

УДК 544.653.1:547.313:661.225

## РЕДОКС-СВОЙСТВА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ ТРИСУЛЬФИДОВ В РЕАКЦИЯХ С АЛКЕНАМИ<sup>1</sup>

© 2020 г. Д. А. Бурмистрова<sup>a, \*</sup>, И. В. Смолянинов<sup>a, b, \*\*</sup>, Н. Т. Берберова<sup>a</sup>

<sup>a</sup>ФГБОУ ВО “Астраханский государственный технический университет”  
ул. Татищева, 16, Астрахань, 414056 Россия

<sup>b</sup>ФГБОУ Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН  
ул. Чехова, 41, Ростов-на-Дону, 344006 Россия

\*e-mail: burmistrova.da@gmail.com

\*\*e-mail: ivsmolyaninov@gmail.com

Поступила в редакцию 22.01.2019 г.

После доработки 19.03.2019 г.

Принята к публикации 15.07.2019 г.

Исследованы редокс-реакции органических трисульфидов, содержащих различные углеводородные группы, с алкенами в апротонных растворителях. Электроокисление трисульфидов протекает необратимо по механизму ЕСЕ с образованием сероцентрированных интермедиатов  $RS^+$  и  $RSS^+$ . Генерированные катионы вступают в реакции электрофильного присоединения с алкенами с образованием несимметричных ди- и моносульфидов. Электрохимическое восстановление трисульфидов приводит к образованию анион-радикала, который фрагментируется на  $RSS^-$ -анион и  $RS^-$ -радикал. В присутствии уксусной кислоты катодная активация трисульфидов сопровождается образованием алкил-, фенилгидродисульфидов ( $RSSH$ ).

**Ключевые слова:** органические полисульфиды, алкены, редокс-активация, циклическая вольтамперометрия, электросинтез

**DOI:** 10.31857/S0424857020040039

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время значительное внимание уделяется синтезу и свойствам биологически активных полисульфидов [1–4]. Особый интерес вызывают органические трисульфиды, проявляющие противоопухолевую активность [5], антиоксидантное действие на живые организмы [6], а также являющиеся источниками эндогенного сероводорода [7]. Биологическая активность сераорганических соединений, содержащих полисульфидные фрагменты, обусловлена наличием нескольких редокс-состояний атомов серы, что делает привлекательным использование электрохимических методов при изучении свойств подобного рода соединений [8].

Существуют различные способы формирования связи  $S-S$ , которые представляют собой актуальную область исследований в органическом синтезе [9, 10]. Электрохимические подходы к формированию новых  $S-C$ -,  $S-S$ -,  $S-N$ -,  $S-O$ -связей в последние несколько лет являются особо востребованными [11]. Большой синтетический потенциал электрохимических методов связан с

их эффективностью, атомной экономичностью [12], высокой селективностью активации той или иной функциональной группы (фрагмента), отсутствием опасных, токсичных реагентов и металлосодержащих катализаторов [13, 14]. Электросинтез соединений серы также относится к одному из активно развивающихся направлений органической химии [15, 16]. Наиболее изученными являются редокс-превращения ди- и моносульфидов [17, 18]. Исследовано влияние заместителей на величину потенциалов окисления и условий проведения электрохимических реакций для тиоэфиров различного строения [19, 20]. Электроокисление симметричных дисульфидов в смеси с тиолом или другим дисульфидом приводит к образованию несимметричного дисульфида [21]. В условиях электрохимической активации  $(CH_3)_2S_2$  происходит тиолирование антрацена и фенантрена [22]. Анодная активация арилдисульфидов способствует генерированию катионов  $ArS(ArSSAr)^+$ , где  $Ar$  – aryl, участвующих в реакциях с алкенами, что ведет к получению продуктов присоединения [23]. Реакция электрохимического кросс-сочетания арил- и алкантиолов приводит к образованию несимметричных дисульфидов [24]. Во многих случаях состав продуктов электрохимического окисления дисульфидов зависит от

<sup>1</sup> Публикуется по материалам XIX Всероссийского совещания с международным участием “Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2018, Новочеркасск, 2018.

природы заместителей, растворителя и условий синтеза [17].

Существует несколько основных подходов к получению трисульфидов: 1) взаимодействие тиолов с дихлоридом серы [25–27], 2) реакции галогеналканов с тио-производным 1,3,4-оксидиазола [28], 3) использование фосфорорганических тиопроизводных при взаимодействии с нуклеофильными агентами [29, 30]. Известен также электрохимический метод синтеза трисульфидов, основанный на взаимодействии электрогенерированных катионов серы с тиолами в дихлорметане [31]. Нашей группой разработаны как прямые методы электросинтеза  $R_2S_n$  ( $n = 2-4$ ) [32, 33], так и косвенные – с участием различных медиаторных редокс-систем и электрокатализаторов [34, 35].

Если электрохимические превращения ди- и моносльфидов являются хорошо изученной областью [17], то редокс-свойствам и реакционной способности трисульфидов уделено значительно меньше внимания. Актуальность применения электрохимической активации трисульфидов, рассматриваемых в настоящей работе, связана с возможностью генерирования короткоживущих интермедиатов, участвующих в различных реакциях. Подобного рода частицы могут потенциально формироваться в биологических системах в результате редокс-превращений полисульфидов. На основании полученных данных можно предложить механизм фрагментации интермедиатов и оценить дальнейшие пути их взаимодействия с различными субстратами. Процесс анодной активации трисульфидов в реакциях с алкенами изучен мало, хотя представляет практическую значимость для синтеза ценных сераорганических соединений.

Целью работы является изучение электрохимических свойств органических трисульфидов и реакционной способности их окисленных форм по отношению к алкенам. Данный подход позволяет обеспечить формирование C–S-связи, а также прямое введение S–S-фрагмента в молекулу углеводорода путем экологически чистой электрохимической активации  $R_2S_3$  без использования металлсодержащих катализаторов при комнатной температуре.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерчески доступные реактивы – дифенилдисульфид (99%, “Sigma-Aldrich”), дициклогексилдисульфид (95%, “Sigma-Aldrich”), дибутилдисульфид (97%, “Sigma-Aldrich”), циклогексен (99%, “Sigma-Aldrich”), циклопентен (97%, “Sigma-Aldrich”), гептен-1 (>96%, “Sigma-Aldrich”), уксусная кислота (99.5%, “AppliChem”), тиофенол (99%, “Sigma-Aldrich”), гидроксид тетрабутиламмония (99%,

“Sigma-Aldrich”). Симметричные трисульфиды  $R_2S_3$  получали по ранее опубликованной методике [36], несимметричный – метилпропилтрисульфид (50%, “Sigma-Aldrich”) использовали без дополнительной очистки. Очистку ацетонитрила и хлористого метилена (“х. ч.”) проводили известным способом [37].

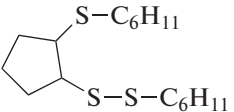
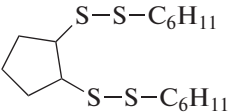
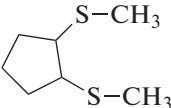
Измерение редокс-потенциалов соединений ( $c = 5$  мМ) проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата “VersaSTAT 3” (США) в среде аргона. Рабочие электроды – стационарный платиновый электрод (Pt) диаметром 3 мм и стационарный стеклоглеродный (СУ) электрод диаметром 2 мм, вспомогательный электрод – платиновая пластина ( $S = 32$  мм<sup>2</sup>). Электрод сравнения (Ag/AgCl/KCl) с водонепроницаемой диафрагмой. Скорость развертки потенциала 0.2 В с<sup>-1</sup>. Фоновый электролит – 0.15 М *n*-Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> (99%, “Acros”) дважды перекристаллизованный из водного EtOH и высушенный в вакууме (48 ч) при 50°C. Пики окисления (восстановления) исследуемых трисульфидов имеют диффузионную природу, что определяется линейной зависимостью величины тока пика  $I_{pa}$  от  $v^{1/2}$  в диапазоне развертки потенциалов от 0.05 до 1.00 В с<sup>-1</sup>.

Микроэлектролиз трисульфидов (2 ч) проводили на потенциостате “VersaSTAT 3” при 25°C в бездиафрагменной трехэлектродной ячейке ( $V = 2$  мл) на Pt-электродах ( $S = 32$  мм<sup>2</sup>) в потенциостатическом режиме ( $E = 1.85$  В). В качестве электрода сравнения использовали (Ag/AgCl/KCl) электрод с электропроводной водонепроницаемой диафрагмой. В предварительно деаэрированную электрохимическую ячейку, содержащую раствор фонового электролита (0.15 М *n*-Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>) в ацетонитриле, добавляли трисульфид ( $c = 5$  мМ). Микроэлектролиз трисульфида в присутствии алкена проводили в аналогичных условиях. Мольное соотношение трисульфид : алкен составило 1 : 15. Количество электричества в проведенных микроэлектролизах варьировалось от 2 до 4 Ф/моль.

Препаративный электролиз (4 ч) проводили на потенциостате ПИ-50-1.1 (Россия) в бездиафрагменной ячейке (40 мл) на платиновых электродах ( $S = 210$  мм<sup>2</sup>) в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в потенциостатическом режиме (1.85 В). Мольное соотношение трисульфид : алкен составило 1 : 30. После окончания электролиза реакционную смесь концентрировали в вакууме. Фоновый электролит осаждали гексаном. Органические производные серы выделяли трехступенчатой экстракцией гексаном. Экстракт концентрировали в вакууме.

Для идентификации сераорганических соединений использовали методы хромато-масс-спектрометрии и рентгенофлуоресцентного анализа.

**Таблица 1.** Данные масс-спектрометрического анализа продуктов электролиза трисульфидов в присутствии алкенов

Соединение	$m/z$ ( $I_{\text{отн}}$ , %)
$C_6H_{11}SC_6H_5$	192 [M] <sup>+</sup> (4), 190 (54), 177 (3), 147 (5), 109 (8), 82 (7), 81 (57)
$C_5H_9SSC_6H_5$	212 [M] <sup>+</sup> (43), 210 (3), 142 (69), 109 (32), 77 (18), 69 (12)
$(C_6H_{11})_2S_2$	230 [M] <sup>+</sup> (14), 148 (38), 83 (100), 55 (40)
$C_6H_{11}SC_5H_9$	182[M] <sup>+</sup> (4), 115 (13), 101 (8), 83 (73), 67 (100)
	329 [M] <sup>+</sup> (4), 247 (10), 132 (9), 113 (5), 83 (34), 67 (100)
	362 [M] <sup>+</sup> (3), 309 (7), 279 (5), 198 (6), 164 (10), 115 (16), 100 (13), 83 (100), 67 (36)
$C_6H_{11}SC_7H_{15}$	213 [M] <sup>+</sup> (6), 199 (5), 129 (10), 96 (58), 82 (100)
$(C_3H_7)_2S_2$	150 [M] <sup>+</sup> (26), 108 (23), 74 (8), 66 (11), 47 (12)
$CH_3SSC_3H_7$	122 [M] <sup>+</sup> (84), 93 (9), 80 (100), 64 (24), 47 (32)
$C_5H_9SSCH_3$	148[M] <sup>+</sup> (5), 150 (17), 102 (8), 67 (100), 47 (6)
$C_5H_9SSC_3H_7$	176 [M] <sup>+</sup> (5), 178 (10), 130 (12), 107 (10), 99 (12), 67 (100), 47 (9)
	162 [M] <sup>+</sup> (4), 160 (42), 145 (11), 131 (23), 99 (32), 67 (100), 47 (14)
$CH_3SC_7H_{15}$	146 [M] <sup>+</sup> (3), 148 (8), 131 (83), 100 (12), 68 (18), 47 (28)
$C_3H_7SSC_7H_{15}$	206 [M] <sup>+</sup> (9), 174 (42), 131 (58), 107 (25), 99 (46), 47 (35)

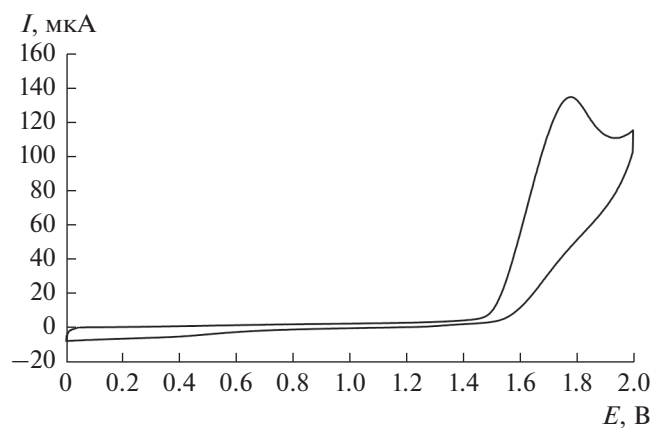
Содержание элементной серы определяли на рентгенофлуоресцентном анализаторе АСЭ-1. Анализ смеси продуктов электролиза методом хромато-масс-спектрометрии проводили на приборе “Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra” с масс-спектрометрическим детектором (метод ионизации – электронный удар, 70 эВ). Капиллярная

колонка SPB-SULFUR (30 м × 0.32 мм),  $t_{\text{max}} = 320^\circ\text{C}$ . Газ-носитель – гелий. Температурный режим колонки программировали от 30 до  $280^\circ\text{C}$ . Результаты масс-спектрометрического анализа представлены в табл. 1.

Квантово-химические расчеты проводили в программе Nucle Chem 8.0.8 методом функционала плотности (DFT) (базис: B3LYP/6-31++G(d,p)). Влияние растворителя ( $CH_3CN$ ) учитывали с помощью модели поляризуемого континуума (PCM).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованы редокс-превращения серии органических трисульфидов, содержащих ароматические, ациклические и алифатические углеводородные группы:  $(C_6H_5)_2S_3$  (1),  $(C_6H_{11})_2S_3$  (2),  $(C_4H_9)_2S_3$  (3) и  $(CH_3)_2S_3(C_3H_7)$  (4). Вольтамперограммы окисления трисульфидов 1–4, зарегистрированные в среде  $CH_3CN-n-Bu_4NClO_4$  (0.15 М), имеют одинаковую морфологию (рис. 1). Электроокисление трисульфидов представляет собой необратимый процесс в диапазоне скорости развертки потенциала до  $1.0 \text{ В с}^{-1}$ . Ток пика  $I_{\text{па}}$  соответствует переносу двух электронов в расчете на молекулу относительно стандарта – ферроцена



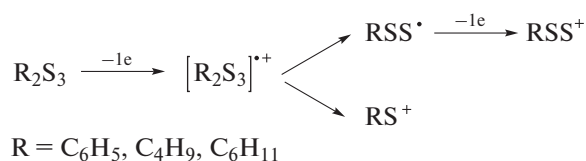
**Рис. 1.** ЦВА-кривая окисления  $(C_6H_5)_2S_3$  ( $CH_3CN$ , 0.15 М  $n-Bu_4NClO_4$ ,  $c = 2.5 \text{ mM}$ ,  $v = 0.2 \text{ В с}^{-1}$ , Pt-анод, Ag/AgCl/KCl).

**Таблица 2.** Редокс-потенциалы три- и дисульфидов по данным метода ЦВА (Pt- и СУ-электроды, CH<sub>3</sub>CN, 0.15 М n-Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, c = 3 мМ, v = 0.2 В с<sup>-1</sup>, Аг, отн. Ag/AgCl/KCl (нас.))

№	Соединение	Pt-электрод		СУ-электрод			
		E <sub>па</sub> , В	I <sub>па</sub> , мкА	E <sub>па</sub> , В	I <sub>па</sub> , мкА	E <sub>пк</sub> , В	I <sub>пк</sub> , мкА
1	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1.77	165	1.64	176	-1.62	-83
2	(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1.68	160	1.55	153	-1.96	-71
3	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1.80	178	1.75	180	-1.96	-85
4	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> S <sub>3</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	1.77	253	1.57	191	-1.94	-90
5	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	1.67	200	1.64	175	-1.62	-82
6	(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	1.53	193	1.50	170	-1.66	-73
7	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	1.47	217	1.41	198	-1.65	-93

и пропорционально возрастает с увеличением концентрации вещества в интервале  $2.5 \times 10^{-4}$ – $5 \times 10^{-3}$  М. Анодный пик имеет диффузионную природу, что определяется линейной зависимостью величины тока пика  $I_{па}$  от  $v^{1/2}$ . Методом ЦВА определены значения потенциалов окисления исследуемых соединений, которые на платиновом аноде фиксируются в диапазоне от 1.68 до 1.80 В, а на СУ-аноде – от 1.57 до 1.75 В (табл. 2). Независимо от природы рабочего электрода (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> окисляется при потенциале, смещенном в катодную область по сравнению с (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Таким образом, не наблюдается корреляция между значениями  $E_{па}$  и природой углеводородных групп в исследуемых трисульфидах.

Известно, что механизм электроокисления дисульфидов симметричного строения предполагает первоначальное образование катион-радикала с последующей его димеризацией в димерный дикатион [38]. Для электроокисления трисульфидов **1–3** можно предположить механизм ЕСЕ, учитывающий генерирование неустойчивого катион-радикала на первой стадии, диссоциация которого способствует образованию соответствующих катиона и радикала. Последующее окисление радикала до катиона приводит к суммарному двухэлектронному процессу окисления по схеме 1:

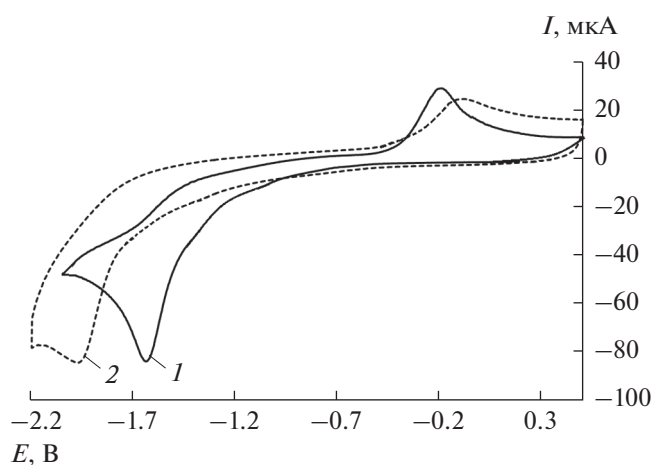
**Схема 1.**

Подобное поведение R<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в условиях анодной активации позволяет рассматривать симметричные трисульфиды **1–3** в качестве источника двух видов электрофильных частиц (RS<sup>+</sup> и RSS<sup>+</sup>).

Электроокисление несимметричного трисульфида **4** в аналогичных условиях приводит к смеси электрофильных частиц (CH<sub>3</sub>S<sup>+</sup>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>S<sup>+</sup>). На вольтамперограммах окисления продуктов микроэлектролиза трисульфидов ( $E = 1.85$  В,  $\tau = 2$  ч) фиксируются пики, характерные для ди- и тетрасульфидов: R<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (1.45–1.67 В) и R<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (1.96–2.05 В). Подобные превращения трисульфидов наблюдали ранее в процессе их электросинтеза [32].

Следует отметить, что метод ЦВА эффективен для разделения и идентификации ди-, три- и тетрасульфидов, поскольку с увеличением числа атомов серы в молекуле полисульфида значение потенциала пика окисления смещается в область положительных значений [39]. Сравнительный анализ значений потенциалов пиков окисления исследуемых трисульфидов и ряда соответствующих дисульфидов показал, что потенциалы пиков окисления трисульфидов **1–3** смещены в анодную область по сравнению с дисульфидами **5–7**. Разность потенциалов  $\Delta E_{па}$  пиков окисления R<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и R<sub>2</sub>S<sub>2</sub> для (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub> составила 0.35 В, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub> – 0.10 В, (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub> – 0.15 В, что согласуется с полученными ранее данными.

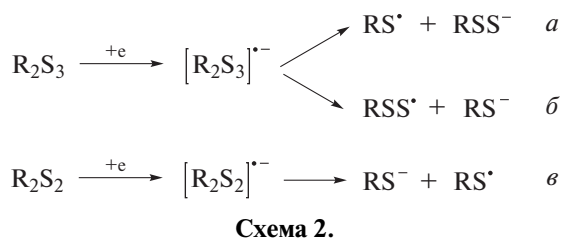
Известны примеры электрохимического восстановления серы, тиолов и дисульфидов [31], однако данных по катодной активации R<sub>2</sub>S<sub>3</sub> недостаточно. Для трисульфидов **1–4** в катодной области на Pt-электроде не обнаружена какая-либо электрохимическая активность. Замена платинового электрода на стеклоглеродный позволила зафиксировать на ЦВА-кривых выраженные пики восстановления для всех исследуемых соединений. Подобное поведение R<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, возможно, связано с меньшей адсорбцией сераорганических соединений на поверхности СУ-электрода по сравнению с Pt-катодом. Ток пика  $I_{пк}$  соответствует переносу одного электрона в расчете на молекулу относительно стандарта – ферроцена.



**Рис. 2.** ЦВА-кривая восстановления трисульфидов: 1 –  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}_3$ , 2 –  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_3$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , 0.15 М  $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ ,  $c = 3$  мМ,  $v = 0.2$  В  $\text{с}^{-1}$ , СУ-анод,  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ ).

Электровосстановление трисульфидов представляет собой необратимый процесс в диапазоне скорости развертки потенциала до  $1.0$  В  $\text{с}^{-1}$ . Пики восстановления имеют диффузионную природу, что определяется линейной зависимостью величины тока пика  $I_{\text{пк}}$  от  $v^{1/2}$ . Величины потенциалов восстановления  $E_{\text{пк}}$  для  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{S}_3$  и  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_3$  равны и составляют  $-1.96$  В, для  $(\text{CH}_3)_3\text{S}_3(\text{C}_3\text{H}_7)$  значение  $E_{\text{пк}} = -1.94$  В. Для  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}_3$  потенциал восстановления смещен на  $0.34$  В в область положительных значений, что связано с электроноакцепторным характером фенильных групп (табл. 2, рис. 2).

Одноэлектронное восстановление трисульфидов приводит к образованию нестабильного анион-радикала, способного фрагментироваться по двум возможным направлениям, ведущим к генерированию: а)  $\text{RS}$ -радикала и  $\text{RSS}$ -аниона; б) пертильного радикала ( $\text{RS}_2^{\cdot}$ ) и  $\text{RS}$ -аниона (схема 2, а, б). На обратной ветви ЦВА-кривой восстановления трисульфидов 1–4 фиксируется пик окисления  $E'_{\text{на}}$  в диапазоне значений  $-0.22 \dots -0.11$  В, отвечающий продукту распада анион-радикала. Помимо генерирования на катоде сероцентрированных анионов одновременно происходит процесс образования радикальных частиц ( $\text{RS}^{\cdot}$  или  $\text{RS}_2^{\cdot}$ ), способных к димеризации до  $\text{R}_2\text{S}_2$  и  $\text{R}_2\text{S}_4$ .



Для более полного понимания электрохимического поведения  $\text{R}_2\text{S}_n$  ( $n = 2, 3$ ) дополнительно были исследованы катодные превращения дисульфидов 5–7, потенциалы восстановления которых оказались смещены в область положительных значений относительно потенциалов восстановления трисульфидов 2–4 и находятся в диапазоне  $-1.66 \dots -1.62$  В (табл. 2). В отличие от установленной для процесса окисления зависимости величины потенциала от числа атомов серы в молекулах  $\text{R}_2\text{S}_n$  ( $n = 2, 3$ ), при восстановлении наблюдается обратная зависимость. При переходе от ди- к трисульфидам происходит смещение значения  $E_{\text{пк}}$  в катодную область.

Электрохимическое восстановление  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}_2$  приводит к фиксации на обратной ветви ЦВА-кривой пика окисления генерированного  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ -аниона при  $E_{\text{на}} = -0.09$  В (схема 2, в). Аналогичный пик при  $E_{\text{на}} = -0.1$  В наблюдается в модельной реакции тиофенола с  $n\text{-Bu}_4\text{NOH}$  (1 экв.), что подтверждает образование тиофенолят-аниона. Различие значений потенциалов окисления анионов, образующихся в ходе восстановления  $\text{R}_2\text{S}_2$  и  $\text{R}_2\text{S}_3$ , позволяет сделать вывод, что анион-радикал  $[\text{R}_2\text{S}_3]^{\cdot-}$  расщепляется преимущественно с образованием  $\text{RSS}$ -аниона (схема 2, а). Квантовохимические расчеты тепловых эффектов реакций фрагментации анион-радикала трисульфида, проведенные на примере  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}_3$ , также подтверждают распад по направлению 2а с формированием соответствующего аниона ( $\Delta H = -9.42$  кДж/моль). Фрагментация по направлению 2б термодинамически менее благоприятна ( $\Delta H = 17.36$  кДж/моль).

Электрохимическое восстановление  $\text{R}_2\text{S}_3$  в присутствии уксусной кислоты ( $c = 0.01$  М), используемой в качестве донора протона, приводит к исчезновению пиков реокисления  $\text{RSS}$ -анионов. При этом фиксируется новый анодный пик в диапазоне потенциалов от  $0.26$  до  $0.32$  В (рис. 3). Полученные значения потенциалов пиков смещены в катодную область по сравнению с данными для неорганических полисульфанов ( $0.4\text{--}1.5$  В) [40]. Фиксируемые пики продуктов взаимодействия предположительно соответствуют образованию органических гидродисульфидов  $\text{RSSH}$ , биологическая ценность которых заключается в выполнении роли прекурсоров эндогенного сероводорода в живых организмах [41].

Изучена реакционная способность электрогенерированных электрофильных частиц, образующихся при окислительной активации  $\text{R}_2\text{S}_3$ , в реакциях с алкенами. В результате проведения микроэлектролиза трисульфидов в присутствии избытка алкена получена смесь моно- и дисульфидов различного строения (схема 3).



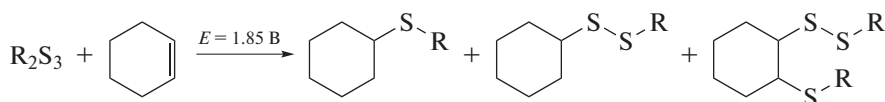


Схема 3.

Известна реакция присоединения серосодержащих электрофильных частиц, образующихся при электроокислении диарилсульфида, к молекуле циклогексена, что позволяет получать наряду с моносульфидами, 1,2-бис-арил-тиопроизводные [35]. На ЦВА-кривой окисления продуктов микроэлектролиза трисульфидов с алкенами зарегистрированы пики окисления в диапазоне потенциалов от 1.45 до 1.90 В, отвечающие окислению смеси несимметричных ди- и моносульфидов. Однако ввиду образования близких по структуре серосодержащих соединений метод ЦВА не позволяет дифференцировать образующиеся продукты реакции. На основании этого идентификация серосодержащих продуктов, полученных в результате проведения препаративного электролиза исследуемых трисульфидов (1.85 В) с алкенами, проведена методом хромато-масс-спектрометрии (табл. 3).

Электролиз  $(C_6H_5)_2S_3$  в присутствии избытка циклогексена (циклопентена) приводит к несимметричному моно- и дисульфиду:  $C_6H_{11}SC_6H_5$  и  $C_5H_9SSC_6H_5$  с выходом 6.6 и 7.8% соответственно. Невысокий выход продуктов присоединения по кратной связи обусловлен адсорбцией на поверхности рабочего электрода продуктов полимеризации.

Окислительная активация смеси  $(C_6H_{11})_2S_3$  с циклопентеном в аналогичных условиях способствует накоплению продуктов присоединения  $C_6H_{11}S^+$  и  $C_6H_{11}S_2^+$  к циклопентену. Выход несимметричного сульфида  $C_6H_{11}SC_5H_9$  составил 12.4%, содержание дисульфида  $C_6H_{11}SSC_5H_9$  не превышает 4.5%. Продукты присоединения двух видов сероцентрированных катионов по циклопентеновому кольцу представлены следующими соединениями: 1-циклогексил-2-(2-(циклогексилтио)циклопентил)дисульфидом (3%) и 1,2-бис(циклогексил-дисульфанил)циклопентаном (10%). Однако наибольший выход наблюдается для  $(C_6H_{11})_2S_2$  (67.6%), что обусловлено превращением  $R_2S_3$  в  $R_2S_2$  в условиях электролиза.

Образование  $C_6H_{11}SC_7H_{15}$  (10.2%) происходит при анодной активации  $(C_6H_{11})_2S_3$  в присутствии гептена-1 в результате электрофильного присоединения катиона  $C_6H_{11}S^+$  к алкену. В то же время содержание  $(C_6H_{11})_2S_2$  не превышает 7–8%. Преобладающим продуктом электросинтеза является малорастворимый в  $CH_2Cl_2$  серосодержащий

продукт олигомеризации алкена (78.8%), инициируемой катионом  $C_6H_{11}SS^+$ . Содержание серы в молекуле олигомера по данным рентгенофлуоресцентного анализа составляет 9.5%, что соответствует формуле  $(C_6H_{11}S_2)_2(C_7H_{14})_n$  ( $n = 11$ ).

Стоит отметить, что электролиз метилпропилтрисульфида в смеси с гептеном-1 не приводит к образованию полимерных продуктов. Основным направлением реакции является процесс превращения несимметричного  $(CH_3)_3S_3(C_3H_7)$  в дисульфиды:  $(C_3H_7)_2S_2$  (23.5%) и  $CH_3SSC_3H_7$  (19.2%). Также зафиксированы продукты присоединения катионов  $CH_3S^+$  и  $C_3H_7SS^+$  к гептену-1: метилгептилсульфид (5.1%), пропилгептилдисульфид (3.3%). Электролиз  $(CH_3)_3S_3(C_3H_7)$  в присутствии избытка циклопентена способствует образованию смеси несимметричных дисульфидов: метилциклопентилдисульфида (9.9%), пропилциклопентилдисульфида (10.6%) и 1,2-бис(метилтио)циклопентана (7.5%). В данной реакции выход дисульфидов составил 7.8% ( $CH_3SSC_3H_7$ ) и 3.8% ( $(C_3H_7)_2S_2$ ). Возможность восстановления  $RS^+$  до  $RS^*$  на противэлектроде в процессе препаративного электролиза в ячейке с неразделенным катодно-анодным пространством обуславливает возможность образования соответствующих дисульфидов.

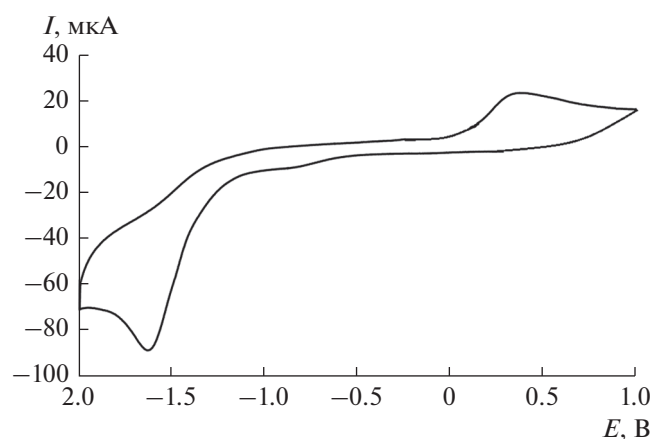
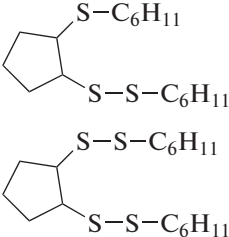
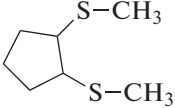


Рис. 3. ЦВА-кривая восстановления  $(C_6H_5)_2S_3$  в присутствии  $CH_3COOH$  ( $CH_3CN$ , 0.15 М  $n-Bu_4NClO_4$ ,  $c = 3$  мМ,  $v = 0.2$  В  $c^{-1}$ , СУ-анод,  $Ag/AgCl/KCl$ ).

**Таблица 3.** Выходы и состав продуктов электролизов  $R_2S_3$  в присутствии алкенов в условиях анодной активации  $R_2S_3$  ( $CH_2Cl_2$ , 0.15 М  $n-Bu_4NClO_4$ , Pt-анод,  $E = 1.85$  В, Ag/AgCl)

Трисульфид	Алкен	Выход продуктов реакции, %	
$(C_6H_5)_2S_3$	$C_6H_{10}$	$C_6H_{11}SC_6H_5$	6.6
	$C_5H_8$	$C_5H_9SSC_6H_5$	7.8
$(C_6H_{11})_2S_3$	$C_5H_8$	$(C_6H_{11})_2S_2$	67.6
		$C_6H_{11}SC_5H_9$	12.4
		$C_6H_{11}SSC_5H_9$	4.5
			10.0
$(CH_3)_3S_3(C_3H_7)$	$C_5H_8$	$(C_3H_7)_2S_2$	7.8
		$CH_3SSC_3H_7$	3.8
		$C_3H_7SSCH_3$	9.9
		$C_5H_9SSC_3H_7$	10.6
$(CH_3)_3S_3(C_3H_7)$	$C_7H_{14}$		7.5
		Продукт полимеризации	78.8
		$C_6H_{11}SC_7H_{15}$	10.2
		$(C_6H_{11})_2S_2$	8.0
$(CH_3)_3S_3(C_3H_7)$	$C_7H_{14}$	$(C_3H_7)_2S_2$	23.5
		$CH_3SSC_3H_7$	19.2
		$CH_3SC_7H_{15}$	5.1
		$C_3H_7SSC_7H_{15}$	3.3

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, электрохимическое окисление органических трисульфидов ( $(C_6H_5)_2S_3$ ,  $(C_6H_{11})_2S_3$ ,  $(C_4H_9)_2S_3$ ,  $(CH_3)_3S_3(C_3H_7)$ ) протекает необратимо по механизму ECE и приводит к генерированию катионов  $RS^+$  и  $RSS^+$ . Электрохимическое восстановление  $R_2S_3$  является одно-электронным процессом, в результате которого преимущественно генерируются  $RS$ -радикал и  $RSS$ -анион, который в присутствии уксусной кислоты образует органические гидродисульфиды  $RSSH$ . Наличие в реакционной среде алкенов способствует протеканию реакции электрофильного присоединения с получением несимметричных моносульфидов, а также обеспечивает прямое введение дисульфидного мостика в молекулу

углеводорода без участия металлсодержащих катализаторов при комнатной температуре.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №17-13-01168).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Vo, C.D., Kilcher, G., and Tirelli, N., Polymers and sulfur: what are organic polysulfides good for? Preparative strategies and biological applications, *Macromol.*

- Rapid Commun.*, 2009, vol. 30, p. 299.  
<https://doi.org/10.1002/marc.200800740>
- Wu, D., Hu, Q., and Zhu, Y., Therapeutic application of hydrogen sulfide donors: the potential and challenges, *Front. Med.*, 2016, vol. 10, p. 18.  
<https://doi.org/10.1007/s11684-015-0427-6>
  - Saidu, N.E.B., Valente, S., Bana, E., Kirsch, G., Bagrel, D., and Montenarh, M., Coumarin polysulfides inhibit cell growth and induce apoptosis in HCT116 colon cancer cells, *Bioorg. Med. Chem.*, 2012, vol. 20, p. 1584.  
<https://doi.org/10.1016/j.bmc.2011.12.032>
  - Putnik, P., Gabrić, D., Roohinejad, S., Barba, F.J., Granato, D., Mallikarjunan, K., Lorenzo, J.M., and Kovačević, D.B., An overview of organosulfur compounds from *Allium* spp.: From processing and preservation to evaluation of their bioavailability, antimicrobial, and anti-inflammatory properties, *Food Chem.*, 2019, vol. 276, p. 680.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.10.068>
  - An, H., Zhu J., Wang, X., and Xu, X., Synthesis and anti-tumor evaluation of new trisulfide derivatives, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2006, vol. 16, p. 4826.  
<https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2006.06.070>
  - Fukao, T., Hosono, T., Misawa, S., Seki, T., and Ariga, T., The effects of allyl sulfides on the induction of phase II detoxification enzymes and liver injury by carbon tetrachloride, *Food Chem. Toxicol.*, 2004, vol. 42, p. 743.  
<https://doi.org/10.1016/j.fct.2003.12.010>
  - Cerda, M.M., Zhao, Y., and Pluth, M.D., Thionesters: a native chemical ligation-inspired approach to cysteine-triggered H<sub>2</sub>S donors, *J. Am. Chem. Soc.* 2018, vol. 140, p. 12574.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b07268>
  - Sochor, J., Dobes, J., Krystofova, O., Ruttkay-Nedecsky, B., Babula, P., Pohanka, M., Jurikova, T., Zitka, O., Adam, V., Klejdus, B., and Kizek, R., Electrochemistry as a tool for studying antioxidant properties, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2013, vol. 8, p. 8464
  - Nguyen, T.B., Recent advances in organic reactions involving elemental sulfur, *Adv. Synth. Catal.*, 2017, vol. 359, p. 1066.  
<https://doi.org/10.1002/adsc.201601329>
  - Yi, H., Zhang, G., Wang, H., Huang, Z., Wang, J., Singh, A.K., and Lei, A., Recent advances in radical C–H activation/radical cross-coupling, *Chem. Rev.*, 2017, vol. 117, p. 9016.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00620>
  - Tang, S., Liu, Y., and Lei, A., Electrochemical oxidative cross-coupling with hydrogen evolution: a green and sustainable way for bond formation, *Chem*, 2018, vol. 4, p. 27.  
<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.10.001>
  - Tang, S., Zeng, L., and Lei, A., Oxidative R<sup>1</sup>-H/R<sup>2</sup>-H cross-coupling with hydrogen evolution, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2018, vol. 140, p. 13128.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b07327>
  - Jiang, Y., Xu, K., and Zeng, C., Use of electrochemistry in the synthesis of heterocyclic structures, *Chem. Rev.*, 2018, vol. 118 (9), p. 4485.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00271>
  - Baker, L.A., A perspective and prospectus on single-entity electrochemistry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2018, vol. 140 (46), p. 15549.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b09747>
  - Yuan, Y., Yu, Y., Qiao, J., Liu, P., Yu, B., Zhang, W., Liu, H., He, M., Huang, Z., and Lei, A., Exogenous-oxidant-free electrochemical oxidative C–H sulfonylation of arenes/heteroarenes with hydrogen evolution, *Chem. Comm.*, 2018, vol. 54, p. 11471.  
<https://doi.org/10.1039/c8cc06451b>
  - Wang, Y., Deng, L., Mei, H., Du, B., Han, J., and Pan, Y., Electrochemical oxidative radical oxysulfuration of styrene derivatives with thiols and nucleophilic oxygen sources, *Green Chem.*, 2018, vol. 20, p. 3444.  
<https://doi.org/10.1039/C8GC01337C>
  - Lund, O. and Hammerich, O., *Organic electrochemistry*, Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 5th ed., 2016, p. 1736
  - Do, Q.T., Elothmani, D., Simonet, J., and Guillanton, G.L., The electrochemical oxidation of dimethyl disulfide – anodic methylsulfanylation of phenols and aromatic ethers *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, p. 4792.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.033>
  - Manmode, S., Matsumoto, K., Nokami, T., and Itoh, T., Electrochemical methods as enabling tools for glycosylation, *Asian J. Org. Chem.*, 2018, vol. 7, p. 1719.  
<https://doi.org/10.1002/ajoc.201800302>
  - Manmode, S., Kato, M., Ichiyanagi, T., Nokami, T., and Itoh, T., Automated electrochemical assembly of the β-(1,3)-β-(1,6)-glucan hexasaccharide using thio-glucoside building blocks, *Asian J. Org. Chem.*, 2018, vol. 7, p. 1802.  
<https://doi.org/10.1002/ajoc.201800345>
  - Mandal, B. and Basu, B., Recent advances in S–S bond formation, *RSC Adv.*, 2014, vol. 4, p. 13854.  
<https://doi.org/10.1039/c3ra45997g>
  - Glass, R.S., Jouikov, V.V., and Bojkova, N.V., Electrochemical activation of dimethyl disulfide for electrophilic aromatic substitution, *J. Org. Chem.* 2001, vol. 66, p. 4440.  
<https://doi.org/10.1021/jo010156x>
  - Matsumoto, K., Suga, S., and Yoshida, J., Organic reactions mediated by electrochemically generated ArS<sup>+</sup>, *J. Org. Biomol. Chem.*, 2011, vol. 9, p. 2586.  
<https://doi.org/10.1039/c0ob01070g>
  - Huang, P., Wang, P., Tang, S., Fu, Z., and Lei, A., Electro-oxidative cross S–H/S–H coupling with hydrogen evolution: a facile access to unsymmetrical disulfides, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, vol. 57, p. 8115.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201803464>
  - Banerji, A. and Kalena, G.P., A new synthesis of organic trisulfides, *Tetrahedron Lett.*, 1980, vol. 21, p. 3003.  
[https://doi.org/10.1016/0040-4039\(80\)88021-X](https://doi.org/10.1016/0040-4039(80)88021-X)
  - Derbesy, G. and Harpp, D.N., A simple method to prepare unsymmetrical di- tri- and tetrasulfides, *Tetrahedron Lett.*, 1994, vol. 35, N. 30, p. 5381.  
[https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)73505-2](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)73505-2)
  - Zysman-Colman, E. and Harpp, D.N., Optimization of the synthesis of symmetric aromatic tri- and tetrasulfides, *J. Org. Chem.*, 2003, vol. 68, p. 2487.  
<https://doi.org/10.1021/jo0265481>



28. Soleiman-Beigi, M. and Mohammadi, F., Simple and green method for synthesis of symmetrical dialkyl disulfides and trisulfides from alkyl halides in water; PMOXТ as a sulfur donor, *J. Sulfur Chem.*, 2017, vol. 38, p. 134.  
<https://doi.org/10.1080/17415993.2016.1253696>
29. Kertmen, A., Lach, S., Rachon, J., and Witt, D., Novel and efficient methods for the synthesis of symmetrical trisulfides, *Synthesis*, 2009, N. 9, p. 1459.  
<https://doi.org/10.1055/s-0028-1088161>
30. Xu, S., Wang, Y., Radford, M.N., Ferrell, A.J., and Xian, M., Synthesis of unsymmetric trisulfides from 9-fluorenylmethyl disulfides, *Org. Lett.*, 2018, vol. 20, p. 465.  
<https://doi.org/10.1021/acs.orglett.7b03846>
31. Guillanton, G.L., Electrochemical activation of sulfur in organic solvents - new syntheses of thioorganic compounds with a sacrificial carbon-sulfur electrode, *Sulfur Reports*, 1992, vol. 12(2), p. 405.  
<https://doi.org/10.1080/01961779208048949>
32. Берберова, Н.Т., Смолянинов, И.В., Шинкарь, Е.В., Кузьмин, В.В., Седики, Д.Б., Швецова, А.В. Электросинтез биологически активных дициклоалкилди- и трисульфидов с участием редокс-системы  $H_2S-S_8$ . *Изв. РАН, Сер. хим.* 2018. № 1. С. 108. [Berberova, N.T., Smolyaninov, I.V., Shinkar, E.V., Kuzmin, V.V., Sediki, D.B., and Shvetsova, A.V., Electrosynthesis of biologically active dicycloalkyl di- and trisulfides involving an  $H_2S-S_8$  redox system, *Russ. Chem. Bull.*, 2018, vol. 67, no. 1, p. 108.]  
<https://doi.org/10.1007/s11172-018-2044-4>
33. Шинкарь, Е.В., Швецова, А.В., Седики, Д.Б., Берберова, Н.Т. Редокс-активация сероводорода в реакции с циклогептаном. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. № 11. С. 1182. [Shinkar, E.V., Shvetsova, A.V., Sediki, D.B., and Berberova, N.T., Redox activation of hydrogen sulfide in reaction with cycloheptane, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 1182.]  
<https://doi.org/10.1134/S1023193515110178>
34. Берберова, Н.Т., Шинкарь, Е.В., Смолянинов, И.В., Пашенко, К.П. Редокс-медиаторы окисления сероводорода в реакциях с циклоалканами. *Докл. РАН*. 2015. Т. 465. № 6. С. 683. [Berberova, N.T., Shinkar, E.V., Smolyaninov, I.V., and Pashchenko, K.P., Redox mediators of hydrogen sulfide oxidation in reactions with cycloalkanes, *Dokl. Chem.*, 2015, vol. 465, № 6, p. 683.]  
<https://doi.org/10.1134/S0012500815120058>
35. Berberova, N.T., Smolyaninov, I.V., Shinkar, E.V., Burmistrova, D.A. Andzhigaeva, V.V., and Sultanova, M.U., Electrosynthesis of polysulfides  $R_2Sn$  ( $n = 2-4$ ) based on cycloalkanes and  $S_8$  via bromide-mediated oxidation of  $H_2S$ , *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2019, vol. 14, p.531.  
<https://doi.org/10.20964/2019.01.15>
36. Vineyard, B. D., Mercaptan-sulfur reaction. Alkyl trisulfides, *J. Org. Chem.*, 1966, vol. 31 (2), p. 601.  
<https://doi.org/10.1021/jo01340a511>
37. Гордон, А., Форд, Р. *Спутник химика*, Мир, Москва, 1976, 437 с. [Gordon, A. J. and Ford, R. A., *The chemist's companion*, Wiley Intersci., N. Y.—London—Sidney—Toronto, 1972.]
38. Lam, K. and Geiger, W.E., Anodic oxidation of disulfides: detection and reactions of disulfide radical cations, *J. Org. Chem.*, 2013, vol. 78 (16), p. 8020.  
<https://doi.org/10.1021/jo401263z>
39. Guillanton, G.L., Determination of mixtures of polysulfides by cyclic voltammetry, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143 (10), p. 223.  
<https://doi.org/10.1149/1.1837151>
40. Берберова, Н.Т., Шинкарь, Е.В. Катион-радикал сероводорода и органические реакции с его участием. *Изв. РАН, Сер. хим.* 2000. № 7. С. 1182. [Berberova, N.T. and Shinkar, E.V., The radical cation of hydrogen sulfide and related organic reactions, *Russ. Chem. Bull.*, 2000, vol. 49, p. 1178.]  
<https://doi.org/10.1007/BF02495758>
41. Bailey, T.S., Zakharov, L.N., and Pluth, M.D., Understanding hydrogen sulfide storage: probing conditions for sulfide release from hydrodisulfides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2014, vol. 136, p. 10573.  
<https://doi.org/10.1021/ja505371z>