

Д. Н. АКБАЕВА

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА НОВЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУСЭНДВИЧЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ(II), СОДЕРЖАЩИХ МОЛЕКУЛУ P₄ В КАЧЕСТВЕ h¹-ЛИГАНДА

(Представлена академиком НАН РК Г. Д. Закумбаевой)

Синтезированы новые устойчивые металлоорганические полусэндвичевые соединения рутения(II), содержащие молекулу белого фосфора P₄ в качестве монодентатного h¹-лиганда. Новые комплексы формулы [Ru(h⁵-C₅R₅)(L)₂(h¹-P₄)]Y [R=H, R=Me; L=PPh₃ (трифенилфосфин), TRPMS (моно(3-натрийсульфоксибензил)- фосфин), 1/2dppm (бис(дифенилфосфино)метан), 1/2dpre (1,2'-бис(дифенилфосфино) этан), 1/2dppf (1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен), Y=PF₆] получены взаимодействием белого фосфора с циклопентадиенильными и пентаметилциклопентадиенильными комплексами рутения [Ru(η⁵-C₅R₅)(L)₂Cl]. Методами ЯМР ³¹P, ¹H спектроскопии, элементного и кристаллографического анализов определены строение и состав синтезированных комплексов и установлено, что присоединение молекулы P₄ к фрагменту рутения(II) Ru(η⁵-C₅R₅)(L)₂ происходит за вершину.

Первые комплексы переходных металлов, относящиеся к классу соединений ML_n(h¹-P₄) (M = Ni(0), Pd(0)), были описаны Саккони с сотр. [1] в конце 1970-х гг. В последующие годы были синтезированы и охарактеризованы h¹-P₄ комплексы ряда переходных металлов, таких, как Mo(0), W(0), Re(I), Co(II), Rh(I), Fe(II) и Ru(II), с различным лигандным окружением [2]. В обзорных работах [3, 4] рассмотрены спектральные и структурные характеристики этих металлоорганических комплексов. Некоторые данные о синтезе и характеристике стабильных h¹-тетрафосфорных пентаметилциклопентадиенильных комплексов рутения (II) приведены в [2в].

В настоящей работе выполнен синтез и дана характеристика новых устойчивых полусэндвичевых h¹-тетрафосфорных комплексов рутения (II) формулы [Ru(η⁵-C₅R₅)(h¹-P₄)(L)₂]Y [R=H(1), R=Me(3), L=PPh₃ (трифенилфосфин); R=H(2), L=TRPMS (моно(3-натрийсульфоксибензил)фосфин); R= Me(4), L = 1/2 dppm (бис(дифенилфосфино)метан); R=H(5), Me(6); L = 1/2 dpre (1,2'-бис(дифенилфосфино)этан); R=H(7), R=Me(8), L = 1/2 dppf (1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен); Y=PF₆]. Реакция белого фосфора с циклопентадиенильными и пентаметилциклопентадиенильными комплексами рутения(II) [Ru(η⁵-C₅R₅)(L)₂Cl] в аргоне в смеси CH₂Cl₂/THF (или MeOH) в присутствии гексафторфосфата таллия (TlPF₆) или натрия (NaPF₆) в качестве заместителя хлора приводила к осаждению TlCl и координации P₄ молекулы за вершину 16-ю электронным фрагментом рутения(II) Ru(η⁵-C₅R₅)(L)₂ и

образованию оранжевых комплексов [Ru(η⁵-C₅R₅)(L)₂(h¹-P₄)]Y с высоким выходом (71–95%).

Методами ЯМР ³¹P, ¹H, элементного и кристаллографического анализов определены строение и состав синтезированных комплексов и установлено, что присоединение молекулы P₄ к фрагменту рутения (II) происходит за вершину. Для стабилизации рутения(II) нами впервые использованы циклопентадиенильный лиганд (C₅H₅) в сочетании с различными монодентатными (PPh₃, TRPMS) и бидентатными фосфиновыми лигандами (dppm, dpre, dppf), широко применяемыми для стабилизации комплексов многих d-переходных металлов [5] в присутствии TlPF₆ (или NaPF₆) в качестве заместителя хлорид-иона.

Экспериментальная часть. Синтезы проводили в атмосфере сухого аргона в колбах Шленка. Белый фосфор, растворители сушили и дезаэрировали согласно стандартным методикам [6]. Воднорастворимый лиганд TRPMS синтезировали по [7], а исходные комплексы рутения (II) – по известным методикам [8–13]. Лиганды PPh₃, dppm, dpre, dppf (Aldrich), соли TlPF₆ и NaPF₆ (Fluka) использовали без предварительной очистки.

[Ru(η⁵-C₅H₅)(PPh₃)₂(h¹-P₄)]PF₆ (1). Раствор [Ru(η⁵-C₅H₅)(PPh₃)₂Cl] (2,00 г, 2,75 ммоль) и TlPF₆ (0,96 г, 2,75 ммоль) в смеси CH₂Cl₂ (90 см³) и ТГФ (140 см³) добавляли при комнатной температуре в раствор белого фосфора (0,38 г, 3,07 ммоль) в ТГФ (30 см³) в аргоне. Результирующую смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 4 ч; выделившийся TlCl отфильтровывали и комплекс 1 выделяли в виде

оранжевых микрокристаллов путем испарения растворителя вакуумом. Полученное вещество перекристаллизовывали из смеси CH_2Cl_2 /гексан. Выход 2,50 г (95,0%). Найдено, %: С 51,30; Н 3,80. Для $\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{F}_6\text{P}_7\text{Ru}$ вычислено, %: С 51,33; Н 3,60.

[Ru($h^5\text{-C}_5\text{H}_5$)(TPPMS) $_2$ ($h^1\text{-P}_4$)]PF $_6$ (2). К раствору [Ru($h^5\text{-C}_5\text{H}_5$)(TPPMS) $_2$ Cl] (0,2 г, 0,215 ммоль) и NaPF $_6$ (0,04 г, 0,238 ммоль) в MeOH (25 см 3) добавляли при комнатной температуре белый фосфор (0,03 г, 0,242 ммоль). Результирующую смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 25 мин. После этого комплекс **2** выделяли в виде оранжевых микрокристаллов путем испарения растворителя вакуумом. Осадок промывали диэтиловым эфиром (10 мл x 2) и сушили вакуумом. Выход 0,19 г (76,0%). Найдено, %: С 40,96; Н 3,20. Для $\text{C}_{41}\text{H}_{33}\text{F}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{P}_7\text{RuS}_2$ вычислено, %: С 42,32; Н 2,84.

Соединения **3-8** синтезировали по аналогичной процедуре, разработанной для комплекса **1**.

[Ru($h^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)(PPh $_3$) $_2$ ($h^1\text{-P}_4$)]PF $_6$ (3). Выход 0,31 г (79,5%). Найдено, %: С 53,58; Н 4,20. Для $\text{C}_{46}\text{H}_{45}\text{F}_6\text{P}_7\text{Ru}$ вычислено, %: С 53,67; Н 4,37.

[Ru($h^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)(dppm)($h^1\text{-P}_4$)]PF $_6$ (4). Выход 0,15 г (79,0%). Найдено, %: С 47,10; Н 4,00. Для $\text{C}_{35}\text{H}_{37}\text{F}_6\text{P}_7\text{Ru}$ вычислено, %: С 47,28; Н 4,16.

[Ru($h^5\text{-C}_5\text{H}_5$)(dppe)($h^1\text{-P}_4$)]PF $_6$ (5). Выход 0,74 г (95,0%). Найдено, %: С 44,85; Н 3,78. Для $\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{F}_6\text{P}_7\text{Ru}$ вычислено, %: С 44,70; Н 3,48.

[Ru($h^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)(dppe)($h^1\text{-P}_4$)]PF $_6$ (6). Выход 0,16 г (76,0%). Найдено, %: С 47,96; Н 4,50. Для $\text{C}_{36}\text{H}_{39}\text{F}_6\text{P}_7\text{Ru}$ вычислено, %: С 47,87; Н 4,32.

[Ru($h^5\text{-C}_5\text{H}_5$)(dppf)($h^1\text{-P}_4$)]PF $_6$ (7). Выход 0,72 г (92,0%). Найдено, %: С 47,72; Н 3,51. Для $\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{F}_6\text{FeP}_7\text{Ru}$ вычислено, %: С 47,36; Н 3,33.

[Ru($h^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)(dppf)($h^1\text{-P}_4$)]PF $_6$ (8). Выход 0,2 г (71,0%). Найдено, %: С 49,93; Н 4,27. Для $\text{C}_{44}\text{H}_{43}\text{F}_6\text{FeP}_7\text{Ru}$ вычислено, %: С 49,70; Н 4,06.

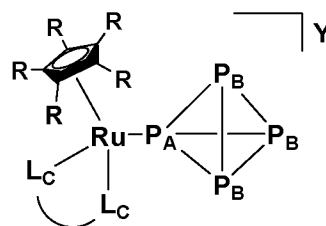
Спектры ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ и ^1H синтезированных комплексов регистрировали на приборах Bruker AC-200 и Varian Gemini g300bb, элементный анализ проводили с помощью прибора Elementaranalyser 240 (фирмы Perkin Elmer), рентгеноструктурный – дифрактометров Oxford Diffraction X Calibur 3 CCD и Bruker AXS APEX CCD (MoK α -излучение). Структура расшифрована прямыми методами [14]. Для графического изображения использовали программу ORTEP [15].

Результаты и их обсуждение. Комплексы **1-8** были выделены в твердом состоянии с хоро-

шими выходами (71–95%). Эти вещества стабильны в сухой инертной атмосфере и растворе при комнатной температуре. Комплексы **1, 3-8** растворимы в ТГФ, ацетоне, а комплекс **2** в них практически не растворялся. Он хорошо растворим в протонных полярных растворителях как вода и алифатические спирты (MeOH, EtOH).

Спектры ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ комплексов **1-8** в дейтерированных растворителях (ацетон, хлороформ) показали наличие трех сигналов с соотношениями интенсивностей 2 : 1 : 3. Согласно фосфорным спектрам синтезированные комплексы рутения (II), содержащие $h^1\text{-P}_4$ лиганд, относятся к хорошо разрешенным C_2AV_3 спиновым системам при наличии дополнительного взаимодействия с Р-атомами вспомогательных монодентатных и бидентатных лигандов.

Фосфорные атомы координированной молекулы белого фосфора в комплексах **1-8** составляют AV_3 часть спиновой системы. При координации с атомом рутения химические сдвиги четырех фосфорных атомов молекулы белого фосфора сдвигаются в область слабого поля по сравнению с резонансом свободной молекулы P_4 ($d = -520$ м. д.). Химические сдвиги фосфорных атомов монодентатных и бидентатных вспомогательных фосфиновых лигандов (P_C) комплексов **1-8** имеют разные значения, зависящие от природы фосфина, и дают на спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ дуплет в области слабого поля благодаря спин-спиновому взаимодействию с атомом P_A ($^2J(\text{P}_A\text{-P}_C)_{\text{средн}} = 56,2$ Гц), связанным с атомом металла. Металлированный атом P_A дает на фосфорном спектре кватер триплетов и характеризуется большим сдвигом в области слабого поля по сравнению с некоординированными P_B фосфорными атомами и со свободной молекулой P_4 . Три P_B неэквивалентных свободных Р-атомов h^1 -координированного P_4 лиганда дают дуплет дуплетов на фосфорных ЯМР спектрах и характеризуются большими константами химического взаимодействия с P_A

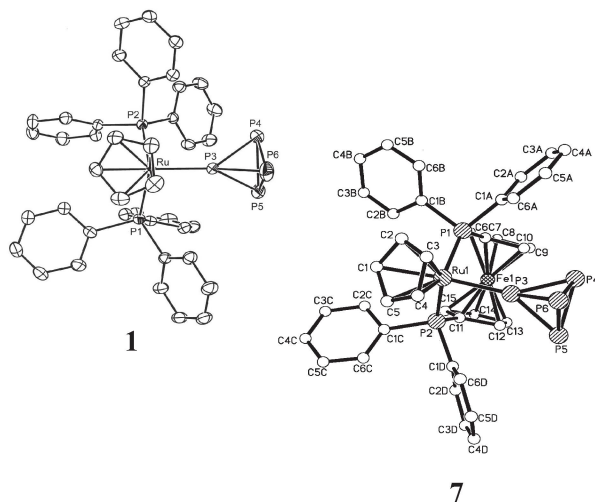


атомами ($^1J(P_A-P_B)_{\text{средн}} = 233,4$ Гц). Значения фосфорных химических сдвигов и константы химического взаимодействия имеют значения, близкие к значениям известных полу-сэндвичевых комплексов рутения(II) [2в, 16, 17]. Септет при $-143,1$ м.д. соответствует фосфорному атому внешнесферного аниона PF_6^- ($^1J(PF)$ 714 Гц).

В спектрах ПМР растворов комплексов 1-8 в дейтерированных растворителях (ацетон, хлороформ) присутствуют два сигнала циклопентадиенильного или пентаметилциклопентадиенильного и соответствующего фосфинового лигандов. Синглеты при 5,0, 3,18, 4,8 и 4,78 м. д. следует отнести к пяти протонам незамещенного циклопентадиенильного кольца комплексов **1**, **2**, **5**, **7**, а синглеты при 1,26, 1,65, 1,65 и 1,27 м. д. отвечают 15 метильным протонам метильных заместителей циклопентадиенильного кольца комплексов **3**, **4**, **6**, **8** соответственно. В области более слабого поля наблюдается широкий мультиплет при 7,1–7,8 м. д., который отвечает протонам фенильных групп фосфиновых моно- и бидентатных лигандов.

Для доказательства структуры выделенных комплексов **1** и **7** был проведен рентгеноструктурный анализ. Кристаллы **1** и **7** (оранжевого цвета) построены из катионов $[Ru(\eta^5-C_5R_5)(L)_2]^+$ ($L = PPh_3$ (**1**), $dppf$ (**7**)) и внешнесферного аниона PF_6^- . Геометрия комплексных катионов соединений **1** и **7** показана на рисунке.

Кристаллы **1** и **7** получены методом «медленной диффузии» из смеси растворителей $CH_2Cl_2/$



Геометрия комплексных катионов $[Ru(\eta^5-C_5H_5)(PPh_3)_2(\eta^1-P_4)]^+$ (**1**) и $[Ru(\eta^5-C_5H_5)(dppf)(\eta^1-P_4)]^+$ (**7**)

гек-сан. Они принадлежат к моноклинной сингонии: $a = 11,611(5)$, $b = 14,619(4)$, $c = 24,489(5)$ Å, $b = 94,95(3)$, $V = 4141(2)$ Å³, $Z = 4$, пр. гр. $P 2_1/c$ (для комплекса **1**) и $a = 9,6914(5)$, $b = 16,9303(10)$, $c = 27,9275(15)$ Å, $b = 95,8930(10)$, $V = 4558,1(4)$ Å³, $Z = 4$, пр. гр. $P 2_1/n$ (для комплекса **7**) соответственно. Симметрия кристаллических структур **1** и **7** совпадает, параметры их ячеек близки. Однако замена монодентатного PPh_3 лиганда на более объемный бидентатный $dppf$ приводит к увеличению объема элементарной ячейки на 417 Å³ для комплекса **1** по сравнению с комплексом **7**. Расположение и упаковка структурных элементов в **1** и **7** практически совпадают, ввиду чего эти соединения можно считать квазиизоструктурными. Однако в деталях строения комплексных катионов **1** и **7** наблюдаются некоторые различия. В комплексах **1** и **7** расстояния Ru-фосфин длиннее, чем расстояния Ru- P_{P_4} . Это свидетельствует о том, что P-атом координированной молекулы белого фосфора как s-донор лучше, чем фосфорные атомы фосфинов PPh_3 и $dppf$. В структурах **1** и **7** расстояния Ru- P_{P_4} близки между собой (2,269(2) Å для **1** и 2,273(2) Å для **7**) и заметно длиннее расстояния Fe- P_{P_4} в ранее исследованном комплексе железа (2,1621(7) Å) [2в]. Расстояния между несвязанными атомами фосфора h^1 -координированной молекулы P_4 для комплексов **1** и **7** длиннее расстояний между атомом фосфора, связанным с атомом рутения, и тремя несвязанными P-атомами тетрафосфорного лиганда. В соединениях **1** и **7** P_4 тетраэдр растянут вдоль связи и сжат внутри фрагмента $цикло-P_3$. Соответствующие валентные углы P(1)-Ru(1)-P(3) и P(2)-Ru(1)-P(3) в комплексах **1** и **7** довольно близки по величине. В комплексе **1** угол P(1)-Ru(1)-P(2) больше соответствующего угла в комплексе **7** на 5°, что указывает на различное пространственное расположение фенильных колец лигандов PPh_3 и $dppf$. Основное принципиальное различие между структурами **1** и **7** заключается в изменении дентатности фосфорильного лиганда, что приводит к различному пространственному расположению бензольных колец и небольшому изменению валентных углов.

На основе полученных физико-химических исследований наблюдается деформация Р-Р-связей в молекуле P_4 , приводящая к превращению правильной тетраэдрической структуры молекулы белого фосфора в слегка удлиненную тригональную пирамиду. Все это свидетельствует о том, что при координации белого фосфора за вершину с электронно-ненасыщенным 16-электронным фрагментом рутения $Ru(z^5-C_5R_5)(L)_2$ происходит его активация. Активация молекулы P_4 комплексами переходных металлов является важной проблемой не только с научной точки зрения, но и с практической, поскольку белый фосфор является ключевым материалом для промышленного производства фосфорорганических соединений. Проблема поиска альтернативных экологически чистых каталитических процессов получения фосфорорганических соединений все еще остается актуальной. Одним из возможных решений был бы бесхлорный процесс с участием комплексов переходных металлов в качестве катализаторов. Синтезированные металлорганические комплексы с h^1 -координированной молекулой белого фосфора позволяют глубже развить знания по координационной химии белого фосфора и понимание механистических аспектов активации и функционализации молекулы P_4 в координационной сфере атома переходного металла.

Работа выполнена при финансовой поддержке химического концерна Thermphos (Нидерланды). Автор выражает глубокую благодарность д-ру М. Перуццини (ISCOM CNR, Флоренция, Италия) и проф. П. Стоппиони из университета г. Флоренции (Италия) за плодотворное обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

- (a) *Dapporto P., Midollini S., Sacconi L.* Tetrahedro-tetraphosphorus as singly dentate ligand in a nickel(0) complex // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1979. V. 18, N. 6. P. 469; (b) *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.
- (a) *Ehse M., Romerosa A., Peruzzini M.* Aggregation and degradation of white phosphorus // *Top. Cur. Chem.*, 2001. V. 220. P.108-140; (b) *Di Vaira M., Ehse M., Peruzzini M., Stoppioni P.* Reactivity of the P_4 molecule with cobalt(I) and rhodium(I) polyphosphane fragments // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2000. № 10. P. 2193-2198; (c) *De los Rios I., Hamon J.R., Hamon P., Lapinte C., Toupet L., Romerosa A., Peruzzini M.* Synthesis of exceptionally stable iron and ruthenium h^1 -tetrahedro-tetraphosphorus complexes: evidence for a strong temperature dependence of M- P_4 p back donation // *Angew. Chem.*, 2001. V.113, N 20. P. 4028-4030.
- Luis P.L., de los Rios I., Peruzzini M.* Synthesis and structural properties of mononuclear transition metal complexes containing naked tetraphosphorus, P_4 , units as ligand // *Phosph. Res. Bull.* 2001. V. 12. P. 167-180.
- Акбаева Д.Н.* Металлорганические комплексы переходных металлов, содержащие молекулу P_4 в качестве h^1 -лиганда // *Изв. НАН РК. Сер. хим.* 2005. № 2. С. 66-72.
- Свербаев Х.А., Жубанов К.А.* Металлокомплексные катализаторы с фосфорсодержащими лигандами. Алматы: Казак университеты, 2000. 492 с.
- Perrin D.D., Armarego W.L.F.* Purification of Laboratory Chemicals, Pergamon, New York, 3rd edn., 1988. 391 pp.
- Herrmann W.A., Kohlpaintner Ch.W., Hanson B.E., Kang X.* Syntheses of water-soluble phosphines and their transition metal complexes // *Inorg. Synth.* 1998. V. 32. P. 8-25.
- Bruce M.I., Hameister C., Swinger A.G., Wallis R.C.* Some h^5 -cyclopentadienylruthenium(II) complexes containing triphenylphosphine // *Inorg. Synth.*, 1982, V. 21. P. 78-83.
- Chinn M.S., Heinekey D.M.* Dihydrogen complexes of ruthenium. 2. Kinetic and thermodynamic considerations affecting product distribution // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. V. 112, N 13. P. 5166-5175.
- Suarez T., Fontal B., Reyes M., Bellandi F., Contreras R., Leon G., Cancines P.* Synthesis, characterization and biphasic catalysis with $RuCl(z^5-C_5H_5)(TPPMS)_2$ // *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2002. V. 76, N 1. P. 161-169.
- Lin W., Wilson S.R., Girolami G.S.* Synthesis and reactivity of new ruthenium alkyls and hydrides. Protonation of $Cp^*Ru(Me_2PCH_2PMe_2)Me$ and X-ray crystal structure of $Cp^*Ru_2(m-Ph_2PCH_2PPh_2)(AlH_5)$ // *Organometallics*, 1997. V. 16, N 13. P. 2987-2994.
- Chang Ch.-W., Ting P.-Ch., Lin Y.-Ch., Lee G.-H., Wang Y.* Synthesis of ruthenium vinylidene complexes with dppe ligand and their cyclopropanation reaction // *J. Organomet. Chem.*, 1998. V. 553, N 1-2. P. 417-425.
- Treichel P.M., Komar D.A., Vincenti P.J.* Preparation of several homologous series of cyclopentadienylruthenium complexes and their solvolysis in polar solvents // *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, 1984, V. 14, N 3. P. 383-400.
- Altomare A., Burla M.C., Camalli M., Cascarano G., Giacovazzo C., Guagliardi A., Moliterni A.G., Polidori G., Spagna R.* SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement // *J. Appl. Crystallogr.*, 1999. V. 32, N 1. P. 115-119.
- Farrugia L.J.* WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography // *J. Appl. Crystallogr.*, 1999. V. 32, N 4. P. 837-838.
- Di Vaira M., Peruzzini M., Stoppioni P.* The P_4Se_3 cage molecule as a ligand. Crystal structure of $[N(CH_2CH_2PPh_3)_2Ni(P_4Se_3)]Cl_2 \cdot C_6H_6$ // *J. Organomet. Chem.* 1983, V. 258, N 3. P. 373-381.

17. *de los Rios I., Tenorio M.J., Padilla J., Puerta M.C., Valerga P.* Synthesis of new half-sandwich ruthenium complexes containing 1,2-bis(diisopropylphosphino)ethane (dippe); crystal structures of $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\text{dippe})]$ and $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{O}_2)(\text{dippe})][\text{BPh}_4]$ // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1996. N 3. P. 377-381.

Резюме

Құрамында h^1 -лиганда ретінде P_4 молекуласы бар рутенийдің(II) жаңа металорганикалық жартылай сэндвичті қосылыстары синтезделгені баяндалған. Онда $[\text{Ru}(h^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{L})_2(h^1\text{-P}_4)]\text{Y}$ [R=H, R=Me; L=PPh₃ (трифенилфосфин), TPPMS (моно(3-натрийсульфоксифенил)фосфин), 1/2dppm (бис(дифенилфосфин)метан), 1/2dpre (1,2'-бис(дифенилфосфин)этан), 1/2dppf (1,1'-бис(дифенилфосфин)ферроцен), Y=PF₆] формулаларының жаңа кешендері рутенийдің $[\text{Ru}(h^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{L})_2\text{Cl}]$ элементті фосфордың циклопентадиенильдік және пентаметилциклопентадиенильдік кешендерімен өзара әрекеті арқылы алын-

ғаны дәлелденген. ЯМР ³¹P, ¹H спектроскопиялық, элементтік және кристалграфиялық талдаулар әдістері бойынша синтезделген кешендердің құрылымы мен құрамы анықталып, P_4 молекулаларының рутенийдің(II) бөлшектеріне $\text{Ru}(h^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{L})_2$ қосылуы жоғары сатыда өтетіні нақтыланған.

Summary

The new stable organometallic half-sandwich ruthenium(II) compounds, containing the white phosphorus P_4 molecule as monodentate h^1 -ligand, were synthesized. The new complexes $[\text{Ru}(h^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{L})_2(h^1\text{-P}_4)]\text{Y}$ [R=H, R=Me; L=PPh₃ (triphenylphosphine), TPPMS (sodium salt (mono-sulfonated triphenylphosphine)), 1/2dppm (bis(diphenylphosphino) methane), 1/2dpre (1,2'-bis(diphenylphosphino)ethane), 1/2dppf (1,1'-bis(diphenylphosphino)-ferrocene), Y=PF₆] are obtained from the reaction between the elemental phosphorus and cyclopentadienyl and pentamethylcyclopentadienyl ruthenium complexes $[\text{Ru}(h^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{L})_2\text{Cl}]$. The structure and composition of the obtained complexes have been characterized by NMR spectra (³¹P, ¹H), elemental and X-ray diffraction analyses. It has been established that the bonding of P_4 molecule to ruthenium(II) fragment $\text{Ru}(h^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{L})_2$ proceeds through one P atom of tetraphosphorus due to one lone pair of electrons.

*Институт органического катализа
и электрохимии им. Д. В. Сокольского
МОН РК, г. Алматы*

Поступила 5.06.06г.