

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ 2-АЛКЕНИЛСУЛЬФАНИЛБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

Е.С. Ильиных[✉], Д.О. Самойлова

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

[✉]ilinykhes@susu.ru

Аннотация. Бензимидазол-2-тиол (**1**) и его производные являются перспективными лигандами для синтеза новых органических соединений, обладающих широким спектром биологической активности (сосудосуживающей, антимикробной, антибактериальной, противоопухолевой, антифунгицидной, противовирусной, противовязвенной, противотуберкулезной и др.). Соединения данного ряда также используют в качестве ингибиторов коррозии, антиоксидантов и стабилизаторов в производстве полимеров. В настоящей работе нами впервые исследовано взаимодействие бензимидазол-2-тиола **1** с металлилхлоридом (**2a**), пренилбромидом (**2b**), *транс*-циннамил-хлоридом (**2c**) и (*E*)-метил-4-бромбутен-2-оатом (**2d**) в суперосновной среде KOH–H₂O–ДМФА. Установлено, что во всех случаях реакции алкилирования протекают региоселективно с образованием индивидуальных 2-металлилсульфанилбензимидазола (**3a**) (выход 70 %), 2-пренил-сульфанилбензимидазола (**3b**) (выход 60 %), *транс*-2-циннамилсульфанилбензимидазола (**3c**) (выход 65 %) и (*E*)-метил[4-((бензимидазол-2-ил)тио)бутен-2-оат] (**3d**) (выход 21 %). Строение синтезированных соединений **3a-d** исследовано и доказано методами хромато-масс-спектрометрии (ГХ–МС), ИК и ЯМР ¹H спектроскопии. В масс-спектрах всех исследуемых соединений, за исключением бутеноата **3d**, присутствует пик молекулярного иона [M]⁺. Выявлены общие закономерные направления фрагментации молекулярных ионов S-производных **3a-c**, сопровождающейся, в частности, отщеплением метильного, тиольного, бензимидазолсульфидного радикалов. В ИК-спектрах соединений **3a-d** отсутствуют полосы колебаний тиольной –SH группы, но обнаружены полосы характеристических колебаний соответствующих алифатических и алкенильных фрагментов, имеющих в структуре целевых продуктов. Доказательством протекания реакций алкилирования бензимидазол-2-тиола **1** по атому серы является также наличие в спектрах ЯМР ¹H соединений **3a-d** сигналов протонов группы –SCH₂– в области δ 3,97–4,16 м. д. Детальный анализ спектров ЯМР ¹H выявил влияние заместителей разного электронного характера на положение сигналов протонов алкенильных фрагментов.

Ключевые слова: бензимидазол-2-тиол, алкилирование, 2-металлилсульфанилбензимидазол, 2-пренилсульфанилбензимидазол, *транс*-2-циннамилсульфанилбензимидазол, (*E*)-метил[4-((бензимидазол-2-ил)тио)бутен-2-оат], хромато-масс-спектрометрия, ИК-спектроскопия, ЯМР ¹H спектроскопия

Для цитирования: Ильиных Е.С., Самойлова Д.О. Синтез и исследование строения 2-алкенилсульфанилбензимидазолов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 2. С. 127–135. DOI: 10.14529/chem260211

Original article
DOI: 10.14529/chem260211

SYNTHESIS AND STUDY OF STRUCTURE OF 2-ALKENYLSULFANYLBENZIMIDAZOLES

E.S. Il'inykh[✉], D.O. Samoilova

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

[✉]ilinykhes@susu.ru

Abstract. Benzimidazole-2-thiol (**1**) and its derivatives are promising ligands for the synthesis of new organic compounds possessing a broad spectrum of biological activity (vasoconstrictor, antimicrobial, anti-

bacterial, antitumor, antifungal, antiviral, antiulcer, antituberculosis, etc.). Compounds of this series are also used as corrosion inhibitors, antioxidants, and stabilizers in polymer production. In the present paper we have studied the interaction between benzimidazole-2-thiol **1** and methallyl chloride (**2a**), prenyl bromide (**2b**), *trans*-cinnamyl chloride (**2c**), and (*E*)-methyl-4-bromobutene-2-oate (**2d**) in the superbasic KOH–H₂O–DMF medium for the first time. It has been found that in all cases the alkylation reactions proceed regioselectively with the formation of individual 2-methallylsulfanylbenzimidazole (**3a**) (in 70 % yield), 2-prenylsulfanylbenzimidazole (**3b**) (in 60 % yield), *trans*-2-cinnamylsulfanylbenzimidazole (**3c**) (in 65 % yield), and (*E*)-methyl[4-((benzimidazol-2-yl)thio)butene-2-oate] (**3d**) (in 21 % yield). The structure of the synthesized compounds **3a–d** has been studied and proved by mass spectrometry (GC–MS), as well as IR, ¹H NMR spectroscopy. The mass spectra of all the studied compounds, with the exception of butenoate **3d**, contain a peak of the molecular ion [M]⁺. General predictable directions for fragmentation of the molecular ions of S-derivatives **3a–c**, which are accompanied by elimination of methyl, thiol, and benzimidazolylsulfide radicals, have been revealed. The IR spectra of compounds **3a–d** lack vibrational bands of the thiol –SH group, however characteristic vibrational bands of the corresponding aliphatic and alkenyl fragments presented in the structure of the target products have been revealed. The evidence that alkylation reactions of benzimidazole-2-thiol **1** occur at the sulfur atom is the presence of signals for the –SCH₂– protons at δ 3.97–4.16 ppm in the ¹H NMR spectra of compounds **3a–d**. The detailed ¹H NMR spectra analysis has revealed the influence of substituents of different electronic nature on the position of the proton signals of the alkenyl fragments.

Keywords: benzimidazole-2-thiol, alkylation, 2-methallylsulfanylbenzimidazole, 2-prenylsulfanylbenzimidazole, *trans*-2-cinnamylsulfanylbenzimidazole, (*E*)-methyl[4-((benzimidazol-2-yl)thio)butene-2-oate], chromatography-mass spectrometry, IR spectroscopy, ¹H NMR spectroscopy

For citation: Il'inykh E.S., Samoilova D.O. Synthesis and study of structure of 2-alkenylsulfanylbenzimidazoles. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(2):127–135. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260211

Введение

Бензимидазол-2-тиол и его производные находят широкое применение в различных сферах жизнедеятельности человека. Бензимидазол-2-тиол используют в качестве стабилизатора и антиоксиданта для натуральных и синтетических каучуков (бутадиен-стирольных, бутадиен-нитрильных, уретановых) [1, 2], а также для изготовления антикоррозийных покрытий [3]. Данное соединение является эффективным термостабилизатором полиэтилена, полипропилена, полиолефиновых волокон, акриловых полимеров; предотвращает обесцвечивание эластичных пенополиуретанов при экзотермических реакциях, развивающихся в процессе формирования; предотвращает полимеризацию бензальдегида [4].

Кроме того, производные бензимидазол-2-тиола проявляют широкий спектр биологической активности (сосудосуживающая, антимикробная, антибактериальная, противоопухолевая, антифунгицидная, противовирусная, противоязвенная, противотуберкулезная и др.) [5–10]. Имидазольный цикл входит в состав незаменимой аминокислоты гистидина и является структурным фрагментом гистамина, пуриновых оснований, ряда лекарственных средств. Среди лекарственных препаратов бензимидазольного ряда применяются, в частности, спазмолитик дибазол, нейрорепарации пимозид, дроперидол, антигистаминный препарат астемизол и др. [11].

Наличие атома серы в структуре азолтиолов в целом (1,2,4-триазол-3-тиолов, имидазол-2-тиолов, тетразол-5-тиолов) дает возможность осуществлять их дальнейшую S-функционализацию на основе реакций алкилирования алкенил- и алкинилгалогенидами [12–17].

Вместе с тем, в литературе имеется ограниченное количество сведений о синтезе и исследовании свойств S-алкенильных/пропаргильных производных бензимидазол-2-тиола [18–24]. Целью данной работы является синтез и комплексное исследование строения новых 2-алкенилсульфанилбензимидазолов методами хромато-масс-спектрометрии (ГХ–МС), ИК и ЯМР ¹H спектроскопии.

Экспериментальная часть

Исходные соединения бензимидазол-2-тиол **1**, 2-метил-3-хлорпропен (металлилхлорид) **2a**, 2-метил-4-бром-2-бутен (пренилбромид) **2b**, *транс*-1-фенил-3-хлорпропен (*транс*-циннамил-

хлорид **2c** и (*E*)-метил-4-бромбутен-2-оат **2d** являются коммерческими препаратами фирмы Alfa Aesar. A Johnson Matthey Company.

Синтез 2-алкенилсульфанилбензимидазолов (**3a-d**) (общая методика)

К раствору 0,280 г (5 ммоль) КОН в капле дистиллированной воды приливали 10 мл ДМФА, небольшими порциями добавляли 0,750 г (5 ммоль) бензимидазол-2-тиола **1** и перемешивали смесь в течение 3 мин до его полного растворения. Затем к реакционной смеси добавляли 5 ммоль алкенилгалогенида (0,49 мл 2-метил-3-хлорпропена **2a**, 0,58 мл 2-метил-4-бром-2-бутена **2b**, 0,70 мл *транс*-1-фенил-3-хлорпропена **2c** или 0,59 мл (*E*)-метил-4-бромбутен-2-оата **2d**) и перемешивали при комнатной температуре на магнитной мешалке. Через 3 суток приливали к смеси 50 мл дистиллированной воды при внешнем охлаждении льдом. Образовавшиеся осадки отфильтровывали, промывали водой и сушили. Получали соединения **3a-d**.

2-Металлилсульфанилбензимидазол (3a). Белый порошок, выход 0,714 г (70 %), т. пл. 162 °С. Масс-спектр (ЭИ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 204 $[M]^{++}$ (40), 189 $[M - CH_3]^+$ (100), 171 $[M - SH]^+$ (67), 163 $[M - Al]^{+}$ (13), 149 $[M - Metall]^+$ (40), 122 $[M - Metall - HCN]^+$ (71), 55 $[Metall]^+$ (21). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3462, 3073, 2968, 2884, 2812, 1684, 1653, 1636, 1558, 1541, 1506, 1456, 1429, 1354, 895, 745. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц), $CDCl_3$: 1,91 (3H, с, $-CH_3$); 3,97 (2H, с, $-SCH_2-$); 4,94 (1H, с, $=CH_2$); 5,08 (1H, с, $=CH_2$); 7,21–7,25 (2H, м, H_{Ar-5} , H_{Ar-6}); 7,54 (2H, уш. с, H_{Ar-4} , H_{Ar-7}).

2-Пренилсульфанилбензимидазол (3b). Белый порошок, выход 0,654 г (60 %), т. пл. 148 °С. Масс-спектр (ЭИ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 218 $[M]^{++}$ (15), 203 $[M - CH_3]^+$ (2), 185 $[M - SH]^+$ (15), 150 $[M - C_5H_8]^{++}$ (100), 122 $[M - C_5H_8 - H_2CN]^+$ (42), 69 $[Prenyl]^+$ (17). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3462, 3065, 3049, 2970, 2936, 2880, 1699, 1684, 1670, 1653, 1636, 1558, 1541, 1506, 1456, 1420, 1395, 1364, 845, 741. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц), $CDCl_3$: 1,71 (3H, с, $-CH_3$); 1,75 (3H, с, $-CH_3$); 4,00 (2H, д, $^3J = 7,9$, $-SCH_2-$); 5,42 (1H, м, $-CH=$); 7,20–7,25 (2H, м, H_{Ar-5} , H_{Ar-6}); 7,54 (2H, уш. с, H_{Ar-4} , H_{Ar-7}).

Транс-2-циннамилсульфанилбензимидазол (3c). Белый порошок, выход 0,865 г (65 %), т. пл. 165 °С. Масс-спектр (ЭИ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 266 $[M]^{++}$ (12), 251 $[M - CH_3]^+$ (5), 233 $[M - SH]^+$ (5), 175 $[M - C_6H_5CH_2]^+$ (4), 117 $[Cinnamyl]^+$ (22), 115 $[Cinnamyl - H_2]^+$ (14), 91 $[C_6H_5CH_2]^+$ (7), 44 (100), 40 $[C_3H_4]^{++}$ (64). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3482, 3061, 3030, 2960, 2878, 2806, 1699, 1684, 1653, 1636, 1616, 1558, 1541, 1506, 1456, 1436, 1396, 981, 743. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц), $DMCO-d_6$: 4,16 (2H, д, $^3J = 7,2$, $-SCH_2-$); 6,46 (1H, м, $-CH=$); 6,69 (1H, д, $^3J_{\text{trans}} = 15,8$, $=CHPh$); 7,12–7,14 (2H, м, H_{Ar-5} , H_{Ar-6}); 7,23–7,40 (5H, м, $-C_6H_5$); 7,46–7,48 (2H, м, H_{Ar-4} , H_{Ar-7}).

(E)-Метил[4-((бензимидазол-2-ил)тио)бутен-2-оат] (3d). Белый порошок, выход 0,260 г (21 %), т. пл. 119 °С. Масс-спектр (ЭИ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 129 $[C_7H_{13}O_2]^+$ (100), 102 $[C_5H_{10}O_2]^+$ (31), 51 $[C_4H_3]^+$ (19), 39 $[C_3H_3]^+$ (4). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3462, 3065, 3022, 2949, 2882, 1719, 1684, 1653, 1636, 1558, 1541, 1506, 1456, 1437, 1400, 1354, 1283, 1157, 1042, 984, 752. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц), $CDCl_3$: 3,69 (3H, с, $-CH_3$); 4,06 (2H, д (с расщ.), $^3J = 7,1$, $^4J = 1,2$, $-SCH_2-$); 6,03 (1H, д, $^3J_{\text{trans}} = 15,5$, $=CHC(O)OCH_3$); 7,03 (1H, м, $-CH=$); 7,19–7,23 (2H, м, H_{Ar-5} , H_{Ar-6}); 7,51 (2H, уш. с, H_{Ar-4} , H_{Ar-7}).

Температуры плавления установлены на аппарате для определения температуры плавления «ПТП ТУ-25-11-1144-76» и не корректировались.

Масс-спектры (ЭИ, 70 эВ) сняты на хромато-масс-спектрометре фирмы SHIMADZU QGMS QP-2010 Ultra.

ИК-спектры получены на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S (в таблетках KBr).

Спектры ЯМР 1H записаны на приборе Bruker DRX-400 в $DMCO-d_6$ и $CDCl_3$, внутренний стандарт – TMS.

Обсуждение результатов

Вследствие тион-тиольной таутомерии реакции алкилирования различных азолтиолов, в том числе бензимидазол-2-тиола (**1**), могут протекать как по атому серы, так и по атому азота. Из литературных данных известно, что высокая степень селективности реакций данного типа может быть достигнута в случае применения основных систем, поскольку основание не только выполняет функцию катализатора, но и смещает равновесие в сторону тиольной формы.

С целью расширения ряда S-алкенильных производных соединения **1** нами было осуществлено его алкилирование 2-метил-3-хлорпропеном (металлилхлоридом) (**2a**), 2-метил-4-бром-2-

бутеном (пренилбромидом) (**2b**), *транс*-1-фенил-3-хлорпропеном (*транс*-циннамилхлоридом) (**2c**) и (*E*)-метил-4-бромбутен-2-оатом (**2d**) в системе KOH–H₂O–DMF (суперосновная среда). В результате во всех реакциях синтезированы индивидуальные продукты S-алкилирования, 2-металлилсульфанилбензимидазол (**3a**), 2-пренилсульфанилбензимидазол (**3b**), *транс*-2-циннамилсульфанилбензимидазол (**3c**) и (*E*)-метил[4-((бензимидазол-2-ил)тио)бутен-2-оат] (**3d**) в виде порошков белого цвета с выходами 70, 60, 65 и 21 %, соответственно (схема 1).

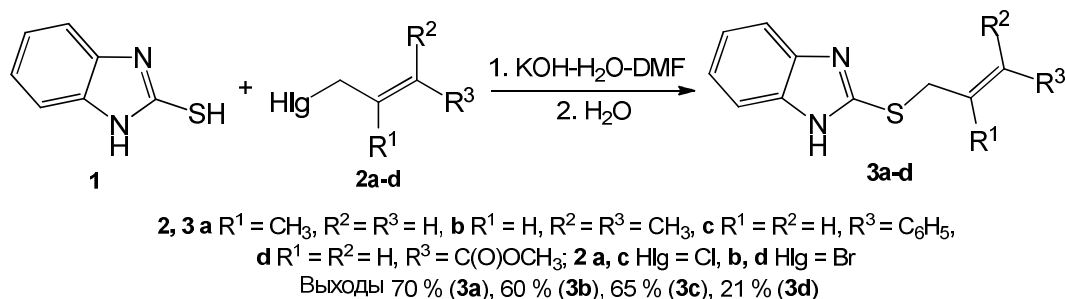


Схема 1. Синтез 2-алкенилсульфанилбензимидазолов (**3a-d**)

2-Пренилсульфанилбензимидазол **3b** и (*E*)-метил[4-((бензимидазол-2-ил)тио)бутен-2-оат] **3d** синтезированы нами впервые. Соединения **3a** и **3c** были получены ранее, но с использованием других синтетических подходов: взаимодействием бензимидазол-2-тиола с металлилхлоридом в водном растворе щелочи (производное **3a**) [23], а также одnoreакторным синтезом из бензимидазол-2-амин, сероуглерода и металлилбромида в присутствии 1,8-диазабисцикло[5.4.0]ундец-7-ена (DBU) (производные **3a** и **3c**) [24].

Преимуществом используемой нами системы KOH–H₂O–DMF для синтеза целевых продуктов **3a-d** является одностадийность, эффективность методики и простота выделения продуктов добавлением избытка воды к реакционной смеси. Соединения **3a-d** не растворяются в воде, легко отделяются фильтрованием и не требуют дополнительной очистки. Кроме того, в настоящей работе осуществлен детальный сравнительный анализ данных хромато-масс-спектрометрии (ГХ–МС), ИК и ЯМР ¹H спектроскопии всех синтезированных производных.

В масс-спектрах всех исследуемых соединений, за исключением бутеноата **3d**, присутствует пик молекулярного иона [M]⁺⁺ с *m/z* 204 (**3a**), 218 (**3b**) или 266 (**3c**). В случае S-производного **3a** он имеет среднюю интенсивность (40 %), в случае соединений **3b** и **3c** – достаточно низкую интенсивность относительно максимального (15 и 12 %, соответственно).

Молекулярные ионы соединений **3a-d** претерпевают различные направления фрагментации, среди которых можно выявить определенные закономерности. В частности, разрывом связи S–R обусловлено наличие в масс-спектрах сульфидов **3a**, **3b** и **3c** сигналов металльного [Metall]⁺ (*m/z* 55, 21 %), пренильного [Prenyl]⁺ (*m/z* 69, 17 %) и циннамильного [Cinnamyl]⁺ (*m/z* 117, 22 %) катионов, соответственно.

Отличительной особенностью фрагментации молекулярных ионов соединений **3a-c** является наличие в их масс-спектрах сигналов ионов [M–CH₃]⁺ и [M–SH]⁺. Так, например, в масс-спектре металлилсульфида **3a** максимальным по интенсивности является пик с *m/z* 189, обусловленный отщеплением метильного радикала и образованием 3-метил-9*H*-бензимидазо[2,1-*b*][1,3]-тиазолиевой системы (A). Данный гетероциклический катион является, по-видимому, более устойчивым по сравнению с катионом 2-метил-1,4-дигидропирроло[1,2-*a*]бензимидазолия (B), об образовании которого свидетельствует пик иона [M–SH]⁺ с *m/z* 171, характеризующийся более низкой интенсивностью (67 %) (схема 2). Примечательно, что в масс-спектрах алкенилсульфидов **3b** и **3c** фрагментарные ионы [M–CH₃]⁺ и [M–SH]⁺ обладают незначительной интенсивностью (2–15 %).

Кроме указанных основных направлений фрагментации, молекулярный ион соединения **3a** претерпевает также разрыв связи S–R через выброс металльного радикала с последующим отщеплением от образующегося катиона молекулы HCN и образованием фрагментарного катиона с *m/z* 122 (71 %) (см. схему 2). Следует отметить, что масс-спектры имидазолсодержащих производных часто могут содержать ионы, образующиеся за счет выброса либо молекулы HCN, либо радикала H₂CN[•] [25].

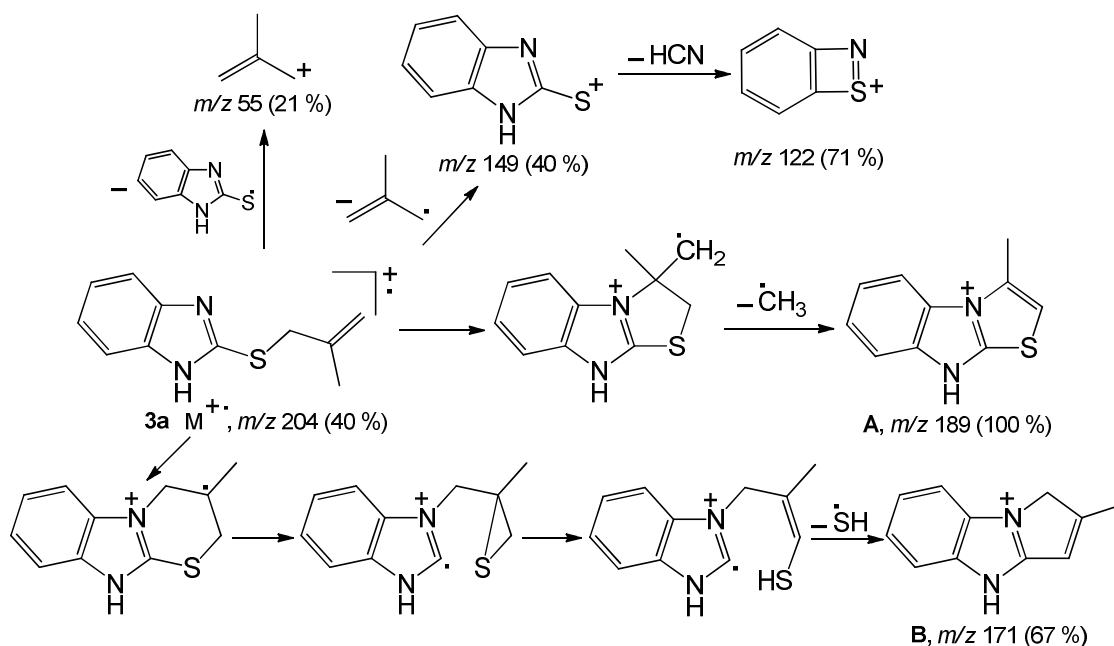


Схема 2. Фрагментация молекулярного иона соединения 3a при ГХ–МС анализе

Анализ масс-спектра пренилсульфида **3b** выявил, что основным направлением фрагментации его молекулярного иона является отщепление от него молекулы 2-метилбутадиена-1,3 и образование катион-радикала бензимидазол-2-тиола с m/z 150, пик которого характеризуется максимальной интенсивностью (схема 3). Дальнейшее направление фрагментации данного катион-радикала связано с выбросом радикала H_2CN^{\cdot} , в результате чего в масс-спектре зарегистрирован пик иона с m/z 122 (42%).

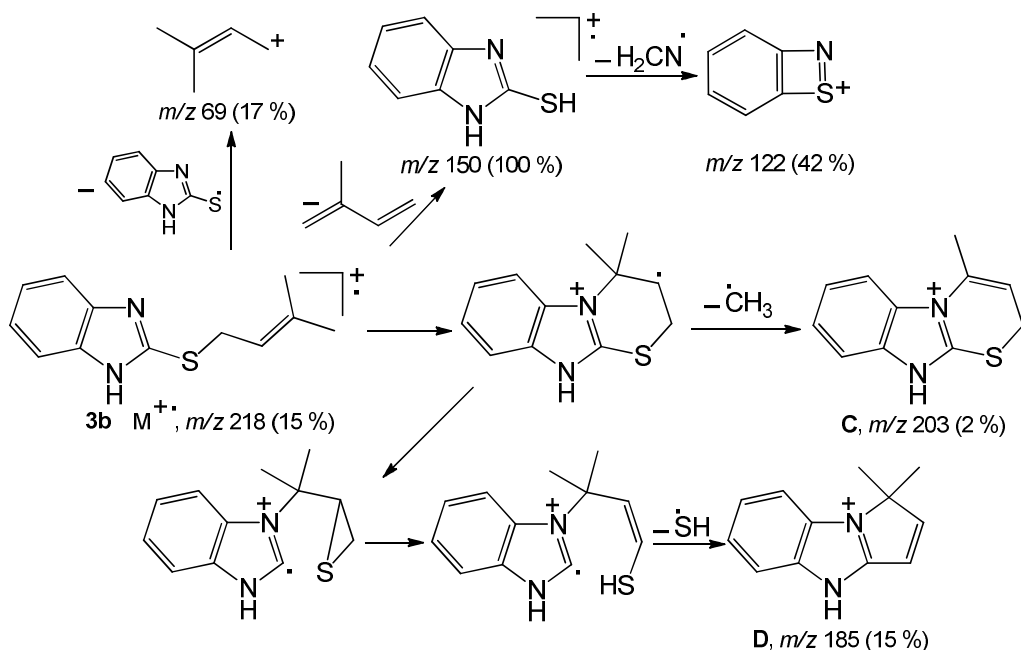


Схема 3. Фрагментация молекулярного иона соединения 3b при ГХ–МС анализе

В масс-спектре соединения **3c** пик молекулярного иона $M^{+\cdot}$ с m/z 266 имеет низкую интенсивность (12 %) и претерпевает иные, специфические, направления фрагментации (схема 4). Максимальной интенсивностью обладает пик осколочного иона с m/z 44. Пик иона с m/z 117 принадлежит фрагментному циннамильному катиону, образуемому в результате фрагментации по

связи C–S. Менее интенсивные пики ионов с m/z 175 и 91 принадлежат фрагментным ионам, образующимся в результате выброса бензильного радикала из молекулярного иона и молекулы ацетилена из циннамильного катиона, соответственно.

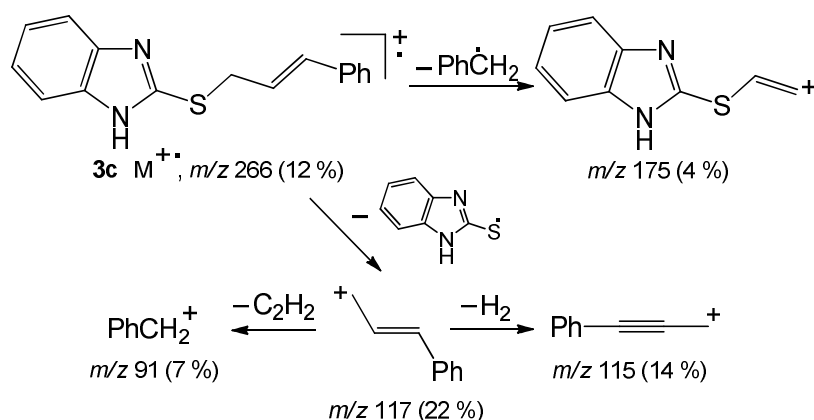


Схема 4. Фрагментация молекулярного иона соединения **3c** при ГХ–МС анализе

Еще более специфической и сложной для анализа является картина фрагментации молекулярного иона соединения **3d** вследствие его значительной деструкции, что характерно для соединений, содержащих сложноэфирный фрагмент [26]. Так, с максимальной интенсивностью зарегистрирован пик иона $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2^+$ с m/z 129. Кроме него, в масс-спектре присутствуют также пики ионов $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2^+$ (m/z 102, 31%), C_4H_3^+ (m/z 51, 19%) и C_3H_3^+ (m/z 39, 4%).

Данные ИК спектроскопии синтезированных алкенилсульфидов **3a–d** свидетельствуют о протекании реакций алкилирования соединения **1** по атому серы: в спектрах продуктов отсутствуют полосы колебаний тиольной –SH группы, но обнаружены полосы характеристических колебаний соответствующих алифатических и алкенильных фрагментов, имеющих в структуре целевых продуктов.

ИК-спектры всех продуктов **3a–d** объединяет наличие в них полос валентных и деформационных колебаний бензимидазольного фрагмента: $3482\text{--}3462 \text{ см}^{-1}$ (N–H), $3073\text{--}3022 \text{ см}^{-1}$ ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}$, $=\text{C--H}$), $1699\text{--}1506 \text{ см}^{-1}$ (колебания ароматического кольца, C=C, C=N) и $984\text{--}741 \text{ см}^{-1}$ ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}$, C–S–C). Кроме этих полос, в спектре каждого продукта содержатся полосы валентных ($2970\text{--}2806 \text{ см}^{-1}$) и деформационных ($1456\text{--}1354 \text{ см}^{-1}$) колебаний алифатических –CH₃ и/или –CH₂–фрагментов. Отличительной особенностью ИК-спектра соединения **3d** является наличие характеристических полос колебаний сложноэфирной группы –C(O)OCH₃: полоса при 1719 см^{-1} соответствует валентному колебанию C=O группы, а полосы при $1283, 1157$ и 1042 см^{-1} – колебаниям C–O–C фрагмента [27].

О протекании алкилирования по атому серы и образовании сульфидов **3a–d** свидетельствует наличие в их спектрах ЯМР ¹H синглета (**3a**) или дублета (**3b–d**) протонов –SCH₂– при δ 3,97–4,16 м. д. В случае протекания реакций по атому азота протоны –NCH₂– резонировали бы в более слабом поле (около δ 5,00 м. д.).

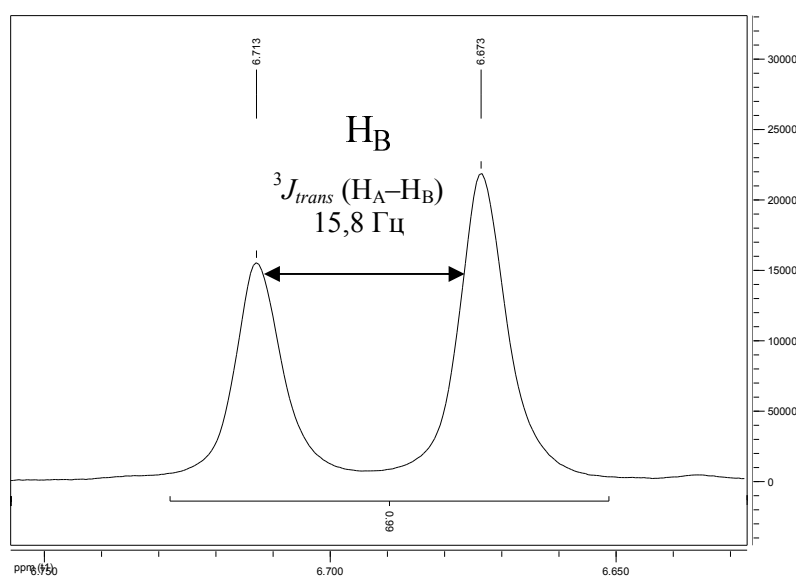
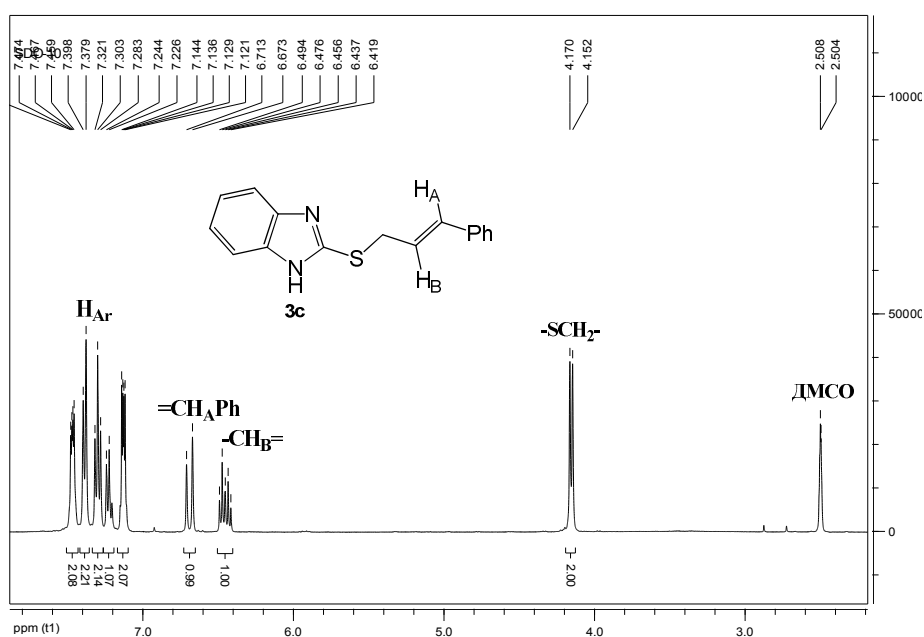
При этом в спектрах ЯМР ¹H соединений **3c** и **3d** наблюдается небольшое смещение сигналов протонов –SCH₂– в более слабое поле на δ 0,16–0,19 и 0,06–0,09 м. д., соответственно, по сравнению с сигналом данных протонов в спектрах алкенилсульфидов **3a** и **3b** вследствие дезэкранирующего влияния фенильной –Ph (**3c**) и сложноэфирной –C(O)OCH₃ (**3d**) групп.

Поскольку свободное вращение двух метильных групп вокруг кратной связи пренильного фрагмента в соединении **3b** затруднено, в его спектре ЯМР ¹H сигналы данных протонов представлены двумя трехпротонными синглетами. Очень близкие значения химических сдвигов для двух синглетов (δ 1,71 и 1,75 м. д.) свидетельствуют о незначительной неэквивалентности резонирующих протонов двух –CH₃ групп.

Расположение сигналов протонов при двойной связи алкенильных фрагментов в спектрах ЯМР ¹H алкенилсульфидов **3a–d** закономерно наблюдается в характерной области δ 4,94–7,03 м. д. Положение мультиплета протона –CH= в спектрах соединений **3b–d** в значительной

степени определяется природой заместителя при соседнем sp^2 -гибридизованном атоме углерода, расположенном в *цис*-положении относительно этого протона: при переходе от метильной $-CH_3$ (**3b**) к фенильной $-Ph$ (**3c**) и сложноэфирной $-C(O)OCH_3$ (**3d**) группам данный протон испытывает все большее дезэкранирующее влияние через пространство [28]. Так, в спектре пренилсульфида **3b** протон $-CH=$ резонирует при δ 5,42 м. д., тогда как в спектрах циннамилсульфида **3c** и соединения **3d** мультиплет указанного протона смещается в более слабое поле на δ 1,04 и 1,61 м. д., соответственно.

Кроме того, в спектрах ЯМР 1H соединений **3c** и **3d** сигналы протонов $=CHPh$ (**3c**) и $=CHC(O)OCH_3$ (**3d**) расщепляются на дублеты и расположены при δ 6,69 и 6,03 м. д., соответственно. Большое значение КССВ этих протонов с протоном $-CH=$ ($^3J_{trans}$ 15,8 Гц для **3c** и 15,5 Гц для **3d**) свидетельствует о *транс*-расположении заместителей относительно двойной связи алкенильных фрагментов. В качестве примера на рисунке приведен спектр ЯМР 1H соединения **3c** и фрагмент спектра, на котором изображен дублет протона $=CHPh$, расположенного в *транс*-положении относительно протона $-CH=$.



Спектр ЯМР 1H 2-циннамилсульфанилбензимидазола (**3c**)
и дублет протона $=CHPh$ с $^3J_{trans}$ КССВ

Самыми слабополюсными сигналами в спектрах ЯМР ^1H алкенилсульфидов **3a-d** являются сигналы ароматических протонов бензимидазольного кольца. Протоны $\text{H}_{\text{Ar-5}}$ и $\text{H}_{\text{Ar-6}}$ эквивалентны между собой, в результате чего их сигнал в спектрах представлен двухпротонным мультиплетом в области δ 7,12–7,25 м. д. В отличие от данных протонов протоны $\text{H}_{\text{Ar-4}}$ и $\text{H}_{\text{Ar-7}}$ испытывают на себе дезэкранирующее влияние атомов азота имидазольного цикла, в результате чего их сигналы расположены в более слабом поле в области δ 7,46–7,54 м. д. В спектре соединения **3c** (см. рис. 1) в области ароматических протонов наблюдаются также сигналы протонов фенильной группы циннамильного фрагмента (δ 7,23–7,40 м. д.). Сложный характер мультиплетности всех ароматических протонов обусловлен не только вичинальным, но и дальним спин-спиновым взаимодействием между протонами, что характерно для всех ароматических и гетероароматических систем.

Заключение

Установлено, что реакции алкилирования бензимидазол-2-тиола металлилхлоридом, пренилбромидом, *транс*-циннамилхлоридом и (*E*)-метил-4-бромбутен-2-оатом в суперосновной среде $\text{KOH-H}_2\text{O-DMFA}$ протекают региоселективно с образованием индивидуальных 2-металлилсульфанилбензимидазола, 2-пренилсульфанилбензимидазола, *транс*-2-циннамилсульфанилбензимидазола и (*E*)-метил[4-((бензимидазол-2-ил)тио)бутен-2-оата] с выходами 21–70 %. Строение синтезированных соединений подробно исследовано и доказано методами хромато-масс-спектрометрии (ГХ–МС), ИК и ЯМР ^1H спектроскопии, выявлены общие закономерности и специфические особенности спектров целевых соединений.

Список источников

1. Zhang C., Wang X., Chen S. et al. High-elasticity foamed silicone rubber gaskets for energy vehicles and preparation method thereof: pat. CN121136452 A China; appl. 23.10.2025; publ. 16.12.2025. 14 p. URL: <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/097988187/publication/CN121136452A?q=CN121136452A>
2. Mall R., Kaur M., Singh V. // Asian J. Chem. 2025. V. 37, No. 2. P. 331. DOI: 10.14233/ajchem.2025.33029
3. Yu Y., Chen L., Pang P. et al. Preparation of anticorrosive coating with self-lubricating, biometric, and multi-component alloy for corrosion protection of nanomotors: pat. CN121362511 A China; appl. 21.11.2025; publ. 20.01.2026. 8 p. URL: <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/098419889/publication/CN121362511A?q=CN121362511A>
4. Горбунов Б.Н., Гурвич Я.А., Маслова И.П. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов. М.: Химия, 1981. 368 с.
5. Alimardan Z., Kashfi K., Abbasi M. et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2026. V. 130. 130401. DOI: 10.1016/j.bmcl.2025.130401
6. Hamdan I.A.A., Tomma J.H. // Russ. J. Gen. Chem. 2025. V. 95, No. 11. P. 3228. DOI: 10.1134/s1070363225602984
7. Faraji L., Shahkarami S., Nadri H. et al. // J. Chem. Res. 2017. V. 41, No. 1. P. 30. DOI: 10.3184/174751917X148362316-70980
8. Anand A., Kulkarni M.V., Joshi S.D. et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2016. V. 26, No. 19. P. 4709. DOI: 10.1016/j.bmcl.2016.08.045
9. Yadav G., Ganguly S. // Eur. J. Med. Chem. 2015. V. 97. P. 419. DOI: 10.1016/j.ejmech.2014.11.053
10. Ряскина Е.В., Воронин М.В., Середенин С.Б. // Хим.-фарм. журн. 2012. Т. 46, № 6. С. 12. EDN: TMRBOV
11. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: Новая волна, 2025. 1216 с.
12. Il'inykh E.S., Kim D.G. // Chem. Heterocycl. Compd. 2011. V. 47, No. 5. P. 636. DOI: 10.1007/s10593-011-0809-x
13. Il'inykh E.S., Kim D.G., Kodess M.I. et al. // J. Fluorine Chem. 2013. V. 149. P. 24. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2013.01.025
14. Il'inykh E.S., Kim D.G., Valova M.S. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89, No. 12. P. 2571. DOI: 10.1134/S1070363219120375

15. Ильиных Е.С., Игнатъева И.Ю. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 3. С. 139. DOI: 10.14529/chem230307
16. Ильиных Е.С., Васильева А.Е. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 2. С. 169. DOI: 10.14529/chem250210
17. P'inykh E.S., Korchuk D.S., Gaviko V.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2026. V. 96. 57. DOI: 10.1134/S1070363225606866
18. Рамазанова П.А., Маллаев А.Р., Магомедов К.Г. и др. // Известия ДГПУ. Естественные и точные науки. 2010. № 4(13). С. 12. EDN: NXALRF
19. P'inykh E.S., Kim D.G. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2015. V. 7, No. 3. P. 19. EDN: UATWBR
20. Потапов В.А., Малинович Д.А., Амосова С.В. // Фундаментальные исследования. 2012. № 11-3. С. 735. EDN: PUKOYV
21. Ильиных Е.С., Ким Д.Г. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 83. DOI: 10.14529/chem230109
22. Cruz-Gonzalez D.Y., González-Olvera R., Negrón-Silva G.E. et al. // Synthesis. 2014. V. 46, No. 9. P. 1217. DOI: 10.1055/s-0033-1340863
23. Shvaika O.P., Korotkikh N.I., Aslanov A.F. // Dokl. Akad. Nauk Ukr. SSR, Ser. B. 1991. No. 4. P. 112.
24. Zheng L., Mei W., Zou X. et al. // J. Org. Chem. 2023. V. 88, No. 1. P. 272. DOI: 10.1021/acs.joc.2c02297
25. Масс-спектрометрия органических соединений / под ред. Н.С. Вульфсона, В.Г. Заикина, А.И. Микой. М.: Химия, 1986. 311 с.
26. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 493 с.
27. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.
28. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. М.: Мир, 1984. 465 с.

Ильиных Елена Сергеевна – кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: ilinykhes@susu.ru.

Самойлова Дарья Олеговна – магистр кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: inform304-20@mail.ru.

*Статья поступила в редакцию 28 марта 2026 г.
The article was submitted 28 March 2026.*