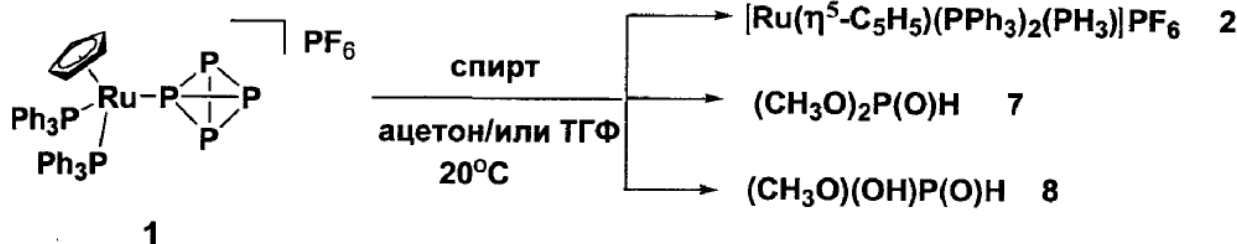


При замене воды на спирт (MeOH, *i*PrOH) образуются комплекс $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2(\text{PH}_3)]\text{PF}_6$ (2) с выходом 5,9–25% в качестве основного

продукта, диметилфосфит $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ (7) (0–3,3%) и метилгидроксифосфит $(\text{CH}_3\text{O})(\text{OH})\text{P}(\text{O})\text{H}$ (8) (0–2,9%) в качестве побочных продуктов.



Экспериментальная часть

Реакции гидроксирования и алкоксилирования молекулы P_4 в комплексе 1 проводили в инертной атмосфере с применением ЯМР ампул и контролировали методом динамической ЯМР³¹P спектроскопии с использованием в качестве внутреннего стандарта трифенилфосфиноксида PPh_3O (0,0208 ммоль). Для проверки инертности PPh_3O в рассматриваемых реакциях гидролиз и алколиз проведены в присутствии фосфиноксида и без него. Выход продуктов реакции определяли методом ЯМР³¹P спектроскопии по интегральным интенсивностям сигналов внутреннего стандарта и продуктов реакции, относительная ошибка – не более 7%.

Комплекс 1, KOiPr , PPh_3O синтезированы по методикам [10–12]. Растворители (ТГФ, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, Et_3N , H_2O , MeOH, *i*PrOH) очищали согласно литературе [13]. ЯМР³¹P{¹H} спектры регистрировали на приборе Varian Gemini g300bb.

Результаты и их обсуждение

1. Реакция гидролиза. Согласно динамическому ЯМР³¹P спектроскопическому контролю при добавлении воды к растворам комплекса 1 в ацетоне/или ТГФ при комнатной температуре протекает гидролиз $\eta^1\text{-P}_4$ -лиганда, приводящий к образованию пяти продуктов: комплекса 2 [$\delta = 44,3$ м. д. (дуплет, 2P , $^2J(\text{PP}) = 51,9$ Гц, PPh_3), $-110,98$ м. д. (триплет, 1P , $^2J(\text{PP}) = 51,9$ Гц), $-143,1$ м. д. (сепстет, $^1J(\text{PF}) = 715$ Гц, PF_6^-)], 3 [$\delta = 145,5$ м. д. (триплет, $^2J(\text{PP}) = 56$ Гц, $\text{HP}(\text{OH})_2$), $45,0$ м. д. (2P , дуплет, PPh_3), $-143,1$ м. д.

(сепстет, $^1J(\text{PF}) = 715$ Гц, PF_6^-)], 4 [$\delta = 138,4$ м. д. (1P , триплет, $^2J(\text{PP}) = 64$ Гц, $\text{P}(\text{OH})_3$), $44,9$ м. д. (2P , дуплет, PPh_3), $-143,1$ м. д. (сепстет, $^1J(\text{PF}) = 715$ Гц, PF_6^-)], 5 [$\delta = 8,7$ м. д. (синглет, $^1J(\text{PH}) = 552$ Гц)] и 6 [$\delta = 3,8$ м. д. (синглет, $^1J(\text{PH}) = 600$ Гц)] (рис. 1).

В табл. 1 приведены условия реакции гидролиза и выход продуктов.

При добавлении избытка воды к комплексу 1, растворенному в ацетоне и ТГФ, наблюдается формирование соединения 2 с 22,5–25% выходом, а выход других фосфорсодержащих продуктов 3–6 составляет 3–10% (табл. 1, оп., 1–8). Скорость и состав продуктов гидролиза зависят от количества H_2O , природы растворителя и добавки пиридина. При увеличении соотношения ($\text{H}_2\text{O} : 1 = 534$) резко повышается скорость гидролиза (в ацетоне в 5 раз, в ТГФ в 3 раза) (табл. 1, оп. 1, 3, 6, 8) и наблюдается селективное образование 2. Причем в ТГФ скорость гидролиза в 4 раза быстрее, чем в ацетоне (табл. 1, оп. 3, 8). Выход свободных фосфорных кислот 5 и 6 не превышал 8,6% и практически не зависел от природы растворителя и количества воды. Добавка пиридина значительно ускоряет реакцию гидролиза с преимущественным образованием 2 и продуктов 4, 6, являющихся P^{+3} производными (табл. 1, оп. 4, 5). Продукты 3, 5, являющиеся P^{+1} производными, в присутствии пиридина не формируются.

2. Реакция метанолиза. При добавлении метанола к растворам комплекса 1 в ацетоне / или ТГФ при комнатной температуре протекает алколиз $\eta^1\text{-P}_4$ -лиганда, приводящий к образованию трех продуктов: комплекса 2 и соединений 7 [$\delta = 12,6$ м. д. (синглет, $^1J(\text{PH}) = 705$ Гц)] и 8 [$\delta = 8,2$ м. д. (синглет, $^1J(\text{PH}) = 620$ Гц)] (рис. 2).