

УДК 541.49; 542.97

ПАЛЛАДИЕВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПИРИМИДИН-2-ТИОНОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

© 2024 г. А. С. Кузовлев^{1,2,*}, Н. А. Гордеева³, Ж. Ю. Пастухова³,
В. В. Чернышев^{1,4}, Г. А. Бузанов⁵, С. Ф. Дунаев¹, Л. Г. Брук³

¹Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

²Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

³МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

⁴Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

⁵Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия

*e-mail: a.s.kuzovlev@gmail.com

Поступила в редакцию 01.03.2023 г.

После доработки 24.04.2023 г.

Принята к публикации 11.05.23 г.

Синтезированы комплексы $[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]$ (I) и $[\text{PdL}_2\text{Br}_2]$ (II) (L = 5-ацетил-6-метил-4-(3-нитрофенил)-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тион) и охарактеризованы спектральными методами анализа (^1H , ^{13}C ЯМР-, ИК-спектроскопией). Установлена кристаллическая структура комплекса I (CCDC № 2233053), в котором атом палладия координирован двумя галогенид-ионами и двумя атомами серы двух лигандов L в искаженной квадратной плоской геометрии. Оценена каталитическая активность полученных комплексов палладия(II) в модельной реакции эпоксирирования аллилового спирта в сравнении с каталитической активностью соответствующих галогенидов палладия и титаносодержащего цеолита TS-1.

Ключевые слова: соединения Биджинелли, пиримидин-2-тион, палладий, катализ, эпоксирирование

DOI: 10.31857/S0132344X24010063 **EDN:** OSLSP0

Соединения Биджинелли и их аналоги, к которым относятся пиримидин-2-тионы, а также комплексы на их основе, привлекают внимание исследователей ввиду разнообразия проявляемых свойств, прежде всего биологических [1–7]. Самым распространенным способом получения данных соединений является синтез по реакции Биджинелли, которая позволяет добиться относительно высоких выходов целевых продуктов [8]. Известно, что соединения, содержащие тиокарбамидный фрагмент в своем составе, способны выступать в качестве блокаторов кальциевых каналов [9–11], ингибиторов NO-синтазы [12, 13], простагландин-Е-синтазы [14], антагонистов аденозиновых A_{2B} -рецепторов [15] и принимать участие во многих других биологических процессах. Новой тенденцией в изучении фармакокинетики накопления, метаболизма и выведения из организма лекарственных средств является разработка металлокомплексных соединений на основе переходных металлов (Pd, Pt, Rh). Известные комплексные соединения Pt (цисплатин, карбоплатин и оксалиплатин) используются для лечения рецидивирующей глиомы (наиболее

часто встречающейся формы опухоли головного мозга) [16, 17]. Однако их применение имеет ряд ограничений, включая нефротоксичность, необратимую нейротоксичность и внутреннюю/приобретенную резистентность [18]. В попытке создать новые соединения на основе металлов, которые преодолевают ограничения, связанные с использованием препаратов на основе платины в современных клинических методах лечения, были получены комплексы, содержащие различные переходные металлы в сочетании с различными классами лигандов, и оценена их ингибирующая активность в отношении раковых клеток [19–21]. В этом контексте производные палладия(II) являются потенциальной альтернативой для создания новых противоопухолевых препаратов ввиду их структурного и термодинамического сходства с комплексами платины(II), но меньшей токсичности.

Незамещенные и замещенные тиомочевины, а также их производные в координационных соединениях с ионами переходных металлов могут выступать как в качестве жесткого, так и в ка-

честве мягкого донора, реализуя множество способов координации [22], что обеспечивает значительную вариативность в дизайне комплексных соединений с их участием. В случае координации с палладием целесообразно использовать лиганды, содержащие мягкий атом серы, к которому палладий(II) проявляет высокое сродство [23].

Помимо создания цитотоксических препаратов, интерес к комплексным соединениям палладия связан также с их широким использованием в гетерогенном катализе, в частности в реакциях арилирования олефинов [24], процессах кросс-сочетания [25], карбонилирования [26], окисления ароматических соединений [27] и многих других. Варьирование лигандов в структуре палладиевых комплексов ключевым образом влияет на их каталитические свойства [28]. Катализ комплексами соединений Биджинелли практически не изучен [29, 30], поэтому исследование в данной области могут привести к открытию новых катализаторов для различных процессов органического синтеза.

Настоящая работа посвящена синтезу новых палладиевых комплексов на основе 5-ацетил-6-метил-4-(3-нитрофенил)-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тиона — $[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]$ (I) и $[\text{PdL}_2\text{Br}_2]$ (II) — и выявлению их каталитической активности в модельной реакции эпоксицирования аллилового спирта. Исходя из проведенного нами анализа научной литературы, отметим, что это первая работа, в которой исследованы каталитические свойства палладиевых комплексов соединений Биджинелли.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали мета-нитробензальдегид (Merck, 99%), тиомочевину (Acros organics, 99%), ацетилацетон (Merck, 99%), хлорид цинка(II) (Merck, 98%), хлорид палладия(II) (Merck, 99%), бромид палладия(II) (Merck, 99%). Коммерческие растворители квалификации “х.ч.”: диметилформамид, 2-пропанол, диэтиловый эфир, этилацетат, ацетонитрил — были использованы без дополнительной очистки.

Спектры всех исследуемых соединений регистрировали с помощью ИК-спектрофотометра с Фурье-преобразованием “ИНФРАЛЮМ ФТ-08” в просвечивающем режиме в интервале частот 4000–400 см^{-1} . Образцы для получения спектров представляли собой спрессованные та-

блетки смеси бромидка калия и целевого вещества в соотношении 400 : 1 по массе.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C снимали в лаборатории новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина при 298 К на спектрометре Bruker Avance III 600 (600.13 или 150.90 МГц для ^1H and ^{13}C соответственно, в DMSO-d_6 (99%, Deutero GmbH).

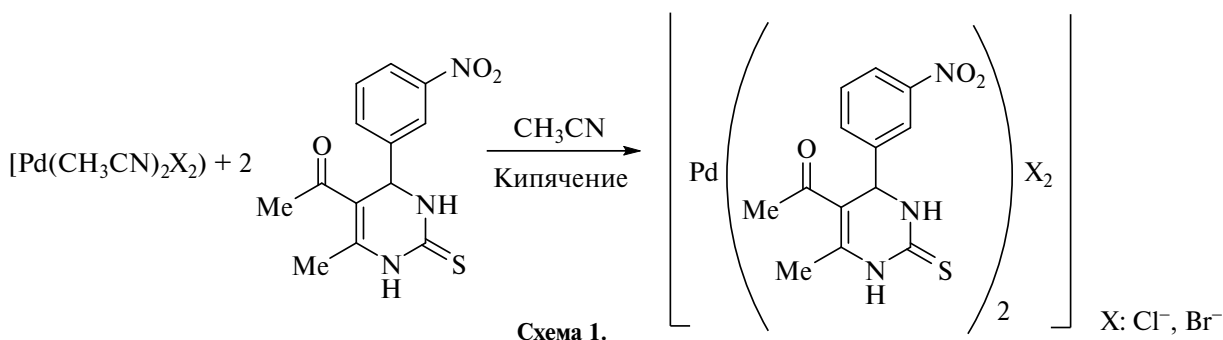
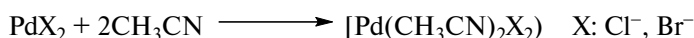
Кристаллическую структуру комплекса $[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]$ (I) определяли методом порошкового рентгеноструктурного анализа, пРСА [31–33]. Дифрактограмму измеряли при комнатной температуре с помощью порошкового лабораторного дифрактометра Guinier-Huber G670 с изогнутым германиевым монохроматором ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$). Дифрактограмма проиндексирована в моноклинной сингонии, пространственная группа симметрии $P2_1/c$ была выбрана с учетом систематических погасаний при уточнении методом Паули [34]. Структура решена методом симулированного отжига и уточнена с помощью программы MR1A [35] по известной процедуре, описанной нами ранее [36–39]. Рисунок молекулярной структуры I подготовлен с помощью программы PLATON [40].

Кристаллографические данные структуры I депонированы в Кембриджском банке структурных данных: (CCDC № 2233053; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Элементный анализ выполняли на C, H, N, S-анализаторе EA 1112 (Thermo Finnigan Italia S.p.A.) на базе ЦКП ИТХТ им. М. В. Ломоносова РТУ МИРЭА.

Каталитические свойства комплексов $[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]$ (I) и $[\text{PdL}_2\text{Br}_2]$ (II), а также PdCl_2 и PdBr_2 изучали в гетерогенном процессе эпоксицирования аллилового спирта в среде метанола пероксидом водорода при 30°C в течение 90 мин в термостатируемом стеклянном реакторе с рубашкой и обратным холодильником при активном перемешивании согласно методике, описанной в [41].

Состав реакционной смеси анализировали методом газовой хроматографии (хроматограф “Цвет”) с использованием внутреннего стандарта — этилбензоата (стеклянная набивная колонка 3 м × 3 мм, хроматографическая фаза 3% OV17 на chromaton-N-super; газ-носитель — гелий; детек-



тор — катарометр. Содержание H_2O_2 определяли иодометрическим титрованием.

Синтез 5-ацетил-6-метил-4-(3-нитрофенил)-1,2,3,4-тетрагидропиридин-2-тиона (L). В круглодонной колбе на 50 мл к 5 мл ДМФА добавляли навески тиомочевины 2.360 г (0.030 ммоль), м-нитробензальдегида 4.470 г (0.030 ммоль) и 3.100 мл (0.030 ммоль) ацетилацетона с использованием каталитического количества ZnCl_2 (10 мг). Реакцию проводили при перемешивании и кипячении с обратным холодильником в течение 12 ч. К образовавшемуся раствору насыщенного кирпичного цвета с осадком желтого цвета приливали 5 мл изопропилового спирта (ИПС), после чего реакцию при перемешивании кипятили с обратным холодильником в течение 12 ч. Образовавшуюся суспензию насыщенного оранжевого цвета перемещали в мерный стакан со льдом и добавляли 100 мл этилацетата. Перемешивали в течение 30 мин полученную трехкомпонентную эмульсию, представляющую собой оранжевый водный слой с жидкой прослойкой целевого вещества и темно-коричневым слоем этилацетата над ним. Отделяли органический слой декантацией. Процедуру повторяли еще раз с 30 мл этилацетата. Далее к оставшейся водной эмульсии приливали 75 мл ИПС — жидкая прослойка вещества превратилась в легкий светло-желтый осадок. Перемешивали смесь в течение 30 мин. Далее светло-желтый осадок отфильтровывали, последовательно промывали ИПС (5 мл $\times$ 3 раза) и диэтиловым эфиром (5 мл $\times$ 3 раза). Порошок высушивали под вакуумом в течение часа. Выход L составлял 54%. $T_{\text{пл}} = 271\text{--}273^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3300 ($\nu(\text{N—H})$), 3181 ($\nu(\text{N—H})$), 1610 ($\nu(\text{C=O})$, $\nu(\text{C=C})$), 1573 (тиоамид I $\delta(\text{N—H}) + \nu(\text{C—N})$), 1532 ($\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2) + \nu(\text{Ar})$), 1346 ($\nu_s(\text{NO}_2)$), 1187 (тиоамид II $\nu(\text{C—N}) + \delta(\text{N—H})$), 1023 (тиоамид III $\nu(\text{C—N}) + \nu(\text{C=S})$), 760 (тиоамид IV $\nu(\text{C=S})$).

ЯМР ^1H (DMCO-d_6 ; 600 МГц; δ , м.д.): 10.33 (с., 1H, NH), 9.76 (с., 1H, NH), 8.13 (м., 1H, Ph), 8.10 (с., 1H, Ph), 7.66 (м., 2H, Ph), 5.45 (д., 1H, $J = 3.9$ Гц, CH), 2.37 (с., 3H, CH_3CO), 2.24 (с., 3H, CH_3).

ЯМР ^{13}C (DMCO-d_6 ; 151 МГц; δ , м.д.): 194.6 (C=O), 174.6 (C=S), 147.9 (C^6), 145.6 (C, Ph), 144.9 (C, Ph), 133.0 (C, Ph), 130.3 (C, Ph), 122.6 (C, Ph), 121.2 (C, Ph), 110.2 (C^5), 30.7 (CH_3CO), 18.4 (CH_3).

Координационные соединения палладия(II) $[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]$ (I) и $[\text{PdL}_2\text{Br}_2]$ (II) получали путем замещения лиганда в промежуточных лабильных хорошо растворимых ацетонитрильных комплексах палладия(II), превращение в которые происходило посредством растворения соответствующей соли палладия(II) при комнатной температуре в ацетонитриле (CH_3CN). Схема синтеза координационных соединений палладия(II) представлена на схеме 1.

Синтез дихлоро-бис(5-ацетил-6-метил-4-(3-нитрофенил)-1,2,3,4-тетрагидропиридин-2-тион)палладия(II), $[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]$ (I). При комнатной температуре и перемешивании к CH_3CN (10 мл) добавляли PdCl_2 (0.0300 г, 0.172 ммоль). К полученному раствору ацетонитрильного комплекса $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ прибавляли навеску лиганда (0.100 г, 0.343 ммоль). Реакцию проводили при кипячении и активном перемешивании в течение 8 ч на глицириновой бане. Полученный оранжевый раствор со светло-оранжевым осадком охлаждали до комнатной температуры, осадок отфильтровывали и сушили под вакуумом. Выход соединения I — 74%. $T_{\text{пл}} = 236\text{--}238^\circ\text{C}$.

Найдено, % C 40.88; H 3.43; N 11.12; S 8.77.

Для $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Cl}_2\text{Pd}$

вычислено, % C 41.09; H 3.45; N 11.06; S 8.44.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3243 ($\nu(\text{N—H})$), 3199 ($\nu(\text{N—H})$), 1628 ($\nu(\text{C=O})$, $\nu(\text{C=C})$), 1565 (тиоамид

I $\delta(\text{NH}) + \nu(\text{C}-\text{N})$), 1530 ($\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2) + \nu(\text{Ar})$), 1349 ($\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$), 1208 (тиоамид II $\nu(\text{C}-\text{N}) + \delta(\text{NH})$), 1011 (тиоамид III $\nu(\text{C}-\text{N}) + \nu(\text{C}=\text{S})$), 730 (тиоамид IV $\nu(\text{C}=\text{S})$).

ЯМР ^1H (600 МГц, $\text{DMSO}-d_6$; δ , м.д.): 11.15 (м., 1H, NH), 9.84 (с., 1H, NH), 8.14 (м., 1H, Ph), 8.09 (м., 1H, Ph), 7.69 (м., 2H, Ph), 5.52 (м., 1H, CH), 2.35 (с., 3H, CH_3CO), 2.25 (м., 3H, CH_3). ЯМР ^{13}C (151 МГц; $\text{DMSO}-d_6$; δ , м.д.): 194.4 ($\text{C}=\text{O}$), 167.0 ($\text{C}=\text{S}$), 147.8 (C^6), 142.9 (C, Ph), 142.2 (C, Ph), 133.5 (C, Ph), 130.3 (C, Ph), 123.1 (C, Ph), 122.1 (C, Ph), 112.5 (C^5), 30.7 (CH_3CO), 18.2 (CH_3).

Синтез дибромо-бис(5-ацетил-6-метил-4-(3-нитрофенил)-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тион)палладия(II), $[\text{PdL}_2\text{Br}_2]$ (II). При комнатной температуре и перемешивании к CH_3CN (10 мл) добавляли PdBr_2 (0.0460 г, 0.172 ммоль) с образованием ацетонитрильного комплекса $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2]$. К полученному раствору ацетонитрильного комплекса прибавляли навеску лиганда L (0.100 г, 0.343 ммоль). Реакцию проводили при кипячении и активном перемешивании в течение 8 ч на глицириновой бане. Полученный желтый раствор с большим количеством светло-желтого осадка остужали до комнатной температуры, осадок отфильтровывали и сушили под вакуумом. Выход II – 75%, $T_{\text{пл}} = 240\text{--}241^\circ\text{C}$.

Найдено, % C 36.91; H 3.05; N 9.93; S 7.93.

Для $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Br}_2\text{Pd}$

вычислено, % C 36.79; H 3.09; N 9.90; S 7.55.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3297 ($\nu(\text{N}-\text{H})$), 3233 ($\nu(\text{N}79$; H 3.09; N 9.90; S 7.55, 1619 ($\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$), 1568 (тиоамид I $\delta(\text{N}-\text{H}) + \nu(\text{C}-\text{N})$), 1530 ($\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2) + \nu(\text{Ar})$), 1350 ($\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$), 1208 (тиоамид II $\nu(\text{C}-\text{N}) + \delta(\text{NH})$), 1010 (тиоамид III $\nu(\text{C}-\text{N}) + \nu(\text{C}=\text{S})$), 723 (тиоамид IV $\nu(\text{C}=\text{S})$).

ЯМР ^1H (600 МГц; $\text{DMSO}-d_6$; δ , м.д.): 10.96 (м., 1H, NH), 10.35 (м., 1H, NH), 8.11 (м., 2H, Ph), 7.69 (м., 2H, Ph), 5.60 (м., 1H, CH), 2.36 (с., 3H, CH_3CO), 2.26 (с., 3H, CH_3). ЯМР ^{13}C (151 МГц; $\text{DMSO}-d_6$; δ , м.д.): 195.3 ($\text{C}=\text{O}$), 169.5 ($\text{C}=\text{S}$), 148.2 (C^6), 144.4 (C, Ph), 143.4 (C, Ph), 134.1 (C,

Ph), 130.7 (C, Ph), 123.5 (C, Ph), 122.5 (C, Ph), 112.3 (C^5), 31.3 (CH_3CO), 18.7 (CH_3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-спектрах соединений Биджинелли наиболее характеристическими являются полосы, которые соответствуют колебаниям связей тиокарбамидного фрагмента, а также тех функциональных групп, которые непосредственно сопряжены с ним, так как именно они подвергаются изменениям (расщеплению, значительному смещению), по которым можно судить об образовании координационного соединения. Данные полосы называются тиоамидными полосами (I, II, III, IV) и отличаются друг от друга связями, которые вносят больший вклад в ту или иную полосу. Так, полосы тиоамид I и II характеризуются колебаниями связей $\delta(\text{NH})$ и $\nu(\text{C}-\text{N})$, полоса тиоамид III – колебаниями связей $\nu(\text{C}-\text{N})$ и $\nu(\text{C}=\text{S})$, а полоса тиоамид IV – только колебаниями связи $\nu(\text{C}=\text{S})$. В спектрах комплексов $[\text{PdL}_2\text{Br}_2]$ (I) и $[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]$ (II) наблюдаются сдвиги этих характеристических полос по сравнению со спектром L.

Полосы валентных колебаний связи N–H в спектрах комплексов I и II подверглись значительным сдвигам от 60 до 100 см^{-1} . Это может быть связано с резкими изменениями в водородных связях после координации. Также наблюдается заметное смещение полосы поглощения, соответствующей валентным колебаниям $\nu(\text{C}=\text{O})$ ацетильной группы и $\nu(\text{C}=\text{C})$ пиримидинового кольца в область высоких частот. Это связано с возникновением новых контактов в структуре комплексов с участием ацетильной группы в образовании водородных связей типа N–H...O. Полосы тиоамид I, III, IV в спектрах обоих комплексов сдвинулись в область низких частот, полоса тиоамид II сдвинулась в область высоких частот. Данные изменения свидетельствуют об образовании комплексного соединения (табл. 1). Более того, изменения в спектрах обоих комплексов практически идентичны, что свидетельствует об их изоструктурности.

Таблица 1. Характеристические полосы в ИК-спектрах структур I и II

Соединение	Волновое число характеристических полос, см^{-1}			
	тиоамид I $\delta(\text{N}-\text{H}) + \nu(\text{C}-\text{N})$	тиоамид II $\nu(\text{C}-\text{N}) + \delta(\text{N}-\text{H})$	тиоамид III $\nu(\text{C}-\text{N}) + \nu(\text{C}=\text{S})$	тиоамид IV $\nu(\text{C}=\text{S})$
L	1573	1187	1023	760
$[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]$	1565	1208	1011	730
$[\text{PdL}_2\text{Br}_2]$	1568	1208	1010	723

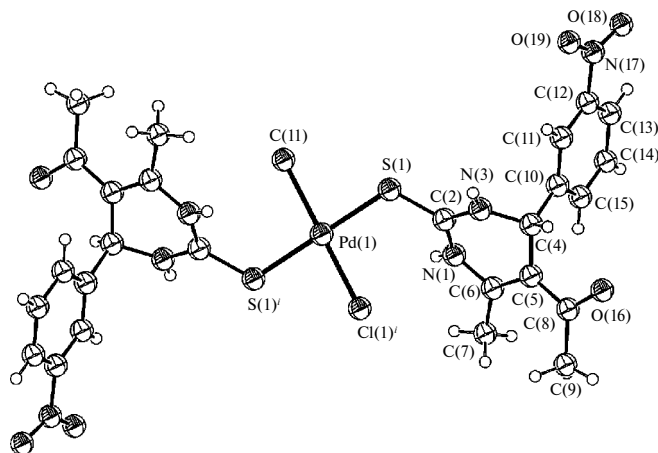


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса I, показывающая нумерацию неводородных атомов и сферы атомных смещений 50% вероятности. Атом Pd(1) находится в центре инверсии, нумерованные атомы связаны с нумерованными операциями симметрии $i-x$, $1-y$, $2-z$.

В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C все произошедшие изменения: сильное уширение сигналов, образование мультиплетов – говорят о драматическом влиянии координации с палладием и о конкурентном связывании палладия с молекулами ДМСО, который использовался в качестве растворителя для получения ЯМР-спектров. По данным спектроскопии ЯМР, снова четко видно, что наиболее сильному влиянию при координации подвергаются протоны и углеродные атомы тиокарбамидного фрагмента и находящиеся с ним в сопряжении протоны и углеродные атомы других функциональных групп.

Кристаллографические параметры координационного соединения $[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]$ (I) (рис. 1) представлены в табл. 2. Атом палладия координируется двумя ионами хлора и двумя атомами серы двух лигандов и находится в искаженной плоско-квадратной конфигурации. Связь $\text{C}=\text{S}$ удлинена по сравнению с аналогичной связью некоординированного лиганда. Длины связей $\text{Pd}(1)-\text{Cl}(1)$ и $\text{Pd}(1)-\text{S}(1)$ равны 2.288(3) и 2.275(3) Å соответственно, угол $\text{S}(1)\text{Pd}(1)\text{Cl}(1)^i$ – 94.8(1)°. Все длины и углы внутримолекулярных связей находятся в пределах нормальных диапазонов, сравнимых с найденными в Кембриджской структурной базе данных [42] значениями для подобных соединений. В каждом координированном лиганде обе аминогруппы (N(1) и N(3)) участвуют в образовании межмолекулярных водородных связей $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$ и $\text{N}-\text{H}\dots\text{Cl}$, связывающих молекулы в цепочки (табл. 3).

Таблица 2. Кристаллографические параметры и детали уточнения структуры I

Параметр	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Cl}_2\text{Pd}$
M	759.95
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$
Длина волны, Å	1.54059
a , Å	8.6354(7)
b , Å	24.5266(18)
c , Å	7.2853(5)
β , град	106.732(19)
V , Å ³	1477.68(19)
Z	2
D_x , г см ⁻³	1.708
μ , мм ⁻¹	8.505
$2q_{\min} - 2q_{\max}$; $\Delta 2\theta$, град	5.00–77.00; 0.01
Число параметров/ограничений	125/75
R_p , R_{wp} , R_{exp}	0.0249, 0.0315, 0.0165

Таблица 3. Основные длины связей, валентные углы и геометрические параметры водородной связи в $[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]^*$

Связь	d , Å	Угол	ω , град
$\text{Pd}(1)-\text{Cl}(1)$	2.288(3)	$\text{Cl}(1)\text{Pd}(1)\text{S}(1)$	94.8(1)
$\text{Pd}(1)-\text{S}(1)$	2.275(3)	$\text{S}(1)\text{Pd}(1)\text{Cl}(1)^i$	85.2(1)
$\text{S}(1)-\text{C}(2)$	1.702(11)	$\text{Pd}(1)\text{S}(1)\text{C}(2)$	115.8(3)
D – H...A		Расстояние, Å	
		D – H	H...A
$\text{N}(3)-\text{H}(3)\dots\text{Cl}(1)$	0.86	2.42	3.166(7)
$\text{N}(1)-\text{H}(1)\dots\text{O}(16)$	0.86	2.07	2.930(8)
$\text{C}(7)-\text{H}(7\text{C})\dots\text{O}(18)$	0.96	2.42	3.260(12)
			Угол D – H...A, град
			146
			174
			146

*Код симметрии: $i-x$, $1-y$, $2-z$.

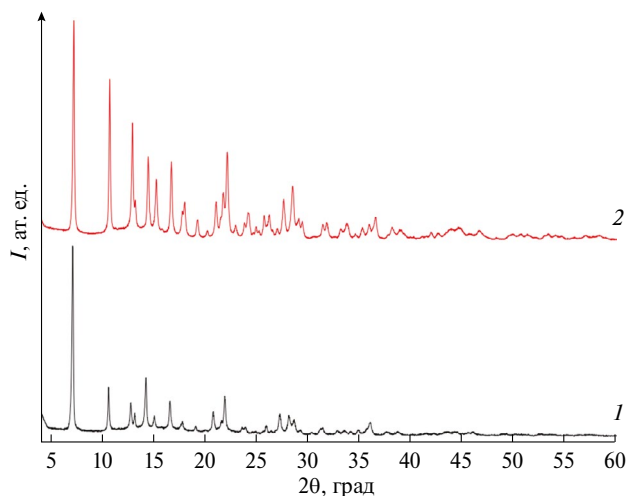


Рис. 2. Экспериментальные дифрактограммы II (кривая 1) и I (кривая 2).

Была получена дифрактограмма комплекса II, сравнение которой с дифрактограммой комплекса I показывает наличие аналогичных пиков, что доказывает изоструктурность синтезированных комплексов (рис. 2).

Каталитическая активность полученных координационных соединений была оценена в модельном процессе эпексидирования аллилового спирта пероксидом водорода в среде метанола (схема 2).

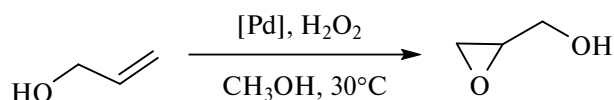


Схема 2.

В настоящее время в качестве катализаторов данного процесса используются титансодержащие цеолитные катализаторы [43]. Наибольшее распространение в практике получили титансиликалиты марки TS-1 [44–46]. Полученные в ходе эпексидирования при использовании комплексов палладия результаты рассматривали в сравнении с результатами, полученными в тех же условиях при использовании в качестве катализаторов солей палладия (PdCl_2 и PdBr_2) и титансиликалитного катализатора TS-1. В ходе проведения эксперимента отбирали пробы реакционной смеси для определения концентраций пероксида водорода (ПВ) (иодометрическим титрованием) и аллилового спирта (АС), глицидола (ГД) и побочных продуктов — методом газовой хроматографии. Кинетические кривые расходования реагентов (аллиловый спирт, пероксид водорода) и образования основного продукта процесса (глицидол) для случая использования TS-1 в качестве катализатора представлены на рис. 3.

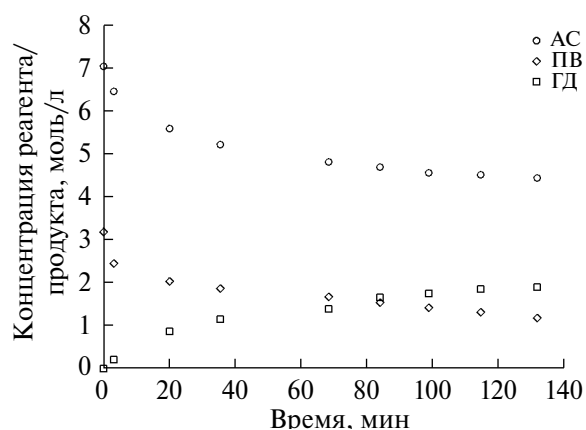


Рис. 3. Кинетические кривые расходования реагентов (АС — аллиловый спирт, ПВ — пероксид водорода) и образования целевого продукта (ГД — глицидол) в ходе процесса эпексидирования с использованием в качестве катализатора TS-1.

В результате проведения серии экспериментов были определены основные показатели процесса ($X_{\text{АС}}$, $X_{\text{ПВ}}$ — степень превращения аллилового спирта и пероксида водорода соответственно (%); $\Phi_{\text{ГД/АС}}$, $\Phi_{\text{ГД/ПВ}}$ — селективность образования глицидола по аллиловому спирту и пероксиду водорода соответственно (%); TON — отношение количества г-молей полученного глицидола или аллилового спирта к количеству г-моль загруженного в реактор комплекса палладия или к количеству г-атомов титана в загруженном в реактор количестве цеолита TS-1) (табл. 4).

Установлено, что комплексы I и II обладают каталитической активностью в реакции эпексидирования аллилового спирта пероксидом водорода, которая соизмерима с каталитическими свойствами галогенидов палладия. Активность соединений палладия в данной реакции уступа-

Таблица 4. Основные показатели процесса эпексидирования аллилового спирта в среде метанола пероксидом водорода

Катализатор	$X_{\text{АС}}, \%$	$X_{\text{ПВ}}, \%$	$\Phi_{\text{ГД/АС}}, \%$	$\Phi_{\text{ГД/ПВ}}, \%$	TON (ГД)	TON (АС)
I	15.5	12.5	16.6	37.8	1.7	10
PdCl_2	30.1	9.6	8.3	26.0	1.2	14
I*	23.0	8.4	20.3	45.2	5.6	20
II	28.2	5.7	8.0	38.4	1.3	16
PdBr_2	20.4	5.5	13.1	38.6	1.3	9
II*	28.9	6.3	26.7	22.1	2.0	43
TS-1	46.9	62.6	97.8	95.1	27.0	27

I*, II* — образцы были однократно использованы в каталитическом процессе, отфильтрованы и высушены, после чего загружены в реакцию для оценки возможности повторного их использования в качестве катализаторов. Структура выделенных образцов после однократного использования в процессе была проанализирована методом ИК-спектроскопии; было доказано, что образцы не претерпели структурных изменений в ходе эксперимента.

ет результатам, полученным в тех же условиях при использовании цеолита TS-1. В ходе эпоксидирования было зафиксировано образование побочных продуктов олигомеризации и полимеризации аллилового спирта. Интенсивное протекание побочных реакций, продукты которых тормозят основной процесс, мешает пока рассматривать катализаторы на основе палладия в качестве потенциальной альтернативы внедренным в практику титансиликалитным катализаторам.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят ведущего научного сотрудника ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина И.А. Замилацкова за получение ЯМР-спектров лиганда и комплексов. Элементный анализ выполнен с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2021-689 от 01.09.2021).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kokina T.E., Glinskaya L.A., Sheludyakova L.A. et al. // Polyhedron. 2019. V. 163. P. 121.
- Moro A.C., Mauro A.E., Netto A.V.G. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2009. V. 44. № 11. P. 4611.
- Nadeem S., Bolte M., Ahmad S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2010. V. 363. № 13. P. 3261.
- Rohini G., Ramaiah K., Aneesrahman K. N. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2018. V. 32. № 12. P. 4567.
- Da Silva D. L., Reis F. S., Muniz D. R. et al. // Bioorg. Med. Chem. 2012. V. 20. № 8. P. 2645.
- Sashidhara K.V., Avula S.R., Sharma K. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2013. V. 60. P. 120.
- Kuzovlev A.S., Volkova D.A., Parfenova I. V. et al. // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 7865.
- Kappe C.O. // Eur. J. Med. Chem. 2000. V. 35. P. 1043.
- Sati B. E., Sati H., Nargund L.V.G. et al. // Orient. J. Chem. 2012. V. 28. № 2. P. 1055.
- Chikhale R., Thorat S., Pant A. et al. // Bioorg. Med. Chem. 2015. V. 23. № 20. P. 6689.
- Sawant R.L., Sarode V.I., Jadha G. D. et al. // Med. Chem. Res. 2011. V. 21. № 8. P. 1825.
- Kwon O.W., Moon E., Chari M.A. et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2012. V. 22. № 16. P. 5199.
- Shkurko O.P., Tolstikova T.G., Sedova V.F. // Rus. Chem. Rev. 2016. V. 85. № 10. P. 1056.
- Lauro G., Strocchia M., Terracciano S. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2014. V. 80. P. 407.
- Crespo A., El Maatougui A., Biagini P. et al. // ACS Med. Chem. Lett. 2013. V. 4. № 11. P. 1031.
- Cepeda V., Fuertes M., Castilla J. et al. // Anti-Cancer Agents Med. Chem. 2007. V. 7. № 1. P. 3.
- Alderden R.A., Hall M. D., Hambley T.W. // J. Chem. Ed. 2006. V. 83. № 5. P. 728.
- Kartalou, M. Essigmann, J.M. // Mut. Res. 2001. V. 478. № 1–2. P. 23.
- De Moura T. R., Cavalcanti S. L., Sakamoto-Hojo E.T. et al. // Transition Met. Chem. 2017. V. 42. № 6. P. 565.
- Dorairaj D.P., Haribabu J., Hsu S. C.N. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2021. V. 134. P. 109018.
- Dorairaj D.P., Haribabu J., Chithravel V. et al. // Res. Chem. 2021. V. 3. P. 100157.
- Bharati P., Bharti A., Nath P. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2016. V. 443. P. 160.
- Pearson R.G. // Phys. Inorg. Chem. 1963. V.85. № 22. P. 3533.
- Ruan J., Xiao J. // Acc. Chem. Res. 2011. V. 44. № 8. P. 614.
- Sherwood J., Clark J. H., Fairlamb I. J.S. et al. // Green Chem. 2019. V. 21. P. 2164.
- Gadge S.T., Bhanage B.M. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 10367.
- Wang D., Weinstein A. B., White P.B. et al. // Chem. Rev. 2018. V. 118. № 5. P. 2636.
- Engle K.M., Yu J-Q. // J. Org. Chem. 2013. V. 78. P. 8927.
- Zhang L-M., Li H-Y., Li H-X. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 11230.
- Jia W-G., Gao L-L, Wang Z-B. et al. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 42792.
- Chernyshev V.V. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2001. V. 50. P. 2273.
- Cerny R. // Crystals. 2017. V. 7. P. 142.
- Hughes C.E., Reddy G. N.M., Masiero S. et al. // Chem. Sci. 2017. V. 8. P. 3971.
- Pawley G.S. // J. Appl. Crystallogr. 1981. V. 14. P. 357.
- Zlokazov V.B., Chernyshev V.V. // J. Appl. Crystallogr. 1992. V. 25. P. 447.
- Zhukov S.G., Chernyshev V.V., Babaev E. V. et al. // Z. Kristallogr. 2001. V. 216. P. 5.
- Zlokazov V.B., Chernyshev V.V. // J. Appl. Crystallogr. 1992. V. 25. P. 447.
- Andreev S.V., Zverev S.A., Zamilatskov I.A. et al. // Acta Crystallogr. C. 2017. V. 73. P. 47.
- Erzina D.R., Zamilatskov I.A., Stanetskaya N. M. et al. // Eur. J. Org. Chem. 2019. P. 1508.
- Spek A.L. // Acta Crystallogr. D. 2009. V. 65. P. 148.
- Pastukhova Zh. Yu., Levitin V.V., Katsman E.A. et al. // Kinet. Catal. 2021. V. 62. № 5. P. 551.
- Groom C.R., Allen F.H. // Angew. Chem. 2014. V. 53. P. 662.
- Bordiga S., Bonina F., Damin A. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. № 35. P. 4854.

44. Taramasso M., Perego G., Notari B. US Pat. № 4410501. 1983.
45. Flaningen E.M., Bennett J.M., Grose R.W. et al. // Nature. 1978. V. 271. P. 512.
46. Lane B.S., Burgess K. // Chem. Rev. 2003. V. 103. P. 2457.

Palladium Complexes of Pyrimidine-2-thiones: Synthesis, Structures, and Properties

A. S. Kuzovlev^{1, 2, *}, N. A. Gordeeva³, Zh. Yu. Pastukhova³, V. V. Chernyshev^{1, 4},
G. A. Buzanov⁵, S. F. Dunaev¹, and L. G. Bruk³

¹Moscow State University, Moscow, Russia

²Tyumen State University, Tyumen, Russia

³MIREA – Russian Technological University (MIREA), Moscow, Russia

⁴Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

⁵Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*e-mail: a.s.kuzovlev@gmail.com

Complexes [PdL₂Cl₂](I) and [PdL₂Br₂](II) (L is 5-acetyl-6-methyl-4-(3-nitrophenyl)-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-2-thione) are synthesized and characterized by spectral methods (¹H, ¹³C NMR and IR spectroscopy). The crystal structure of complex I is determined (CIF file CCDC no. 2233053) in which the palladium atom is coordinated by two halide ions and two sulfur atoms of two ligands L in a distorted square planar geometry. The catalytic activity of the synthesized palladium(II) complexes in the model epoxidation of allyl alcohol is estimated in comparison with the catalytic activity of the corresponding palladium halides and titanium-containing zeolite TS-1.

Keywords: Biginelli compounds, pyrimidine-2-thione, palladium, catalysis, epoxidation

REFERENCES

- Kokina T.E., Glinskaya L.A., Sheludyakova L.A. et al. // Polyhedron. 2019. V. 163. P. 121.
- Moro A.C., Mauro A.E., Netto A.V.G. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2009. V. 44. № 11. P. 4611.
- Nadeem S., Bolte M., Ahmad S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2010. V. 363. № 13. P. 3261.
- Rohini G., Ramaiah K., Aneesrahman K.N. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2018. V. 32. № 12. P. 4567.
- Da Silva D.L., Reis F.S., Muniz D.R. et al. // Bioorg. Med. Chem. 2012. V. 20. № 8. P. 2645.
- Sashidhara K.V., Avula S.R., Sharma K. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2013. V. 60. P. 120.
- Kuzovlev A.S., Volkova D.A., Parfenova I.V. et al. // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 7865.
- Kappe C.O. // Eur. J. Med. Chem. 2000. V. 35. P. 1043.
- Sati B. E., Sati H., Nargund L.V.G. et al. // Orient. J. Chem. 2012. V. 28. № 2. P. 1055.
- Chikhale R., Thorat S., Pant A. et al. // Bioorg. Med. Chem. 2015. V. 23. № 20. P. 6689.
- Sawant R.L., Sarode V.I., Jadha G.D. et al. // Med. Chem. Res. 2011. V. 21. № 8. P. 1825.
- Kwon O.W., Moon E., Chari M.A. et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2012. V. 22. № 16. P. 5199.
- Shkurko O.P., Tolstikova T.G., Sedova V.F. // Rus. Chem. Rev. 2016. V. 85. № 10. P. 1056.
- Lauro G., Strocchia M., Terracciano S. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2014. V. 80. P. 407.
- Crespo A., El Maatougui A., Biagini P. et al. // ACS Med. Chem. Lett. 2013. V. 4. № 11. P. 1031.
- Cepeda V., Fuertes M., Castilla J. et al. // Anti-Cancer Agents Med. Chem. 2007. V. 7. № 1. P. 3.
- Alderden R.A., Hall M.D., Hambley T.W. // J. Chem. Ed. 2006. V. 83. № 5. P. 728.
- Kartalou, M. Essigmann J.M. // Mut. Res. 2001. V. 478. № 1–2. P. 23.
- De Moura T.R., Cavalcanti S.L., Sakamoto-Hojo E.T. et al. // Transition Met. Chem. 2017. V. 42. № 6. P. 565.
- Dorairaj D.P., Haribabu J., Hsu S.C.N. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2021. V. 134. P. 109018.
- Dorairaj D.P., Haribabu J., Chithravel V. et al. // Res. Chem. 2021. V. 3. P. 100157.
- Bharati P., Bharti A., Nath P. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2016. V. 443. P. 160.
- Pearson R.G. // Phys. Inorg. Chem. 1963. V.85. № 22. P. 3533.
- Ruan J., Xiao J. // Acc. Chem. Res. 2011. V. 44. № 8. P. 614.
- Sherwood J., Clark J.H., Fairlamb I.J.S. et al. // Green Chem. 2019. V. 21. P. 2164.
- Gadge S.T., Bhanage B.M. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 10367.
- Wang D., Weinstein A.B., White P.B. et al. // Chem. Rev. 2018. V. 118. № 5. P. 2636.
- Engle K.M., Yu J.-Q. // J. Org. Chem. 2013. V. 78. P. 8927.
- Zhang L.-M., Li H.-Y., Li H.-X. et al. // Inorg. Chem.

2017. V. 56. P. 11230.
30. Jia W-G., Gao L-L, Wang Z-B. *et al.* // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 42792.
31. Chernyshev V.V. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2001. V. 50. P. 2273.
32. Cerny R. // Crystals. 2017. V. 7. P. 142.
33. Hughes C.E., Reddy G. N.M., Masiero S. *et al.* // Chem. Sci. 2017. V. 8. P. 3971.
34. Pawley G.S. // J. Appl. Crystallogr. 1981. V. 14. P. 357.
35. Zlokazov V.B., Chernyshev V.V. // J. Appl. Crystallogr. 1992. V. 25. P. 447.
36. Zhukov S.G., Chernyshev V.V., Babaev E.V. *et al.* // Z. Kristallogr. 2001. V. 216. P. 5.
37. Zlokazov V.B., Chernyshev V.V. // J. Appl. Crystallogr. 1992. V. 25. P. 447.
38. Andreev S.V., Zverev S.A., Zamilatskov I.A. *et al.* // Acta Crystallorg. C. 2017. V. 73. P. 47.
39. Erzina D.R., Zamilatskov I.A., Stanetskaya N. M. *et al.* // Eur. J. Org. Chem. 2019. P. 1508.
40. Spek A.L. // Acta Crystallorg. D. 2009. V. 65. P. 148.
41. Pastukhova Zh. Yu., Levitin V.V., Katsman E.A. *et al.* // Kinet. Catal. 2021. V. 62. № 5. P. 551.
42. Groom C.R., Allen F.H. // Angew. Chem. 2014. V. 53. P. 662.
43. Bordiga S., Bonina F., Damin A. *et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. № 35. P. 4854.
44. Taramasso M., Perego G., Notari B. US Pat. № 4410501. 1983.
45. Flaningen E.M., Bennett J.M., Grose R.W. *et al.* // Nature. 1978. V. 271. P. 512.
46. Lane B.S., Burgess K. // Chem. Rev. 2003. V. 103. P. 2457.