

СИНТЕЗ ПОЛИДЕНТАТНЫХ ХАЛЬКОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ БИС(2-БРОМЭТИЛ)СУЛЬФИДА

© 2021 г. В. А. Безбородов^а, И. А. Бабенко^{а, *}, Г. В. Ратовский^а,
И. А. Ушаков^б, А. И. Вильмс^а

^а ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет», Россия, 664003 Иркутск, ул. К. Маркса, 1
*e-mail: legatt112@yandex.ru

^б ФГБУН «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН»,
Россия, 664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

Поступила в редакцию 14.05.2021 г.

После доработки 26.05.2021 г.

Принята к публикации 27.05.2021 г.

Представлены данные о синтезе производных бис(2-бромэтил)сульфида, соответствующих общей формуле $(RSC_2H_5)_2S$, где R = Me, Et, Pr, *i*-Pr, Bu, *i*-Bu, *t*-Bu, C₆H₁₃, Cy, Ph и Vn. Все полученные соединения охарактеризованы методами ИК- и ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии. Синтезированные соединения являются потенциальными электронодонорными полидентатными лигандами и будут применены в дальнейшем в качестве лигандов при синтезе комплексных соединений, а также как компоненты каталитических систем в реакциях каталитического превращения этилена.

Ключевые слова: органические сульфиды и дисульфиды, бис(2-бромэтил)сульфид, полидентатные лиганды, тиолы

DOI: 10.31857/S0514749221100153

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время электронодонорные органические лиганды нашли широкое применение в различных областях химии. Они применяются в аналитической и неорганической химии, гомо- и гетерогенном катализе и т.д. В частности, халькогенсодержащие органические соединения нашли применение при синтезе новых координационных соединений различных переходных металлов с целью моделирования активных центров различных ферментов [1–3], создания новых комплексов [4, 5], некоторые из которых в дальнейшем используются в качестве катализаторов каталитического превращения этилена [6–9].

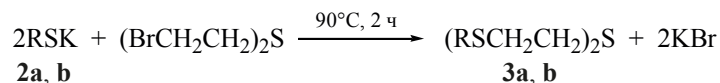
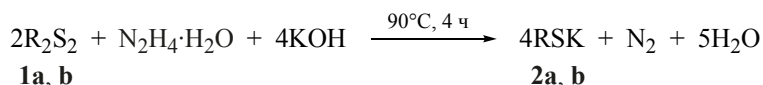
В настоящей работе синтезирован ряд полидентатных халькогенсодержащих лигандов SSS-типа, имеющих структуру, схожую с ранее

синтезированными соединениями SOS-типа [10], которые были успешно применены нами в катализе и синтезе координационных соединений хрома(III) [9]. Синтез новых лигандов SSS-типа обусловлен стремлением к получению новых комплексных соединений переходных металлов и разработке с их использованием новых каталитических систем, которые потенциально могут стать эффективными в области олиго- и полимеризации этилена [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При получении полидентатных халькогенсодержащих лигандов SSS-типа использовались два подхода, основанные на взаимодействии бис(2-бромэтил)сульфида с соответствующими тиолятами. Основное отличие в используемых подходах к получению конечных продуктов заключается в способе генерации тиолятов.

Схема 1



1, 2, R = Me (a), Et (b),
3, R = Me (a, 56%), Et (b, 52%).

В первом случае при синтезе лигандов с метильным и этильным заместителями использовали подход с генерацией тиолят-ионов за счет расщепления связи S–S у соответствующих диорганилдисульфидов в основно-восстановительной среде, описанный ранее (схема 1) [10, 12, 13].

Способ получения соединений **3a, b** восстановлением диорганилдисульфидов в системе гидразингидрат–KOH выбран в связи с низкой температурой кипения и высокой токсичностью и летучестью соответствующих тиолов, что затрудняет работу с ними. К недостаткам данного способа можно отнести невысокие выходы конечных продуктов (52–56%), а также длительное время осуществления синтеза.

Получение остальных производных осуществляли непосредственным взаимодействием бис(2-бромэтил)сульфида с соответствующими тиолятами, генерацию которых осуществляли *in situ* в спиртовой или водно-спиртовой среде из советующего меркаптана в одну стадию по схеме 2.

Преимущество получения соединений **5a–i** с использованием классической схемы для синтеза производных бис(2-бромэтил)сульфида заключается в возможности осуществления процесса в одну стадию без выделения полупродуктов (тиолятов) и в значительном сокращении затрачиваемого времени на проведение процесса, а также в увеличении выходов конечного про-

дукта (73–92%). Стоит отметить, что скорость протекания реакции по схеме 2 в большей степени зависит от природы используемого бинуклеофила, реакционная способность которого возрастает в ряду Cl < Br < I.

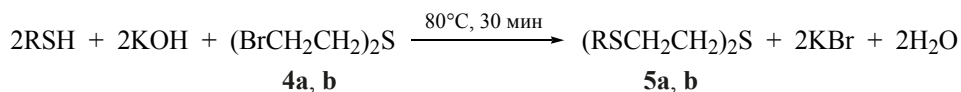
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрометре Simex Infracum FT 801 (Россия). Спектры ЯМР ¹H и ¹³C снимали при комнатной температуре на спектрометре Bruker DPX-400 (Германия) с рабочими частотами 400.13 (¹H) и 100.61 (¹³C) МГц, растворитель – CDCl₃. Диалкилдисульфиды, тиолы, гидразин гидрат и тиодигликоль производства Sigma Aldrich. Трехбромистый фосфор производства Acros Organics, 99%. Щелочь отечественного производства квалификации «ХЧ». Бис(2-бромэтил)сульфид получен по известной методике [14].

Бис(2-бромэтил)сульфид получен бромированием тиодигликоля трехбромистым фосфором. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.45 т (BrCH₂CH₂S, J 8.8 Гц), 2.95 т (BrCH₂CH₂S, J 8.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 33.96 (BrCH₂CH₂S), 30.17 (BrCH₂CH₂S).

1-(Метилсульфанил)-2-{{2-(метилсульфанил)этил}сульфанил}этан (3a). В круглодонную трёхгорбую колбу, снабжённую обратным холодильником, термометром и магнитной мешалкой, помещали 20%-ный раствор гидроксида калия/натрия (KOH/NaOH) в гидразин-гидрате (N₂H₄·H₂O) и добавляли диалкилдисульфид

Схема 2



4, R = Pr (a), *i*-Pr (b), Bu (c), *i*-Bu (d), *t*-Bu (e), C₆H₁₃ (f), Cy (g), Ph (h), Bn (i);
5, R = Pr (a, 88%), *i*-Pr (b, 92%), Bu (c, 86%), *i*-Bu (d, 87%), *t*-Bu (e, 90%),
C₆H₁₃ (f, 84%), Cy (g, 85%), Ph (h, 73%), Bn (i, 86%).

(R₂S₂) в соотношении KOH/NaOH–R₂S₂, 5:1. Полученную смесь нагревали в течение 4 ч при 90°C. Затем смесь охлаждали до комнатной температуры и по каплям прибавляли эквимольное количество бис(2-бромэтил)сульфида. После его внесения реакцию смесь снова нагревали до 90°C в течение 2 ч. После охлаждения смеси до комнатной температуры продукт реакции экстрагировали диэтиловым эфиром. Экстракт сушили при помощи безводного хлорида кальция и удаляли растворитель. Остаток сушили в вакууме и перегоняли в глубоком вакууме. Выход 10.19 г (56%). Бесцветная маслянистая жидкость, т.кип 83–84°C (1 мм рт.ст.). ИК спектр, ν , см⁻¹ (жидкость, KBr стекла): 2964 ν_{as} (C–H от S–CH₃); 2913 ν_s (C–H от S–CH₃) и ν_{as} (C–H от S–CH₂); 2832 ν_s (C–H от S–CH₂); 1427 δ_{as} (HCH от S–CH₃) и δ (HCH от S–CH₂–CH₂–S, ножничные); 1319 δ_s (HCH от S–CH₃); 1266 δ (CCH от S–CH₂–CH₂, веерные); 1202, 1134 δ (CCH от S–CH₂–CH₂, крутильные); 1022, 988, 958, 920 δ (C–H от S–CH₃, маятниковые); 845 δ (C–H от S–CH₃, маятниковые) и скелетные колебания; 731 δ (C–H от CH₂, маятниковые); 683 ν_{as} (C–S–C); 654 ν_s (C–S–C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.74–2.78 м (SCH₂CH₂S), 2.67–2.71 м (SCH₂CH₂S), 2.12 с (SCH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 31.64 (SCH₂CH₂S), 34.14 (SCH₂CH₂S), 15.52 (SCH₃). Найдено, %: C 39.45; H 7.67; S 52.47. C₆H₁₄S₃. Вычислено, %: C 39.52; H 7.74; S 52.75.

1-(Этилсульфанил)-2-{[2-(этилсульфанил)-этил]сульфанил}этан (3b). Получен аналогично соединению **3a**. Выход 10.92 г (52%). Бесцветная маслянистая жидкость, т.кип. 95–97°C (0.8 мм рт.ст.). ИК спектр, ν , см⁻¹ (жидкость, KBr стекла): 2964 ν_{as} (C–H от C–CH₃); 2924 ν_s (C–H от C–CH₃) и ν_{as} (C–H от S–CH₂); 2869 ν_s (C–H от S–CH₂); 1450 δ_{as} (HCH от C–CH₃); 1424 δ (HCH от S–CH₂, ножничные); 1374 δ_s (HCH от C–CH₃); 1260 δ (CCH от S–CH₂–CH₃, веерные); 1199, 1131 δ (CCH от S–CH₂–CH₂, крутильные); 1053, 970 δ (C–H от C–CH₃, маятниковые); 861 δ (C–H от C–CH₃, маятниковые), ν (C–C от CH₂–CH₃) и ν (C–S от S–CH₂); 782, 760, 720 δ (C–H от CH₂-групп, маятниковые); 693 ν_{as} (C–S–C); 652 ν_s (C–S–C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.68–2.76 м (SCH₂CH₂S), 2.68–2.76 м (SCH₂CH₂), 2.55 к (SCH₂CH₃, *J* 7.4 Гц), 1.24 т (SCH₂CH₃, *J* 7.4 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 32.36 (SCH₂CH₂S), 31.83 (SCH₂CH₂S),

26.15 (SCH₂CH₃), 14.87 (SCH₂CH₃). Найдено, %: C 45.53; H 8.57; S 45.35. C₈H₁₈S₃. Вычислено, %: C 45.66; H 8.62; S 45.71.

1,1'-[Сульфандиилбис(этан-2,1-диилсульфандиил)]дипропан (5a). В круглодонную трёхгорбую колбу объемом 250 мл, снабжённую обратным холодильником, термометром и магнитной мешалкой, помещали раствор меркаптана (RSH) и гидроксида калия (KOH) в соотношении KOH–RSH, 1.1:1 в 95% этиловом спирте (~ 30%-ный раствор). Далее с помощью капельной воронки в течение 30 мин медленно прибавляли эквимольное количество бис(2-бромэтил)сульфида, после чего реакцию смесь нагревали и перемешивали в течение 30 мин при температуре 80°C. После охлаждения смесь нейтрализовали серной кислотой до pH 7.0, затем этиловый спирт, избыток меркаптана и часть воды удаляли в вакууме. Продукт реакции экстрагировали диэтиловым эфиром (2 порции по 50 мл), экстракт сушили при помощи безводного хлорида кальция и удаляли растворитель. Остаток сушили в вакууме и перегоняли в глубоком вакууме. Выход 20.94 г (88%). Бесцветная маслянистая жидкость, т.кип. 108–110°C (1 мм рт.ст.). ИК спектр, ν , см⁻¹ (KBr, таблетка): 2970 ν_{as} (C–H от C–CH₃); 2944 ν_{as} (C–H от CH₂-групп); 2908 ν_s (C–H от C–CH₃) и ν_{as} (C–H от CH₂-групп); 2870 ν_s (C–H от CH₂-групп); 1457 δ_{as} (HCH от C–CH₃); 1424 δ (HCH от S–CH₂, ножничные); 1374 δ_s (HCH от C–CH₃); 1336 δ (HCH от S–CH₂, ножничные); 1295 δ (CCH от S–CH₂, веерные); 1268 δ (CCH от S–CH₂–CH₂, веерные) и δ (CCH от CH₂–CH₂–CH₃, веерные); 1241 δ (CCH от S–CH₂–CH₂, веерные) и δ (CCH от CH₂–CH₂–CH₃, крутильные); 1195, 1138 δ (CCH от S–CH₂–CH₂, крутильные) и δ (CCH от CH₂–CH₂–CH₃, крутильные); 1090 ν (C–C от CH₂–CH₂–CH₃); 1061 δ (C–H от C–CH₃, маятниковые); 959 ν (C–C–S от S–CH₂–CH₂–CH₃) и δ (C–H от C–CH₃, маятниковые); 895 ν (C–C–S от CH₂–CH₂–CH₃); 831 скелетные колебания; 785, 735, 721 δ (C–H от CH₂-групп, маятниковые); 681 ν_{as} (C–S–C); 643 ν_s (C–S–C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.66–2.76 м (SCH₂CH₂S), 2.66–2.76 м (SCH₂CH₂S), 2.50 т (SCH₂CH₂CH₃, *J* 7.5 Гц), 1.54–1.65 м (SCH₂CH₂CH₃), 0.96 т (SCH₂CH₂CH₃, *J* 7.3 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 32.26 (SCH₂CH₂S), 34.41 (SCH₂CH₂S), 32.41 (SCH₂CH₂CH₃),

23.08 (SCH₂CH₂CH₃), 13.51 (SCH₂CH₂CH₃). Найдено, %: С 50.19; Н 9.22; S 40.03. C₁₀H₂₂S₃. Вычислено, %: С 50.37; Н 9.30; S 40.34.

2,2'-[Сульфандиилбис(этан-2,1-диилсульфандиил)]дипропан (5b). Получен аналогично соединению **5a**. Выход 21.89 г (92%). Бесцветная маслянистая жидкость, т.кип. 123–125°C (1 мм рт.ст.). ИК спектр, ν , см⁻¹ (жидкость, KBr стекла): 2959 ν_{as} (C–H от C–CH₃); 2924 ν_s (C–H от C–CH₃) и ν_{as} (C–H от CH₂-групп); 2865 ν_s (C–H от CH₂-групп); 1452 δ_{as} (HCH от C–CH₃); 1424 δ (HCH от S–CH₂, ножничные); 1381, 1365 δ_s [HCH от CH–(CH₃)₂, дублет]; 1263, 1242 δ (CCH от S–CH₂, веерные); 1199 δ (CCH от S–CH₂, крутильные); 1154, 1132 δ [C–H от CH–(CH₃)₂, маятниковые] и скелетные от CH–(CH₃)₂; 1053 δ (C–H от C–CH₃, маятниковые); 1024 δ [C–C от CH–(CH₃)₂]; 952 ν [C–C–S от S–CH–(CH₃)₂]; 926 δ (C–H от C–CH₃, маятниковые); 882 ν [C–C–C от CH–(CH₃)₂]; 853 δ (C–H от C–CH₃, маятниковые); 720 δ (C–H от S–CH₂, маятниковые); 690 ν_{as} (C–S–C); 632 ν_s (C–S–C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.66–2.81 м (SCH₂CH₂S), 2.66–2.81 м (SCH₂CH₂S), 2.86–2.92 м [SCH(CH₃)₂], 1.20 д [SCH(CH₃)₂, J 6.8 Гц]. Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 30.74 (SCH₂CH₂S), 32.55 (SCH₂CH₂S), 35.11 [SCH(CH₃)₂], 23.50 [SCH(CH₃)₂]. Найдено, %: С 50.18; Н 9.18; S 39.99. C₁₀H₂₂S₃. Вычислено, %: С 50.37; Н 9.30; S 40.34.

1,1'-[Сульфандиилбис(этан-2,1-диилсульфандиил)]дибутан (5c). Получен аналогично соединению **5a**. Выход 22.87 г (86%). Белое, легкоплавкое кристаллическое вещество, т.кип. 132–134°C (1.2 мм рт.ст.). ИК спектр, ν , см⁻¹ (жидкость, KBr стекла): 2955 ν_{as} (C–H от C–CH₃); 2927 ν_{as} (C–H от CH₂-групп); 2870, 2860 (пл.) ν_s (C–H от CH₂-групп) и ν_s (C–H от C–CH₃); 1461 δ_{as} (HCH от C–CH₃); 1424 δ (HCH от S–CH₂, ножничные); 1377 δ_s (C–H от C–CH₃); 1352, 1340 δ (HCH от C–CH₂, ножничные) и δ (HCH от S–CH₂, ножничные); 1269 δ (CCH от CH₂–CH₂–CH₂–CH₃, веерные) и δ (CCH от S–CH₂–CH₂, веерные); 1225 δ (CCH от CH₂–CH₂–CH₂–CH₃, крутильные) и δ (CCH от S–CH₂–CH₂, веерные); 1198, 1130 δ (CCH от CH₂–CH₂–CH₂–CH₃, крутильные) и δ (CCH от S–CH₂–CH₂, крутильные); 1098 ν (C–C–C от CH₂–CH₂–CH₂–CH₃); 1072, 1051 δ (CH от C–CH₃, маятниковые); 967 δ (C–C–S от S–CH₂–

CH₂–CH₂–CH₃); 915, 875 ν (C–C–C от CH₂–CH₂–CH₂–CH₃); 851 δ (CH от C–CH₃, маятниковые); 786, 742, 722 δ (CH от CH₂-групп, маятниковые); 688 ν_{as} (C–S–C); 648 ν_s (C–S–C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.61–2.73 м (SCH₂CH₂S), 2.61–2.73 м (SCH₂CH₂S), 2.50 т (SCH₂CH₂CH₂CH₃, J 7.2 Гц), 1.49–1.59 м (SCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.33–1.44 м (SCH₂CH₂CH₂CH₃), 0.90 т (SCH₂CH₂CH₂CH₃, J 7.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 32.12 (SCH₂CH₂S), 32.08 (SCH₂CH₂S), 31.84 (SCH₂CH₂CH₂CH₃), 31.62 (SCH₂CH₂CH₂CH₃), 21.88 (SCH₂CH₂CH₂CH₃), 13.69 (SCH₂CH₂CH₂CH₃). Найдено, %: С 53.97; Н 9.74; S 35.85. C₁₂H₂₆S₃. Вычислено, %: С 54.08; Н 9.83; S 36.09.

1,1'-[Сульфандиилбис(этан-2,1-диилсульфандиил)]бис(2-метилпропан) (5d). Получен аналогично соединению **5a**. Выход 23.14 г (87%). Белое, легкоплавкое кристаллическое вещество, т.кип. 127–128°C (1.5 мм рт.ст.). ИК спектр, ν , см⁻¹ (KBr, таблетка): 2955 ν_{as} (C–H от C–CH₃); 2928, 2905 ν_{as} (C–H от CH₂-групп) и ν_s (C–H от C–CH₃); 2867 ν_s (C–H от CH₂-групп); 1463 δ_{as} (HCH от C–CH₃); 1424 δ (HCH от S–CH₂, ножничные); 1377, 1363 δ_s [CH от C–(CH₃)₂, дублет]; 1335, 1319 δ (HCH от CH в *i*-Bu); 1288, 1271 δ [CCH от CH₂–CH–(CH₃)₂, веерные] и δ (CCH от S–CH₂–CH₂, веерные); 1251 δ [CCH от CH₂–CH–(CH₃)₂, крутильные] и δ (CCH от S–CH₂–CH₂, веерные); 1192 δ [CCH от CH₂–CH–(CH₃)₂, крутильные] и δ (CCH от S–CH₂–CH₂, крутильные); 1168, 1135 δ [CH от CH–(CH₃)₂, маятниковые] и скелетные от CH–(CH₃)₂; 1107, 1079, 1024 δ (CH от CH₂-групп, веерные); 941 ν [C–C–S от S–CH₂–CH–(CH₃)₂]; 921 ν (C–H от C–CH₃, маятниковые); 847 ν [C–C–C от CH₂–CH–(CH₃)₂]; 802, 734 δ (CH от CH₂-групп, маятниковые); 711 ν_{as} (C–S–C); 680 ν_s (C–S–C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.41 т (SCH₂CH₂S, J 7.0 Гц), 2.69 т (SCH₂CH₂S, J 6.8 Гц), 1.26 д [SCH₂CH(CH₃)₂, J 5.8 Гц], 1.74–1.86 м [SCH₂CH(CH₃)₂], 1.00 д [SCH₂CH(CH₃)₂, J 6.2 Гц]. Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 32.19 (SCH₂CH₂S), 32.73 (SCH₂CH₂S), 41.52 [SCH₂CH(CH₃)₂], 28.60 [SCH₂CH(CH₃)₂], 22.07 [SCH₂CH(CH₃)₂]. Найдено, %: С 53.98; Н 9.75; S 35.81. C₁₂H₂₆S₃. Вычислено, %: С 54.08; Н 9.83; S 36.09.

2,2'-[Сульфандиилбис(этан-2,1-диилсульфандиил)]бис(2-метилпропан) (5e). В круг-

лодонную трёхгорбую колбу объемом 250 мл, снабжённую обратным холодильником, термометром и магнитной мешалкой, помещали раствор меркаптана (RSH) и эквимольное количество бис(2-бромэтил)сульфида в виде 10%-ного раствора в 95% этиловом спирте. Далее к полученному раствору прибавляли гидроксид калия (KOH) в соотношении KOH-RSH, 1.1:1 в 95% этиловом спирте (~ 30% раствор), после чего реакционную смесь нагревали и перемешивали в течение 30 мин при температуре 80°C. После охлаждения смесь нейтрализовали серной кислотой до pH 7.0, затем этиловый спирт, избыток меркаптана и часть воды удаляли в вакууме. Продукт реакции экстрагировали диэтиловым эфиром (2 порции по 50 мл), экстракт сушили при помощи безводного хлорида кальция и удаляли растворитель. Остаток сушили в вакууме и перегоняли в глубоком вакууме. Выход 23.94 г (90%). Бесцветная маслянистая жидкость, т.кип. 117–119°C (2 мм рт.ст.). ИК спектр, ν , см^{-1} (жидкость, KBr стекла): 2960, 2940(пл.) $\nu_{\text{as}}(\text{C-H от C-CH}_3)$; 2928 $\nu_{\text{as}}(\text{C-H от CH}_2\text{-групп})$; 2898 $\nu_{\text{s}}(\text{C-H от C-CH}_3)$; 2863 $\nu_{\text{s}}(\text{C-H от CH}_2\text{-групп})$; 1469 (пл.), 1459 $\delta_{\text{as}}(\text{HCH от C-CH}_3)$; 1424 $\delta(\text{HCH от S-CH}_2, \text{ножничные})$; 1390, 1363 $\delta_{\text{s}}[\text{HCH от C-(CH}_3)_3]$; 1265 $\delta(\text{CCH от S-CH}_2\text{-CH}_2, \text{веерные})$; 1190, 1161 $\delta(\text{CCH от S-CH}_2\text{-CH}_2, \text{крутильные})$; 1126, 1025 $\delta(\text{CH от C-CH}_3, \text{маятниковые})$ и $\nu[\text{C-C от C-(CH}_3)_3]$; 933 $\nu[\text{C-C-S от S-C-(CH}_3)_3]$ и $\delta(\text{CH от C-CH}_3, \text{маятниковые})$; 850, 813 $\delta(\text{CH от C-CH}_3, \text{маятниковые})$; 721 $\delta(\text{CH от CH}_2\text{-групп, маятниковые})$; 690 $\nu_{\text{as}}(\text{C-S-C})$; 648 $\nu_{\text{s}}(\text{C-S-C})$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.65–2.69 м ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 2.65–2.69 м ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 1.24 с [$\text{SC}(\text{CH}_3)_3$]. Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 28.52 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 32.42 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 42.51 [$\text{SC}(\text{CH}_3)_3$], 30.93 [$\text{SC}(\text{CH}_3)_3$]. Найдено, %: С 53.94; Н 9.77; S 35.74. $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{S}_3$. Вычислено, %: С 54.08; Н 9.83; S 36.09.

1,1'-[Сульфандиилбис(этан-2,1-диилсульфандиил)]дигексан (5f). Получен аналогично соединению **5a**. Выход 27.05 г (84%). Белое, легкоплавкое кристаллическое вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} (KBr, таблетка): 2955 $\nu_{\text{as}}(\text{C-H от C-CH}_3)$; 2942, 2925 $\nu_{\text{as}}(\text{C-H от CH}_2\text{-групп})$; 2870 (пл.), 2855 $\nu_{\text{s}}(\text{C-H от C-CH}_3)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{C-H от CH}_2\text{-групп})$; 1496, 1459 $\delta_{\text{as}}(\text{HCH от C-CH}_3)$ и $\delta(\text{HCH от S-CH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-CH}_3, \text{ножничные})$; 1436, 1423

$\delta(\text{HCH от S-CH}_2, \text{ножничные})$; 1377 $\delta_{\text{s}}(\text{HCH от C-CH}_3)$; 1342, 1315 $\delta(\text{HCH от C-CH}_2, \text{ножничные})$ и $\delta(\text{HCH от S-CH}_2, \text{ножничные})$; 1285, 1261 $\delta(\text{CCH от CH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-CH}_3, \text{веерные})$ и $\delta(\text{CCH от S-CH}_2\text{-CH}_2, \text{веерные})$; 1242 $\delta[\text{CCH от CH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-CH}_3, \text{крутильные}]$ и $\delta(\text{CCH от S-CH}_2\text{-CH}_2, \text{веерные})$; 1190, 1135 $\delta[\text{CCH от CH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-CH}_3, \text{крутильные}]$ и $\delta(\text{CCH от S-CH}_2\text{-CH}_2, \text{крутильные})$; 1112 $\nu[\text{CCCCC от CH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-CH}_3]$; 1080, 1043, 1021, 1000 $\delta(\text{CH от CH}_2\text{-групп, маятниковые})$; 979 $\nu[\text{C-C-S от S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_3]$ и $\delta(\text{CH от C-CH}_3, \text{маятниковые})$; 912, 888, 863 $\nu[\text{C-C-C от CH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-CH}_3]$; 780, 755, 739, 718 $\delta(\text{CH от CH}_2\text{-групп, маятниковые})$; 682 $\nu_{\text{as}}(\text{C-S-C})$; 619 $\nu_{\text{s}}(\text{C-S-C})$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.68–2.80 м ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 2.68–2.80 м ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 2.57 т [$\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3, J 6.2 \text{ Гц}]$, 1.55–1.67 м [$\text{SCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$], 1.36–1.49 м [$\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$], 1.27–1.35 м [$\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$], 1.25–1.34 м [$\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_3$], 0.95 т [$\text{S}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3, J 4.8 \text{ Гц}]$. Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 32.34 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 32.20 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 32.16 [$\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$], 31.44 [$\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_3\text{CH}_3$], 29.59 [$\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$], 28.55 [$\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$], 22.57 [$\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_3$], 14.11 [$\text{S}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$]. Найдено, %: С 59.07; Н 10.54; S 29.27. $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{S}_3$. Вычислено, %: С 59.56; Н 10.62; S 29.81.

1,1'-[Сульфандиилбис(этан-2,1-диилсульфандиил)]дициклогексан (5g). Получен аналогично соединению **5a**. Выход 27.03 г (85%). Белое, легкоплавкое кристаллическое вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} (KBr, таблетка): 2926 $\nu_{\text{as}}(\text{C-H от CH}_2\text{-групп})$; 2848 $\nu_{\text{s}}(\text{C-H от CH}_2\text{-групп})$; 1442, 1337 $\delta(\text{HCH от C-CH}_2\text{-групп})$; 1424 $\delta(\text{HCH от S-CH}_2, \text{ножничные})$; 1296, 1261 $\delta(\text{CCH от S-CH}_2, \text{веерные})$ и $\delta(\text{CCH от Су, веерные})$; 1193, 1181, 1137 $\delta(\text{CCH от S-CH}_2, \text{крутильные})$, $\delta(\text{CCH от Су, крутильные})$ и $\nu(\text{CCCCCC от Су})$; 1028, 999 $\nu(\text{C-C-S от S-CH}_2\text{-CH}_2)$; 914, 886, 853 $\nu(\text{C-C-C от Су})$ и $\nu(\text{C-C-S от S-CH}_2\text{-CH}_2)$; 818, 740, 719 $\delta(\text{CH от CH}_2\text{-групп, маятниковые})$; 683 $\nu_{\text{as}}(\text{C-S-C})$; 640 $\nu_{\text{s}}(\text{C-S-C})$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.70–2.80 м ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 2.70–2.80 м ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 2.06, 1.90, 1.74, 1.41 м (Су). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 32.62 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 22.65 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 43.6, 30.30, 26.08, 25.96 (Су). Найдено, %: С 60.05; Н 9.43; S 29.98. $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{S}_3$. Вычислено, %: С 60.32; Н 9.49; S 30.19.

1,1'-[Сульфандиилбис(этан-2,1-диилсульфандиил)]добензол (5h). Получен аналогично соединению **5a**. Выход 22.34 г (73%). Белое, легкоплавкое кристаллическое вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} (KBr, таблетка): 3075, 3054, 3020, 3001, 2987 $\nu(\text{C-H от Ph})$; 2932, 2925 (пл.) $\nu_{\text{as}}(\text{C-H от } \text{CH}_2\text{-групп})$; 2870 $\nu_{\text{s}}(\text{C-H от } \text{CH}_2\text{-групп})$; 1937, 1854, 1791, 1724 обертоны и составные частоты монозамещенного бензольного кольца; 1581, 1479 $\nu(\text{CC от Ph})$; 1434, 1427, 1374 $\delta(\text{HCH от } \text{S-CH}_2\text{, ножничные})$; 1330, 1306 $\delta(\text{CCH от Ph, плоскостные})$; 1285, 1270, 1233 $\delta(\text{CCH от } \text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{, веерные})$; 1198, 1185 $\delta(\text{CCH от } \text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{, крутильные})$; 1153, 1136, 1087, 1071 $\delta(\text{CCH от Ph, плоскостные})$; 1022 $\nu_{\text{as}}(\text{C-C-S от } \text{S-CH}_2\text{-CH}_2)$; 996, 960 $\nu_{\text{s}}(\text{CC от Ph})$ и $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{-S-C})$; 894 $\nu(\text{C-C-S от } \text{S-CH}_2\text{-CH}_2)$; 838 $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{-S-C})$; 734, 688 $\delta(\text{CCH от Ph, внеплоскостные})$; 680 (пл.) $\nu_{\text{as}}(\text{C-S-C})$; 615, 567, 556 деформационные колебания C-S -связей бензольного кольца, внеплоскостные. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.53 т ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$, J 6.7 Гц), 2.85 т ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$, J 7.4 Гц), 6.98–7.15 м (Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 31.19 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 33.64 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 135.01, 129.57, 128.89, 126.29 (Ph). Найдено, %: С 62.39; Н 5.87; S 31.09. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{S}_3$. Вычислено, %: С 62.70; Н 5.92; S 31.38.

1,1'-[Сульфандиилбис(этан-2,1-диилсульфандиилметандиил)]добензол (5i). Получен аналогично соединению **5a**. Выход 28.72 г (86%). Белое, легкоплавкое кристаллическое вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} (KBr, таблетка): 3102 (пл.), 3083, 3060, 3027, 3005 (пл.) $\nu(\text{C-H от Ph})$; 2962 $\nu_{\text{as}}(\text{C-H от } \text{S-CH}_2\text{-Ph})$; 2939 (пл.) $\nu_{\text{as}}(\text{C-H от } \text{S-CH}_2\text{-CH}_2)$; 2919 $\nu_{\text{s}}(\text{C-H от } \text{S-CH}_2\text{-Ph})$; 2843 $\nu_{\text{s}}(\text{C-H от } \text{S-CH}_2\text{-CH}_2)$; 1948, 1880, 1807, 1759 обертоны и составные частоты монозамещенного бензольного кольца; 1601, 1583, 1493 $\nu(\text{CC от Ph})$; 1453 $\delta(\text{HCH от } \text{S-CH}_2\text{-Ph, ножничные})$; 1434 (пл.), 1422 $\delta(\text{HCH от } \text{S-CH}_2\text{, ножничные})$; 1367, 1334, 1322 $\delta(\text{HCH от } \text{S-CH}_2\text{, ножничные})$ и $\delta(\text{CCH от } \text{S-CH}_2\text{-Ph, веерные})$; 1291, 1267 $\delta(\text{CCH от } \text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{, веерные})$; 1243 $\delta(\text{CCH от } \text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{, веерные})$ и $\delta(\text{CCH от } \text{S-CH}_2\text{-Ph, крутильные})$; 1192 $\delta(\text{CCH от } \text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{, крутильные})$; 1159, 1132, 1069 $\delta(\text{CCH от Ph, плоскостные})$; 1026 $\nu(\text{C-C-S от } \text{S-CH}_2\text{-CH}_2)$; 1002, 967 $\nu(\text{CC от Ph})$ и $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C-S})$; 914, 885, 845 $\nu(\text{C-C-S})$ и скелетные колебания; 806 $\delta(\text{CH от } \text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{, маятниковые})$; 771, 699

$\delta(\text{CCH от Ph, внеплоскостные})$; 717 $\delta(\text{C-H от } \text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{, маятниковые})$; 683 $\nu_{\text{as}}(\text{C-S-C})$; 617, 594, 564 деформационные колебания C-S -связей бензольного кольца, внеплоскостные. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.67–2.73 м ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 2.67–2.73 м ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 3.53 с (SCH_2Ph), 7.24–7.29 м (Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 31.75 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 31.23 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 36.28 (PhCH_2S), 129.34, 128.76, 128.51, 127.07 (Ph). Найдено, %: С 64.44; Н 6.50; S 28.57. $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{S}_3$ Вычислено, %: С 64.62; Н 6.63; S 28.75.

ВЫВОДЫ

Получен ряд серосодержащих соединений, которые являются потенциальными электронодонорными полидентатными лигандами и будут использованы в дальнейшем при синтезе комплексных соединений и в реакции каталитического превращения этилена.

Соединения **5b**, **d-i** получены впервые. Строение соединений **3a**, **b** и **5a-i** подтверждено методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, состав подтвержден данными элементного анализа.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено с использованием оборудования Центра коллективного пользования аналитическим оборудованием ИГУ (<http://ckp-rf.gu/ckp/3264/>), а также материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН. Авторы выражают благодарность с.н.с. НИИНУС, канд. хим. наук Быкову М.В. за съемку ИК спектров.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (Соглашение № 075-03-2020-176/3; код проекта в Парусе 8: FZZE-2020-0022).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Безбородов Виктор Александрович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8363-5698>

Бабенко Илья Аркадьевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8754-1357>

Ратовский Геннадий Вульфович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4921-112X>

Ушаков Игорь Алексеевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0176-1699>

Вильмс Алексей Иванович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1698-1160>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Baker P.K., Clark A.I., Coles S.J., Hursthouse M.B., Richards R.L. *J. Org. Chem.* **1996**, *518*, 235–237. doi 10.1016/0022-328X(96)06164-5
- Baker P.K., Clark A.I., Drew M.G.B., Durrant M.C., Richards R.L. *Polyhedron*. **1998**, *17*, 1407–1413. doi 10.1016/S0277-5387(97)00423-3
- Baker P.K., Clark A.I., Coles S.J., Drew M.G.B., Durrant M.C., Hursthouse M.B., Richards R.L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1281–1287. doi 10.1039/a708648b
- Connolly J., Genge A.R.J., Levason W., Orchard S.D., Popem S.J.A., Reid G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2343–2352. doi 10.1039/A902820J
- Cho S.-Y., Mochida T. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 847–853. doi 10.1021/acs.inorgchem.9b03108
- McGuinness D.S., Wassercaheid P., Keim W., Morgan D., Dixon J.T., Bollmann A., Maumela H., Hess F., Englert U. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5272–5273. doi 10.1021/ja034752f
- Mohamadnia Z., Ahmadi E., Haghighi M.N., Salehi-Mobarakeh H. *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 474–480. doi 10.1007/s10562-010-0492-z
- Беспалова Н.Б., Чередилин Д.Н., Козлова Г.А., Дудин А.В., Афанасьев В.В. Пат. 2470707 С1 (2011). РФ. Б.И. **2012**, № 36.
- Bezborodov V., Babenko I., Rozentsveig I., Korchevin N., Levanova E., Smirnov V., Borodina T., Saraev V., Vilms A. *Polyhedron*. **2018**, *151*, 287–291. doi 10.1016/j.poly.2018.05.053
- Леванова Е.П., Вильмс А.И., Безбородов В.А., Бабенко И.А., Сосновская Н.Г., Истомина Н.В., Албанов А.И., Руссавская Н.В., Розенцвейг И.Б. *ЖОХ*. **2017**, *87*, 387–392. [Levanova E.P., Vilms A.I., Bezborodov V.A., Babenko I.A., Sosnovskaya N.G., Istomina N.V., Albanov A.I., Russavskaya N.V., Rozentsveig I.B. *Russ. J. Gen. Chem.* **2017**, *87*, 396–401.] doi 10.1134/S1070363217030069
- Moulin J.O., Evans J., McGuinness D.S., Reid G., Rucklidge A.J., Tooze R.P., Tromp M. *Dalton Trans.* **2008**, 1177–1185. doi 10.1039/b716078j
- Вшивцев В.Ю., Леванова Е.П., Грабельных В.А., Клыба Л.В., Жанчипова К.Р., Сухомазова Э.Н., Татарина А.А., Албанов А.М., Руссавская П.В., Корчевина Н.А. *ЖОХ*. **2008**, *44*, 50–58. [Vshivtsev V.Yu., Levanova E.P., Grabel'nykh V.A., Klyba L.V., Zhanchipova E.R., Sukhomazova E.N., Tatarinova A.A., Albanov A.I., Russavskaya N.V., Korchevin N.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2008**, *44*, 43–51.] doi 10.1007/s11178-008-1005-z
- Леванова Е.П., Вахрина В.С., Грабельных В.А., Розенцвейг И.Б., Руссавская Н.В., Албанов А.И., Корчевин Н.А. *Изв. АН. Сер. хим.* **2014**, *63*, 1722–1727. [Levanova E.P., Vakhrina V.S., Grabel'nykh V.A., Rozentsveig I.B., Russavskaya N.V., Albanov A.I., Korchevin N.A. *Russ. Chem. Bull.* **2014**, *63*, 1722–1727.] doi 10.1007/s11172-014-0659-7
- Франке З. *Химия отравляющих веществ*. Т. 1. М.: Химия, **1973**.

Synthesis of Polydentate Chalcogen-Containing Ligands Based on Bis(2-bromomethyl) Sulfide

V. A. Bezborodov^a, I. A. Babenko^a, *, G. V. Ratovskii^a, I. A. Ushakov^b, and A. I. Vilms^a

^a Irkutsk State University, ul. Karla Marksa, 1, Irkutsk, 664003 Russia

*e-mail: legatt112@yandex.ru

^b Irkutsk Institute of Chemistry A.E. Favorsky SB RAS, ul. Favorskogo, 1, Irkutsk, 664033 Russia

Received May 14, 2021; revised May 26, 2021; accepted May 27, 2021

The paper presents data on the preparation of two series of derivatives of bis(2-bromoethyl) sulfide, corresponding to the general formula $(R\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$, where R = Me, Et, Pr, *i*-Pr, Bu, *i*-Bu, *t*-Bu, C₆H₁₃, Cy, Ph and Bn. All the compounds obtained were characterized by IR and NMR ¹H and ¹³C spectroscopy. The synthesized compounds are potential electron-donating polydentate ligands and will be used in the future as ligands in the synthesis of complexes, as well as catalytic systems components.

Keywords: organic sulfides and disulfides, bis(2-bromoethyl) sulfide, polydentate ligands, thiols