

УДК 547-305.1

СИНТЕЗ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИМАНТРЕНА С ПОТЕНЦИАЛЬНЫМИ ФОТО- И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

© 2020 г. Е. С. Келбышева^{1, *}, Ю. А. Гордей², М. Г. Езерницкая¹,
А. Ф. Смольяков^{1, 3}, Л. Н. Телегина¹

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

³Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия

*e-mail: kellena80@mail.ru

Поступила в редакцию 03.07.2019 г.

После доработки 05.08.2019 г.

Принята к публикации 15.08.2019 г.

С целью получения серосодержащих производных цимантрена (циклопентадиенилмарганецтрикарбонил ($\text{Cym} = \text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$)) изучено направление гидролиза изотиоурониевых солей алкилцимантронов в различных условиях, а также последующие химические превращения продуктов гидролиза этих солей. Установлено, что эффективным способом получения алкилцимантренилтиолов является гидролиз под действием NaOH изотиоурониевых солей в смеси EtOH–ацетон (4 : 1) в течение 2 ч, либо восстановление LiAlH_4 соответствующих дисульфидов, образующихся с хорошими выходами при гидролизе изотиоурониевых солей в течение 6 ч. Изучены электрохимические свойства $\text{CymCH}(\text{CH}_3)\text{SSCH}(\text{CH}_3)\text{Cym}$ до и после облучения в растворе светом Hg-лампы при $\lambda = 365$ нм. Методом PCA установлено строение комплексов $\text{CymCH}(\text{CH}_3)\text{SSCH}(\text{CH}_3)\text{Cym}$ (I) и $\text{CymCH}_2\text{SCH}_2\text{Cym}$ (II) (CIF file CCDC № 1921952 и 1921953 соответственно).

Ключевые слова: цимантрен, изотиоурониевые соли комплексов марганца, дисульфиды, электрохимические свойства, облучение, PCA

DOI: 10.31857/S0132344X2001003X

Изучение свойств различных металлоорганических соединений, в частности на основе циклопентадиенилмарганецтрикарбонила (цимантрена $\text{Cym} = \text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$), показало их эффективность при использовании в каталитических [1], фотохимических [2], фотохромных [3], биологических [4], хемосенсорных [5] и других системах [6]. Таким образом, разработка методов введения в молекулу цимантрена разного рода функциональных групп является актуальной задачей. Тиолы и сульфиды – активные группы, легко подвергающиеся реакциям алкилирования [7] и трансалкилирования [8], окисления и восстановления [9], участвуют в фотореакциях [10], а также важны для поддержания окислительно-восстановительного баланса в белках [11], используются при создании флуоресцентных биозондов [12, 13], улавливателей ионов тяжелых металлов [14].

В настоящей работе с целью получения S-содержащих производных цимантрена, а именно тиолов, дисульфидов и сульфидов – $\text{CymCH}(\text{CH}_3)\text{SSCH}(\text{CH}_3)\text{Cym}$ (I) и $\text{CymCH}_2\text{SCH}_2\text{Cym}$ (II) – был изучен в различных

условиях гидролиз соответствующих изотиоурониевых солей алкилцимантронов, являющийся ключевой стадией в получении тиопроизводных цимантрена. Также были проведены химические превращения продуктов гидролиза и их производных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали безводный тетрагидрофуран (ТГФ), полученный перегонкой над бензофенонкетилнатрием или натрием в атмосфере аргона. Применяемые в синтетических процедурах коммерчески доступные изоамилбромид (Aldrich) и гидразингидрат (Aldrich) использовались без дополнительной очистки. Синтез бромметилцимантрена (CymCH_2Br) (III) и бромэтилцимантрена ($\text{CymCH}(\text{CH}_3)\text{Br}$) (IV) проводили согласно [15].

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C (внутренний стандарт – растворитель (δ от Me_4Si): ацетон – 2.05, хлороформ – 7.26, ДМСО – 2.50 м.д.) регистрировали на спектрометре Bruker Avance 400 (400.13 и 100.61 МГц

соответственно). Сигналы в ЯМР ^1H и ^{13}C спектрах определяли при помощи экспериментов JMODECHO и 2D корреляционного анализа, в том числе COSY, NOESY. ИК-спектры регистрировали на Bruker IR Fourier спектрометре с разрешением 2 см^{-1} в KBr ячейках. EI масс спектры регистрировали на Kratos MS 890 и Finnigan POLARIS Q спектрометрах при 70 эВ. Ход реакций и чистоту продуктов контролировали методом аналитической ТСХ на пластинах Silufol UV-245 (Kavaliar). Для колоночной хроматографии использовали силикагель 60 (Merck, размер зерен 0.040–0.063 мм).

Синтез 2-цимантренилметил-2-тиопсевдомочевинны гидробромида (V · HBr). К раствору III (3.1 г, 10.4 ммоль) в 25 мл ацетона при перемешивании в атмосфере аргона добавляли тиомочевину (0.9 г, 11.1 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при 40°C в течение 3 сут. Растворитель удаляли в вакууме и остаток промывали EtOAc. Выход 3.7 г (96%).

Найдено, %:	C	H	N	S	Br	Mn
	32.21;	3.00;	7.89;	8.78;	21.41;	14.4.

Для $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3\text{SBrMn}$

вычислено, %:	C	H	N	S	Br	Mn
	32.19;	2.70;	7.52;	8.59;	21.41;	14.7.

ЯМР ^1H (25°C , ДМСО- d_6 , δ , м.д. (J , Гц)): 4.16 (с., 2H, CH_2), 5.00 (м., 2H, H–Cr), 5.20 (м., 2H, H–Cr), 9.05 (с., 1.5H, NH), 9.21 (с., 1.5H, NH).

Синтез 2-цимантренил-1-этил-2-тиопсевдомочевинны гидробромида (VI · HBr). К раствору IV (5.0 г, 16.2 ммоль) в 25 мл ацетона при перемешивании в атмосфере аргона добавляли тиомочевину (1.5 г, 20.0 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при 40°C в течение 3 сут. Растворитель удаляли в вакууме и остаток промывали EtOAc. Выход 5.9 г (95%).

Найдено, %:	C	H	N	S	Br	Mn
	33.97;	3.03;	7.19;	8.04;	21.54;	14.0.

Для $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{SBrMn}$

вычислено, %:	C	H	N	S	Br	Mn
	34.13;	3.12;	7.24;	8.24;	20.64;	14.2.

ЯМР ^1H (25°C , ацетон- d_6 , δ , м.д. (J , Гц)): 1.76 (д., 3H, CH_3 , $J = 6.6$), 4.89 (м., 1H, H–Cr), 5.03 (м., 1H, H–Cr), 5.12 (кв., 1H, CH, $J = 6.6$), 5.35 (м., 1H, H–Cr), 5.40 (м., 1H, H–Cr), 8.99 (с., 1.5H, NH), 10.02 (с., 1.5H, NH).

Общая методика гидролиза изотиомочевин (A). К раствору соответствующей изотиомочевинны V · HBr или VI · HBr (1 экв.), растворенной в 40 мл соответствующего растворителя (смесь EtOH–ацетон в разных соотношениях), добавляли раствор NaOH (2 экв.) в 10 мл H_2O . Реакцион-

ную смесь перемешивали при кипячении в течение 2–6 ч. Затем добавляли 100 мл H_2O и водный раствор экстрагировали EtOAc (3×100 мл). Органические слои промывали водой и насыщенным раствором NaCl и сушили над Na_2SO_4 .

Синтез цимантренилметилтиола (VII) выполняли по общей методике гидролиза изотиомочевин (A) исходя из V · HBr (3.0 г, 8.0 ммоль) и NaOH (0.6 г, 15.7 ммоль) в смеси растворителей EtOH–ацетон (4 : 1) и кипятили в течение 2 ч. Выход 1.2 г (60%).

Найдено, %:	C 43.21;	H 2.82;	S 12.82.
-------------	----------	---------	----------

Для $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3\text{SMn}$

вычислено, %:	C 43.46;	H 2.56;	S 12.61.
---------------	----------	---------	----------

ЯМР ^1H (25°C , ацетон- d_6 , δ , м.д. (J , Гц)): 3.61 (с., 2H, CH_2), 4.94 (м., 2H, H–Cr), 5.13 (м., 2H, H–Cr).

Синтез цимантренил-1-этилтиола (VIII) выполняли по общей методике гидролиза изотиомочевин (A) исходя из VI · HBr (6.0 г, 15.7 ммоль) и NaOH (1.2 г, 31.4 ммоль) в смеси растворителей EtOH–ацетон (4 : 1) и кипятили в течение 2 ч. Выход 0.8 г (20%).

Найдено, %:	C 45.50;	H 3.41;	S 12.12.
-------------	----------	---------	----------

Для $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{SMn}$

вычислено, %:	C 45.61;	H 3.58;	S 11.94.
---------------	----------	---------	----------

ЯМР ^1H (25°C , ацетон- d_6 , δ , м.д. (J , Гц)): 3.61 (с., 2H, CH_2), 4.94 (м., 2H, H–Cr), 5.13 (м., 2H, H–Cr).

Синтез ди(цимантренилметил)дисульфида (IX) выполняли по общей методике гидролиза изотиомочевин (A) исходя из V · HBr (1.0 г, 2.7 ммоль) и NaOH (0.2 г, 5.3 ммоль) в смеси растворителей EtOH–ацетон (1 : 1) и кипятили в течение 6 ч. Выход 0.5 г (36%); $T_{\text{пл}} = 78\text{--}79^\circ\text{C}$ (гексан–EtOAc).

Найдено, %:	C 43.40;	H 2.31;	S 12.93;	Mn 21.9.
-------------	----------	---------	----------	----------

Для $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S}_2\text{Mn}_2$

вычислено, %:	C 43.37;	H 2.41;	S 12.85;	Mn 22.1.
---------------	----------	---------	----------	----------

ЯМР ^1H (25°C , CDCl_3 , δ , м.д. (J , Гц)): 3.42 (с., 2H, CH_2 4.75 (м., 2H, H–Cr), 4.85 (м., 2H, H–Cr). ЯМР ^{13}C (25°C , CDCl_3 , δ , м.д. (J , Гц)): 30.17 (CH_2), 82.14 (2C–Cr), 83.28 (2C–Cr), 101.29 (Ci–Cr), 224.83 (3CO).

Синтез ди(цимантренил-1-этил)дисульфида (I) выполняли по общей методике гидролиза изотиомочевин (A) исходя из VI · HBr (2.0 г, 8.4 ммоль) и NaOH (0.4 г, 15.7 ммоль) в смеси растворителей EtOH–ацетон (1 : 1) и кипятили в течение 6 ч.

Изомер 1: выход 1.6 г (38%); $T_{пл} = 67-68^\circ\text{C}$ (гексан–EtOAc).

Найдено, %: C 45.58; H 3.21; S 11.98; Mn 20.8.
Для $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{S}_2\text{Mn}_2$
вычислено, %: C 45.64; H 3.06; S 12.18; Mn 20.9.

ЯМР ^1H (25°C ; CDCl_3 ; δ , м.д. (J , Гц)): 1.53 (д., 6H, CH_3 , $J = 7.0$), 3.46 (кв., 2H, CH , $J = 7.0$), 4.63 (м., 2H, H–Cp), 4.80 (м., 2H, H–Cp), 4.86 (м., 2H, H–Cp), 4.93 (м., 2H, H–Cp). ЯМР ^{13}C (25°C ; CDCl_3 ; δ , м.д. (J , Гц)): 20.07 (2C– CH_3), 43.06 (2CH), 79.47 (C–Cp), 83.13 (C–Cp), 83.45 (C–Cp), 83.52 (C–Cp), 105.12 (Ci–Cp), 224.58 (3C–CO).

Изомер 2: выход 1.5 г (35%); $T_{пл} = 82-83^\circ\text{C}$ (гексан–EtOAc).

Найдено, %: C 45.41; H 3.01; S 11.80; Mn 20.6.
Для $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{S}_2\text{Mn}_2$
вычислено, %: C 45.64; H 3.06; S 12.18; Mn 20.9.

ЯМР ^1H (25°C ; CDCl_3 ; δ , м.д. (J , Гц)): 1.52 (д., 6H, CH_3 , $J = 7.0$), 3.45 (кв., 2H, CH , $J = 7.0$), 4.62 (м., 2H, H–Cp), 4.81 (м., 2H, H–Cp), 4.89 (м., 2H, H–Cp), 4.92 (м., 2H, H–Cp). ЯМР ^{13}C (25°C ; CDCl_3 ; δ , м.д. (J , Гц)): 20.10 (2C– CH_3), 43.02 (2C–CH), 79.43 (C–Cp), 83.14 (C–Cp), 83.43 (2C–Cp), 105.25 (Ci–Cp), 224.59 (3C–CO).

Синтез (дицимантренилметил)сульфида (II) выполняли по общей методике гидролиза изотиомочевин (A) исходя из V (1.0 г, 2.7 ммоль) и NaOH (0.2 г, 5.3 ммоль) в смеси растворителей EtOH–ацетон (1 : 1) и кипятили в течение 6 ч. Выход 0.25 г (20%); $T_{пл} = 81-82^\circ\text{C}$ (гексан–EtOAc).

Найдено, %: C 46.36; H 2.51; S 6.84; Mn 23.4.
Для $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{SMn}_2$
вычислено, %: C 46.37; H 2.59; S 6.88; Mn 23.6.

ЯМР ^1H (25°C ; CDCl_3 ; δ , м.д. (J , Гц)): 3.38 (с., 2H, CH_2), 4.69 (м., 2H, H–Cp), 4.77 (м., 2H, H–Cp). ЯМР ^{13}C (25°C ; CDCl_3 ; δ , м.д. (J , Гц)): 36.65 (C– CH_2), 82.39 (2C–Cp), 83.81 (2C–Cp), 99.79 (Ci–Cp), 224.52 (3C–CO).

Синтез цимантренилметилизоамилсульфида (X). К суспензии K_2CO_3 (5.5 г, 40 ммоль) в 20 мл ДМФА при перемешивании в атмосфере аргона добавляли VII (2.0 г, 8.0 ммоль) в 10 мл ДМФА и выдерживали 30 мин. Затем к реакционной смеси добавляли по каплям изоамилбромид (1.5 мл, 12 ммоль) и грели при 60°C в течение 6 ч. Полученную реакционную смесь выливали в ледяную воду (100 мл) и продукт экстрагировали EtOAc (3 \times 75 мл), органический слой сушили над MgSO_4 . Раствори-

тель удаляли в вакууме и X выделяли с помощью колоночной хроматографии (элюент: гексан–EtOAc (4 : 1)). Выход 1.5 г (60%).

Найдено, %: C 52.38; H 5.52; S 9.86; Mn 17.0.
Для $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{SMn}$
вычислено, %: C 52.50; H 5.35; S 10.01; Mn 17.2.

ЯМР ^1H (25°C ; ацетон- d_6 , δ , м.д. (J , Гц)): 0.80 (д., 6H, CH_3 , $J = 6.5$), 1.48 (кв., 2H, CH_2 , $J = 7.8$), 1.68 (м., 1H, CH), 2.61 (т., 2H, CH_2 , $J = 7.6$), 3.41 (с., 2H, CH_2 –S), 4.88 (м., 2H, H–Cp), 5.01 (м., 2H, H–Cp). ЯМР ^{13}C (25°C ; CDCl_3 ; δ , м.д. (J , Гц)): 22.29 (2C– CH_3), 27.47 (C–CH), 28.50 (C– CH_2), 30.29 (C– CH_2 S), 38.19 (C– CH_2 S), 82.06 (2C–Cp), 83.01 (2C–Cp), 102.67 (Ci–Cp), 224.25 (3C–CO).

Синтез цимантренилэтилизоамилсульфида (XI) выполняли аналогично X исходя из VIII (2.0 г, 8.0 ммоль), K_2CO_3 (5.5 г, 40 ммоль) и изоамилбромида (1.5 мл, 12 ммоль). Выход 1.2 г (44%).

Найдено, %: C 53.78; H 5.48; S 9.09; Mn 16.5.
Для $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{SMn}$
вычислено, %: C 53.89; H 5.73; S 9.59; Mn 16.4.

ЯМР ^1H (25°C ; CDCl_3 ; δ , м.д. (J , Гц)): 0.92 (д., 6H, CH_3 , $J = 6.5$), 1.45 (м., 2H, CH_2 , $J = 7.8$), 1.52 (д., 3H, CH_3), 1.68 (м., 1H, CH), 2.55 (м., 2H, CH_2), 3.41 (м., 1H, CH–S), 4.59 (м., 1H, H–Cp), 4.75 (м., 1H, H–Cp), 4.79 (м., 1H, H–Cp), 4.90 (м., 1H, H–Cp). ЯМР ^{13}C (25°C ; CDCl_3 ; δ , м.д. (J , Гц)): 21.65 (C– CH_3), 22.28 (2C– CH_3), 27.57 (C–CH), 29.17 (C– CH_2), 36.81 (C–CH), 38.34 (C– CH_2 S), 79.27 (C–Cp), 82.78 (C–Cp), 82.83 (C–Cp), 82.99 (C–Cp), 107.91 (Ci–Cp), 225.14 (3C–CO).

Общая методика восстановления сульфидов и дисульфидов LiAlH_4 (B). К суспензии LiAlH_4 (1.0 экв.) в 100 мл ТГФ в атмосфере аргона добавляли по каплям соответствующий сульфид или дисульфид (1.0 экв.) в 40 мл ТГФ при температуре реакционной смеси 30°C . Перемешивали в течение 3 ч при комнатной температуре. В реакционную смесь добавляли 300 мл эфира, охлажденного до 0°C , нейтрализовали насыщенным раствором NH_4Cl (25 мл), подкисляли 15%-ным раствором HCl до pH 5.5. Осадок отделяли декантацией, растворяли в 15%-ной HCl и раствор экстрагировали EtOAc (3 \times 200 мл). Органические слои объединяли и промывали H_2O (2 \times 200 мл). Сушили над Na_2SO_4 , упаривали. Остаток очищали методом колоночной хроматографии (элюент: гексан–EtOAc (2 : 1)).

Общая методика получения несимметричных сульфидов из изотиоурониевых солей в присутствии КОИ и гидразингидрата (C). К 1 экв. изотиоурониевой

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения для соединений I и II

Параметр	Значение	
	I	II
M	526.33	466.22
T , К	120	120
Сингония	Ромбическая	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_12_12_1$	$P2_1/c$
Z	4	4
a , Å	6.9630(4)	7.1315(6)
b , Å	13.6145(7)	10.7852(8)
c , Å	22.8148(12)	23.2587(18)
β , град	90	96.5250(10)
V , Å ³	2162.8(2)	1777.3(2)
ρ (выч.), г см ⁻³	1.616	1.742
μ , см ⁻¹	13.94	15.71
$F(000)$	1064	936
$2\theta_{\max}$, град	50	50
Число измеренных отражений	26421	22972
Число независимых отражений	5758	5515
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	5363	4903
Количество уточняемых параметров	274	244
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0361, 0.0826	0.0324, 0.0799
R_1, wR_2 (по всем отражениям)	0.0397, 0.0849	0.0378, 0.0837
GOOF	0.999	1.032
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å ⁻³	1.428/−0.732	0.628/−0.658

соли прибавляли 1 экв. соответствующего бромида и при перемешивании медленно добавляли раствор КОН (2 экв.) в 6 мл гидразингидрата. Смесь перемешивали 11 ч при 20–25°C, экстрагировали дихлорметаном. Экстракт сушили над MgSO₄. Продукт очищали с помощью колоночной хроматографии (элюент: гексан–EtOAc (3 : 1)). Спектральные характеристики и данные элементного анализа полностью идентичны описанным выше несимметричным сульфидам.

Общая методика получения симметричных сульфидов из цимантренилалкилбромидов в присутствии этаноламина и серы (D). К смеси 1 экв. моноэтаноламина и 10 экв. гидразингидрата прибавляли 3 экв. порошкообразной серы. Смесь перемешивали 2 ч при 80–85°C, охлаждали до комнатной температуры и добавляли порциями при перемешивании 3 экв. соответствующего цимантренилалкилбромида. Перемешивали реакционную смесь в течение 6 ч при комнатной температуре. Продукты экстрагировали CH₂Cl₂, сушили над

MgSO₄ и очищали с помощью колоночной хроматографии (элюент: гексан–EtOAc (3 : 1)) с последующей раскристаллизацией.

РСА. Экспериментальные наборы данных получены на дифрактометре SMART APEX II [16] (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, ω -сканирование). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены в полноматричном анизотропном приближении по F^2 для неводородных атомов. Позиции атомов водорода рассчитаны исходя из геометрических соображений и уточнены изотропно наложением ограничений на длины связей C–H и величины их эквивалентных тепловых параметров ($U_{\text{экв}}(\text{H})$). Для метильных групп расстояния C–H зафиксированы на 0.96 Å, величины $U_{\text{экв}}(\text{H})$ равны 1.5 $U_{\text{экв}}(\text{C})$, где $U_{\text{экв}}(\text{C})$ – атом углерода метильной группы. В случае остальных атомов водорода эти величины составляют 0.92 Å и 1.2 $U_{\text{экв}}(\text{C})$. Все расчеты проведены с использованием комплекса программ

Таблица 2. Соотношение продуктов IX к II в реакции щелочного гидролиза изотиуроновой соли V

Время реакции, ч	Соотношение EtOH : ацетон		
	4 : 1	1 : 1	1 : 4
2	5 : 1	2 : 1	3 : 1
4	6 : 1	2 : 1	4 : 1
6	6 : 1	2 : 1	4 : 1

SHELTL PLUS 5.1 и SHELX-2014 [17, 18]. Основные кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного эксперимента для соединений I и II приведены в табл. 1.

Координаты атомов и другие параметры структуры I и II депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1921952 и 1921953 соответственно); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез цимантренилалкилтиолов осуществляли стандартным методом, используемым для получения бензилтиолов [19], гидролиза соответствующих изотиоурониевых солей алкилцимантренов. Изотиоурониевые соли $\text{CymCH}_2\text{SC}(\text{NH})\text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$ (V · HBr) и $\text{CymCH}(\text{CH}_3)\text{SC}(\text{NH})\text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$ (VI · HBr) получали с количественным выходом из III и IV и тиомочевины (схема 1a). Проведение их последующего гидролиза в присутствии NaOH при кипячении осуществлялось, в отличие от описанной в [19] методики, в органических растворителях в связи с абсолютной нерастворимостью цимантренильных солей в воде. Гидролиз соединений V · HBr и VI · HBr в смеси EtOH–ацетон (4 : 1) в течение 2 ч приводит к получению цимантренилалкилтиолов CymCH_2SH (VII) и $\text{CymCH}(\text{CH}_3)\text{SH}$ (VIII) с выходами 60 и 20% соответственно (схема 1a). Однако кроме тиолов VII и VIII наблюдалось образование побочных продуктов.

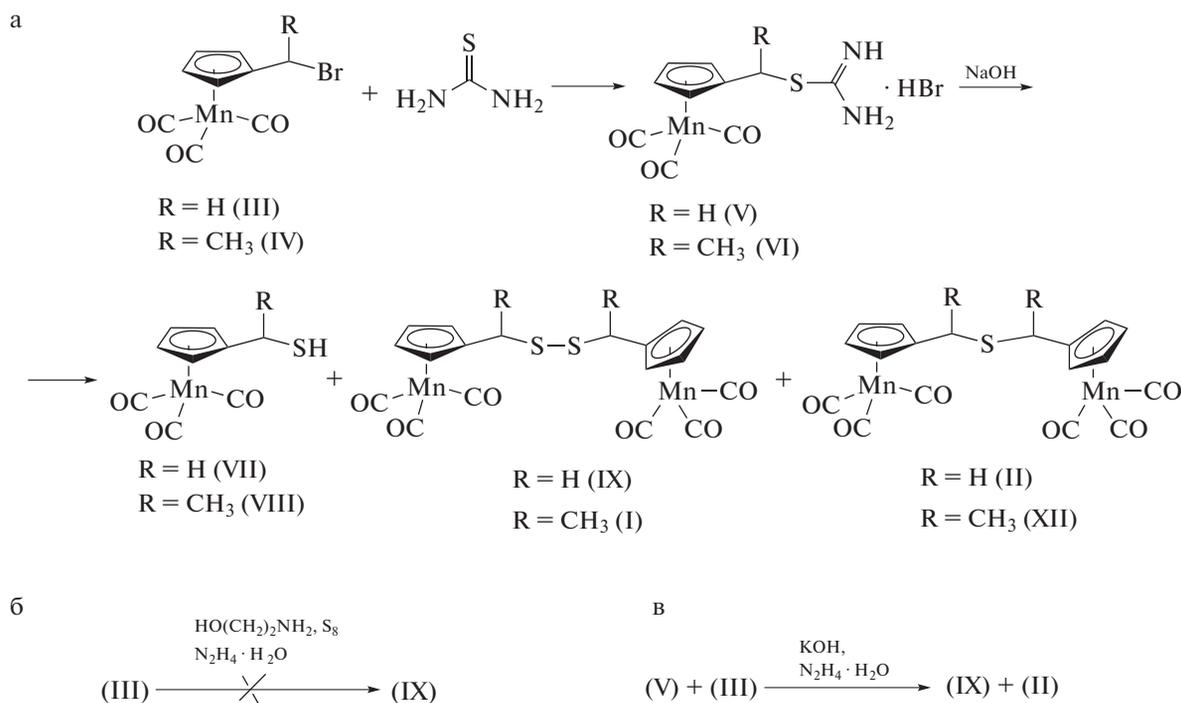


Схема 1.

Изменение условий гидролиза (время реакции и соотношение растворителей) позволяло смещать направление реакции к тем или иным продуктам (табл. 2). Например, при проведении гидролиза V · HBr в смеси растворителей EtOH–ацетон (1 : 1) в течение 2 ч происходит преимущественное образование тиола VII (выход 54%), а выход побочных продуктов $\text{CymCH}_2\text{SSCH}_2\text{Cym}$ (IX) и II оказывается малым (12% для соединения IX и 7% для II), а их соотношении составляет 2 : 1 (табл. 2). Увеличение

времени протекания реакции до 6 часов приводит к образованию исключительно продуктов IX и II (выход 36% для соединения IX и 20% для II) (табл. 2). В случае гидролиза рацемической изотиоурониевой соли VI · HBr наблюдается образование только тиола VIII и одного побочного продукта реакции I, который нам удалось разделить на две фракции переосаждением из 96%-ного EtOH, представляющие собой мезо-форму и смесь энантиомеров. Изменение времени протекания реак-

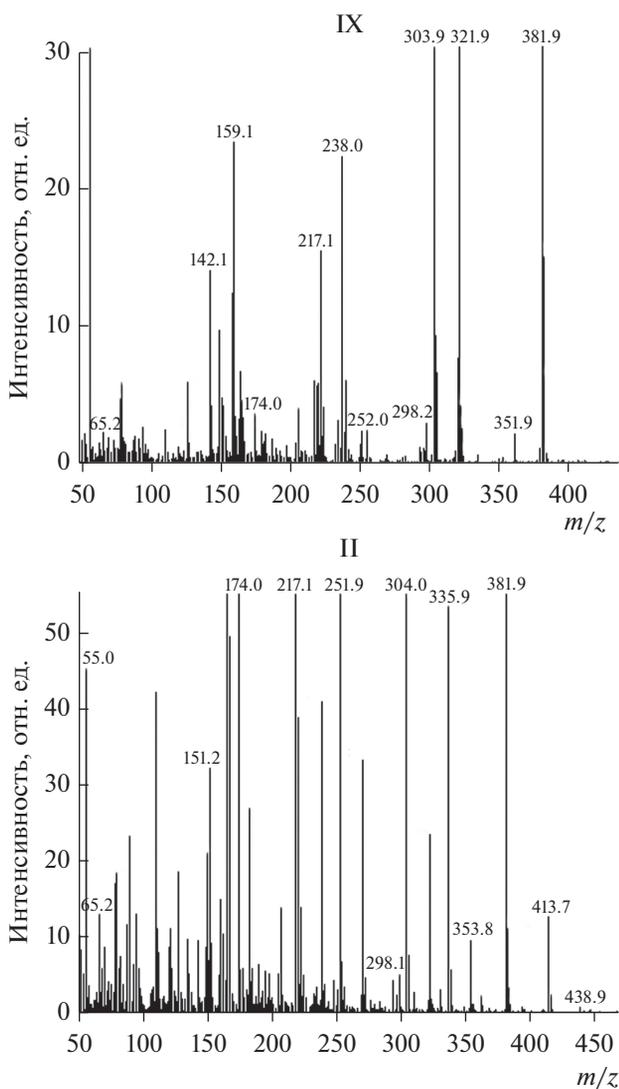
Таблица 3. Данные ЯМР ^1H и ^{13}C для бензилсульфида, бензилдисульфида, IX и II

Соединение	NMR ^1H , м.д. CH_2	NMR ^{13}C , м.д. CH_2
$\text{PhCH}_2\text{SCH}_2\text{Ph}$ [20]	3.58	35.50
$\text{CymCH}_2\text{SCH}_2\text{Cym}$ (IX)	3.38	30.17
$\text{PhCH}_2\text{SSCH}_2\text{Ph}$ [21]	3.61	43.38
$\text{CymCH}_2\text{SSCH}_2\text{Cym}$ (II)	3.42	36.65

ции и соотношения растворителей не приводят к появлению второго продукта XII, но изменяет соотношение соединений VIII : I с 1 : 1 при кипячении в течение 2 ч на 0 : 1 при проведении реакции в течение 6 ч. Таким образом, увеличение времени гидролиза до 6 ч в обоих случаях приводят к получению только побочных продуктов.

Строение всех полученных соединений было доказано методами ЯМР ^1H и ^{13}C , масс-, ИК-спектроскопией, элементарным анализом, а также в случае соединений I и II методом РСА. Анализ спектров ЯМР ^1H соединений IX и II показал, что сигналы от протонов SCH_2 -группы и Cp -кольца практически совпадают (табл. 3). При этом существенная разница в положении сигналов от углерода SCH_2 -группы наблюдается в спектрах ЯМР ^{13}C для IX и II и сигналы находятся при 30.17 и 36.65 м.д. соответственно. Из литературных данных [20, 21] известно, что наличие в молекуле двух атомов серы сдвигает сигналы от углерода CH_2 -группы в слабое поле по сравнению с моносульфидом. В нашем случае наблюдается аналогичная картина (табл. 3). Спектры ^1H и ^{13}C для двух энантиомерных форм I практически идентичны с максимальной разницей в химических сдвигах 0.02 м.д. для всех протонов в спектрах ЯМР ^1H и 0.13 м.д. для химического сдвига для C_i - Cp углерода.

Анализ масс-спектров моно- и дисульфидов показал близкую картину. Сульфиды обычно характеризуются интенсивным пиком молекулярного иона. Однако в случае производных циклопентадиенилмарганецдикарбонила редко удается зафиксировать молекулярный ион при ионизации методом электронного удара, что связано с моментальной потерей групп CO (одной или нескольких) [22, 23]. Для соединения II были зафиксированы интенсивный пик с m/z 382 [$\text{M}-3\text{CO}$] и пики низкой интенсивности m/z 438 [$\text{M}-\text{CO}$], 354 [$\text{M}-4\text{CO}$] и 298 [$\text{M}-6\text{CO}$] (рис. 1). Наблюдаются интенсивные молекулярные пики m/z 217 [$\text{M}-\text{SCH}_2\text{Cym}$] и 251 [$\text{M}-\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_4 + 2$]. Известно, что дисульфиды в случае ионизации электронным ударом выбрасывают один или два атома серы [24]. В масс-спектре IX имеется интенсивный пик иона m/z 382. Таким образом, в масс-спектре IX мы наблюдаем пики ионов аналогичные и для II (рис. 1). Пик с m/z 322 соответствует сдвиганию двух цимантренилметильных фрагментов с потерей четырех CO . Описанная фрагментация, а также наличие большого количества других интенсивных пиков характерна для поливариативных процессов, протекающих при фрагментации орга-

**Рис. 1.** Масс-спектры соединений IX и II.

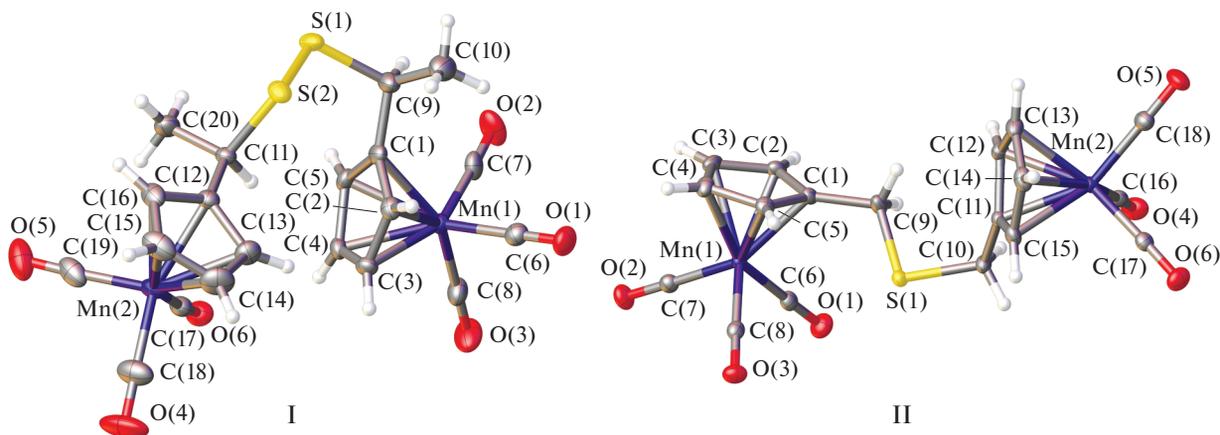


Рис. 2. Структуры соединений I и II и их основные длины связей и валентные углы. Для I: Mn(1)–C(1) 2.151, Mn(1)–C(6) 1.796, Mn(2)–C(12) 2.135, Mn(2)–C(17) 1.787, S(1)–S(2) 2.040, S(1)–C(9) 1.849, S(2)–C(11) 1.851, C(1)–C(9) 1.496, C(11)–C(12) 1.502 Å и C(1)Mn(1)C(6) 111.8°, C(12)Mn(2)C(17) 93.6°, Mn(1)C(1)C(9) 128.62°, Mn(2)C(12)C(11) 125.53°, S(2)S(1)C(9) 105.21°, S(1)S(2)C(11) 103.00°; для II: Mn(1)–C(1) 2.153, Mn(1)–C(6) 1.798, Mn(2)–C(11) 2.153, Mn(2)–C(16) 1.797, S(1)–C(9) 1.816, S(2)–C(10) 1.824, C(1)–C(9) 1.496, C(10)–C(11) 1.498 Å и C(1)Mn(1)C(6) 95.54°, C(11)Mn(2)C(16) 91.96°, Mn(1)C(1)C(9) 129.11°, Mn(2)C(11)C(10) 125.81°, C(9)S(1)C(10) 98.54°.

нических соединений серы (сульфидов и дисульфидов) под электронным ударом [24]. Масс-спектры двух мезо-форм I совпадают по фрагментации. В данном случае первоначально происходит разрыв связи S–S, что приводит к образованию ионов: $[\text{SC}_2\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3 + 2]$, $[\text{SC}_2\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_4\text{Mn}]$ и $[\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_4\text{Mn}]$ с m/z 265, 180, 162.

Структура комплексов I и II подтверждена методом РСА (рис. 2). В обоих комплексах основные длины связей и валентные углы лежат в узком интервале и близки к комплексам цимантренильного типа [25]. Проведенное структурное исследование установило, что соединение I представляет собой рацемический двойник. В кристалле I комплекс находится в общем положении. Отметим, что длины связей C–C в циклопентадиенильном кольце альтернированы. Наибольшая длина связи C–C 1.423(1), к которой карбонильная группа C=O находится в *цис*-положении (рис. 2). Данный факт характерен для циклопентадиенильных соединений марганца, что ранее было описано в работе Хофмана [26]. В кристалле I молекулы образуют зигзагообразные цепочки вдоль кристаллографической оси 2_1 . В отличие от молекулы I, имеющей хиральные центры, соединение II хиральных центров не имеет и кристаллизуется в centrosymmetric пр. гр. Молекула II так же как и I образует зигзагообразные цепочки вдоль кристаллографической оси *c*. Длины связей C–C в циклопентадиенильном кольце также как и в предыдущем случае альтернированы, что согласуется с результатами работы Хофмана.

Были проведены попытки селективного выделения моносульфида II и дисульфида IX с использованием разработанных ранее эффективных методик для органических аналогов [27]. Метод для

получения дисульфидов заключался в восстановлении элементной серы до дисульфид-анионов с использованием системы гидразингидрат–моноэтанолламин [28]. Однако в нашем случае дисульфид выделен не был (схема 1б), в связи с заменой бромид-иона на OH-группу в данных условиях и выделением с 74%-ным выходом гидроксиметилцимантрена. Селективный метод получения симметричных и несимметричных моносульфидов [27] в нашем случае также оказался неэффективен. Взаимодействие изотиоуроновой соли V · НВг с III приводит к образованию смеси дисульфида IX и моносульфида II в соотношении 1 : 1 (выходы 18 и 19% соответственно) (схема 1в). Соединения IX и II раскристаллизовывали из смеси гексан–EtOAc (5 : 1).

Мы предполагаем, что образование сульфидов и дисульфидов во всех реакциях связано с тем, что первоначально в ходе гидролиза образуется тиол, который окислительно сдвигается за счет взаимодействия атомов серы с атомом марганца. Это предположение подтверждается тем, что различные комплексы цимантрена могут выступать в качестве катализаторов в реакции фотопревращения тиолов в дисульфиды [1, 29]. Факт участия марганца в реакции сдвигания также косвенно подтверждается тем, что в наших условиях гидролиз бензилизотиоурониевой соли не приводит к образованию какого-либо количества продуктов сдвигания, а образуется исключительно бензилтиол с выходом более 94% независимо от времени гидролиза. А гидролиз бензилизотиоурониевой соли [30] NaOH в смеси растворителей EtOH–ацетон (1 : 1) в течение 6 ч в присутствии 1 мол. экв. цимантрена приводит к появлению в реакцион-

ной смеси симметричного дибензилдисульфида с выходом 24%.

Дисульфиды IX и I, в отличие от II, легко восстанавливаются литийалюминийгидридом до соответствующих тиолов VII и VIII с практически количественным выходом. Тогда как восстановление литийалюминийгидридом соединения II приводит к развалу и выделению метилцимантрен-

на [31] с выходом 62%, что подтверждает предполагаемую структуру соединений.

Алкилирование тиолов VII и VIII проводили по стандартной методике в ДМФА в присутствии калия двууглекислого (схема 2). Выходы изоамилцимантренилметилсульфида $C_{10}H_{19}SC_3H_7$ (X) и изоамилцимантренилэтилсульфида $C_{11}H_{21}SC_3H_7$ (XI) 60 и 44% соответственно.

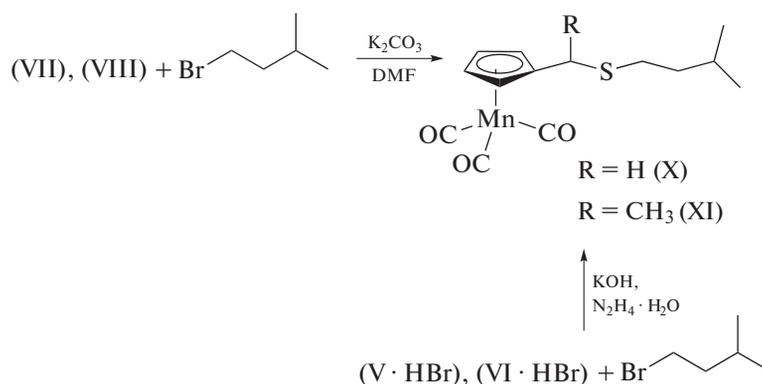


Схема 2.

Более эффективным оказался способ получения несимметричного сульфида X из изотиуруниевой соли V. Превращение V в X осуществляли в системе гидразингидрат–щелочь в соответствии с методикой, изложенной в статье [27]. Выход сульфида X по данной методике составил 65%, тогда как общий выход X по двустадийной методике, описанной выше, был в 2 раза ниже (36%) (схема 2).

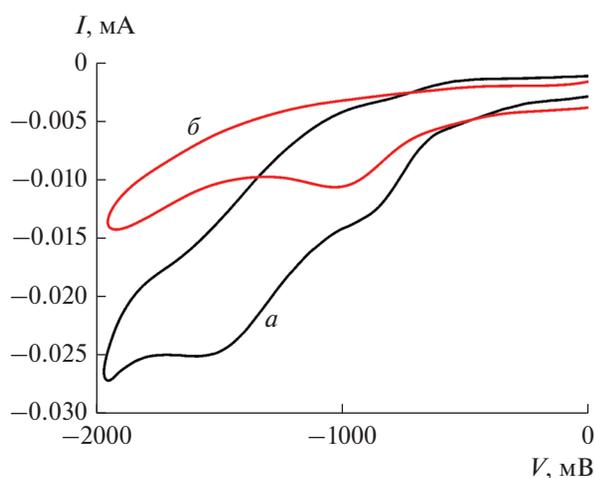


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма в 0.1 М растворе тетрафторбората тетраэтиламмония: в присутствии 5.2×10^{-3} М соединения I (a), после облучения соединения I в течение 6 мин (б). Скорость сканирования 100 мВ/с.

Данные, полученные на основе циклической вольтамперометрии, показывают, что восстановление соединения I проходит в две стадии с последовательным участием двух электронов (рис. 3). Значение потенциала у катодного пика на кривой (-1.49 В) оказывается близко к значению потенциала катодного пика дифенилдисульфида [32]. После облучения светом Hg лампы при $\lambda = 365$ нм в течение 6 мин этот пик полностью исчезает и остается только пик при -0.9 В (рис. 3), вид циклической вольтамперограммы остается без изменений в течение 3 ч после облучения. Изменения вольтамперограммы при фотолизе соединения I связаны с тем, что происходит отрыв лиганда CO от атома марганца. Это приводит к образованию стабильного дикарбонильного комплекса, который восстанавливается в одну стадию с переносом одного электрона.

Таким образом, были разработаны методы получения ряда серосодержащих производных цимантрена с различными функциональными группами, такими как меркапто, сульфидная и дисульфидная, изучено направление реакций гидролиза соответствующих изотиуруниевых солей. Было показано, что полученные соединения могут быть легко модифицированы с целью создания фотохромных систем на их основе. Изучены электрохимические свойства соединения I до и после облучения.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Структурные исследования полученных соединений проводили при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа в части синтеза целевых продуктов и изучения их свойств выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-30036).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fraser R., van Rooyen P.H., de Lange J. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2017. V. 840. P. 11.
2. *Maldonado T., Ferraudi G., Lappin A.G. et al.* // *ChemPhotoChem.* 2018. V. 2. P. 1.
3. *Kelbysheva E.S., Telegina L.N., Rodionov A.N. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 23. P. 3767.
4. *Ravera M., Moreno-Viguri E., Paucar R. et al.* // *Eur. J. Med. Chem.* 2018. V. 155. P. 459.
5. *Dewangan S., Barik T., Mishra S. et al.* // *Appl. Organomet. Chem.* 2018. P. 1.
6. *Assim K., Jeschke J., Jakob A. et al.* // *Thin Solid Films.* 2016. V. 619. P. 265.
7. *Khurana J.M., Sahoo P.K.* // *Synth. Commun.* 1992. V. 22. № 12. P. 1691.
8. *Nawrot D., Kolenic M., Kunes J. et al.* // *Tetrahedron.* 2018. V. 74. P. 594.
9. *Zeida A., Babbush R., González Lebrero M.C. et al.* // *Chem. Res. Toxicol.* 2012. V. 25. № 3. P. 741.
10. *Banuls M.-J., Gonzalez-Martínez M. A., Sabek J. et al.* // *Anal. Chim. Acta.* 2019. V. 1060. P. 103.
11. *Rudyk O., Eaton Ph.* // *Redox Biology.* 2014. V. 2. P. 803.
12. *Jianjun Du, Weijun Ma, Quanyong Gu et al.* // *Sensors Actuators. B.* 2019. V. 287. P. 118.
13. *Deyan Gong, Jiayi Ru, Ting Cao et al.* // *Sensors Actuators. B.* 2018. V. 258. P. 72.
14. *Sharma P., Mourya M., Choudhary D. et al.* // *Sensors Actuators. B.* 2018. V. 268. P. 310.
15. *Келбышева Е.С., Телегина Л.Н., Ершова Е.А. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2017. № 2. С. 327.
16. APEX II. Software package. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2005.
17. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. A.* 2008. V. 64. P. 112.
18. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.
19. *Zhdanko A.G., Gulevich A.V., Nenajdenko V.G.* // *Tetrahedron.* 2009. V. 65. P. 4692.
20. *Enthaler S.* // *ChemCatChem.* 2011. V. 3. P. 666.
21. *Benevides P.J.C., Young M.C.M., Giesbrecht A.M. et al.* // *Phytochemistry.* 2001. V. 57. P. 743.
22. *Nekrasov Yu.S., Sukharev Yu.N., Tepfer E.E. et al.* // *Eur. J. Mass Spectr.* 2002. V. 8. № 3. P. 247.
23. *Sizoi V.F., Nekrasov Yu.S., Sukharev Yu.N. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 1980. V. 202. P. 83.
24. *Лебедев А.Т.* Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ лаборатория знаний, 2003. 493 с.
25. *Smol'yakov A.F., Dolgushin F.M., Ginzburg A.G. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2012. V. 1014. P. 81.
26. *Albright T.A., Hofmann P., Hoffmann R.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. V. 99. P. 7546.
27. *Леванова Е.П., Вахрина В.С., Грабельных В.А. и др.* // *Журн. орган. химии.* 2015. Т. 51. № 2. С. 175.
28. *Дерягина Э.Н., Руссавская Н.В., Паперная Л.К. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2005. № 11. С. 2395.
29. *Tan K.Y.D., Kee J.W., Fan W.Y.* // *Organometallics.* 2010. V. 29. P. 4459.
30. *Hickey S.M., White J.M., Pfeffer F.M. et al.* // *Synlett.* 2015. V. 26. № 12. P. 1759.
31. *Linehan J.C., Wallen S.L., Yonker C.R. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. P. 10170.
32. *Borsari M., Cannio M., Gavioli G.* // *Electroanalysis.* 2003. V. 15. P. 1192.