ХИМИЯ

УДК 547.73
DOI: 10.31040/2222-8349-2025-0-2-90-101

СИНТЕЗ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ С УЧАСТИЕМ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

© В.Р. Ахметова

Цель исследования – показать синтетический потенциал металлоорганических соединений в синтезе ациклических и циклических серосодержащих соединений, для которых характерно широкое практическое применение. Особый интерес к соединениям серы обусловлен, прежде всего, их применением в качестве ингибиторов развития патогенных микроорганизмов – вирусов, бактерий, грибков, которые способны мутировать и вырабатывать резистентность к применяемым препаратам. В этой связи необходим широкий арсенал биологически активных S-содержащих соединений. Проведен анализ исследований в области S-функционализации галоидпроизводных, тионов, ненасыщенных соединений под действием металлоорганических реагентов, а также показаны исследования уфимской школы химиков, а именно – научной группы профессора А.Г. Ибрагимова, в которой активно изучались методы синтеза серосодержащих соединений под действием металлокомплексного катализа.

Ключевые слова: Mg, Zr и Al-органические соединения, сульфиды, тиофаны, тиофены.

Введение. Весьма продуктивно применение в органическом синтезе металлоорганических соединений (МОС), имеющих связь металл-углерод. Особенно используют операции с помощью литий- и магнийорганических соединений как эффективные синтезы в лабораториях тонкого органического синтеза. В то же время важную роль играют МОС в области промышленного металлокомплексного катализа, в котором часто применяют π-комплексы переходных металлов, карбеновые и карбонильные комплексы металлов, комплексы на основе палладия, титана, меди.

В данном сообщении рассмотрены синтезы серосодержащих соединений через металлоорганические соединения Mg, Zr и Al, которые являются наиболее удобными с учетом эффективности процессов и доступности исходных реактантов. Представлены органические производные гидридов металлов, а также их алкильные производные как реагенты гидрометаллирования или циклокарбометаллирования алкенов и алкинов, которые далее используют *in situ* в реакциях с различными реагентами.

Большой вклад в развитие металлоорганического синтеза серосодержащих соединений внесли уфимские химики школы Г.А. Толстикова и У.М. Джемилева [1]. Так, в конце 20 столетия в научной группе Р.В. Кунаковой с привлечением металлокомплексного катализа были разработаны реакции диенов и ацетиленов с S_8, SO_2 и CS_2, позволившие внедрить способы получения серосодержащих реагентов для гидрометаллургии и нефтедобычи. А в группе А.Г. Ибрагимова был найден оригинальный и эффективный способ каталитического синтеза циклических S-содержащих соединений через алюмина- и магнезацикланы реакциями с S_8, который впоследствии был распространен уфимскими химиками с вовлечением в реакцию разнообразных по структуре алкенов, алленов и ацетиленов [2].

Магнийорганические соединения. Эффективные реагенты в тонком органическом синтезе – это магнийорганические реактивы Гриньяра **1**, получаемые из галоидпроизводных органических соединений и магния (Виктор Гриньяр, 1900 г). Реагенты **1** (схема 1) успешно применяют для синтеза различных гетероатомных соединений, в том числе органических соединений серы. Уникальность реактивов Гриньяра заключается в том, что по связи Mg-C легко внедряются атомы кислорода, серы, молекулы CO_2, CS_2, открывая путь к спиртам, тиолам, кислотам и к их функциональным производным.

Реакциями классических реагентов Гриньяра **1** с элементной серой S_8 и последующим взаимодействием с алкилгалогенидами или

АХМЕТОВА Внира Рахимовна – д.х.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
e-mail: vnirara@mail.ru

водой образуются сульфиды **2** или меркаптаны **3**. Возможен синтез алкилдитиоуголной кислоты **4** реакциями реагентов Гриньяра **1** с сероуглеродом. Следует добавить, что синтетический потенциал реактивов Гриньяра **1** позволяет также получать различные представители алкилсульфиновой кислоты **5** или сульфидов **2** реакциями реагента **1** с двуокисью серы или с алкил(арил)хлорсульфидом, соответственно (схема 1).

В синтезе сульфидов **2** происходит термодинамически выгодная реакция кросс сочетания магнийорганических соединений с галоидпроизводными органических соединений. Поэтому данный способ оправданно используется в синтетической практике.

Однако для ненасыщенных субстратов при масштабировании процессов возникают существенные проблемы – снижение селективности реакций, большое количество побочных продуктов и трудоемкость получения реактивов Гриньяра, что способствовало поиску новых металлоорганических реагентов. В результате получены «не гриньяровские» органомагниевые реагенты исходя из 1,3-диенов (бутадиен-1,3 и изопрен) и легкодоступного реактива Гриньяра CH_3MgBr. Оказалось, в присутствии металлокомплексных катализаторов на основе [Pd] или [Cu] происходит формирование *in situ* диенилмагневых реагентов. Таким образом, разработан изопренилмагниевый реагент **6** (схема 2), который активно реагируя *in situ* с аллиловыми нуклеофилами и S_8, приводит с выходами 60–80% к ненасыщенным сульфидам **7-9**, имеющих в молекуле изопреноидный фрагмент [3, 4].

Схема 1

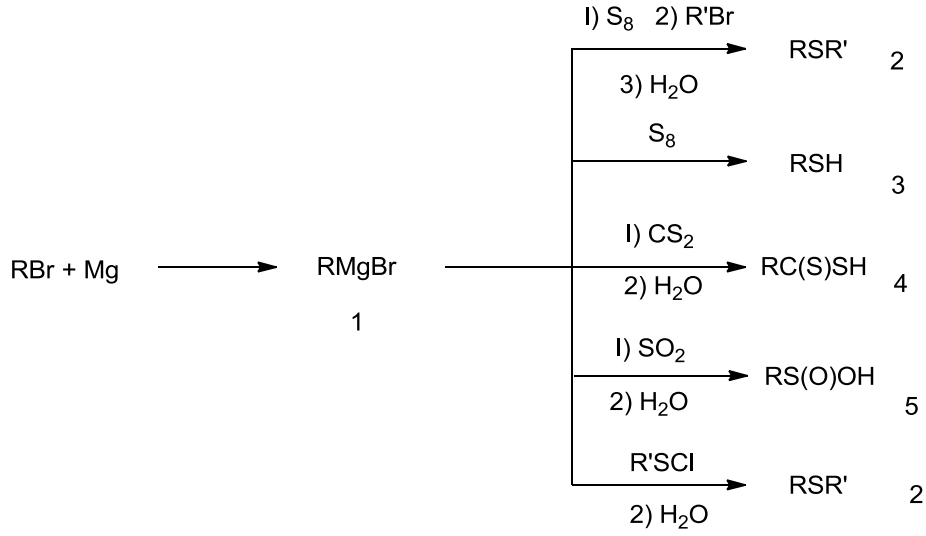


Схема 2

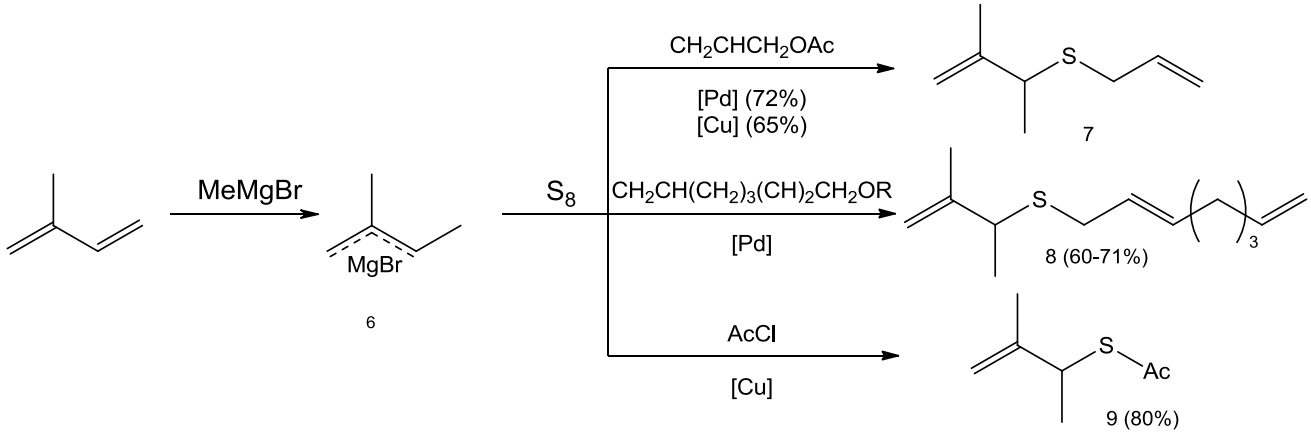


Схема 3

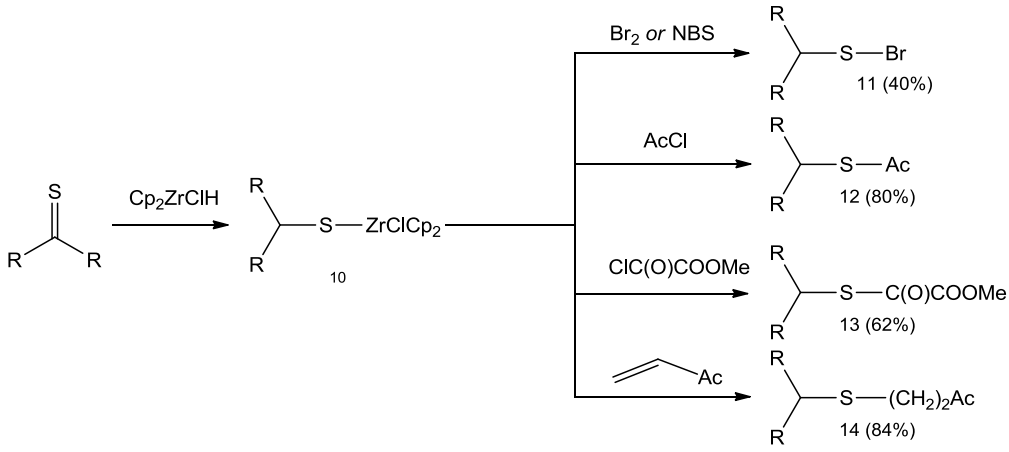
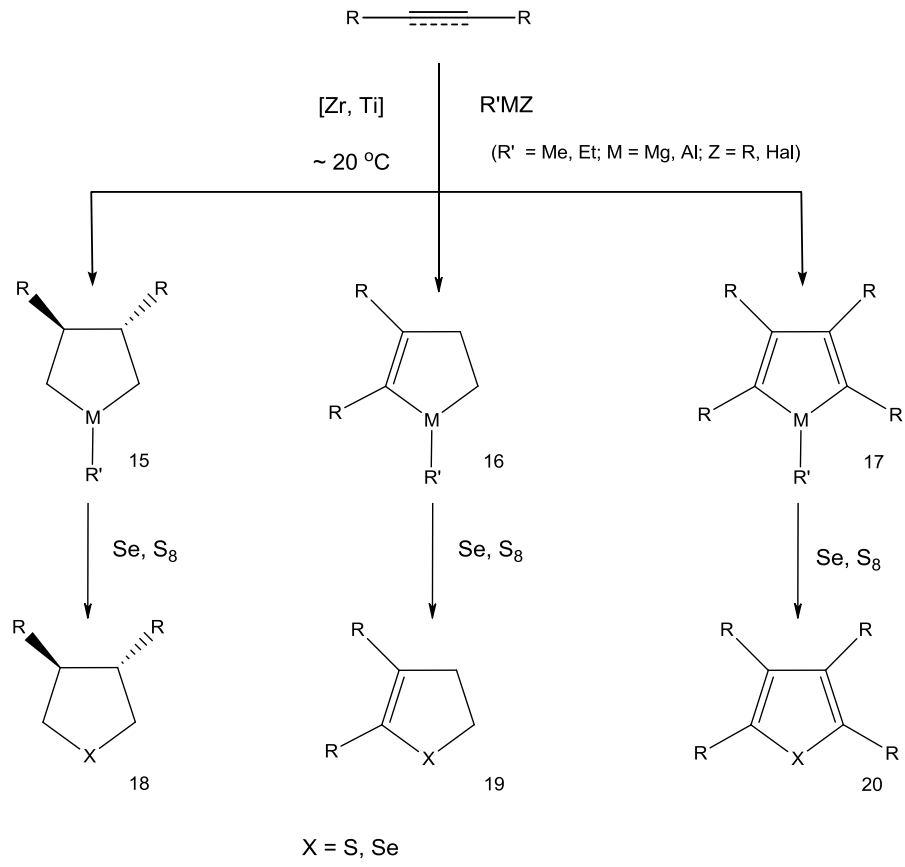


Схема 4



Комплексные соединения циркония. Эффективными реагентами помимо магнийорганических соединений зарекомендовали себя соединения циркония. В настоящее время комплексы циркония Cp_2ZrCl_2 и Cp_2ZrClH активно применяют в синтезе и катализе, в том числе при получении органических соединений серы [5]. Например, алифатические, α,β-ненасыщенные и ароматические тиокетоны при взаимодействии с комплексом Cp_2ZrClH подвергаются гидроцирконированию по связи C=S при комнатной температуре с образованием новой связи Zr-S, давая аддукты **10** (схема 3).

Промежуточные S-содержащие комплексы циркония **10** *in situ* легко трансформируются под действием брома или N-бромсукцинимида в бромсодержащие сульфиды **11** (~40%), а под действием хлорангидридов кислот, алкилвинилкетонов в разнообразные оксосодержащие сульфиды типа **12-14** (62–84%, схема 3).

Циклоалюмо- и цикломагнийорганические соединения. Одним из перспективных подходов к синтезу пятичленных серосодержащих гетероциклов является реакция пятичленных металлакарбоциклов с элементной серой S_8 [6–9]. Этот оригинальный способ базируется на применении пятичленных Al- и Mg-органических соединений **15-17**, синтезируемых *in situ* по реакции Джемилева каталитическим циклоалюминированием и цикломагнированием алкенов, алленов и ацетиленов с этилпроизводными Mg и/или Al под действием комплексных катализаторов на основе соединений Ti и Zr [10]. Кросс замещение в металлациклах **15-17** с помощью элементной серы S_8, тионилхлорида $SOCl_2$ или Se проходит по унифицированному пути с образованием циклических сульфидов (селенидов) со структурой **18-20**:

Реакции, представленные на схеме 4 с участием алкенов и ацетиленов, были детально изучены учениками научной школы А.Г. Ибрагимова и У.М. Джемилева [11]. Характерно, что функционально замещенные олефины **21** и диены **22** под действием $AlEt_3$ в присутствии Cp_2ZrCl_2 при 20ºС избирательно подвергаются циклоалюминированию по терминальной двойной связи с сохранением функциональных групп. В результате, в этих условиях в режиме *one pot* образуются с высоким выходом 3-замещенные тиофаны **23** и **24** (схема 5).

Каталитическое циклоалюминирование ацетиленов **25a-c** (гекс-3-ин, окт-4-ин, дец-5-ин) в условиях реакции Джемилева под действием $AlEt_3$ приводит к алюминациклопентенам **26a-c**, которые при взаимодействии с S_8 дают соответствующие дигидротиофены **27a-c** с выходами 78–85% (схема 6) [12].

В тоже время, реакция между ацетиленами **25a-c,** взятых в избытке**,** и реагентами Гриньяра в присутствии Cp_2ZrCl_2 дает 2,3,4,5-тетраалкилмагнезациклопента-2,4-диены **28a-c**, подвергающиеся *in situ* взаимодействию с S_8, $SOCl_2$ или S_2Cl_2 с получением соответствующих 2,3,4,5- тетраалкилтиофенов **29a-c** с выходами ~50% (схема 7). Следует отметить, что в цикломагнировании участвуют две молекулы ацетиленов **25a-c.**

Схема 5

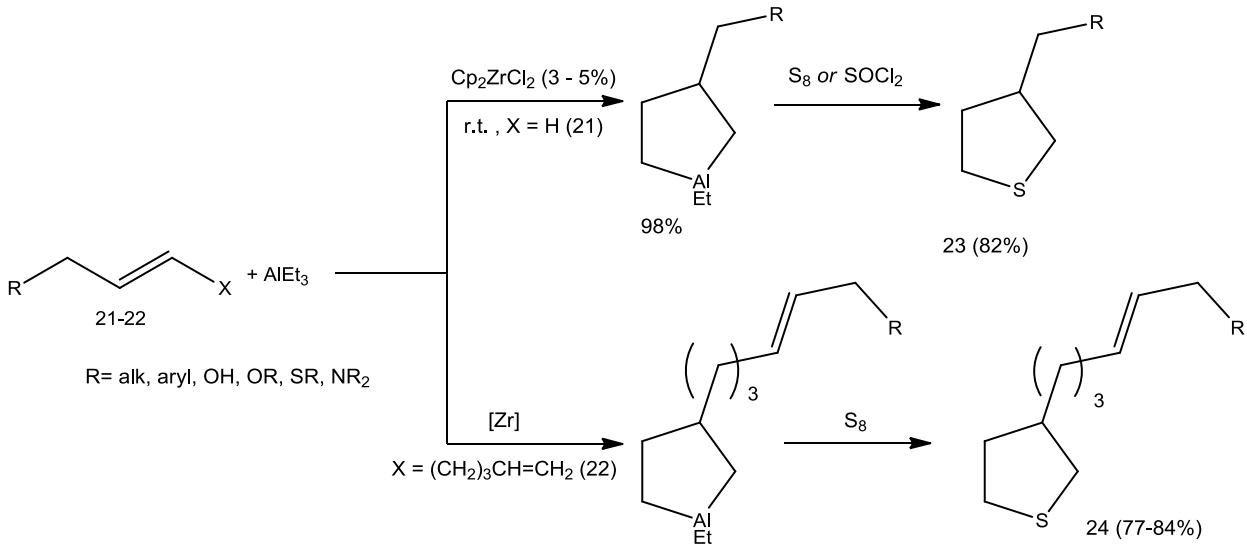


Схема 6

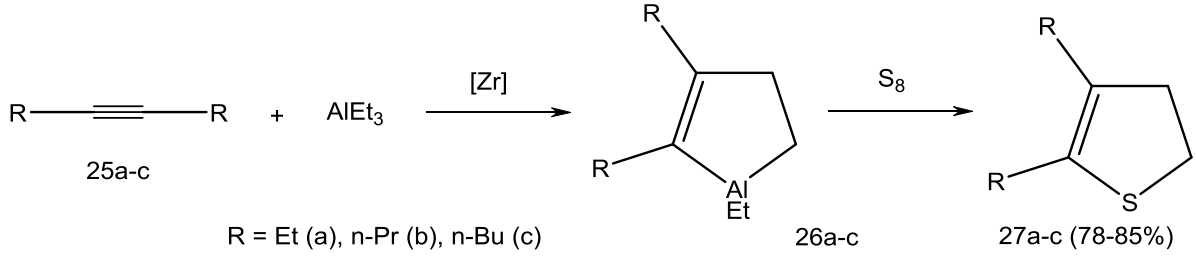


Схема 7

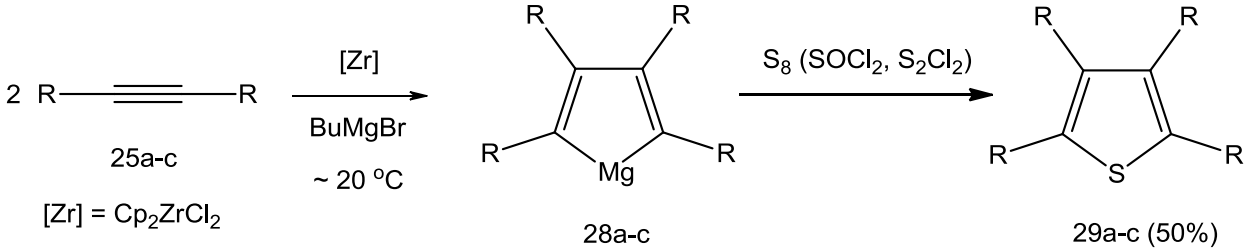


Схема 8

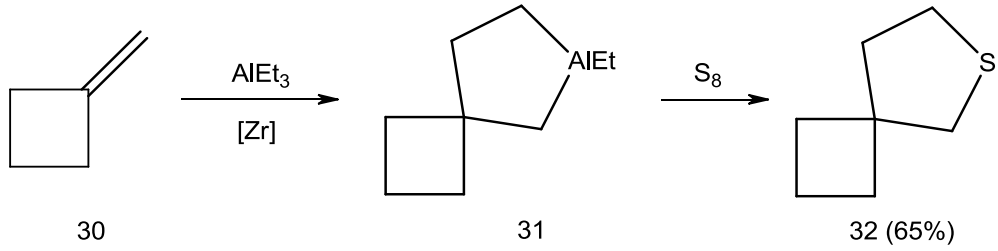
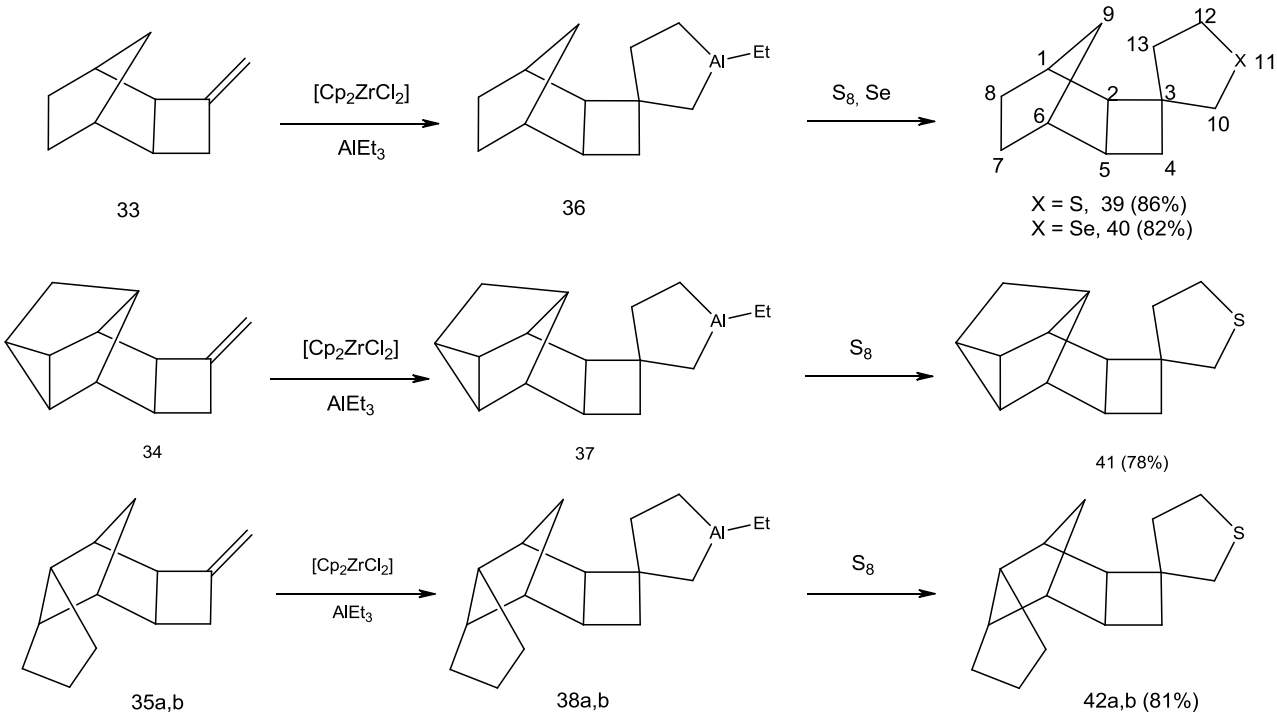


Схема 9



Для расширения границ применения реакций каталитического циклоалюминирования и цикломагнирования непредельных соединений, уфимские ученые показали возможность синтеза спиросочлененных и конденсированных пятичленных S-гетероциклов. К примеру, селективное циклоалюминирование метиленциклобутана **30** осуществляется с помощью $AlEt_3$ в присутствии 5 мол.% Cp_2ZrCl_2 в н-пентане за 4 часа. Образующийся 6-этил-6-алюминаспиро[3.4]октан **31** при обработке S_8 или $SOCl_2$ *in situ* превращается с выходом 65% в целевой 6-тиаспиро[3.4]октан **32** (схема 8).

Для синтеза тиофанов, спиросочлененных с каркасными соединениями, в описанных выше условиях использовали каталитическое цикло-

алюминирование 3-метилен-*экзо*-трицикло[4.2.1.$0^{2,5}$]нонана (**33**), 3-метилен-*экзо*-пентацикло[5.4.0.0^{2,5}.0^{6,10}.0^{9,11}]ундекана (**34**), 9-метилен-*эндо*-*экзо*-тетрацикло[5.4.1.0^{2,6}.0^{8,11}]додец-3(4)-ена (**35a,b**). В результате получены соответствующие алюминаспиро[3.4]октаны – трицикло[4.2.1.0^{2,5}]нонан-3-спиро(2'-этил-2'-алюминапентан) (**36**), пентацикло[5.4.0.0^{2,5}.0^{6,10}.0^{9,11}] ундекан-3-спиро(2'-этил-2'-алюминапентан) (**37**) и тетрацикло[4.5.1.0^{2,6}.0^{8,11}] додец-3(4)-ен-9-спиро(2'-этил-2'-алюминапентан) (**38a,b**), легко реагирующие *in situ* с S_8 или Se с образованием спиротетрагидротио(селено)фенов **39**–**42**, имеющие в молекулах каркасные карбоциклы (схема 9) [13].

Очевидно, с целью синтеза конденсированных тиофанов реакцией циклоалюминирования логично использовать циклоалкены. Действительно, норборнен **43**, норборнадиен **44** и дициклопентадиен **45** под действием $AlEt_3$ в присутствии 3–5 мол.% Cp_2ZrCl_2 образуют 1-этил алюминациклопентаны **46**-**50**, конденсированные с ди- и трициклами. Типично, что циклоалюминирование диена **44** в зависимости от количества $AlEt_3$ проходит по одной или по двум C=C-связям с образованием алюмоциклановов **47** или **48**. Тогда как реакция с диеном **45** проходит по более реакционноспособной норборненовой C=C-связи, однако, с образованием региоизомерных алюмоциклановов **49**, **50** в соотношении ~1:1 с общим выходом около 90%. Интермедиаты **46, 49** и **50** реакцией с S_8 в бензоле при 60–80ºC приводят к конденсированным тиофанам **51**-**53**, соответственно (схема 10) [14].

Схема 10

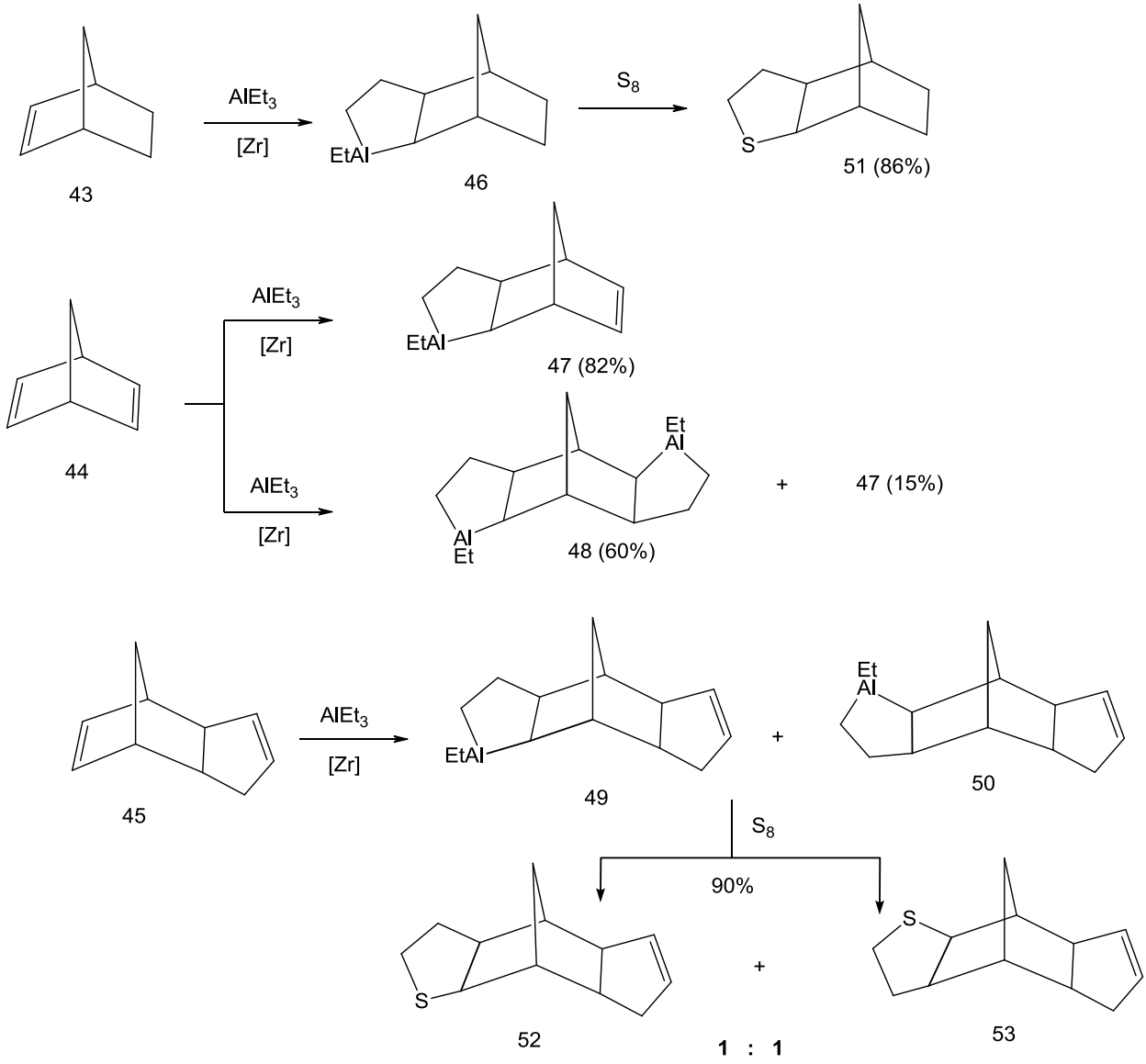
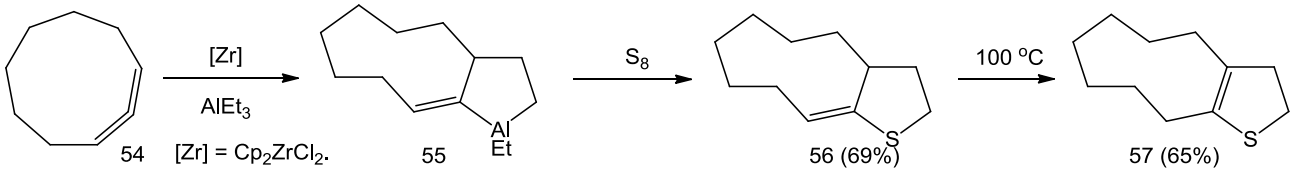
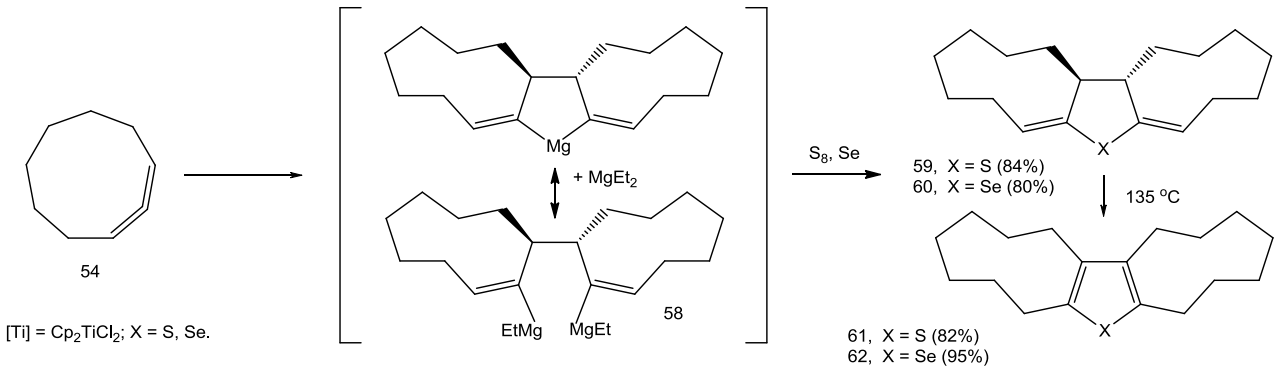


Схема 11



54 55 56 (69%) 57 (65%)

Схема 12



Уфимскими химиками изучены алленовые соединения в синтезе дигидротиофеновых соединений [7, 15]. Так, циклоалюминирование 1,2-циклононадиена **54** под денйствием $AlEt_3$ в присутствии катализатора Cp_2ZrCl_2 приводит с высокой селективностью к бициклическому алюминациклопентану **55**, реагирующего *in situ* при 60°C с S_8. В результате получен 12-тиабицикло[7.3.$0^{1,9}$]додец-1(2)-ен (**56**). Нагревание последнего при 100°C приводит к смещению двойной связи в сопряжение с атомом серы. В итоге получен 10-тиабицикло[7.3.$0^{1,9}$]додец-1(9)-ен (**57**) с выходом 65% (схема 11).

С использованием алленовых соединений реализован синтез трициклических конденсированных тиофенов. Например, получен трициклический тетрагидротиофен, симметрично анелированный с циклононеновым кольцом, реакцией гомо-цикломагнирования 1,2-циклононадиена **54** с помощью реагента EtMgBr в присутствии металлического Mg (акцептор ионов галогена) и 5 мол.% катализатора Cp_2TiCl_2, что дало 2-магнезатрицикло[10.7.$0^{1,12}$.$0^{3,11}$] нонадека-3(4),19-диен (**58**) с выходом ~90% (схема 12). Цикломагнирование 1,2-циклононадиена завершается за 3−4 часа в Et_2O при ~ 20°C. Отмечается, что реакция в ТГФ дает магнезатрициклононадекадиен **58** с выходом не выше 8%. Вероятно, ТГФ образует с исходным реагентом Гриньяра прочные комплексы, что сильно снижает его реакционную способность в цикломагнировании 1,2-циклононадиена **54.** Замена в данной реакции EtMgBr на другие реагенты Гриньяра такие как EtMgCl, EtMgI, i-PrMgBr, n-BuMgBr, i-BuMgBr не оказывает существенного влияния на выход и состав продуктов цикломагнирования.

При обработке полученного магнезатрициклононадекадиена **58** реагентами S_8 или Se образуются трициклические тиофан **59** или селенофан **60**, которые при нагревании до 135°C количественно превращаются в индивидуальные трициклические тиофен **61** и селенофен **62** (схема 12).

Следующим этапом в развитии данного способа было исследование реакции совместного цикломагнирования циклического (**54**) и ациклического (**63**) 1,2-диенов с помощью реагентов Гриньяра под действием катализатора Cp_2TiCl_2. Реакция в присутствии Mg приводит к бициклическому алкилиденмагнезациклопентану **64**, последующее вовлечение которого *in situ* с S_8 или Se по аналогии с приведенной выше схемой приводит к синтезу алкилидентетрагидротиофена **65** и селенофена **66**, которые при нагревании трансформируются в конденсированный тиофен **67** и/или селенофен **68** (схема 13). Таким образом, разработан синтез би-

циклических S- и Se-содержащих гетероциклов – тиофана **65**, селенофана **66,** а также тиофена **67** и селенофена **68** [15].

В данной реакции наряду с бициклическим алкилиденмагнезациклопентаном **64** наблюдается образование продуктов гомоцикломагнирования 1,2-циклононадиена и 1,2-гептадиена в соотношении 1:1 с общим выходом ~ 10%. В результате, в составе конечных продуктов взаимодействия магнезациклопентанов с S_8 наряду с целевым соединением **65** в количестве 4–5% обнаружен трициклический тиофан **59**.

В синтезе замещенных алюминакарбоциклов (алюминациклопент-2-енов, алюминациклопентанов) имеются способы с применением сравнительно пожаробезопасных реагентов $EtAlCl_2$ ($AlCl_3$).

Следует отметить, что при выборе катализатора и условий синтеза алюминакарбоциклов без применения в реакции пирофорного Et_3Al, возможно, что генерируемый (например, из Cp_2ZrCl_2 и BuLi) цирконацен «Cp_2Zr» в присутствии этилена способен подвергать алкины циклоцирконированию с образованием 2,3-дизамещенных цирконациклопент-2-енов с выходами до 98%, тогда как реакция без этилена проходит с образованием 2,3,4,5-тетразамещенных цирконациклопентадиенов. Следовательно, обязательным условием циклокарбоцирконирования с селективным получением 2,3-дизамещенных цирконациклопент-2-енов **69** (предшественники алюминациклопент-2-енов **70**) является генерирование «Cp_2Zr» в присутствии этилена, взятого в избытке по отношению к дизамещенному ацетилену **25**. Для генерирования «Cp_2Zr» из Cp_2ZrCl_2 используют Mg [13]. В итоге, переметаллирование получаемых *in situ* цирконациклопент-2-енов **69** осуществляют с помощью сравнительно пожаробезопасных $EtAlCl_2$ или $AlCl_3$ (схема 14).

Схема 13

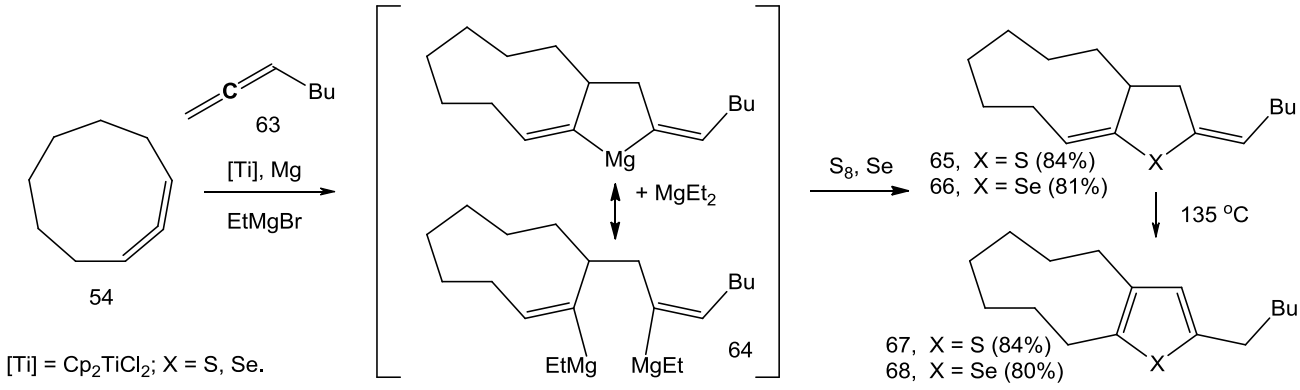


Схема 14

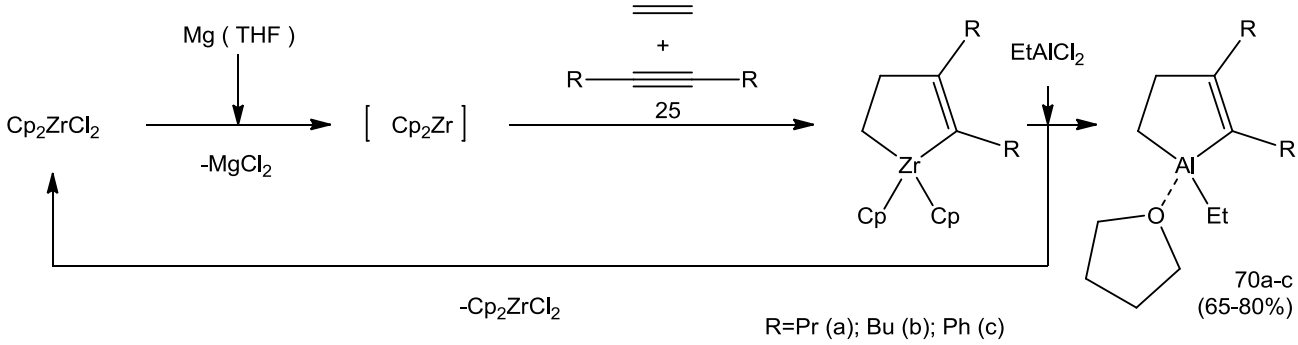


Схема 15

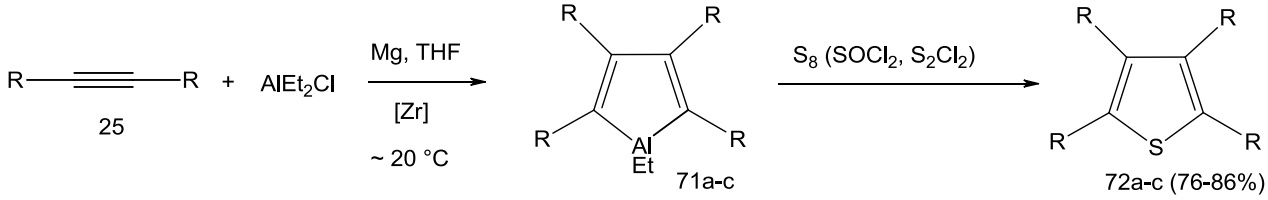
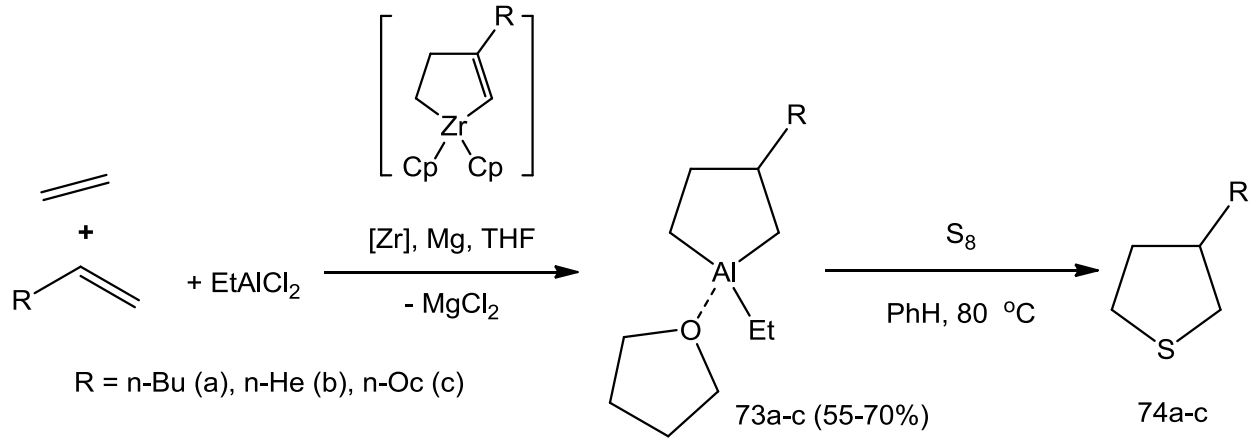


Схема 16

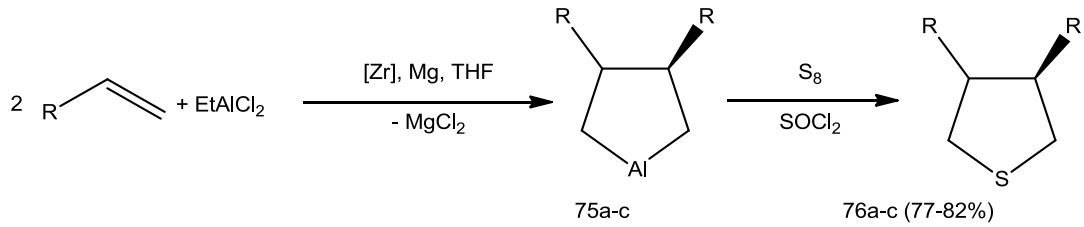


По схеме 14, на основе реакции циклоалюминирования диалкил(фенил)ацетиленов **25** с помощью $EtAlCl_2$ в атмосфере этилена (избыточное давление 0.02 МПа) в присутствии Mg (порошок) под действием катализатора Cp_2ZrCl_2 (мольное соотношение алкин : $EtAlCl_2$: Mg : Cp_2ZrCl_2 = 10 : 15 : 12 : 0.1, ТГФ, ~20°C, 6 ч) образуются алюминациклопент-2-ены **70a-c** с выходами 65–80%. Важным условием селективного получения целевых продуктов **70a-c** является медленное (порционное) добавление алкина в реакционную систему в присутствии этилена. При замене $EtAlCl_2$ на более доступный и пожаробезопасный $AlCl_3$ в приведенных выше условиях алюминациклопент-2-ены **70a-c** образуются с выходами 50–65%.

Как видно, в конструировании каркаса алюминациклопент-2-енов **70a-c** принимают участие молекулы $EtAlCl_2$, этилена и алкина **25**. Тогда как реакция циклоалюминирования с помощью Et_3Al реализуется с участием молекулы алкина **25**, этильного заместителя и атома Al исходного Et_3Al с формированием алюминациклопент-2-енов соответственно [16]. При проведении реакций $AlEt_2Cl$ с двухкратным избытком дизамещенных ацетиленов **25** в отсутствии этилена образуются 1-этил-2,3,4,5-тетраалкил(фенил)-алюминациклопентадиены **71a-c** с выходом до 90% [8], которые легко трансформируются *in situ* под действием S_8, $SOCl_2$ или S_2Cl_2 в 2,3,4,5- тетраалкил(фенил)тиофены **72a-c**.

В развитие методологий с применением сравнительно пожаробезопасных $EtAlCl_2$ и $AlCl_3$ разработан синтез 3-алкилалюминациклопентанов **73a-c**. Непременным условием селективного получения алюмациклпентанов **73a-c** является формирование промежуточного 3-алкилцирконациклопентанового комплекса из этилена и α-олефина, переметаллирование которого с помощью $EtAlCl_2$ или $AlCl_3$, позволяет осуществить синтез алюминациклопентанов **73a-c** в виде комплекса с ТГФ. Так, при медленном добавлении α-олефина (гекс-1-ен, окт-1-ен, дец-1-ен) к $EtAlCl_2$ в атмосфере этилена (избыточное давление 0.02 МПа) в растворе ТГФ в присутствии Mg и катализатора Cp_2ZrCl_2 образуются 1-этил-3-алкилалюминациклопентаны (**74a-c**) с выходами 55–70%, при этом выход побочных продуктов (3,4-диалкилалюминациклопентаны) не превышает 3–5% (схема 16). Реакция с участием $AlCl_3$ приводит к алюминациклопентанам с выходами 45–60%. Следует отметить, что при недостатке в реакционной смеси этилена (например, барботирование при атм. давлении или генерирование этилена из дихлорэтана и Mg) реакция идет с меньшей селективностью.

Схема 17



Как результат, трехкомпонентный синтез алюминациклопентанов **73** циклоалюминированием непредельных соединений (олефины, ацетилены, аллены) с помощью этилена и пожаробезопасных реагентов $AlEtCl_2$ ($AlCl_3$) под действием катализатора Cp_2ZrCl_2 в присутствии Mg в ТГФ открывает путь к 3-замещенным насыщенным (в случае олефинов) и ненасыщенным (в случае ацетиленов или алленов) пятичленным S-гетероциклам **74a-c**.

Направление реакции зависит от условий – например, если проводить реакцию $AlEtCl_2$ с двухкратным избытком α-олефинов в отсутствии этилена, но в присутствии Mg, под действием катализатора Cp_2ZrCl_2 селективно образуются 1-этил-*trans*-3,4-диалкил(фенил)-алюминациклопентаны **75a-c**, которые легко трансформируются под действием S_8 (60ºC) или $SOCl_2$ (-40ºC) в соответствующие *trans*-3,4-диалкил-тиофаны **76a-c** с ~80%-ым выходом (схема 17) [17, 18].

Заключение. Таким образом, предложенные уфимскими химиками А.Г. Ибрагимовым и У.М. Джемилевым способы конструирования пятичленных S(Se)-содержащих гетероциклов через стадию получения *in situ* пятичленных Mg- и Al-органических соединений являются удобными для создания однореакторных (*one-pot*) методов получения с разной степенью замещенности тиофанов, дигидротиофенов и тиофенов, включая труднодоступные 2,3,4,5-тетразамещенные гетероциклы. Тиофановые, дигидротиофеновые и тиофеновые производные применяют как сырье для пестицидов, лекарственных препаратов, антисептиков, антиоксидантов. Другой важный аспект практического применения тиофеновых производных – это синтез мономеров для создания ненасыщенных тиофенсодержащих сопряженных полимеров, которые проявляют уникальные свойства органических металлов – полупроводников.

Работа выполнена в рамах Государственного задания FMRS-2025-0041

Литература

1. Ахметова В.Р. К юбилею академика Г.А. Толстикова: вклад в развитие химии сероорганических соединений в Уфе // Известия Уфимского научного центра РАН. 2023. №3. С. 109–118.

2. Ахметова В.Р. Катализ органических реакций в разработках уфимского химика А.Г. Ибрагимова // Известия Уфимского научного центра РАН. 2022. № 4. С. 113–120.

3. Dzhemilev U.M., Ibragimov A.G. Hydrometallation of unsaturated compounds. Chapter 18 // Modern reduction methods. Ed. by P. Andersson, I.M. Munslov. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co kGaA, 2008. P. 447–489.

4. Dzhemilev U.M, Ibragimov A.G., Tolstikov G.A. Synthesis and transformations of “non-grignard” organomagnesium reagents obtained from 1,3-dienes // J. Organomet. Chem. 1991. 406. P. 1–47.

5. Джемилев У.М., Вострикова О.С., Ибрагимов А.Г. Комплексы циркония в синтезе и катализе // Успехи химии. 1986. Т. 40. Вып. 2. С. 191–223.

6. Dzhemilev U.M., Ibragimov A.G. Regio- and stereoselective synthesis for a novel class of organoaluminium compounds – substituted aluminacyclopentanes and aluminacyclopentenes assisted by zirconium catalysts // J. Organomet. Chem. 1994. 466. P. 1.

7. Дьяконов В.А., Ибрагимов А.Г., Халилов Л.М., Макаров А.А., Тимерханов Р.К., Туктарова Р.А., Трапезникова О.А., Галимова Л.Ф. Реакция Джемилева в синтезе S- и Se-содержащих пятичленных гетероциклов // ХГС. 2009. №3. С. 393–403.

8. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г. Металлокомплексный катализ в синтезе алюминийорганических соединений // Успехи химии. 2000. 69. С. 134–148.

9. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г. Металлокомплексный катализ в синтезе магнийорганических соединений // Успехи химии. 2005, 74. С. 886.

10. Дьяконов В.А., Трапезникова О.А., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. Синтез и превращения металлациклов // Известия АН. Сер. хим. 2009. № 5. С. 926–932.

11. Кунакова Р.В., Ахметова В.Р. Металлокомплексный катализ и мультикомпонен тные реакции в химии органических соединений серы. Уфа: Гилем, Башкирская энциклопедия, 2015. 248 с.

12. Джемилев У.М. Металлокомплексный катализ в органическом и металлоорганическом синтезе // Химия в интересах устойчивого развития. 2008. № 16. С. 631–642.

13. Дьяконов В.А., Трапезникова О.А., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. Синтез и превращения металлациклов. Сообщение 34 // Известия АН. Сер. хим. 2009. № 5. С. 926–932.

14. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Золотарев А.П., Халилов Л.М., Муслухов Р.Р. Синтез и превращения металлоциклов. Сообщение 9 // Известия АН. Сер. хим. 1992. № 2. С. 386–391.

15. D'yakonov V.A., Timerkhanov R.K., Tyumkina T.V., Dzhemilev U.M. Synthesis and transformations of metallacycles 35. Joint cycloalumination of cyclic 1,2-dienes with disubstituted acetylenes and terminal allenes under the action of EtAlCl2 catalyzed by Ti and Zr complexes // Russian Chemical Bulletin. 2009. № 12. P. 2456–2464.

16. Negishi E., Kondakov D., Choueiry D., Kasai K., Takahashi T. Multiple Mechanistic Pathways for Zirconium-Catalyzed Carboalumination of Alkynes. Requirements for Cyclic Carbometalation Processes Involving C−H Activation // J. Am. Chem. Soc. 1996. 40, 118. P. 9577–9588.

17. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Ажгалиев М.Н., Муслухов Р.Р. Синтез и превращения металлоциклов. Сообщение 16 // Известия АН. Сер. хим. 1995. № 8. С. 1561–1566.

18. Dzhemilev U.M., Ibragimov A.G., Gilyazev R.R., Khafizova L.O. Zirconium-catalyzed preparation of aluminacyclopentenes and synthesis of five-membered carbo- and heterocycles // Tetrahedron. 2004. 60. P. 1281–1286.

References

1. Akhmetova V.R. K yubileyu akademika G.A. Tolstikova: vklad v razvitie khimii seroorganicheskikh soedineniy v Ufe // Izvestiya Ufimskogo nauchnogo tsentra RAN, 2023, no. 3, pp. 109–118.

2. Akhmetova V.R. Kataliz organicheskikh reaktsiy v razrabotkakh ufimskogo khimika A.G. Ibragimova // Izvestiya Ufimskogo nauchnogo tsentra RAN, 2022, no. 4, pp. 113–120.

3. Dzhemilev U.M., Ibragimov A.G. Hydrometallation of unsaturated compounds. Chapter 18 // Modern reduction methods. Ed. by P. Andersson, I.M. Munslov. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co kGaA, 2008, pp. 447–489.

4. Dzhemilev U.M, Ibragimov A.G., Tolstikov G.A. Synthesis and transformations of "non-grignard" organomagnesium reagents obtained from 1,3-dienes // J. Organomet. Chem., 1991, 406, pp. 1–47.

5. Dzhemilev U.M., Vostrikova O.S., Ibragimov A.G. Kompleksy tsirkoniya v sinteze i katalize // Uspekhi khimii, 1986, vol. 40, vyp. 2, pp. 191–223.

6. Dzhemilev U.M., Ibragimov A.G. Regio- and stereoselective synthesis for a novel class of organoaluminium compounds – substituted aluminacyclopentanes and aluminacyclopentenes assisted by zirconium catalysts // J. Organomet. Chem., 1994, 466, 1 p.

7. D'yakonov V.A., Ibragimov A.G., Khalilov L.M., Makarov A.A., Timerkhanov R.K., Tuktarova R.A., Trapeznikova O.A., Galimova L.F. Reaktsiya Dzhemileva v sinteze S- i Se-soderzhashchikh pyatichlennykh geterotsiklov // KhGS, 2009, no. 3, pp. 393–403.

8. Dzhemilev U.M., Ibragimov A.G. Metallokompleksnyy kataliz v sinteze alyuminiyorganicheskikh soedineniy // Uspekhi khimii, 2000, 69, pp. 134–148.

9. Dzhemilev U.M., Ibragimov A.G. Metallokompleksnyy kataliz v sinteze magniyorganicheskikh soedineniy // Uspekhi khimii, 2005, 74, 886 p.

10. D'yakonov V.A., Trapeznikova O.A., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. Sintez i prevrashcheniya metallatsiklov // Izvestiya AN. Ser. khim., 2009, no. 5, pp. 926–932.

11. Kunakova R.V., Akhmetova V.R. Metallokompleksnyy kataliz i mul'tikomponen tnye reaktsii v khimii organicheskikh soedineniy sery. Ufa: Gilem, Bashkirskaya entsiklopediya, 2015, 248 p.

12. Dzhemilev U.M. Metallokompleksnyy kataliz v organicheskom i metalloorganicheskom sinteze // Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya, 2008, no. 16, pp. 631–642.

13. D'yakonov V.A., Trapeznikova O.A., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. Sintez i prevrashcheniya metallatsiklov. Soobshchenie 34 // Izvestiya AN. Ser. khim., 2009, no. 5, pp. 926–932.

14. Dzhemilev U.M., Ibragimov A.G., Zolotarev A.P., Khalilov L.M., Muslukhov R.R. Sintez i prevrashcheniya metallotsiklov. Soobshchenie 9 // Izvestiya AN. Ser. khim., 1992, no. 2, pp. 386–391.

15. D'yakonov V.A., Timerkhanov R.K., Tyumkina T.V., Dzhemilev U.M. Synthesis and transformations of metallacycles 35. Joint cycloalumination of cyclic 1,2-dienes with disubstituted acetylenes and terminal allenes under the action of EtAlCl2 catalyzed by Ti and Zr complexes // Russian Chemical Bulletin, 2009, no. 12, pp. 2456–2464.

16. Negishi E., Kondakov D., Choueiry D., Kasai K., Takahashi T. Multiple Mechanistic Pathways for Zirconium-Catalyzed Carboalumination of Alkynes. Requirements for Cyclic Carbometalation Processes Involving C−H Activation // J. Am. Chem. Soc., 1996, 40, 118, pp. 9577–9588.

17. Dzhemilev U.M., Ibragimov A.G., Azhgaliev M.N., Muslukhov R.R. Sintez i prevrashcheniya metallotsiklov. Soobshchenie 16 // Izvestiya AN. Ser. khim., 1995, no. 8, pp. 1561–1566.

18. Dzhemilev U.M., Ibragimov A.G., Gilyazev R.R., Khafizova L.O. Zirconium-catalyzed preparation of aluminacyclopentenes and synthesis of five-membered carbo- and heterocycles // Tetrahedron, 2004, 60, pp. 1281–1286.

SYNTHESIS OF SULFUR-CONTAINING COMPOUNDS WITH THE PARTICIPATION OF ORGANOMETALLIC REAGENTS

© V.R. Akhmetova

Institute of Petrochemistry and Catalysis – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
141, prospect Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

The aim of the study is to demonstrate the synthetic potential of organometallic compounds in the synthesis of acyclic and cyclic sulfur-containing compounds, which are characterized by wide practical application. Particular interest in sulfur compounds is primarily due to their use as inhibitors of the development of pathogenic microorganisms – viruses, bacteria, fungi, which are capable of mutating and developing resistance to the drugs used. In this regard, a wide arsenal of biologically active S-containing compounds is needed. An analysis of studies in the field of S-functionalization of halogen derivatives, thiones, unsaturated compounds under the action of organometallic reagents is carried out, and studies of the Ufa school of chemists, namely the scientific group of Professor A.G. Ibragimov, in which methods of synthesis of sulfur-containing compounds under the action of metal complex catalysis were actively studied.

Keywords: Mg, Zr and Al-organic compounds, sulfides, thiophanes, thiophenes.