

УДК 546.18 : 546.96 : 547.1.13

Д. Н. АКБАЕВА

ГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ И АЛКОКСИЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЫ БЕЛОГО ФОСФОРА (P₄) В КОМПЛЕКСЕ [Ru(η⁵-C₅H₅)(PPh₃)₂(η¹-P₄)]PF₆

(Представлена академиком НАН РК Г. Д. Закумбаевой)

Методом динамической ЯМР³¹P спектроскопии установлено, что молекула белого фосфора в комплексе гексафторфосфата (циклопентадиенил)(бис(трифенил- фосфин))(итта один-тетрафосфор) рутения (II) [Ru(η⁵-C₅H₅)(PPh₃)₂(η¹-P₄)]PF₆ в присутствии воды и спирта в мягких условиях претерпевает окислительно-восстановительные превращения с преимущественным образованием фосфинового комплекса [Ru(η⁵-C₅H₅)(PPh₃)₂(PH₃)]PF₆ и ряда других продуктов: [Ru(η⁵-C₅H₅)(PPh₃)₂(HP(OH)₂)]PF₆, [Ru(η⁵-C₅H₅)(PPh₃)₂(P(OH)₃)]PF₆, H₃PO₂, H₃PO₃, (CH₃O)₂P(O)H и (CH₃O)(OH)P(O)H. Исследовано влияние концентрации воды, спирта, природы спирта (MeOH, iPrOH), основания (Py, Et₃N), температуры на скорость и направление реакций гидролиза и алкоголиза.

Белый фосфор (P₄) является стартовым материалом для производства разнообразных ценных фосфорсодержащих соединений [1]. Однако инертность молекулы P₄ в гетеролитических превращениях затрудняет осуществление прямых селективных синтезов на ее основе [1]. Исследования показали, что молекула P₄ активируется в жестких условиях [2] и разрыв P–P-связей в тетраэдре протекает легче при ее координации с ненасыщенным фрагментом переходного металла [3, 4]. В последние двадцать лет синтезированы термально нестабильные η¹-тетрафосфорные комплексы Ni (0), Pd (0), Co (I), Rh (I), Mo (0) и W (0) [5–7] и ряд стабильных комплексов Re (I), Fe (II) и Ru (II) [8, 9]. В литературе практически отсутствуют работы, в которых бы рассматривался вопрос о возможности участия координированной молекулы P₄ в окислительно-восстановительных превращениях. Стабильность и хорошая растворимость комплексов рутения(II) с η¹-P₄-лигандом позволяет использовать их для исследования

реакционной способности координированной молекулы белого фосфора.

В настоящей работе методом динамической ЯМР³¹P спектроскопии исследованы реакции гидролиза и алкоголиза молекулы P₄ в комплексе гексафторфосфата (циклопентадиенил)(бис(трифенилфосфин))(итта один-тетрафосфор) рутения (II) [Ru(η⁵-C₅H₅)(PPh₃)₂(η¹-P₄)]PF₆ (1). Установлено, что при добавлении воды к растворам комплекса 1 в ацетоне/или ТГФ при комнатной температуре протекают окислительно-восстановительные превращения молекулы P₄ с образованием фосфинового комплекса гексафторфосфата (циклопентадиенил)(бис(трифенилфосфин))(фосфин) рутения(II) [Ru(η⁵-C₅H₅)(PPh₃)₂(PH₃)]PF₆ (2) с выходом 22,5–25% в качестве основного продукта, комплексов [Ru(η⁵-C₅H₅)(PPh₃)₂(HP(OH)₂)]PF₆ (3) (0–1%), [Ru(η⁵-C₅H₅)(PPh₃)₂(P(OH)₃)]PF₆ (4) (0–1,5%) и двух фосфорных кислот – гипофосфористой H₃PO₂ (5) (0–2,5%) и фосфористой H₃PO₃ (6) (0–6,1%) в качестве побочных продуктов.

