

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

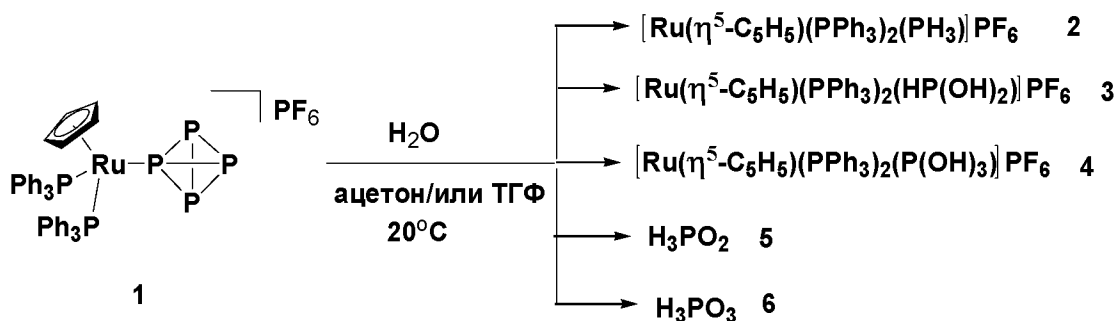
(Представлена академиком НАН РК Г. Д. Закумбаевой)

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

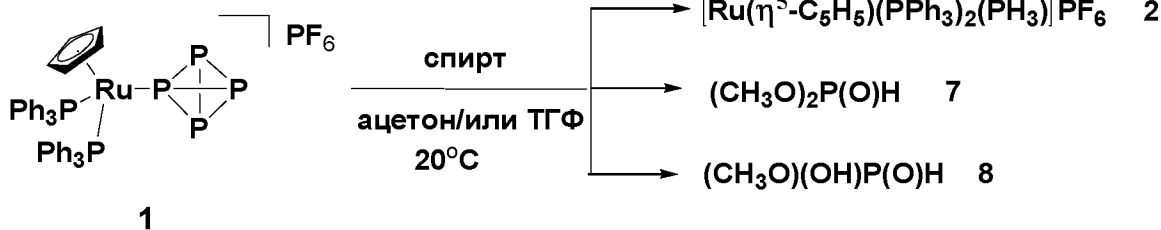
реакционной способности координированной молекулы белого фосфора.

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.



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 алкоголиз 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**, KO^tPr , 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. (септет, $^1J(\text{PF}) = 715$ 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.

(септет, $^1J(\text{PF}) = 715$ 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. (септет, $^1J(\text{PF}) = 715$ 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 ($\text{H}_2\text{O} : \mathbf{1} = 534$) 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 алкоголиз $\eta^1\text{-P}_4$ -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).

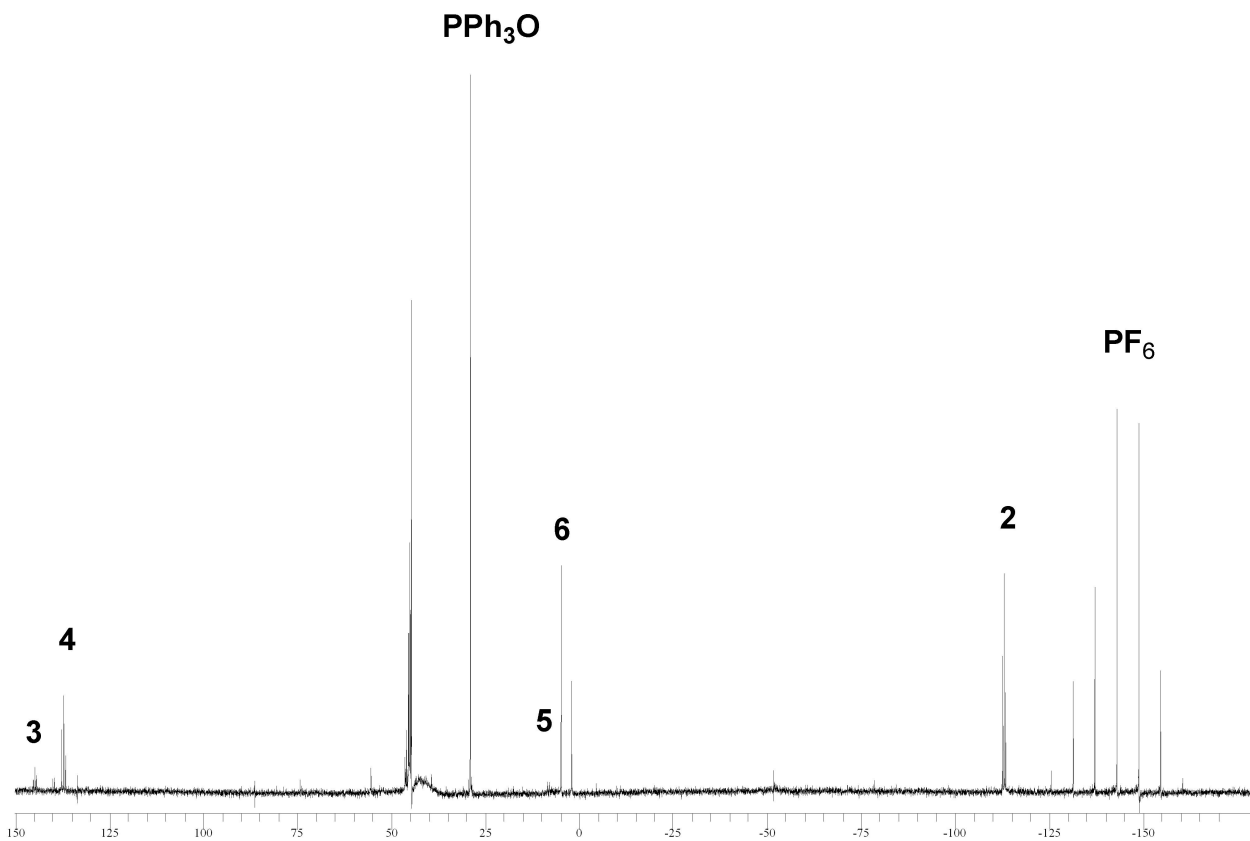


Рис. 1. ЯМР³¹P{¹H} спектр раствора **1** (0,0208 ммоль) – H₂O (0,7 ммоль) – PPh₃O (0,0208 ммоль) в ацетоне после 6 сут стояния при 20 °С

Таблица 1. Гидролиз молекулы P₄ в комплексе **1** в растворах органический растворитель – вода

№ опыта	Реакционная смесь H ₂ O : 1 H ₂ O : P _у : 1	Конверсия, % (время, ч)	Выход продуктов, %				
			2	3	4	5	6
Ацетон							
1	35	32 (144)	22,5	1,0	1,5	2,3	4,7
2	134	31 (26)	23,8	0,5	0,8	1,8	4,1
3	534	25 (27)	25,0	–	–	–	–
4	35 : 30 : 1 ^a	30,1 (2)	23,8	–	1,3	–	5,0
5	134 : 30 : 1 ^a	30,8 (1)	24,2	–	0,8	–	5,8
ТГФ							
6	35	33,7 (24)	23,0	0,8	1,3	2,5	6,1
7	134	30,3 (24)	23,5	0,8	0,8	0,9	4,3
8	534	28,7 (7)	25,0	–	–	0,8	2,9

Примечание. [I] = 0,0208 ммоль; [H₂O] = 0,7; 2,8; 11,1 ммоль; [PPh₃O] = 0,0208 ммоль; 20 °С. ^a [P_у] = 0,62 ммоль.

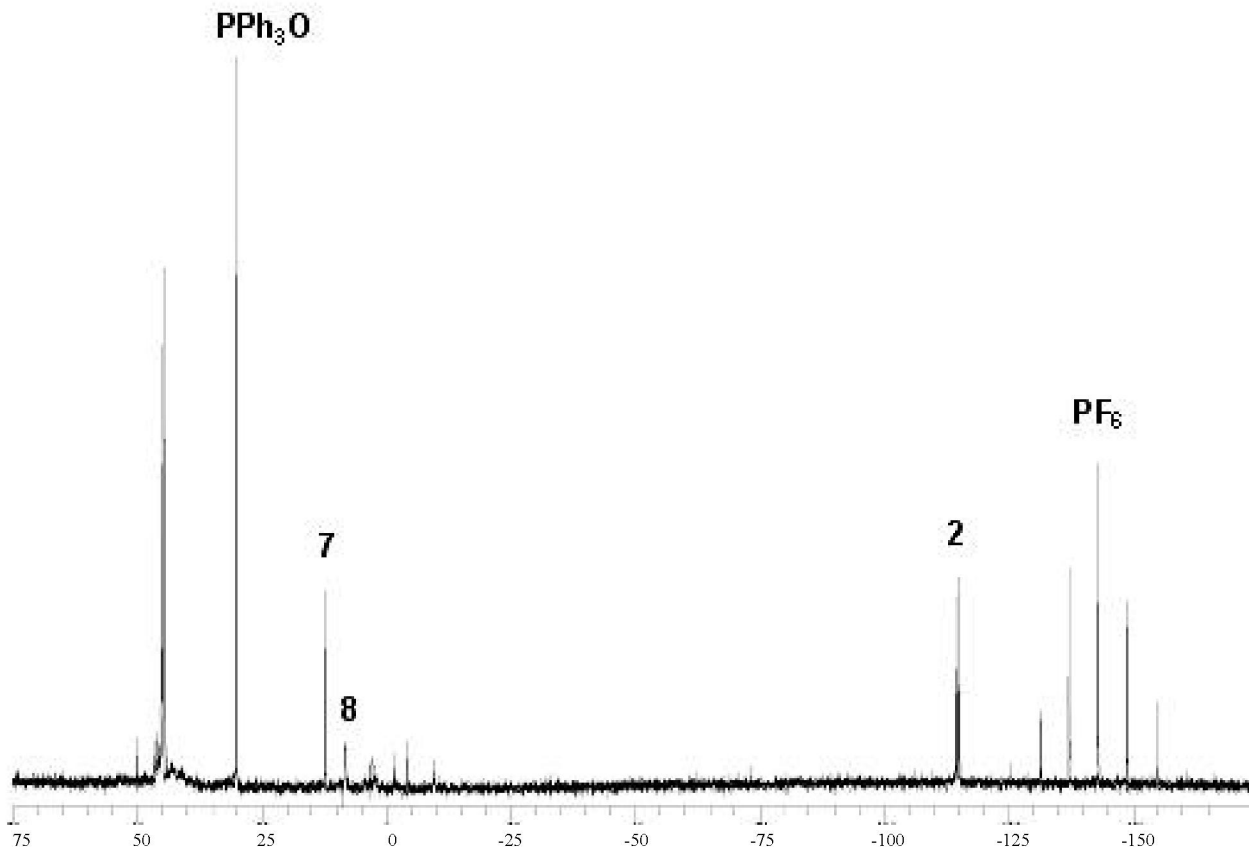


Рис. 2. ЯМР³¹P{¹H} спектр раствора **1** (0,0208 ммоль) – MeOH (4,94 ммоль) – PPh₃O (0,0208 ммоль) в тетрагидрофуране после 11 суток стояния при 20 °C

Конверсия, скорость и состав продуктов алкоголиза сильно зависят от количества и природы ROH, природы растворителя, основания, температуры (табл. 2). Алкоголиз P₄ в комплексе **1** в

отличие от его гидролиза характеризуется длительным индукционным периодом, ускоряется в присутствии оснований и при повышении температуры.

Таблица 2. Алкоголиз молекулы P₄ в комплексе **1** в растворах органический растворитель – спирт

№ опыта	Реакционная смесь ROH : 1 ROH : амин : 1	Конверсия, % (время, сут/ч)	Выход продуктов, %		
			2	7	8
Ацетон					
1	60	0 (12 сут)	–	–	–
2	237	29,4 (12 сут)	25,0	1,5	2,9
3	237 ^a	28,7 (5 сут)	24,6	1,6	2,5
4	237 : 30 : 1 ^b	24,7 (1 ч)	22,4	2,3	–
5	237 : 26 : 1 ^c	6,9 (1 ч)	5,9	1,0	–
6	126	0 (14 ч)	–	–	–
7	126 : 3 : 1 ^c	0 (14 ч)	–	–	–
8	126 : 30 : 1 ^b	25 (1 ч)	25,0	–	–
ТГФ					
9	60	0 (11 сут)	–	–	–
10	237	30,9 (11 сут)	25,0	3,3	2,6

Примечание. [1] = 0,0208 ммоль; [PPh₃O] = 0,0208 ммоль; 20 °C. [MeOH] = 1,23 ммоль (оп. 1, 9); [MeOH] = 4,94 ммоль (оп. 2–5, 10); [iPrOH] = 2,61 ммоль (оп. 6–8). ^a 50 °C. ^b [Py] = 0,62 ммоль. ^c [Et₃N] = 0,54 ммоль. ^d [K₂OPr] = 0,061 ммоль.

η^1 -P₄-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 -P₄-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 (iPrOH : 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 -P₄-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. Urnezis E., Brennessel W.W., Cramer C.J., Ellis J.E., von Rague Schleyer P. A carbon-free sandwich complex [(P₃)₂Ti]²⁺ // Science. 2002. V. 295. P. 832-834.
4. Scherer O.J., Swarowsky M., Wolmershauser G. Synthesis and structure of the cobaltatetraphosphatricyclo-alkanes [(η^5 -C₅Me₅)(CO)CoP₄] and (η^5 -C₅Me₅)(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^1 -phosphabutadiene cobalt complex [Co(Ph₂PCH₂P(Ph)₂)₂P(Ph)₂CH₂PPh₂)]BF₄ and of its carbonyl derivatives {[Co(Ph₂PCH₂P(Ph)₂P(Ph)₂CH₂PPh₂)] [Cr(CO)₅]₂}BF₄ and {[Co(Ph₂PCH₂P(Ph)₂P(Ph)₂CH₂PPh₂)] [W(CO)₅]₂} Y (Y = BPh₄, BF₄). X-ray crystal structure of [Co(Ph₂PCH₂P(Ph)₂)₂P(Ph)₂CH₂PPh₂)]BF₄ // Inorg. Chem. 1986. V. 25, N 11. P. 1766-1770.
5. 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; 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 и 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^{3,7}]-decane and derivatives // Inorg. Synth. 1998. V. 32. P. 40-45.

13. Perrin D.D., Armarego W.L.F. Purification of laboratory chemicals. Pergamon, New York, 3rd edn., 1988. 391 p.

14. Фещенко Н.Г. Синтез фосфорорганических соединений на основе элементарного фосфора // Успехи химии фосфорорганических и сераорганических соединений: Сб. научн. тр. Киев: Наукова думка, 1970. С. 89-127.

15. Хадсон Р. Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений. М.: Мир, 1967. 357 с.

Резюме

Спектроскопияның динамикалық ЯМР³¹P әдісі арқылы рутенийдің(II) гексафторфосфат кешенінде (циклопентадиенил)(бис(трифенилфосфин))(итта біртетрафосфор) $[\text{Ru}(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2(\text{h}^1\text{-P}_4)]\text{PF}_6$ су мен спирттің қатысуымен көбінесе фосфин кешенінің $[\text{Ru}(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2(\text{PH}_3)]\text{PF}_6$ және басқа өнімдердің: $[\text{Ru}(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2(\text{HP}(\text{OH})_2)]\text{PF}_6$, $[\text{Ru}(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2(\text{P}(\text{OH})_3)]\text{PF}_6$, H_3PO_2 , H_3PO_3 , $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ және $(\text{CH}_3\text{O})(\text{OH})\text{P}(\text{O})\text{H}$ тотықтыру-қалпына келтіру өзгерістеріне ұшырайтыны анықталған. Су, спирт концентрация-

сының, спирт табиғатының (MeOH, *i*PrOH) және негізінің (Py, Et₃N), температураның гидролиз бен алкоголиз реакцияларының жылдамдығы мен бағытына әсер ететіні зерттелген.

Summary

It has been found that the white phosphorus molecule in (cyclopentadienyl)(bis(triphenylphosphine))(ita one-tetraphosphorus) ruthenium(II) hexa-fluorophosphate complex $[\text{Ru}(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2(\text{h}^1\text{-P}_4)]\text{PF}_6$ in the presence of water and alcohol undergoes to the oxidative-reductive transformations to yield predominantly phosphine-containing complex $[\text{Ru}(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2(\text{PH}_3)]\text{PF}_6$ and also another following products: $[\text{Ru}(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2(\text{HP}(\text{OH})_2)]\text{PF}_6$, $[\text{Ru}(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2(\text{P}(\text{OH})_3)]\text{PF}_6$, H_3PO_2 , H_3PO_3 , $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ and $(\text{CH}_3\text{O})(\text{OH})\text{P}(\text{O})\text{H}$. The influence of the water and alcohol concentration, alcohol (MeOH, *i*PrOH) and base (Py, Et₃N) nature, temperature on velocity and direction of hydrolysis and alcoholysis have been studied.

Институт органического катализа
и электрохимии им. Д. В. Сокольского
г. Алматы

Поступила 28.04.06г.