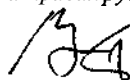


0- 734594

На правах рукописи



Вэрат Александр Юрьевич

**КОМПЛЕКСЫ N-ФОСФОРИЛТИОМОЧЕВИН И
-ТИОАМИДОВ С d-МЕТАЛЛАМИ**

02.00.08 - Химия элементоорганических соединений

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань - 2003

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

Научные руководители

доктор химических наук
в. н. с. Н. Г. Забиров
кандидат химических наук
с. н. с. В. В. Брусько

Официальные оппоненты

доктор химических наук
профессор М. А. Пудовик
доктор химических наук
профессор Э. П. Медянцева

Ведущая организация

Казанский государственный
технологический университет

Защита диссертации состоится 19 июня 2003 года в 14 часов на заседании диссертационного совета К 212.081.04. Казанского государственного университета по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская, 18, Казанский государственный университет, НИХИ им. А. М. Бутлерова.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного университета.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская 18, Казанский государственный университет, Научная часть.

Автореферат разослан 17 мая 2003 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



А. Г. Зазыбин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Фосфорорганические соединения находят широкое применение в качестве эффективных **комплексобразователей** и **экстрагентов**. Это связано с их лёгкой доступностью, удобством в применении и способностью образовывать устойчивые комплексы с широким кругом металлов.

Исследование **комплексобразующих** свойств сопряжённых а **идентентных** фосфорорганических соединений составляет отдельное направление современной координационной и **элементоорганической** химии. Природа связей фосфор-элемент оказывает существенное влияние на физико-химические свойства **хелатных** комплексов фосфорорганических **лигандов** по сравнению с их органическими аналогами. Применение широкого круга физических методов для исследования **строения** и динамических процессов в растворах таких координационных соединений позволит установить особенности природы химической связи в сопряжённых фосфорорганических анионах и откроет пути для создания новых типов селективных комплексобразующих агентов.

Лиганды, содержащие одновременно **краун-эфирную** и **хелатирующую** группы, способны связывать ионы как за счёт **хелатирующих** групп, так и с помощью краун-эфирного цикла по механизму «гость-хозяин». Это открывает широкие возможности для синтеза полиядерных комплексов, содержащих разные по природе ионы металлов. Полиядерные комплексы металлов привлекают внимание в качестве моделей при изучении **внутрикомплексных** редокс-процессов, селективных и специфичных катализаторов, моделей биологических объектов, переносчиков молекулярного кислорода.

Цель работы. Настоящая диссертационная работа посвящена изучению комплексобразующих свойств **N-(тио)фосфорилтиоамидов** и тиомочевин с рядом **d-металлов**, а также синтезу **смешанно-лигандных** комплексов металлов, содержащих одновременно два разных по природе фосфорсодержащих **лиганда: трифенилфосфин** и соединения с фрагментом $C(S)NHP(Y)$ ($Y = O, S$).

Особое внимание уделено установлению структуры комплексов и центров координации с целью дальнейшего использования полученных закономерностей для направленного синтеза **макроциклических** структур, образованных посредством ионов металлов с участием **биподальных** **открытоцепных** или **краун-содержащих N-(тио)фосфорилтиомочевин**.

Научная новизна работы. Проведено детальное изучение структуры и поведения комплексов **N-фосфорилтиоамидов**, содержащих координирующие атомы серы и кислорода, с ионами $Ni(II)$ и $Pd(II)$. Показано, что строение комплексов **N-ациламинофосфатов** зависит от природы координирующих атомов и заместителей у атома **амидного** азота. Так, установлено, что комплекс палладия с **N-фосфорилтиобензамидом** имеет **цис-** плоско-квадратное строение и состав PdL_2 , а комплекс никеля образует с ним **октаэдрический** комплекс состава $NiL_2 \cdot 2HL$. Показано, что в растворах данного комплекса происходит

медленный обмен между **нейтральной** и анионной формами **лиганда** и определена скорость такого обмена.

Методом **РСА** установлено **транс-** плоскоквадратное строение комплексов **Pt(II)** с **N-(диизопропокситиофосфорил)тиобензамидом** и **-N'-фенилтиомочевиной**. Последний комплекс может быть выделен исключительно в **транс-** форме или в виде смеси **цис-** и **транс-** изомеров в зависимости от условий получения. Методом ^{31}P ЯМР спектроскопии показано, что в растворе между **цис-** и **транс-** изомерами существует равновесие и вычислена константа равновесия процесса **цис транс изомеризации**.

Синтезирован широкий ряд **гомо-** и гетеролигандных ионных и нейтральных комплексов **Ag(I)**, **Au(I)** и **Cu(I)** с **N-тиофосфорилтиобензамидом** и **-N'-фенилтиомочевиной** и **трифенилфосфином**. Комплексы переходных металлов, в которых **N-тиоациламидотиофосфаты**, содержащие **донорные** атомы серы, выступают как нейтральные **лиганды**. Примеры такого поведения **N-тиоациламидотиофосфатов** в комплексах с металлами крайне редки. Показано, что состав комплексов комплексов **Cu(I)** с **N-ациламидофосфатами** и **трифенилфосфином**, не зависит от электронных свойств заместителя у **ациламидного** атома углерода.

Изучено строение комплексов двухвалентных металлов с **биподальными N-тиофосфорилированными** тиомочевинами. Показано, что данные комплексы существуют в кристаллической фазе в виде димеров состава **M₂L₂**. Методом **РСА** установлена кристаллическая и молекулярная структура комплексов **Cd(II)**, **Co(II)** и **Pd(II)** с биподальными **N-тиофосфорилированными** тиомочевинами. Показано, что последний и в растворе также существует в димерной форме **Pd₂L₂**.

Практическая значимость работы. Возможно использование **N-ациламидофосфатов** в ион-селективных электродах для анализа содержания различных по природе «жестких» и «мягких» ионов металлов. Комплексы с **d-металлами** (особенно с **медью(II)**) должны проявлять практически полезные свойства в различных областях (например, как присадки к смазочным маслам, биологически-активные вещества, ингибиторы кислотной коррозии металлов и др.). Комплексы одновалентной меди применяются в качестве катализаторов процессов, включающих **гомолитический** разрыв связей углерод-галоген, что используется для присоединения **галогеналканов** к олефинам. Комплексы **краун-содержащих N-(тио)фосфорилированных** тиомочевин, а также комплексы, представляющие собой **металломакроциклы**, могут быть использованы для получения **гетероядерных** комплексов металлов.

Апробация работы и публикации. Основные результаты диссертации изложены в 4 статьях, опубликованных в зарубежных и центральных российских изданиях, а также в тезисах 11 докладов международных, всероссийских и региональных конференций, в том числе: Международный симпозиум по **макроциклической** химии «**Macrocycles 2000**» (Великобритания, Сент-Эндрюс, 2000), XV Международная конференция по химии соединений фосфора (Япония, Сендай, 2001), 14 Международная конференция по органическому синтезу (Новая Зеландия, Крайсчерч, 2002), II Международный

симпозиум «Molecular design and synthesis of Supramolecular Architectures» (Казань, 2002), III Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2003).

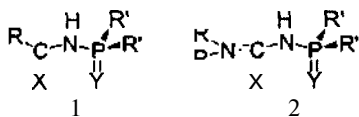
Работа по теме диссертации выполнена при поддержке грантов российского фонда фундаментальных исследований № 96-03-33550а, 00-03-32791а; совместного гранта CRDF и Минобразования РФ «Basic Research and Higher Education» (REC-007).

Структура работы. Работа изложена на 157 страницах, содержит 21 таблицу, 26 рисунков и 124 библиографические ссылки. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов, двух приложений и списка цитируемой литературы.

В первой главе рассмотрены методы синтеза, свойства и структура всех известных автору на сегодняшний момент комплексов металлов с **N-ациламидофосфатами**. Вторая глава посвящена изучению комплексов **N-фосфорилтиомочевин** и -тиоамидов с **d-металлами**. Обсуждаются данные, полученные с помощью методов ИК, многоядерной и двумерной ЯМР спектроскопии, **рентгеноструктурного анализа (РСА)**, **масс-спектроскопии**. Особенности строения и свойств полученных комплексов сравниваются с имеющимися в литературе сведениями о подобных комплексах. Третья глава посвящена изучению комплексов **биподальных N-тиофосфорилированных тиомочевин** с d-металлами. Четвёртая глава содержит описание проведённых экспериментов. Наиболее интересные и необходимые при обсуждении результатов спектры исследуемых соединений приведены в приложениях.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Ранее в нашей научной группе были исследованы комплексы **N-(тио)фосфорилированных (тио)амидов (1) и N-(тио)фосфорилированных (тио)мочевин (2) с d-металлами: Co, Ni, Cu, Pd, Ag, Pt, Zn, Cd**. В основном изучены комплексы соединений 1 и 2 с $X = Y = S$, т. е. с мягкими координирующими центрами.



$X = S, O; Y = S, O; R' = \text{QAlk}, R = \text{H}, \text{Alk}, \text{Ar}.$

Комплексы Ni(II) и Pd(II) с N-(диизопропоксифосфорил)тио-бензамидом $\text{PhC(S)NHP(O)(OPr-i)}_2$ (3). Палладий(II) образует с 3 комплекс состава $[\text{PhC(S)NP(O)(OPr-i)}_2]\text{Pd}$ (4), строение которого доказано масс-, ИК, одномерной и двумерной ЯМР спектроскопией.

Методом РСА установлено, что 4 в кристаллической фазе имеет *цис-плоско-квадратное* строение (рис. 1). Такое строение, как и в случае изученного в нашей группе ранее комплекса Cu(II), обусловлено транс-влиянием.

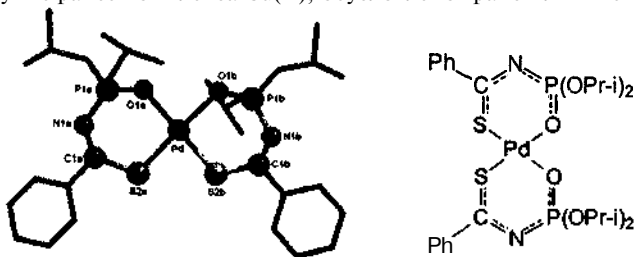


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса палладия (4) в кристалле.

Взаимодействие калиевой соли 3 с $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ в водном этаноле приводит к образованию комплекса состава $\text{NiL}_2 \cdot 2\text{HL}$ (5), где HL - тиобензамид 3.

На наш взгляд, в ходе реакции образуется неустойчивый комплекс состава NiL_2 , который подвергается гидролизу с образованием **аддукта** $\text{NiL}_2 \cdot 2\text{HL}$ и **гидроксида** никеля.

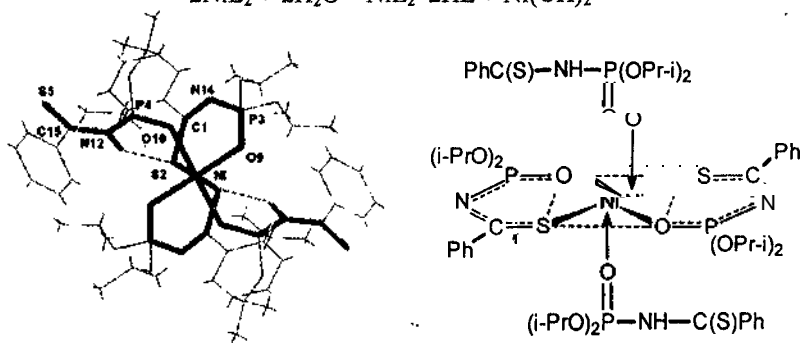
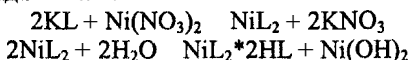
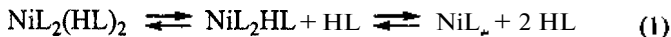


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса никеля 5 в кристалле.

По данным РСА, в кристалле комплекса 5 между атомами серы и водорода NH групп имеются внутримолекулярные водородные связи, стабилизирующие структуру комплекса (рис. 2).

Предполагается, что в растворах комплекса 5 существует равновесие:

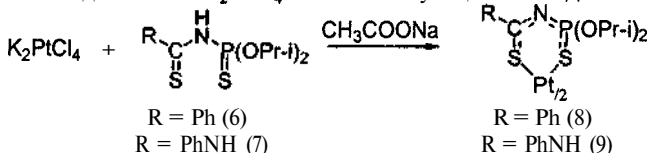


Для раствора 5 в CDCl_3 сигнал фосфора не проявляется, что как раз свидетельствует о быстром химическом обмене, описываемым уравнением (1) и большой разнице в химических сдвигах между разными комплексными формами, участвующими в равновесии (1). При повышении концентрации HL будет возрастать вклад его свободной формы в сигнал в ^{31}P спектре. Так, при

соотношении $\text{NiL}_2 \cdot 2\text{HL} : \text{HL} = 1 : 8$ в $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ спектре был зарегистрирован сигнал при 13 м. д. с шириной на половине высоты 16685 Гц ($\nu_0 = 121.5$ МГц).

По данным NOESY в растворе 5 в CDCl_3 присутствует медленный химический обмен между нейтральной и анионной формами лиганда. Константа скорости обмена псевдопервого порядка, вычисленная из зависимости отношения интенсивности обменных кросс-пилов к диагональным от τ_{mix} , для CH_3 протонов составила 0.89 сек^{-1} .

Комплексы Pt(II) с N-тиоацетиламидотиофосфатами. Комплексы Pt(II) с тиофосфорилированными тиобензамидом (6) и тиомочевиной (7) были получены взаимодействием K_2PtCl_4 с соответствующим лигандом.



В ходе синтеза раствор K_2PtCl_4 прибавлялся к раствору N-тиоацетиламидотиофосфата в ацетонитриле в присутствии ацетата натрия. Тиофосфорилтиобензамид 6 образует комплекс 8, имеющий по данным РСА *транс*- строение (рис. 3).

Взаимодействие K_2PtCl_4 тиомочевиной 7 приводит к смеси жёлтых и оранжевых кристаллов. В ^{31}P ЯМР спектре этой смеси присутствуют два сигнала с близким значением химических сдвигов и различными константами спин-спинового взаимодействия между атомами фосфора и платины (рис. 4). Обращение порядка смешения реагентов при синтезе приводит к образованию светло-жёлтых кристаллов, в спектре которых имеется единственный сигнал. Методом РСА установлено, что в последнем случае образуется комплекс, имеющий *транс*- строение (9а) (рис. 3). В ^{31}P ЯМР спектре он имеет химический сдвиг 43.6 м. д. и $^2J_{\text{PtSP}} = 106$ Гц.

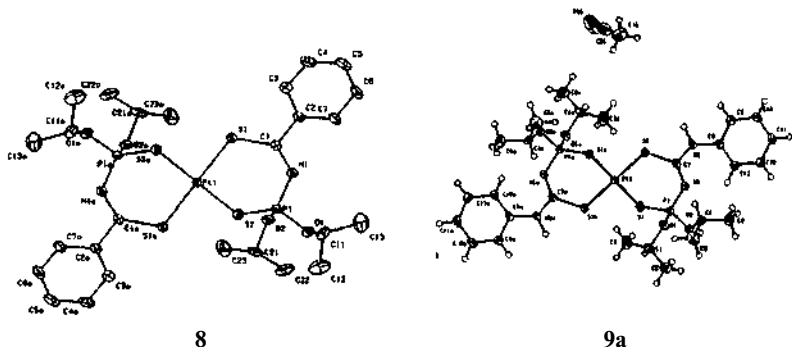


Рис. 3. Молекулярная структура комплексов платины 8 и 9а в кристалле.

Атомы серы тифосфорильной и тиокарбонильной групп имеют близкие **донорные** свойства, поэтому возможно образование как *цис*- так и *транс*-изомеров комплексов двухвалентной платины. Группа $P=S$, будучи более слабым донором по сравнению с $C=S$, испытывает меньшую конкуренцию в образовании связей (как σ так и π) со стороны другой $P=S$ группы в *транс*-изомере и образует в нём более прочную связь с платиной по сравнению с *цис*-изомером. Отсюда, пониженный порядок связи (P)S-Pt в *цис*-изомере обуславливает меньшее значение КССВ $^2J(^{195}Pt-^{31}P)$.

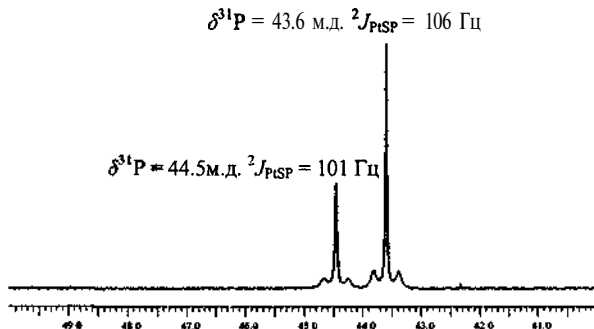
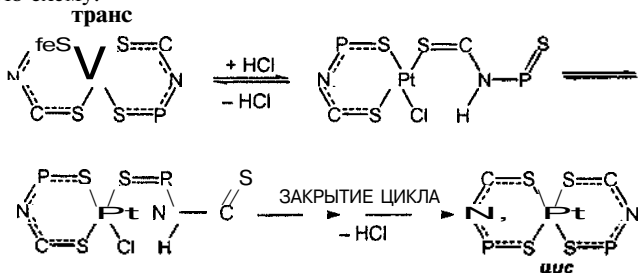


Рис. 4. ЯМР ^{31}P спектр комплекса платины (9).

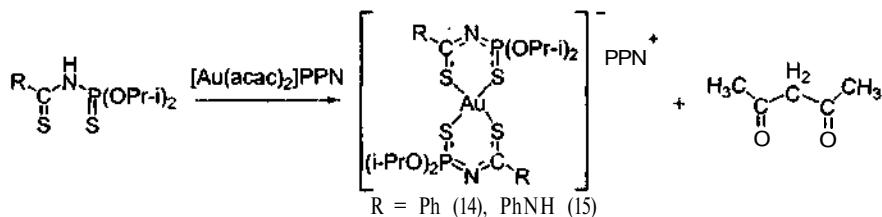
Таким образом, два сигнала в ЯМР ^{31}P спектре 9 были приписаны к *цис*- и *транс*-изомерам комплекса.

В растворах **дейтерохлороформа** чистый *транс*- комплекс 9а изомерируется, давая смесь *цис*- и *транс*- форм. Для раствора *транс*- 9 в течение 6 недель периодически записывали ЯМР ^{31}P спектр. Концентрация *цис*- изомера постепенно возрастала с 0 до 44%. При достижении равновесия соотношение *цис*- и *транс*- форм составило 44:56, точно такое же соотношение было получено при синтезе по схеме, когда соль металле прибавляется к 7. Константа равновесия процесса *цис транс* изомеризации составила 8.53×10^{-1} при $25^\circ C$.

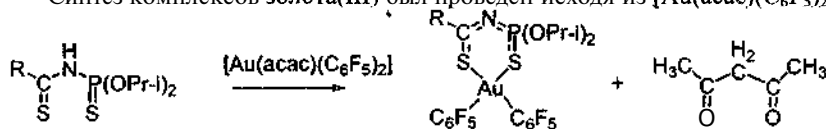
Процесс изомеризации, по-видимому, вызывают следовые количества кислоты (HCl или DCl) в дейтерированном хлороформе. Можно предположить следующую схему:



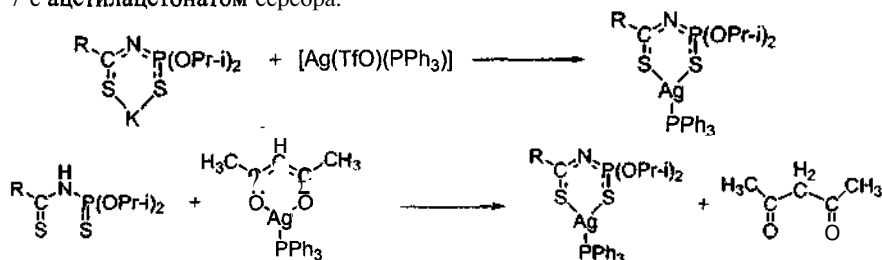
Следовые количества кислоты (HCl или DCl) в дейтерированном хлороформе **протонируют** координированный лиганд по атому азота. Это



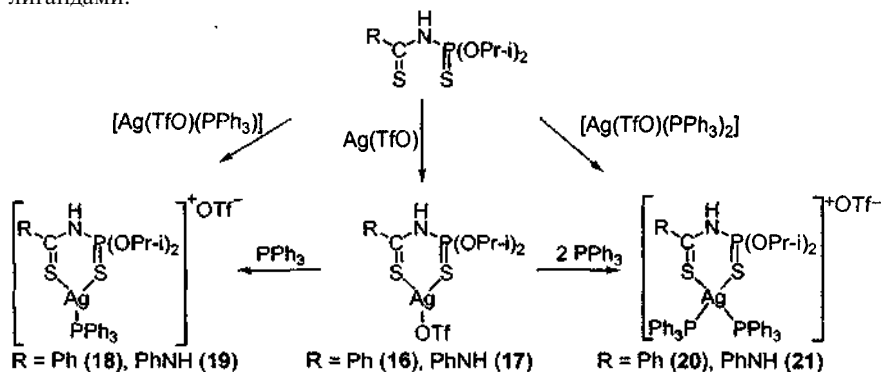
Синтез комплексов золота(III) был проведён исходя из $[\text{Au}(\text{acac})(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$:



В зависимости от условий проведения реакции тиаомид 6 и тиомочевина 7 способны образовывать комплексы одновалентного серебра как с депротонированием лигандов так и без него. Первые образуются при взаимодействии калиевых солей 6 и 7 с **трифторметилсульфонатом** серебра. К тем же синтетическим результатам приводит взаимодействие исходных соединений 6 и 7 с **ацетилацетонатом** серебра.



Взаимодействие нейтральных лигандов с теми же **трифторметилсульфонатами** серебра ведет к образованию комплексов с **протонированными** лигандами.



Примечательно, что комплексы 18-21 могут быть получены непосредственным присоединением одной или двух молекул **трифенилфосфина** к комплексам 16 и 17. **Триформетилсульфат-анион** остается в составе молекулы, но «выдавливается» при этом из **внутрилигандной** сферы во внешнюю, что подтверждается ростом электропроводности растворов, а также данными ИК спектроскопии.

Структура комплексов 20 и 21 была исследована методом РСА. Оба комплекса имеют сходное **тетраэдрическое** окружение атома серебра и **бидентатную** координацию **N-тиоацетиламидотиофосфатных** лигандов через атомы серы (рис. 5).

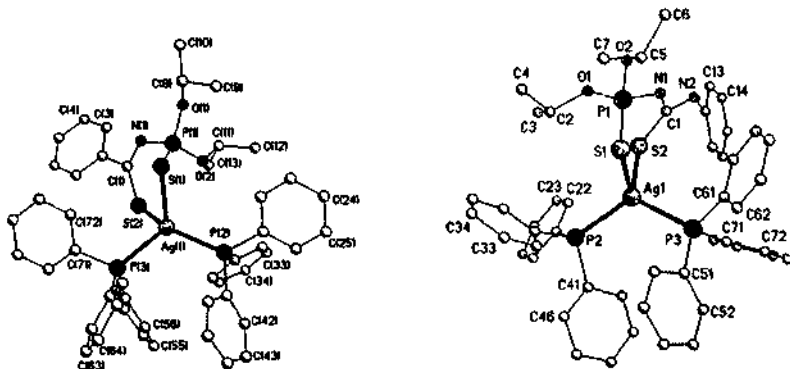
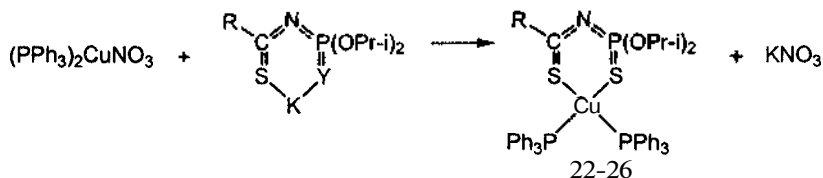


Рис. 5. Молекулярная структура катионной части соединений 20 и 21. Атомы водорода не показаны.

Комплексы меди(I) с N-тиоацетиамидо(тио)фосфатами и трифенилфосфином. В комплексах **меди(I)** с **N-тиофосфорилтиомочевинами** координационная сфера металла насыщается за **счёт** образования связей с атомами серы соседних молекул и формирования циклических структур. Мы решили получить комплексы **N-тиофосфорилированных тиамидов** и **тиомочевин** не циклического строения. Использование **трифенилфосфина** позволило избежать образования циклических структур или кластеров, содержащих медь в различных степенях окисления, за счет насыщения координационных мест металла.

Гетеролигандные комплексы получали взаимодействием калиевых солей **фосфорилированных тиамочевин** и **тиоамидов** с $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{NO}_3$.



R = Ph, Y = S (22); R = Ph, Y = O (23); R = NEt₂, Y = S (24), R = NHPh, Y = S (25), R = 4-аминобензо-15-краун-5, Y = S (26).

Кристаллическая и молекулярная структура 22 и 24 была доказана методом РСА. Атом меди в **ЭТИХ** соединениях имеет **тетраэдрическое** окружение. Малое различие длин связей Р-Си по сравнению со **сходными** **тригональными** комплексами свидетельствует о том, что молекулы трифенилфосфина не мешают друг другу в пространстве вокруг атома меди.

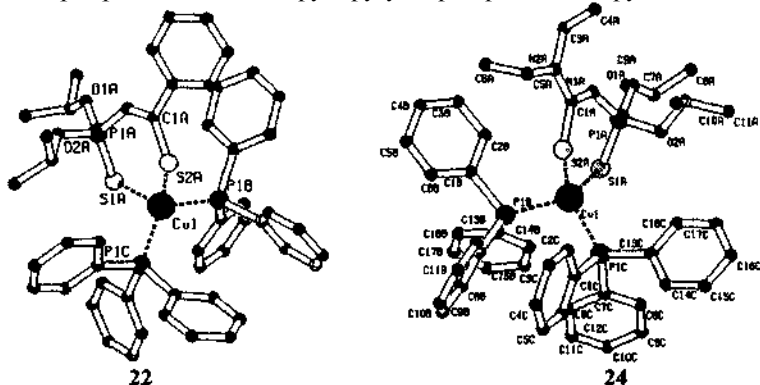
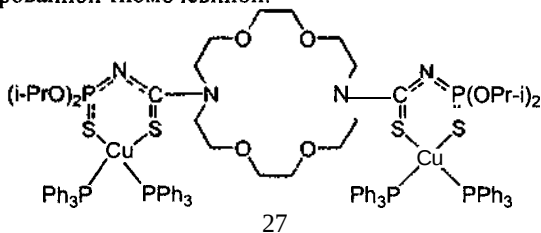


Рис. 6. Молекулярная и кристаллическая структура комплексов меди 22 и 24.

Быстрый обмен между свободным и связанным **трифенилфосфином** в растворах исследуемых комплексов приводит к уширению сигналов трифенилфосфина в спектре ³¹P ЯМР. Обмен можно представить следующей схемой:



Знание строения и свойств **гетеролигандных** комплексов 22-26 позволило аналогичным образом синтезировать комплекс с краун-содержащей тиофосфорилированной тиомочевиной.

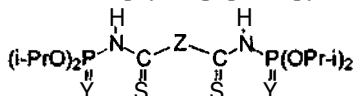


Соединение 27 содержит **диаза-краун-эфирный** цикл, который способен связывать катионы щелочных и щелочноземельных металлов. Так, он может быть использован для получения жёстко-мягких **гетероядерных** комплексов металлов.

Комплексы d-металлов с N-тиофосфорилированными бис-тиомочевинами, содержащими пространственно разделённые хелатные группы.

Легкая способность **лигандов**, содержащих **пентаду** C(S)NHP(Y), образовывать устойчивые хелатные комплексы с широким кругом металлов побудила нас исследовать **комплексобразующие** свойства **биподальных (тио)фосфорилтиомочевин** с рядом ионов переходных металлов с целью получения **макроциклических** комплексов состава 2 : 2, содержащих в цикле ионы металлов. Такие комплексы представляют **значительный** научный и практический интерес, поскольку способны связывать дополнительно ионы других металлов благодаря наличию в них макроциклических фрагментов. Последние реализуют иной механизм **комплексобразования**: «гость-хозяин». Таким образом, в таких би- или полиметаллических комплексах должны реализовываться одновременно два механизма комплексобразования: «клешны» и гость-хозяин».

Мы получили широкий ряд комплексов биподальных **фосфорилированных** тиомочевин. Использовались двухвалентные металлы: Zn, Cd, Co, Ni, Pd. В качестве **мостиковых** фрагментов использовались **фениленовые, алкиленовые, оксаметиленовые** и краун-эфирная группы.



- 1) Y = S, Z = *m*-(HNC₆H₄NH) (28), HN(CH₂)₂NH (29), *p*-(HNC₆H₄NH) (30), HN(CH₂)₂(CH₂OCH₂)₃(CH₂)₂NH (31), HN(CH₂)₂O(CH₂)₄O(CH₂)₃NH (32), HN(CH₂)₂O(CH₂)₂NH (33);
2) Y = O, Z = HN(CH₂)₂NH (34).

Строение хелатного узла полученных комплексов доказано ИК и ЯМР спектроскопией, состав подтверждён элементным анализом. Однако, на основании только этих методов нельзя судить о строении комплекса в целом. Поэтому была предпринята попытка исследовать строение комплексов в растворе методом ЯМР ³¹P спектроскопии.

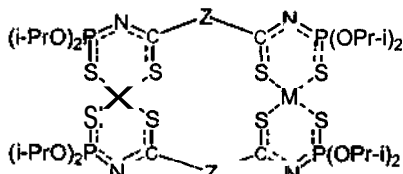
Спектры ряда комплексов никеля и кобальта были зарегистрированы при разных концентрациях. В спектрах имеются несколько сигналов, отвечающих различному координационному окружению ионов металлов. С изменением концентрации число и интенсивность сигналов меняется. Атомы никеля в предполагаемом димере будут представлены цис-, а в олигомере транс- плоско-квадратным окружением. Эти формы можно различить для комплексов спектрально. Однако, образующиеся с участием **донорных** атомов азота мостиковой группы Z или эфирного кислорода ассоциаты, а также присутствие **тетраэдрической** формы комплексов для обоих изомеров сильно усложняют

спектральную картину. Довольно сложная картина наблюдается и в спектрах комплексов кобальта. Несмотря на явно наблюдаемую концентрационную зависимость, интерпретировать её хотя бы качественно нам пока не удалось.

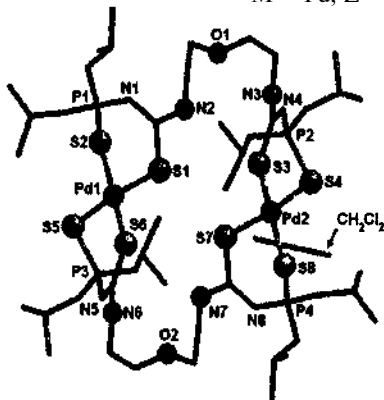
Ионы цинка и кадмия диамагнитны, имеют для обоих изомеров практически одинаковую **тетраэдрическую** конфигурацию и спектры ЯМР ^{31}P оказались нечувствительны к ближайшему окружению металла: в спектре ЯМР ^{31}P присутствует единственный сигнал с полушириной, не зависящей от концентрации.

Ионы палладия, в отличие от никеля, не образуют тетраэдров и ассоциатов, их *цис*- и *транс*- изомеры можно различить спектрально, как это было, например, сделано для комплекса платины 9. Так, спектр $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ ЯМР комплекса $[\{(i\text{-PrO})_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{S})\text{NHCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}\}_2\text{Pd}_2$ (35) содержит единственный сигнал 55.24 м. д., который может соответствовать биядерному комплексу как единственной присутствующей в растворе форме.

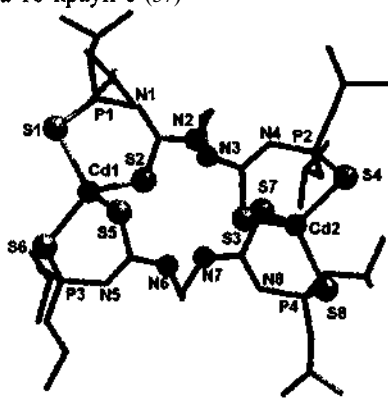
Для установления строения комплексов **N-тиофосфорилированных** тиомочевин методом PCA исследованы их комплексы с **кадмием(II)**, **палладием(II)**, а также **кобальтом(II)**. По данным PCA эти комплексы имеют состав M_2L_2 :



$\text{M} = \text{Pd}, \text{Z} = \text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}$ (35), $\text{M} = \text{Cd}, \text{Z} = \text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}$ (36);
 $\text{M} = \text{Pd}, \text{Z} = \text{диаза-18-краун-6}$ (37)



35



36

Рис. 7. Молекулярная и кристаллическая структура комплексов палладия (35) и кадмия (36).

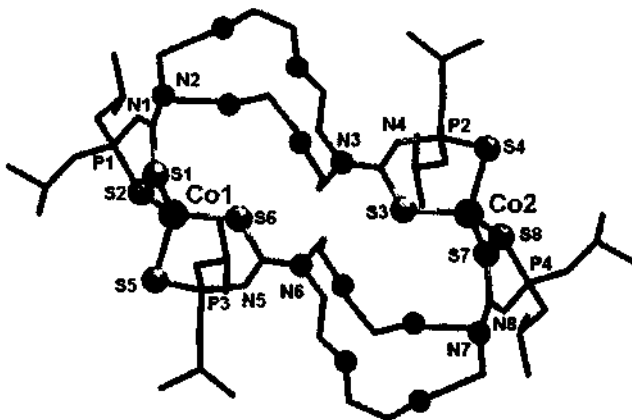


Рис. 8. Молекулярная и кристаллическая структура комплекса кобальта 37.

В комплексах 35, 36 и 37 полости, образованные атомами металлов и молекулами лиганда, остаются свободными. 18-членный макроцикл, образованный двумя атомами кадмия и двумя молекулами 29, по-видимому, слишком мал и не имеет эффективных донорных группы для связывания в комплексы как ионов щелочных металлов, так и не может быть задействован в гидрофобном связывании, например с молекулами растворителя. Большой по размерам макроцикл образуется в биядерном комплексе палладия 35. Фрагмент диаза-18-краун-6 в комплексе кобальта 37 несколько искажён, но вполне способен связывать катионы металлов по механизму гость-хозяин. Новая полость, образованная металлосодержащим макроциклом, велика и способна связывать не только катионы металлов, но также и органические молекулы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Синтезирован комплекс Ni(II) с N-фосфорилтиоамидом нового типа, в котором атом металла связан с двумя анионными и двумя нейтральными лигандами. Методом PCA установлено, что координация лигандов осуществляется с участием $P=O$ и $C=S$ групп аниона; нейтральный фосфорилированный амид связан только атомом кислорода $P=O$ группы. В растворе две формы лиганда находятся в состоянии медленного обмена.
2. Впервые получен комплекс палладия(II) с N-фосфорилтиоамидом состава PdL_2 , имеющий цис-плоскоквадратное строение, тогда как платина(II) с N-тиофосфорилтиоамидами и тиомочевинами образует аналогичные комплексы транс- структуры. Для платинового комплекса N-тиофосфорилтиомочевины обнаружена цис- транс- изомерия с равновесным соотношением форм 44 : 56. Предложен механизм изомеризации.

3. Показано, что **N-тиофосфорилтиоамиды** и **тиомочевины** в присутствии трифенилфосфина в зависимости от соотношения реагентов и условий реакций образуют с ионом Au(I) широкий круг устойчивых **смешаннолигандных комплексов**: $[\text{AuHL}(\text{PPh}_3)]\text{TfO}$, $\text{Au}(\text{L})\text{PPh}_3$, $[\text{Au}_2\text{L}(\text{PPh}_3)]\text{TfO}$, $(\text{Au}_2\text{L}_2)^-(\text{N}(\text{PPh}_3)_2)^+$, ($\text{TfO} = \text{CF}_3\text{SO}_3$, $\text{HL} = \text{PhC}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})(\text{OPr-i})_2$ или $\text{PhNHC}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})(\text{OPr-i})_2$). Комплексы **бис(пентафторфенил)-золота(III)** взаимодействуют с солями **N-тиоациламидотиофосфатов**, образуя продукты состава $\text{AuL}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$. Структура полученных комплексов золота установлена методами ИК, ЯМР и масс-спектроскопии.
4. Установлено, что ионы Ag(I) с **N-тиофосфорилтиоамидами** и **тиомочевинами** образуют устойчивые комплексы, в состав которых входят как анионные $[\text{Ag}(\text{L})\text{PPh}_3]$, так и нейтральные $[\text{Ag}(\text{HL})]\text{TfO}$, $[\text{Ag}(\text{HL})\text{PPh}_3]\text{TfO}$, $[\text{Ag}(\text{HL})(\text{PPh}_3)_2]\text{TfO}$ **N-тиоациламидотиофосфатные лиганды**.
5. Показано, что **N-(тио)фосфорилтиоамиды** и **тиомочевины** образуют с ионами Cu(I) и трифенилфосфином комплексы, в которых медь координирована **хелатирующим фосфорорганическим анионом** и двумя молекулами трифенилфосфина; состав комплексов не зависит от электронных свойств заместителя у **ациламидного атома углерода**. Краун-**содержащие** моно- и бис- **тиофосфорилтиомочевины** образуют аналогичные комплексы с сохранением свободного макроцикла.
6. Впервые получены комплексы Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) и Pd(II) с бис-N-(тио)фосфорилтиомочевинами, содержащими **открытоцепной** или **макроциклический** фрагменты, и имеющие, согласно данным ИК и ЯМР **спектроскопии**, состав 2:2; для некоторых из них характерно существование равновесия в растворе между **димерной** и **олигомерной** формами.
7. Впервые выделены в кристаллическом виде **комплексы Pd(II), Co(II) и Cd(II) с биподальными N-тиофосфорилтиомочевинами**. Согласно данным РСА комплексы имеют состав 2:2 и представляют собой новый тип металлсодержащих макроциклов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Вэрат А. Ю. Комплексы **N,N'-бистиофосфорилтиомочевин** с ионом Pd(II) / В. В. Брусько, Ф. Д. Соколов, Н. Г. Забиров, Р. А. Черкасов, А. И. Рахматуллин, А. Ю. Вэрат // Журн. общ. химии. - 1999. - Т. 69. - № 4. - С. 693-694.
2. Вэрат А. Ю. Строение и лигандные свойства **N,N'-бис-(динзопропокситиофосфориламидотиокарбонил)-1,2-диаминоэтана** / В. В. Брусько, Л. Г. Шайдарова, А. Ю. Вэрат, А. В. Гедмина, Н. Г. Забиров, Н. А. Улахович, Г. К. Будников // Тез. докл. Поволжской региональной

- конференции «Физико-химические методы в координационной и аналитической химии» - Казань, КГУ, 1999 г. - С. 80.
3. Вэрат А. Ю. Синтез и комплексообразующие свойства N-(**тио**)фосфорилированных бис(тио)мочевин / Н. Г. Забилов, В. В. Бруско, С. В. Кашеваров, Ф. Д. Соколов, В. А. Щербакова, А. Ю. Вэрат, Р. А. Черкасов // Журн. общ. химии. - 2000. - Т. 70. - № 8. - С. 1294–1302.
 4. Verat A. Yu. 1,2-Bis-(N-diisopropoxythiophosphorylamidothiocarbonyl)-ethane cadmium as an 18-membered metal-containing macroheterocycle / V. V. Brus'ko, A. Yu. Verat, D. B. Knvolapov, I. A. Litvinov, N. G. Zabiroy. // Book of abstracts of XXV International symposium on **macrocyclic chemistry** (Macrocycles 2000) - University of St. Andrews, Scotland, 2000. - P. 106.
 5. Verat A. Yu. Structure of the complexes of **thiophosphorylthiourea** with transition metals / D. B. Knvolapov, I. A. Litvmov, V. V. Brus'ko, A. Yu. Verat, N. G. Zabiroy // Тез. докл. Международной конференции «**Металлоорганические** соединения — материалы третьего тысячелетия» (III Разуваевские чтения). - Нижний Новгород, 2000 г. - С. 88.
 6. Verat A. Yu. The complexes of the **Bis-(Bidentate)thiophosphorylated thioureas** as macrocycles / V. V. Brus'ko, A. Yu. Verat, D. B. Knvolapov, I. A. Litvmov, N. G. Zabiroy, R. A. Cherkasov // Abstr. Pap. International Symposium «Molecular design and synthesis of **Supramolecular Architectures**». - Kazan, 2000. - P. 78.
 7. Verat A. Yu. Self-Assembly of the Complexes of **Bipodal Thiophosphorylated Thioureas** / N. G. Zabiroy, V. V. Brusko, A. Yu. Verat, D. B. Knvolapov, I. A. Litvmov, R. A. Cherkasov // Abstr. Pap. XVth International Conference on Phosphorus Chemistry (ICPC15). - Sendai, Japan, 2001. - P. 88.
 8. Verat A. Yu. New **Cyclization** of Some N-Thiophosphorylthioureas / F. D. Sokolov, N. G. Zabiroy, V. V. Brusko, I. A. Litvmov, D. B. Knvolapov, A. Yu. Verat, R. A. Cherkasov // Abstr. Pap. XVth International Conference on Phosphorus Chemistry (ICPC15). - Sendai, Japan, 2001. - P. 224.
 9. Verat A. Yu. The complexes of **diaza-18-crown-6-containing bis-thiophosphorylated thiourea** / N. G. Zabiroy, V. V. Brusko, S. V. Kashevarov, A. Yu. Verat, D. B. Knvolapov, I. A. Litvmov, R. A. Cherkasov // Program and abstracts of the International congress of analytical sciences - Tokyo, Japan, 2001. - P. 353.
 10. Вэрат А. Ю. Самоассоциация комплексов N-тиофосфорилированных бис-тиомочевин в **макроциклические** соединения / Н. Г. Забилов, В. В. Бруско, А. Ю. Вэрат, Д. Б. Криволапов, И. А. Литвинов, Р. А. Черкасов // Тез. докл. III Всероссийской конференции молодых учёных «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». - Саратов, 2001 г. - С. 24.
 11. Verat A. Yu. New transition metal complexes of the N-phosphorylthiobenzamide $C_6H_5C(S)NHP(O)(OPr-i)_2$ / N. G. Zabiroy, F. D. Sokolov, A. Yu. Verat, L. N. Yamaliev, D. B. Knvolapov, I. A. Litvmov, V. V. Brusko, B. I. Khairutdinov, R. A. Cherkasov // Тез. докл. Международной конференции «Новые подходы в координационной и

- металлоорганической химии. Взгляд из 21-го века». - Нижний Новгород, 2002 г. - С. 188.
12. Verat A. Yu. Synthesis of Macrocyclic Complexes of N-thiophosphorylated *Bis*-thioureas / N. G. Zabirov, V. V. Brusko, A. Yu. Verat, D. B. Krivolapov, I. A. Litvinov, R. A. Cherkasov // Abstr. Pap. 14 International Conference on Organic Synthesis (ICOS-14). - Chnstchurch, New Zealand, 2002. - P. 364.
 13. Verat A. Yu. New Types of Complexes of Co(II) and Ni(II) with the C(S)NHP(O)-ligands / F. D. Sokolov, L. N. Yamalieva, M. P. Kutyreva, A. Yu. Verat, B. I. Khairutdinov, V. V. Brusko, N. G. Zabirov, R. A. Cherkasov, D. B. Knvolapov, I. A. Litvmov // Abstr. Pap. Internat. Symposium Devoted to t¹ 100-th Anniversary of Academician A. V. Kirsanov. - Kyiv, Ukraine, 2002. - P. 53.
 14. Verat A. Yu. Self-assembly of the complexes of bipodal thiophosphorylated thioureas / N. G. Zabirov, V. V. Brusko, A. Yu. Verat, D. B. Knvolapov, I. A. Litvmov, R. A. Cherkasov // Phosphorus, Sulfur, and Silicon. - 2002. - V. 177. - № 6-7. - P. 1869-1872.
 15. Verat A. Yu. New cyclization of some N-thiophosphorylthioureas / F. D. Sokolov, N. G. Zabirov, V. V. Brusko, I. A. Litvinov, D. B. Knvolapov, A. Yu. Verat, R. A. Cherkasov // Phosphorus, Sulfur, and Silicon. - 2002. - V. 177. - № 8-9. - P. 2147.
 16. Verat A. Yu. Macrocyclic complexes of N-thiophosphorylated *bis*-thioureas / N.G. Zabirov, V. V. Brusko, A. Yu. Verat, D. B. Krivolapov, I. A. Litvinov, R. A. Cherkasov // Abstr. Pap. II Internat. Symposium «Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures». - Kazan, 2002. - P. 119.
 17. Вэрат А. Ю. Комплексы Cu(I) с N-тиоациламидофосфатами и трифенилфосфином / М. Г. Бабашкина, Н. Г. Забиров, А. Ю. Вэрат, Ф. Д. Соколов, Д. Б. Криволапов, И. А. Литвинов, В. В. Брусько // Тез. докл. III Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского гос. ун-та «Материалы и технологии XXI века». - Казань, 2003. - С. 14.