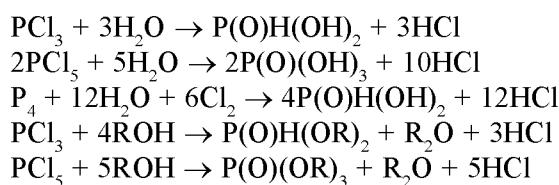


Д. Н. АКБАЕВА

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ БЕЛОГО ФОСФОРА ВОДОЙ И МЕТАНОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ И ПАЛЛАДИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЗОТ- И ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

Белый фосфор (P_4) окисляется водой и метанолом при 60-90°C в инертной атмосфере в присутствии комплексов никеля(II) NiX_2 ($X = Cl, Br, BF_4^-, OH, CH_3COO$) и палладия(II, 0) ($PdCl_2, Na_2PdCl_4, Pd/C$), модифицированных азот- и фосфорсодержащими лигандами L_{1-15} . В качестве азотсодержащих лигандов использованы «жёсткие» бидентатные N-N (2,2'-бипиридин, $C_{10}H_8N_2$ (L_1), 2-((2,6-диизопропилфенил)этилиденимин)пиридин, $C_{19}H_{24}N_2$ (L_2)), тридентатные N-N-N (2,6-бис(*N*-пиразолил)пиридин, $C_{11}H_9N_5$ (L_3), (6-пиридин)-2-((2,6-диизопропил)этилиденимин)пиридин, $C_{24}H_{27}N_3$ (L_4), (6-*N*-пиразолил)-2-((2,6-диизопропил- фенил)этилиденимин)пиридин, $C_{21}H_{26}N_4$ (L_5), 2,6-(2,6-фенилэтилиденимин)пиридин, $C_{21}H_{19}N_3$ (L_6), смешанный N-N-S (6-бензофенон-2-ил)-2((2,6-фенилэтилиденимин)пиридин), $C_{27}H_{28}N_2S$ (L_7)), а также - ацилгидразоновый P-N-O $C_{28}H_{23}N_2O_3P$ (L_8), содержащий «мягкий» донорный Р атом и «жёсткие» доноры – N и O, лиганды. В качестве фосфорсодержащих лигандов использованы монодентатные водорастворимые фосфины $P(NCH_2CH_3)_3$ (L_9), $P(NCH_2CH_2)_3(CH_3)_3I$ (L_{10}) и фосфиты $P(OCH_3)_3$ (L_{11}), $P(OC_4H_9)_3$ (L_{12}), $P(OC_6H_5)_3$ (L_{13}), $P(OH)(OC_6H_5)_2$ (L_{14}), $P(OCH_2CF_3)_3$ (L_{15}). Составы синтезированных комплексов никеля(II) с лигандами L_{1-8} были подтверждены элементным анализом. В водных средах преимущественно образуется фосфористая $P(OH)_2$ кислота, а гипофосфористая $P(O)H_2(OH)$ и фосфорная $P(O)(OH)_3$ кислоты – в меньших количествах, а в метанольных растворах основным продуктом является диметилfosфит $P(O)H(OMe)_2$ и дополнительным продуктом - триметилfosфат $P(O)(OMe)_3$. Эти реакции сопровождаются выделением молекулярного водорода H_2 . Методом ЯМР ^{31}P спектроскопии изучено влияние природы и строения азот- и фосфорсодержащих лигандов на конверсию P_4 и выход продуктов. Установлено, что наиболее активными катализаторами в реакции окисления тетрафосфора водой являются двухкомпонентные системы NiX_2-L_{13} , где $X = OH, BF_4^-, CH_3COO$, при молярном отношении $P/Ni = 6$. Данные системы были протестированы на стабильность путём введения повторных добавок P_4 . Обнаружено, что повторные добавки L_{13} в последующих циклах позволяют сохранить активность каталитических систем как в бифазных D_2O/C_7H_8 растворах, так и в присутствии только D_2O . На основании полученных экспериментальных данных предложен единый координационный механизм для реакции окисления тетрафосфора водой и метанолом в присутствии комплексов никеля(II) и палладия(II, 0), модифицированных азот- и фосфорсодержащими лигандами.

Проблема селективного раскрытия тетраэдра белого фосфора P_4 и его окислительной функционализации приобретает всё большее значение в связи с поиском новых экологически чистых синтезов фосфорных кислот и их эфиров. Известные способы получения фосфорных кислот и их эфиров базируются на реакциях гидролиза и алкоголиза хлорсодержащих соединений фосфора PCl_3 , PCl_5 или окисления P_4 газообразным хлором [1, 2].



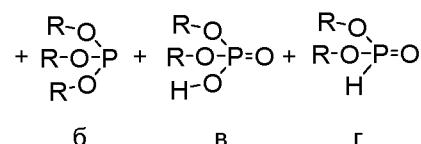
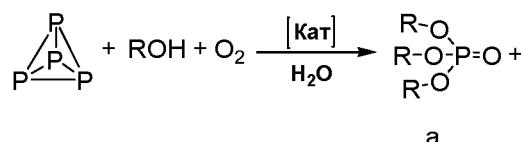
Основными недостатками известных методов получения фосфорных кислот и их эфиров являются многостадийность процесса, сложность существующих схем производства, недостаточная чистота конечного продукта, а также выделение значительного количества токсичного хлороводорода. Это обуславливает необходимость изыскания принципиально новых экологически чистых способов получения фосфорных кислот и их эфиров напрямую из белого фосфора.

Анализ известных некatalитических реакций окисления белого фосфора водой и спиртом показал, что выход фосфорных кислот был невысок (<30%), и зачастую реакции сопровождались осмолением тетрафосфора и формированием полимерных нерастворимых продуктов [1, 3-12].

В настоящее время металлокомплексный катализ неорганических и органических реакций белого фосфора изучен мало и находится на ранней стадии развития [13-20]. Из литературы известен каталитический способ получения окисикислот фосфора путем окисления P_4 водой при 75-90°C в присутствии катализаторов на основе металлов платиновой, IB и VIII групп, их солей и оксидов, фосфидов металлов IB и VIII групп в бифазной H_2O/P_4 , либо $H_2O/(P_4/\text{арен})$ средах (арен - толуол или бензол) [14]. Перечисленные катализаторы также были использованы в виде нанесенных на инертные носители такие как цеолит, кизельгур, уголь, алюминий-, кремний-, титансодержащие и др. Наиболее активными катализаторами служили неорганические соединения меди(II) (Cu_3P_2 , CuO , $CuCl_2$, $CuSO_4$,

$Cu_3(PO_4)_2$, $Cu(NO_3)_2$) и палладиевая чернь. Оксикислоты фосфора P(I) и P(III) образовывались в водной фазе с концентрациями 50-90% по массе. Продуктами как некatalитического, так и каталитического окисления P_4 водой являлись гипофосфористая, фосфористая и фосфорная кислоты.

Дорфман Я. А. с сотрудниками впервые показал, что в присутствии ацидокомплексов $Cu(II)$, $Fe(III)$ и смешанных каталитических систем $Cu(II)/Fe(III)$, $Pd(II)/NaNO_2$ при 30-90°C легко протекает реакция окислительного P-O сочетания P_4 со спиртами с образованием от одного до четырех эфиров различных кислот фосфора – триалкилфосфата **a**, триалкилфосфита **b**, диалкилфосфата **v** и диалкилфосфита **g** [15-20]:



$[\text{кат}] = Cu(II), Fe(III), Cu(II)/Fe(III), Pd(II)/NaNO_2, J_2/NaNO_2$ системы.
 $R = Me, Et, Pr, iPr, Bu, iBu, tBu, Am, iAm$.

В этих реакциях для предотвращения крайне нежелательной и опасной реакции прямого взаимодействия P_4 с кислородом необходимо вводить в раствор большое количество катализатора (молярное отношение $[\text{Кат}]/[P_4] \geq 2-10$) который выполняет роль акцептора электронов и осуществляет жидкофазный 12- или 20-электронный процесс окисления P_4 до органических производных P(III) или P(V), соответственно.

Поиск новых каталитических систем на основе металлокомплексных катализаторов, позволяющих напрямую окислять P_4 до конечных продуктов, является актуальной задачей современной химии белого фосфора. В современном катализе для более эффективной работы металлокомплексных катализаторов широко используют разнообразные азот- и фосфорсодержащие лиганда [21, 22].

Из литературы известно, что комплексы никеля и палладия в сочетании с азот- и фосфорсодержащими лигандами достаточно широко используются в синтетической химии и находят применение в качестве катализаторов ряда важных химических процессов, таких как образование C-C, C-N, C-P связей в реакциях сочетания, полимеризации олефинов, олигомеризации и циклизации алkenов и алкинов [23-25]. Недавно были синтезированы тетраэдрические комплексы Co(II) с иминопиридильными производными в пиридиновом кольце, такими как тиофен-2-ильная, фуран-2-ильная и фенильная группы, и использованы в реакции олигомеризации этилена α -олефинами в качестве эффективных катализаторов [23]. В образующихся соединениях данные азотсодержащие тридентатные лиганды проявляют бидентатную лигандную функцию. Уникальное электронное строение атома палладия позволяет ему легко образовывать π -комплексы и σ -связи с алкил- и арилгалогенидами, непредельными соединениями, N, H, S и O-нуклеофилами, что обуславливает каталитические свойства палладиевых комплексов [26]. Большинство соединений палладия, используемых в катализе, – это комплексы Pd(II, 0), содержащие лиганды различного типа, обычно соединения неметаллов V-VI групп.

Поскольку каталитическая активация связей фосфор-фосфор в молекуле P_4 соединениями никеля и палладия, модифицированных азот- и фосфорсодержащими лигандами, ранее подробно не изучалась, то целью данной работы явился поиск и подбор активных каталитических систем на основе комплексов Ni(II) и Pd(II, 0) в реакциях окислительного гидроксилирования и метоксилирования P_4 .

В настоящей работе впервые в качестве катализаторов использованы комплексы никеля(II) NiX_2 ($X = Cl, Br, BF_4^-, OH, CH_3COO$) и палладия (II, 0) ($PdCl_2, Na_2PdCl_4, Pd/C$), модифицированные азотсодержащими «жёсткими» бидентатными N-N (2,2'-бипиридинил, $C_{10}H_8N_2$ (L_1), 2-((2,6-дизопропилфенил)этилиденимин)пиридин, $C_{19}H_{24}N_2$ (L_2)), тридентатными N-N-N (2,6-бис(N -пиразолил)пиридин, $C_{11}H_9N_5$ (L_3), (6-пиридин)-2-((2,6-дизопропил)этилиденимин)пиридин, $C_{24}H_{27}N_3$ (L_4), (6- N -пиразолил)-2-((2,6-дизопропил-фенил)этилиденимин)пиридин, $C_{21}H_{26}N_4$ (L_5), 2,6-(2,6-фенилэтилиденимин)пиридин,

$C_{21}H_{19}N_3$ (L_6), смешанным N-N-S (6-бензофенон-2-ил)-2((2,6-фенилэтилиденимин)пиридин), $C_{27}H_{28}N_2S$ (L_7)), ацилгидразоновым P-N-O $C_{28}H_{23}N_2O_3P$ (L_8) лигандами, а также фосфорсодержащими – монодентатными водорастворимыми фосфинами ($P(NCH_2CH_2)_3$ (L_9), $P(NCH_2CH_2)_3(CH_3J)$ (L_{10}) и фосфитами ($P(OCH_3)_3$ (L_{11}), $P(OC_4H_9)_3$ (L_{12}), $P(OC_6H_5)_3$ (L_{13}), $P(O)H(OC_6H_5)_2$ (L_{14}), $P(OCH_2CF_3)_3$ (L_{15})) в реакции каталитического окисления белого фосфора (P_4) водой и метанолом при 60-90°C в инертной атмосфере. В водных растворах в качестве конечных продуктов образуются смеси гипофосфористой $P(O)H_2(OH)$, фосфористой $P(O)H(OH)_2$, фосфорной $P(O)(OH)_3$ кислот, а в метанольных растворах -диметилfosфита $P(O)H(OMe)_2$ с trimetilfosfatom $P(O)(OMe)_3$. Эти реакции сопровождаются выделением молекулярного водорода H_2 .



$$R = H, Me$$

Методом ЯМР ^{31}P спектроскопии изучено влияние природы и строения азот- и фосфорсодержащих лигандов на конверсию P_4 и выход продуктов. Была изучена стабильность двухкомпонентных каталитических систем на основе комплексов Ni(II) и фосфорсодержащего лиганда L_{13} путём введения повторных добавок P_4 . На основании полученных экспериментальных данных предложен единый координационный механизм для реакций окислительного гидроксилирования и метоксилирования белого фосфора.

Экспериментальная часть. Реакции окисления молекулы P_4 водой и метанолом проводили в инертной атмосфере в колбах Шленка с нагревом на масляной бане при 90 и 60°C при интенсивном перемешивании в течение 24 часов. Механически очищенный от оксидной плёнки и взвешенный под водой в виде кусочков P_4 добавляли в токе аргона в смесь дезаэрированной дегидратированной воды/или метанола объёмом 1–2 мл и растворителя (толуола или ионной жидкости) в качестве растворителя объёмом 0,1–0,5 мл. Компоненты реакции вводили в соотношении [Кат] : [H₂O/MeOH] : [L] : [P₄] = 1 : 3458–4625/1537,5 : 2–6 : 10. Реакционный раствор анализировали методом ЯМР ^{31}P спектроскопии с использованием в качестве внутреннего стандарта ок-

сид TPPMSO ($\text{Na(3-SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{)Ph}_2\text{P(O)}$) в количестве 0,048 ммоля. Для проверки его инертности, гидролиз и метанолиз проводили в присутствии фосфиноксида и без него. Выход фосфорных кислот и их эфиров определяли методом ЯМР ^{31}P спектроскопии по интегральным интенсивностям сигналов внутреннего стандарта и продуктов реакции, относительная ошибка при этом составляла не более 7%. Дейтерированные CD_3OD и C_6D_6 сушили над молекулярными ситами. Растворители MeOH , BuOH , CH_2Cl_2 , ТГФ, Et_2O очищали согласно стандартным методикам [27]. Дейтерированные воду (D_2O), катализаторы и их прекурсоры $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiBr}_2 \cdot \text{ДМЕ}$ (ДМЕ = 1,2-диметоксиэтилен, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, PdCl_2 , 10% Pd/C, ионные жидкости $[\text{bmim}] \text{BF}_4^-$ и $[\text{bmim}] \text{CH}_3\text{COO}^-$, лиганды $\text{L}_{1,11-15}$ (Aldrich) использовали без дополнитель-

ной очистки. Ионную жидкость $[\text{bmim}] \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ готовили согласно литературе [28]. Комплексы 1–8 и Na_2PdCl_4 синтезированы по методикам [23, 29, 30]. Азотсодержащие «жёсткие» би- и тридентатные лиганды $\text{L}_{2,7}$ синтезированы по литературе [23, 31], а водорастворимые монодентатные фосфорсодержащие L_{9-10} – по методике [32]. ЯМР $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ спектры регистрировали на приборе Bruker 250. Элементный анализ (С, Н, N, S) комплексов 1–7 выполнен в лаборатории микронализов Института Металлоорганических соединений г. Флоренция (Италия).

По реакции солей никеля(II) NiX_2 ($\text{X} = \text{Br}$ (а), CH_3COO (б)) с азотсодержащими «жёсткими» би- N-N и тридентатными N-N-N, N-N-S и P-N-O лигандами L_{1-8} в смеси $\text{BuOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ или $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ при комнатной температуре было синтезировано восемь комплексов никеля(II) формулы $\text{NiX}_2 \cdot \text{L}_{1-8}$ (Схема 1).

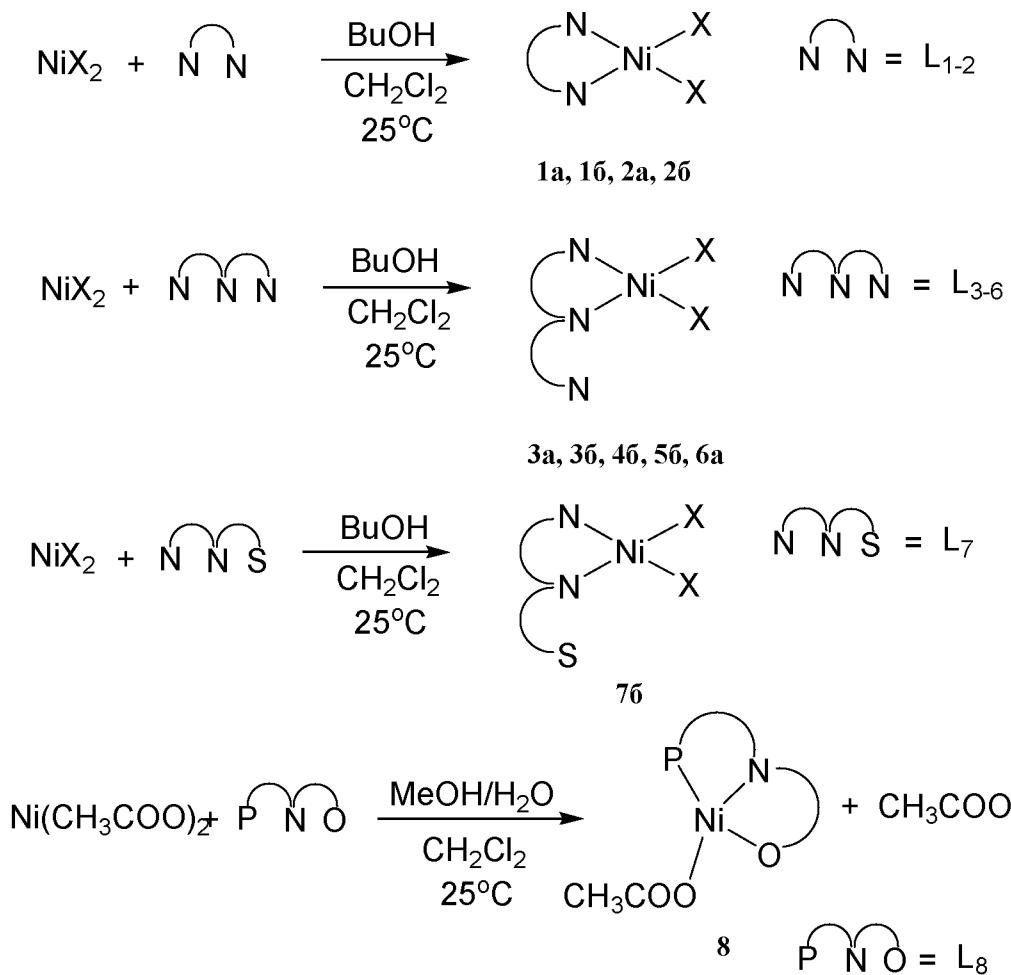


Схема 1

NiBr₂·L₁ (1a). К раствору Ni(Br)₂·ДМЕ (0.2 г, 0.65 ммоля) в CH₂Cl₂ (10 мл) добавляли раствор L₁ (0.11 г, 0.7 ммоля) в CH₂Cl₂ (15 мл). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 23 часов. После испарения растворителей выделили осадок коричневого цвета, промыли диэтиловым эфиром (5 мл × 2) и высушили досуха вакуумом. Выход 0.2 г (83%). Найдено, %: C 58.93; H, 6.54; N, 11.25. Для Br₂C₁₀H₈N₂Ni вычислено, %: C, 58.77; H, 6.26; N, 10.96.

Соединения 1б, 2а, 2б, 3а, 3б, 4б, 5б, 6а и 7б синтезировали по аналогичной процедуре, разработанной для комплекса 1а.

Ni(CH₃COO)₂·L₁ (1б). К раствору Ni(CH₃COO)₂·4H₂O (0.053 г, 0.2 ммоля) в MeOH (20 мл) добавляли раствор L₁ (0.031 г, 0.2 ммоля) в ТГФ (15 мл). Выход 0.06 г (84.5%). Найдено, %: C 51.8; H, 4.55; N, 8.73. Для C₁₄H₁₄N₂NiO₄ вычислено, %: C 50.5; H, 4.21; N, 8.41.

NiBr₂·L₂ (2а). К раствору Ni(Br)₂·ДМЕ (0.062 г, 0.2 ммоля) в CH₂Cl₂ (10 мл) добавляли раствор L₂ (0.053 г, 0.2 ммоля) в CH₂Cl₂ (15 мл). Выход 0.08 г (82%). Найдено, %: C, 46.0; H, 4.72; N, 5.7. Для Br₂C₁₉H₂₄N₂Ni вычислено, %: C 45.8; H, 4.8; N, 5.6.

Ni(CH₃COO)₂·L₂ (2б). К раствору Ni(CH₃COO)₂·4H₂O (0.053 г, 0.2 ммоля) в MeOH (20 мл) добавляли раствор L₂ (0.053 г, 0.2 ммоля) в ТГФ (15 мл). Выход 0.082 г (87.2%). Найдено, %: C 61.0; H, 6.69; N, 6.37. Для C₂₃H₃₀N₂NiO₄ вычислено, %: C 60.5; H, 6.6; N, 6.12.

NiBr₂·L₃ (3а). К раствору Ni(Br)₂ в BuOH (5 мл, 0.2 ммоля) добавляли раствор L₃ (0.053 г, 0.2 ммоля) в BuOH (15 мл). Выход 0.075 г (87.2%). Найдено, %: C 30.92; H, 2.40; N, 1.37. Для Br₂C₁₁H₉N₅Ni вычислено, %: C 30.75; H, 2.10; N, 1.19.

Ni(CH₃COO)₂·L₃ (3б). К раствору Ni(CH₃COO)₂·4H₂O (0.053 г, 0.2 ммоля) в MeOH (20 мл) добавляли раствор L₃ (0.04 г, 0.2 ммоля) в ТГФ (15 мл). Выход 0.07 г (84.3%). Найдено, %: C 46.58; H, 3.98; N, 18.3. Для C₁₅H₁₅N₅NiO₄ вычислено, %: C 46.45; H, 3.87; N, 18.1.

Ni(CH₃COO)₂·L₄ (4б). К раствору Ni(CH₃COO)₂·4H₂O (0.053 г, 0.2 ммоля) в MeOH (20 мл) добавляли раствор L₄ (0.071 г, 0.2 ммоля) в ТГФ (15 мл). Выход 0.086 г (78.5%). Найдено, %: C 63.58; H, 6.41; N, 8.13. Для C₂₈H₃₃N₃NiO₄ вычислено, %: C 63.0; H, 6.18; N, 7.87.

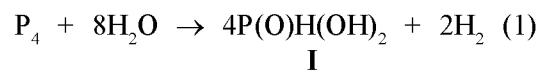
Ni(CH₃COO)₂·L₅ (5б). К раствору Ni(CH₃COO)₂·4H₂O (0.053 г, 0.2 ммоля) в MeOH (20 мл) добавляли раствор L₅ (0.07 г, 0.2 ммоля) в ТГФ (15 мл). Выход 0.092 г (84.4%). Найдено, %: C 58.93; H, 6.54; N, 11.25. Для C₂₅H₃₂N₄NiO₄ вычислено, %: C 58.77; H, 6.26; N, 10.96.

NiBr₂·L₆ (6а). К раствору Ni(Br)₂ в BuOH (5 мл, 0.2 ммоля) добавляли раствор L₆ (0.063 г, 0.2 ммоля) в MeOH (15 мл). Выход 0.09 г (85%). Найдено, %: C 47.70; H, 3.68; N, 8.18. Для Br₂C₂₁H₁₉N₃Ni вычислено, %: C 47.44; H, 3.57; N, 7.90.

Ni(CH₃COO)₂·L₇ (7б). К раствору Ni(CH₃COO)₂·4H₂O (0.021 г, 0.085 ммоля) в MeOH (20 мл) добавляли раствор L₇ (0.035 г, 0.085 ммоля) в ТГФ (15 мл). Выход 0.04 г (80%). Найдено, %: C 63.48; H, 5.96; N, 4.92; S, 5.67. Для C₃₁H₃₄N₂NiO₄S вычислено, %: C 63.21; H, 5.77; N, 4.75; S, 5.44.

Результаты и их обсуждение. Система P₄-H₂O. Суспензии белого фосфора при 90°C окисляются водой с образованием смеси фосфористой и фосфорной кислот с общим выходом ~20%. С целью повышения конверсии P₄ и выхода конечных продуктов реакции использованы соединения никеля(II) и палладия(II, 0) в качестве катализаторов.

Система P₄-H₂O/ионная жидкость-NiX₂. Суспензии белого фосфора в водных растворах комплексов никеля(II) (NiCl₂·6H₂O, NiBr₂·6H₂O, Ni(BF₄)·6H₂O, Ni(OH)₂, Ni(CH₃COO)₂·4H₂O) при 90°C окисляются с образованием смеси фосфористой P(O)H(OH)₂ I и фосфорной кислот P(O)(OH)₃ II (таблица 1, уравнения 1 и 2).



При этом зелёные прозрачные растворы солей никеля(II) сопровождаются почернением раствора, что свидетельствует о восстановлении Ni(II) до никелевой черни Ni(0) и выделении H₂.

Для повышения растворимости белого фосфора впервые использованы ионные жидкости: [bmim]Cl и [bmim]BF₄ в качестве растворителей. Использование ионных жидкостей в каталитическом окислении P₄ водой объясняется их инерт-

Таблица 1. Окисление белого фосфора водой в присутствии солей никеля(II)^a

№	NiX ₂	% конверсия P ₄ ^b	% I ^b	% II ^b
1	NiCl ₂ ·6H ₂ O	30	23	7
2	NiBr ₂ ·6H ₂ O	30	23	7
3	Ni(BF ₄) ₂ ·6H ₂ O	47	26	21
4	Ni(OH) ₂	86	78	8
5	Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	75	60	15
6 ^c	Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	50	26	24
7 ^d	Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	43	24	19
8 ^d	Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	38	21	17

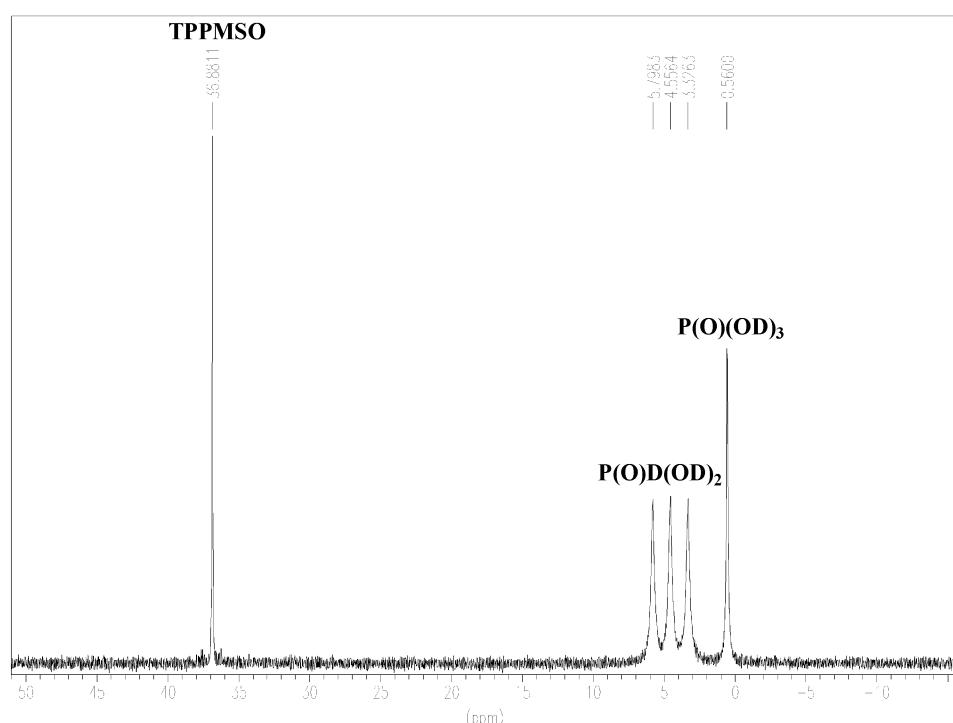
^a Условия реакции: P₄, 0.24 ммоля; катализатор, 0.024 ммоля; D₂O, 1.5 мл; 90°C; время опыта: 24 ч; аргон.^b ЯМР данные. I = P(O)H(OH)₂; II = P(O)(OH)₃.^c [bmim]BF₄, 0.5 мл, 2.7 ммоля.^d [bmim]CH₃COO, 0.5 мл, 3.12 ммоля.^d NaCH₃COO·3H₂O, 0.033 г, 0.24 ммоля.

нностью при аутоокислении с кислородом и хорошей способностью растворять различные органические, неорганические и металлоорганические соединения [32-34]. В литературе отсутствуют данные по растворимости P₄ в ионных жидкостях и было установлено, что при 75°C белый фосфор умеренно растворим в [bmim]Cl (80 г/л P₄) и хуже в [bmim]BF₄ (40 г/л P₄).

Окислительное гидроксилирование P₄ протекает в бифазных P₄/H₂O растворах, в которых

расплавленный фосфор находится в нижнем слое, а вода - в верхнем слое. Согласно ЯМР ³¹P контролю в ходе реакции кислоты I и II накапливаются исключительно в водном слое. На спектрах обнаружены сигналы, характерные для двух фосфорных кислот I и II, полностью дейтерированных, благодаря быстрому H-D обмену с растворителем (Рис. 1).

Триплет 1 : 1 : 1 с центром при 5.0 м.д. (¹J_{P-D} = 102.5 Гц) отвечает продукту I, а острый синглет

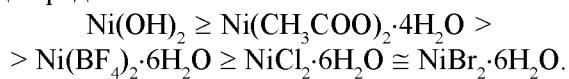
Рис. 1. ЯМР ³¹P {¹H} спектр реакционного раствора Ni(CH₃COO)₂ (0.006 г, 0.024 ммоля) – H₂O (1.5 мл, 83 ммоля) – P₄ (0.03 г, 0.24 ммоля) – TPPMSO (0.02 г, 0.048 ммоля) при 20°C.

при 0.56 м.д. из-за отсутствия прямой связи Р-Д – продукту **II**. Общий выход фосфорных кислот при оптимальных условиях реакции был близок к 90% и рассчитан на основе спектров ЯМР $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$. Независимо от природы никелевого комплекса и растворителя, основным продуктом реакции является фосфористая кислота **I** с выходами между 23 и 78%, а вторым продуктом – фосфорная кислота **II** с выходами между 8 и 21% (таблица 1, № 1-8). В большинстве экспериментов соотношение между продуктами **I** и **II** составляет 3 : 1. Максимальная конверсия Р₄ наблюдалась для Ni(OH)₂ (86%) (таблица 1, № 4), а минимальная – для галогенидов никеля(II) NiCl₂·6H₂O и NiBr₂·6H₂O (30%) (таблица 1, № 1 и 2). Самая высокая селективность по фосфористой кислоте наблюдалась в системе, содержащей Ni(OH)₂ (78%) (таблица 1, № 4).

В катализических системах с участием Ni(CH₃COO)₂ использование [bmim]BF₄ и [bmim]CH₃COO в качестве растворителей не повышало активности катализатора, как это ожидалось (таблица 1, № 6 и 7). Добавление в раствор, содержащего Ni(CH₃COO)₂, большого избытка ацетата натрия (10 экв./Ni) приводило к снижению конверсии Р₄ в 2 раза. Это указывает на затрудненную координацию и активацию тетраfosфора и воды в присутствии избытка ацетата натрия, приводящего к закомплексованности иона никеля и, как следствие, к конкурированию с молекулами Р₄ и H₂O за координационный центр у переходного металла (таблица 1, № 5 и 8).

Таким образом, в водных бифазных средах в присутствии комплексов никеля(II) NiCl₂·6H₂O, NiBr₂·6H₂O, Ni(BF₄)·6H₂O, Ni(OH)₂, Ni(CH₃COO)₂·4H₂O при 90°C протекает реакция окислительного гидроксилирования белого фосфора с преимущественным образованием смеси фосфористой кислоты и меньшим количеством фосфорной. Конверсия белого фосфора и выходы по P(III) и P(V) продуктам зависят от комплекса никеля(II). Ацетатные комплексы и гидроксид никеля(II) являются более активными катализаторами, чем их бромидные и тетрафторборатные аналоги. Низкая конверсия Р₄ в присутствии хлоридных, бромидных и тетрафторборатных комплексов никеля(II) объясняется тем, что ионы Cl⁻, Br⁻ и BF₄⁻ характеризуются слабой мобильностью и более сильной координационной способностью и, следовательно, труднее заме-

щаются при координации молекул Р₄ и воды, в отличие от ацетат- и гидроксид-ионов. Добавка ионных жидкостей [bmim]BF₄ и [bmim]CH₃COO понижала конверсию Р₄ в 1,5-2 раза. Анализ экспериментальных данных позволяет расположить комплексы никеля(II) по активности в реакции окислительного гидроксилирования в следующий ряд:



Система Р₄-H₂O-NiX₂·L₁₋₈. Реакция катализического окисления белого фосфора водой была проведена в присутствии комплексов никеля(II) **1-8**. Использованные азотсодержащие «жёсткие» би- L_{1,2} и тридентатные L₃₋₇ лиганды имели симметричное и ассиметричное строение и содержали в качестве заместителей основания Шиффа, пиридильную и пиразольную группы. В комплексах Ni(II) лиганды L₁₋₇ проявляли бидентатную лигандную функцию, как и в тетраэдрических комплексах кобальта(II) [23] (Схема 2).

После нагрева прозрачные растворы комплексов никеля(II) **1-8** сопровождаются почрнением раствора, что свидетельствует о восстановлении Ni(II) до никелевой черни Ni(0) и выделении H₂. ЯМР ^{31}P контроль обнаружил образование смеси фосфорных кислот **I** и **II** (таблица 2, уравнения 1 и 2).

Независимо от типа азотсодержащего комплекса никеля(II) основным продуктом реакции является фосфористая кислота **I** с выходами между 4 и 36%, а вторым продуктом – фосфорная кислота **II** с выходами между 5 и 20%. В большинстве экспериментов соотношение между продуктами **I** и **II** составляло 2 : 1. Максимальная конверсия Р₄ наблюдалась для комплексов **3б** и **8** (54%; таблица 2, № 6 и 11), а минимальная – для **2а** (11%; таблица 2, № 3). Самые высокие выходы продукта **I** наблюдались в системах, содержащих никелевые комплексы **3б** и **8** (36% и 34%, соответственно; таблица 2, № 6 и 11).

Установлено, что при использовании бромидных комплексов никеля(II) **1а** и **2а**, содержащих бидентатные лиганды L₁ и L₂, фосфорные кислоты **I** и **II** образуются с выходами в 2,5-3 раза меньшими, чем при использовании ацетатных комплексов никеля **1б** и **2б** (таблица 2, № 1-4). Следует заметить, что разница в выходе продукта **II** в опытах содержащих **2а** и **2б**, была минимальной. Никелевые комплексы с азотсодержа-

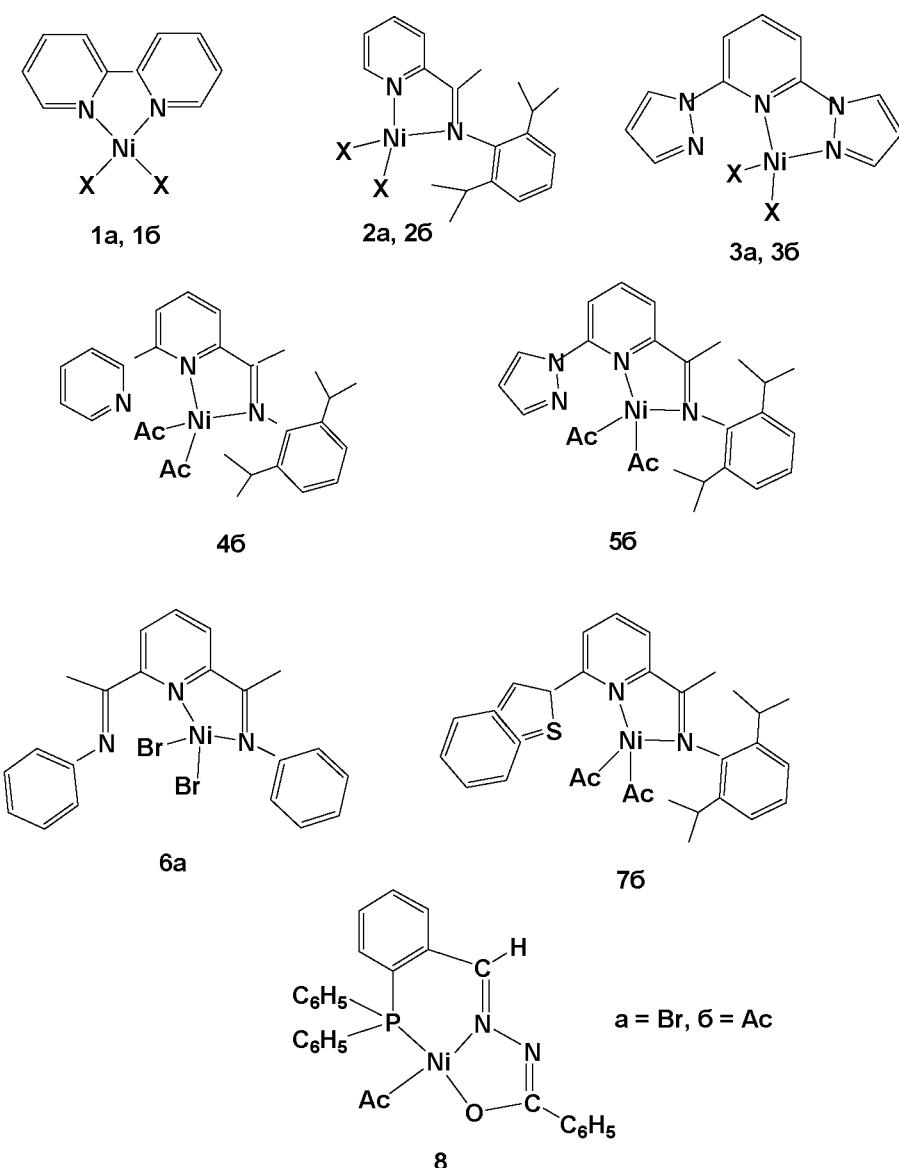


Схема 2

щими тридентатными лигандами активнее в реакции окисления P_4 водой, чем аналогичные комплексы с бидентатными лигандами (таблица 2, № 5-11). Самая высокая конверсия P_4 (54%) наблюдалась в присутствии комплексов 3б и 8 (таблица 2, № 6 и 11). Полученные результаты свидетельствуют о благоприятном влиянии тридентатного координационного окружения у металла в реакции гидроксилирования белого фосфора. При замене ацетатных комплексов никеля(II) на бромидные, активность катализической системы уменьшалась примерно в 3 раза. Так, бромидный комплекс 3а (таблица 2, № 5) в 3,6 раза менее активен в превращении тетрафосфора по сравнению с ацетатным аналогом 3б (таблица 2, №

6). Ацетатный комплекс $Ni(CH_3COO)_2 \cdot L_6$ был нестабильным и поэтому не было возможности его получить в твёрдом виде, проверить и сравнить его катализическую активность с активностью его бромидного аналога 6а (таблица 2, № 9). Проведение реакции гидролиза P_4 в присутствии комплекса 7б с тридентатным лигандом, содержащим вместо одного атома азота лабильный и «мягкий» донорный атом серы, приводило к незначительному росту конверсии P_4 (таблица 2, № 10). При использовании ацетатного комплекса никеля(II) 8 с тридентатным ацилгидразоновым лигандом PNO, где присутствует «мягкий» донорный атом Р и «жёсткие» доноры – атомы О и N [20], общая конверсия P_4 составила всего 54%

Таблица 2. Окисление белого фосфора водой в присутствии комплексов никеля(II), модифицированных азотсодержащими лигандами L_{1-8} ^a

№	Катализатор	% конверсия P_4 ^b	% I ^b	% II ^b
1	$NiBr_2 \cdot 2,2'$ -bipyridyl (L_1)	1a	14	9
2	$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 2,2'$ -bipyridyl (L_1)	1б	37	24
3	$NiBr_2 \cdot C_{19}H_{24}N_2$ (L_2)	2a	11	4
4	$Ni(CH_3COO)_2 \cdot C_{19}H_{24}N_2$ (L_2)	2б	28	20
5	$NiBr_2 \cdot C_{11}H_9N_5$ (L_3)	3a	15	6
6	$Ni(CH_3COO)_2 \cdot C_{11}H_9N_5$ (L_3)	3б	54	36
7	$Ni(CH_3COO)_2 \cdot C_{24}H_{27}N_3$ (L_4)	4б	47	32
8	$Ni(CH_3COO)_2 \cdot C_{21}H_{26}N_4$ (L_5)	5б	22	12
9	$NiBr_2 \cdot C_{21}H_{19}N_3$ (L_6)	6a	17	13
10	$Ni(CH_3COO)_2 \cdot C_{27}H_{28}N_2S$ (L_7)	7б	39	29
11	$Ni(CH_3COO)_2 \cdot C_{28}H_{23}N_2O_3P$ (L_8)	8	54	34

^a Условия реакции: P_4 , 0.24 ммоля; катализатор, 0.024 ммоля; D_2O , 1.5 мл; 90°C; время опыта: 24 ч; аргон.

^b ЯМР данные. I = $P(O)H(OH)_2$; II = $P(O)(OH)_3$.

с выходами по I и II, равными 34% и 20%, соответственно (таблица 2, № 11).

Таким образом, в водных суспензиях белого фосфора в присутствии комплексов никеля(II) 1-8 протекает реакция окислительного гидроксилирования белого фосфора с образованием смеси фосфористой и фосфорной кислот. Конверсия белого фосфора и выходы по P(III) и P(V) продуктам зависят как от типа азотсодержащего лиганда, так и от соединения никеля(II). Ацетатные комплексы никеля(II) 1б, 2б, 3б, 4б, 5б, 7б являются более активными катализаторами, чем их бромидные аналоги 1а, 2а, 3а, 6а. Низкая конверсия P_4 в присутствии бромидных комплексов никеля(II) объясняется тем, что бромидный лиганд в отличие от ацетатного характеризуется слабой мобильностью и более сильной координационной способностью и, следовательно, труднее замещается при координации молекул белого фосфора и воды. Модификация солей никеля(II) азотсодержащими лигандами в целом снижает в 2 раза эффективность никелевых комплексов в реакции окисления тетрафосфора водой. Это связано закомплексованностью атома металла и стерическими факторами, затрудняющими координацию и активацию молекул P_4 и H_2O . Активность никелевых комплексов падает в следующем ряду: 3б ≥ 8 ≥ 4б > 7б ≥ 1б > 2б ≥ 5б ≥ 6а ≥ 3а ≥ 1а ≥ 2а.

Система $P_4\text{-}H_2O/[bmim]BF_4\text{-}NiX_2\text{-}L_{9-14}$. Поиск активного катализатора для реакции окисления белого фосфора водой сводился не только к подбору комплексов металлов, эффективно ак-

тивирующих тетрафосфор, но также и к подбору донорных активаторов, позволяющих стабилизировать каталитически активные промежуточные соединения, формирующиеся в ходе катализа. С целью интенсификации реакции окислительного гидроксилирования P_4 изучено влияние ряда фосфорсодержащих донорных добавок на активность ряда никелевых катализаторов и процесс проводили в присутствии двухкомпонентных каталитических систем, состоящих из комплексов никеля(II) - $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(OH)_2$, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ и ряда фосфорсодержащих лигандов L_{9-14} .

Согласно ЯМР ^{31}P мониторингу установлено, что водные суспензии белого фосфора окисляются в присутствии двухкомпонентных каталитических систем $NiX_2\text{-}L_{9-14}$ при 90°C с образованием смеси фосфорных кислот I и II (таблица 3, уравнения 1 и 2).

При этом зелёные прозрачные растворы комплексов никеля(II) сопровождаются почернением раствора, что свидетельствует о восстановлении Ni(II) до никелевой черни Ni(0) и выделении H_2 .

Независимо от природы катализатора, фосфорсодержащего лиганда и растворителя основным продуктом реакции окисления P_4 водой в присутствии двухкомпонентных каталитических систем $NiX_2\text{-}L_{9-15}$ является фосфористая кислота I с выходами между 7 и 98%. В качестве дополнительного продукта окисления P_4 в реакционной смеси обнаружена фосфорная кислота II с выходами между 2 и 45%.

Таблица 3. Окисление белого фосфора водой в присутствии двухкомпонентных катализитических систем $\text{NiX}_2\text{-L}_{9,14}$ ^a

№	NiX_2	Фосфорсодержащий лиганд	P/Ni	% конверсия P_4 ^b	% I ^c	% II ^c
1	$\text{NiCl}_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$	$\text{P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2)_3(\text{L}_9)$	2	81	36	45
2	$\text{NiCl}_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$	$\text{P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2)_3(\text{CH}_3\text{J})(\text{L}_{10})$	2	33	9	24
3	$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$	$\text{P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2)_3(\text{L}_9)$	2	20	7	13
4	$\text{NiCl}_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$	$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3(\text{L}_{13})$	2	38	31	7
5	$\text{NiCl}_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$	«	4	56	48	8
6	$\text{NiCl}_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$	«	6	36	23	13
7	$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$	«	2	42	35	7
8	$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$	«	4	64	54	10
9	$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$	«	6	95	91	4
10	$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$	$\text{P}(\text{O})(\text{H})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2(\text{L}_{14})$	2	86	66	20
11	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3(\text{L}_{13})$	2	81	66	15
12	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	«	4	70	60	10
13	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	«	6	100	98	2
14	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{P}(\text{O})(\text{H})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2(\text{L}_{14})$	2	67	54	13
15	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot4\text{H}_2\text{O}$	$\text{P}(\text{OCH}_3)_3(\text{L}_{11})$	2	77	60	17
16	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot4\text{H}_2\text{O}$	$\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3(\text{L}_{12})$	2	73	65	8
17	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot4\text{H}_2\text{O}$	$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3(\text{L}_{13})$	2	85	77	8
18	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot4\text{H}_2\text{O}$	«	4	92	80	12
19	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot4\text{H}_2\text{O}$	«	6	100	85	15
20 ^b	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot4\text{H}_2\text{O}$	«	2	49	39	10

^a Условия реакции: P_4 , 0.24 ммоля; катализатор, 0.024 ммоля; D_2O , 1.5 мл; 90°C; время опыта: 24 ч; аргон.^b ЯМР данные. I = $\text{P}(\text{O})(\text{H})_2$; II = $\text{P}(\text{O})(\text{OH})_3$.^b $[\text{bmim}] \text{BF}_4^-$, 0.1 мл, 0.54 ммоля.

Среди двухкомпонентных систем $\text{NiX}_2\text{-L}_{9,10}$ наиболее активным катализатором является система $\text{NiCl}_2\cdot6\text{H}_2\text{O-L}_9$ с 81% конверсией P_4 (таблица 3, № 1). Соотношение между продуктами I и II в этих экспериментах составляло примерно 1 : 2.5. Замена L_9 на его метилиодидное производное L_{10} вела к снижению конверсии P_4 в 2.5 раза и выходов кислот I и II с 36% до 9% и с 45% до 24%, соответственно. Использование $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ вместо хлорида никеля(II) вело к снижению конверсии P_4 в 4 раза и выходу продуктов I и II (таблица 3, № 1 и 3).

Проварировано молярное отношение P/Ni от 2 до 6 в двухкомпонентной системе $\text{NiCl}_2\text{-L}_{13}$ (таблица 3, № 4-6). Самый высокий выход по продукту I (48%) со средней конверсией P_4 (56%) наблюдался при соотношении P/Ni = 4 (таблица 3, № 5). Добавка последующих двух эквивалентов фосфита L_{13} при соотношении P/Ni = 6 не приводила к улучшению стабильности каталитической системы и конверсия P_4 составила всего 36% (селективность по P(III) 23%) (таблица 3, № 6).

Смесь лиганда L_{13} с $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ представляла собой более активную каталитическую систему, по сравнению с NiCl_2 . В отличие от системы с хлоридом никеля(II), удваивание или утраивание

количества L_{13} при соотношениях P/Ni = 4 и 6 имело положительное влияние (таблица 3, № 7-9). При использовании большого избытка трифенилфосфита при соотношении P/Ni = 6 наблюдалась высокие конверсия P_4 (95%) и выход продукта I (91%) (таблица 3, № 9). Замена L_{13} на дифенилфосфит L_{14} приводила к увеличению P_4 конверсии в 2 раза при соотношении P/Ni = 2 (таблица 3, № 7 и 10).

Использование $\text{Ni}(\text{OH})_2$ вместо тетрафторбората никеля также приводило к созданию активной каталитической системы (таблица 3, № 11-14). Повышение количества вводимого L_{13} положительно влияло на конверсию фосфора и при молярном отношении P/Ni = 6 конверсия P_4 достигала 100% (таблица 3, № 13). Также наблюдается существенный рост выхода кислоты I с 66% до 98% (таблица 3, № 11-13). Замена трифенилфосфата на дифенилфосфит приводила к незначительному снижению конверсии P_4 при соотношении P/Ni = 2 с 81% до 67% (таблица 3, № 11 и 14).

В ряде экспериментов в качестве никелевого компонента была использована соль $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в сочетании с фосфитами L_{11-13} (таблица 3, № 15-20). С увеличением электродонорности активаторов выход смеси продуктов

понижается с 85% до 77% в ряду: $L_{13} \geq L_{12} > L_{11}$ (таблица 3, № 15-17). Это связано с тем, что с увеличением электродонорности активаторов повышается стабильность промежуточных активных комплексов. Удваивание и утраивание количества вводимого L_{13} в системе приводило к повышению конверсии тетрафосфора с 85% до 100%, а также незначительному росту выхода I с 77% до 85% (таблица 3, № 17-19). Использование ионной жидкости [bmim]CH₃COO приводило к уменьшению конверсии P₄ почти в 2 раза и выхода P(III) продукта с 77% до 39% при соотношении P/Ni = 2 (таблица 3, № 17 и 20).

Исследована стабильность двухкомпонентных каталитических систем NiX₂-L₁₃ (NiX₂ = Ni(BF₄)₂·6H₂O, Ni(OH)₂, Ni(CH₃COO)₂·4H₂O) с молярным отношением P/Ni = 6 в реакции окисления белого фосфора водой при 90°C, поскольку данные системы проявляли наибольшую каталитическую активность (таблица 4).

Из таблицы 4 видно, что первый цикл реакции, катализируемой системой Ni(BF₄)₂-L₁₃, характеризуется высокими конверсиями P₄ (95%) и выходом продукта I (91%) (таблица 4, № 1). В

последующих двух циклах резко уменьшились конверсия P₄ до 37% во 2-м цикле и 32% в 3-м цикле и выход кислоты I до 29% (2 цикл) и 22% (3 цикл). Добавка L₁₃ с одновременной загрузкой свежей порции P₄ положительно влияла на активность системы во 2-м и 3-м циклах, обеспечивая также хороший выход продукта II (таблица 4, № 2). Проведение реакции в присутствии системы Ni(BF₄)₂-L₁₃ в бифазном растворе D₂O/C₇H₈ и в чистом D₂O давало близкие результаты (таблица 4, № 2 и 3). Повторные добавки трифенилfosфита во 2-м и 3-м циклах в раствор, содержащий каталитическую систему Ni(BF₄)₂-L₁₃, в чистом D₂O, позволяют сохранить активность каталитической системы на хорошем уровне. Если в первом цикле реакции, катализируемой системой Ni(BF₄)₂-L₁₃ в бифазном растворе D₂O/C₇H₈, наблюдалась высокая конверсия P₄ (95%), то во втором и в третьем циклах она постепенно уменьшалась до 80% и 51%, соответственно (таблица 4, № 2). Выход продукта I от первого к третьему циклу реакции, катализируемой Ni(BF₄)₂-L₁₃ в бифазном растворе D₂O/C₇H₈, уменьшался от 76% до 43%, также

Таблица 4. Результаты по исследованию стабильности двухкомпонентной каталитической системы NiX₂-L₁₃ (P/Ni = 6) в реакции окисления белого фосфора водой ^a

№	NiX ₂	Добавка L ₁₃	Кат. цикл	%конверсия P ₄ ^b	% I ^b	% II ^b
1	Ni(BF ₄) ₂ ·6H ₂ O	1	1	95	91	4
			2	37	29	8
			3	32	22	10
2	Ni(BF ₄) ₂ ·6H ₂ O	1	1	95	89	6
			2	95	80	15
			3	70	60	10
3 ^c	Ni(BF ₄) ₂ ·6H ₂ O	1	1	95	76	19
			2	80	70	10
			3	51	43	8
4	Ni(OH) ₂	1	1	100	98	2
			2	15	14	1
			3	5	3	3
5	Ni(OH) ₂	1	1	95	87	8
			2	95	84	11
			3	79	70	9
6 ^c	Ni(OH) ₂	1	1	95	88	7
			2	76	72	4
			3	54	51	3
7	Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	1	1	100	85	15
			2	52	41	11
			3	22	18	4

^a Условия реакции: P₄, 0,24 ммоля; катализатор, 0,024 ммоля; D₂O, 2 мл; 90°C; время опыта: 24 ч; аргон.

^b ЯМР данные. I = P(O)H(OH)₂; II = P(O)(OH)₃.

^c D₂O, 1 мл; C₇H₈, 1 мл.

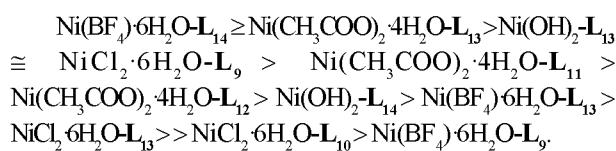
как и выход кислоты **II** с 19% до 8% (таблица 4, № 3).

Замена тетрафторбората никеля(II) на $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в двухкомпонентной каталитической системе с L_{13} приводила к 100% конверсии P_4 и высокому выходу продукта **I** (98%) в первом каталитическом цикле (таблица 4, № 4). Однако, две последующие добавки белого фосфора в систему $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-L}_{13}$ приводили к резкому снижению активности каталитической системы до 15% во 2-м и до 5% в 3-м циклах. Для повышения активности каталитической системы в раствор после каждого цикла одновременно со второй и третьей последующими порциями белого фосфора добавляли свежую порцию L_{13} (таблица 4, № 5). Обнаружено, что повторная добавка L_{13} в каталитический раствор обеспечивает очень хорошую конверсию P_4 во втором и третьем последующих каталитических циклах, и при этом выход кислоты **I** снижался незначительно с 84% во 2-м до 70% в 3-м циклах. Проведение этого же эксперимента в бифазном растворе $\text{D}_2\text{O}/\text{C}_7\text{H}_8$ приводило также к высоким конверсиям P_4 (95%) и выходу по кислоте **I** (88%) в первом цикле (таблица 4, № 6). Однако, конверсия P_4 в последующих двух каталитических циклах постепенно снижалась (76% во 2-м и 54% в 3-м циклах), в то время как выход продукта **I** оставался достаточно высоким на протяжении всех трёх циклов.

Похожие результаты были получены после проведения каталитической реакции в присутствии каталитической системы $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-L}_{13}$ при соотношении $\text{P/Ni} = 6$ (100% конверсии P_4 , 85% выход кислоты **II**) (таблица 4, № 7). После второй и третьей загрузки P_4 активность каталитической системы уменьшалась в 2 раза (52% во втором и 22% в третьем циклах).

Таким образом, установлено, что комплексы никеля(II) в сочетании с фосфорсодержащими

лигандами L_{9-14} представляют собой эффективные катализаторы в реакции окисления белого фосфора водой с образованием смеси фосфористой и фосфорной кислот. Самым эффективным лигандом в поддержании каталитической активности комплексов никеля(II) являлся трифенилфосфит L_{13} при молярном соотношении $\text{P/Ni} = 6$. Использованные двухкомпонентные каталитические системы можно расположить в следующий ряд активности:



Исследования по стабильности двухкомпонентных систем $\text{NiX}_2\text{-L}_{13}$ позволили установить, что повторные добавки трифенилфосфита в последующих циклах позволяют сохранить активность каталитическим системам как в бифазных $\text{D}_2\text{O}/\text{C}_7\text{H}_8$ растворах, так и в присутствии только D_2O . Самыми стабильными оказались двухкомпонентные каталитические системы $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ и $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2\text{-P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$. Модифицирование солей никеля(II) фосфорсодержащими лигандами в целом повышает активность никелевых комплексов в 2 раза в реакции окисления тетрафосфора водой (ср. таблицы 1 и 3).

Система $\text{P}_4\text{-H}_2\text{O}/[\text{bmim}]CF_3SO_3\text{-Pd(II, 0)}$. Реакцию окисления белого фосфора водой изучали также в присутствии каталитических количеств соединений палладия(II, 0) PdCl_2 , Na_2PdCl_4 и Pd/C при 90°C . ЯМР ^{31}P анализ суспензий белого фосфора в водных растворах соединений палладия(II, 0) обнаруживает преимущественное образование фосфористой $\text{P}(\text{O})\text{H}(\text{OH})_2\text{-I}$ и незначительное количество гипофосфористой $\text{P}(\text{O})\text{H}_2\text{(OH)}\text{-III}$ и фосфорной $\text{P}(\text{O})(\text{OH})_3\text{-II}$ кислот (таблица 5, уравнения 1-3).

Таблица 5. Окисление белого фосфора водой в присутствии соединений палладия(II, 0)^a

№	Катализатор	% конверсия P_4 ^b	% I ^b	% II ^b	% III ^b
1	PdCl_2	54	44	10	-
2	Na_2PdCl_4	38	28	10	-
3	10% Pd/C	100	61	19	20
4 ^b	PdCl_2	34	26	8	-
5 ^b	Na_2PdCl_4	57	45	9	3

^a Условия реакции: P_4 , 0.24 ммоля; катализатор, 0.024 ммоля; D_2O , 1.5 мл; 90°C ; время опыта: 24 ч; аргон.

^b ЯМР данные. **I** = $\text{P}(\text{O})\text{H}(\text{OH})_2$; **II** = $\text{P}(\text{O})(\text{OH})_3$; **III** = $\text{P}(\text{O})\text{H}_2\text{(OH)}$.

^b $[\text{bmim}]CF_3SO_3$, 0.5 мл, 2.3 ммоля.

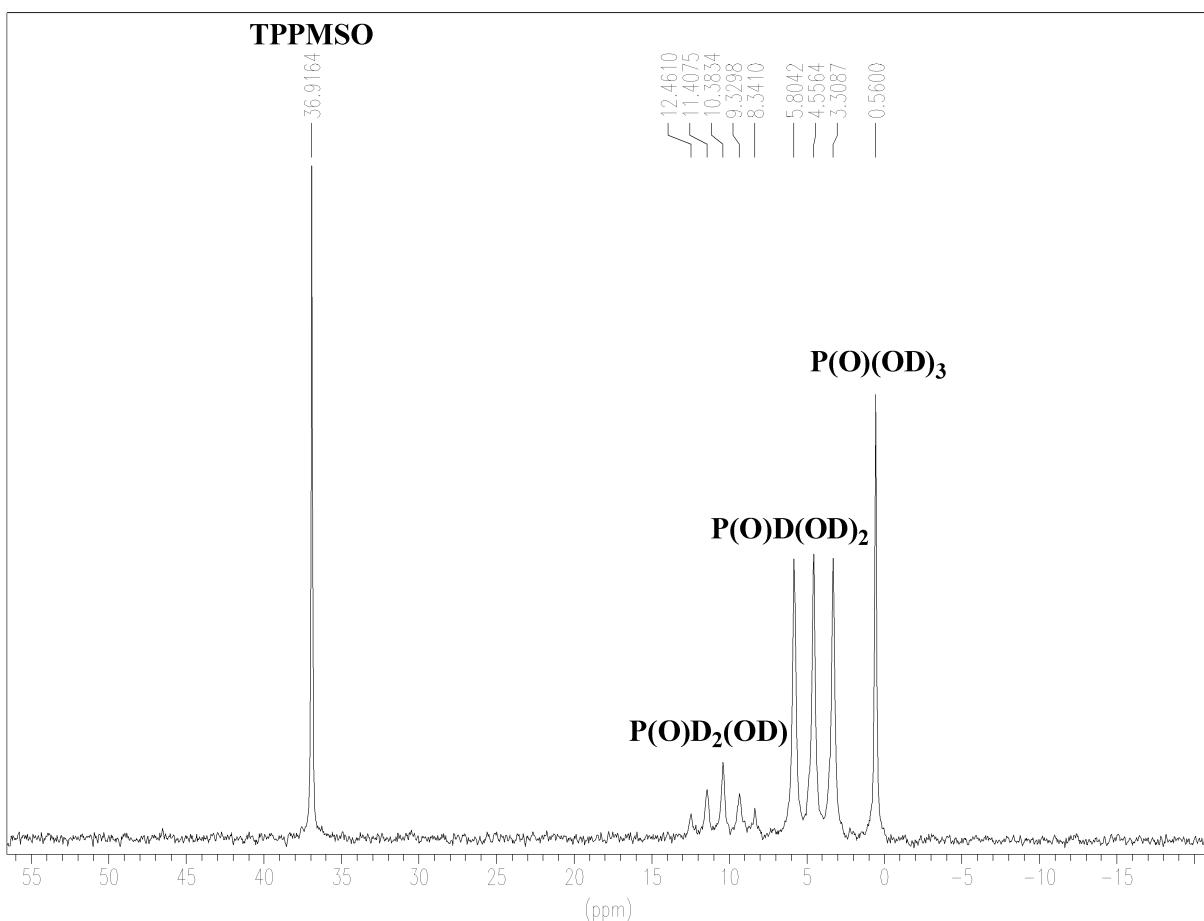


Рис. 2. ЯМР ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ спектр реакционного раствора Pd/C (0.026 г, 0.024 ммоля) – H_2O (1.5 мл, 83 ммоля) – P_4 (0.03 г, 0.24 ммоля) – TPPMSO (0.02 г, 0.048 ммоля) при 20°C.



Водные растворы солей палладия(II) PdCl_2 и Na_2PdCl_4 в присутствии белого фосфора сопровождаются почернением раствора, что свидетельствует о восстановлении Pd(II) до палладиевой черни $\text{Pd}(0)$ и выделении H_2 .

В растворах в присутствии каталитических количеств PdCl_2 и Na_2PdCl_4 основным продуктом реакции является фосфористая кислота **I** с выходами 44 и 28%, а дополнительным продуктом – фосфорная кислота **II** с выходом равным 10% в обеих опытах (таблица 5, № 1 и 2). В большинстве экспериментов соотношение между продуктами **I** и **II** в среднем составляло 4 : 1. Максимальная конверсия P_4 наблюдалась для Pd/C (100%), а минимальная – для Na_2PdCl_4 (38%) (таблица 5, № 2 и 3). Самые высокие выходы кислот **I** и **II** наблюдались в системе, содержащей Pd/C (61 и 19%, соответственно; таблица 5,

№ 3). В этом растворе обнаружено небольшое количество продукта **III** (20%).

Для продукта **III** характерен небиноминальный квинтет в слабом поле при 11.47 м. д. ($^1J_{\text{P-D}} = 85.6$ Гц) (Рис. 2).

Для повышения растворимости белого фосфора была использована ионная жидкость $[\text{bmim}]CF_3SO_3$ (таблица 5, № 4 и 5). Конверсия тетрафосфора в случае Na_2PdCl_4 была немного выше (57%), чем у PdCl_2 (34%), также как и выход продукта **I** (45% и 26%, соответственно). Выходы кислоты **II** были очень близкими в обоих случаях, а в присутствии Na_2PdCl_4 наблюдалось образование следовых количеств **III** (таблица 5, № 5).

Таким образом, установлено, что соединения палладия(II), PdCl_2 , Na_2PdCl_4 и Pd/C при 90°C проводят каталитическое окислительное гидроксилирование белого фосфора с преимущественным образованием смеси фосфористой и фосфор-

Таблица 6. **Окисление белого фосфора водой в присутствии двухкомпонентных катализитических систем Pd(II, 0)-L_{13,15} при молярном отношении P/Pd = 2 ^a**

№	Катализатор	Фосфит	% конверсия P ₄ ^b	% I ^b	% II ^b	% III ^b
1	PdCl ₂	L ₁₃	81	84	16	-
2	PdCl ₂	L ₁₅	53	46	7	-
3	Na ₂ PdCl ₄	L ₁₃	100	86	14	-
4	Na ₂ PdCl ₄	L ₁₅	95	80	15	-
5	10% Pd/C	L ₁₃	88	59	11	18
6	10% Pd/C	L ₁₅	98	74	10	14

^a Условия реакции: P₄, 0.24 ммоля; катализатор, 0.024 ммоля; D₂O, 1.5 мл; 90°C; время опыта: 24 ч; аргон.

^b ЯМР данные. I = P(O)H(OH)₂; II = P(O)(OH)₃; III = P(O)H₂(OH).

ной кислот и водорода H₂, а также незначительного количества гипофосфористой кислоты в случае системы Pd/C-H₂O-P₄. Палладиевые катализаторы в целом проявляют активность, сравнимую с солями никеля(II) в реакции окисления тетрафосфора водой. Добавка [bmim]CF₃SO₃ понижала конверсию P₄ в системе PdCl₂-H₂O-P₄, а в системе Na₂PdCl₄-H₂O-P₄, наоборот, повышала. Если в присутствии PdCl₂ продуктами реакции являлись кислоты I и II, то в присутствии Na₂PdCl₄ обнаружено следовое количество кислоты III. Анализ экспериментальных данных позволяет расположить палладиевые катализаторы по активности в следующий ряд: Pd/C > PdCl₂ ≈ Na₂PdCl₄.

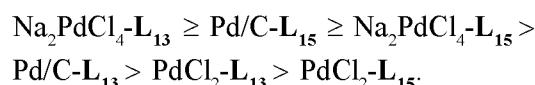
Система P₄-H₂O-Pd(II,0)-L_{13,15}. Для стабилизации катализитически активных промежуточных соединений и поддержания активности палладиевых катализаторов PdCl₂, Na₂PdCl₄ и Pd/C в реакционный раствор вводили фосфорсодержащий донорный активатор, как и в случае катализитических систем на основе никелевых комплексов. Суспензии белого фосфора в водных растворах соединений палладия(II, 0) PdCl₂, Na₂PdCl₄ и Pd/C в сочетании с фосфитами L_{13,15} в качестве лигандов при 90°C окисляются с образованием смеси кислот I, II и водорода H₂ (таблица 6, уравнения 1-3).

Анализ таблиц 5 и 6 показывает, что добавки фосфитов L₁₃ и L₁₅ в водные растворы солей PdCl₂ и Na₂PdCl₄ в большинстве экспериментов повышают конверсию P₄ более, чем в 2 раза. Если добавка L₁₃ повышает конверсию P₄ с 54 до 81% (таблица 5, №1 и таблица 6, №1), то добавка L₁₅ её не меняет. Добавки L₁₃ и L₁₅ приводили к 100 и 95% конверсии P₄, соответственно (таблица 5, №2 и таблица 6, №3 и 4). В обоих случаях использование этих лигандов не влияло на природу

конечных продуктов с преимущественным образованием кислоты I и выход по ней составил около 80%.

Палладиевая чернь способна количественно превращать фосфор в оксикислоты (таблица 5, № 3), а ее сочетание с трифенилфосфитом L₁₃ и фторированным фосфитом L₁₅ приводило к почти количественной конверсии тетрафосфора (таблица 6, № 5 и 6). Примечательно, что наряду с продуктами I и II наблюдается также небольшое количество кислоты III (18 и 14%) (рис. 2).

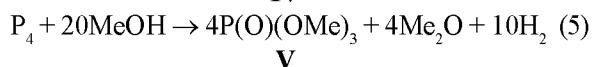
Таким образом, катализитические количества соединений палладия(II,0) PdCl₂, Na₂PdCl₄ и Pd/C в сочетании с фосфитами L₁₃ и L₁₅ при 90°C проводят окислительное гидроксилирование белого фосфора с преимущественным образованием смеси фосфористой, фосфорной кислот и водорода, а также незначительного количества гипофосфористой кислоты. Самым эффективным лигандом в поддержании каталитической активности соединений палладия(II,0) являлся L₁₃, как и в двухкомпонентных катализитических системах на основе комплексов никеля(II). Модифицирование соединений палладия(II,0) фосфорсодержащими лигандами в целом повышало конверсию P₄ в 2-3 раза. Активность двухкомпонентных систем Pd(II,0)-L_{13,15} близка по активности систем NiX₂-L_{13,15}. Использованные фосфиты L_{13,15} обладали близкой эффективностью. Использованные двухкомпонентные катализитические системы можно расположить в следующий ряд активности:



Система P₄-CH₃OH. Нагрев суспензий белого фосфора в метаноле при 60°C не давал никаких продуктов. С целью повышения конверсии P₄ в реакции окисления метанолом использова-

ны каталитические количества комплексов никеля(II).

Система $P_4\text{-CH}_3\text{OH-Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot C_{28}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$. Суспензии белого фосфора окисляются метанолом при 60°C в присутствии каталитических количеств комплексов никеля(II) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot C_{28}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ 8 с образованием смеси диметилфосфита $\text{P}(\text{O})\text{H}(\text{OMe})_2$, IV и trimetilфосфата $\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_3$, V (уравнения 4 и 5).



При этом зелёные прозрачные растворы комплексов никеля(II) сопровождаются почернением раствора, что свидетельствует о восстановлении Ni(II) до никелевой черни Ni(0) и выделении H_2 .

На спектрах обнаружены характерные сдвиги для продуктов IV (δ 11.9 м. д., $^{1}\text{J}_{\text{P-D}} = 706$ Гц), и V (δ 2.0 м. д.). Конверсия P_4 в метанольных растворах $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, по сравнению с водными растворами, резко снижалась с 75% до 17% (см. таблицу 1, №5). Выходы продуктов IV и V составили 12% и 5%, соответственно. Конверсия тетрафосфора в присутствии комплекса 8 падала с 54% до 10% (см. таблицу 1, №2 и 11). Наблюдались также низкие выходы по двум эфирам фосфорных кислот: 8% для IV и 2% для V, соответственно.

Таким образом, было обнаружено, что комплексы никеля(II) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 8 проводят реакцию окислительного метоксилирования белого фосфора при 60°C в инертной атмосфере с низкой конверсией P_4 (10-17%) с образованием смеси диметилфосфита (8-12%) и trimetilфосфата (2-5%). Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о более низкой окислительной способности метанола по сравнению с водой в реакции окисления тетрафосфора.

Предполагаемый механизм реакции окисления тетрафосфора водой и метанолом в присутствии комплексов никеля(II) и палладия (II, 0)

Анализ литературных и экспериментальных данных позволил предположить, что окислительное P-O сочетание P_4 с водой (или метанолом),

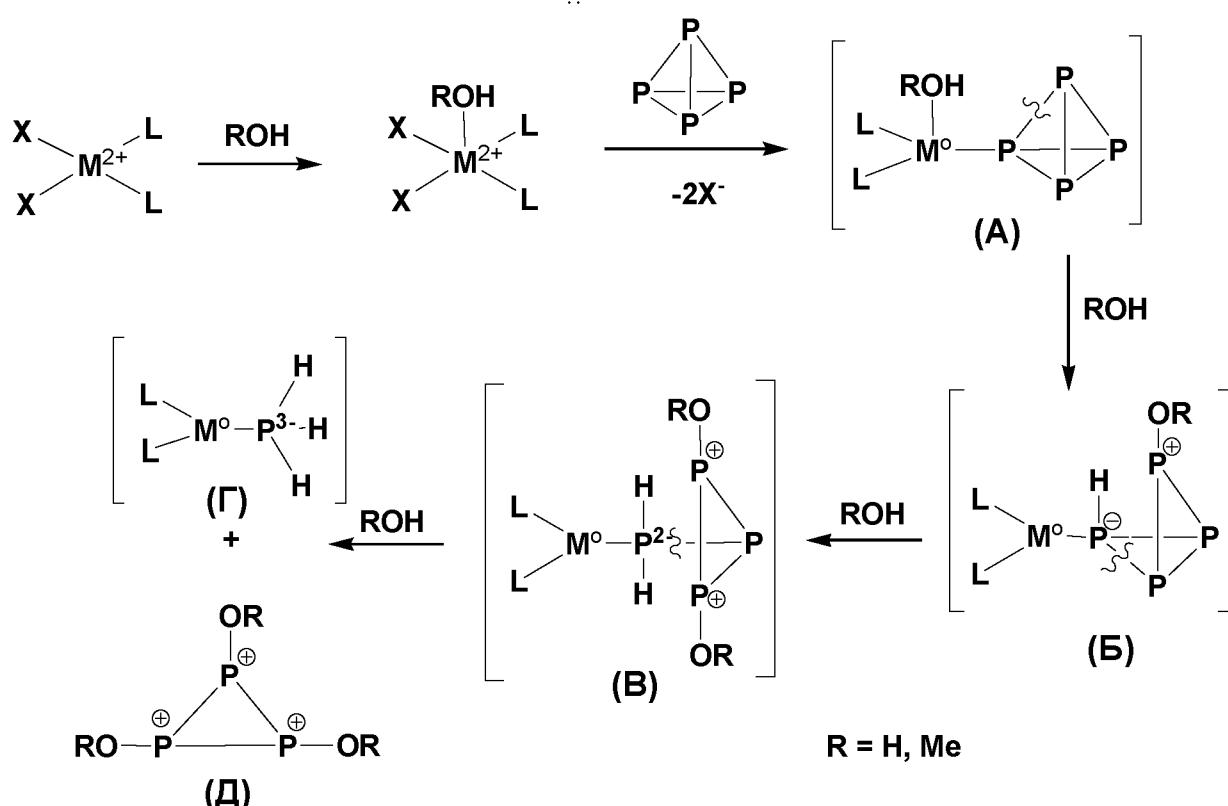
катализируемое комплексами никеля(II) и палладия(II, 0), модифицированных азот- и фосфорсодержащими лигандами L_{1-15} , протекает по единому координационному механизму.

Каталитический процесс начинается с координации молекул P_4 и $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ во внутренней сфере комплексов никеля(II) и палладия(II, 0) с образованием промежуточного комплекса A. При этом центральный атом Ni(II) и Pd(II) восстанавливаются до Ni(0) и Pd(0) под действием молекулы P_4 . На основании литературных данных было предположено образование устойчивых тетрафосфорных комплексов никеля и палладия [36]. Как и в случае комплексов Cu(II) с тетрафосфором и алифатическим спиртом [37, 38] активация тетраэрического $\eta^1\text{-P}_4$ лиганда происходит за счёт селективного разрыхления координированной к центральному атому за вершину молекулы белого фосфора. Спектроскопическим и рентгеноструктурным методами исследования подтверждено, что в соединениях, содержащих $\eta^1\text{-P}_4$ лиганд, молекула белого фосфора при координации за вершину к атому переходного металла деформируется и P-P связи ослабляются [39].

Под влиянием комплексов металлов значение константы кислотной диссоциации слабых OH кислот, таких как вода, спирты, увеличивается на несколько порядков [39] и молекулы H_2O (или MeOH) при координации депротонируются на гидроксид- (или метоксид-) ионы, соответственно.

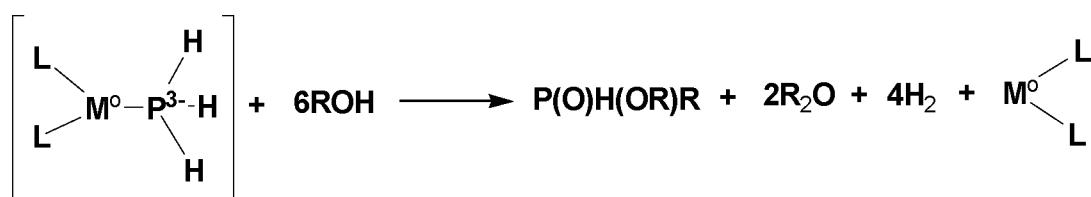
В результате активации реагентов P_4 , H_2O или MeOH создаются благоприятные условия для внутрисферной нуклеофильной атаки молекулы P_4 гидроксид- (или метоксид-) ионом с формированием первой P-OH (или P-OMe)-связи внутри координационной сферы. Протон молекулы воды (или метанола) присоединяется к атому фосфора, связанного непосредственно с атомом металла с образованием моногидрокси(монометокси)гидрофосфинового лиганда (B).

Формирование второй и третьей P-OH (или P-OMe) связей происходит по аналогичному пути, но намного быстрее и легче, чем первой связи. Протон молекулы воды (или метанола) присоединяется к атому фосфора, связанного непосредственно с атомом металла с образованием дигидрокси(диметокси)дигидрофосфинового лиганда (B), фосфинового комплекса $[\text{M}(0)\text{L}_2(\eta^1\text{-PH}_3)]$ (Г) и циклического трёхчленного интермедиата $\text{P}_3(\text{OH})_3$ (Д).

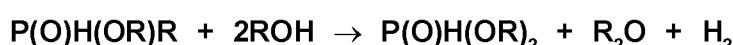


В работе [41] было показано, что координированная за вершину молекула белого фосфора в виде $\eta^1\text{-P}_4$ лиганда в комплексе рутения(II) $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2(\eta^1\text{-P}_4)]\text{PF}_6$ в присутствии воды и метанола в мягких условиях диспропорционирует с образованием продуктов восстановления (P^{-3}) и продуктов окисления (P^{+1} , P^{+3}). Возможность формирования предполагаемого комплекса (Γ) базируется на существовании стабильного катионного комплекса $\text{Ru}(\text{II}) [\text{RuC}_5\text{H}_5(\text{PPh}_3)_2(\eta^1\text{-PH}_3)]\text{PF}_6$ [40, 41].

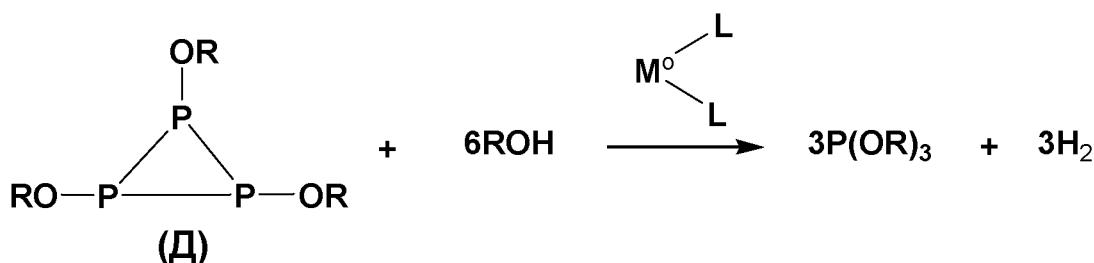
Далее фосфиновый комплекс (Γ) подвергался гидролизу (или метанолизу) с образованием $\text{P}(\text{I})$ производных фосфора P(O)H(OR)_R (гипофосфористой кислоты или нестабильного первичного эфира фосфинистой кислоты), R_2O , молекулярного водорода H_2 и комплекса $[\text{M}(0)\text{L}_2]$, который вновь возвращался в каталитический цикл. Следует отметить, что $\text{P(O)H(OMe)}\text{Me}$ не был обнаружен ЯМР методом, вероятно, из-за его дальнейшего превращения до более устойчивого диметилфосфита.



Далее $\text{P}(\text{I})$ производные фосфора подвергались дальнейшему гидролизу (или метанолизу) с образованием $\text{P}(\text{III})$ производных фосфора P(O)H(OR)_2 (фосфористой кислоты или диметилфосфита), R_2O и молекулярного водорода H_2 .



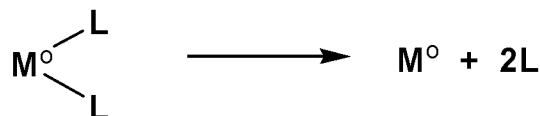
Гидролиз (или метанолиз) циклического трёхчленного интермедиата (Δ) под влиянием комплекса $[\text{M}(0)\text{L}_2]$ приводил к образованию $\text{P}(\text{III})$ производных фосфора P(OR)_3 (фосфористой кислоты или trimетилфосфита) и выделению H_2 .



Последующее окисление $\text{P}(\text{OR})_3$ водой (или метанолом) вело к образованию P(V) производных P(O)(OR)_3 (фосфорной кислоты или триметилfosфата), R_2O и H_2 .



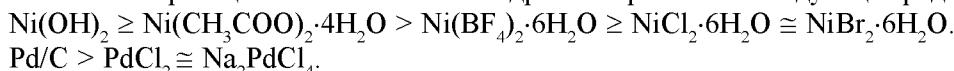
Дезактивацию катализатора и снижение конверсии P_4 к концу реакции гидроксилирования и метоксилирования P_4 можно объяснить образованием осадка металла M° , образующегося в результате распада нульвалентных комплексов никеля и палладия $[\text{M}(0)\text{L}_2]$ и неактивного в реакциях:



С термодинамической точки зрения движущими силами прямого фосфорилирования воды и спирта тетрафосфором являются значения энергий образующихся $\text{P}-\text{O}$, $\text{P}-\text{H}$ и $\text{P}=\text{O}$ и разрывающихся $\text{P}-\text{P}$ связей в P_4 (335, 322, 544 и 201 кДж/моль, соответственно) и различие между редокс-потенциалами переходов $\text{Ni}^{+2} \rightarrow \text{Ni}^\circ$, $\text{Pd}^{+2} \rightarrow \text{Pd}^\circ$ и $\text{P}_4 \rightarrow \text{P}_4^{+2}$ (-0.25 В, +0.987 В и -0.508 В, соответственно).

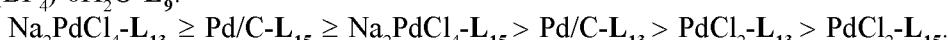
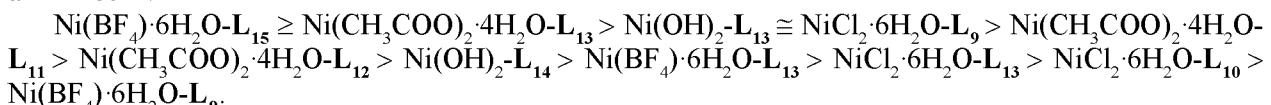
Таким образом, изучено окисление белого фосфора водой и метанолом в анаэробных условиях в присутствии каталитических количеств комплексов никеля(II) и палладия(0, II), модифицированных азот- и фосфорсодержащими лигандами. В зависимости от природы катализатора и условий реакции наблюдалось образование смеси P(I) (гипофосфористая кислота или первичный эфир фосфинистой кислоты), P(III) (фосфористая кислота или диметилфосфит) и P(V) (фосфорная кислота или триметилфосфат) производных, R_2O и водорода H_2 . В большинстве экспериментов фосфористая кислота является основным продуктом реакции, тогда как фосфорная и гипофосфористая кислоты получаются в меньшем количестве. В оптимальных условиях реакции гидролиза белого фосфора (температура 90°C, давление атмосферное, молярное отношение компонентов каталитических систем и реагентов [Кат] : $[\text{H}_2\text{O}]$: $[\text{L}]$: $[\text{P}_4]$ = 1 : 4625 : 6 : 10) общий выход фосфорных кислот близок к 100% и достигается селективное образование фосфористой кислоты. Метанол при температуре 60°C и молярном отношении компонентов каталитических систем и реагентов [Кат] : $[\text{MeOH}]$: $[\text{P}_4]$ = 1 : 1538 : 10 обладал гораздо более низкой окисляющей способностью, чем вода в реакции с тетрафосфором в присутствии каталитических систем на основе комплексов никеля(II).

Анализ экспериментальных данных позволяет расположить комплексы никеля(II) и палладия(II, 0) по активности в реакции окислительного гидроксилирования в следующие ряды:



Активность никелевых комплексов, модифицированных азотсодержащими «жёсткими» би- N-N и тридентатными N-N-N, N-N-S и P-N-O лигандами L_{1-8} , падает в следующем ряду: $36 \cong 8 \geq 46 > 76 \cong 16 > 26 \cong 56 \geq 6a \cong 3a \cong 1a \geq 2a$.

Двухкомпонентные каталитические системы $\text{MX}_2 \cdot \text{L}_{1-15}$ можно расположить в следующие ряды активности:



В двухкомпонентных катализитических системах MX_2-L_{1-15} наиболее эффективным лигандом в сочетании с никелевыми и палладиевыми комплексами в реакции окисления P_4 водой является трифенилfosфит. Выявление корреляций между природой азот- и фосфорсодержащих лигандов и свойствами никелевых и палладиевых комплексов служит важным этапом в создании оптимальных и стабильных катализаторов реакции окисления белого фосфора водой и метанолом. Были протестированы на стабильность двухкомпонентные катализитические системы $Ni(II)-L_{13}$ путём введения повторных добавок P_4 и установлено, что наиболее активным катализатором реакции окисления тетрафосфора водой являются двухкомпонентные системы на основе $Ni(OH)_2-L_{13}$ и $Ni(CH_3COO)_2-L_{13}$ при молярном соотношении $P/Ni = 6$. На основании полученных экспериментальных данных предложен общий координационный механизм реакции окисления тетрафосфора водой и метанолом в присутствии комплексов никеля(II) и палладия(II, 0), модифицированных азот- и фосфорсодержащими лигандами, в качестве катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке химического концерна BASF (Германия).

ЛИТЕРАТУРА

1. Корбридж Д. Фосфор: основы химии, биохимии, технологии. М.: Мир, 1982. 680 с.
2. Бугенов Е. С., Джусипбеков У. Ж. Физико-химические основы и технология производства неорганических соединений фосфора. Алматы, 2006. 680с.
3. Нифантьев Е.Е. Химия фосфорорганических соединений. М.: Изд. МГУ, 1971. 352 с.
4. Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. М.: Химия, 1972. 740 с.
5. Кирби А., Уоррен С. Органическая химия фосфора. М.: Мир, 1971. 403 с.
6. 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.
7. Тарасова Н.П., Сметаникова Ю.В., Михайлова Е.Г., Пермяков И.В. Окисление элементного фосфора в эмульсионных системах под действием γ -излучения // Докл. Акад. Наук. 1999. Т. 364. № 5. С. 636-639.
8. Фридланд Н.С., Иванов Б.Е., Крохина С.С., Платова Е.В. Взаимодействие белого фосфора с холином и водой. I. Реакции в различных средах // Ж. орг. хим. 1994. Т. 30. № 10. С. 1462-1466.
9. Pat. 0151416 DE. Synthese von Phosphor(III)-Verbindungen ausgehend von weissem Phosphor // Sterzel H.-J., Brand A.; veroffentl. 19.07.2001. – 16 s.
10. Pat. 1008552 US. Process for producing phosphorus acid // Ma Y., Heise J.I.; publ. 14.06.2000. – 22 p: ill.
11. Pat. 9943612 US. Process and apparatus for preparation of phosphorus oxyacids from elemental phosphorus // Heise J.I., Sall E.D., McGrath M.P.; publ. 02.09.1999. – 177 p: ill.
12. Никандров И.С., Семкин Н.Т., Когтев С.Е. Кинетика окисления фосфора сульфатом меди // Вопросы кинетики и катализа: межвузовский сборник. Иваново, 1980. С. 87-90.
13. Дорфман Я.А., Петрова Т.В., Абдреимова Р.Р., Сагандыкова Р.Р., Фаизова Ф.Х. Окисление фосфора и сульфида кислородом в медно-аммиачных растворах // Ж. прикл. хим. 1994. Т. 67. № 5. С. 722-729.
14. Pat. 9943612 US. Process and apparatus for preparation of phosphorus oxyacids from elemental phosphorus // Heise J.I., Sall E.D., McGrath M.P.; publ. 02.09.1999. – 177 p: ill.
15. Дорфман Я.А., Абдреимова Р.Р., Левина Л.В., Петрова Т.В. Окислительное алcoxилирование тетрафосфора в присутствии пиридиновых комплексов меди (II,I) // Кин. и кат. 1989. Т. 30. № 6. С. 1484-1486.
16. Дорфман Я.А., Абдреимова Р.Р. Окислительное фосфорилирование спиртов тетрафосфором // Ж. общ. хим. 1993. Т. 63. № 2. С. 289-303.
17. Дорфман Я.А., Абдреимова Р.Р., Акбаева Д.Н. Кинетика и механизм окислительного алcoxилирования тетрафосфора в присутствии сульфатов и карбоксилатов Cu(II) // Кин. и кат. 1995. Т. 36. № 1. С. 103-110.
18. Абдреимова Р.Р., Акбаева Д.Н., Фаизова Ф.Х., Айбасова С.М. Окислительное алcoxилирование белого фосфора в присутствии галогенидов Fe(III) // Изв. АН РК. 1998. № 4. С. 65-71.
19. Abdreimova R.R., Akbayeva D.N., Polimbetova G.S., Caminade A.-M., Majoral J.-P. Chlorine free synthesis of organophosphorus compounds based on the functionalization of white phosphorus (P_4) // Phosph., Sulf., and Silic. 2000. V. 156. P. 239-254.
20. Polimbetova G.S., Abdreimova R.R., Faisova F. Kh. Catalytic synthesis of organophosphorus compounds from inorganic derivatives of low valence phosphorus // Euras. Chem.-Techn. J. 2000. № 2. С. 21-27.
21. Хенриди-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ. М.: Мир, 1980. 421 с.
22. Суербаев Х. А., Жубанов К. А. Металлокомплексные катализаторы с фосфорсодержащими лигандами. Алматы: Казак университеты, 2000. 492 с.
23. Bianchini C., Mantovani G., Meli A., Migliacci F., Laschi F. Selective oligomerization of ethylene to linear α -olefins by tetrahedral cobalt(II) complexes with 6-(organyl)-2-(imino)pyridyl ligands: influence of the heteroatom in the organyl group on the catalytic activity // Organometallics, 2003. V. 22. № 13. P. 2545-2547.
24. Gibson V. C., Tomov A., White A. J. P., Williams D. J. The effect of bulky substituents on the olefin polymerisation behaviour of nickel catalysts bearing [P,O] chelate ligands // Chem. Commun. 2001. № 8. P. 719-720.
25. Svejda S. A., Johnson L. K., Brookhart M. Low-temperature spectroscopic observation of chain growth and migratory insertion barriers in (α -diimine)Ni(II) olefin polymerization catalysts // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 45. P. 10634-10635.

26. Афанасьев В. В., Беспалова Н. Б., Белецкая И. П. Перспективы использования палладий-катализируемых реакций в тонком органическом синтезе: создание связи углерод-углерод // Рос. хим. ж., 2006. т. 50. № 4. С. 81-93.
27. Perrin D. D., Armarego W. L. F. Purification of Laboratory Chemicals, Pergamon, New York, 3rd edn., 1988. 391 pp.
28. Semeril D., Olivier-Bourbigou H., Bruneau Ch., Dixneuf P. H. Alkene metathesis catalysis in ionic liquids with ruthenium allenylidene salts // Chem. Comm. 2002. № 2. P. 146-147.
29. Bacchi A., Carcelli M., Costa M., Fochi A., Monici C., Pelagatti P., Pelizzi C., Pelizzi G., Sajuan Roca L. M. Stable alkynyl palladium(II) and nickel(II) complexes with terdentate PNO and PNN hydrazone ligands // J. Organomet. Chem., 2000. V. 593-594. P. 180-191.
30. Иванова Н. А., Курбакова А. П., Ефименко И. А. О способах координации пиперидина в комплексах платины(II), платины(IV) и палладия(II) // Коорд. Хим. 1993. т. 19. № 12. С. 911-919.
31. Jameson D. L., Goldsby K. A. 2,6-Bis(*N*-pyrazolyl)pyridines: the convenient synthesis of a family of planar tridentate N₃ ligands that are terpyridine analogues // J. Org. Chem. V. 55. № 17. P. 4992-4994.
32. Daigle D. J. 1,3,5-Triaza-7 phosphatricyclo [3.3.1.13,7]decane and derivatives // Inorg. Synth., 1998, V. 32. P. 40-45.
33. Olivier-Bourbigou H., Magna L. Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions // J. Mol. Cat A: Chem. 2000. V. 182-183. P. 419-437.
34. Кустов Л. М., Васина Т. В., Ксенофонтов В. А. Ионные жидкости как катализитические среды // Рос. хим. ж. 2004. т. 68. № 6. С. 13-35.
35. Howarth J. Oxidation of aromatic aldehydes in the ionic liquid [bmim]PF₆ // Tetrahedron Lett. 2000, V. 41. № 34. P. 6627-6629.
36. 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. № 6. P. 469.
37. Дорфман Я.А., Абдреимова Р.Р., Дорошевич Д.М. Кvantовохимическое изучение механизма реакции тетрафосфора со спиртом в координационной сфере меди (II) // Теор. экспер. хим. 1991. т. 27. № 6. С. 659-672.
38. Дорфман Я.А., Абдреимова Р.Р., Дорошевич Д.М. Кvantовохимическое исследование редокс-распада метокси-тетрафосфорных комплексов меди (II) // Коорд. хим. 1994. т. 20. № 4. С. 304-310.
39. Abdreimova R.R., Faizova F.Kh., Aliev M.B., Dabeeva A.K. Design of new catalytic process of the oxidative alkoxylation of white phosphorus // The Russian-American Seminar "Advances in the Understanding and Application of Catalysts". Novosibirsk, 2003. P. 120.
40. Di Vaira M., Frediani P., Seniori Costantini S., Peruzzini M., Stoppioni P. Easy hydrolysis of white phosphorus coordinated to ruthenium // Dalton Trans., 2005. № 13. P. 2234-2236.
41. Акбаева Д.Н. Гидроксилирование и алкоксилирование молекулы белого фосфора (P₄) в комплексе [Ru(η⁵-C₅H₅)(PPh₃)₂(η¹-P₄)]PF₆ // Доклады НАН РК. Сер. хим. 2007. № 1. С. 40-45.

Резюме

Ақ фосфор (P₄) азотты және фосфорлы лигандалармен L₁₋₁₅ модификацияланған кешенді никель(II) NiX₂ (X = Cl, Br, BF₄, OH, CH₃COO) мен палладийдің(II, 0) (PdCl₂, Na₂PdCl₄, Pd/C) қатысы арқылы инертті атмосферада 60-90°C кезінде сумен және метанолмен тотығады. Суда көбінесе фосфоритті P(O)H(OH)₂ қышқыл түзілсе, ал гипофосфоритті P(O)H₂(OH) және фосфорлы P(O)(OH)₃ қышқылдар аз мөлшерде түзіледі, метанолды ерітінділерде негізгі өнім диметилфосфит P(O)H(OMe)₂ пайда болып, аз мөлшерде trimethylfosfat P(O)(OMe)₃ түзіледі. Мұндай реакцияларда молекулалық сутегі H₂ туындаиды. Спектроскопияның ЯМР ³¹P әдісімен азотты және фосфорлы лигандалар табигатының және құрамының P₄ концентрациясы мен өнімдердің шығуына әсері зерттелді. Тетрафосфордың суда тотығу реакциясында анағұрлым белсенді катализаторлары көс компонентті жүйелер NiX₂-L₁₃ болып табылады, мұнда X = OH, CH₃COO, молярлық қатынас кезінде P/Ni = 6. Бұл жүйелер қайталама үстемелерді P₄ енгізу арқылы тұрактылық бойынша тестіленген. Келесі циклдардағы қайталама үстемелер L₁₃ катализдік жүйелердің бифазалық D₂O/C₇H₈ ерітінділерде де, сондай-ақ тек D₂O қатысуымен де катализді жүйелердің белсенділігін сақтап қалуға мүмкіндік беретін анықталды. Эксперименттік мәліметтерді алу негізінде азотты және фосфорлы лигандалармен модификацияланған кешенді никель(II) мен палладийдің(II, 0) қатысуы арқылы тетрафосфордың суда және метанолда тотығуы реакциясы үшін бірыңғай үйлесімді механизм ұсынылды.

Институт органического катализа

и электрохимии им. Д. В. Сокольского МОН РК,

г. Алматы

Поступила 14.12.2007 г.