

УДК 546.562+547.27+547.569

НОВЫЕ АУРОФИЛЬНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛИГАНДЫ НА ОСНОВЕ 1,3-ДИБРОМПРОПАН-2-ОЛА И 2-АМИНОТИОФЕНОЛА

К.И. Тищенко, Е.К. Белоглазкина, А.Г. Мажуга, А.А. Моисеева, Н.В. Зык

(кафедра органической химии; e-mail: bel@org.chem.msu.ru)

Изучены реакции нуклеофильного замещения в 1,3-дибромпропан-2-оле и продуктах его ацилирования под действием 2-аминотиофенола. Показано, что образующиеся производные 1,3-дитиопропан-2-ола, содержащие донорные атомы азота и серы, образуют координационные соединения в реакциях с солями меди(II). Продемонстрирована возможность хемосорбции полученных лигандов и комплексов, содержащих дополнительные дисульфидные группировки, на поверхности золотого электрода с образованием связи Au-S.

Ключевые слова: 1,3-дибромпропан-2-ол, 2-аминотиофенол, дисульфиды, координационные соединения меди(II).

Использование в качестве исходных веществ для органического синтеза низкомолекулярных соединений, содержащих в своем составе нуклеофугные группировки разной природы, перспективно для получения широкого круга производных. В числе таких полизамещенных низкомолекулярных реагентов значительный интерес представляют дигалогенпропаны, содержащие гидроксильные группы, такие как 1,3-дибромпропан-2-ол и 2,3-дибромпропан-1-ол. Эти соединения являются доступными исходными веществами для синтеза различных продуктов замещения брома и введения электрофильного фрагмента.

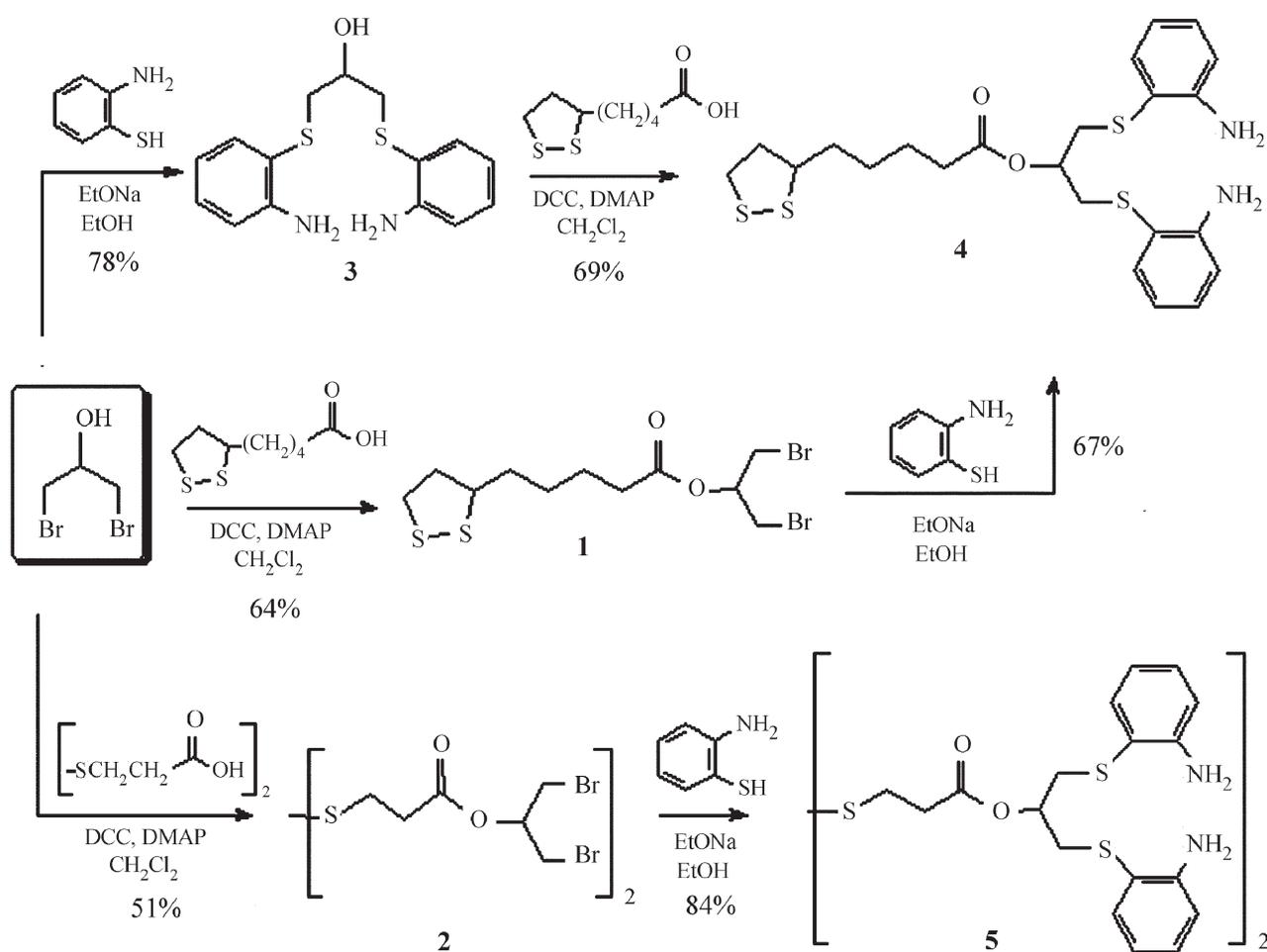
Так, в статье [1] описано получение серии координационных соединений родия(III) с лигандами – производными 1,3-дибромпропан-2-ола и замещенных имидазов. Синтезированные соединения могут быть использованы как катализаторы реакций гидрирования. В работе [2] приведен синтез координационных соединений марганца и железа с лигандами дицикломового типа, полученными реакцией защищенных цикламов с 1,3-дибромпропан-2-олом. Подобные биядерные комплексы представляют интерес с точки зрения исследования их мультиэлектронных окислительно-восстановительных свойств, а также использования в катализе. В работе [3] разработаны подходы к синтезу лигандов – продуктов взаимодействия моносахаридов с 1,3-дибромпропан-2-олом, которые могут быть использованы для синтеза комплексных соединений с металлами. Подобные лиганды и металлокомплексы близки по свойствам к ряду гликопротеинов, антибиотиков и растительных

гормонов. Использование 1,3-дибромпропан-2-ола и 2,3-дибромпропан-1-ола в реакциях нуклеофильного замещения представлено также в работе [4]. В данной статье описан синтез 1,2-динитро- и 1,3-динитроглицеринов, которые могут быть использованы при лечении сердечно-сосудистых заболеваний.

В данной статье мы представляем синтез новых органических лигандов на основе 1,3-дибромпропан-2-ола и 2-аминотиофенола, в том числе лигандов, содержащих в своем составе дополнительные дисульфидные группировки, а также координационных соединений меди (II) с этими лигандами. Известно [5, 6], что наличие дисульфидных групп в органических молекулах придает последним «аурофильность» и позволяет осуществлять их адсорбцию на поверхности золота с получением самоограничивающихся монослоев (СОМ) благодаря образованию прочной ковалентной связи S–Au ($E = 40$ ккал/моль). СОМ, имеющие в своем составе дополнительную хелатирующую или металлокомплексную группировку, могут служить катализаторами разных органических реакций, в том числе электрокаталитических [7–10], а также моделями природных металлоферментов, встроенных в биологические мембраны [11]. Кроме того, подобные структуры могут быть использованы при разработке ион-селективных электродов и в оптике [12–14].

На схеме 1 представлена общая схема синтеза N,S-содержащих органических лигандов (3–5). В качестве исходного соединения во всех случаях использовали 1,3-дибромпропан-2-ол; для получения лиганда 3, не содержащего дисульфидного фрагмента, его вводили

С х е м а 1



в реакцию с 2-аминотиофенолом в присутствии эквивалентного количества этилата натрия.

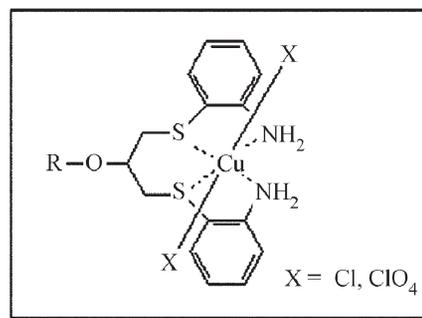
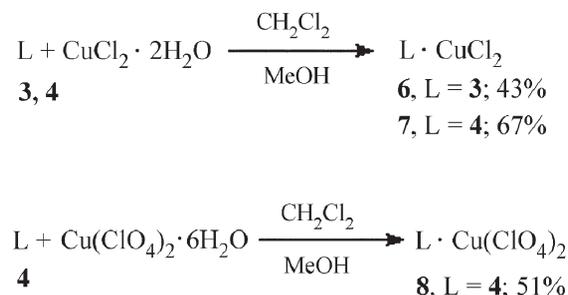
Для получения дисульфид-содержащих лигандов **4**, **5** вначале были синтезированы сложные эфиры **1** и **2** ацилированием исходного дибромпропана липоевой или дитиопропионовой кислотой в условиях карбодиимидного синтеза. Вторая стадия получения соединений **4**, **5** аналогична синтезу лиганда **3** и представляет собой нуклеофильное замещение двух атомов брома в полученных галогенсодержащих сложных эфирах действием 2-аминотиофенолята натрия. Лиганд **4** может быть синтезирован альтернативным способом – алкилированием липоевой кислотой лиганда **3**. Выходы продукта **4** приблизительно одинаковы при обоих способах получения (схема 1).

Лиганды **3**, **4** были исследованы в реакциях комплексообразования с хлоридом и перхлоратом меди(II) (схема 2); в результате были выделены окрашенные порошкообразные осадки координационных

соединений **6–8** состава $L \cdot MX_2$ ($L = 3$ или 4 , $X = Cl$ или ClO_4). К настоящему времени нам не удалось получить монокристаллы комплексов **6–8**, пригодные для рентгеноструктурного исследования, однако на основании литературных данных [15, 16] для них можно предположить показанное на схеме 2 хелатное строение с октаэдрическим окружением металла и включением каждого иона меди(II) в состав двух пятичленных и одного шестичленного металлациклов. Для соединения **8** с ненуклеофильным перхлорат-анионом нельзя исключить также структуру с четырехкоординационным металлом и внешнесферными противоионами.

При взаимодействии соединения **5** с солями меди(II) кристаллические комплексные соединения выделить не удалось. Для лиганда **4** и его координационного соединения **7** была исследована возможность адсорбции на поверхности золотого электрода методом ЦВА. Окисление соединения **4** в растворе ДМФА

С х е м а 2



Синтез координационных соединений меди(II) с лигандами **3**, **4** и предполагаемая структура комплексов

на стеклоуглеродном (СУ) электроде происходит в одну двухэлектронную стадию при 1,12 В, предположительно, по аминогруппе. Первая стадия восстановления лиганда **4** в растворе протекает при –0,55 В (рисунок, *а*). Комплекс **7** обратимо восстанавливается в растворе по атому меди при невысоком потенциале –0,04 В (рисунок, *б*), что делает его перспективным для дальнейших исследований в качестве катализатора окислительно-восстановительных реакций.

При исследовании лиганда **4** на Au-электроде наблюдается дополнительный, по сравнению с СУ- и Pt-электродами, катодный пик при –0,89 В, соответствующий восстановлению фрагмента Au–S (Au–S–R + e[–] → Au⁰ + R–S[–]) [17–19] и свидетельствующий о хемосорбции лиганда на поверхности электрода с образованием связи Au–S. После неоднократной промывки ДМФА золотого электрода, предварительно помещенного на 30 мин в раствор **4**, и регистрации кривых ЦВА в чистом (не содержащем лиганда) растворителе, на них присутствуют те же пики, что и на вольтамперограммах, полученных на золотом электроде для раствора лиганда. Это также подтверждает взаимодействие дисульфида **4** с поверхностью Au с образованием монослоя тиолята золота (рисунок, *в*). Аналогичный катодный пик при –0,9 В имеется и на ЦВА адсорбированного комплекса **7** (рисунок, *з*).

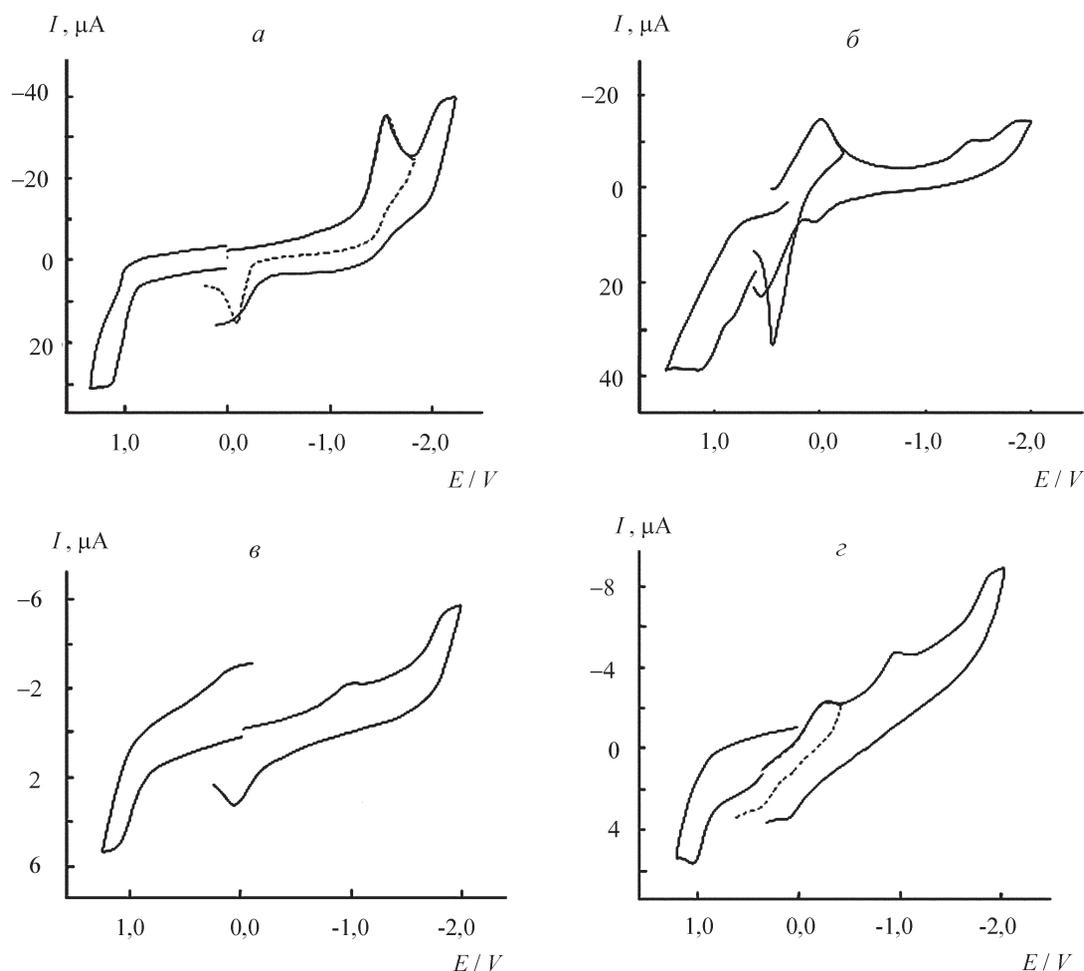
Заметим, что для получения адсорбированного на золотом электроде комплекса **7** могут быть использованы две альтернативные методики, отличающиеся последовательностью стадий комплексообразования лиганда **4** с CuCl₂ и хемосорбции на поверхности золота (схема 3). Согласно данным ЦВА, вольтампер-

ные характеристики образующихся при этом монослоев идентичны, что позволяет сделать вывод об их одинаковом строении (рисунок).

Таким образом, разработаны методики нуклеофильного замещения в 1,3-дибромпропан-2-оле и продуктах его ацилирования дисульфид-содержащими карбоновыми кислотами под действием 2-аминотиофенола. Показана возможность образования координационных соединений Cu(II) с полученными N,S-содержащими лигандами и хемосорбции полученных лигандов и медьсодержащих комплексов на поверхности золотого электрода.

Экспериментальная часть

Контроль за ходом реакций и индивидуальности продуктов осуществляли методом тонкослойной хроматографии на закрепленном слое силикагеля (Silufol). Спектры ЯМР ¹H регистрировали на приборе «Varian-XR-400» с рабочей частотой 400 МГц в дейтерохлороформе. Использованные растворители были очищены и абсолютированы по методикам, приведенным в руководстве [20]. Элементный анализ синтезированных соединений был выполнен на СНN-анализаторе фирмы «Carlo-Erba». Для электрохимических исследований использовали потенциостат «ПИ-50-1.1», подключенный к программатору «ПР-8». В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглеродный (*d* = 2 мм) и золотой (*d* = 2 мм) диски; фоновый электролит – 0,1 М раствор Вu₄NCu₄ в ДМФА, электрод сравнения – Ag/AgCl/KCl(нас.), вспомогательный электрод – платиновая пластина. Поверхность рабочих электродов полировали порошком оксида алюминия с размером частиц <10 мкм



Циклические вольтамперограммы (ДМФА; 0,1 М Bu_4NClO_4 ; 200 мВ/с): *a* – лиганд **4** (СУ, раствор, 10^{-3} М); *б* – комплекс **7** (СУ, раствор, 10^{-3} М); *в* – лиганд **4** (Au, адсорбированный); *г* – комплекс **7** (Au, адсорбированный)

(«Sigma–Aldrich»). Потенциалы приведены с учетом iR -компенсации. Число переносимых электронов в редокс-процессах определяли сравнением величины предельного тока волны в опытах на вращающемся дисковом электроде с током одноэлектронного окисления ферроцена, взятого в равной концентрации. Все измерения проводили в атмосфере сухого аргона; образцы растворяли в заранее деаэрированном растворителе. ДМФА марки «ч.» очищали, перемешивая над свежепрокаленным K_2CO_3 в течение четырех дней, после чего дважды перегоняли в вакууме: первый раз – над P_2O_5 , второй – над безводным CuSO_4 .

Получение сложных эфиров **1, 2** (общая методика синтеза из 1,3-дибромпропанола и кислоты, содержащей дисульфидную группировку)

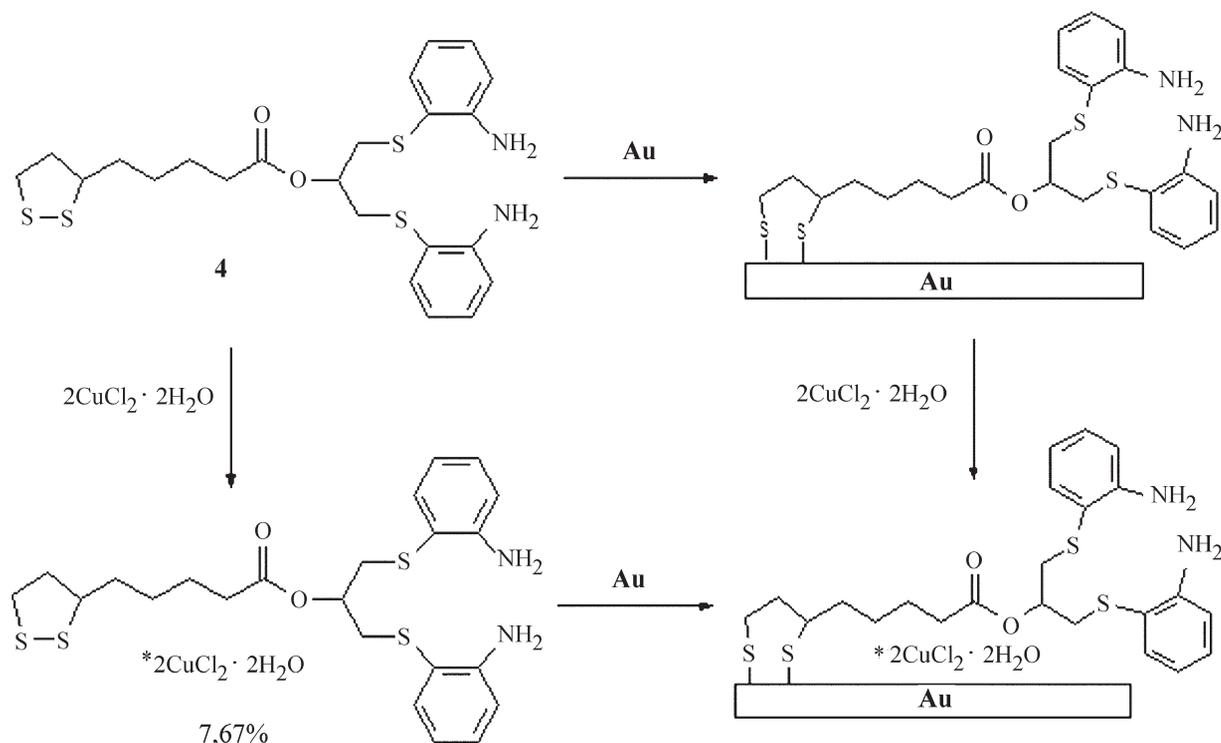
В плоскодонную колбу на 250 мл помещали кислоту, дициклогексилкарбодиимид (DCC) и 3–5 кри-

сталлов 4-диметиламино-пиридина (DMAP), добавляли 20 мл CH_2Cl_2 и перемешивали при комнатной температуре в атмосфере аргона в течение 3–5 мин. Затем добавляли 1,3-дибромпропанол и перемешивали 48 ч (ход реакции контролировали методом ТСХ). Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали CH_2Cl_2 и дважды очищали методом флеш-хроматографии на силикагеле (первая система – бензол, вторая система – CHCl_3).

1,3-дибромпропан-2-ил-5-(1,2-дитиолан-3-ил)пентаноат (1). В результате реакции 1 г (4,85 ммоль) липоевой кислоты (4,85 ммоль) DCC и 0,49 мл (4,85 ммоль) 1,3-дибропропанола получали 1,27 г (64%) 1,3-дибромпропан-2-ил-5-(1,2-дитиолан-3-ил)пентаноата **1**.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 5.11–5.16 (1H, $-\text{CHO}-$), 3.60 (д, $J = 5,3$ Гц, 4H, $-\text{CH}_2\text{Br}$), 3.50–3.58 (1H, $-\text{CHS}-$), 3.10–3.16 (2H, $-\text{CH}_2\text{S}-$), 2.43–2.54 (4H, $-\text{S}-\text{SCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{S}-\text{SCHCH}_2-$),

С х е м а 3



Два пути получения монослоя координационного соединения 7 на поверхности золотого электрода

2.39 (т, $J = 7,4$ Гц, 2H, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 1.71–1.93 (2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 1.48–1.54 (2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$).

Элементный анализ

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2\text{Br}_2$. Вычислено (%): C (32,19), H (4,39); найдено(%): C (32,30), H (4,57).

Бис(1,3-дипропан-2-ил)3,3'-дисульфандиилдипроноат (2). В результате реакции 1 г (4,76 ммоль) 3,3'-дитиопропионовой кислоты, 1,957 г (9,5 ммоль) DCC и 0,972 мл (9,5 ммоль) 1,3-дибромпропанола получали 1,48 г (51%) бис(1,3-дипропан-2-ил) 3,3'-дисульфандиилдипроноата (2).

Спектр ЯМР ^1H (400МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 5.17–5.22 (2H, $-\text{CHO}-$), 3.64 (д, $J = 5,3$ Гц, 8H, $-\text{CH}_2\text{Br}$), 2.97 (т, $J = 6,8$ Гц, 4H, $-\text{CH}_2\text{S}$), 2.83 (т, $J = 6,8$ Гц, 4H, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$).

Элементный анализ

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2\text{Br}_4$. Вычислено (%): C (23,61), H (2,95); найдено (%): C (23,95), H (3,10).

Синтез производных 2-аминотиофенола (общая методика)

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и магнитной мешал-

кой, помещали металлический натрий, растворенный в 10 мл EtOH, добавляли 2-аминотиофенол. Затем к кипящей смеси прибавляли раствор 1,3-дибромпропанола в 5 мл EtOH и перемешивали при кипячении в течение 7 ч. Полученную смесь охлаждали, EtOH удаляли при пониженном давлении, полученное масло промывали диэтиловым эфиром.

1,3-бис[(2-аминофенил)сульфанил]пропан-2-ол (3). В результате реакции 0,184 г (8 ммоль) Na, 1 г (8 ммоль) 2-аминотиофенола и 0,41 мл (4 ммоль) 1,3-дибромпропанола получали 0,95 г (78%) 1,3-бис[(2-аминофенил)сульфанил]пропан-2-ола (3).

Спектр ЯМР ^1H (400МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7.33 (дд, $J = 7,7$ Гц, $J = 1,4$ Гц, 2H, H-Ph), 7.14–7.18 (2H, H-Ph), 6.74 (дд, $J = 8,7$ Гц, $J = 1,2$ Гц, 2H, H-Ph), 6.68 (тд, $J = 8,7$ Гц, $J = 1,2$ Гц, 2H, H-Ph), 4.37 (с, 4H, NH_2), 2.97 (д, $J = 4,4$ Гц, 4H, $-\text{CH}_2\text{S}-$), 2.78–2.85 (1H, $-\text{CHOH}$), 1.78 (с, 1H, $-\text{OH}$).

Элементный анализ

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено (%): C (58,79), H (5,92), N (9,14); найдено (%): C (58,96), H (5,06), N (9,67).

1,3-бис((2-аминофенил)тио)пропан-2-ил-5-(1,2-дитиолан-3-ил)пентаноат (4). Способ 1 (по общей мето-

дике). Полученную после кипячения смесь хроматографировали на силикагеле в системе $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{EtOAc}$ (90:1).

В результате реакции 0,037 г (1,6 ммоль) Na, 0,328 г (2,0 ммоль) 1,3-дибромпропан-2-ил-5-(1,2-дителиолан-3-ил)пентаноата (**1**) и 0,17 мл (1,6 ммоль) 2-аминотиофенола получали 0,66 г (67%) 1,3-бис((2-аминофенил)тио)пропан-2-ил 5-(1,2-дителиолан-3-ил)пентаноата (**4**), $R_f = 0,15$.

Способ 2. К 1,3-бис((2-аминофенил)сульфанил)пропан-2-олу **3** (0,95 г, 3,1 ммоль) добавляли 0,64 г (3,1 ммоль) липоевой кислоты, 0,64 г (3,1 ммоль) DCC и 3–5 кристаллов DMAP, растворяли полученную смесь в 20 мл CH_2Cl_2 и перемешивали в атмосфере аргона в течение 48 ч (ход реакции контролировали методом ТСХ). Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали CH_2Cl_2 и дважды очищали хроматографированием на силикагеле. Элюент – смесь петролейного эфира и этилацетата (3:1). В результате получали 1,05 г (69%) 1,3-бис((2-аминофенил)тио)пропан-2-ил 5-(1,2-дителиолан-3-ил)пентаноата (**4**), $R_f = 0,38$.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7.16–7.23 (4H, H–Ph), 6.73 (д, $J = 8,6$ Гц, 2H, H–Ph), 6.67 (т, $J = 8,6$ Гц, 2H, H–Ph), 5.05–5.10 (1H, –CHO–), 4.40 (с, 4H, NH_2), 3.60 (д, $J = 5,1$ Гц, 4H, –CHCH₂S–), 3.48–3.56 (1H, –CH₂CHS–S), 3.10–3.16 (2H, –CH₂S–S–), 2.44–2.51 (4H, –S–SCHCH₂CH₂CH₂–, –S–SCHCH₂–), 2.38 (т, $J = 6,7$ Гц, 2H, –CH₂C(O)), 1.71–1.93 (2H, –CH₂CH₂CH₂C(O)), 1.65–1.71 (2H, –CH₂CH₂C(O)).

Элементный анализ

$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_4$. Вычислено (%): C (56,44), H (6,71), N (5,48); найдено (%): C (55,99), H (7,05), N (6,01).

Бис(1,3-бис((2-аминофенил)тио)пропан)-2-ил 3,3'-дисульфандиилпропаноат (**5**).

Полученную смесь хроматографировали на силикагеле в системе CHCl_3 :ацетон (10:1).

В результате реакции 0,092 г (4 ммоль) Na, 0,61 г (1 ммоль) бис(1,3-дипропан-2-ил) 3,3'-дисульфандиилдипропаноата (**2**) и 0,427 мл (4 ммоль) 2-аминотиофенола получено 0,66 г (84%) бис(1,3-бис((2-аминофенил)тио)пропан)-2-ил 3,3'-дисульфандиилпропаноата (**5**). $R_f = 0,52$.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7.28–7.35 (8H, H–Ph), 7.11–7.15 (4H, H–Ph), 6.69 (т, $J = 7,0$ Гц, 4H, H–Ph), 5.00–5.05 (2H, –CHO–), 4.34 (с,

8H, NH_2), 3.63 (д, $J = 6,8$ Гц, 8H, –CHCH₂S), 3.02 (т, $J = 6,8$ Гц, 4H, –CH₂S), 2.89 (т, $J = 6,8$ Гц, 4H, –CH₂C(O)).

Элементный анализ

$\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_6$. Вычислено (%): C (55,33), H (5,77) N (6,98); найдено (%): C (56,03), H (5,34), N (6,56).

Синтез комплексных соединений 6–8. К раствору лигандов **3**, **4** в 1 мл дихлорметана (концентрация 10^{-3} М) прибавляли 0,5 мл метанола для достижения расслоения. Затем медленно прибавляли раствор соли меди(II) той же концентрации в 1 мл метанола. Реакционную смесь плотно закрывали и оставляли до выпадения осадка.

[1,3-бис((2-аминофенил)сульфанил)пропан-2-ол]медь(II) дихлорид (**6**). В результате реакции 0,05 г (0,16 ммоль) 1,3-бис [(2-аминофенил)сульфанил]пропан-2-ола **3** и 0,028 г (0,16 ммоль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получено 0,047 г (0,0093 ммоль) комплекса **6** в виде темно-коричневого порошка.

Элементный анализ

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2\text{CuCl}_2$. Вычислено (%): C (37,78), H (4,65), N (5,87); найдено (%): C (37,46), H (4,14), N (5,56).

[1,3-бис((2-аминофенил)тио)пропан-2-ил 5-(1,2-дителиолан-3-ил)пентаноат]медь(II) дихлорид (**7**). В результате реакции 0,05 г (0,1 ммоль) 1,3-бис((2-аминофенил)тио)пропан-2-ил 5-(1,2-дителиолан-3-ил)пентаноата **4** и 0,017 г (0,1 ммоль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получено 0,02 г (34%) комплекса **7** в виде коричневого порошка.

Элементный анализ

$\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4\text{CuCl}_2$. Вычислено (%): C (41,53), H (5,15), N (4,21); найдено (%): C (41,36), H (5,68), N (4,76).

[1,3-бис((2-аминофенил)тио)пропан-2-ил 5-(1,2-дителиолан-3-ил)пентаноат]медь(II) диперхлорат (**8**). В результате реакции 0,05 г (0,1 ммоль) 1,3-бис((2-аминофенил)тио)пропан-2-ил 5-(1,2-дителиолан-3-ил)пентаноата (**4**) и 0,037 г (0,1 ммоль) $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ получено 0,043 г (49%) комплекса **8** в виде коричневого порошка.

Элементный анализ

$\text{C}_{23}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_{16}\text{S}_4\text{CuCl}_2$. Вычислено (%): C (31,93), H (4,89), N (3,24); найдено (%): C (32,06), H (4,45), N (3,65).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Jokic N.B., Zhang-Press M., Goh S.L.M., Straubinger C.S., Bechlars B., Hermann W.A., Kühn F.E. // J. Organomet. Chem. 2011. **696**. N 24. P. 3900.
- Berben L. A., Peters J. C. // Inorg. Chem. 2008. **47**. N 24. P. 11669.

3. Mikata Y., Shinohara Y., Yoneda K., Nakamura Y., Esaki K., Tanahashi M., Brudzinska I., Hirohara S., Yokoyama M., Mogami K., Tanase Tomoaki, Kitayama T., Takashiba K., Nabeshima K., Takagi R., Takatani M., Okamoto T., Kinoshita I., Doe M., Hamazawa A., Morita M., Nishida F., Sakakibara T., Orvig C., Yano S. // *J. Org. Chem.* 2001. **66**. N 11. P. 3783.
4. Lange K., Koenig A., Roegler C., Seeling A., Lehman J. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2009. **19**. N 11. P. 3141.
5. Beloglazkina E.K., Majouga A.G., Zyk N.V., Rakhimov R.D., Yaminsky I.V., Gorelkin P.V., Kiselev G.A., Kutateladze A.G. // *Thin Solid Films.* 2007. **515**. N 11. P. 4649.
6. Raehm L., Hamann C., Kern J.-M., Sauvage J.-P. // *J. Org. Lett.* 2000. **2**. N 14. P. 1991.
7. Kryatov S. V., Mohanraj B. S., Tarasov V. V., Kryatova O. P., Rybak-Akimova E. V. // *Inorg. Chem.* 2002. **41**. N 4. P. 923.
8. Jorgensen A. K. // *Chem. Rev.* 1989. **89**. N 3. P. 431.
9. Du Bois J., Tomooka C. S., Hong J., Carreira E. M. // *Acc. Chem. Res.* 1997. **30**. N 9. P. 364.
10. Bolm C., Bienewald F. // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1995. **34**. N 23–24. P. 2640.
11. Papish E. T., Taylor M. T., Jernigan F. E., Rodig M. J., Shawhan R. R., Yap G. P. A., Jové F. A. // *Inorg. Chem.* 2006. **45**. N 5. P. 2242.
12. Kim Y., Johnson R.C., Hupp J.T. // *Nano Lett.* 2001. **1**. N 4. P. 165.
13. Zhang S., Cardona C.M., Echegoyen L. // *Chem. Commun.* 2006. N 43. P. 4461.
14. He X., Liu H., Li Y., Wang S., Li Y., Wang N., Xiao J., Xu X., Zhu D. // *Adv. Mater.* 2005. **17**. N 23. P. 2811.
15. Zhu S., Brennessel W.W., Harrison R.J., Que L. // *Inorg. Chim. Acta.* 2002. **337**. P. 32.
16. Sellmann D., Hille A., Rosler A., Heinemann F.W., Moll. M. // *Inorg. Chim. Acta.* 2004. **357**. N 11. P. 3336.
17. Hagenstrom H., Schneeweiss M.A., Kolb D.M. // *Langmuir.* 1999. **15**. N 7. 2435.
18. Zhang J., Chi Q., Nielsen J.U., Friis E.P., Andersen J.E.T. // *Langmuir.* 2000. **16**. N 18. 7229.
19. Loglio F., Schweizer M., Kolb D.M. // *Langmuir.* 2003. **19**. N 3. P. 830.
20. Тумце Л., Аухер Т. // *Препаративная органическая химия. М., 1999. 704 с.*

Поступила в редакцию 12.10.13

NOVEL AUROPHILIC ORGANIC LIGANDS ON THE BASE OF 1,3-DIBROMPROPAN-2-OL AND 2-AMINOTHIOPHENOL

K.I. Tishchenko, E.K. Beloglazkina, A.G. Majouga, A.A. Moiseeva, N.V. Zyk

(Department of organic chemistry)

The reactions of nucleophilic substitution in 1,3-dibromo-propan-2-ol and its acylation products under 2-aminothiophenol action have been investigated. It was shown that the obtained N,S-containing derivatives of 1,3-dibromo-propan-2-ol react with copper(II) salts with the formation of coordination compounds. The possibility of chemisorption of synthesized ligands and complexes, containing the additional disulfide fragments, on gold electrode surface with the formation of Au-S bonds was demonstrated.

Key words: 1,3-dibromopropan-2-ol, 2-aminothiophenol, disulfides, copper(II) complexes.

Сведения об авторах: Тищенко Ксения Игоревна – аспирант химического факультета МГУ; Белоглазкина Елена Кимовна – профессор кафедры органической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (bel@org.chem.msu.ru); Александр Георгиевич Мажуга – доцент кафедры органической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук; Моисеева Анна Анисимовна – науч. сотр. кафедры органической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук; Зык Николай Васильевич – профессор кафедры органической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук, зав. лаб. биологически активных органических соединений.