

Комплексы Sn(IV), Sb(V) с редокс-активными лигандами в роли медиаторов электрохимических превращений алкантиолов*

Е.В. Шинкарь, А.В. Галустян, А.А. Тишков, В.А. Фокин,
Н.Т. Берберова, И.В. Смолянинов

Предложено использовать комплексы сурьмы (V), олова (IV) с тридентатным O,N,O'-донорным лигандом в качестве электромедиаторов окисления алкантиолов C₄, C₆ до дисульфидов и в реакциях с гексен-1, бромциклопентаном, направленных на получение сульфидов при комнатной температуре. В присутствии комплексов Sb(V), Sn(IV) алкантиолы подвергались окислительной или восстановительной активации в растворе, что позволило снизить перенапряжение электродных процессов по сравнению с гетерогенным переносом электрона. Комплекс [(p-FC₆H₅)₃Sb(Cat-N-Cat)] проявил высокую активность в электрокаталитических превращениях алкантиолов в дисульфиды. Данный комплекс оказался также эффективным в синтезе сульфидов на основе алкантиолов различного строения и гексена-1. Взаимодействие алкантиолов с бромциклопентаном с участием медиатора [Ph₂Sn(Cat-N-SQ)] ведет к образованию несимметричных сульфидов наряду с дисульфидами симметричного строения. Вовлечение комплексов Sb(V), Sn(IV) с редокс-активным лигандом в медиаторный электросинтез оказалось целесообразным ввиду его энергоэффективности, экологической безопасности по сравнению с прямыми электрохимическими методами получения моно- и дисульфидов.

Ключевые слова: комплексы металлов, алкантиолы, медиаторы, электросинтез, органические моно- и дисульфиды.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №19-29-08003).

Введение

В последнее время развитие органической электрохимии связано с разработками в области непрямого электросинтеза с использованием медиаторных систем, способствующих значительному снижению энергозатрат, повышению реакционной способности веществ и селективности их превращений. Для реализации ряда синтетических целей в качестве медиаторов (Med) удобны и эффективны комплексы металлов [1]. В настоящее время способность комплексов металлов катализировать органические реакции рассматривается как один из полезных инструментов, необходимых и доступных для разработки новых синтетических маршрутов, являющихся экологически безопасными и экономич-

чески выгодными [2]. В то же время большое внимание уделяется перспективам использования комплексов металлов в качестве редокс-катализаторов непрямого органического электросинтеза [3].

Металлорганические соединения достаточно широко применяют в каталитических и медиаторных процессах с участием органических соединений под действием электрического тока [4]. Преимуществом электросинтеза является возможность повышения реакционной спо-



ШИНКАРЬ
Елена Владимировна
Астраханский
государственный
технический университет



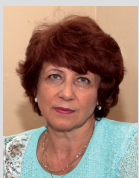
ГАЛУСТЯН
Андрей Валерикович
Астраханский
государственный
технический университет



ТИШКОВ
Александр Алексеевич
Астраханский
государственный
технический университет



ФОКИН
Василий Андреевич
Астраханский
государственный
технический университет



БЕРБЕРОВА
Надежда Титовна
профессор,
Астраханский
государственный
технический университет



СМОЛЯНИНОВ
Иван Владимирович
Астраханский
государственный
технический университет

собиности соединений в мягких условиях (25 °С, 1 атм.). К достоинствам медиаторных превращений относят цикличность и возможность снижения перенапряжения электрохимического процесса по сравнению с прямым электросинтезом. Наиболее выгодное использование медиатора переноса электрона достигается в случае, если он способен быстро и с высокой степенью регенерироваться на электроде. Эффективность медиатора определяется стабильностью его активированной формы, взаимодействующей с субстратом [5].

Медиаторы на основе комплексов переходных металлов с редокс-активными лигандами имеют важные преимущества: высокая реакционная способность, низкие значения окислительно-восстановительных потенциалов, способность к циклической регенерации в ходе электрокаталитических превращениях. Металлокомплексы широко и успешно вовлекают в синтез органических соединений серы [6]. Новой стратегией современного органического синтеза является использование тридентатных лигандов для достижения четкого связывания с атомом металла [7].

Интерес к комплексам переходных металлов с редокс-активными лигандами обусловлен возможностью их применения в качестве катализаторов процесса активации органических соединений с целью их функционализации эффективным и недорогим методом [8]. Такого типа лиганды за счет высокоэнергетических орбиталей участвуют в редокс-трансформациях в отличие от металлоцентра [9]. Координация редокс-активных лигандов по атому металла обеспечивает способность комплексов к одноэлектронным процессам, что позволяет реализовать медиаторный электросинтез [10,11].

Ранее нами было показано, что редокс-активные комплексы хрома (III) и никеля (II) с бидентатными O,O'- и S,S-координированными лигандами эффективны в качестве медиаторов окисления H₂S в элек-

трохимической реакции тиолирования циклоалканов C₅–C₈ в CH₂Cl₂ при 25 °С [12]. Соединения Sb (V), Sn (IV) с тридентатным O,N,O'-донорным лигандом также оказались перспективными как медиаторы окисления тиолов до дисульфидов [13]. В продолжение наших исследований были изучены медиаторные системы на основе комплексов олова (IV), сурьмы (V) с N,N-бис-(2-гидрокси-ди-3,5-*трет*-бутилфенил)аминовым лигандом, находящимся в различных состояниях окисления, для получения симметричных и несимметричных моно- и дисульфидов из алкантиолов линейного или изо-строения.

Экспериментальная часть

Комплексы сурьмы (V), олова (IV) **1–7** были синтезированы по известным методикам [14–16] в лаборатории химии металлокомплексов с редокс-активными лигандами Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН. Коммерчески доступные гексантиол-1 (98%, «Aldrich»), бутантиол-1 (98%, «Alfa Aesar», Ward Hill, USA), 2-метилпропантиол-2 (99%, «Sigma-Aldrich», St. Louis, USA), гексен-1 (97%, «Acros Organics», New Jersey, USA), бромциклопентан (98%, «Alfa Aesar», Heysham, England) и гексан («Химмед», «ХЧ», Москва, РФ) использовали без дополнительной очистки. Очистка хлористого метилена («ХЧ») и ацетонитрила (HPLC – gradient grade, «PANREA с QUIMICA SAN», 99.9%, Barcelona, España) проводились по известным методикам [17, 18].

Для электрохимических измерений использовали потенциостат IPC-Pro, Pt-анод (*d*=2 мм) в смеси CH₃CN:CH₂Cl₂=2:1 в присутствии 0.1 М *n*-Bu₄NClO₄ (+99%), предварительно высушенного в вакууме 48 ч при 50 °С. Электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный (Ag/AgCl/KCl) с водонепроницаемой диафрагмой. Электролиз смеси (тиол + комплекс) проводили на платиновом аноде (*S*=70 мм²) в ячейке с неразделенным катодно-анодным пространством в смеси CH₃CN:CH₂Cl₂=2:1 с предварительной деаэрацией раствора аргоном (5 мин) при использовании потенциостата Elins в потенциостатическом режиме. Медиаторный электросинтез моно-, дисульфидов осуществляли при более положительном потенциале (на 0.2 В), чем значение потенциала окисления медиаторов: 0.63–0.85 В (**1–4**) и 1.20 В (**5–7**). Рабочая концентрация комплексов – 0.002 моль/л. Мольные соотношения тиол/комплекс и тиол/углеводород было равно 25:1 и 5:1, соответственно. Время электролиза составляло 90 мин.

Полученные моно- и дисульфиды после электролиза выделяли поэтапно: реакционную смесь концентрировали; фоновый электролит осаждали гексаном; разделяли серосодержащие соединения и комплексы методом колоночной хроматографии (адсорбент – силикагель, элюент – смесь этилацетат/гексан (1:1)). Раствор продуктов реакции и непрореагировавших тиолов подвергали электрохимическому анализу (метод циклической вольтамперометрии (ЦВА)).

Оценку выхода по току полученных дисульфидов проводили на основании данных ЦВА. Синтезированные соединения идентифицировали методом хромато-масс-спектрометрии на спектрометре GCMS-QP2010 Ultra, Shimadzu с совмещенным пламенно-фотометрическим детектором. Газ-носитель – гелий, капиллярная колонка SPB – 1 SULFUR (30 м × 0.32 мм), адсорбент – силикагель, $t_{\max} = 320$ °C. Результаты анализа полученных серосодержащих соединений методом хромато-масс-спектрометрии представлены в *таблице 1*.

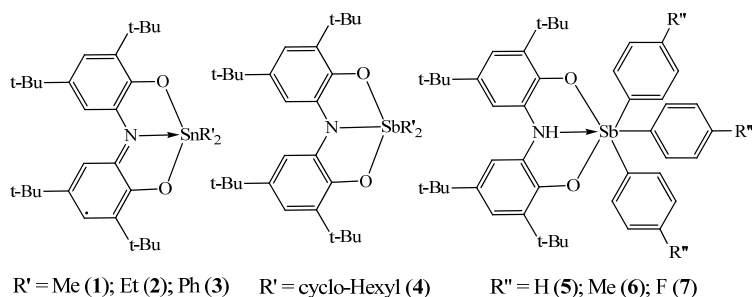
Таблица 1. Данные масс-спектрометрического анализа синтезированных моно-, дисульфидов

Соединение	t , мин	m/z (I, %)
$(C_6H_{13})_2S$	15.114	202 [M] ⁺ (11), 131 (7), 117 (69), 84 (46), 69 (23), 55 (70), 43 (99), 41 (100), 29 (61)
$(C_6H_{13}S)_2$	17.353	234 [M] ⁺ (10), 208 (5), 192 (5), 150 (13), 117 (15), 85 (26), 69 (10), 43 (100)
$C_6H_{13}S(n-C_4H_9)$	12.221	174 [M] ⁺ (9), 117 (37), 84 (24), 75 (55), 69 (25), 61 (36), 55 (55), 43 (100), 41 (99), 29 (97)
$C_6H_{13}S(t-C_4H_9)$	11.802	174 [M] ⁺ (8), 117 (7), 99 (11), 84 (12), 57 (100), 41 (35), 28 (19)
cyclo- $C_5H_9S(n-C_4H_9)$	12.300	158 [M] ⁺ (37), 101 (49), 91 (26), 68 (92), 57 (42), 41 (100), 29 (34)
cyclo- $C_5H_9S(t-C_4H_9)$	11.000	158 [M] ⁺ (26), 102 (23), 69 (51), 57 (100), 41 (61), 29 (15)
cyclo- $C_5H_9S(C_6H_{13})$	14.628	186 [M] ⁺ (30), 117 (54), 101 (46), 85 (32), 69 (81), 55 (30), 43 (45), 41 (100), 29 (30)

Результаты и их обсуждение

В рамках исследования изучены реакции электрохимически генерированных форм комплексов $[Me_2Sn(Cat-N-SQ)]$ (1), $[Et_2Sn(Cat-N-SQ)]$ (2), $[Ph_2Sn(Cat-N-SQ)]$ (3), $[(c-C_6H_{11})_2Sb(Cat-N-Cat)]$ (4), $[Ph_3Sb(Cat-NH-Cat)]$ (5), $[(p-MeC_6H_5)_3Sb(Cat-N-Cat)]$ (6), $[(p-FC_6H_5)_3Sb(Cat-N-Cat)]$ (7) с бутантиолом-1, 2-метил-пропантиолом-2, гексантиолом-1, а также в их смесях с гексеном-1 или бромцилопентаном (*схема 1*).

Схема 1



Применение комплексов непреходных металлов в качестве медиаторов (Med) переноса электрона в реакциях тиолов (RSH) свидетельствует о возможности органического лиганда находиться в различных редокс-формах, что позволяет повышать реакционную способность соединений подобного типа. Исходные комплексы и их электрохимиче-

ски генерированные формы остаются стабильными и не подвергаются деструкции в присутствии тиолов, несмотря на увлечение их содержания и продолжительности электро-синтеза. Исследуемые комплексы отличаются природой металлоцентра и состоянием окисления лиганда: 1) Cat-N-SQ – дважды восстановленная парамагнитная форма; 2) Cat-N-Cat – трианионная форма; 3) Cat-NH-Cat – дианионная форма. Изученные комплексы 1–7 способны выполнять функцию медиаторов окисления RSH до нестабильных катион-радикалов. Фрагментация последних ведет к генерированию алкилтильных радикалов, способных к димеризации до дисульфидов (R_2S_2) или взаимодействию с гексеном-1 с образованием моносulfидов (R_2S). Исследуемые реакции RSH с органическими соединениями в присутствии Med приводят к получению сульфидов симметричного или несимметричного строения в зависимости от используемой пары «тиол – углеводород».

Комплексы 1–7 можно разделить на две группы по величине потенциала анодного пика, при котором электрохимически генерируется активная форма Med и целесообразно проводить электросинтез ди- и моносulfидов. К первой группе относятся комплексы олова (IV) 1–3, для которых характерна обратимая стадия окисления при низком значении потенциала (0.6 В). Ко второй группе относятся комплексы сурьмы (V) 4–7, имеющие в анодной области пик окисления при потенциале 1.25 В. Реакции окисления RSH (1.75–1.80 В) до R_2S_2 (1.52–1.56 В) проводили в условиях анодной активации комплексов сурьмы (V) и олова (IV) 2, 3, 5–7. Применение металлокомплексных Med позволяет снизить на 0.4–1.0 В анодное перенапряжение процесса окисления RSH по сравнению с прямым электрохимическим синтезом R_2S_2 . Взаимодействие соединений 2, 3 с тиолами без использования электроактивации Med не приводит к образованию

Схема 2

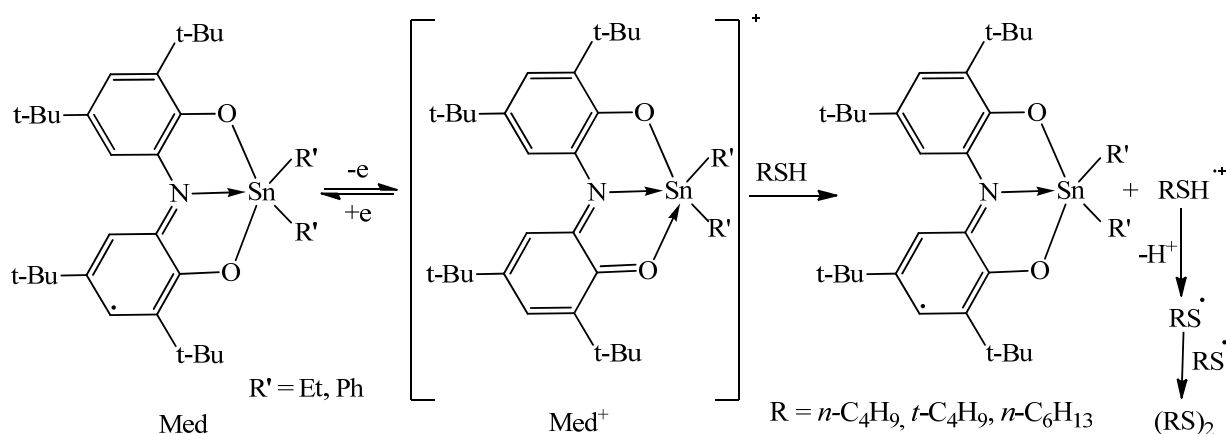


Таблица 2. Выход симметричных дисульфидов и конверсия изомерных бутантиолов в реакции окисления RSH до R_2S_2 в присутствии Med-комплексов Sb(V), Sn(IV) (90 мин, $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_2\text{Cl}_2=2:1$, Pt-анод, Ag/AgCl, $C((n\text{-Bu})_4\text{NClO}_4)=0.1\text{ M}$; $C(\text{Med})=0.002\text{ M}$, $C(\text{RSH})=0.05\text{ M}$)

Комплекс	E, В	Выход R_2S_2 , %		Конверсия RSH, %		Степень регенерации Med, %
		$(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{S})_2$	$(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{S})_2$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SH}$	$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{SH}$	
2	0.8	49.3	46.8	68.3	66.7	88.2
3	0.8	45.2	44.5	64.2	61.1	91.6
5	1.4	42.0	37.9	62.7	58.3	72.5
6	1.4	58.3	54.6	72.2	69.1	73.8
7	1.4	68.1	66.7	83.3	81.8	80.2

дисульфидов. Электролиз смеси (RSH + комплекс 2, 3) при контролируемом значении потенциала (0.8 В) ведет к формированию монокатионного комплекса, который реагирует с тиолом в растворе с образованием дисульфида (схема 2).

Результаты изученных реакций окисления бутантиола-1, 2-метилпропантиола-2 с электрохимически окисленными формами комплексов сурьмы (V) и олова (IV) представлены в таблице 2.

Значение выхода R_2S_2 и конверсия исходных RSH согласуются между собой, они зависят от строения комплексов и тиолов. Наиболее высокую эффективность в электрокаталитических превращениях проявляет комплекс 7, который целесообразно применять для получения R_2S_2 . Несмотря на то, что выход дисульфидов в ходе электролиза (90 мин) при потенциале окисления тиолов (1.90 В) достигает более высоких значений

(75–79%), эффективность медиаторного синтеза обусловлена уменьшением расхода электричества.

В ходе медиаторного электросинтеза происходит регенерация исходной формы комплекса в растворе. Степень регенерации, зависящая преимущественно от строения комплексов, оказалась более высокой для производных Sn(IV) 2, 3, содержащих этильные или фенильные группы при атоме олова. Соединение 3 продемонстрировало наибольшую способность к регенерации, что связано с высокой стабильностью его окисленной формы. Однако выход R_2S_2 при использовании данных Med был ниже, чем в случае реакции с участием комплексов сурьмы (V) 5–7. Следовательно, структурные особенности двух компонентов реакционной смеси в совокупности влияют на характеристики электрохимического процесса (выход R_2S_2 и способность Med к регенерации).

При увеличении времени электролиза в два раза не фиксировали пропорционального возрастания выхода R_2S_2 , что связано с возможностью протекания реакций тиол-дисульфидного обмена и особенностью условий проведения электросинтеза в ячейке с неразделенным катодно-анодным пространством. В связи с этим не целесообразно создавать большой избыток тиола по отношению к комплексу для проведения реакции окисления RSH до R_2S_2 . Выбранные комплексы металлов и их электрохимически

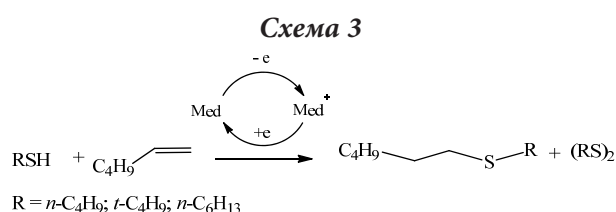
генерированные формы характеризуются стабильностью и не подвергаются деструкции в присутствии алкантиолов.

В условиях анодной активации комплексов сурьмы (V) и олова (IV) **1**, **3**, **4**, **6**, **7** проводили реакции гексантиола-1, бутантиола-1, 2-метилпропантиола-2 с гексеном-1, в результате которых получены симметричные (R_2S) и несимметричные (RSR') моносulfиды (1.95–1.98 В), а также дигексилдисульфид (1.58 В). В ряду рассмотренных медиаторов комплекс **4** оказался неэффективным в реакции окисления гексантиола-1 в смеси с гексеном-1. Результаты реакций электрохимического окисления комплексов сурьмы (V) и олова (IV) в реакционной смеси с гексеном-1 и гексантиолом-1 (90 мин, CH_3CN) представлены в таблице 3.

Таблица 3. Выход дигексилсульфида и конверсия гексантиола-1 в реакции с гексеном-1 в присутствии Med-комплексов металлов (90 мин, $CH_3CN:CH_2Cl_2=2:1$, Pt-анод, Ag/AgCl, $C((n-Bu)_4NClO_4)=0.1$ М; $C(RH)=0.01$ М, $C(Med)=0.002$ М, $C(RSH)=0.05$ М)

Комплекс	E, В	Выход R_2S , %	Конверсия $n-C_6H_{13}SH$, %
1	0.8	24.1	68.2
3	0.8	17.3	64.5
6	1.4	28.3	70.9
7	1.4	32.4	75.2

В реакции гексантиола-1 с гексеном-1 симметричный сульфид образуется с выходом, соизмеримым с содержанием дисульфида в смеси продуктов реакции (схема 3).



Оценкательных эффектов реакций (ΔH) алкилтиолирования гексена-1 с участием гексантиола-1 подтверждает преимущественное образование сульфида симметричного строения ($(n-C_6H_{13})_2S$), так как радикальное тиоприсоединение (-437.5 кДж/моль) по кратной связи олефина протекает с более высокой термодинамической вероятностью. На примере комплексов **3**, **6** изучено взаимодействие бутантиола-1,

2-метилпропантиола-2 с гексеном-1 в условиях медиаторного электро-синтеза, результаты которого демонстрируют данные таблицы 4.

Как видно из таблицы 3, в ходе взаимодействия изомерных бутантиолов с гексеном-1 в присутствии комплексов **3**, **6** наряду с симметричными дисульфидами образуются несимметричные сульфиды с выходом, более высоким по сравнению с содержанием ($n-C_4H_9S$)₂, ($t-C_4H_9S$)₂ в смеси продуктов реакции в связи с избытком тиолов по сравнению с содержанием гексена-1. Данный факт объясняется также инертностью дисульфидов по отношению к электрохимически окисленной форме Med.

Изучены возможность применения комплексов олова (IV) **1–3** в качестве электромедиаторов восстановления алкантиолов в реакциях с бромциклопентаном. Данные соединения олова (IV) способны выполнять функцию медиаторов процесса электровосстановления RSH при значении потенциала -0.2 В, что значительно ниже катодных потенциалов исследуемых алкантиолов и бромциклопентана (-1.50 –(-1.75 В)). Алкантиолы восстанавливаются в одноэлектронную стадию до соответствующих анион-радикалов, способных к фрагментации с отщеплением атомарного водорода и образованием алкилтиолат-анионов. В ходе электросинтеза несимметричных моносulfидов в бездиафрагменной электрохимической ячейке с неразделенным катодно-анодным пространством происходит окисление алкилтиолат-аниона на аноде до алкилтильного радикала (схема 4).

Бромциклопентан восстанавливается в смеси органических растворителей ($CH_3CN:CH_2Cl_2=2:1$) при значе-

Таблица 4. Выход симметричных дисульфидов и конверсия полученных при окислении изомерных бутантиолов в присутствии Med-комплексов металлов (90 мин, $CH_3CN:CH_2Cl_2=2:1$, Pt-анод, Ag/AgCl, $C((n-Bu)_4NClO_4)=0.1$ М; $C(RH)=0.01$ М, $C(Med)=0.002$ М, $C(RSH)=0.05$ М)

Комплекс	Выход RSR' , %		Выход R_2S_2 , %		Конверсия RSH, %	
	$n-C_4H_9SC_6H_{13}$	$t-C_4H_9SC_6H_{13}$	$(n-C_4H_9S)_2$	$(t-C_4H_9S)_2$	$n-C_4H_9SH$	$t-C_4H_9SH$
3	29.6	26.8	24.7	19.2	76.2	68.7
6	43.9	32.7	30.6	21.8	87.4	78.8

нии потенциала, соизмеримого с катодными потенциалами алкантиолов. Редокс-превращения бромциклопентана в присутствии алкантиолов и комплексов олова (IV) протекают в условиях его одновременной активации с сернистыми реагентами. Одноэлектронное восстановление галогензамещенного циклопентана в присутствии медиатора ведет к образованию нестабильных анион-радикалов, способных к фрагментации с отщеплением галоген-аниона, который фиксировали методом ЦВА (0.8; 1.1 В) (схема 5).

Взаимодействие бромциклопентана с бутантиолом-1 при пятикратном избытке сернистого реагента, в условиях медиаторного электролиза в присутствии комплексов 1–3, в течение 90 мин приводит к получению несимметричного сульфида, выход которого составляет 1 – 23%; 2 – 40%; 3 – 30%. Снижение катодного перенапряжения в ходе электролиза, реализуемого в смеси органических растворителей ($\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_2\text{Cl}_2=1:1$), в пятикратном избытке реагентов по отношению к органическим субстратам, при потенциале восстановления комплекса составляет ≈ 1.4 В по сравнению с прямой катодной активацией алкантиолов.

Образование алкилтильных радикалов при восстановлении тиолов протекает с высокой скоростью из-за двух параллельных маршрутов: 1) восстановление алкантиола активной формой медиатора; 2) диспропорционирование с участием алкантиола и карбоцентрированного радикала. В ходе рекомбинации радикалов получается несимметричный сульфид, а симметричный дисульфид легко восстанавливается медиатором ввиду его низкого значения катодного потенциала и не накапливается по истечению времени электролиза (схема 6).

Рассчитанные значения степени регенерации комплексов 1–3 в ходе электролиза моносульфида свидетельствуют о том, что данные медиаторы можно расположить в следующий ряд по способности к восстановлению до исходной формы: $2 \approx 3 > 1$. Для комплексов 2 и 3 с этил- и фенилзамещен-

Схема 4

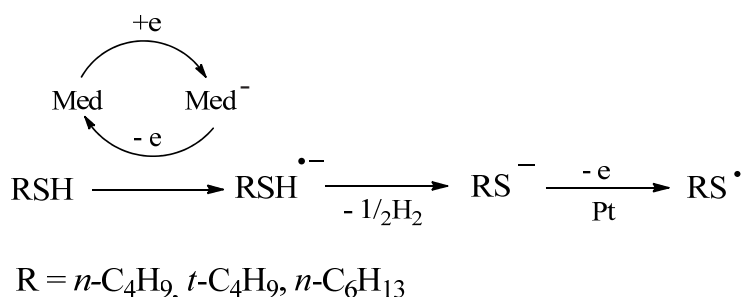


Схема 5

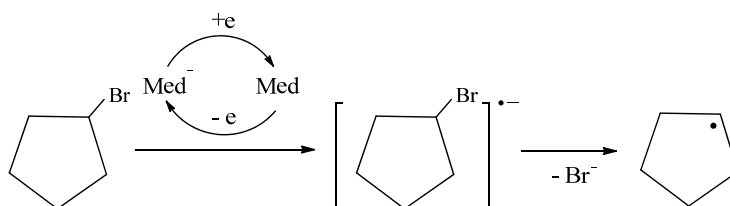
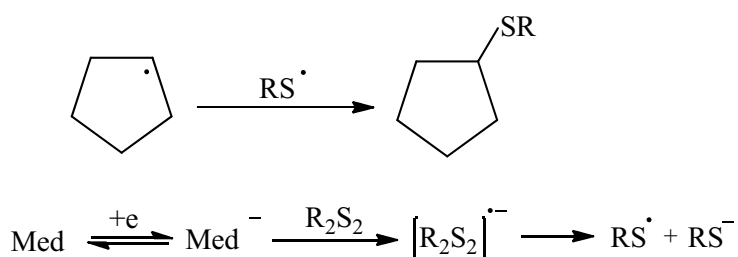


Схема 6



ными лигандами значения степени регенерации лежат в диапазоне 86–90%. Ввиду достижения наиболее высокого выхода целевого моносульфида комплекс 2 далее использовали для электролиза несимметричных тиоэфиров на основе 2-метилпропантиола-2 и гексантиола-1 в реакции с бромциклопентаном. Выход целевых *трет*-бутил(циклопентил)-, циклопентил(гексил) сульфидов составил 36 и 32%, соответственно.

Таким образом, впервые разработан энергоэффективный и экологически безопасный метод непрямого синтеза дисульфидов симметричного строения на основе тиолов с применением металлокомплексов в качестве медиаторов электрохимического процесса. Выход моно- и дисульфидов зависит от строения тиолов и применяемых комплексов. Наиболее высокую активность в медиаторном электролизе моно- и дисульфидов продемонстрировал комплекс Sb(V) , содержащий 4-фторзамещенные фенильные группы. Однако степень регенерации комплексов олова (IV) оказалась выше, чем у комплексов сурьмы (V).

Комплексы металлов $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Cat-N-SQ})]$, $[\text{Et}_2\text{Sn}(\text{Cat-N-SQ})]$, $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{Cat-N-SQ})]$ с редокс-активными лигандами оказались перспективными в качестве медиаторов восстановления алкантиолов в реакциях с бромциклопентаном. Моноанионные формы комплексов, генерированные в ходе катодной активации, позволили провести медиаторный электролиз тиоэфиров смешанного строения при комнатной температуре. Наиболее эффективным оказался комплекс $[\text{Et}_2\text{Sn}(\text{Cat-}$

N-SQ)]. Реакционная способность изомерных бутантиолов сопоставима с гексантиолом-1. Степень регенерации комплексов в зависимости от их строения варьируется от 73 до 90%. Использование комплексов непереходных металлов с редокс-активными лигандами в роли медиаторов окисления/восстановления тиолов оказалось целесообразным ввиду энергоэффективности по сравнению с прямым электросинтезом моно-, дисульфидов. Предложенные комплексы зарекомендовали себя в качестве универсального инструмента для

образования новых C-S, S-S связей в условиях электрохимически инициированных превращений. Способность рассмотренных комплексов формировать устойчивые монокатионные или моноанионные формы открывает возможности для их применения в области электрокатализа различного типа реакций.

Литература

1. H. Tanaka, M. Kuroboshi, K. Mitsudo *Electrochem.*, 2009, 77(12), 1002. DOI: 10.5796/electrochemistry.77.1002.
2. V. Cadierno *Catalysts*, 2021, 11(5), 646. DOI: 10.3390/catal11050646.
3. C. Ma, P. Fang, Z.-R. Liu, S.-S. Xu, K. Xu, X. Cheng, A. Lei, H.-C. Xu, C. Zeng, T.-S. Mei *Sci. Bull.*, 2021, 66(23), 2412. DOI: 10.1016/j.scib.2021.07.011.
4. D.A. Burmistrova, I.V. Smolyaninov, N.T. Berberova *Chimica Techno Acta*, 2023, 10(4), №202310418. DOI: 10.15826/chimtech.2023.10.4.18.
5. Ю.Г. Будникова *Современный органический электросинтез. Принципы, методы исследования и практические приложения. Монография*, РФ, Москва, ИНФРА-М, 2016, 440 с.
6. U.M. Dzhemilev *Chem. Sustain. Dev.*, 2008, 16, 621.
7. N. Selander, K.J. Szabó *Chem. Rev.*, 2011, 111(3), 2048. DOI: 10.1021/cr1002112.
8. B.D. Matson, E.A. McLoughlin, K.C. Armstrong, R.M. Waymouth, R. Sarangi *Inorg. Chem.*, 2019, 58(11), 7453. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00652.
9. S.A. Cook, J.A. Bogart, N. Levi, A.C. Weitz, C. Moore, A.L. Rheingold, J.W. Ziller, M.P. Hendrich, A.S. Borovik *Chem. Sci.*, 2018, 9(31), 6540. DOI: 10.1039/c7sc05445a.
10. A. Nakada, T. Matsumoto, H.-C. Chang *Coord. Chem. Rev.*, 2022, 473, 214804. DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214804.
11. E.V. Shinkar', I.V. Smolyaninov, N.T. Berberova *Russ. J. Coord. Chem.*, 2023, 49(Suppl. 2), S128. DOI: 10.1134/S107032842360122X.
12. Н.Т. Берберова, Е.В. Шинкар', И.В. Смолянинов, А.В. Швецова, Д.Б. Седики *Координационная химия*, 2017, 43(9), 540. DOI: 10.7868/S0132344X17070039.
13. В.А. Лаврентьев, Е.В. Шинкар', И.В. Смолянинов, Ю.И. Рябухин, Н.Т. Берберова *Координационная химия*, 2021, 47(5), 300. DOI: 10.31857/S0132344X21050030.
14. A.V. Piskunov, O.Yu. Sukhoshkina, I.V. Smolyaninov *Russ. J. Gen. Chem.*, 2010, 80(4), 790. DOI: 10.1134/S1070363210040195.
15. И.В. Смолянинов, А.И. Поддельский, С.А. Смолянинова, Н.Т. Берберова *Координационная химия*, 2014, 40(10), 608. DOI: 10.7868/S0132344X14090096.
16. A.I. Poddel'sky, N.N. Somov, Yu.A. Kurskii, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov *J. Organomet. Chem.*, 2008, 693(21-22), 3451. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2008.08.002.
17. А. Гордон, Р. Форд *Спутник химика (пер. с англ.)*, РФ, Москва, Мир, 1976, 437 с.
18. *Руководство по неорганическому синтезу (пер. с нем.)*, в 6 тт., т. 4, под ред. Г. Брауэра, Россия, Москва, Наука, 1985, 447 с.

English

Complexes of Sn(IV), Sb(V) with Redox-Active Ligands as Mediators of Electrochemical Transformations of Alkanthiols*

Elena V. Shinkar'

Astrakhan State Technical University
16/1 Tatishcheva Str., Astrakhan, 414056, Russia
berberova@astu.org

Andrey V. Galustyan

Astrakhan State Technical University
16/1 Tatishcheva Str., Astrakhan, 414056, Russia
galustyan_1997@mail.ru

Alexander A. Tishkov

Astrakhan State Technical University
16/1 Tatishcheva Str., Astrakhan, 414056, Russia
shura.tishkov.2000@mail.ru

Vasiliy A. Fokin

Astrakhan State Technical University
16/1 Tatishcheva Str., Astrakhan, 414056, Russia
fokin.vasili008@bk.ru

Nadezhda T. Berberova

Professor,
Astrakhan State Technical University
16/1 Tatishcheva Str., Astrakhan, 414056, Russia
nberberova@gmail.com

Ivan V. Smolyaninov

Astrakhan State Technical University
16/1 Tatishcheva Str., Astrakhan, 414056, Russia
ivsmolyaninov@gmail.com

Abstract

It is proposed to use complexes of antimony (V), tin (IV) with a tridentate O,N,O'-donor ligand as electromediators for the oxidation of C₄, C₆ alkanethiols to disulfides and in reactions with 1-hexene, bromocyclopentane aimed at producing sulfides at room temperature. In the presence of Sb (V), Sn (IV) complexes, alkanethiols were subjected to oxidative or reductive activation in solution, which made it possible to reduce the overvoltage of electrode processes compared to heterogeneous electron transfer. The [(p-FC₆H₅)₃Sb(Cat-N-Cat)] complex showed high activity in the electrocatalytic transformations of alkanethiols into disulfides. This complex also turned out to be effective in the synthesis of sulfides based on alkanethiols of various structures and 1-hexene. The interaction of alkanethiols with bromocyclopentane with the participation of the mediator [Ph₂Sn(Cat-N-SQ)] leads to the formation of unsymmetrical sulfides along with disulfides of symmetrical structure. The involvement of Sb(V), Sn(IV) complexes with a redox-active ligand in mediator electrosynthesis turned out to be appropriate due to its energy efficiency and environmental safety in comparison with direct electrochemical methods for the production of mono- and disulfides.

Keywords: metal complexes, alkanethiols, mediators, electrosynthesis, organic mono- and disulfides.

*The work was financially supported by RFBR (project 19-29-08003).

Images & Tables

Table 1. Data from mass spectrometric analysis of synthesized mono- and disulfides

Compound	<i>t</i> , min.	<i>m/z</i> (I, %)
(C ₆ H ₁₃) ₂ S	15.114	202 [M] ⁺ (11), 131 (7), 117 (69), 84 (46), 69 (23), 55 (70), 43 (99), 41 (100), 29 (61)
(C ₆ H ₁₃ S) ₂	17.353	234 [M] ⁺ (10), 208 (5), 192 (5), 150(13), 117(15), 85(26), 69 (10), 43 (100)
C ₆ H ₁₃ S(<i>n</i> -C ₄ H ₉)	12.221	174 [M] ⁺ (9), 117 (37), 84 (24), 75 (55), 69 (25), 61 (36), 55 (55), 43 (100), 41 (99), 29 (97)
C ₆ H ₁₃ S(<i>t</i> -C ₄ H ₉)	11.802	174 [M] ⁺ (8), 117 (7), 99 (11), 84 (12), 57 (100), 41 (35), 28 (19)
cyclo-C ₅ H ₉ S(<i>n</i> -C ₄ H ₉)	12.300	158 [M] ⁺ (37), 101 (49), 91(26), 68 (92), 57 (42), 41 (100), 29 (34)
cyclo-C ₅ H ₉ S(<i>t</i> -C ₄ H ₉)	11.000	158 [M] ⁺ (26), 102 (23), 69 (51), 57 (100), 41 (61), 29 (15)
cyclo-C ₅ H ₉ S(C ₆ H ₁₃)	14.628	186 [M] ⁺ (30), 117 (54), 101 (46), 85 (32), 69 (81), 55 (30), 43 (45), 41 (100), 29 (30)

Scheme 1

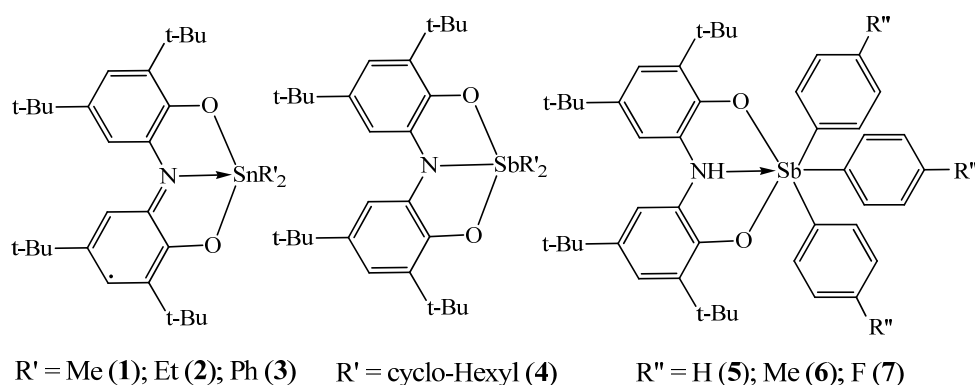


Схема 2

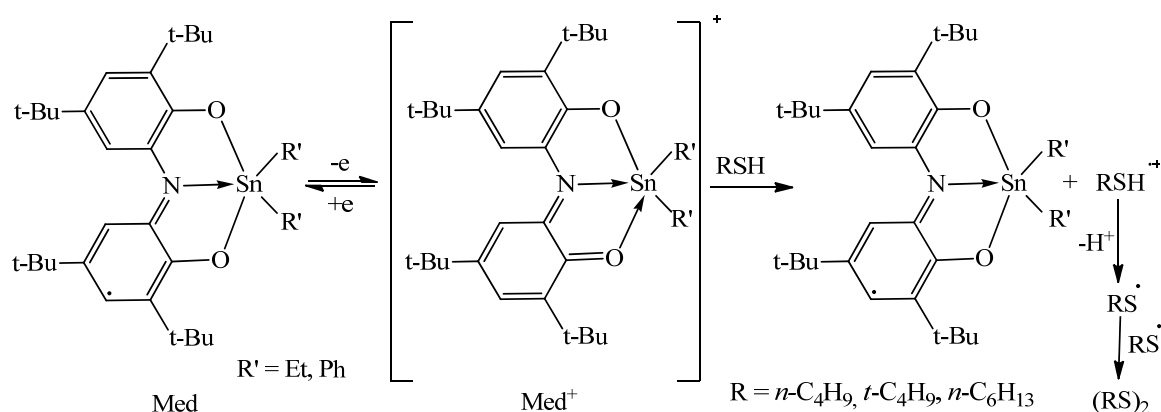


Table 2. Yield of symmetric disulfides and conversion of isomeric butanethiols in the oxidation reaction of RSH to R_2S_2 in the presence of Med-complexes Sb(V), Sn(IV) (90 min, $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_2\text{Cl}_2=2:1$, Pt-anode, Ag/AgCl, $\text{C}((n\text{-Bu})_4\text{NClO}_4)=0.1$ M; $\text{C}(\text{Med})=0.002$ M, $\text{C}(\text{RSH})=0.05$ M)

Complex	E, V	R_2S_2 yield, %		RSH conversion, %		Degree of Med regeneration, %
		$(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{S})_2$	$(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{S})_2$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SH}$	$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{SH}$	
2	0.8	49.3	46.8	68.3	66.7	88.2
3	0.8	45.2	44.5	64.2	61.1	91.6
5	1.4	42.0	37.9	62.7	58.3	72.5
6	1.4	58.3	54.6	72.2	69.1	73.8
7	1.4	68.1	66.7	83.3	81.8	80.2

Table 3. Yield of dihexyl sulfide and conversion of hexanethiol-1 in the reaction with hexene-1 in the presence of Med - metal complexes (90 min, $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_2\text{Cl}_2=2:1$, Pt-anode, Ag/AgCl, $\text{C}((n\text{-Bu})_4\text{NClO}_4)=0.1$ M; $\text{C}(\text{RH})=0.01$ M, $\text{C}(\text{Med})=0.002$ M, $\text{C}(\text{RSH})=0.05$ M)

Complex	E, V	R_2S yield, %	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{SH}$ conversion, %
1	0.8	24.1	68.2
3	0.8	17.3	64.5
6	1.4	28.3	70.9
7	1.4	32.4	75.2

Схема 3

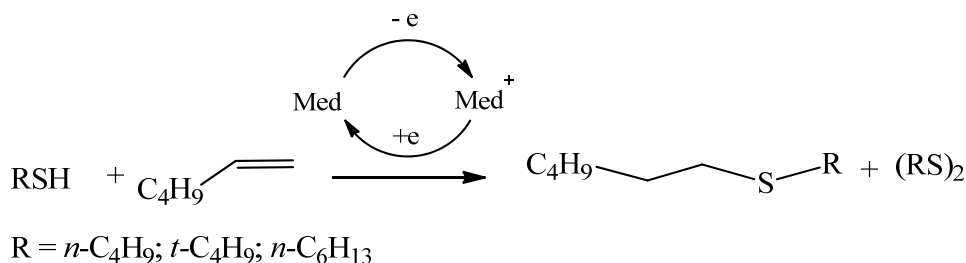
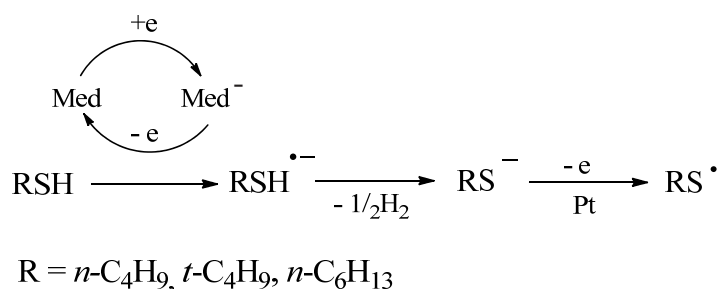


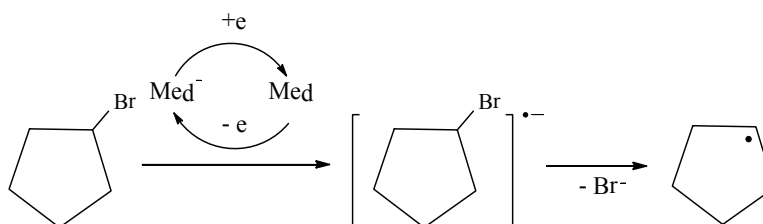
Table 4. Yield of symmetrical disulfides and conversion of isomeric butanethiols obtained from the oxidation in the presence of Med-metal complexes (90 min, $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_2\text{Cl}_2=2:1$, Pt-anode, Ag/AgCl, $\text{C}((n\text{-Bu})_4\text{NClO}_4)=0.1$ M; $\text{C}(\text{RH})=0.01$ M, $\text{C}(\text{Med})=0.002$ M, $\text{C}(\text{RSH})=0.05$ M)

Complex	RSR' yield, %		R_2S_2 yield, %		RSH conversion, %	
	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SC}_6\text{H}_{13}$	$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{SC}_6\text{H}_{13}$	$(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{S})_2$	$(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{S})_2$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SH}$	$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{SH}$
3	29.6	26.8	24.7	19.2	76.2	68.7
6	43.9	32.7	30.6	21.8	87.4	78.8

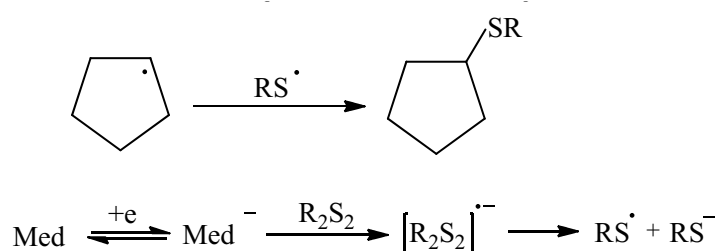
Scheme 4



Scheme 5



Scheme 6



References

1. H. Tanaka, M. Kuroboshi, K. Mitsudo *Electrochem.*, 2009, **77**(12), 1002. DOI: 10.5796/electrochemistry.77.1002.
2. V. Cadierno *Catalysts*, 2021, **11**(5), 646. DOI: 10.3390/catal11050646.
3. C. Ma, P. Fang, Z.-R. Liu, S.-S. Xu, K. Xu, X. Cheng, A. Lei, H.-C. Xu, C. Zeng, T.-S. Mei *Sci. Bull.*, 2021, **66**(23), 2412. DOI: 10.1016/j.scib.2021.07.011.
4. D.A. Burmistrova, I.V. Smolyaninov, N.T. Berberova *Chimica Techno Acta*, 2023, **10**(4), №202310418. DOI: 10.15826/chimtech.2023.10.4.18.
5. Yu.G. Budnikova *Modern Organic Electrosynthesis. Principles, Research Methods and Practical Applications. Monograph [Sovremenny organichesky elektrosintez. Printsipy, metody issledovaniya i prakticheskie prilozheniya. Monografiya]*, RF, Moscow, INFRA-M, 2016, 440 pp. (in Russian).
6. U.M. Dzhezelev *Chem. Sustain. Dev.*, 2008, **16**, 621.
7. N. Selander, K.J. Szabó *Chem. Rev.*, 2011, **111**(3), 2048. DOI: 10.1021/cr1002112.
8. B.D. Matson, E.A. McLoughlin, K.C. Armstrong, R.M. Waymouth, R. Sarangi *Inorg. Chem.*, 2019, **58**(11), 7453. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00652.
9. S.A. Cook, J.A. Bogart, N. Levi, A.C. Weitz, C. Moore, A.L. Rheingold, J.W. Ziller, M.P. Hendrich, A.S. Borovik *Chem. Sci.*, 2018, **9**(31), 6540. DOI: 10.1039/c7sc05445a.
10. A. Nakada, T. Matsumoto, H.-C. Chang *Coord. Chem. Rev.*, 2022, **473**, 214804. DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214804.
11. E.V. Shinkar', I.V. Smolyaninov, N.T. Berberova *Russ. J. Coord. Chem.*, 2023, **49**(Suppl. 2), S128. DOI: 10.1134/S107032842360122X.
12. N.T. Berberova, E.V. Shinkar', I.V. Smolyaninov, A.V. Shvetsova, D.B. Sediki *Russ. J. Coord. Chem.*, 2017, **43**(9), 540 (in Russian). DOI: 10.7868/S0132344X17070039.
13. V.A. Lavrentiev, E.V. Shinkar', I.V. Smolyaninov, Yu.I. Ryabukhin, N.T. Berberova *Russ. J. Coord. Chem.*, 2021, **47**(5) 300 (in Russian). DOI: 10.31857/S0132344X21050030.
14. A.V. Piskunov, O.Yu. Sukhoshkina, I.V. Smolyaninov *Russ. J. Gen. Chem.*, 2010, **80**(4), 790. DOI: 10.1134/S1070363210040195.
15. I.V. Smolyaninov, A.I. Poddel'sky, S.A. Smolyaninova, N.T. Berberova *Russ. J. Coord. Chem.*, 2014, **40**(10), 608 (in Russian). DOI: 10.7868/S0132344X14090096.
16. A.I. Poddel'sky, N.N. Somov, Yu.A. Kurskii, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov *J. Organomet. Chem.*, 2008, **693**(21-22), 3451. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2008.08.002.
17. A.J. Gordon, R.A. Ford *The Chemist's Companion: a Handbook of Practical Data, Techniques, and References*, USA, NY, New York, John Wiley & Sons, Inc., 1972, 560 pp.
18. *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie (in drei Bänden)*, herausg. von G. Brauer, DDR, Stuttgart, Ferdinand Enke Verlag, 1978–1981.