

η^1 - P_4 -лиганд комплекса **1**, растворенного в ацетоне или ТГФ, при добавлении метанола в соотношении (MeOH : **1** = 60) не подвергается окислительно-восстановительным превращениям при комнатной температуре в течение 12 сут (табл. 2, оп. 1, 9). Природа растворителя не сильно сказывается на конверсии комплекса **1**. Повышение концентрации метанола в ацетоне и ТГФ приводит к образованию **2**, **7** и **8** (табл. 2, оп. 2, 10). Повышение температуры до 50 °С сокращает индукционный период метанолиза в 2,4 раза (табл. 2, оп. 3). Добавка пиридина значительно ускоряет метанолиз, и реакция завершается в течение 1 ч (табл. 2, оп. 4). Замена пиридина на триэтиламин снижает конверсию в 3,6 раза (табл. 2, оп. 5). В присутствии оснований продукт **8** не образуется. Природа спирта существенно влияет на скорость алкоголиза. В присутствии избытка вторичного спирта пропанолиз η^1 - P_4 -лиганда в ацетоне не идет (табл. 2, оп. 6). Добавка изопропилата калия не убыстряет данную реакцию (табл. 2, оп. 7). Ускорение пропанолиза наблюдается в присутствии пиридина. При соотношении (*i*PrOH : Py : **1** = 126 : 30 : 1) после 1 ч конверсия достигает 25% и селективно образуется комплекс **2** (табл. 2, оп. 8).

Общая конверсия координированного тетрафосфора в реакциях алкоголиза и гидролиза не превышала 30–35%. Согласно ЯМР³¹P спектрам остальная часть фосфора аккумулируется в виде неидентифицированных побочных фосфорсодержащих продуктов, характеризующихся широким мультиплетом сигналов при 44 м. д.

Таким образом, координированная за вершину молекула белого фосфора в виде η^1 - P_4 -лиганда в комплексе рутения(II) [Ru(η^5 -C₅H₅)(PPh₃)₂(η^1 -P₄)]PF₆ в присутствии воды и спирта в мягких условиях диспропорционирует с образованием продуктов восстановления (P⁻³) и продуктов окисления (P⁺¹, P⁺³). Эти реакции аналогичны диспропорционированию некоординированной молекулы белого фосфора под действием паров воды [14] и в водных растворах щелочей [15]. Проведенные исследования показывают, что координация молекулы P₄ ненасыщенным фрагментом переходного металла облегчает разрыв P–P-связей в тетраэдре и является одним из наиболее перспективных методов регулирования ее реакционной способности.

Работа выполнена при финансовой поддержке химического концерна *Thermphos* (Нидерланды).

Автор выражает глубокую благодарность д-ру М. Перуццини (ICCOM CNR, Флоренция, Италия) и проф. П. Стоппиони из университета г. Флоренция (Италия) за плодотворное обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Corbridge D.E.C. Phosphorus. An outline of its chemistry biochemistry and technology. Elsevier, Amsterdam, 5th edn., 1995. 1208 p; Dillon K.B., Mathey F., Nixon J.F. Phosphorus: the carbon copy. Wiley, Chichester, 1998. 366 p.
2. Maier L. The synthesis of organophosphorus compounds from elemental phosphorus // *Top. Curr. Chem.* 1971. V. 19. P. 3-54.
3. Urnezius E., Brennessel W.W., Cramer C.J., Ellis J.E., von Rague Schleyer P. A carbon-free sandwich complex [(P₂)₂Ti]²⁺ // *Science*. 2002. V. 295. P. 832-834.
4. Scherer O.J., Swarowsky M., Wolmershauser G. Synthesis and structure of the cobaltatetraphosphatricyclo-alkanes [(⁵-C₅Me₃)(CO)CoP₄] and (η^5 -C₅Me₃)₂(CO)₂Co₂P₄ // *Organometallics*, 1989. V. 8, N 3. P. 841-842; Cecconi F., Ghilardi C.A., Midollini S., Orlandini A. A tetraphosphorus chain as part of a P₈-containing ligand. synthesis and properties of the η^4 -phosphabutadiene cobalt complex [Co(Ph₂PCH₂P(Ph)₂P₂(Ph)₂CH₂PPh₂)]BF₄ and of its carbonyl derivatives {[Co(Ph₂PCH₂P(Ph)₂P₂(Ph)₂CH₂PPh₂)] [Cr(CO)₅]₂]BF₄ and {[Co(Ph₂PCH₂P(Ph)₂P₂(Ph)₂CH₂PPh₂)] [W(CO)₅]₂]Y (Y = BPh₃, BF₄). X-ray crystal structure of [Co(Ph₂PCH₂P(Ph)₂P₂(Ph)₂CH₂PPh₂)]BF₄ // *Inorg. Chem.* 1986. V. 25, N 11. P. 1766-1770.
5. Dapporto P., Midollini S., Sacconi L. Tetrahedro-tetra-phosphorus as singly dentate ligand in a nickel(0) complex // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1979. V. 18, N 6. P. 469; Dapporto P., Sacconi L., Stoppioni P., Zanobini F. Palladium and platinum complexes with cyclo-triphosphorus and tetrahedra-tetraphosphorus as ligands // *Inorg. Chem.* 1981. V. 20, N 11. P. 3834-3839.
6. Di Vaira M., Ehses M., Peruzzini M., Stoppioni P. Reactivity of the P₄ molecule with cobalt (I) and rhodium (I) polyphosphane fragments // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2000. N 10. P. 2193-2198.
7. Groer T., Baum G., Scheer M. Complexes with a monohapto bound phosphorus tetrahedron and phosphaalkyne // *Organometallics*. 1998. V. 17, N 26. P. 5916-5919.
8. Peruzzini M., Marvelli L., Romerosa A., Rossi R., Vizza F., Zanobini F. Synthesis and characterisation of tetrahedro-tetraphosphorus complexes of rhenium – evidence for the first bridging complex of white phosphorus // *Eur. J. Inorg. Chem.* 1999. N 6. P. 931-933.
9. De los Rios I., Hamon J.R., Hamon P., Lapinte C., Toupet L., Romerosa A., Peruzzini M. Synthesis of exceptionally stable iron and ruthenium η^1 -tetrahedro-tetraphosphorus complexes: evidence for a strong temperature dependence of M–P₄ π back donation // *Angew. Chem.* 2001. V. 113, N 20. P. 4028-4030.
10. Di Vaira M., Frediani P., Seniori Costantini S., Peruzzini M., Stoppioni P. Easy hydrolysis of white phosphorus coordinated to ruthenium // *Dalton Trans.* 2005. N 13. P. 2234-2236.
11. Турова Н.Я., Новоселова А.В. Спиртовые производные щелочных, щелочноземельных металлов, магния, талия (II) // *Успехи химии*. 1965. Т. 34, вып. 3. С. 385-433.
12. Daigle D.J. 1,3,5-Triaza-7-phosphatricyclo[3.3.1.1.3]decane and derivatives // *Inorg. Synth.* 1998. V. 32. P. 40-45.