХ-пленки фторзамещенными тиофенолами в инертной атмосфере ($H_2O/DMFA, 60^\circ C, K_2CO_3$) позволяет получать качественно новые материалы [3].

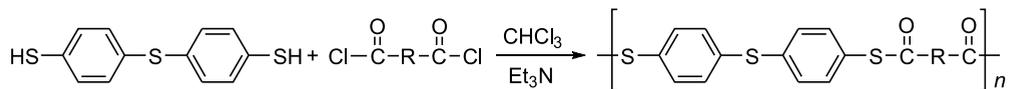


Например, в результате такой модификации пленки, обработанные 4-фтортиофенолом, могут применяться как газоразделительные мембраны.

In situ протекающие реакции переэтерификации широко применяются в химическом синтезе белков. В нативном химическом лигировании незащищенные пептидные тиокарбоксилаты реагируют со вторым пептидом, содержащим N-концевой остаток цистеина. Использование ароматических тиолов благодаря легко протекающей переэтерификации позволяет восстанавливать тиольную группу цистеина и синтезировать пептиды. Модельный синтез цепи барназы, состоящей из 110 аминокислот, показал, что применение тиофенола в качестве добавки обеспечивает быструю селективную реакцию с образованием целевого продукта, связанного амидной связью [4].



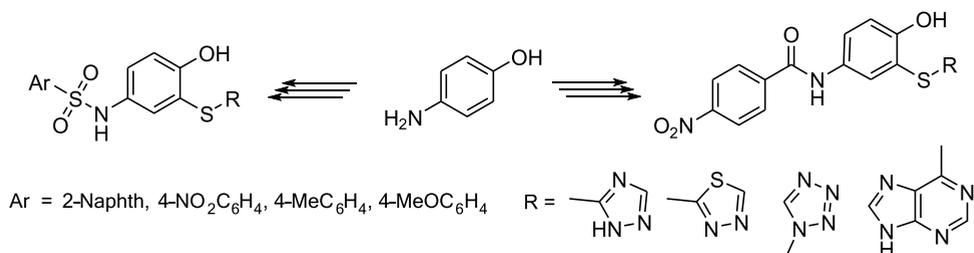
Ароматические дитиолы легко вступают в реакцию конденсации с хлорангидридами алифатических дикарбоновых кислот (60 °С, 0,5 ч), образуя высокомолекулярные тиоэферы с хорошими эксплуатационными свойствами [5, 6]. Например, политиоэферы на основе бис(меркаптофенил)сульфида и ацилдихлоридов (ММ 39 000–185 000) обладают высокой термостойкостью [5].



Аналогичная поликонденсация 4,4'-бифенилдитиола с бис(хлорангидридами) приводит к синтезу сложных политиоэфиров с хорошими адгезионными свойствами [6].

Разветвленные полифениленсульфидные полимеры могут использоваться в качестве инкапсулирующих матриц для стабилизации наночастиц, например для получения наноразмерных частиц палладия [7].

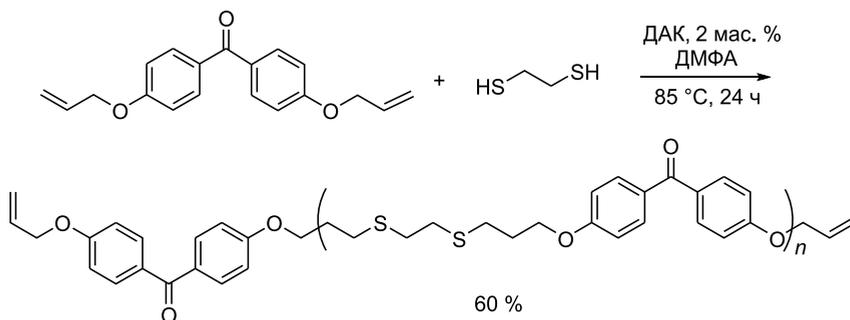
Синтезирован ряд новых ариламидных и арилсульфамидных производных 4-аминофенолов, среди которых найдены соединения, обладающие ингибирующей активностью по отношению к протеинкиназе и ангиогенезу [8].



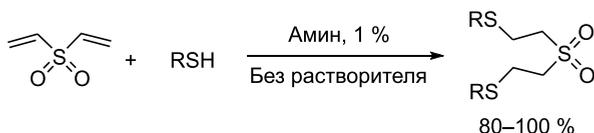
Для эффективного ингибирования киназ АКТ и АВЛ необходимо, чтобы в структуре присутствовали сульфоновая и 1,2,4-триазольная группы, а в фенильном кольце находился акцепторный заместитель. В результате проведенного скрининга найдены соединения, сравнимые по активности с лекарственным препаратом Pazopanib и потому перспективные для лечения онкологических заболеваний.

В последние годы стремительно растет интерес к применению реакций присоединения тиолов, в том числе ароматических, к двойным (реже тройным) связям для получения полимерных материалов с улучшенными свойствами. Это присоединение протекает в отсутствие металлических катализаторов. Для его реализации требуются радикальные инициаторы или ультрафиолетовое облучение. Иногда для этого достаточно лишь нагревания. Процессы, как правило, количественные и отличаются высокой региоселективностью. По аналогии с циклоприсоединением азидов к ацетиленам [9] эти процессы стали называть “тиол-еновыми клик-реакциями” (thiol-ene click chemistry). Неожиданно популярность реакции присоединения тиолов к ненасыщенным соединениям стала быстро расти; за последние 10 лет этой теме была посвящена целая серия обзоров [10–14].

Радикальные тиол-еновые реакции служат удобным инструментом для пост-полимеризационной функционализации полимеров. Они также применяются в синтезе линейных макромономеров. Реакции протекают под действием УФ-облучения или при нагревании в присутствии инициаторов (например, ДАК) [15].



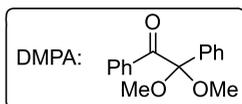
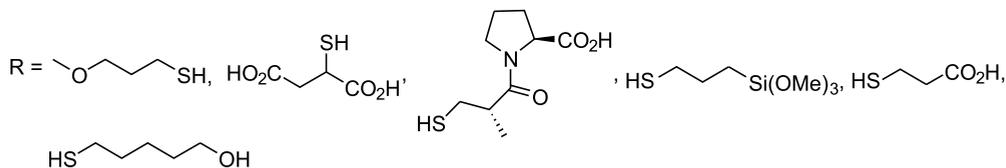
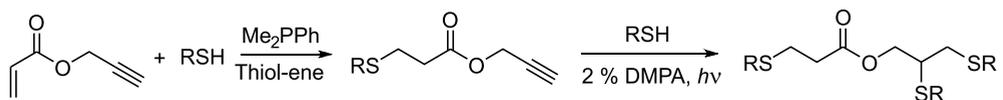
Активированные алкены (метакрилаты, fumarаты, малеинимиды и др.) также легко взаимодействуют с тиолами в нуклеофильных условиях. В качестве катализаторов используются NEt_3 либо другие амины [16].



амин: DABCO, имидазол, 1-метилимидазол, 4-диметиламинопиридин

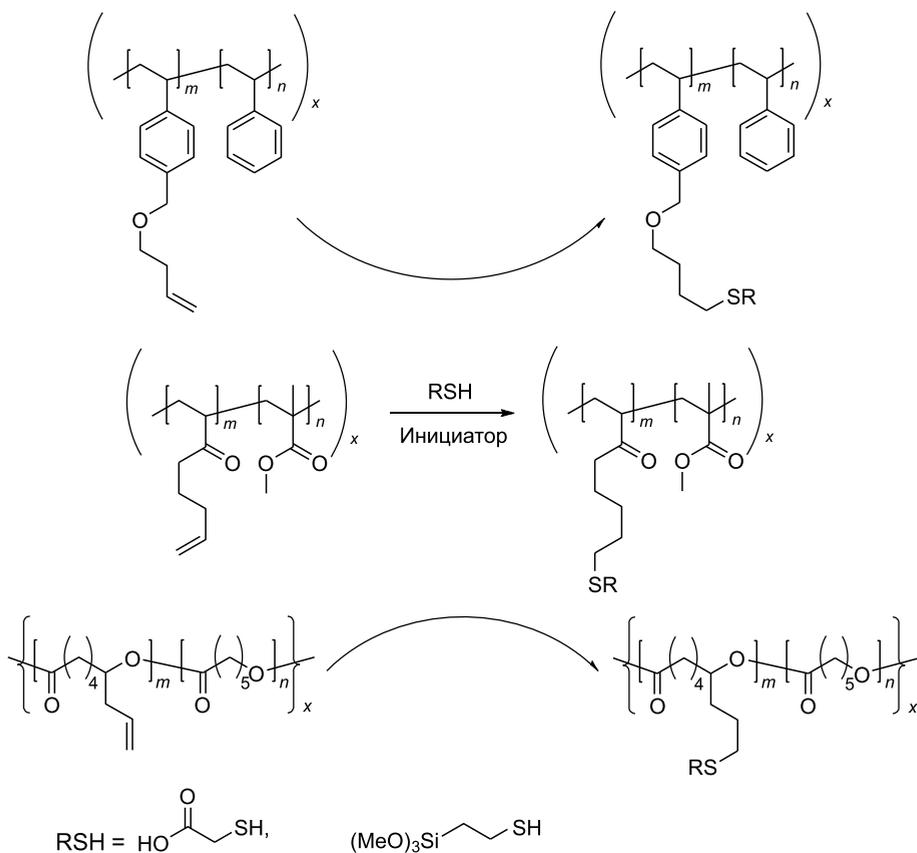
Тиол-еновые клик-реакции успешно применяются при создании новых материалов для использования в медицине, в частности в стоматологии [17–19]. Модификация метакрилатов способствует глубине отверждения, уменьшению усадки, прочности при сохранении модуля упругости пломбирочных материалов. Разработана общая стратегия стабилизации и функционализации полимерных покрытий, частиц и капсул, основанная на фотоинициированном присоединении тиолов к двойной связи [20]. Дополнительная функционализация покрытий позволяет получать частицы, способные к связыванию с белком (например, сукцинимидные группы) либо устойчивые к действию белка (акрилатные группы). Это перспективно для создания новых систем доставки твердых частиц и микрореакторов.

Простой синтез полифункциональных материалов реализован на основе последовательных реакций нуклеофильного присоединения тиолов к тройным связям и радикального присоединения к двойным связям, катализируемых соответственно фосфинами и радикальными инициаторами [21].



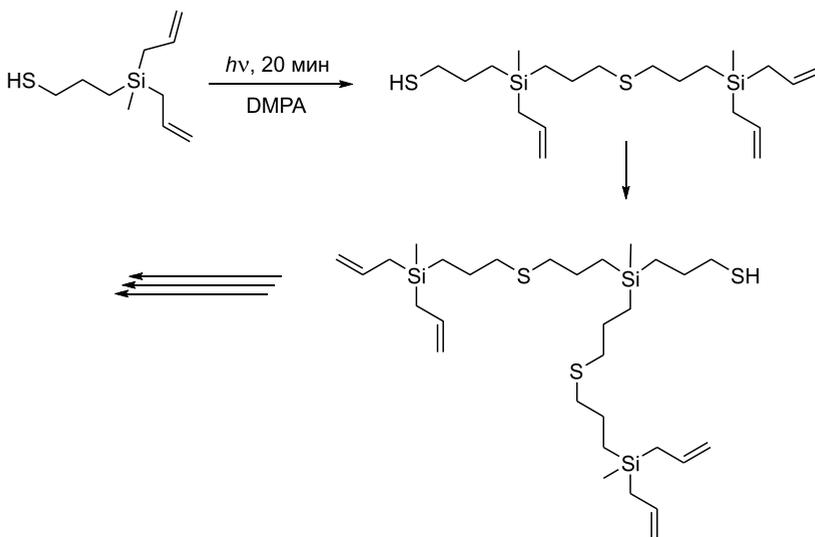
Реакции тиол-енового сочетания успешно применяются в полимерной химии. Использование этого подхода при химической модификации полимеров позволяет направленно влиять на свойства материала, его адгезию, биоактивность и т. д. В составе растительных масел, жиров и липидов клеточных мембран широко распространены производные ненасыщенных жирных кислот, содержащих от одной до четырех кратных связей. В обзоре [13] обсуждается тиол-еновое сочетание растительных масел с тиолами. Такая модификация может быть полезна для пленкообразования лакокрасочных покрытий, например масляных красок, основу которых составляют олифы и ненасыщенные алкидные смолы.

Показана возможность легкой модификации полимеров, содержащих двойные связи, посредством тиол-еновых клик-реакций, протекающих под действием фотохимического или термического инициирования [22].



Тиол-еновая фотополимеризация применима для химического связывания линейных полимеров с поверхностями [23].

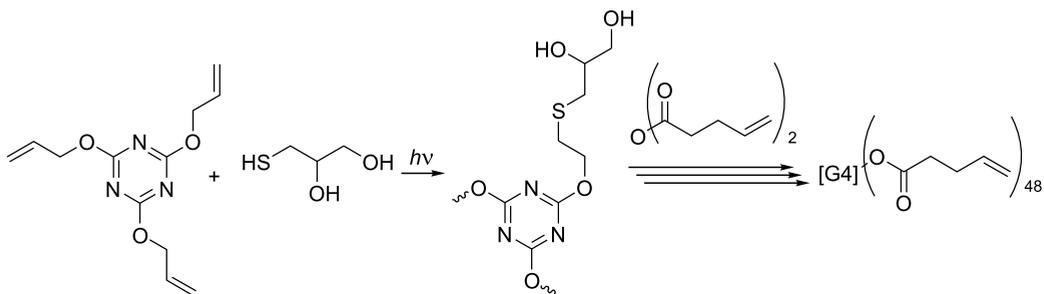
Использование реакций присоединения тиолов к двойным связям разветвленных полиаллил- и винилсиланов позволяет упростить условия получения гиперразветвленных полимерных карбосиланов [24, 25].



Атомы серы с неспаренными электронными парами могут выступать в качестве лигандов ионов металлов и стабилизировать наночастицы неорганических солей [26, 27]. Кроме того, эти полимеры обладают более высоким, по сравнению с обычными карбосилановыми полимерами, индексом рефракции и перспективны для оптоэлектроники. Наличие многочисленных терминальных винильных групп обеспечивает возможность дополнительной химической модификации.

Недавнее применение тиол-еновой клик-химии в синтезе дендримеров и гликопептидов подтвердило эффективность этой методологии в процессах сборки сложных молекулярных систем [28].

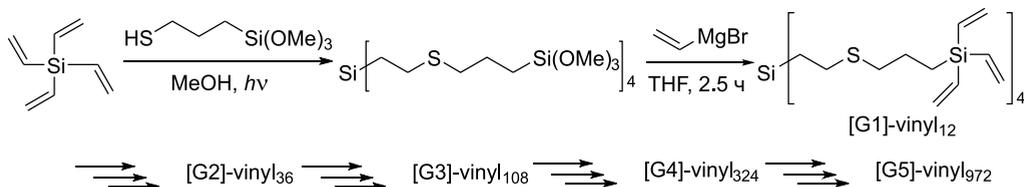
Дендримеры (до четвертой генерации) успешно получены дивергентной комбинацией тиол-еновой клик-химии с традиционными реакциями этерификации [29]. Для формирования ядра макромолекулы был использован трис-алкен – 2,4,6-триаллилокси-1,3,5-триазин, который реагировал с 1-тиоглицерином при комнатной температуре при облучении ультрафиолетовым светом ($\lambda = 365 \text{ нм}$, 30 мин).



Полученный гексагидроксидендример первой генерации [G1]-(OH)₆ после этерификации пентеновым ангидридом дает ω -функционализированный дендример. Далее путем повторяющихся операций тиол-еновое присоединение/этерификация получен дендример четвертой генерации, имеющий 48 функциональных ω -групп. Модификация концевых групп дендримерной матрицы [G4]-ene₄₈ тиогликоле-

вой кислотой приводит к образованию водорастворимой структуры. Все реакции проводились без растворителя при комнатной температуре.

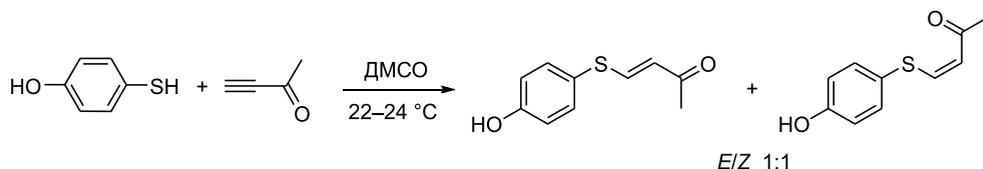
Стартуя от тетравинилсилана и используя тиол-еновую химию как ключевую синтетическую стадию, с хорошим выходом (78–94 %) были получены карбосиланосульфидные дендримеры до пятой генерации [30]. Сборка дендримера протекает в относительно мягких условиях с минимумом побочных реакций.



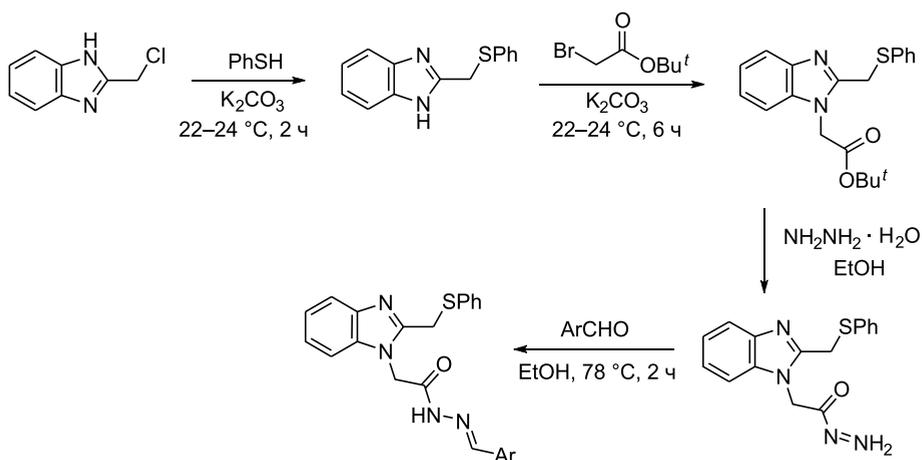
7.2. Ароматические сульфиды

В последнее время органические сульфиды и полисульфиды все чаще используются в качестве арилтиофрагментов в составе молекул различных соединений, принципиально изменяя свойства материала или биологически активного препарата. Так, в обзоре [31] обсуждаются свойства серосодержащих пластиков, таких как сульфиды, полисульфиды и винилсульфиды, в том числе с ароматическими фрагментами. Такие полимеры обладают высоким показателем преломления, повышенной ударпрочностью и великолепно перерабатываются, что позволяет их рекомендовать для изготовления контактных линз.

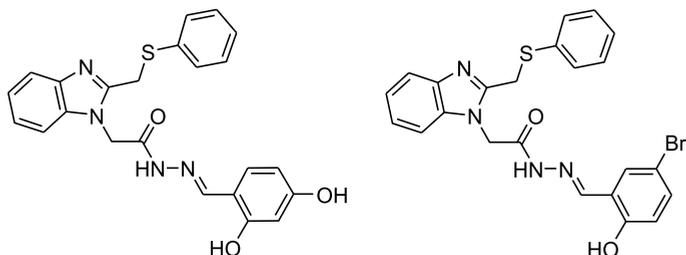
Описаны синтез и результаты предварительного изучения биологической активности (*E/Z*)-4-[4-(гидроксифенил)тиобут-3-ен]-2-она. Оба изомера показали значительную цитотоксическую активность против клеток меланомы мыши B16F1 [32].



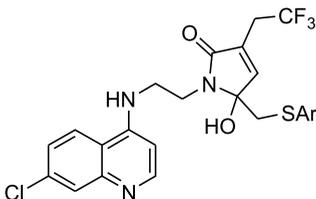
Синтезирован новый класс соединений с антипролиферативной активностью на основе ацетилгидразонов с бензимидазольными циклами [33].



Проверка противоопухолевой активности *in vitro* против пяти штаммов раковых клеточных линий показала, что N-(2,4-дигидроксибензилиден)-2-(2-(фенилтиометил)-1H-бензо[d]имидазол-1-ил)ацетогидразид и N-(5-бром-2-гидроксибензилиден)-2-(2-(фенилтиометил)-1H-бензо[d]имидазол-1-ил)ацетогидразид обладают превосходной противораковой активностью против тестируемых раковых клеток (IC_{50} 4–17 мкМ), сравнимой с 5-фторурацилом 5FU и мультикиназным ингибитором сунитинибом SU11248, а в отношении клеток меланомы даже превосходящей их.



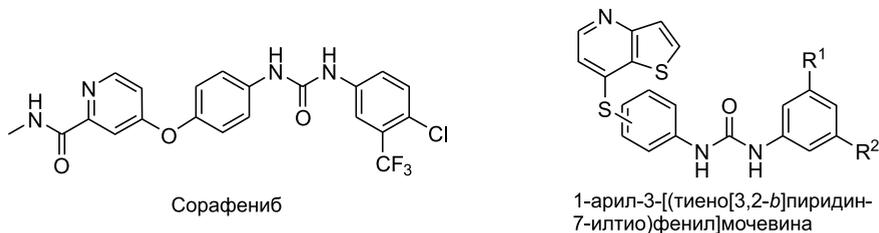
С целью поиска новых антималярийных средств путем комбинации в молекуле нескольких фармакофорных фрагментов синтезирована серия новых 4-аминохинолиновых 5-[(арилтио)метилен]-(2,2,2-трифторэтил)- γ -лактамов [34]. Соединения проявляют хорошую активность *in vitro* против паразитов *Plasmodium falciparum* (в том числе устойчивых к известному противомаларийному препарату хлорохину).



Ar = Ph, 4-Py, 2-Py, 2-пиридил-N-оксид, 1,3-пиразинил, 1,2,4-триазалил

Фрагменты ароматических сульфидов содержатся в большой группе соединений, проявляющих активность ингибиторов ферментов, а также некоторых биологических процессов. Среди производных 3-арилтиоиндола найдены ингибиторы полимеризации тубулина и роста клеток аденокарциномы молочной железы с активностью, сравнимой с колхицином и комбретостатином А-4 [35, 36]. Серосодержащие производные трихостатина А – мощные ингибиторы гистондеацетилаз как *in vitro*, так и *in vivo*, они также подавляют пролиферацию трех клеточных линий с субмикромолекулярными значениями концентраций полуингибирования (IC_{50} 0.9–2.7 мкМ) [37]. Синтезированы неиндольные аналоги мелатонина, содержащие в качестве новой биоизостерной части эндогенного лиганда 3-метоксифенилтиогруппу, – активные агонисты мелатониновых рецепторов MT1 и MT2 [38]. Производные 3-сульфонамидных бензоатов описаны как селективные ингибиторы сиртуиндеацетилазы SIRT2 [39]. Производные сульфонамидов – замещенные N'-(2-арилметилтио-4-хлор-5-метилбензилсульфонил)гуанидины – ингибируют мембраносвязанные изоформы карбоангидразы СА IX и СА XII и ингибируют до 35 линий опухолевых клеток с GI_{50} в диапазоне 2.1–5.0 мкМ [40]. 2-Амино-3-(фенилтио)норбонан-2-карбоксилат использован как платформа для дизайна ингибиторов взаимодействия белков [41]. Некоторые из синтезированных соединений оказались также способны ингибировать миграцию клеток гладких мышц.

Аналоги сорафениба, в которых фрагмент пиридина заменен на тиено[3,2-*b*]-пиридин, являются более сильными ингибиторами тирозинкиназы VEGFR-2. Эти соединения также вызывают торможение роста эндотелиальных клеток пупочной вены человека, что указывает на ингибирование ангиогенеза [42].

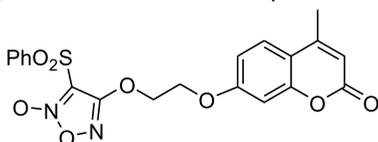


7.3. Ароматические сульфоны

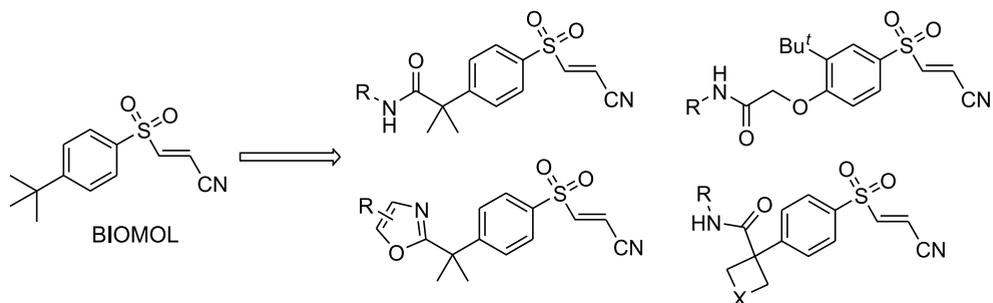
Одно из быстро развивающихся направлений практического применения ароматических сульфонов сегодня – их использование в качестве синтонов и вспомогательных реагентов для органического синтеза. Этой проблеме посвящен фундаментальный обзор Е.Н. Прилежаевой, в котором исчерпывающе анализируется роль сульфонов и сульфоксидов, в том числе ароматических, в полном синтезе природных соединений [43]. Разработка новых методологий асимметрического синтеза, которые позволяют селективно получать различные структуры в энантиомерно чистых конфигурациях, представляет одну из важных проблем органической химии. Для решения этой проблемы все активнее применяются сульфоны, особенно с ароматическими радикалами. В обзорах [44, 45] авторы систематизировали основные тенденции использования сульфонов в органокаталитических процессах.

Новые синтетические методы с использованием арилвинилсульфонов, разработанные для химии природных соединений, рассматриваются в работе [46]. Эффективной стратегией создания новой связи C–C стала асимметрическая реакция Михаэля. В присутствии металлокомплексных катализаторов ($\text{Vinap} \cdot \text{Cu}$ и $\text{ToI} \cdot \text{Vinap} \cdot \text{Cu}$) α, β -ненасыщенные сульфоны присоединяют реактивы Гриньяра или диорганилцинкаты с высокой энантиоселективностью (*ee* до 98 %) [47, 48]. Описано асимметрическое присоединение альдегидов по Михаэлю к арилвинилсульфону, катализируемое *N*-изопропил-2,2'-бипирролидином [49]. Тремя годами позже осуществлено первое асимметрическое присоединение кетонов к арилвинилсульфону, катализируемое аминопроизводным алкалоида цинхонина [50].

Высокая биологическая активность ароматических сульфонов открывает широкие возможности для поиска новых лекарственных препаратов на их основе. Особое внимание уделяется противоопухолевой активности ароматических сульфонов. В частности, гибридные структуры *N*-оксидного фенилсульфонилфуроксана и кумарина, соединенные различными спейсерами, обладают высокой цитотоксичностью в отношении раковых клеток, а также способны генерировать в клеточной среде радикалы NO, ингибирующие деление раковых клеток [51]. В ряду 16 синтезированных структур высокую пролиферативную активность к четырем линиям раковых клеток, в том числе к цисплатин-резистентным клеткам A2780/CDDP, проявило соединение с 1,2-диоксизетиленом спейсером.



(2E)-3-[(4-*tert*-Бутилфенил)сульфонил]акрилонитрил (BIOMOL) ингибирует метастазирование злокачественных опухолей [52, 53]. Среди синтезированных новых серий амидных арилсульфонилакрилонитрилов выявлены соединения, демонстрирующие улучшенное ингибирование перитонеального карциноматоза в двух клинически значимых мышинных моделях рака яичников и поджелудочной железы и метастазировании, что определяет их потенциальное клиническое применение как дополнение к хирургической резекции рака [54].



Большим противоопухолевым потенциалом обладают 4-(арилоил)фенилметилсульфоны [55].

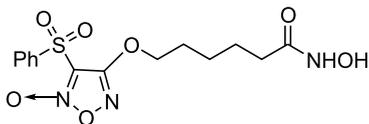
Замещенные гидроксаматы – широко известный класс ингибиторов гистондеацетилазы (HDAC), поэтому эта платформа часто используется для направленного синтеза новых биологически активных молекул. Отталкиваясь от структуры известного ингибитора гистондеацетилазы SAHA (Vorinostat), была синтезирована серия серосодержащих гидроксаматов, проявивших также широкий спектр противоопухолевой активности [37]. Эффективность N-гидрокси-6-(нафт-2-илсульфонил)гексанамида (HDAC H40) при раке предстательной железы сопоставима с SAHA и имеет клиническое значение при химиотерапии рака [56].



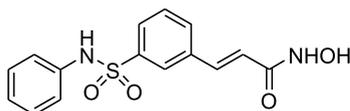
На основе данной стратегии была синтезирована и оценена новая серия гидроксаматов, связанных с 3-(фенилсульфонил)-1,2,5-оксадиазол-2-оксидом алкиленовыми или оксиалкиленовыми линкерами [57]. Все соединения этой серии являются ингибиторами HDAC и обладают NO-донорной активностью. Кроме того, 4-[(6-гидроксиамино)-6-оксогексил]-3-(фенилсульфонил)-1,2,5-оксадиазол-2-оксид продемонстрировал гораздо большую по сравнению с препаратом SAHA антипролиферативную активность *in vitro* против клеточной линии эритролейкоза человека (HEL).

Синтезирован ряд 2-(фенилсульфонил)хинолиновых N-гидроксиакриламидов и изучена их противоопухолевая активность против четырех штаммов раковых клеток [58]. N-гидрокси-3-[3-([хинолин-2-илсульфонил]фенил)проп-2-енамид ингибирует пролиферацию рака со средним значением GI_{50} 0.19 мкМ и является более сильным средством, чем известные препараты SAHA и PXD101. В исследованиях *in vivo* это соединение ингибировало рост опухоли ксенотрансплантатов HCT116 в 58.8 % случаев. Активность региоизомерного N-гидрокси-3-[4-([хинолин-2-илсульфонил]фенил)проп-2-енамида ниже, но сравнима с SAHA и PXD101 (GI_{50} 0.62 мкМ). Кроме

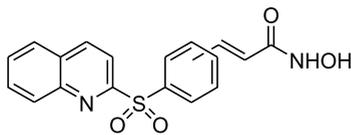
того, эти соединения способны ингибировать гистондеацетилазу. Значительную роль в биологической активности играет сульфоновый линкер.



4-[(6-гидроксиамино)-6-оксогексил]-3-(фенилсульфонил)-1,2,5-оксадиазол-2-оксид [57]

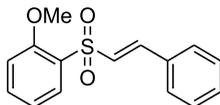


PXD101

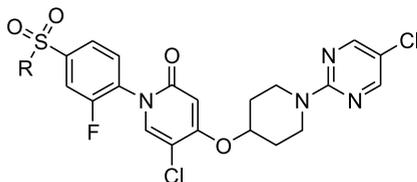


N-гидрокси-3-(хинолин-2-ил-сульфонилфенил)проп-2-енамид [58]

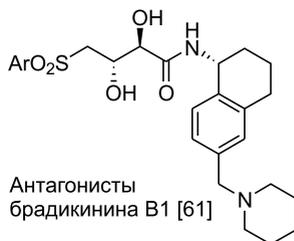
Производные арилвинилсульфонов проявили широкий спектр активности в индуцировании антиоксидантного фермента HO-1 и перспективны как новый класс нейропротекторов для лечения болезни Паркинсона [59].



5-Хлор-4-((1-(5-хлорпиримидин-2-ил)пиперидин-4-ил)окси)-1-(2-фтор-4-(метилсульфонил)фенил)пиридин-2(1H)-он (BMS-903452) проявил себя как агонист рецептора GPR119 и рассматривается как потенциально новое лекарство для лечения диабета 2-го типа [60]. Среди арилсульфонов обнаружены антагонисты рецепторов брадикинина B1. По данным биологических испытаний на кроликах, соединения изученного класса перспективны в качестве анальгетиков, особенно для снятия хронических болей [61].

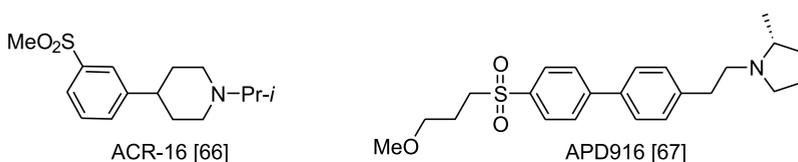


BMS-903452 [60]



Антагонисты
брадикинина B1 [61]

Производные ароматических сульфонов и сульфонамидов вызывают большой интерес как регуляторы важнейших биологических процессов. Среди них обнаружены перспективные ингибиторы транспорта глицина GlyT1 [62], мочевины UT-B [63], карбонангидраз [64], металлопротеиназ [65]. 4-[3-(Метилсульфонил)фенил]-1-пропилпиперидин (ACR-16) обладает свойствами дофаминергического стабилизатора [66]. (R)-1-(2-(4'-(3-метоксипропилсульфонил)бифенил-4-ил)этил)-2-метилпирролидин (APD916) проявляет свойства антагониста рецепторов гистамина H₃ и повышает бодрствование у грызунов [67].



Некоторые диарилсульфоны и арилсульфонамиды регулируют разнообразные межклеточные процессы в физиологических и патофизиологических условиях и являются специфическими антагонистами EPAC2 [68] и метаболитного рецептора 5-HT₆ [69]. Бром- и хлорпроизводные нитрофенилсульфонов ингибируют рост клеток *Candida albicans*, экспрессию гена APE2 лейцин ариламидазы [70]. Среди дифенилсульфонилсодержащих моно- и бициклогетероароматических уксусных кислот найдены антагонисты рецептора CRTh2 с наномолярными значениями концентрации полуингибирования (IC₅₀ 12 нМ) и длительным периодом полувыведения (до 21 ч) [71].

7.4. Присадки к нефтепродуктам

7.4.1. Антимикробные присадки

Все нефтяные масла, топлива и смазки в условиях повышенной температуры и влажности воздуха подвергаются воздействию микроорганизмов. Явление биологического разрушения материалов получило название микробиологической коррозии [72]. В результате биоповреждений существенно ухудшаются физико-химические и эксплуатационные свойства нефтепродуктов [73–77]. Топливо при хранении, транспортировке и эксплуатации легко повреждается микроорганизмами. Синтез агрессивных метаболитов, в первую очередь органических кислот, приводит к усилению коррозии металла, разрушению герметичности топливных баков. Накопление грибной биомассы способствует выходу из строя приборов и аппаратуры, поскольку при этом забиваются трубопроводы, форсунки, створчатые клапаны, отводы для измерения уровня топлива, а также фильтры топливной системы самолетов [78, 79]. В таких случаях могут возникнуть аварийные ситуации, что произошло с самолетами ТУ-204, эксплуатирующимися в тропических условиях [80]. Кроме того, все микробиологические процессы, происходящие в нефтепродуктах, многократно усиливаются в теплом и влажном климате (субтропики и тропики) [81]. Основными микроорганизмами, вызывающими биоповреждения топлив, являются бактерии родов *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Mycobacterium*, а также грибы *Cladosporium*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Alternaria* и др. При этом чаще других в нефтепродуктах обнаруживают бактерию *Ps. aeruginosa* и грибы *Cladosporium resinae* (“керосиновый грибок”) [82].

Для борьбы с микробиологическим поражением нефтепродуктов в первую очередь применяются биоцидные присадки. Однако, как показывает практика, со временем микроорганизмы становятся невосприимчивыми к применяемым биоцидам. В этой связи поиск органических соединений, способных предотвратить микробиологическое разрушение нефтепродуктов, а также исследования по изучению механизма действия антимикробных веществ остаются актуальными.

Поиск таких ингибиторов в ряду S-эфиров тиокарбоновых кислот не случаен. Эти соединения играют важную роль в биоорганическом синтезе [83]. Тиокарбоксилатные группы входят в структуру соединений, обладающих широким спектром биологической активности [84, 85]. Пионерные исследования антимикробной активности ряда S-арилловых эфиров тиокарбоновых кислот [86–88] показали, что они активны по отношению к микроорганизмам, паразитирующим на нефтепродуктах.

Таблица 89

**Антимикробное действие S-арилловых эфиров
тиокарбоновых кислот в топливе Т-1**

№ п/п	Структурная формула	Диаметр зоны угнетения роста тест-культур, мм	
		Смесь бактерий на среде мясопептонный агар	Смесь грибов на среде сусло-агар
1	PhSC(O)Me	16	25
2	PhSC(O)Prn	11	20
3	PhSC(O)Pri	8	6
4	PhSC(O)CCl ₃	26	35
5	2-MeC ₆ H ₄ SC(O)Me	16	24
6	3-MeC ₆ H ₄ SC(O)Me	19	28
7	4-MeC ₆ H ₄ SC(O)Me	21	35
8	3-MeOC ₆ H ₄ SC(O)Me	18	25
9	4-MeOC ₆ H ₄ SC(O)Me	20	32
10	4-FC ₆ H ₄ SC(O)Me	20	27
11	4-FC ₆ H ₄ SC(O)CH ₂ Cl	19	40
12	4-FC ₆ H ₄ SC(O)Bu ^t	7	4
13	4-FC ₆ H ₄ SC(O)Ph	6	5
14	4-ClC ₆ H ₄ SC(O)Me	26	31
15	4-BrC ₆ H ₄ SC(O)Me	11	17
16	4-IC ₆ H ₄ SC(O)Me	15	19
17	<i>n</i> -PrSC(O)Me	12	13
18	<i>i</i> -PrSC(O)Me	11	11
19	PhCH ₂ SC(O)Me	13	15
20	4-FC ₆ H ₄ OC(O)Me	14	13
21	PhCH ₂ C(O)Me	8	6
22	8-оксихинолин (эталон)	29	24
23	Без присадки	а	а

Примечание. Концентрация присадки 0.25 мас. %.

^а Обильный рост микроорганизмов.

Антимикробную активность арилтиоацилатов в реактивных авиатопливах Т-1 и ТС-1 к воздействию плесневых грибов и бактерий определяли по ГОСТ 9.052–88 и ГОСТ 9.082–77 диск-диффузионным методом по отношению к тестовым микроорганизмам в условиях, моделирующих тропические (28–32 °С, относительная влажность воздуха 90–100 %), с экспозицией одного опыта в течение 30 сут; учет роста тест-культур производили каждые 10 сут. Опыты повторяли трехкратно.

Большинство изученных соединений (табл. 89) обладают выраженными бактерицидными и фунгицидными свойствами и угнетают развитие грибов и бактерий в топливах в концентрации 0.125–0.25 мас.%. Сопоставление уровня антимикробной активности этих тиоэфиров показывает, что они наиболее эффективны в отношении грибов *Aspergillus niger* ВКМ-1119, *Cladosporium resinae* ВКМ-1701, *Penicillium chrysegenum* Thom ВКМ-245, *Chaetomium globosum* ВКМБ-109, *Trikoderma viride* ВКМ-1127 и дрожжеподоб-

ных грибов *Candida tropicalis*, чем к бактериальным культурам.

Значительную роль в антимикробной активности играют арилтиокарбоксилатные группы ArSC(O). Кислородные ArOC(O)Me и углеродные ArCH₂C(O)Me аналоги S-арилтиоацетатов менее активны в отношении исследованных микроорганизмов (см. табл. 89, ср. № 1 и 21, 10 и 20). Антимикробная активность S-алкил- и бензилтиоацетатов (№ 17–19) значительно ниже.

Заместители в бензольном кольце арилтиоэфиров ArSC(O)R влияют не только на общую токсичность, но и на селективность бактериального и фунгицидного действия. Антимикробная активность соединений 4-RC₆H₄SC(O)Me в зависимости от характера заместителя R в бензольном кольце уменьшается в ряду: Me > MeO > Cl > F > H > I > Br. Изомерные метилфенилтиоацетаты по антимикробной эффективности располагаются в следующем порядке: пара > мета > орто.

Антимикробные свойства тиоэфиров $ArSC(O)R$ существенно зависят от природы тиокарбоновой кислоты. При переходе от тиоуксусной к тиопивалевой кислоте ($R = t\text{-Bu}$) степень бактерицидного и фунгицидного действия резко снижается (ср. № 10 и 12). Сравнительный анализ антимикробной активности тиоэфиров масляной и изомасляной кислот (№ 2, 3) показывает, что соединения, содержащие радикалы нормального строения, проявляют более сильное фунгицидное действие, чем их структурные изомеры. Замена радикала Me на CH_2Cl или CCl_3 в арилтиоацилатах $ArSC(O)R$ приводит к увеличению фунгицидной активности в 1.5–2.0 раза; биоцидность этих соединений по отношению к *Aspergillus niger* ВКМ-1119, *Cladosporium resinae* ВКМ-1701, *Penicillium chrysegenum Thom* ВКМ-245, *Chaetomium globosum* ВКМБ-109, *Triknoderma viride* ВКМ-1127 сильнее, чем у 8-оксихинолина. У S-арилловых эфиров ароматических тиокислот бактерицидное и фунгицидное действие выражено слабее и соответствует бензилацетату (ср. № 13 с 10 и 21).

Проведенный анализ зависимости структура–активность показал, что наибольшей активностью обладают S-арилловые эфиры тиоуксусной кислоты, содержащие в пара-положении бензольного кольца Cl , MeO или Me -группу. Эти соединения по фунгицидной активности сопоставимы с эталоном 8-гидроксихинолином и могут быть рекомендованы как биоцидные добавки к нефтепродуктам.

В табл. 90 приведены результаты испытания антимикробного действия наиболее активных S-арилтиоацетатов в смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ) ИХП-45Э. Предварительно было установлено, что введение в СОЖ S-арилтиоацетатов не изменяет ее физико-химических характеристик и эксплуатационных свойств. Показано, что все исследованные соединения, в отличие от гексахлорофена, использованного в качестве эталона, угнетающе действовали как на бактериальные, так и на грибные культуры. Наибольшую активность проявил 4-метоксифенилтиоацетат, для которого зона угнетения роста микроорганизмов в 1.5 раза выше, чем для эталонного образца.

Были также проведены опыты (в предварительном варианте) по изучению антимикробной активности трех ароматических эфиров тиоуксусной кислоты и фенилового эфира тио(трихлоруксусной) кислоты в дизельном масле Д-11 (табл. 91). Показано, что все четыре соединения в концентрации 1 мас.% проявляют высокие фунгицидные свойства. Бактерицидные свойства выражены слабее.

Аналогичный результат получен при введении добавок в композицию дизельного масла с антиокислительной, сульфонатной и силиконовой присадками следующего состава: масло Д-11 + 10 % ИХП-101 + 2 % СБ-3 + 0.5 % депрессатор АзНИИ + +0.003 % ПМС-200 А. Введение ароматических тиоэфиров в композицию обеспечивает ее устойчивость к микробиологическому повреждению и неизменность ее физико-химических свойств на протяжении более трех с половиной месяцев (см. табл. 91).

Таблица 90

Биоцидное действие S-арилловых эфиров тиоуксусной кислоты в СОЖ ИХП-45Э

№ п/п	Структурная формула	Диаметр зоны угнетения роста микроорганизмов, мм	
		Смесь бактерий	Смесь грибов
1	$4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SC(O)Me}$	32	26
2	PhSC(O)Me	40	24
3	$4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SC(O)Me}$	46	50
4	$4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{SC(O)Me}$	24	48
5	$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SC(O)Me}$	40	28
6	Гексахлорофен (эталон)	30	а
7	Без присадки	а	а

Примечание. Концентрация присадки 0.25 мас. %.
 а Обильный рост микроорганизмов.

Таблица 91

Антимикробная эффективность S-арилтиоацетатов в дизельном масле Д-11

Масло	S-арилтиоацетат	Зона угнетения роста микроорганизмов, мм	
		Смесь бактерий	Смесь грибов
Д-11	PhCH ₂ SC(O)Me	+	44
Композиция ^а		+	44
Д-11	3-MeC ₆ H ₄ SC(O)Me	+	46
Композиция ^а		30	40
Д-11	4-MeC ₆ H ₄ SC(O)Me	36	50
Композиция ^а		24	46
Д-11	PhSC(O)CCl ₃	12	42
Композиция ^а		12	42

Примечание. Концентрация биоцидной присадки 1.0 мас. %.

^а Масло Д-11 + 10 % ИХП-101 + 2 % СБ-3 + 0.5 % депрессатор АзНИИ + 0.003 % ПМС-200 А.

Литературные данные о механизме антимикробного действия ариловых эфиров тиоуксусной кислоты или близких им по строению соединений отсутствуют. По мнению отдельных авторов [89], антимикробные свойства ариловых эфиров алкантиосульфокислот RSO₂SAr, родственных по своему строению тиоэфирам ArSC(O)R, объясняются их способностью реагировать с тиольными соединениями типа цистеина, жизненно важными для многих микроорганизмов, что приводит к “блокировке” их сульфгидрильных групп и вызывает нарушение обменных процессов бактериальной клетки. Как известно, некоторые ферменты теряют свою активность (обратимо или необратимо) при обработке веществами, реагирующими с сульфгидрильной группой. К таким ферментам относятся, например, папаин, уреазы, дегидрогеназы янтарной кислоты, ряд ферментов, участвующих в обмене белков и липидов (трансаминаза, *d*-аминоксидаза и др.), а также углеводов (карбоксилаза). Активность этого рода ферментов тесно связана с наличием в их молекулах свободных сульфгидрильных групп, уничтожение которых и ведет к инактивации фермента, в то время как клетки животных частично защищены присутствующим в них глутатионом [90]. Именно к такого рода инактивации бактериальных ферментов некоторые исследователи и сводят механизм антибиотического действия аллицина и его синтетических аналогов, а также других антибиотиков, способных взаимодействовать с сульфгидрильными группами цистеина [91].

Впрочем, одновременно высказывается и другая точка зрения, а именно, что антибиотики (в частности аллицин) могут препятствовать анаболизму протеинов, реагируя с находящимися на концах растущей полипептидной цепи сульфгидрильными группами остатка цистеина и создавая там “мертвые концы” [92]. Очевидно, что широкий спектр антимикробного действия тиоэфиров ArSC(O)R невозможно объяснить каким-либо единым механизмом их действия. Обнаружено, что арилтиоацетаты оказывают неодинаковое действие на микроорганизмы, относящиеся к различным таксономическим группам. Одни и те же концентрации соединений сильнее ингибируют рост грибов, чем бактерий. Такая избирательность действия зависит, вероятно, от биохимических различий бактерий и грибов.

7.4.2. Противоизносные и противозадирные присадки к смазочным маслам

Совершенствование смазочных масел идет по пути улучшения их смазывающих свойств (маслянистости) за счет введения в их состав специальных присадок,

в первую очередь противоизносных и противозадирных. Маслянистость имеет особенно большое значение для обеспечения надежности смазки высоконагруженных деталей и узлов, таких как зубчатые передачи автомобилей и тракторов, т. е. для трансмиссионных масел. Очень часто в качестве таких присадок в смазочных композициях используют сероорганические соединения (сульфиды и дисульфиды, ксантогенаты, тио- и дитиокарбаматы) [93–95].

7.4.2.1. Производные 4-фтортиофенола

Для смазочных масел, работающих в тяжелых условиях (высоких нагрузок, температур и т. д.), перспективными в качестве противоизносных присадок являются соединения, содержащие одновременно серу и галоген. При повышенной температуре такие присадки взаимодействуют с металлами и образуют на поверхности комбинированную пленку из галогенидов и сульфидов железа, которая отличается высокой эффективностью против заедания и низким коэффициентом трения [96–99].

В качестве противоизносных и противозадирных присадок к трансмиссионным маслам были испытаны производные 4-фтортиофенола – (диэтиламинометил)-4-фторфенилсульфид, 4-фторфенилтиохлорацетат и (4-фторфенилтио)этилацетат, содержащие ~15 % серы и ~9 % фтора. Эти соединения легко смешиваются с трансмиссионным маслом ТБ-20 и образуют устойчивые растворы. Испытания проводились на четырехшариковой машине трения ЧШМ-3.2 (ГОСТ 9490–74). Применяли шары диаметром 12.7 мм, изготовленные из стали ШХ-15. Относительная скорость скольжения поверхностей трения шаров 1500 об/мин, осевая нагрузка на шары 40 кг, время испытания 60 мин. Данные испытаний масла ТБ-20 с добавками производных 4-фтортиофенола (3–5 %) приведены в табл. 92.

Все изученные присадки в концентрации 3–5 % способствуют увеличению обобщенного показателя износа (ОПИ) с 27 до 60 % и уменьшению диаметра пятна износа D с 0.80 до 0.48 мм, что свидетельствует об улучшении смазочных свойств базового масла ТБ-20. По значению диаметра пятна износа (0.45–0.50 мм) испытанные соединения между собой практически не различаются, а по значению ОПИ 4-фторфенилтиохлорацетат (60 %) превосходит остальные присадки. С использованием этой присадки (4 %) критическая нагрузка масла P_k , характеризующая предельную работоспособность смазочного слоя до некоторого качественного скачка, определяющего переход из одного режима смазки в другой, возрастает с 71 до 100 кгс, а нагрузка сваривания P_c – со 158 до 335 кгс.

Данные исследования свидетельствуют, что производные 4-фтортиофенола по своей эффективности в качестве противоизносных и противозадирных присадок близки к стандартной присадке АБЭС на основе бис(алкилбензилтио)этана (ТУ 38101327–77), применяемой для улучшения смазывающих свойств масел.

Таблица 92

Эксплуатационные характеристики масла ТБ-20, модифицированного добавками производных 4-фтортиофенола

Добавка	Концентрация, %	ОПИ, %	P_k , кгс	P_c , кгс	D износа, мм
Без добавки		27	71	158	0.80
4-FC ₆ H ₄ SCH ₂ NEt ₂	3	40	90	250	0.50
	5	52	100	315	0.48
4-FC ₆ H ₄ SC(O)CH ₂ Cl	4	60	100	335	0.45
4-FC ₆ H ₄ SC ₂ H ₄ OC(O)Me	3	40	90	240	0.48
	5	58	100	315	0.50

7.4.2.2. S,S'-Дибензиловые эфиры дитиодикарбоновых кислот

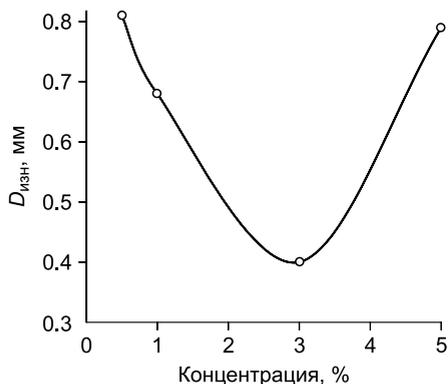
Были изучены трибологические свойства масла КС-19 в присутствии промышленных смазочных добавок и дибензиловых эфиров дитиофумаровой, дитиоадипиновой и дитиофталевой кислот (табл. 93) [100].

Таблица 93

Противоизносные свойства масла КС-19

№ п/п	Присадки				D пятна износа, мм
	дитиокарбоксилатные	Содержание, мас. %	фосфатные	Содержание, мас. %	
1	Отсутствует			Отсутствует	1.10
2	$[\text{PhCH}_2\text{SC}(\text{O})]_2\text{C}_2\text{H}_2$	3	–	–	0.40
3	$[\text{PhCH}_2\text{SC}(\text{O})]_2(\text{CH}_2)_4$	3	–	–	0.79
4	1,2- $[\text{PhCH}_2\text{SC}(\text{O})]_2\text{C}_6\text{H}_4$	3	–	–	0.53
5	–	–	ДФ-11	2	0.50
6	–	–	ТКФ	2	0.44
7	–	–	ИНХП-21	2	0.48
8	$[\text{PhCH}_2\text{SC}(\text{O})]_2\text{C}_2\text{H}_2$	3	ИНХП-21	2	0.37
9	$[\text{PhCH}_2\text{SC}(\text{O})]_2(\text{CH}_2)_4$	3	ИНХП-21	2	0.39
10	$[\text{PhCH}_2\text{SC}(\text{O})]_2(\text{CH}_2)_4$	3	ТКФ	2	0.44
11	$[\text{PhCH}_2\text{SC}(\text{O})]_2(\text{CH}_2)_4$	3	ДФ-11	2	0.47
12	1,2- $[\text{PhCH}_2\text{SC}(\text{O})]_2\text{C}_6\text{H}_4$	3	ИНХП-21	2	0.42
13	Трансмиссионное масло ТАД-17 (ТУ 38-1-274-69)				0.35

По степени антиизносного эффекта (диаметр пятна износа) исследованные дитиокарбоксилаты проявляют свойства, сопоставимые с фосфатными и тиофосфатными смазочными добавками ДФ-11, ТКФ и ИНХП-21 (D 0.40–0.79 и 0.44–0.50 мм соответственно, см. табл. 93), и располагаются в следующем порядке: дитиофумарат > дитиофталаат > дитиоадипинат. Добавка наиболее эффективного дибензилового эфира дитиофумаровой кислоты к маслу КС-19 (3 %) снижает диаметр пятна износа примерно в 2.5 раза (с 1.1 до 0.4 мм). При комбинации дитиокарбоксилатных и фосфатных добавок противоизносные свойства масла сопоставимы с трансмиссионным маслом ТАД-17 (ТУ 38-1-274–69), разработанным Институтом химии присадок Национальной академии наук Азербайджана для легковых автомобилей (см. табл. 93, ср. № 8, 9 и 13).



Оптимальная концентрация дибензилового эфира дитиофумаровой кислоты в масле, как следует из данных рис. 31, соответствует 3 мас. %.

S,S'-Дибензиловые эфиры дитиодикарбоновых кислот проявили также антимикробную активность в отношении основных физиологических групп микроорганизмов, по-

Рис. 31. Зависимость среднего диаметра пятна износа от концентрации дибензилдитиофумарата.

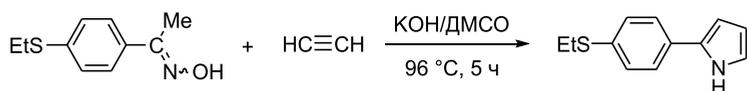
ражающих смазочные масла – аэробных бактерий и плесневых грибов [101]. Опыты показали, что S,S'-дибензиловые эфиры дитиофумаровой, дитиоадипиновой и дитиофталевой кислот в концентрации 3 % от массы дистиллятного масла Ново-Куйбышевского НПК способны полностью подавлять развитие бактериальной и грибной микрофлоры. В отсутствие добавок масло поражалось тест-культурами на 100 %.

Таким образом, дибензиловые эфиры дитиофумаровой, дитиоадипиновой и дитиофталевой кислот обладают не только противоизносными, но и антимикробными свойствами и могут использоваться как многофункциональные добавки к дистиллятным маслам.

7.5. 2-(4-Этилтиофенил)пиррол как реагент для определения палладия

Методы определения палладия в значительной степени основаны на процессах комплексообразования. Современная аналитическая химия располагает достаточным разнообразием реагентов на палладий и широким выбором вариантов фотометрического и экстракционно-фотометрического определения содержания палладия в различных природных и промышленных объектах. Для фотометрического определения палладия используют различные органические реагенты, содержащие S, N, Se, O, с которыми Pd образует устойчивые соединения. К их числу относятся 8-меркаптохинолин (тиоксин) [102], сульфонитрофенол M [103] и некоторые азореагенты [104–106]. Высокую селективность и достаточную чувствительность проявляют различные моно- и диоксимы, образующие с Pd термодинамически стабильные комплексы [107–111]. Также палладий образует окрашенные соединения с серосодержащими реагентами [112].

Ускорение анализа определения палладия и повышение его избирательности – актуальная задача аналитической химии. В качестве нового комплексообразующего реагента для экстракционно-фотометрического определения Pd(II) предложен 2-(4-этилтиофенил)пиррол, полученный из 4-этилтиофенилкетоксима и ацетилену по реакции Трофимова [113–115] (см. главу 5).



Методика количественного определения палладия с использованием этого реагента дает достаточно точные и хорошо воспроизводимые результаты и сокращает время анализа до 4–5 мин [116].

При добавлении к раствору Pd(II) в соляной кислоте бесцветного раствора 2-(4-этилтиофенил)пиррола в ацетоне сразу же наблюдается желтое окрашивание, что указывает на образование комплекса. Комплекс образуется в широком интервале кислотности от 6 M HCl до pH 5 (оптимально pH 1). Фотометрическое определение содержания Pd(II) осуществляется после однократной 30-секундной экстракции комплекса из раствора 0.1 M HCl изобутиловым спиртом. Для определения используется полоса поглощения комплекса в видимой области спектра при $\lambda = 415$ нм. При однократной экстракции *i*-BuOH палладий извлекается на 95–100 %, о чем свидетельствует исчезновение максимума в анализируемой области спектра. Сам реагент бесцветен и поглощает только в ультрафиолетовой области спектра ($\lambda = 306$ нм, $\varepsilon = 33 \cdot 10^3$).

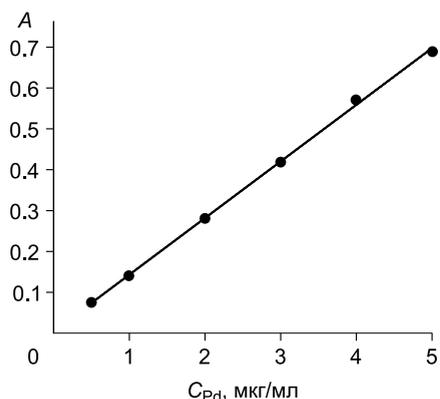


Рис. 32. Зависимость оптической плотности растворов комплекса Pd(II) с 2-(4-этилтиофенил)пирролом ($pH = 1$, $l = 2.0$ см).

При построении градуировочного графика зависимости оптической плотности от концентрации Pd(II)-ионов (рис. 32) аликвотную часть стандартного раствора PdCl₂ в 0.1 М HCl, содержащую 5, 10, 20, 30, 40, 50 мкг Pd(II), переносили в делительную воронку, добавляли 2 мл раствора $1 \cdot 10^{-3}$ М 2-(4-этилтиофенил)пиррола в ацетоне. Затем добавлением одной-двух капель раствора

1 М NaOH добивались интенсивной желтой окраски раствора, доводили объем до 10 мл раствором 0.1 М HCl. Полученный раствор переливали в делительную воронку и экстрагировали 10 мл изобутилового спирта в течение 30 с. Оптическую плотность экстрактов измеряли на фотоэлектроколориметре ФЭК-56 М при 415 нм (светофильтр № 3) в кювете $l = 2.0$ см на фоне холостого раствора.

Линейность градуировочного графика (см. рис. 32) наблюдается в диапазоне 0.5–5.0 мкг Pd/мл экстракта. Значение молярного коэффициента светопоглощения комплекса ε_{415} равно $7.2 \cdot 10^3$.

Реакция Pd(II) с 2-(4-этилтиофенил)пирролом избирательна по отношению к платине и сопутствующим макроэлементам (Fe, Ni, Co). Проведению анализа не препятствуют 50-кратные количества Pt(IV) и W(VI), 100–150-кратные Ag(I), Al(III) и Th(IV), 250–300-кратные Fe(III), Ni(II), Co(II), Mn(II), Zn(II), Re(VI) и 1000-кратные Pb(II), Bi(III) и U(VI). В присутствии 10–50-кратных мольных количеств 14 ионов относительное стандартное отклонение при пяти параллельных определениях составляет 0.02–0.04 (табл. 94).

Метод определения Pd(II) апробирован на анализе палладиевого катализатора селективного гидрирования РК-404 на пористом алюмооксидном носителе, модифицированном оксидом магния (ТУ 6-09-5514–89). Как видно из табл. 95, относительное стандартное отклонение определения Pd(II) в катализаторе составляет 0.03–0.04, что вполне соответствует метрологическим возможностям фотометрии.

Приведенные в табл. 96 аналитические характеристики и сравнительная избирательность методов определения палладия фотометрическими методами по-

Таблица 94

Определение Pd(II) в искусственной смеси ($n = 5$, $r = 0.95$)

Взято Pd(II), мкг	Найдено Pd(II), мкг	S_r
1.00	1.05	0.04
2.00	2.00	0.03
3.00	3.00	0.03
4.00	4.00	0.03
5.00	4.98	0.02

Таблица 95

Определения Pd(II) в катализаторе РК-404 ($n = 9$, $r = 0.95$)

Аликвота, мл	Содержание Pd(II), мкг		S_r
	Полярографическое определение	Фотометрическое определение	
1.5	23.2	23.0 ± 0.9	0.04
2.0	31.0	30.0 ± 1.0	0.03
3.0	46.5	46.0 ± 1.4	0.03

Таблица 96

Аналитические характеристики и сравнительная избирательность реакции Pd(II) с комплексообразующими реагентами

№ п/п	Комплексообразующий реагент	Условия образования комплекса	Интервал соблюдения закона Бера, мкг/мл	Ионы, мешающие определению	Лит. ссылка
1	8-Меркаптохинолин	98 °С, 15–20 мин 3–4 н HClO ₄ 4–10 н H ₂ SO ₄ HCl (pH 2–4)	0.4–12.0	Hg(I), Mn(II) Cu(II), Fe(III) Pt(IV), Mo (VI), Sn(II,IV)	[102]
2	Сульфонитрофенол М	85 °С, 20 мин 3–4 н HClO ₄ 4–10 н H ₂ SO ₄ HCl (pH 2–4)	0.04–1.6	Fe(III), Ni(II), Co(II), Cu (II), Mo(VI) (3 н H ₂ SO ₄) Cl ⁻ (> 0.04 M)	[103]
3	4-(2-Пиридилазо)-резорцин + дифенилгуанидин	pH > 4, 22 °С, 25 мин экс- тракция <i>n</i> -BuOH	0.21–1.91	Pt(IV), Ir(IV)	[104]
4	α-Фурилдиоксим	pH 3–4, экстракция C ₆ H ₆ или CHCl ₃	1.4–7.4	Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III), Au(III) CN ⁻	[107, 108]
5	2-Гидрокси-1-ацетонафтоноксим	Не указано	1.0–6.5	Mn(II), Ca, Ba, Al 1:40; Zn, Cr(III) 1:8; Co, Ni, Fe(II) 1:5; Pt, Ru, Ph, La 1:2.5	[110]
6	2-(4-Этилтиофенил)-пиррол	30 с, экстракция <i>i</i> -BuOH	0.5–5.0	Pt(IV), W(VI) 1:50; Ag(I) 1:100; Au(III), Th(IV) 1:115; Al(III) 1:135; Re 1:250; Mn(II) 1:275; Fe(III) 1:280; Ni(II) 1:295; Co (II) 1:295; Zn(II) 1:325; Pb(II) 1:1000; Bi(III) 1:1045; U(VI) 1:1200	[116]

казывают, что 2-(4-этилтиофенил)пиррол обладает значительными преимуществами по отношению к известным реагентам: он обеспечивает высокую экспрессность и избирательность определения Pd(II) в присутствии больших количеств многих элементов.

Методика определения палладия (II) взаимодействием с 2-(4-этилтиофенил)пирролом. Аликвотную часть раствора Pd(II), содержащую 5, 10, 20, 30, 40, 50 мкг Pd(II), переносят в делительную воронку, добавляют 2 мл 1·10⁻³ М ацетонового раствора реагента. Приливают одну-две капли раствора 1 М NaOH для более интенсивного желтого окрашивания, доводят объем до 10 мл раствором 0.1 М HCl, прибавляют 10 мл изобутилового спирта и экстрагируют полученный комплекс в течение 30 с. Оптическую плотность экстракта измеряют на фотоэлектроколориметре ФЭК-56 М при 415 нм (светофильтр № 3) в кювете *l* = 20 мм на фоне *i*-BuOH.

Определение палладия (II) в катализаторе РК-404. Навеску 0.10 г катализатора растворяют в 30 мл смеси концентрированной HCl и воды (1:1) при слабом нагревании. После охлаждения раствор переносят в колбу емкостью 100 мл, доводят до метки 0.1 М HCl. Аликвоту этого раствора смешивают с 2 мл 10^{-3} М раствора 2-(4-этилтиофенил)пиррола в ацетоне и обрабатывают как указано выше.

Список литературы

- [1] Jin Y., Yang H., Fu H. Thiophenol-catalyzed visible-light photoredox decarboxylative couplings of N-(acetoxyl)phthalimides // *Org. Lett.* **2016**, *18*, 6400–6403.
- [2] Yan J., Poon J.-F., Singh V.P. et al. Regenerable thiophenolic radical-trapping antioxidants // *Org. Lett.* **2015**, *17*, 6162–6165.
- [3] Corrales M., Bierbrauer K., Sacristan J. et al. Surface modification of PVC membranes using fluorothiophenol compounds // *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*, 1990–1998.
- [4] Dawson P.E., Churchill M.J., Ghadiri M.R. et al. Modulation of reactivity in native chemical ligation through the use of thiol additives // *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4325–4329.
- [5] Hirano H., Watase S., Tanaka M. Linear polymers with sulfur in the main chain. III. Synthesis of polythioesters by polycondensation of bis(4,4'-mercaptophenyl)sulfide with various acid dichlorides and their properties // *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *96*, 508–515.
- [6] Hirano H., Kadota J., Agari Y. et al. Linear polymers with sulfur in the main chain. IV. Synthesis of thermotropic liquid-crystalline polythioesters based on 4,4'-biphenyldithiol with excellent adhesive properties // *Polym. Eng. Sci.* **2007**, *47*, 262–269.
- [7] Meng Y., Zhang C., Xu L. et al. Low-polydispersity hyperbranched polyphenylene sulfide as a protectant for palladium nanocomposites // *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 500–502.
- [8] Xu F., Zhang L., Jia Y. et al. Discovery of 4-amino-2-(thio)phenol derivatives as novel protein kinase and angiogenesis inhibitors for the treatment of cancer: Synthesis and biological evaluation. Part II // *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, *69*, 191–200.
- [9] Kolb H.C., Finn M.G., Sharpless K.B. Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions // *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021.
- [10] Hoyle C.E., Lee T.Y., Roper T. Thiol-enes: Chemistry of the past with promise for the future // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5301–5338.
- [11] Lowe A.B. Thiol-ene “click” reactions and recent applications in polymer and materials synthesis // *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 17–36.
- [12] Hoyle C.E., Lowe A.B., Bowman C.N. Thiol-click chemistry: a multifaceted toolbox for small molecule and polymer synthesis // *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1355–1387.
- [13] Türünc O., Meier M.A.R. The thiol-ene (click) reaction for the synthesis of plant oil derived polymers // *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2013**, *115*, 41–54.
- [14] Lowe A.B. Thiol-ene “click” reactions and recent applications in polymer and materials synthesis: a first update // *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 4820–4870.
- [15] Temel G., Karaca N., Arsu N. Synthesis of main chain polymeric benzophenone photoinitiator via thiol-ene click chemistry and its use in free radical polymerization // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 5306–5312.
- [16] Xi W., Wang C., Kloxin C.J. et al. Nitrogen-centered nucleophile catalyzed thiol-vinylsulfone addition, another thiol-ene “click” reaction // *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 811–814.
- [17] Carioscia J.A., Lu H., Stanbury J.W. Thiol-ene oligomers as dental restorative materials // *Dent. Mater.* **2005**, *21*, 1137–1143.
- [18] Cramer N.B., Couch C.L., Schreck K.M. et al. Investigation of thiol-ene and thiol-ene-methacrylate based resins as dental restorative materials // *Dent. Mater.* **2010**, *26*, 21–28.
- [19] Boulden J.E., Cramer N.B., Schreck K.M. et al. Thiol-ene–methacrylate composites as dental restorative materials // *Dent. Mater.* **2011**, *27*, 267–272.
- [20] Connal L.A., Kinnane C.R., Zelikin A.N. et al. Stabilization and functionalization of polymer multilayers and capsules via thiol-ene click chemistry // *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 576–578.

[21] **Chan J.W., Hoyle C.E., Lowe A.B.** Sequential phosphine-catalyzed, nucleophilic thiol-ene/radical-mediated thiol-yne reactions and the facile orthogonal synthesis of polyfunctional materials // *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5751–5753.

[22] **Campos L.M., Killops K.L., Sakai R. et al.** Development of thermal and photochemical strategies for thiol-ene click polymer functionalization // *Macromolecules*. **2008**, *41*, 7063–7070.

[23] **Khire V.S., Lee T.Y., Bowman C.N.** Synthesis, characterization and cleavage of surface-bound linear polymers formed using thiol-ene photopolymerizations // *Macromolecules*. **2008**, *41*, 7440–7447.

[24] **Тарасенков А.Н., Гетманова Е.В., Бузин М.И. и др.** Синтез тиоэфирных производных сверхразветвленного карбосиланового полимера // *Изв. АН. Сер. хим.* **2011**, 2495–2500.

[25] **Xue L., Yang Z., Wang D. et al.** Synthesis and characterization of silicon-containing hyperbranched polymers via thiol-ene click reaction // *J. Organomet. Chem.* **2013**, *732*, 1–7.

[26] **Tarassenkov A., Getmanova E., Tatarinova E. et al.** Thioether derivatives of carbosilane dendrimers of lower generations: Synthesis and complexation with CuCl_2 // *Macromol. Symp.* **2012**, *317–318*, 293–300.

[27] **Александров А.И., Метленкова И.Ю., Тарасенков А.Н. и др.** Комплексы CuCl_2 с дендримером низкой генерации G1-4S-Bu. Расчеты строения и физико-химических свойств методом DFT // *Изв. АН. Сер. хим.* **2016**, 407–413.

[28] **Dondoni A.** The emergence of thiol-ene coupling as a click process for materials and bioorganic chemistry // *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8995–8997.

[29] **Killops K.L., Campos L.M., Hawker C.J.** Robust, efficient, and orthogonal synthesis of dendrimers via thiol-ene “click” chemistry // *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5062–5064.

[30] **Rissing C., Son D.Y.** Application of thiol-ene chemistry to the preparation of carbosilane-thioether dendrimers // *Organometallics*. **2009**, *28*, 3167–3172.

[31] **Jha G.S., Seshadri G., Mohan A.** Sulfur containing optical plastics and its ophthalmic lenses applications // *e-Polymers*. **2008**, *8*, 376–402.

[32] **Ruzza P., Rosato A., Nassi A. et al.** Synthesis and preliminary in vitro biological evaluation of 4-[(4-hydroxyphenyl)sulfanyl]but-3-en-2-one, a 4-mercaptophenol derivative designed as a novel bifunctional antimelanoma agent // *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 4973–4976.

[33] **Liu T., Sun C., Xing X. et al.** Synthesis and evaluation of 2-[2-(phenylthiomethyl)-1H-benzo[d]imidazol-1-yl]acetohydrazide derivatives as antitumor agents // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2012**, *22*, 3122–3125.

[34] **Kanishchev O.S., Lavoignat A., Picot S. et al.** New route to the 5-((arylothio- and heteroarylthio)methylene)-3-(2,2,2-trifluoroethyl)-furan-2(5H)-ones – Key intermediates in the synthesis of 4-aminoquinoline γ -lactams as potent antimalarial compounds // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2013**, *23*, 6167–6171.

[35] **De Martino G., Edler M.C., La Regina G. et al.** New arylthioindoles: Potent inhibitors of tubulin polymerization. 2. Structure-activity relationships and molecular modeling studies // *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 947–954.

[36] **La Regina G., Edler M.C., Brancale A. et al.** Arylthioindole inhibitors of tubulin polymerization. 3. Biological evaluation, structure-activity relationships and molecular modeling studies // *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 2865–2874.

[37] **Marson C.M., Savy P., Rioja A.S. et al.** Aromatic sulfide inhibitors of histone deacetylase based on arylsulfinyl-2,4-hexadienoic acid hydroxyamides // *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 800–805.

[38] **Carocci A., Catalano A., Lovece A. et al.** Design, synthesis, and pharmacological effects of structurally simple ligands for MT1 and MT2 melatonin receptors // *Bioorg. Med. Chem.* **2010**, *18*, 6496–6511.

[39] **Khanfar M.A., Quinti L., Wang H. et al.** Development and characterization of 3-(benzylsulfonamido)benzamides as potent and selective SIRT2 inhibitors // *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, *76*, 414–426.

- [40] **Żołnowska B., Sławiński J., Pogorzelska A. et al.** Carbonic anhydrase inhibitors. Synthesis, and molecular structure of novel series N-substituted N'-(2-arylmethylthio-4-chloro-5-methylbenzenesulfonyl)guanidines and their inhibition of human cytosolic isozymes I and II and the transmembrane tumor-associated isozymes IX and XII // *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, *71*, 135–147.
- [41] **Ruffoni A., Ferri N., Bernini S.K. et al.** 2-Amino-3-(phenylsulfanyl)norborene-2-carboxylate: An appealing scaffold for the design of Rac1–Tiam1 protein–protein interaction inhibitors // *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 2953–2962.
- [42] **Machado V.A., Peixoto D., Costa R. et al.** Synthesis, antiangiogenesis evaluation and molecular docking studies of 1-aryl-3-[(thieno[3,2-b]pyridin-7-ylthio)phenyl]ureas: Discovery of a new substitution pattern for type II VEGFR-2 Tyr kinase inhibitors // *Bioorg. Med. Chem.* **2015**, *23*, 6497–6509.
- [43] **Прилежаева Е.Н.** Сульфоны и сульфоксиды в полном синтезе биологически активных природных соединений // *Усп. хим.* **2000**, *69*, 403–446.
- [44] **Alba A.-N.R., Companyo X., Rios R.** Sulfones: new reagents in organocatalysis // *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2018–2033.
- [45] **Nielsen M., Jacobsen C.B., Holub N. et al.** Asymmetric organocatalysis with sulfones // *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2668–2679.
- [46] **Jin Z., Vandort P.C., Fuchs P.L.** New synthetic methods exploiting vinyl sulfones discovered during the synthesis of a natural product // *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *95*, 1–19.
- [47] **Bos P.H., Minnaard A.J., Feringa B.L.** Catalytic asymmetric conjugate addition of grignard reagents to α,β -unsaturated sulfones // *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4219–4222.
- [48] **Desrosiers J.-N., Bechara W.S., Charette A.B.** Catalytic enantioselective addition of diorganozinc reagents to vinyl sulfones // *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2315–2318.
- [49] **Mossé S., Alexakis A.** First organocatalyzed asymmetric Michael addition of aldehydes to vinyl sulfones // *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4361–4364.
- [50] **Zhu Q., Cheng L., Lu Y.** Asymmetric organocatalytic Michael addition of ketones to vinylsulfone // *Chem. Commun.* **2008**, 6315–6317.
- [51] **Liu M.-M., Chen X.-Y., Huang Y.-Q. et al.** Hybrids of phenylsulfonylfuroxan and coumarin as potent antitumor agents // *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 9343–9356.
- [52] **Scaife C.L., Kuang J., Wills J.C. et al.** Nuclear factor κ B inhibitors induce adhesion-dependent colon cancer apoptosis // *Cancer Res.* **2002**, *62*, 6870–6878.
- [53] **Shen Y., Herde R., Doxey B.W. et al.** Pharmacologic downregulation of c-FLIPL restores juxtacrine death receptor-mediated apoptosis in cancer cells in a peritoneal carcinomatosis model // *Int. J. Cancer.* **2012**, *130*, 1494–1503.
- [54] **Shen Y., Zifcsak C.A., Shea J.E. et al.** Design, synthesis, and biological evaluation of sulfonyl acrylonitriles as novel inhibitors of cancer metastasis and spread // *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 1140–1158.
- [55] **Harrak Y., Casula G., Basset J. et al.** Synthesis, anti-inflammatory activity, and in vitro antitumor effect of a novel class of cyclooxygenase inhibitors: 4-(Aryloyl)phenyl methyl sulfones // *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 6560–6571.
- [56] **Long J., Zhao J., Yan Z. et al.** Antitumor effects of a novel sulfur-containing hydroxamate histone deacetylase inhibitor H40 // *Int. J. Cancer.* **2009**, *124*, 1235–1244.
- [57] **Duan W., Li J., Inks E.S. et al.** Design, synthesis, and antitumor evaluation of novel histone deacetylase inhibitors equipped with a phenylsulfonylfuroxan module as a nitric oxide donor // *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 4325–4338.
- [58] **Lee H.-Y., Chang C.-Y., Su C.-J. et al.** 2-(Phenylsulfonyl)quinoline N-hydroxyacrylamides as potent anticancer agents inhibiting histone deacetylase // *Eur. J. Med. Chem.* **2016**, *122*, 92–101.
- [59] **Woo S.Y., Kim J.H., Moon M.K. et al.** Discovery of vinyl sulfones as a novel class of neuroprotective agents toward Parkinson's disease therapy // *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 1473–1487.

[60] **Wacker D.A., Wang Y., Broekema M. et al.** Discovery of 5-chloro-4-((1-(5-chloropyrimidin-2-yl)piperidin-4-yl)oxy)-1-(2-fluoro-4-(methylsulfonyl)phenyl)pyridin-2(1H)-one (BMS-903452), an antidiabetic clinical candidate targeting GPR119 // *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 7499–7508.

[61] **Biswas K., Aya T., Qian W. et al.** Aryl sulfones as novel Bradykinin B1 receptor antagonists for treatment of chronic pain // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, *18*, 4764–4769.

[62] **Varnes J.G., Forst J.M., Hoerter T.N. et al.** Identification of N-(2-(azepan-1-yl)-2-phenylethyl)-benzenesulfonamides as novel inhibitors of GlyT1 // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2010**, *20*, 4878–4881.

[63] **Anderson M.O., Zhang J., Liu Y. et al.** Nanomolar potency and metabolically stable inhibitors of kidney urea transporter UT-B // *J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 5942–5950.

[64] **Dudutienė V., Zubrienė A., Smirnov A. et al.** 4-Substituted-2,3,5,6-tetrafluorobenzenesulfonamides as inhibitors of carbonic anhydrases I, II, VII, XII, and XIII // *Bioorg. Med. Chem.* **2013**, *21*, 2093–2106.

[65] **Zhang Y.-M., Fan X., Yang S.-M. et al.** Syntheses and in vitro evaluation of arylsulfone-based MMP inhibitors with heterocycle-derived zinc-binding groups (ZBGs) // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, *18*, 405–408.

[66] **Pettersson F., Pontén H., Waters N. et al.** Synthesis and evaluation of a set of 4-phenylpiperidines and 4-phenylpiperazines as D2 receptor ligands and the discovery of the dopaminergic stabilizer 4-[3-(methylsulfonyl)phenyl]-1-propylpiperidine (Huntexil, Pridopidine, ACR16) // *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 2510–2520.

[67] **Semple G., Santora V.J., Smith J.M. et al.** Identification of biaryl sulfone derivatives as antagonists of the histamine H₃ receptor: Discovery of (R)-1-(2-(4'-(3-methoxypropylsulfonyl)biphenyl-4-yl)ethyl)-2-methylpyrrolidine (APD916) // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2012**, *22*, 71–75.

[68] **Chen H., Tsalkova T., Chepurny O.G.** Identification and characterization of small molecules as potent and specific EPAC2 antagonists // *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 952–962.

[69] **Ivachtchenko A., Golovina E., Kadieva M. et al.** Synthesis of substituted diphenyl sulfones and their structure–activity relationship with the antagonism of 5-HT₆ receptors // *Bioorg. Med. Chem.* **2013**, *21*, 4614–4627.

[70] **Staniszewska M., Bondaryk M., Ochal Z.** New synthetic sulfone derivatives inhibit growth, adhesion and the leucine arylamidase APE2 gene expression of *Candida albicans* in vitro // *Bioorg. Med. Chem.* **2015**, *23*, 314–321.

[71] **Buil M.A., Calbet M., Castillo M. et al.** Structure-activity relationships (SAR) and structure–kinetic relationships (SKR) of sulphone-based CRTh2 antagonists // *Eur. J. Med. Chem.* **2016**, *113*, 102–133.

[72] **Благник Р., Занова В.** *Микробиологическая коррозия*. М.; Л.: Химия, Ленинград. отделение, **1965**, 222 с.

[73] **Скрибачилин В.Б., Лаптева Е.А., Михайлова Л.К.** О биоповреждении топлив // *Химия и технология топлив и масел*. **1983**, 29–30.

[74] **Андреюк Е.И., Билай В.И., Коваль Э.З. и др.** *Микробная коррозия и ее возбудители*. Киев: Наук. думка, **1980**, 287 с.

[75] **Van Hamme J.D., Singh A., Ward O.P.** Recent advances in petroleum microbiology // *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* **2003**, *67*, 503–549.

[76] **Семенов С.А., Гумаргалиева К.З., Заиков Г.Е.** Биоповреждения материалов и изделий техники // *Горение, деструкция и стабилизация полимеров*. СПб., **2008**, с. 73–99.

[77] **Каблов Е.Н.** Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г. // *Авиационные материалы и технологии*. **2012**, 7–17.

[78] **Каневская М.Г.** *Биологическое повреждение промышленных материалов*. Л.: Наука, **1984**, 231 с.

[79] **Мехтиева Н.А., Кандинская Л.И.** Распространение микромицетов в топливных системах самолетов // *Биологические повреждения строительных и промышленных материалов*. Киев: Наук. думка, **1978**, с. 112–114.

[80] Каблов Е.Н., Полякова А.В., Васильева А.А. и др. Микробиологические испытания авиационных материалов // *Авиационная промышленность*. 2011, 35–40.

[81] Полякова А.В., Кривушина А.А., Горяшник Ю.С. и др. Испытания на микробиологическую стойкость в условиях теплого и влажного климата // *Труды ВИАМ*, 2013, 6 с.

[82] Матвеева Е.Л., Васильченко О.А., Демянко Д.А. Микробиологическое поражение авиационных топлив // *Система озброєння і військова техніка*. 2011, 152–156.

[83] Staunton J., Weissman K.J. Polyketide biosynthesis: a millenium review // *Nat. Prod. Rep.* 2001, 18, 380–416.

[84] Wingert H., Sauter H., Brand S. et al. Thiocarboxylic esters and fungicides containing them // *Pat. US5112860*, 1990.

[85] Ханжин В.В. *Фармакологическая активность производных пиридина и хинолина*: Дис. ... канд. мед. наук. М., 2005.

[86] Шахгельдиев М.А., Зейналов Ф.К., Алиев И.А. и др. Синтезы некоторых селенорганических соединений и исследование их антимикробных свойств // *Респ. конф. по химии и технологии присадок к маслам, топливам и смазочно-охлаждающим жидкостям*: Тез. докл. Баку, 1978, с. 42.

[87] Шахгельдиев М.А., Зейналов Ф.К., Алиев И.А. и др. Производные тиокарбоновых и тионкарбоновых кислот в качестве антимикробных присадок к нефтепродуктам // *Респ. конф. по химии и технологии присадок к маслам, топливам и смазочно-охлаждающим жидкостям*: Тез. докл. Баку, 1978, с. 43.

[88] Алиев И.А., Зейналов Ф.К., Шахгельдиев М.А. и др. Антимикробная активность S-арилловых эфиров тиокарбоновых кислот // *Всесоюз. конф. по биоповреждениям*: Тез. докл. Горький, 1981, с. 134–135.

[89] Хицан Д.О., Линнард Р.Е. Борьба с микроорганизмами при хранении и применении нефтяных топлив // *Качество моторных и реактивных топлив, масел и присадок*. М.: Химия, 1970, с. 134–157.

[90] Bagiu R.V., Vlaicu B., Butnariu M. Chemical composition and in vitro antifungal activity screening of the *Allium ursinum* L. (Liliaceae) // *Int. J. Mol. Sci.* 2012, 13, 1426–1436.

[91] Rabinkov A., Miron T., Konstantinovski L. et al. The mode of action of allicin: trapping of radicals and interaction with thiol containing proteins // *Biochim. Biophys. Acta*. 1998, 1379, 233–244.

[92] Olusanmi M.J., Amadi J.E. Studies on the antimicrobial properties and phytochemical screening of garlic (*Allium sativum*) extracts // *Ethnobotanical Leaflets*. 2010, article 16.

[93] Кулиев А.М. *Химия и технология присадок к маслам и топливам*. Л.: Химия, 1985, 312 с.

[94] Обельницкий А.М., Егорушкин Е.А., Чернявский Ю.Н. *Топливо, смазочные материалы и охлаждающие жидкости*. М.: ИПО "Полиграф", 1997, 270 с.

[95] Кулиев А.М. *Химия и технология присадок к маслам и топливам*. М.: Химия, 1972, 360 с.

[96] Виноградов И.Э. *Противоизносные присадки к маслам*. М.: Химия, 1972, 272 с.

[97] Санин П.И., Шепелева Е.С., Фрейдлина Р.Х. и др. Способ получения ди-(трихлорпентил)сульфидов // А. с. СССР 142369, 1961.

[98] Кулиев А.М., Сулейманова Ф.Г., Эльевич И.И. и др. Способ получения моторных масел // А. с. СССР 172446, 1965.

[99] Шепелева Е.С., Санин П.И. Хлорфосфорорганические соединения как присадки, понижающие износ в условиях граничного трения // *Присадки к маслам и топливам*. М.: Гостоптехмздат, 1961, с. 67–70.

[100] Алиев И.А., Зейналов Ф.К., Шахгельдиев М.А. и др. Синтез S,S-добензиловых эфиров дитиокарбоновых кислот и исследование их в качестве присадок к смазочным маслам // *Аз. хим. журн.* 1983, 51–54.

[101] Литвиненко С.Н. *Защита нефтепродуктов от действия микроорганизмов*. М.: Химия, 1977, 143 с.

[102] **Инютина О.Д., Иванкова А.И., Щербов Д.П.** Экстракционно-фотометрическое исследование реакции 8-меркаптохинолина (тиоксина) с платиновыми металлами // *Исследование цветных и флуоресцентных реакций для определения благородных металлов*. Алма-Ата: ОНТИ КазИМС, **1969**, с. 64–68.

[103] **Саввин С.Б., Прописцова Р.Ф., Оханова Л.Н.** Сульфонитрофенол М – новый реагент на палладий, ниобий и другие элементы // *ЖАХ*. **1969**, 24, 1634–1642.

[104] **Coufalová O., Rudzitis G., Mežaraup G. et al.** An extraction-spectrophotometric determination of palladium with 4-(2-pyridylazo)resorcinol in the presence of diphenylguanidine // *Microchem. J.* **1985**, 32, 24–29.

[105] **Coufalova O., Germakova L.** Spectrophotometric determination of the platinum metals. VIII. Highly sensitive extraction determination of palladium with 4-(2-pyridylazo)resorcinol in the presence of cetylpyridinium bromide // *Chem. Zvesti.* **1985**, 39, 83–90.

[106] **Яхшиева З.З., Сманова З.А., Каримова Н.О.** Азореагент на ионы палладия(II) 4-(2-N-метиланабазилазо)-м-фенилдиамин // *Наука и мир*. **2016**, 1, 107–108.

[107] **Пешкова В.М., Шленская В.И., Рацевская А.И.** К вопросу определения палладия оксимами // *Вестн. МГУ*. **1954**, 83–90.

[108] **Иванкова А.И., Гладышева В.П., Щербов Д.П.** Экстракционно-фотометрическое исследование реакции палладия с α -фурилдиоксимом // *Исследование цветных и флуоресцентных реакций для определения благородных металлов*. Алма-Ата: ОНТИ, КазИМС, **1969**, с. 64–68.

[109] **Rao D.M., Reddy K.H., Reddy D.V.** Spectrophotometric determination of palladium with 5,6-dimethyl-1,3-indanedione-2-oxime // *Talanta*. **1991**, 38, 1047–1050.

[110] **Reddy K.V., Paul A.** Spectrophotometric determination of palladium (II) using 2-гидроxy-1-аcetonaphthone-oxime // *Indian J. Chem., Sect. A*. **1984**, 23, 702–704.

[111] **Одяков В.Ф., Жижина Е.Г.** Экстракционно-фотометрическое определение палладия в гомогенном катализаторе (Pd + гетерополиоксиды) // *Завод. лаб. Диагностика материалов*. **2009**, 75, 22–24.

[112] **Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д. и др.** *Комплексные соединения в аналитической химии*. М.: Мир, **1975**, 531 с.

[113] **Алиев И.А., Гасанов Б.Р., Зейналова С.Н. и др.** Синтез 2,5-дизамещенных пирролов реакцией кетоксимов с 1,2-дибромпропаном // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1988**, 2175–2177.

[114] **Алиев И.А., Михалева А.И., Гасанов Б.Р. и др.** Пирролы из кетоксимов и ацетилена. 43. 1,2-Дигалогеналканы и винилхлорид в синтезе 2-(4-алкилтиофенил)пирролов // *ХГС*. **1990**, 1337–1340.

[115] **Коростова С.Е., Шевченко С.Г., Шмидт Е.Ю. и др.** Пирролы из кетоксимов и ацетилена. 42. Особенности синтеза новых 2-арилпирролов // *ХГС*. **1992**, 609–613.

[116] **Алиев И.А., Синеговская Л.М., Трофимов Б.А.** 2-(4-Этилтиофенил)пиррол как реагент для определения палладия // *Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2018, т. 8.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей монографии, наряду с традиционными (классическими) методами синтеза ароматических тиолов и их производных, описаны также новейшие подходы к формированию связи углерод–сера, основанные на использовании переходных металлов и их комплексов для активации исходных реагентов, как правило, ароматических галогенидов, не отличающихся высокой реакционной способностью в классических реакциях.

Проанализированы оригинальные статьи, обзоры, патенты и диссертации, некоторые из них принадлежат авторам монографии. При этом авторы старались возможно более объективно цитировать и обсуждать работы других научных коллективов, посвященные различным аспектам (синтетическим, физико-химическим, теоретическим и прикладным) химии ароматических тиолов и их производных.

Интерес к ароматическим тиолам и их производным не ослабевает. В мировой литературе заметно растет число публикаций, посвященных ароматическим сероорганическим соединениям, в том числе арилтиолам, сульфидам, сульфоксидам и сульфонам, а также их функциональным производным. Особенно динамично развиваются исследования по формированию связи C–S с использованием металлокомплексного катализа.

В процессе подготовки данной монографии к печати появился обзор по катализируемому переходными металлами синтезу арилтиолов из арилгалогенидов [1]. Разработан эффективный синтез ароматических тиолов из арилиодидов и сульфида натрия в присутствии медного катализатора и 1,2-этандитиола [2]. Опубликован синтез ароматических сульфидов кросс-сочетанием арилтиолов с арилхлоридами в присутствии каталитической системы фосфит никеля/фосфин [3]. Предложен экологичный метод синтеза ароматических сульфидов, основанный на аэробном Co-катализируемом окислении связей C–H с тиолами в воде. В реакцию вступают ароматические тиолы с электронодонорными (метил-, метокси-, amino-) и электроноакцепторными (хлор, бром) заместителями [4]. В обзоре [5] обобщены последние достижения в области катализируемого металлами S-арилрования тиолов арилгалогенидами в водной среде [5].

Высокие выходы несимметричных ароматических сульфидов достигнуты при изучении реакции арилсульфонилхлоридов с арилиодидами в присутствии Mn в качестве восстановителя [6].

Реакцией арилгалогенидов с сульфинатами натрия в присутствии никелевого катализатора с высокими выходами получены диарилсульфоны [7]. В условиях, отвечающих зеленой химии, на основе *пара*-метиламинофенолов с использованием сульффиновых кислот получены производные ароматических сульфонов, обладающие высокой антибактериальной активностью [8].

По типу клик-химии протекает радикальная реакция арилтиолов с разрывом напряженной C–C связи [1.1.1] пропелана, приводящая к новым строительным блокам и прекурсорам лекарственных препаратов [9]. Продолжаются исследования в области ен-тиольной клик-химии. С использованием этой реакции разработан под-

ход к биоконъюгированию коллоидных наночастиц, обладающих высокой ферментативной активностью [10].

Разработан эффективный синтез арилвинилсульфидов винилированием арилтиолов с использованием карбида кальция в качестве источника ацетиленов [11]. Эта же методология использована для получения арилвинилсульфидов и 1,2-бисарилтиозенов на основе арилов и сульфидов [12].

Продолжается поиск новых синтетических возможностей ароматических тиолов и их производных. Обнаружена неожиданная реакция ароматических и гетероароматических тиолов с α -гидроксипирролинами, протекающая с замещением гидроксильной функции на арил(гетарил)тиогруппу. Замещение легко протекает в присутствии трифторуксусной кислоты в ацетонитриле. Роль кислоты состоит в протонировании атома азота, соседствующего с гидроксильным заместителем, что приводит к повышению электрофильности α -положения пирролинового цикла [13]. Это новая разновидность викариозного замещения гидроксильной группы открыла простой путь к ранее неизвестным производным дигидропиррола – перспективным прекурсорам лекарственных средств.

Кросс-сочетание арилтиолов со вторичными фосфинсульфидами и селенидами в системе CCl_4/Et_3N обеспечивает эффективный синтез соответствующих ди-тиофосфинатов [14] и тиоселенофосфинатов [15].

Обнаружена гомолитическая фрагментация арилсульфидов при их прямом лазерном флеш-фотолизе в присутствии кислорода [16].

Авторы полагают, что обобщенные в монографии методы синтеза и основные реакции ароматических тиолов и их производных, сформулированные закономерности и корреляционные зависимости реакционной способности от их строения будут полезны для специалистов, занятых в области химии и технологии органических соединений серы, и стимулируют развитие дальнейших исследований, направленных на более широкое применение органических соединений серы, в первую очередь, ароматического ряда.

Список литературы

- [1] Liu Y., Liu S., Xiao Y. Transition-metal-catalyzed synthesis of phenols and aryl thiols // *Beilstein J. Org. Chem.* **2017**, *13*, 589–611.
- [2] Xue H., Jing B., Liu S. et al. Copper-catalyzed direct synthesis of aryl thiols from aryl iodides using sodium sulfide aided by catalytic 1,2-ethanedithiol // *Synlett.* **2017**, *28*, 2272–2276.
- [3] Jones K.D., Power D.J., Bierer D. et al. Nickel phosphite/phosphine-catalyzed C–S cross-coupling of aryl chlorides and thiols // *Org. Lett.* **2018**, *20*, 208–211.
- [4] Huang X., Chen Y., Zhen S. et al. Cobalt-catalyzed aerobic cross-dehydrogenative coupling of C–H and thiols in water for C–S formation // *J. Org. Chem.* **2018**. DOI: 10.1021/acs.joc.7b02718
- [5] Vessally E., Didehban K., Mohammadi R. et al. Recent advantages in the metal (bulk and nano)-catalyzed S-arylation reactions of thiols with aryl halides in water: a perfect synergy for eco-compatible preparation of aromatic thioethers // *J. Sulf. Chem.* **2018**, 1–18.
- [6] Wang Y., Zhang X., Liu H. et al. Nickel-catalyzed direct formation of the C–S bonds of aryl sulfides from arylsulfonyl chlorides and aryl iodides using Mn as a reducing agent // *Org. Chem. Frontiers.* **2017**, *4*, 31–36.
- [7] Liu N.-W., Liang S., Margraf N. et al. Nickel-catalyzed synthesis of diaryl sulfones from aryl halides and sodium sulfonates // *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 1208–1210.
- [8] Nematollahi D., Khazalpour S., Ranjbar M. et al. A green strategy for the synthesis of sulfone derivatives of *p*-methylaminophenol: Kinetic evaluation and antibacterial susceptibility // *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 4436. DOI: 10.1038/s41598-017-04581-0

- [9] **Bär R.M., Kirschner S., Nieger M. et al.** Alkyl and aryl thiol addition to [1.1.1]propellane: scope and limitations of a fast conjugation reaction // *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1373–1382.
- [10] **Y. Liu, W. Hou, H. Sun, C. Cui, L. Zhang, Y. Jiang, Y. Wu, Y. Wang, J. Li, B. S. Sumnerlin, Q. Liu, W. Tan.** Thiol-ene click chemistry: a biocompatible way for orthogonal bioconjugation of colloidal nanoparticles // *Chemical Science.* **2017**, *8*, 6182–6187.
- [11] **Rodygin K.S., Ananikov V.P.** An efficient metal-free pathway to vinyl thioesters with calcium carbide as the acetylene source // *Green Chem.* **2016**, *18*, 482–486.
- [12] **Rodygin K.S., Gyrdymova Y.V., Zarubaev V.V.** Synthesis of vinyl thioethers and bis-thioethenes from calcium carbide and disulfides // *Mend. Comm.* **2017**, *27*, 476–478.
- [13] **Dvorko M.Yu., Shabalin D.A., Schmidt E.Yu. et al.** Synthesis of uniquely functionalized pyrrolines from hydroxypyrrolines // *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 4609–4616.
- [14] **Volkov P.A., Ivanova N.I., Gusarova N.K. et al.** A simple route to dithiophosphinic esters and diesters from secondary phosphine sulfides and thiols or dithiols // *J. Sulf. Chem.* **2014**, *35*, 237–247.
- [15] **Gusarova N.K., Volkov P.A., Ivanova N.I. et al.** Oxidative cross-coupling between secondary phosphine selenides and thiols or dithiols: A facile regio-selective synthesis of thio-selenophosphinic S-esters and S-diester // *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 3543–3545.
- [16] **Bonesi S.M., Crespi S., Merli D. et al.** Direct irradiation of aryl sulfides: Homolytic fragmentation and sensitized S-oxidation // *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 9054–9065.

Оглавление

Предисловие	3
Введение	6
Глава 1. СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ТИОЛОВ	15
1.1. Реакции ароматических соединений с элементной серой и ее неорганическими соединениями	—
1.2. Реакции с другими сернистыми нуклеофилами	17
1.3. Реакции с серосодержащими электрофилами	21
1.4. Восстановление диарилдисульфидов	23
1.5. Примеры синтезов	24
1.5.1. Синтез 2- и 3-замещенных арилтиолов из хлоридов диазония и этилксантогената калия	—
1.5.2. Синтез 4-замещенных арилтиолов восстановлением ароматических сульфохлоридов	25
1.5.3. Синтез арилтиолов восстановлением диарилдисульфидов	—
Глава 2. АРОМАТИЧЕСКИЕ СУЛЬФИДЫ	30
2.1. Общие подходы к синтезу арилсульфидов	—
2.2. Каталитические методы образования связи углерод–сера	36
2.3. Направленный синтез замещенных ароматических сульфидов	48
2.3.1. Алкиларилсульфиды	58
2.3.1.1. Алкилирование арилтиолов первичными и вторичными алкилгалогенидами	—
2.3.1.2. Другие методы	59
2.3.2. <i>трет</i> -Алкиларилсульфиды	—
2.3.3. Диарилсульфиды	61
2.3.4. Винилсульфиды	—
2.3.5. Бензилтиолы и бензилсульфиды	64
2.3.6. Диалкилсульфиды	68
2.4. Примеры синтезов	70
2.4.1. Реакции тиолов с первичными и вторичными алкилгалогенидами	—
2.4.2. Реакции тиолов с третичными алкилгалогенидами и спиртами	72
2.4.3. Реакции тиолов с алкенами	73
2.4.4. Реакции тиолов с ацетиленами	—
2.4.5. Диарилсульфиды	74
2.4.6. Функционально замещенные алкиларилсульфиды	—
Глава 3. АРОМАТИЧЕСКИЕ СУЛЬФОКСИДЫ, СУЛЬФОНЫ И ДРУГИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ТИОЛОВ	84
3.1. Ароматические сульфоксиды	—
3.2. Ароматические сульфоны	88
3.3. Алкилбензилсульфоны	92
3.4. S-Алкил, S-арил, S-бензилтиоацилаты и органилтиобензоаты	94
3.5. 2-Арилтиоэтилацилаты	104
3.6. Дибензиловые эфиры дитиодикарбоновых кислот	105
3.7. Производные ароматических селенолов	106

3.8. Примеры синтезов	111
3.8.1. Синтез ароматических сульфоксидов	–
3.8.2. Алкиларилсульфоны	–
3.8.3. Алкил-, арил- и бензилтиоацилаты	112
3.8.4. Дибензиловые эфиры дитиокарбоновых кислот	–
3.8.5. Производные ароматических селенолов	113
Глава 4. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ ТИОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ	119
4.1. Электрохимическое окисление арилтиолов и их производных	–
4.1.1. Арилтиолы	–
4.1.1.1. Структурные эффекты при электрохимическом окислении замещенных тиофенолов	120
4.1.1.2. Протолитические и электрохимические стадии при окис- лении тиофенолов	123
4.1.2. Ароматические сульфиды	126
4.1.2.1. Алкилфенилсульфиды	127
4.1.2.2. Замещенные тиоанизолы	129
4.1.2.3. Алкиларилсульфиды	132
4.1.2.4. Диалкилсульфиды	135
4.2. Бромирование алкиларил- и алкилбензилсульфидов	–
4.3. Ацилирование алкиларилсульфидов	138
4.4. Гидролиз S-арилтиоацилатов	141
4.4.1. Эффект уходящей группы (арилтиоаниона) на кинетику щелочного гидролиза S-арилтиоацетатов	–
4.4.2. Эффект ацильной группы на щелочной гидролиз S-арилтиоаци- латов	142
4.4.3. Совместное влияние эффектов строения, среды и температуры на щелочной гидролиз S-арилтиоацетатов в водно-этанольных смесях	144
4.4.4. Щелочной гидролиз арилтиоацилатов в водно-органических растворителях	149
4.5. Другие реакции с участием ароматических тиолов и их производных . . .	153
4.5.1. Свободнорадикальные реакции	–
4.5.1.1. Реакции окисления	–
4.5.1.2. Фотоперегруппировки и реакции присоединения	157
4.5.2. Ионные реакции	158
4.5.3. Реакции, катализируемые переходными металлами	160
Глава 5. АЦИЛИРОВАННЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ СУЛЬФИДЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ	171
5.1. Синтез оксимов ацилированных ароматических сульфидов	–
5.2. Алкилтиоарилпирролы	172
5.2.1. Синтез из оксимов алкилтиоарилалкилкетонов и ацетилена	–
5.2.2. Синтез из оксимов алкилтиоарилалкилкетонов и винилхлорида . .	173
5.2.3. Синтез из оксимов алкилтиоарилалкилкетонов и дигалоген- алканов	175
5.2.4. Строение и физико-химические характеристики 2-(4-алкилтио- фенил)пирролов	178
5.2.5. Присоединение арилтиолов к N-винилпирролам	183
5.3. Примеры синтезов	185
5.3.1. Синтез оксимов алкилтиоарилкетонов	–

5.3.2. Пирролы и N-винилпирролы	185
5.3.3. Присоединение тиофенолов к N-винилпирролам	188
Глава 6. ЭЛЕКТРОННОЕ И КОНФОРМАЦИОННОЕ СТРОЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ТИОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ	192
6.1. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{17}O , ^{19}F , ^{33}S	–
6.1.1. ЯМР ^1H ароматических тиолов	–
6.1.2. Спектры ЯМР ^{13}C ароматических сульфидов	–
6.1.3. Прямые КССВ ^{13}C - ^{13}C алкиларилсульфидов	203
6.1.4. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F органил-4-фторфенилсульфидов	206
6.1.5. Спектры ЯМР ^{13}C , ^{17}O и ^{33}S алкиларилсульфонон	212
6.1.6. Эффекты сопряжения и конформационное строение в ароматических селенидах	218
6.1.7. Спектры ЯМР ^{13}C тиобензоатов и алкилбензилсульфидов	221
6.2. Электронные спектры	224
6.2.1. Алкиларилсульфиды	–
6.2.2. Алкиларилсульфоксиды и сульфоны	231
6.3. Относительная основность алкиларилсульфидов и некоторых их аналогов	232
6.3.1. Фенилсульфиды	–
6.3.2. Алкиларилсульфиды	236
6.3.3. Кислородные и селеновые аналоги ароматических сульфидов	238
6.4. ИК-спектры арилтиоацетатов	241
6.5. Спектры ЯКР ^{35}Cl	242
6.5.1. Алкил-4-хлорфенилсульфиды	–
6.5.2. Алкил-4-хлорфенилсульфоксиды и сульфоны	245
6.6. Спектры ЯКР ^{79}Br и ^{81}Br алкил-(4-бромфенил)сульфидов	247
6.7. Рентгеновские флуоресцентные спектры ароматических тиолов и сульфидов	249
Глава 7. НЕКОТОРЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ТИОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ	264
7.1. Ароматические тиолы	–
7.2. Ароматические сульфиды	270
7.3. Ароматические сульфоны	272
7.4. Присадки к нефтепродуктам	275
7.4.1. Антимикробные присадки	–
7.4.2. Противоизносные и противозадирные присадки к смазочным маслам	278
7.4.2.1. Производные 4-фтортиофенола	279
7.4.2.2. S,S'-Дибензиловые эфиры дитиодикарбоновых кислот	280
7.5. 2-(4-Этилтиофенил)пиррол как реагент для определения палладия	281
Заключение	290

Научное издание

И.А. Алиев, Л.А. Опарина, Б.А. Трофимов

**АРОМАТИЧЕСКИЕ ТИОЛЫ
И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ**

*Утверждено к печати учеными советами:
Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
Бакинского государственного университета*

Редактор *Е.В. Хлебникова*
Художественный редактор *Н.Ф. Суранова*
Оформление обложки *Л.Н. Ким*
Корректор *В.Д. Ахметова*
Компьютерная верстка *Н.М. Райзвих*

Подписано в печать 08.05.2018. Формат 70×100^{1/16}. Гарнитура Arial. Печать офсетная.
Бумага офсетная. Усл. печ. л. 23,9. Уч.-изд. л. 23,0. Тираж 350 экз. Заказ № НФ 1421.

ООО "Академическое издательство "Гео"
630055, Новосибирск, ул. Мусы Джалиля, 3/1
Тел. (383) 328-31-13, <http://www.izdatgeo.ru>
Отпечатано в типографии ООО "Печатный дом-НСК"
630084, Новосибирск, ул. Лазарева, 33/1
Тел. (383) 271-01-30

АЛИЕВ ИСМАИЛ АХМЕДАЛИ ОГЛЫ



Химик-органик, профессор, доктор химических наук. Заведующий кафедрой «Безопасность жизнедеятельности», профессор кафедры органической химии, советник ректора по общим вопросам Бакинского государственного университета.

Основные направления исследований: химия и физикохимия ароматических производных серы, включая новый синтез пирролов, содержащих арилтио группы, с использованием ацетилена, винилгалогенидов и 1,2-дибромалканов в суперосновных средах. В сфере его интересов:

изучение связей между физико-химическими свойствами сераорганических соединений и их реакционной способностью.

Автор свыше 250 публикаций, включая 3 учебника, 5 учебных пособий, 9 патентов, 2 авторских свидетельства.

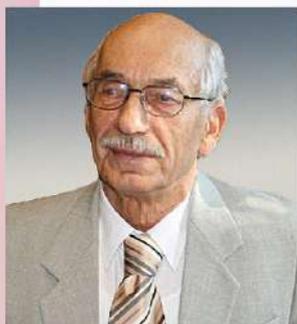
ОПАРИНА ЛЮДМИЛА АНДРЕЕВНА



Химик-органик, кандидат химических наук. Старший научный сотрудник Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН. Основные направления исследований: химия ацетилена, разработка методов синтеза виниловых эфиров и сульфидов в суперосновных средах.

Автор свыше 150 публикаций, имеет авторские свидетельства и патенты.

ТРОФИМОВ БОРИС АЛЕКСАНДРОВИЧ



Химик-органик, академик РАН, профессор, доктор химических наук, лауреат Государственной премии Российской Федерации в области науки и технологии. Научный руководитель Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН. Сфера научных интересов: тонкий органический синтез на базе ацетилена и его производных, сверхосновные катализаторы и реагенты, химия гетероциклических соединений (пирролов, индолов, имидазолов, пиразолов, фуранов, тиофенов и т.д.), химия сера- и фосфорорганических соединений.

Автор и соавтор 22 монографий, 62 обзоров, свыше 1000 статей.