

ПАЛЛАДИЙ-ПРОМОТИРУЕМОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ СВЯЗИ УГЛЕРОД–АЗОТ В ПРОИЗВОДНЫХ 1,3,5-ТРИАЗИНАНА

© 2020 г. Ю. И. Муринов, Л. Г. Голубятникова*, Р. А. Хисамутдинов
А. Г. Бадамшин, В. А. Докичев

Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук,
пр. Октября 69, Уфа, 450054 Россия
*e-mail: hisam@anrb.ru

Поступило в Редакцию 18 июня 2020 г.
После доработки 6 июля 2020 г.
Принято к печати 9 июля 2020 г.

Синтезированы *транс*-дихлорокомплексы палладия(II) с эфирами аминокислот состава PdCl₂L₂ путем селективного гидролитического расщепления связи азот–углерод в 1,3,5-трис(этоксикарбонилметил)- и 1,3,5-трис[(*S*)-1'-(метоксикарбонил)этил]-1,3,5-триазианах под действием палладия(II) в метаноле и водно-ацетоновом растворе. В результате нуклеофильной атаки воды или метанола в комплексах палладия(II) с исходными триазианами происходит селективное расщепление 1,3,5-триазианового цикла с образованием дихлорокомплексов палладия(II) с эфирами аминокислот.

Ключевые слова: 1,3,5-триазианы, эфиры аминокислот, комплексы палладия

DOI: 10.31857/S0044460X20110050

В последнее время особое внимание исследователей направлено на синтез комплексов палладия(II), обладающих схожей или лучшей противоопухолевой активностью по сравнению с комплексами платины(II) [1]. В частности, детально исследовано взаимодействие солей и комплексов переходных металлов с аминокислотами различного строения [2–6]. В то же время данные по синтезу координационных соединений металлов платиновой группы с эфирами аминокислот немногочисленны [7, 8]. Учитывая перспективность комплексов палладия(II) как потенциальных противоопухолевых препаратов, разработка нового удобного метода синтеза хлорокомплексов Pd(II) с эфирами аминокислот является весьма актуальной.

Целью настоящей работы является изучение Pd-промотируемого гидролитического селективного расщепления связи C–N в 1,3,5-трис(этоксикарбонилметил)- (**1a**) и 1,3,5-трис[(*S*)-1'-(метоксикарбонил)этил]-1,3,5-триазианах (**1б**) в смеси вода–ацетон или метаноле. В этих условиях про-

исходит мягкое расщепление связи C–N под действием катализаторов на основе Pd(II) [9–12].

Взаимодействием соединений палладия(II) с 1,3,5-триазианами **1a**, **б** при мольном соотношении Pd(II):**1** = 3:2 в смеси вода–ацетон (1:1) или метаноле получены комплексы **2a**, **б** или **3a**, **б** соответственно (схема 1).

В спектре ЯМР ¹H комплекса **2a** присутствует уширенный синглет протонов NH₂-групп при 3.19 м. д., а в спектре комплекса **2б** – сигналы диастереотопных протонов групп NH₂ при 3.30 и 3.94 м. д. с константой спин-спинового взаимодействия 10.5 Гц. Отсутствие в спектрах сигнала протонов триазианового цикла при 3.66 м. д. указывает на расщепление связей C–N цикла вследствие нуклеофильной атаки воды. Отметим, что соединения **1a**, **б** не образуют комплексы с Pd(II) [13, 14].

В ИК спектрах комплексов **2a**, **б** полоса ν(C–N), присутствующая в спектрах исходных триазианов **1a**, **б** при 1238 см⁻¹, отсутствует, но имеются сильные полосы поглощения при 3285, 3146 и 1580 см⁻¹, относящиеся к ν_{ас}(NH₂), ν_с(NH₂) и

Схема 1.

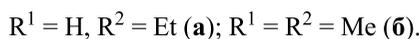
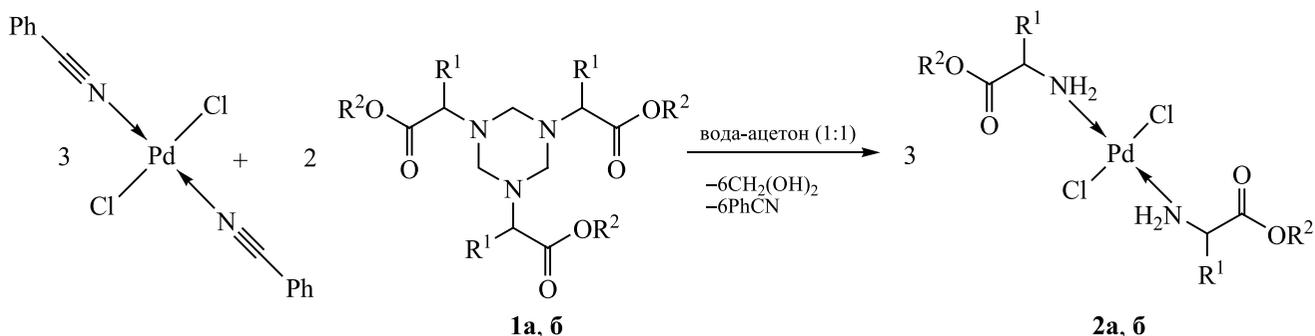
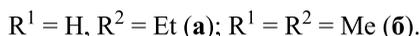
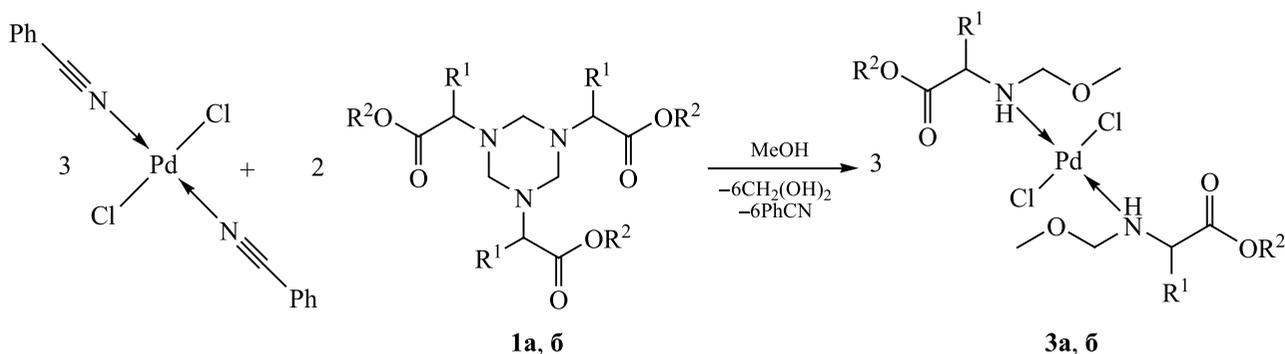


Схема 2.



$\delta(\text{NH}_2)$ соответственно [15–17]. В дальней области появляются полосы поглощения при 559 и 350 см^{-1} , которые можно отнести к валентным колебаниям связей Pd–N и Pd–Cl соответственно [18–20]. Наличие одной сильной полосы $\nu(\text{Pd–Cl})$ свидетельствует о *транс*-конфигурации комплексов. Таким образом, при взаимодействии соединений Pd(II) с реагентами **1a, б** в водно-ацетоновой среде происходит селективное расщепление связей C–N триазинового цикла с образованием *транс*-комплексов **2a, б**.

Внутренняя координационная сфера *транс*-комплексов палладия(II) состоит из двух атомов азота молекул этилглицината (метилаланината) и двух хлорид-ионов, атомы кислорода в координации участия не принимают.

При взаимодействии соединений Pd(II) с триазианами **1a, б** в метаноле образуются комплексы **3a, б** (схема 2), спектры которых существенно отличаются от спектров исходных соединений.

Уширенный сигнал в спектрах ЯМР ^1H соединений **3a, б** при 4.63 м. д., отсутствующий в спектрах

исходных триазианов, относится к NH-протону. В ИК спектрах комплексов **3a, б** появляется интенсивная полоса поглощения валентных колебаний NH-группы (3233 см^{-1}). Интенсивная полоса поглощения при 339 см^{-1} относится к валентным колебаниям связи Pd–Cl в комплексах типа *транс*-PdCl₂L₂. Слабую полосу поглощения при 474 см^{-1} , отсутствующую в спектрах соединений **1a, б**, можно отнести к валентным колебаниям связи Pd–N.

Таким образом, в среде метанола взаимодействие триазианов **1a, б** с соединениями Pd(II) протекает с образованием *транс*-дихлоробис(этил-*N*-метоксиметил)глицината **3a** и *транс*-дихлоробис(метил-*N*-метоксиметил)аланината Pd(II) **3б**. Pd-Промотируемая реакция селективного гидролитического расщепления связи C–N 1,3,5-триазинового цикла в метаноле и водном ацетоне может служить методом синтеза *транс*-дихлорокомплексов Pd(II) с эфирами аминокислот состава PdCl₂L₂.

Мы предположили, что процесс гидролиза и алкоголиза триазинового цикла протекает в две

стадии с первоначальным образованием хлорокомплекса Pd(II) с соединениями **1a**, **б** и последующим селективным расщеплением связи C–N под действием нуклеофильных реагентов, приводя к *транс*-дихлорокомплексам Pd(II) с эфирами аминокислот. Для подтверждения предложенного механизма был синтезирован комплекс бис{1,3,5-трис[(метоксикарбонил)этил]-1,3,5-триазинан}дихлоропалладий(II) **4б** в дихлорметане при мольном соотношении исходных реагентов Pd:**1б** = 1:2. По данным элементного анализа, полученный комплекс имеет состав PdCl₂(**1б**)₂. В спектре ЯМР ¹H комплекса **4б** по сравнению со спектром триазинана **1б** нет смещения сигналов групп протонов 1, 2 и 4 в двух метилаланинатных заместителях и протонов метиленовой группы части гетероцикла –NCH₂N–. В то же время сигналы протонов метиленовых групп –CH₂NCH₂– смещаются в слабое поле на 0.07–0.17 м. д. Наибольшее слабопольное смещение при комплексообразовании, на 0.4 и 0.21 м. д. соответственно, наблюдается для сигналов протонов метильной и метиновой групп третьего метилаланинатного фрагмента, в то время как сигнал протонов при сложноэфирной группе положения практически не меняет. Это позволяет утверждать, что комплексообразование соединений Pd(II) с двумя молекулами триазинана **1б** обусловлено координацией одного из атомов азота реагента. В ИК спектре комплекса **4б** по сравнению со спектром исходного триазинана появляется одна сильная полоса поглощения ν(Pd–Cl) при 358 см⁻¹, характерная для комплексов типа *trans*-PdCl₂L₂. Полосу поглощения средней интенсивности при 520 см⁻¹, отсутствующую в спектре соединения **1б**, можно отнести к валентным колебаниям связи Pd–N. Полоса поглощения ν(C–N) триазинанового цикла при 1238 см⁻¹ в спектре комплекса расщепляется на две, одна из которых сдвигается в дальнюю область на 18 см⁻¹, а другая положения не меняет [15]. Можно утверждать, что в результате комплексообразования в среде дихлорметана разрыва связи C–N в 1,3,5-триазинановом кольце соединения **1б** не происходит. В масс-спектре соединения **4б** имеется пик, соответствующий продукту фрагментации с отщеплением метильной группы [M – CH₃]⁺ с характерным изотопным распределением по палладию и хлору. Комплексообразование иона металла сопровождается координацией двух молекул соединения **1б** только по одному из трех атомов азота гетероцикла.

Методами ЯМР ¹H и масс-спектрометрии изучено воздействие нуклеофильных агентов (метанол, вода) на комплекс **4б**. В данных средах вследствие реакций алкоголиза и гидролиза триазинановых циклов в комплексе **4б** образуются комплексы **3б** и **2б** соответственно. Так, при растворении комплекса **4б** в CD₃OD в спектре ЯМР ¹H появляются новые сигналы при 4.63 и 3.31 м. д., соответствующие группам NH и CH₃OCH₂ в комплексе **3б**. В спектре комплекса **4б** в ацетоне-*d*₆ при добавлении D₂O появляются сигналы протонов NH₂-группы комплекса **2б** при 3.30 и 3.90 м. д. В масс-спектре реакционной массы в метаноле наблюдается пик с *m/z* 470.3, соответствующий продукту реакции **3б**. В масс-спектре реакционной массы в среде вода–ацетон присутствует пик с *m/z* 378.3 с характерным изотопным распределением по палладию и хлору, относящийся к основному продукту реакции **2б**.

Таким образом, синтез *транс*-дихлорокомплексов палладия(II) с эфирами аминокислот происходит с первоначальным образованием комплексов 1,3,5-триазинана с палладием(II) и последующим селективным расщеплением связи азот–углерод триазинанового цикла под действием нуклеофильных реагентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры регистрировали на спектрометре Specord M80 в области 4000–250 см⁻¹ (вазелиновое масло, KRS-5). Спектры ЯМР записывали на спектрометре Bruker Avance III (500 МГц). Температуры плавления определяли на нагревательном столике Voetius. Масс-спектры регистрировали на жидкостном квадрупольном масс-спектрометре Shimadzu LCMS-2010EV химической ионизацией при атмосферном давлении (APCI) в режиме детектирования положительных и отрицательных ионов.

В работе использовали тетрахлолопалладат(II) калия K₂PdCl₄ и лития Li₂PdCl₄, бис(ацетонитрил)-дихлолопалладий(II) и бис(бензонитрил)дихлолопалладий(II), синтезированные по известным методикам [21–23]. В качестве растворителей использовали ацетон (ЧДА), метанол (ХЧ), хлористый метилен (ХЧ), бензонитрил (ЧДА), ацетонитрил (ОСЧ). Для синтеза комплексов использовали производные 1,3,5-триазинанов **1a**, **б**, полученные взаимодействием гидрохлоридов этилового эфира глицина или метилового эфира L-аланина с формальдегидом.

1,3,5-Трис(этоксикарбонилметил)-1,3,5-триазинан (1а). Соединение получено из 8.0 мг (57 ммоль) гидрохлорида этилового эфира глицина. Выход 87%, бесцветное масло. Физико-химические характеристики соединения аналогичны представленным в работе [24].

1,3,5-Трис[(S)-1'-(метоксикарбонил)этил]-1,3,5-триазинан (1б) получен из гидрохлорида метилового эфира L-аланина (8.0 мг, 57 ммоль). Выход 70%, бесцветное масло. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2968, 2952, 2842, 1734, 1454, 1435, 1196, 1171, 1141, 1055, 998, 904, 861. Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2), δ , м. д.: 3.66 с (9H, OCH_3), 3.63 с (6H, NCH_2N), 3.55 к (3H, CH , $^3J = 7.1$ Гц), 1.26 д (9H, CH_3 , $^3J = 7.1$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_2Cl_2), δ_{C} , м. д.: 174.04 (CO_2), 68.55 (NCH_2N), 58.12 (CH), 51.70 (OCH_3), 15.44 (CH_3). Масс-спектр (ESI), m/z : 368.17 [$M + \text{Na}$] $^+$, 384.15 [$M + \text{K}$] $^+$.

транс-Дихлоробис(этилглицинато)палладий(II) (2а). К раствору соединения **1а** (149 мг, 0.44 ммоль) в ацетоне (3 мл) добавляли раствор $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ (253 мг, 0.65 ммоль) в воде (3 мл). Из полученного прозрачного раствора постепенно выпадали ярко-желтые игольчатые кристаллы. Через 24 ч кристаллы отфильтровывали, промывали ледяной водой и сушили при комнатной температуре. Выход 63%, т. пл. 161°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3280, 3153, 1733, 1583, 1377, 1223, 1178, 1072, 953, 859, 553, 343. Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2), δ , м. д.: 6.64 т (4H, CH_2 , $^3J = 7.4$ гц), 4.24 к (4H, CH_2 , $^3J = 7.0$ Гц), 3.19 уш. с (4H, NH_2), 1.30 т (6H, CH_3 , $^3J = 7.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_2Cl_2), δ_{C} , м. д.: 169.36 (CO_2), 61.95 (OCH_2), 45.79 (CH_2), 13.84 (CH_3). Спектр ЯМР ^{15}N (CD_2Cl_2): δ_{N} 20.91 м. д. Найдено, %: С 25.16; Н 4.75; Cl 18.66; N 7.37; Pd 27.93. $\text{PdCl}_2\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 25.05; Н 4.74; Cl 18.48; N 7.30; Pd 27.74.

транс-Дихлоробис(метилаланинато)палладий(II) (2б) получали аналогично из соединения **1б** (130 мг, 0.38 ммоль) и $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ (218 мг, 0.57 ммоль). Выход 86%, т. пл. 123°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3237, 3146, 1733, 1683, 1588, 1428, 1329, 1270, 1249, 1220, 1177, 1115, 1052, 1030, 976, 900, 841, 771, 600, 559, 464, 439, 350, 294, 276. Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2), δ , м. д.: 3.94 д (2H, NH_2 , $J = 7.9$ Гц), 3.87–3.78 м (2H, CH), 3.77 с (6H, OCH_3), 3.30 т (2H, NH_2 , $J = 7.9$ Гц), 1.76 д (6H, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_2Cl_2), δ_{C} , м. д.: 172.72 (CO_2),

52.58 (OCH_3), 52.33 (CH), 19.08 (CH_3). Спектр ЯМР ^{15}N (CD_2Cl_2): δ_{N} -1.71 м. д. Спектр ЯМР ^{35}Cl (CD_2Cl_2): δ_{Cl} 238.54 м. д. Найдено, %: С 25.16; Н 4.75; N 7.27; Cl 18.66; Pd 27.80. $\text{PdCl}_2\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 25.05; Н 4.73; N 7.30; Cl 18.49; Pd 27.74.

транс-Дихлоробис(этил-N-метоксиметилглицинато)палладий(II) (3а). К раствору $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ (279 мг, 0.73 ммоль) в 10 мл абсолютного метанола при перемешивании добавляли раствор триазинана **1а** (170 мг, 0.49 ммоль) в 5 мл метанола. Полученный прозрачный раствор выдерживали при 0°C в течение 12 ч. Желтые кристаллы отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали ледяной водой и сушили. Выход 54%, т. пл. 101°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3250, 1750, 1461, 1381, 1350, 1327, 1285, 1200, 1190, 1081, 1031, 967, 913, 877, 841, 825, 772, 720, 480, 425, 340, 297. Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2), δ , м. д.: 4.90 с (2H, NH), 4.40 к (4H, CH_2OCH_3 , $J = 7.9$ Гц), 4.17 т (4H, CH_2CH_3 , $J = 7.2$ Гц), 3.90 т (4H, CH_2COO , $J = 7.4$ Гц), 3.14 с (6H, CH_2OCH_3), 1.22 д (6H, CH_3 , $J = 7.3$ Гц). Найдено, %: С 31.18; Н 5.57; Cl 15.03; N 5.24; Pd 22.71. $\text{PdCl}_2\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: С 30.53; Н 5.56; Cl 14.90; N 5.94; Pd 22.56.

транс-Дихлоробис(метил-N-метоксиметилаланинато)палладий(II) (3б) получали аналогично из $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ (318 мг, 0.83 ммоль) и соединения **1б** (190 мг, 0.55 ммоль). Выход 54%, т. пл. 91°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3233, 2962, 2941, 1750, 1461, 1381, 1350, 1327, 1285, 1210, 1187, 1170, 1109, 1100, 1081, 1031, 967, 913, 877, 841, 825, 772, 720, 474, 425, 339, 297. Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2), δ , м. д.: 4.63 с (2H, NH), 4.50 д. д (2H, CH_2 , $J = 6.8$ Гц), 4.29 т (2H, CH_2 , $J = 6.8$ Гц), 3.70 с (6H, CO_2CH_3), 3.31 с (6H, CH_2OCH_3), 1.97 д (6H, CH_3 , $J = 7.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_2Cl_2), δ_{C} , м. д.: 172.46 (CO_2), 84.67 (CH_2), 57.70 (OCH_3), 57.32 (CO_2CH_3), 52.48 (CH), 20.96 (CH_3). Найдено, %: С 31.18; Н 5.57; Cl 15.01; N 5.24; Pd 22.64. $\text{PdCl}_2\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: С 30.53; Н 5.56; Cl 14.90; N 5.94; Pd 22.56.

Бис{1,3,5-трис[(метоксикарбонил)этил]-1,3,5-триазинан}-транс-дихлоропалладий(II) (4б). К раствору соединения **1б** (1.83 г, 0.53 ммоль) в 10 мл дихлорметана добавляли $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ (0.88 г, 0.26 ммоль). После испарения растворителя в течение 3 ч образовывался желтый оса-

док, который промывали гексаном (3×10 мл) и сушили. Выход 96%, т. пл. > 250°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2986, 2953, 2843, 1753, 1733, 1455, 1435, 1374, 1275, 1197, 1172, 1142, 1100, 1058, 999, 952, 904, 861, 843, 816, 761, 520. 358. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃) δ , м. д.: 3.66 с и 3.72 м (9H, OCH₃), 3.63 с и 3.7–3.8 м (6H, NCH₂N), 3.55 к и 3.76 м (3H, CH, $J=6.5$ Гц), 1.26 д и 1.66 уш. с (9H, CH₃, $J=7.1$ Гц). Найдено, %: С 40.73; Н 6.32; N 8.37; Cl 8.19; Pd 11.98. PdCl₂C₃₀H₅₄N₆O₁₂. Вычислено, %: С 41.51; Н 6.28; N 9.68; Cl 8.17; Pd 12.26. Масс-спектр, m/z : 853.1 [$M - CH_3$]⁺.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках научно-исследовательских работ Уфимского института химии РАН (№ государственной регистрации АААА-А20-120012090027-6).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность центру коллективного пользования «Химия» Уфимского института химии РАН за предоставленную возможность проведения элементного анализа и ЯМР спектроскопических исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jahromi E.Z., Divsalar A., Saboury A.A., Khaleghizadeh S., Mansouri-Torshizi H., Kostova I.* // J. Iran. Chem. Soc. 2016. Vol. 13. P. 967. doi 10.1007/s13738-015-0804-8
2. *Zaghal M.H., Saeed M.S., Hamid A.G., Ali B.F.* // Arabian J. Chem. 2017. Vol. 10. P. 3920. doi 10.1016/j.arabj.2014.05.032
3. *Zaghal M.H., Saeed M.S., Hamid A.G., Ali B.F.* // Synth. React. Inorg., Metal-Org., Nano-Metal Chem. 2015. Vol. 45. P. 164. doi 10.1080/15533174.2013.819895
4. *Krylova L.F., Kovtunova L.M., Romanenko G.V.* // Bioinorg. Chem. Appl. 2008. P. 1. doi 10.1155/2008/983725
5. *Appleton T.G.* // Coord. Chem. Rev. 1997. Vol. 166. P. 313. doi 10.1016/S0010-8545(97)00047-7
6. *Pettit L.D., Bezer M.* // Coord. Chem. Rev. 1985. Vol. 61. P. 97. doi 10.1016/0010-8545(85)80003-5
7. *Yan Q.Q., Yuan Z., Liu G.J., Lv Z.H., Fu B., Du J.L., Li L.J.* // Appl. Organomet. Chem. 2017. Vol. 31. P. 3689. doi 10.1002/aoc.3689
8. *Shoukry M.M., Ezzat M.T.* // Bioinorg. Chem. Appl. 2014. P. 8. doi 10.1155/2014/382646
9. *Ouyang K., Hao W., Zhang W.X., Xi Z.* // Chem. Rev. 2015. Vol. 115. P. 12045. doi 10.1021/acs.chemrev.5b00386
10. *Qalaf F.A., Bassam A.A., Shoukry M.M.* // J. Chil. Chem. Soc. 2013. Vol. 58. P. 1706
11. *Surasani R., Kalita D., Rao V.D., Chandrasekhar K.B.* // Beilstein J. Org. Chem. 2012. Vol. 8. P. 2004. doi 10.3762/bjoc.8.227
12. *Zhao X., Liu D., Guo H., Liu Y., Zhang W.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. Vol. 133. P. 19354. doi 10.1021/ja209373k
13. *Hitchcock P.B., Lee T.H., Leigh G.J.* // Inorg. Chim. Acta. 2003. Vol. 355. P. 168. doi 10.1016/S0020-1693(03)00329-3
14. *Молодкин А.К., Есина Н.Я., Тачаев М.В., Курасова М.Н.* // ЖХХ. 2007. Т. 10. С. 1669; *Molodkin A.K., Esina N.Ya., Tachaev M.V., Kurasova M.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. Vol. 10. P. 1567. doi 10.1134/S0036023607100166
15. *Infante-Castillo R., Pacheco-Londono L., Hernandez-Rivera S.P.* // Spectrochim. Acta (A). 2010. Vol. 76. P. 137. doi 10.1016/j.saa.2010.02.051
16. *Mostafa S.I., El-Morsy F.A., Butler I.S.* // Inorg. Chem. Ind. J. 2014. Vol. 9. P. 15
17. *Ajibade P.A., Idemudia O.G.* // Bioinorg. Chem. Appl. 2013. P. 1. doi 10.1155/2013/549549
18. *Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г., Шведенков Ю.Г., Березовский Г.А., Наумов Д.Ю., Шелудякова Л.А., Долгушин Г.В., Ларионов С.В.* // Коорд. хим. 2004. Т. 7. С. 507; *Shakirova O.G., Lavrenova L.G., Shvedenkov Yu.G., Berezovskii G.A., Naumov D.Yu., Sheludyakova L.A., Dolgushin G.V., Larionov S.V.* // Russ. J. Coord. Chem. 2004. Vol. 7. P. 473. doi 10.1023/B:RUCCO.0000034787.91168.3c
19. *Hazarika T.N., Bora T.* // Trans. Met. Chem. 1982. Vol. 4. P. 210
20. *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Москва. 1991. 536 с
21. *Matesanz A.I., Perez J.M., Navarro P., Moreno J.M., Colacio E., Souza P.* // J. Inorg. Biochem. 1999. Vol. 76. P. 29. doi 10.1016/S0162-0134(99)00105-1
22. *Rao K., Tyagi R., Kaur N., Kishore D.* // J. Chem. 2013. P. 1. doi: 10.1155/2013/548025
23. *Sztyk E., Barwiolek M.* // Thermochim. Acta. 2009. Vol. 495. P. 85. doi 10.1016/j.tca.2009.06.002
24. *Tsuge O., Kanemasa S., M. Ohe M., Takenaka S.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1987. Vol. 60. P. 4079. doi 10.1246/bcsj.60.4079

Palladium-Promoted Carbon–Nitrogen Bond Cleavage in 1,3,5-Triazinane Derivatives

Yu. I. Murinov, L. G. Golubyatnikova*, R. A. Khisamutdinov,
A. G. Badamshin, and V. A. Dokichev

Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa, 450054 Russia
**e-mail: hisam@anrb.ru*

Received June 18, 2020; revised July 6, 2020; accepted July 9, 2020

trans-Dichloropalladium(II) complexes with amino acid esters PdCl₂L₂ were synthesized by selective hydrolytic cleavage of the nitrogen–carbon bond in 1,3,5-tris(ethoxycarbonylmethyl)- and 1,3,5-tris[(*S*)-1'-(methoxycarbonyl)ethyl]-1,3,5-triazinane under the action of palladium(II) in methanol and water-acetone solution. As a result of the nucleophilic attack of water or methanol in the complexes of palladium(II) with the starting triazinanes, the 1,3,5-triazinane ring is selectively cleaved with the formation of dichloropalladium(II) complexes with amino acids esters.

Keywords: 1,3,5-triazinane, amino acid esters, palladium complexes