

0718845-1

На правах рукописи

СОКОЛОВ ФЕЛИКС ДМИТРИЕВИЧ

**СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА
N-ФОСФОРИЛТИОАМИДОВ И ТИОМОЧЕВИН**

02.00.08 - Химия элементоорганических соединений

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

КАЗАНЬ – 2000

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных и элементоорганических соединений Казанского государственного университета.

Научные руководители: доктор химических наук
профессор Р.А.Черкасов

доктор химических наук
Н.Г.Забилов

Официальные оппоненты: доктор химических наук
А.Р.Бурилов

доктор химических наук
А.Н.Ведерников

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ



0000947730

Ведущая организация: Казанский государственный технологический университет

Защита диссертации состоится "30" октября 2000 г. в часов на заседании диссертационного Совета К 053.29.02. при Казанском государственном университете по адресу: 420008, г.Казань, ул.Кремлевская, 18, Казанский государственный университет, НИХИ им А.М.Бутлерова, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Казанского государственного университета.

Отзывы просим направлять по адресу:

420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, КГУ, Научная часть.

Автореферат разослан "30" октября 2000г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета,
кандидат химических наук

Н.Р.Федотова

0718845-1

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

УДК 547.4
2008

Актуальность работы. Открытие краун-эфиров и других соединений, способных образовывать комплексы с ионами, находящимися в полости макроцикла, дало мощный импульс развитию координационной химии. Огромное теоретическое и практическое значение имеет поиск путей управления процессом комплексобразования. Важным и интересным аспектом этой проблемы является синтез молекул, содержащих специально подобранные комбинации краун-эфирных циклов, позволяющие повысить селективность и эффективность комплексобразования с определенным типом катионов или анионов. Одним из путей построения таких соединений является функционализация краун-эфиров различными экзоциклическими группами.

В этой связи представляют интерес соединения, содержащие в молекуле пendantsкие N-(тио)фосфорил(тио)мочевинные группировки в сочетании с краун-эфирными группами или их открытоцепными аналогами. Присутствие в молекуле этих соединений реакционноспособного N-тиоациламинофосфатного фрагмента позволяет использовать их в качестве строительного материала для сборки более сложных молекул.

Кроме того, краун-содержащие N-тиофосфорилтиомочевинные объединяют в себе способность к образованию хелатов с помощью N-тиоациламинофосфатной группы и комплексов типа «гость – хозяин» за счет краун-эфирного фрагмента. Наличие в составе этих соединений двух принципиально различающихся комплексообразующих центров позволяет им образовывать координационные соединения, содержащие одновременно различные по природе катионы металлов. Комплексы такого типа находят применение при изучении внутрикомплексных редокс-процессов, в каталитической химии, а также в синтезе различных супрамолекулярных соединений.

Цель работы. Настоящая диссертационная работа посвящена синтезу и разработке методов химической модификации соединений, содержащих в своем составе краун-эфирный фрагмент в сочетании с экзоциклической N-тиофосфорилтиомочевинной или тиоамидной группой. Целью работы являлся поиск методов синтеза макроциклических и других супрамолекулярных структур на основе соединений, содержащих N-тиоациламинофосфатные группы.

С целью разработки способов химической модификации нами планировалось изучить химическое поведение N-(тио)фосфорилированных тиоамидов в реакциях с различными моно-, бис-, и трис-галогенсодержащими органическими соединениями: дигалогеналканами и -оксаалканами, производными хлоруксусной кислоты, хлорпроизводными 1,3,5-триамина, эпихлоргидрином, триметилхлорсиланом.

В наши задачи входило также изучение особенностей протекания исследуемых реакций, их региоселективности и строения полученных соединений, а также разработки универсального метода получения

производных N-(тио)ациламинофосфатов, обладающих заранее прогнозируемым набором полезных свойств.

Кроме этого, мы планировали изучить строение и химические свойства ряда N-тиофосфорилированных бистиомочевин, содержащих алкиленовые и ариленовые фрагменты. В ходе исследования мы надеялись определить влияние взаимного расположения N-тиофосфорилтиомочевинных групп и строения мостикового фрагмента на химическое поведение полученных молекул в реакциях, связанных с образованием циклов.

Научная новизна и актуальность работы. В ходе работы получены соединения, содержащие в своем составе краун-эфирный фрагмент, соединенный с одной хелатообразующей N-тиофосфорилтиоамидной или тиомочевинной группировкой. Получены комплексы этих соединений с ионом никеля(II) состава NiL_2 . Структура комплекса никеля с N-(N'-диизопропокситиофосфориламидотиокарбонил)-аза-18-краун-6 подтверждена методом рентгеноструктурного анализа. Установлено, что катион никеля в комплексе имеет плоскоквадратное окружение с транс-расположением лигандов. Структура макроциклов не искажена, их полости свободны. Таким образом, полученный комплекс сохраняет способность к комплексообразованию по типу «гость-хозяин».

В ходе проведенных исследований разработан метод синтеза биологически активных N-(тио)фосфорил-S-органилиимидотиоатов, заключающийся во взаимодействии N-(тио)фосфорилтиоамидов и их калиевых солей с галогенсодержащими реагентами.

Методами ЯМР-спектроскопии установлено, что полученные N-(тио)фосфорил-S-органилтиобензимидааты структурно однородны в среде полярных растворителей. На основании данных ЯМР-спектроскопии сделан вывод о син-расположении групп $P(X)(OPr-i)_2$ и Ph относительно $C=N$ -кратной связи.

Обнаружена способность калиевых солей N-тиофосфорилтиоамидов осуществлять замену атома серы тиокарбонильной группы на кислород с сохранением тиофосфорильной группы. Для N-тиофосфорилтиоамидов ранее не были описаны S,O-обменные процессы такого рода.

Взаимодействием хлорпроизводных 1,3,5-триазина с калиевыми солями N-фосфорилтиоамидов получены продукты, содержащие одну, две и три имидотиильные группы.

Исследовано взаимодействие N-(тио)фосфорилированных амидов и тиоамидов с триметилхлорсиланом. Установлено, что в случае N-тиофосфорилтиоамидов реакция протекает по атому серы тиокарбонильной группы. При появлении в молекуле атома кислорода фосфорильной или карбонильной группы силилирование проходит по этому реакционному центру.

Методом рентгеноструктурного анализа исследована кристаллическая и молекулярная структура трех бистиомочевин, содержащих близко расположенные тиомочевинные группировки. Молекулы исследованных соединений содержат уплощенный $NHC(S)NHP(S)$ -фрагмент. В кристалле они

связаны в бесконечные цепочки посредством межмолекулярных водородных связей с участием атома серы тиокарбонильной группы и P(S)NH-протона. В случае

1,2-бис-(N-диизопропокситиофосфорилтиокарбамидо)бензола зафиксировано наличие слабой внутримолекулярной водородной связи между атомом серы тиокарбонильной группы одного и P(S)NH-протоном другого тиомочевинного фрагмента.

Установлено, что 1,2-бис-(N-диизопропокситиофосфорилтиокарбамидо)бензол при взаимодействии с основаниями циклизуется с отщеплением молекулы тиофосфорилизотиоцианата и образованием N-диизопропокситиофосфорилбензимидазолимина. Процесс циклизации существенно ускоряется при участии окислителей или алкилирующих агентов. 1,2-Бис-(N-диизопропокситиофосфорилтиокарбамидо)этилен, в отличие от аналога с фениленовым мостиковым фрагментом, под действием основания переходит в соль. Окисление соли иодом приводит к соединению, содержащему имидазолидиновый цикл и N-тиофосфорилтиомочевинный фрагмент. Отщепления тиофосфорилизотиоцианата в ходе циклизации не происходит.

Практическая значимость работы. Полученные в ходе работы N-тиофосфорилированные тиоамиды и тиомочевины могут быть использованы в качестве экстрагентов, комплексообразователей в аналитической химии (в частности, при создании ион-селективных электродов) и синтонов для получения гетероциклов, макроциклических и других супрамолекулярных структур. Соединения, содержащие краун-эфирный фрагмент и хелатообразующую C(S)NHP(S)-группу, могут быть использованы также в органическом синтезе для введения краун-эфирного фрагмента в различные структуры и для иммобилизации краун-эфиров на полимерах и других твердых носителях.

Апробация работы и публикации. Основные результаты диссертации изложены в 7 статьях, опубликованных в зарубежных и центральных российских изданиях. Материалы исследования докладывались на международных конференциях в России (Казань, 1996; Москва, 1998), Франции (Лион, 1996), Польше (Устрон, 1996), Корее (Сеул, 1997), США (Цинциннати, 1998), Канаде (Лондон, 1998), Великобритании (Сент-Эндрюс, 2000).

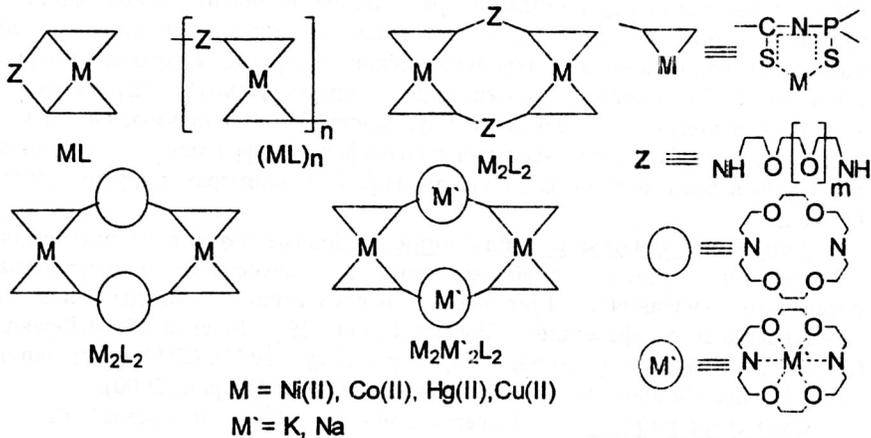
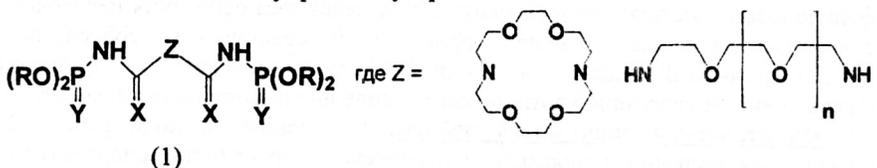
Структура работы. Диссертационная работа изложена на 168 страницах, содержит 12 таблиц, 17 рисунков и 154 библиографические ссылки. Диссертация состоит из введения, трех глав, списка литературы, выводов и одного приложения.

В первой главе приведен обзор литературы о строении и свойствах N-(тио)фосфорил(тио)амидов и тиомочевин. Вторая глава посвящена синтезу и изучению химического поведения N-(тио)фосфорил(тио)амидов, а также моно- и бис-тиомочевин. В этом разделе представлены результаты и обсуждение собственных исследований, а также данные об изучении новых соединений физико-химическими методами. В третьей главе представлено описание проведенных экспериментов. Наиболее интересные и необходимые при

обсуждении результатов спектры исследуемых соединений приведены в приложении 1.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

N-тиофосфорилированные тиоамиды и тиомочевины, содержащие краун-эфирные фрагменты. Ранее в нашей научной группе впервые были получены бистиомочевины (1), содержащие в молекуле N-фосфорилтиомочевинные группировки в сочетании с краун-эфирными фрагментами или их открытоцепными аналогами (Журн. общ. химии. -1990.- Т. 60, № 6.-С. 1247-1251). Присутствие в составе этих соединений двух реакционноспособных N-(тио)фосфорил(тио)мочевинных фрагментов позволяет использовать их для синтеза более сложных супрамолекулярных соединений.

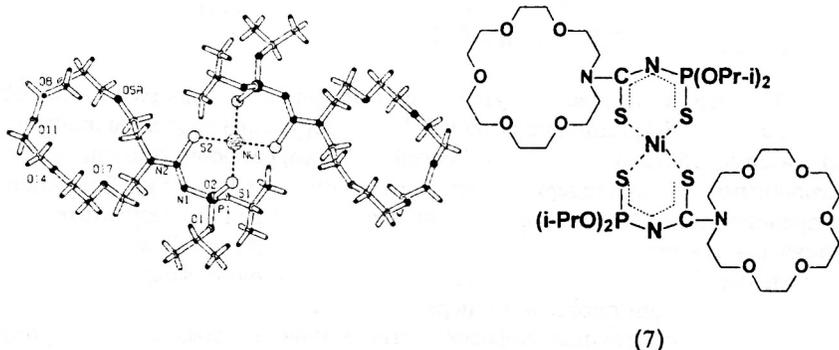
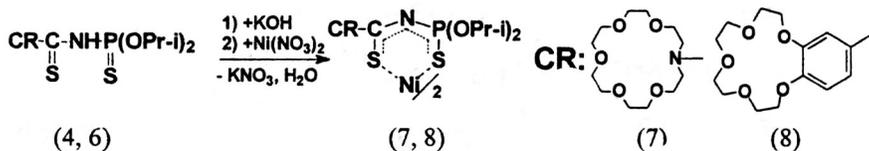
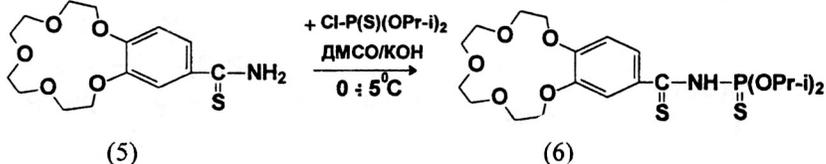
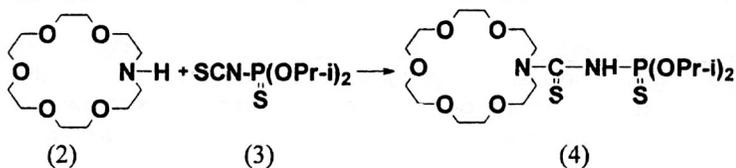


Краунсодержащие бистиомочевины (1) объединяют в себе способность к образованию хелатов с помощью C(X)NHP(Y)-группы и комплексов типа «гость-хозяин» за счет краун-эфирного фрагмента. Таким образом, описываемые соединения приобретают способность образовывать комплексы с разными по природе катионами. Например, с катионами двухвалентных переходных металлов с участием хелатирующей группы и с катионами щелочных металлов с участием краун-эфирного фрагмента ($M_2M'_2L_2$).

Исследование комплексобразующих свойств бис-N-фосфорилтиомочевин, содержащих краун-эфирные или открытоцепные фрагменты, проведенное ранее в нашей научной группе, показало, что для этих соединений характерно образование одновременно как макроциклических комплексов с катионами

двухвалентных металлов состава M_2L_2 , так и $(ML)_n$, имеющих полимерное строение. Кроме того, для открытоцепных аналогов возможно образование комплексов состава ML . Это многообразие комплексообразующих свойств существенно затрудняет дальнейшее исследование строения получающихся комплексных соединений.

Для разработки методов синтеза и изучения строения двойных комплексов с ионами различных по природе металлов необходимо предварительное исследование с участием более простых монофункциональных соединений. С этой целью нами был осуществлен синтез комплексообразующих реагентов, содержащих у макроциклического фрагмента одну пendantsкую ациламинофосфатную группу. Эти соединения являются структурными аналогами простейших N-фосфорилтиоамидов и тиомочевин.



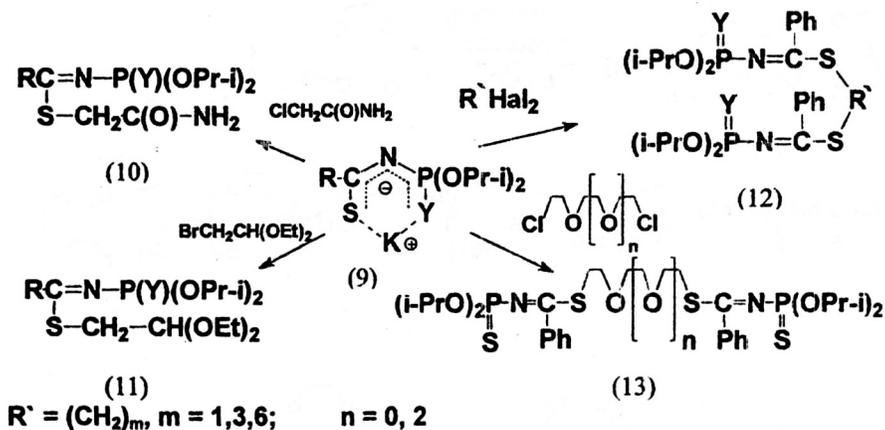
Для синтеза тиомочевины (4) нами была использована реакция тиофосфорилизотиоцианата (3) с моноаза-краун-эфиром (2). Краун-

содержащий N-фосфорилтиоамид (6) был синтезирован реакцией соответствующего тиоамида (5) с хлортиофосфатом в условиях суперосновной среды.

Как и простейшие N-тиоациламинофосфаты соединения (4) и (6) легко образуют прочные кристаллические комплексы с ионом никеля(II) состава NiL₂ (7, 8), имеющие хелатное строение.

В результате исследования комплекса формулы (7) методом рентгеноструктурного анализа, проведенного в лаборатории ДМИ ИОФХ КНЦ РАН под руководством д.х.н. И.А.Литвинова, установлено, что катион никеля в комплексе имеет плоскочувратное окружение с транс-расположением лигандов. Полости макроциклов свободны, следовательно, полученный комплекс сохраняет способность к комплексообразованию по типу «гость-хозяин».

Взаимодействие N-(тио)фосфорил(тио)амидов с алифатическими галогенпроизводными. Тиоациламино(тио)фосфатные группы, содержащиеся в соединениях (4) и (6), открывают большие возможности для их химической модификации с целью получения супрамолекулярных структур с двумя или более краун-эфирными фрагментами.



С целью исследования путей такой модификации нами разработан общий метод синтеза S-органилпроизводных N-фосфорилтиоамидов, заключающийся во взаимодействии калиевых солей N-(тио)фосфорилтиоамидов (9) с различными галогенсодержащими реагентами, в частности, бромацеталем, хлорацетамидом, диалогеноалканами и оксаалканами. В результате реакций получены соединения, содержащие в своем составе карбамидоильные (10), ацетальные (11), алкиленовые (12) и оксаалкиленовые фрагменты (13). Все изученные реакции протекают с переносом реакционного центра на атом серы тиокарбонильной группы N-фосфорилтиоамидов и образованием продуктов замещения, содержащих одну или две имидотиольные группы.

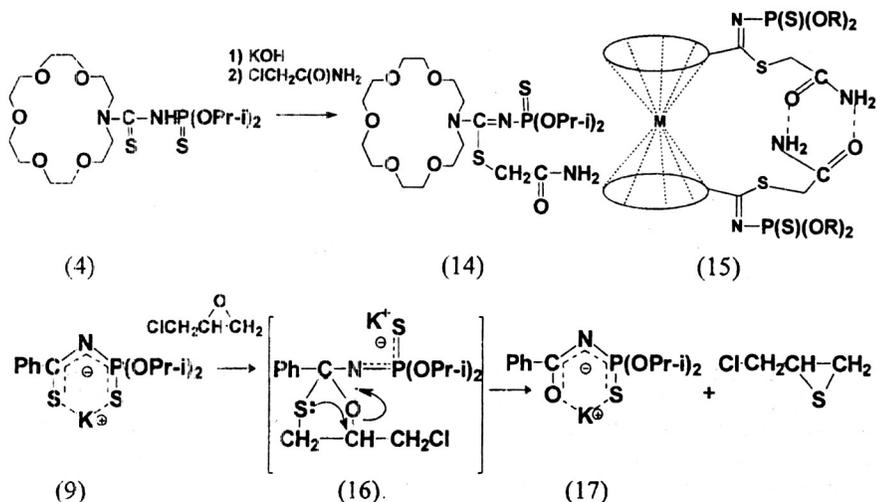
Карбамидоильные производные (10) интересны тем, что в них возможно образование водородно-связанных димеров за счет взаимодействия амидных групп. Имидотиоаты (11), содержащие ацетальные группы, могут быть легко превращены в соответствующие альдегиды, что позволит в дальнейшем использовать их для введения имидотиильного фрагмента в различные структуры, в том числе для иммобилизации на полимерных носителях.

Применение реакции с галогеноалканами к аналогам соединений (9) с двумя тиоациламинофосфатными фрагментами открывает пути для синтеза макроциклических производных.

Соединения (13) представляют собой открытоцепные аналоги краун-эфиров (так называемые поданды). Присутствие в их структуре донорных атомов кислорода оксаалкановых цепей, тиольных и тионных атомов серы и иминного азота в имидотиильном фрагменте позволяет ожидать от данных соединений способности к образованию комплексов с катионами щелочных или щелочноземельных металлов.

Таким образом, применение исследованных реакций к краунсодержащим аналогам тиоациламинофосфатов (9) открывает большие перспективы для синтеза супрамолекулярных соединений.

Такая возможность показана нами на примере реакции соединения (4) с хлорацетамидом. В результате взаимодействия был получен краун-содержащий имидотиоат (14), для которого можно ожидать образования водородно-связанных димеров, способных давать сэндвичевые комплексы (15) с катионами металлов за счет краун-эфирных фрагментов.

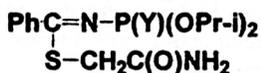


Изучение взаимодействия N-диизопропокситиофосфорилтиобензамида калия (9) с эпихлоргидрином (3-хлор-1,2-оксипропаном) показало, что реакция идет по иному пути. Несмотря на длительное кипячение реакционной смеси, продукт замещения атома хлора в эпихлоргидрине не образуется. Из

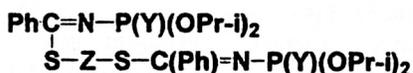
реакционной смеси выделен N-диизопропокситиофосфорилбензамид калия (17). По-видимому, реакция протекает через стадию образования продукта присоединения тиокарбонильной группы к эпихлоргидрину формулы (16), который затем разлагается с образованием соли N-тиофосфориламида (17).

Во всех ранее изученных S,O-обменных процессах в N-тиофосфорилтиоамидах тиофосфорильная группа всегда реагировала раньше, чем тиокарбонильная. В нашей работе впервые произведена замена атома серы на кислород в тиокарбонильной группе с сохранением тиофосфорильной.

ЯМР-спектральное исследование S-органилтиобензимидазатов. Нами совместно с д.х.н. Ф.Х.Каратаевой было проведено исследование строения ряда S-органилтиобензимидазатов формулы (10, 12, 13) методами ЯМР-спектроскопии. Эти соединения могут быть использованы как модели при изучении таутомерных процессов в N-фосфорилтиоамидах. Установлено, что полученные N-(тио)фосфорил-S-органилтиобензимидазаты структурно однородны в среде полярных растворителей. На основании анализа констант спин-спинового взаимодействия в спектрах ЯМР¹³C сделан вывод о син-расположении групп P(X)(OPr-i)₂ и Ph относительно C=N-кратной связи и отсутствии таутомерии между син- и анти- формами в растворе.

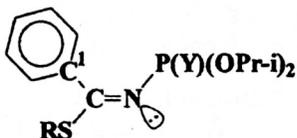


(10)



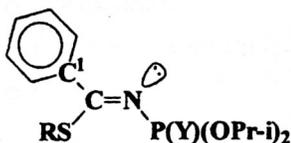
(12, 13)

Z = (CH₂)_n, (CH₂CH₂O)_m; n = 1, 3, 6; m = 2, 3.



син-изомер

³J_{PC}¹ 9.1-10.0 Гц

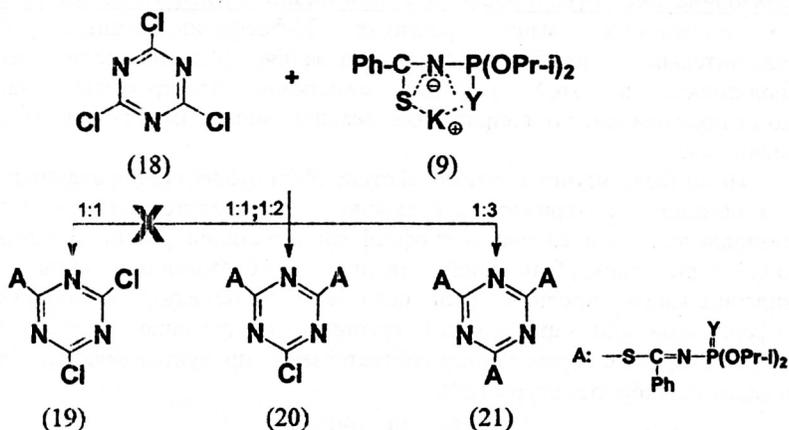


анти-изомер

³J_{PC}¹ ~ 35 Гц

Взаимодействие N-(тио)фосфорилтиоамидов с хлорпроизводными 1,3,5-триазины. Способность N-(тио)фосфорил(тио)амидов и их солей вступать в реакции алкилирования, протекающие легко и однозначно, побудила нас изучить их поведение в реакции замещения атома хлора у sp²-гибридизованного атома углерода в хлорсодержащих производных 1,3,5-триазины. В случае успеха мы ожидали получить вещества с высокой биологической активностью благодаря наличию в них двух биологически активных фрагментов - 1,3,5-триазинового цикла и N-фосфорилимидотионильной группы.

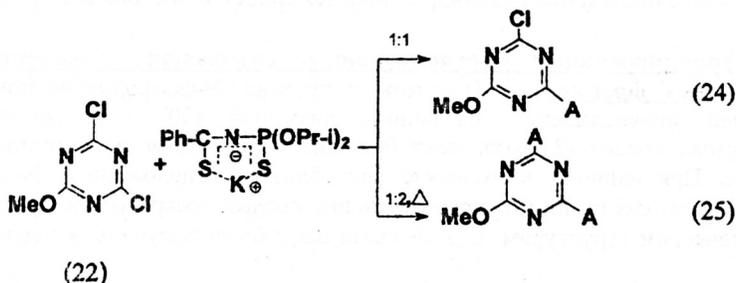
При взаимодействии калиевых солей N-диизопропокси(тио)фосфорилтиобензамида с цианурхлоридом (18) возможно образование трех различных продуктов: моно- (19), ди- (20) и тризамещенных (21) производных. Оказалось, что проведение реакций при соотношении исходных реагентов 1:1 приводит, несмотря на охлаждение реакционной смеси до 0°C, к образованию производных цианурхлорида состава 1:2 (20), что свидетельствует о высокой подвижности атомов хлора в исходном триазине. Проведение реакций при соотношении исходных реагентов 1:3 и кипячении растворителя приводит к образованию продуктов состава 1:3 (21).

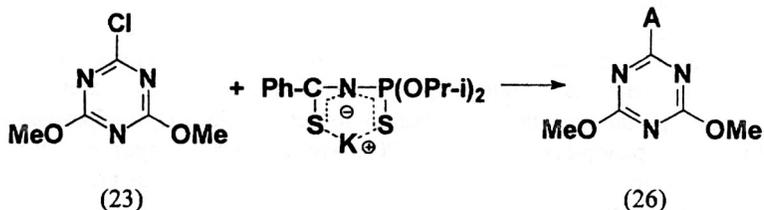


Калиевая соль N-(тио)фосфорилтиобензамида реагирует с цианурхлоридом по атому серы тиокарбонильной группы с образованием продуктов имидотиильной структуры, что подтверждается данными ИК и ЯМР ^{31}P спектров.

Введение в молекулу одной или двух донорных метоксильных групп (22, 23) отрицательно сказывается на гидролитической устойчивости образующихся продуктов. Несмотря на это нам удалось выделить и охарактеризовать продукты замещения одного и двух атомов хлора в этих соединениях (24-26).

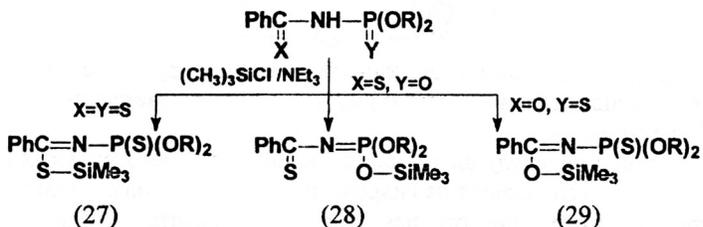
В ходе испытаний на биологическую активность установлено, что соединения (20, 21) проявляют высокую инсектоакарицидную активность против тлей и клещей.





Взаимодействие N-(тио)фосфорил(тио)амидов с триметилхлорсиланом. Во всех описанных выше реакциях N-фосфорилтиоамиды образуют исключительно продукты S-алкилирования. Мы полагали, что если использовать в этой реакции «жесткие» электрофилы, например, триметилхлорсилан, то направление реакции может кардинальным образом измениться.

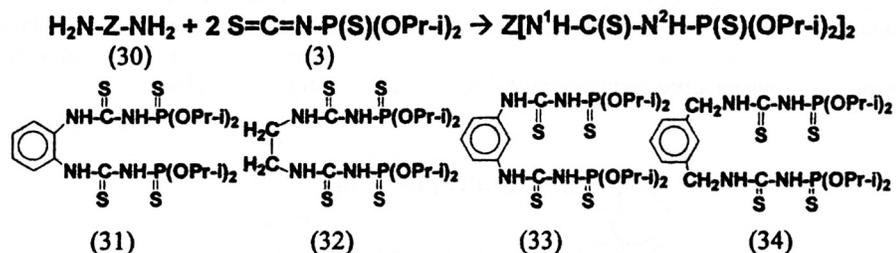
Нами было изучено взаимодействие N-(тио)фосфорилированных амидов и тиоамидов с триметилхлорсиланом в присутствии триэтиламина. Установлено, что в случае N-тиофосфорилтиоамидов реакция протекает по атому серы тиокарбонильной группы с образованием продукта (27) имидотиильного строения. При появлении в молекуле атома кислорода фосфорильной или карбонильной группы силилирование проходит уже по атому кислорода с образованием соответственно продуктов фосфазеновой (28) и имидотиильной структуры (29).



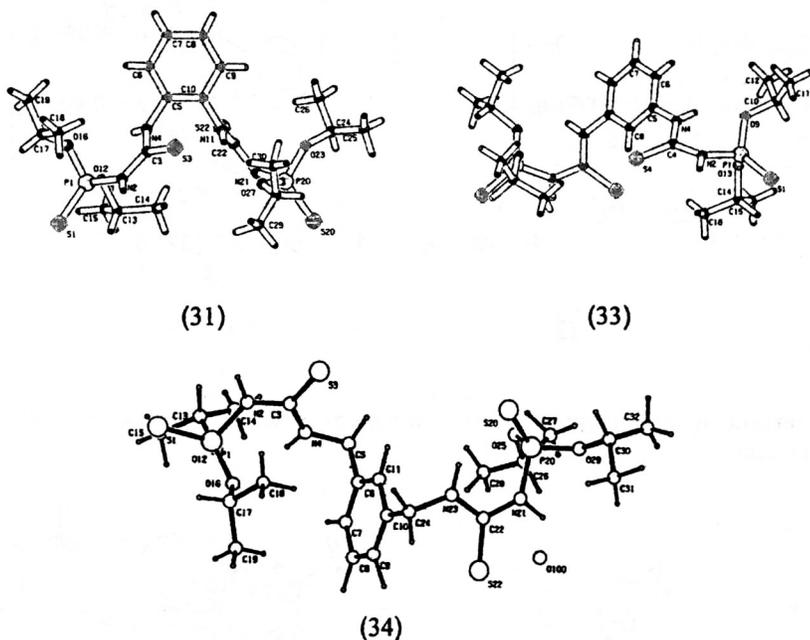
Таким образом, направление реакций N-(тио)фосфорилированных амидов и тиоамидов с триметилхлорсиланом в корне отличаются от алкилирования их галоидными алкилами. Основным фактором, определяющим направление протекания реакции, становится сродство кислорода к кремнию.

N-фосфорилированные бистиомочевины, содержащие алкиленовые и ариленовые фрагменты. Простота получения N-фосфорилбистиомочевин реакцией присоединения различных диаминов (30) к изотиоцианатам фосфорных кислот (3) открывает большие перспективы для органического синтеза. При наличии в молекуле двух близко расположенных N-тиоациламинофосфатных групп можно ожидать интересных превращений, приводящих к циклическим структурам. В этой связи нами были получены и исследованы

N-фосфорилированные бистиомочевины, содержащие этиленовый (32) и фенолиловые фрагменты (31, 33, 34).

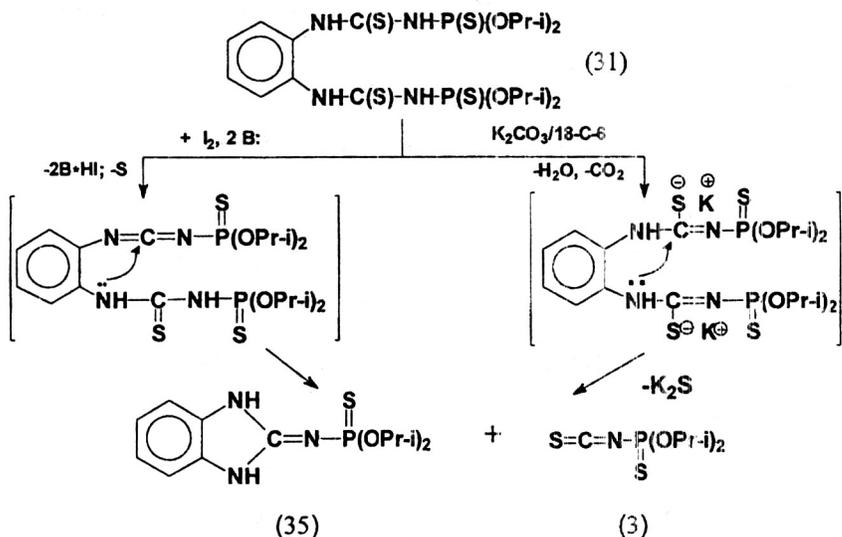


Геометрия молекул бистиомочевин (31, 33, 34) в кристаллах

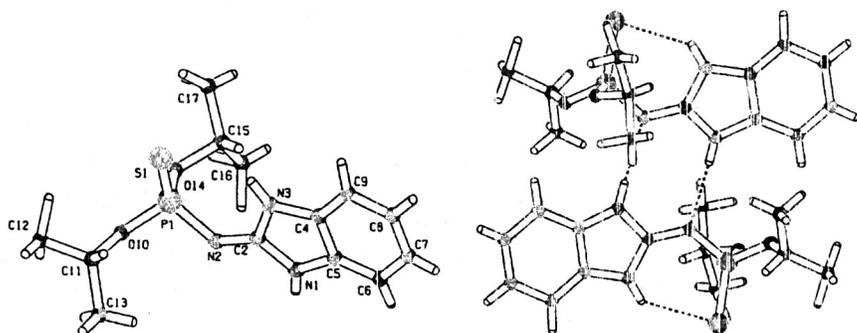


Тиокарбамидные группы в соединении (31) и его этилендиаминовом аналоге (32) находятся в непосредственной близости, что облегчает протекание внутримолекулярных реакций. В соединениях (33, 34), напротив, затруднен внутримолекулярный контакт между этими группами. Если соединения первого типа могут найти применение в качестве исходных реагентов для получения фосфорилированных гетероциклов, то для вторых должно быть характерно образование полимерных и макроциклических структур.

Нами было установлено, что тиомочевина (31) при взаимодействии с основаниями циклизуется с отщеплением молекулы изотиоцианата (3) и образованием тиофосфорилированного бензимидазолимина (35). Процесс циклизации существенно ускоряется при участии окислителей или алкилирующих агентов. Движущей силой процесса является, по нашему мнению, образование сопряженной бензимидазолиминной системы.

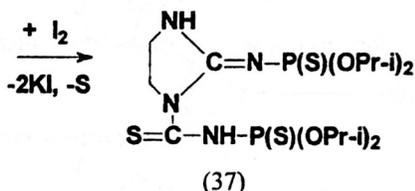
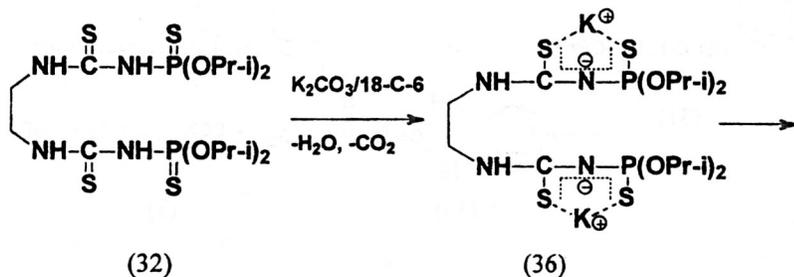


Геометрия и водородные связи молекулы бензимидазолимина (35) в кристалле



Бистиомочевина (32) в отличие от аналога с фениленовым мостиковым фрагментом под действием основания переходит в соль (36). Окисление соли

иодом приводит к соединению, содержащему имидазолидиновый цикл и N-тиофосфорилтиомочевинный фрагмент (37). Отщепление изотиоцианата в ходе циклизации не происходит.



Нуклеофильность атома азота в имидазолидине (37) достаточна для сохранения связи C-N в тиомочевинном фрагменте. В молекуле бензимидазолимина (35), напротив, делокализация отрицательного заряда в цикле делает невыгодным существование продукта присоединения изотиоцианата (3) к соединению (35).

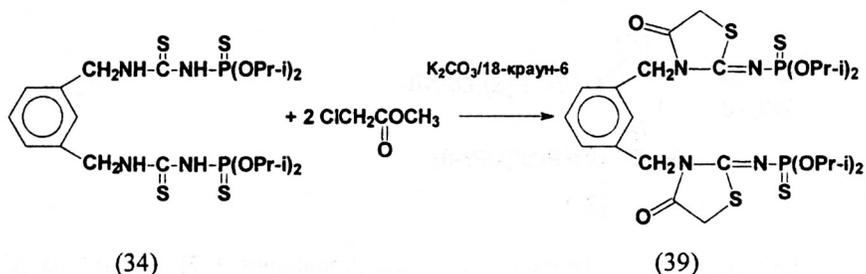
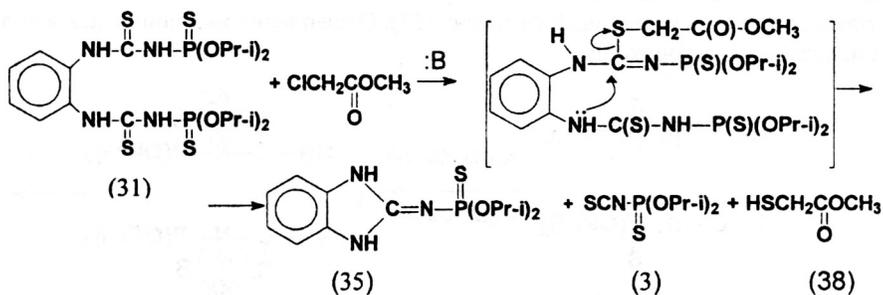
Ранее Р.М. Камаловым с сотрудниками (Журн. общ. химии.-1990.-Т. 60, №8.-С. 1700-1706) было установлено, что взаимодействие N-(тио)фосфорилтиомочевин с производными монохлоруксусной кислоты приводит к образованию N-(тио)фосфорилированных производных иминотиазолидин-4-она. Для бистиомочевин, рассматриваемых в данной работе, можно было ожидать, что особенности взаимного расположения тиомочевинных групп в молекулах должны оказать влияние на направление процесса.

Нами было проведено исследование взаимодействия бистиомочевин (31) и (34) с метиловым эфиром монохлоруксусной кислоты.

Оказалось, что соединение (31) в этих условиях не образует устойчивых продуктов S-алкилирования: в реакционной смеси обнаружены диэтилопропекситиофосфорилизотиоцианат (3) и бензимидазолимин (35).

Мы полагаем, что превращение одного из тиомочевинных фрагментов в изотиомочевинный инициирует процесс циклизации, приводящий к образованию бензимидазолимина (35) и отщеплению меркаптоацетата (38).

Взаимодействие м-ксилиденбистиомочевин (34) с метиловым эфиром монохлоруксусной кислоты протекает по схеме, описанной в работе Камалова, и приводит к образованию циклической структуры (39).



N-тиофосфорилированные тиомочевины и бистиомочевины, полученные в ходе данной работы, могут быть использованы в качестве экстрагентов, аналитических реагентов и синтонов для получения супрамолекулярных структур.

Соединения, содержащие краун-эфирный фрагмент и хелатообразующую C(S)NHP(S)-группу, по-видимому имеют перспективу использования в органическом синтезе для введения краун-эфирного фрагмента в различные структуры. Возможно также и их использование для иммобилизации макроциклов на полимерах и других твердых носителях.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые получены соединения, содержащие в своем составе краун-эфирный фрагмент, соединенный с одной хелатообразующей N-тиофосфорилтиоамидной или тиомочевинной группировкой. Синтезированы комплексы этих соединений с ионом никеля(II) состава NiL₂. Согласно данным рентгеноструктурного анализа в никелевом комплексе N-(N'-диизопропокситиофосфориламидотиокарбонил)-аза-18-краун-6 катион никеля имеет плоскоквадратное окружение с транс-расположением лигандов. Полости макроциклов свободны, и полученный комплекс сохраняет способность к комплексообразованию по типу «гость-хозяин».

2. Разработан общий метод синтеза широкого круга N-(тио)фосфорил-S-органилиимидотиоатов, заключающийся во взаимодействии N-(тио)фосфорилтиоамидов или их калиевых солей с галогенсодержащими реагентами.
3. Установлено, что калиевые соли N-(тио)фосфорилтиоамидов способны замещать один, два или три атома галогена в молекулах хлорпроизводных 1,3,5-триазина с образованием продуктов имидотиольного строения. При проведении реакции при пониженной температуре были получены продукты неполного замещения атомов галогена в исходных 1,3,5-триазилах.
4. Методами ЯМР-спектроскопии установлено, что полученные N-(тио)фосфорил-S-органилиобензимидааты структурно однородны в среде полярных растворителей. На основании анализа стереоспецифичных констант спин-спинового взаимодействия в спектрах ЯМР ^{13}C сделан вывод о син-расположении групп $\text{P}(\text{X})(\text{OPr-i})_2$ и Ph относительно $\text{C}=\text{N}$ -кратной связи.
5. Установлено, что реакция N-(тио)фосфорил(тио)амидов с триметилхлорсиланом в случае N-тиофосфорилтиоамидов протекает по атому серы тиокарбонильной группы аналогично взаимодействию с алкоидными алкилами. Силилирование карбонил- и фосфорилсодержащих амидов и тиоамидов проходит по атомам кислорода карбонильной или фосфорильной группы соответственно.
6. Установлено, что 1,2-бис-(N-диизопропокситиофосфорилтиокарбамидо)бензол при взаимодействии с основаниями циклизуется с отщеплением одной молекулы тиофосфорилзотиоцианата и образованием N-диизопропокситиофосфорилбензимидазолимина. Процесс циклизации существенно ускоряется при участии окислителей или алкилирующих агентов. 1,2-Бис-(N-диизопропокситиофосфорилтиокарбамидо)этилен, в отличие от аналога с фениленовым мостиковым фрагментом, под действием основания переходит в соль, окисление которой иодом приводит к иминоимидазолидину, содержащему N-тиофосфорилтиомочевинный фрагмент. Отщепление тиофосфорилзотиоцианата в ходе циклизации в данном случае не происходит.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Забиров Н.Г., Соколов Ф.Д., Черкасов Р.А. Реакции алкилирования N-фосфорилированных тиоамидов // Журн. общ. химии.-1998. - Т. 68, № 7.- С. 1100-1103.
2. Забиров Н.Г., Соколов Ф.Д., Черкасов Р.А. Синтез бис-N-тиофосфорилтиоимидаоксаалканов // Журн. общ. химии.- 1998.-Т. 68, № 9. - С. 1582.
3. Каратаева Ф.Х., Соколов Ф.Д., Забиров Н.Г. Структура и внутримолекулярная подвижность N-(фосфорил)- или (тиофосфорил)амидов и тиоамидов. VIII. Исследование строения N-тиофосфорил-S-

- органилбензимидазотиоатов методами спектроскопии ЯМР // Журн. общ. химии.- 2000.-Т. 70, № 4. - С. 567-570.
4. Zabirow N.G., Sokolov F.D., Brus'ko V.V., Cherkasov R.A. Synthesis, structure and properties of N-(thio)phosphoryl thioamides // Phosphorus, Sulfur and Silicon.-1999.-V.147.-P.447.
 5. Брусько В.В., Соколов Ф.Д., Забиrow Н.Г., Черкасов Р.А., Рахматуллин А. И., Вэрат А.Ю. Комплексы бис-тиофосфорилтиомочевин с ионом Pd (II) // Журн. общ. химии.-1999. – Т.69, №4.- С. 693 - 694.
 6. Соколов Ф.Д., Брусько В.В., Забиrow Н.Г., Черкасов Р.А. Синтез и окисление 1,2-бис-N,N'-(диизопропокситиофосфорилтиокарбамидо)фенилендиаминa // Журн. общ. химии.-1999.- Т.69, №6.- С. 1047 - 1048.
 7. Забиrow Н.Г., Брусько В.В., Кашеваров С.В., Соколов Ф.Д., Щербакова В.А., Вэрат А.Ю., Черкасов Р.А. Синтез и комплексообразующие свойства N-(тио)фосфорилированных (бис)тиомочевин // Журн. общ. химии - 2000.-Т.70, № 8.- С.1294-1302.
 8. Synthesis, structure and properties of N-(thio)phosphoryl thioamides/ Zabirow N.G., Sokolov F.D., Brus'ko V.V., Cherkasov R.A. // Abstr. 14th International Conference on Phosphorus Chemistry.- Cincinnati, Ohio (USA).-1998.-P.296.
 9. Acid-basic properties of crown-containing and open-chained N-phosphorylated (thio)ureas and (thio)amides / Zabirow N.G., Kashevarov S.V., Sokolov F.D. // Abstr. 9th International Symposium on Molecular Recognition and Inclusion.- Lyon, France.-1996.-P. 19.
 10. The new type of complexing agents-«hard-soft ligands» on the basis of organophosphorus crown-esters / Zabirow N.G., Cherkasov R.A., Kashevarov S.V., Sokolov F.D. // Abstr. 5th International Summer School on Supramolecular Chemistry.-Ustron, Poland.-1996.-P.75.
 11. Acid-basic properties of crown-containing and open-chained N-phosphorylated (thio)ureas and (thio)amides / Zabirow N.G., Kashevarov S.V., Sokolov F.D. // Abstr. XI International Conference on Chemistry of Phosphorus Compounds.-Kazan,Russia.-1996.-P.280.
 12. The new type of complexing agents-«hard-soft ligands» on the basis of organophosphorus crown-esters / Zabirow N.G., Cherkasov R.A., Kashevarov S.V., Sokolov F.D. // Abstr. XI International Conference on Chemistry of Phosphorus Compounds.-Kazan,Russia.-1996.-P.281.
 13. Structure and complexing properties of a new type compounds: «crown-chelating ligands» / Zabirow N.G., Sokolov F.D. Kashevarov S.V., Brus'ko V.V., Cherkasov R.A. // Abstr. XXII International Symposium on Macrocyclic Chemistry.-Seoul, Korea.-1997.-P.181.
 14. The chelating ligands containing C(X)NHP(Y) fragments / Zabirow N.G., Kashevarov S.V., Sokolov F.D. Brus'ko V.V., Shtyrilin V.G., Kon'kin A.L., Litvinov I.A., Karataeva F.Kh. // Abstr. Fifth International Conference on Heteroatom Chemistry.-London, Canada.-1998.-P.69.
 15. Хелатирующие лиганды, содержащие фрагмент C(X)NHP(Y) / Забиrow Н.Г., Кашеваров С.В., Соколов Ф.Д., Брусько В.В., Штырлин В.Г., Конькин А.Л.,

- Литвинов И.А., Черкасов Р.А. // Всеросс. конференция «Химия фосфорорганических соединений и перспективы ее развития на пороге XXI века», посвященная памяти академика М.И.Кабачника.-Москва.-1998.-С.33.
16. N-(N'-Thiophosphorylamidothiocarbonyl)-aza-18-crown-6 complexes with Cd(II), Ni(II) and Zn (II) ions / Brus'ko V.V., Sokolov F.D., Krivolapov D.B., Litvinov I.A., Zabirotov N.G., Cherkasov R.A. // Abstr. XXV International Symposium on Macrocyclic Chemistry.-St Andrews, Scotland, UK.-2000.-P. 107.



200

Издательство «Экоцентр»
Без объявл. – 2000
Лицензия № 0307 от 8.06.2000

Отпечатано с готового оригинал-макета. Печать RISO.
Бумага офсет №1. Формат 60*84 1/16.
Объем 1,2 п.л. Тираж 100 экз. Заказ 8.

Отпечатано на полиграфическом участке издательства «Экоцентр»,
г. Казань, ул. К. Маркса, 70.