

Академик А. Е. АРБУЗОВ и В. М. ЗОРОАСТРОВА

НЕКОТОРЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПОЛНЫХ ФОСФОРИСТЫХ ЭФИРОВ С СОЛЯМИ МЕДИ, СЕРЕБРА И ЗОЛОТА

Комплексные соединения третичных фосфинов и арсинов с солями различных тяжелых металлов изучены в настоящее время довольно широко (¹, ²) и дали интересный материал для химии комплексных соединений.

Комплексные соединения эфиров фосфористой кислоты изучены значительно слабее. Шютценбергер (³), действуя спиртами на $PtCl_2 \cdot PCl_3$, $PtCl_2 \cdot 2PCl_3$, получил $PtCl_2 \cdot P(ONH_3)_3$ и $PtCl_2 \cdot 2P(ONH_3)_3$, $PtCl_2 \cdot P(OC_2H_5)_3$ и $PtCl_2 \cdot 2P(OC_2H_5)_3$. Помей (⁴) получил аналогичным образом $PtCl_2 \cdot P(OC_3H_7)_3$, а Ризлер (⁵) $PtCl_2 \cdot P(OC_5H_{11})_3$. Линде (⁶), действуя метиловыми и этиловыми спиртами на $AuCl \cdot PCl_3$, получил $AuCl \cdot P(ONH_3)_3$ и $AuCl \cdot P(OC_2H_5)_3$.

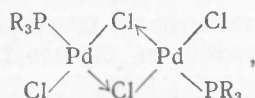
Одним из нас (⁷) было показано, что полные эфиры фосфористой кислоты дают комплексные соединения с одногалогидными солями меди типа $CuX \cdot P(OR)_3$ и $CuX \cdot 2P(OR)_3$.

Полные эфиры фосфористой кислоты реагируют также с галоидным серебром, давая комплексные соединения типа $AgX \cdot P(OR)_3$ (⁸).

А. А. Гринберг, З. А. Разумова и А. Д. Троицкая (²) получили ряд комплексных соединений платины с триэтилфосфином, триалкилфосфитами и диалкилфосфористыми кислотами в качестве аддендов и изучили их свойства. В этой работе была показана глубокая аналогия между фосфиновыми и фосфитными производными.

В последнее время нами были предприняты работы по более детальному изучению ранее полученных комплексных производных полных эфиров фосфористой кислоты и получению новых комплексных соединений указанных производных фосфора.

Третичные фосфины и арсины дают с галоидопроизводными тяжелых металлов комплексы: с CuX и AgX учетверенного типа $[R_3P \cdot CuX]_4$, с AuX — линейного типа $R_3P \rightarrow AuX$, с $PdCl_2$ — соединения плоскостного строения $(R_3P)_2PdCl_2$ с цис- и транс-изомерами и мостикового типа



которым придают транс-конфигурацию (¹).

Полученный нами материал показывает аналогию в типах соответствующих фосфитных комплексов.

В настоящем предварительном сообщении приводятся данные по медным, серебряным и золотым соединениям.

Соединения с одногалогидными солями меди. Как указано выше, полные эфиры фосфористой кислоты дают с одногалогид-

ными солями меди комплексы типа $\text{CuX} \cdot \text{P}(\text{OR})_3$ и $\text{CuX} \cdot 2\text{P}(\text{OR})_3$. Для некоторых из соединений первого типа ранее были определены молекулярные веса (7); для $\text{CuCl} \cdot \text{P}(\text{OCH}_3)_3$ и $\text{CuBr} \cdot \text{P}(\text{OCH}_3)_3$ эбуллиоскопически в хлороформе. Было найдено для первого соединения $M = 374$ вместо 223,5, или удвоенной молекулы 447, и для второго 576 вместо 268, или удвоенной молекулы 536.

Для $\text{CuJ} \cdot \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ криоскопически в бензоле был найден $M = 1088$, что соответствует утроенному молекулярному весу (1071). Так как определение молекулярного веса в кипящем CHCl_3 приводит к частичному разложению комплекса и мало надежно, то нами были измерены молекулярные веса криоскопически в бензоле комплексов $\text{CuX} \cdot \text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ и $\text{CuX} \cdot \text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ -изо и были получены результаты, соответствующие утроенной формуле (см. табл. 1).

Таблица 1

Соединение	Т. пл. в°	Мол. вес	
		найд.	выч.
$[\text{CuCl} \cdot \text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3\text{-изо}]_3$	112—114	921,6	921,6
$[\text{CuBr} \cdot \text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3\text{-изо}]_3$	149—150	1059,8	1054,9
$[\text{CuJ} \cdot \text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3\text{-изо}]_3$	184—185	1192,6	1196,0
$[\text{CuCl} \cdot \text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_3$	95—96	1220,1	1227,0
$[\text{CuBr} \cdot \text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_3$	90,5—91,5	1363,8	1360,8
$[\text{CuCNS} \cdot \text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3\text{-изо}]_3$	95—96	1047,8	989,4

Кроме того, взаимодействием изопропилового эфира фосфористой кислоты с роданистой медью был получен комплекс с т. пл. 95—96°, который на основании анализа и определения молекулярного веса в бензоле также отвечал утроенной формуле $[\text{CuCNS} \cdot \text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3\text{-изо}]$ (найденно $M = 1047,8$, вычислено $M = 989,4$).

Был получен также не описанный комплекс роданистой меди с бензиловым эфиром триметиленфосфористой кислоты с т. пл. 150—152°.

Таким образом, следует считать установленным, что комплексы типа $\text{CuX} \cdot \text{P}(\text{OR})_3$ имеют утроенный молекулярный вес. Следует отметить, что соединениям $\text{CuX} \cdot \text{PR}_3$ приписывают учетверенную формулу. Однако экспериментальные значения лежат между утроенным и учетверенным значением (9).

Для соединений типа $\text{CuX} \cdot 2\text{P}(\text{OR})_3$ молекулярные веса не были определены.

Нами были определены молекулярные веса криоскопически в бензоле соединений типа $\text{CuX} \cdot 2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$, которые соответствовали простой молекуле (см. табл. 2).

Таблица 2

Соединение	Т. пл. в°	Мол. вес	
		найд.	выч.
$\text{CuCl} \cdot 2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	70	606,3	719,2
$\text{CuBr} \cdot 2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	73—74	697,4	763,7
$\text{CuJ} \cdot 2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	73—76	713,1	810,7

Соединения с солями серебра. А. Е. Арбузовым и А. В. Карташевым (8) были получены комплексы $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P} \cdot \text{AgX}$, где $\text{X} = \text{Cl}$, Br и J , которые ближе не были исследованы.

Нами были получены серебряные комплексы с изопропиловым эфиром фосфористой кислоты и определены молекулярные веса в бензоле методом криоскопии. Данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

Соединение	Т. пл. в°	Мол. вес	
		найд.	выч.
$[\text{AgCl} \cdot \text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3\text{-изо}]_3$	29—30	814,4	878,7
$[\text{AgBr} \cdot \text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3\text{-изо}]_3$	73—75	1233,3	1187,8
$[\text{AgI} \cdot \text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3\text{-изо}]_3$	163—164	1216,5 1326,9	1328,9

Таким образом, комплексы фосфористых эфиров с галоидным серебром, подобно комплексам с одноголоидной медью, имеют утроенную молекулу. Аналогичную картину показывают комплексы одноголоидной меди и галоидного серебра с фосфинами, которые имеют молекулу, близкую к учетверенной (1).

Соединений фенолового эфира фосфористой кислоты с галоидным серебром нам не удалось получить.

Соединения с однохлористым золотом. Соединение $\text{AuCl} \cdot \text{P}(\text{OCH}_3)_3$ было получено нами различными способами: а) по Линде — действием метилового спирта на комплекс $\text{AuCl} \cdot \text{PCl}_3$; б) действием триметилфосфита на $\text{AuCl} \cdot \text{PCl}_3$; в) действием триметилфосфита на AuCl . Во всех трех случаях было получено одно и то же соединение с т. пл. 101—102°.

Действием трифенилфосфита на $\text{AuCl} \cdot \text{PCl}_3$ был получен комплекс, отвечающий формуле $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P} \cdot \text{AuCl}$, с т. пл. 103°.

С изопропиловым эфиром фосфористой кислоты образуется комплекс, закристаллизовать который не удалось.

Определение молекулярного веса полученных кристаллических комплексов криоскопически в бензоле дало результаты, отвечающие простой молекуле (см. табл. 4).

Таблица 4

Соединение	Т. пл. в°	Мол. вес	
		найд.	выч.
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P} \cdot \text{AuCl}$	101—102	348	356,7
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P} \cdot \text{AuCl}$	103	514,4	542,5

Таким образом, комплексы фосфористых эфиров с однохлористым золотом построены аналогично комплексам однохлористого золота с фосфинами.

Нами были произведены опыты взаимодействия полных фосфористых эфиров с галоидными солями никеля, кобальта, олова, свинца, железа, которые не привели к выделению кристаллических комплексных соединений.

Научно-исследовательский химический институт
им. А. М. Бутлерова
при Казанском государственном университете
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
22 III 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Allison and F. Mann, Journ. Chem. Soc., 2915 (1949); J. Chatt, *ibid.*, 2301 (1950); 653, 2532 (1951). ² А. А. Гринберг, З. А. Разумова и А. Д. Троицкая, Изв. Ан СССР, ОХН, 3, 253 (1946). ³ Schützenberger, Bull. Soc. Chim., 17, 482 (1872); 18, 101, 148 (1872). ⁴ E. Pomey, Jahresber., 612 (1887). ⁵ Risler, Bull. Soc. Chim., 18, 151 (1872). ⁶ Lindet, A. Chem., (6), 11, 190 (1887). ⁷ А. Е. Арбузов, О строении фосфористой кислоты и ее производных, СПб, 1905, стр. 82. ⁸ А. Е. Арбузов и А. В. Карташев, ЖРФХО, 45, 79 (1913). ⁹ F. Mann, D. Purdie and A. Wells, Journ. Chem. Soc., 1505 (1938).