



Imię i nazwisko autora rozprawy: Mgr inż. Aleksandra Ziółkowska

Dyscyplina naukowa: Chemia

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: *Synteza kompleksów β -diketiminowych oraz PNP tytanu(III) i tytanu(IV) z ligandem fosfanylofosfidowym i fosfanylofosfinidenowym. Badanie reaktywności β -diketiminowych kompleksów tytanu(III) z ligandem fosfanylofosfidowym.*

Tytuł rozprawy w języku angielskim:

Synthesis of β -diketimate and PNP complexes of titanium(III) and titanium(IV) with phosphanylphosphido and phosphanylphosphinidene ligand. Reactivity study of β -diketimate titanium(III) complexes with phosphanylphosphido ligand.

Promotor	Promotor pomocniczy
<i>podpis</i>	<i>podpis</i>
Prof. dr hab. inż. Jerzy Pikies	Dr inż. Łukasz Ponikiewski



OŚWIADCZENIE

Autor rozprawy doktorskiej: Mgr inż. Aleksandra Ziółkowska

Ja, niżej podpisany(a), wyrażam zgodę/~~nie wyrażam zgody~~* na bezpłatne korzystanie z mojej rozprawy doktorskiej zatytułowanej:

Synteza kompleksów β -diketiminowych oraz PNP tytanu(III) i tytanu(IV) z ligandem fosfanylofosfidowym i fosfanylofosfinidenowym. Badanie reaktywności β -diketiminowych kompleksów tytanu(III) z ligandem fosfanylofosfidowym.
do celów naukowych lub dydaktycznych.¹

Gdańsk, dnia

.....

podpis doktoranta

Świadomy(a) odpowiedzialności karnej z tytułu naruszenia przepisów ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych (Dz. U. z 2006 r., nr 90, poz. 631) i konsekwencji dyscyplinarnych określonych w ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym (Dz. U. z 2012 r., poz. 572 z późn. zm.),² a także odpowiedzialności cywilno-prawnej oświadczam, że przedkładana rozprawa doktorska została napisana przeze mnie samodzielnie.

Oświadczam, że treść rozprawy opracowana została na podstawie wyników badań prowadzonych pod kierunkiem i w ścisłej współpracy z promotorem Prof. dr hab. inż. Jerzym Pikiesem i promotorem pomocniczym Dr inż. Łukaszem Ponikiewskim.

Niniejsza rozprawa doktorska nie była wcześniej podstawą żadnej innej urzędowej procedury związanej z nadaniem stopnia doktora.

Wszystkie informacje umieszczone w ww. rozprawie uzyskane ze źródeł pisanych i elektronicznych, zostały udokumentowane w wykazie literatury odpowiednimi odnośnikami zgodnie z art. 34 ustawy o prawie autorskim i prawach pokrewnych.

Potwierdzam zgodność niniejszej wersji pracy doktorskiej z załączoną wersją elektroniczną.

Gdańsk, dnia

.....

podpis doktoranta

Ja, niżej podpisany(a), wyrażam zgodę/~~nie wyrażam zgody~~* na umieszczenie ww. rozprawy doktorskiej w wersji elektronicznej w otwartym, cyfrowym repozytorium instytucjonalnym Politechniki Gdańskiej, Pomorskiej Bibliotece Cyfrowej oraz poddawania jej procesom weryfikacji i ochrony przed przywłaszczeniem jej autorstwa.

Gdańsk, dnia

.....

podpis doktoranta

¹ Zarządzenie Rektora Politechniki Gdańskiej nr 34/2009 z 9 listopada 2009 r., załącznik nr 8 do instrukcji archiwalnej PG.

² Ustawa z dnia 27 lipca 2005 r. Prawo o szkolnictwie wyższym: Rozdział 7 Odpowiedzialność dyscyplinarna doktorantów, Art. 226.





OPIS ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Autor rozprawy doktorskiej: Mgr inż. Aleksandra Ziółkowska

Tytuł rozprawy doktorskiej w języku polskim: Synteza kompleksów β -diketiminowych oraz PNP tytanu(III) i tytanu(IV) z ligandem fosfanylofosfidowym i fosfanylofosfinidenowym. Badanie reaktywności β -diketiminowych kompleksów tytanu(III) z ligandem fosfanylofosfidowym.

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Synthesis of β -diketimate and PNP complexes of titanium(III) and titanium(IV) with phosphanylphosphido and phosphanylphosphinidene ligand. Reactivity study of β -diketimate titanium(III) complexes with phosphanylphosphido ligand.

Język rozprawy doktorskiej: polski

Promotor rozprawy doktorskiej: Prof. dr hab. inż. Jerzy Pikies

Promotor pomocniczy rozprawy doktorskiej: Dr inż. Łukasz Ponikiewski

Data obrony: maj/czerwiec 2019

Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku polski: chemia koordynacyjna, ligandy difosforowe, kompleksy tytanu, kompleksy fosfanylofosfidowe, kompleksy fosfanylofosfinidenowe

Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku angielskim: coordination chemistry, diphosphorus ligands, titanium complexes, phosphanylphosphido complexes, phosphanylphosphinidene complexes

Streszczenie rozprawy w języku polskim: Pierwszym głównym tematem prezentowanej pracy była synteza kompleksów β -diketiminowych ($^{Me}NaCNac$; $[ArNC(Me)CHC(Me)NAr]'$) oraz PNP (bis[2-(diizopropylfosfino)-4-metylofenyloamina]) tytanu z ligandem fosfanylofosfidowym i fosfanylofosfinidenowym. Układy te otrzymuje się w reakcjach chlorkowych kompleksów β -diketiminowych oraz PNP z solami litowymi difosfanów ($RR'P-P(SiMe_3)Li$) ($R = tBu, iPr$; $R' = tBu, iPr, Ph$). Optymalizacja warunków syntezy pozwoliła na wyizolowanie tych związków w postaci krystalicznej z dobrą wydajnością. Drugim tematem było zbadanie reaktywności otrzymanych β -diketiminowych kompleksów tytanu(III) z ligandem fosfanylofosfidowym $RR'P-P(SiMe_3)$. Z uwagi na obecność ugrupowania $-SiMe_3$ na atomie fosforu oraz jonu chlorkowego na atomie tytanu w kompleksach fosfanylofosfidowych można je badać pod kątem aktywności elektrofilowej i nukleofilowej oraz względem odczynników utleniających. Badania reaktywności kompleksów tytanu(III) wobec odczynników utleniających pozwoliły na opracowanie nowej i wydajnej metody otrzymywania kompleksów tytanu(IV) z ligandem fosfanylofosfinidenowym ($RR'P-P$). Dzięki badaniom reaktywności wobec odczynników elektrofilowych, uzyskano kompleksy tytanu(IV) z nowymi ligandami fosfanylofosfinidenowymi. Opracowanie tej metody umożliwiło syntezy nowych kompleksów Ti(IV) bez użycia soli litowych difosfanów, jako prekursora ligandów $RR'P-P$. Zbadano także reaktywność fosfanylofosfidowych kompleksów Ti(III)



wobec odczynników nukleofilowych. Jako produkty otrzymano jonowe kompleksy tytanu(III) z ligandem fosfanylofosfinidenowym oraz jonowe, imidowe kompleksy tytanu(IV) z pomocniczym ligandem P-N powstałym przez migrację liganda RR'P-P do szkieletu liganda β -diketiminowego.

Streszczenie rozprawy w języku angielskim: The first main subject of the presented work was the synthesis of β -diketimate ($^{\text{Me}}\text{NacNac}^-$; $[\text{ArNC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{NAr}]^-$) and PNP (bis[2-(diisopropylphosphino)-4-methylphenylamine]) titanium complexes with phosphanylphosphido and phosphanylphosphinidene ligand. These systems are obtained in the reactions of β -diketimate and PNP chloride complexes with lithium salts of diphosphanes ($\text{RR}'\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$) ($\text{R} = t\text{Bu}, i\text{Pr}$; $\text{R}' = t\text{Bu}, i\text{Pr}, \text{Ph}$). Optimization of the synthesis conditions allowed to isolate these compounds in a crystalline form and with good yield. The second subject of the thesis was to investigate the reactivity of the obtained β -diketimate titanium(III) complexes with phosphanylphosphido ligand $\text{RR}'\text{P-P}(\text{SiMe}_3)$. Due to the presence of the $-\text{SiMe}_3$ moiety and chloride ion in phosphanylphosphido complexes, they may be tested for electrophilic and nucleophilic activity as well as towards oxidation reagents. Reactivity studies of titanium(III) complexes towards oxidation reagents allowed to develop a new and efficient method of obtaining titanium(IV) complexes with phosphanylphosphinidene ligand ($\text{RR}'\text{P-P}$). Investigations of reactivity towards electrophilic reagents, titanium(IV) complexes with new phosphanylphosphinidene ligands were obtained. The development of this method enabled the synthesis of new Ti(IV) complexes without using of lithium salts of diphosphanes as a precursor of $\text{RR}'\text{P-P}$ ligands. The reactivity of phosphanylphosphido complexes of Ti(III) in reactions with nucleophilic reagents was also investigated. Ionic titanium(III) complexes with phosphanylphosphinidene ligand or ionic titanium(IV) imide complexes with an auxiliary P-N ligand, resulting from the migration of the $\text{RR}'\text{P-P}$ ligand to the β -diketimate ligand skeleton were obtained as a products.

Z całego serca dziękuję moim promotorom

Prof. dr hab. inż. Jerzemu Pikiesowi

oraz

Dr inż. Łukaszowi Ponikiewskiemu

*za nieocenioną pomoc i wszelkie wsparcie
podczas realizacji niniejszej pracy.*

Bardzo dziękuję zespołowi

Katedry Chemii Nieorganicznej

*Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej
za miłą atmosferę pracy oraz okazaną pomoc.*

Niniejszą pracę dedykuję moim
Rodzicom
za okazane wsparcie i wiarę w mnie
oraz
Bratu i Bratowej
za podnoszenie mnie na duchu
w chwilach zwątpienia.

WYKAZ SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

Ar – grupa arylowa	NMR – (ang. Nuclear Magnetic Resonance) magnetyczny rezonans jądrowy
Cp – grupa cyklopentadienylowa	nBuLi – <i>n</i> -butylolit
Cy – grupa cykloheksylowa	PCM – (ang. Polarizable Continuum Model) model polaryzowalnego kontinuum
Cp* – grupa pentametylocyklopentadienylowa	Ph – grupa fenylowa
Cp' – grupa <i>tert</i> -butylocyklopentadienylowa	PNP – ligand bis[2-(diizopropylfosfino)-4-metylofenyloaminowy]
DFT – (ang. Density Functional Theory) teoria funkcjonału gęstości	R – ugrupowanie alkilowe
DCM – dichlorometan	<i>t</i>Bu – grupa <i>tert</i> -butylowa
DME – 1,2-dimetoksyetan	Tbt – grupa 2,3,6-tri[1,1-di(trimetylosililo)metylo]fenylowa
ELF – (ang. electron localization function) funkcja lokalizacji elektronów	THF – tetrahydrofuran
Et₂O – eter dietylowy	TMS – tetrametylosilan
GIAO – (ang. Gauge Including Atomic Orbital) wskaźnik orbitali atomowych	Trip – grupa 2,4,6-tri(izopropyl)fenylowa
<i>i</i>Bu – grupa <i>izo</i> -butylowa	X-ray – promieniowanie rentgenowskie
<i>i</i>Pr – grupa <i>izo</i> -propylowa	XRD – (ang. X-Ray Diffraction) analiza rentgenostrukturalna
L – ligand	s – singlet
M – metal	d – dublet
MAO – metyloaluminoksan	t – triplet
Me – grupa metylowa	q – kwartet
Mes – grupa 2,4,6-trimetylfenylowa	m – multiplet
^{Me}NacNac⁻ – ligand β-diketiminowy, [ArNC(Me)CHC(Me)NAr] ⁻	
NB – norbornen	

W niniejszej pracy użyto nazewnictwa opartego na przyjętych zasadach IUPAC.



SPIS TREŚCI

Wykaz skrótów i oznaczeń.....	7
1. Wstęp	12
2. Cel pracy	13
3. Część literaturowa	15
3.1. Kompleksy fosfidowe i fosfinidenowe metali przejściowych.....	15
3.2. Reaktywność kompleksów fosfidowych metali przejściowych	19
3.3. Właściwości katalityczne kompleksów tytanu.....	26
3.4. Budowa i właściwości ligandów stabilizujących – ligand β -diketiminowy i ligand PNP	32
3.5. Fosfanylofosfidowe i fosfanylofosfinidenowe kompleksy metali przejściowych.....	36
4. Część doświadczalna	42
4.1. Technika pracy	42
4.2. Synteza substratów	43
4.2.1. Synteza $P(SiMe_3)_3$	43
4.2.2. Synteza $P(SiMe_3)_2Li \cdot nTHF$	44
4.2.3. Synteza tBu_2PCl	45
4.2.4. Synteza $tBu_2P-P(SiMe_3)_2$	45
4.2.5. Synteza $tBu_2P-P(SiMe_3)Li \cdot nTHF$	46
4.2.6. Synteza iPr_2PCl	46
4.2.7. Synteza $iPr_2P-P(SiMe_3)_2$	47
4.2.8. Synteza $iPr_2P-P(SiMe_3)Li \cdot nTHF$	47
4.2.9. Synteza $(Ph)tBuPCl$	48
4.2.10. Synteza $(Ph)tBuP-P(SiMe_3)_2$	49
4.2.12. Synteza $(Cy)tBuPCl$	50
4.2.13. Synteza $(Mes)tBuPCl$	50
4.2.14. Synteza liganda $^{Me}NacNacH$	51
4.2.15. Synteza $^{Me}NacNacLi \cdot THF$	52
4.2.16. Synteza $TiCl_3(THF)_3$	52
4.2.17. Synteza $^{Me}NacNacTiCl_2 \cdot THF$	53
4.2.18. Synteza liganda PNPH.....	54
4.2.19. Synteza liganda PNPLi.....	56
4.2.20. Synteza liganda $(PNP)TiCl_2$	57
4.2.21. Synteza $[tBu_3PAgCl]_4$	57
4.3. Synteza kompleksów tytanu.....	58

4.3.1.	Synteza kompleksów z ligandem fosfanylofosfidowym.....	58
a)	Z ligandem β -diketiminowym	58
4.3.1.1.	Reakcja $^{Me}NaCNacTiCl_2 \cdot THF$ z $tBu_2P-P(SiMe_3)Li \cdot 2,80THF$ w toluenie (1:1)..	58
4.3.1.2.	Reakcja $^{Me}NaCNacTiCl_2 \cdot THF$ z $iPr_2P-P(SiMe_3)Li \cdot 2,85THF$ w toluenie (1:1)..	58
4.3.1.3.	Reakcja $^{Me}NaCNacTiCl_2 \cdot THF$ z $(Ph)tBuP-P(SiMe_3)Li \cdot 2,20THF$ w toluenie (1:1).....	59
b)	Z ligandem PNP	59
4.3.1.4.	Reakcja $(PNP)TiCl_2$ z $tBu_2P-P(SiMe_3)Li \cdot 2,80THF$ w toluenie (1:1).....	59
4.3.1.5.	Reakcja $(PNP)TiCl_2$ z $tBu_2P-P(SiMe_3)Li \cdot 2,80THF$ w toluenie (1:2).....	59
4.3.1.6.	Reakcja $(PNP)TiCl_2$ z $iPr_2P-P(SiMe_3)Li \cdot 2,85THF$ w toluenie (1:1).....	60
4.3.2.	Synteza kompleksów fosfanylofosfinidenowych.....	60
a)	Z ligandem β -diketiminowym	60
4.3.2.1.	Reakcja $^{Me}NaCNacTiCl_2 \cdot THF$ z $tBu_2P-P(SiMe_3)Li \cdot 2,80THF$ w THF (3:5) ..	60
4.3.2.2.	Metoda utleniania za pomocą soli srebra.....	61
4.3.2.2.1.	Reakcja $[^{Me}NaCNacTi(Cl)\{\eta^2-P(SiMe_3)-P(tBu)_2\}]$ (1A) z $[tBu_3PAgCl]_4$ w toluenie (4:1)	61
4.3.2.2.2.	Reakcja $[^{Me}NaCNacTi(Cl)\{\eta^2-P(SiMe_3)-P(iPr)_2\}]$ (1B) z $[tBu_3PAgCl]_4$ w toluenie (4:1)	62
4.3.2.2.3.	Reakcja $[^{Me}NaCNacTi(Cl)\{\eta^2-P(SiMe_3)-P(Ph)tBu\}]$ (1C) z $[tBu_3PAgCl]_4$ w toluenie (4:1)	62
b)	Z ligandem PNP	63
4.3.2.3.	Reakcja $(PNP)TiCl_2 \cdot THF$ z $(Ph)tBuP-P(SiMe_3)Li \cdot 2,20THF$ w toluenie (1:1) ..	63
4.4.	Badanie reaktywności względem odczynników nukleofilowych.....	64
4.4.1.	Reakcje $[^{Me}NaCNacTi(Cl)\{\eta^2-P(SiMe_3)-P(tBu)_2\}]$ (1A) z RLi i 12-korona-4 (R = Ph_2P , $N(SiMe_3)_2$, tBu_2N , $tBuO$) w toluenie (1:1:1).....	64
4.4.1.1.	Reakcja 1A z Ph_2PLi i 12-korona-4 w toluenie	64
4.4.1.2.	Reakcja 1A z $N(SiMe_3)_2Li$ i 12-korona-4 w toluenie.....	65
4.4.1.3.	Reakcja 1A z tBu_2NLi i 12-korona-4 w toluenie.....	65
4.4.1.4.	Reakcja 1A z $tBuOLi$ i 12-korona-4 w toluenie	65
4.4.2.	Reakcje $[^{Me}NaCNacTi(Cl)\{\eta^2-P(SiMe_3)-P(iPr)_2\}]$ (1B) z RLi i 12-korona-4 (R = Ph_2P , $N(SiMe_3)_2$, tBu_2N , $tBuO$) w toluenie (1:1:1).....	65
4.4.2.1.	Reakcja 1B z Ph_2PLi i 12-korona-4 w toluenie	65
4.4.2.2.	Reakcja 1B z $N(SiMe_3)_2Li$ i 12-korona-4 w toluenie.....	66
4.4.2.3.	Reakcja 1B z tBu_2NLi i 12-korona-4 w toluenie.....	66
4.4.2.4.	Reakcja 1B z $tBuOLi$ i 12-korona-4 w toluenie	66



4.4.3.	Reakcje [^{Me} NacNacTi(Cl){η ² -P(SiMe ₃)-P(Ph) <i>t</i> Bu}] (1C) z RLi i 12-korona-4 (R = Ph ₂ P, N(SiMe ₃) ₂ , <i>t</i> Bu ₂ N, <i>t</i> BuO) w toluenie (1:1:1).....	66
4.4.3.1.	Reakcja 1C z Ph ₂ PLi i 12-korona-4.....	66
4.4.3.2.	Reakcja 1C z N(SiMe ₃) ₂ Li i 12-korona-4 w toluenie	67
4.4.3.3.	Reakcja 1A z <i>t</i> Bu ₂ NLi i 12-korona-4 w toluenie	67
4.4.3.4.	Reakcja 1A z <i>t</i> BuOLi i 12-korona-4 w toluenie	67
4.4.4.	Reakcja [^{Me} NacNacTi(Cl){η ² -P(SiMe ₃)-P <i>t</i> Bu ₂ }] (1A) z Ph ₂ PLi i 12-korona-4 w THF (1:1:1).....	67
4.4.5.	Reakcja [^{Me} NacNacTi(Cl){η ² -P(SiMe ₃)-P <i>t</i> Bu ₂ }] (1A) z Ph ₂ PLi i 12-korona-4 w THF (1:1.2:1.2).....	69
4.5.	Badanie reaktywności względem odczynników elektrofilowych.....	70
4.5.1.	Reakcja [^{Me} NacNacTi(Cl){η ² -P(SiMe ₃)-P <i>t</i> Bu ₂ }] (1A) z Cy ₂ PCI w THF (1:1)	70
4.5.2.	Reakcja [^{Me} NacNacTi(Cl){η ² -P(SiMe ₃)-P <i>t</i> Bu ₂ }] (1A) z (Cy) <i>t</i> Bu w THF (1:1).....	71
4.5.3.	Reakcja [^{Me} NacNacTi(Cl){η ² -P(SiMe ₃)-P <i>t</i> Bu ₂ }] (1A) z (Me) <i>t</i> BuPCI w THF (1:1) 72	72
4.5.4.	Reakcja [^{Me} NacNacTi(Cl){η ² -P(SiMe ₃)-P <i>t</i> Bu ₂ }] (1A) z <i>i</i> Pr ₂ PCI w THF (1:1)	72
4.5.5.	Reakcja [^{Me} NacNacTi(Cl){η ² -P(SiMe ₃)-P <i>t</i> Bu ₂ }] (1A) z (Ph) <i>t</i> BuPCI w THF (1:1) 72	72
4.5.6.	Reakcja [^{Me} NacNacTi(Cl){η ² -P(SiMe ₃)-P <i>t</i> Bu ₂ }] (1A) z Ph ₂ PCI w THF (1:1)	72
4.5.7.	Reakcja [^{Me} NacNacTi(Cl){η ² -P(SiMe ₃)-P <i>t</i> Bu ₂ }] (1A) z (Mes) <i>t</i> BuPCI w THF (1:1)..	73
4.5.8.	Reakcja [^{Me} NacNacTi(Cl){η ² -P(SiMe ₃)-P <i>t</i> Bu ₂ }] (1A) z (<i>i</i> P ₂ N) <i>t</i> BuPCI w THF (1:1)	73
4.5.9.	Reakcja [^{Me} NacNacTi(Cl){η ² -P(SiMe ₃)-P <i>t</i> Bu ₂ }] (1A) z (Et ₂ N) ₂ PCI w THF (1:1) . 73	73
4.6.	Badanie reaktywności Fosfa-Wittiga	74
4.6.1.	Reakcja [^{Me} NacNacTi(Cl){η ² -P(SiMe ₃)-P <i>t</i> Bu ₂ }] (1A) z (Me) ₂ CO w THF (1:2)....	74
4.6.2.	Reakcja [^{Me} NacNacTi(Cl){η ² -P(SiMe ₃)-P <i>t</i> Bu ₂ }] (1A) z CyCOH w THF (1:2)	74
5.	Dyskusja otrzymanych wyników.....	75
5.1.	Synteza β-diketiminowych kompleksów tytanu(III) z ligandem fosfanylofosfidowym	75
5.1.1.	Reakcja ^{Me} NacNacTiCl ₂ ·THF z <i>t</i> Bu ₂ P-P(SiMe ₃)Li·2,80THF w toluenie	76
5.1.2.	Reakcja ^{Me} NacNacTiCl ₂ ·THF z <i>i</i> Pr ₂ P-P(SiMe ₃)Li·2,85THF w toluenie	78
5.1.3.	Reakcja ^{Me} NacNacTiCl ₂ ·THF z (Ph) <i>t</i> BuP-P(SiMe ₃)Li·2,20THF w toluenie.....	79
5.2.	Synteza kompleksów PNP tytanu(III) z ligandem fosfanylofosfidowym	81
5.2.1.	Reakcje (PNP)TiCl ₂ z <i>t</i> Bu ₂ P-P(SiMe ₃)Li·2,80THF w toluenie	81
5.2.2.	Reakcje (PNP)TiCl ₂ z <i>i</i> Pr ₂ P-P(SiMe ₃)Li·2,85THF w toluenie	85
5.3.	Synteza β-diketiminowych kompleksów tytanu(IV) z ligandem fosfanylofosfinidenowym.....	87
5.3.1.	Reakcja ^{Me} NacNacTiCl ₂ ·THF z <i>t</i> Bu ₂ P-P(SiMe ₃)Li·2,80THF w THF (3:5)	87



5.3.2.	Reakcja [^{Me} NacNacTi(Cl){η ² -P(SiMe ₃)-PRR'}] z [<i>t</i> Bu ₃ PAgCl] ₄ w toluenie (4:1). 91	
5.3.2.1.	Reakcja [^{Me} NacNacTi(Cl){η ² -P(SiMe ₃)-P <i>t</i> Bu ₂ }] (1A) z [<i>t</i> Bu ₃ PAgCl] ₄ w toluenie (4:1).....	92
5.3.2.2.	Reakcja [^{Me} NacNacTi(Cl){η ² -P(SiMe ₃)-P <i>i</i> Pr ₂ }] (1B) z [<i>t</i> Bu ₃ PAgCl] ₄ w toluenie (4:1).....	92
5.3.2.3.	Reakcja [^{Me} NacNacTi(Cl){η ² -P(SiMe ₃)-P(Ph) <i>t</i> Bu}] (1C) z [<i>t</i> Bu ₃ PAgCl] ₄ w toluenie (4:1).....	93
5.4.	Synteza kompleksów PNP tytanu(IV) z ligandem fosfanylofosfinidenowym	95
5.5.	Badanie reaktywności względem odczynników nukleofilowych	99
5.5.1.	Reakcje [^{Me} NacNacTi(Cl){η ² -P(SiMe ₃)-P <i>t</i> Bu ₂ }] (1A) z RLi i 12-korona-4 (R = Ph ₂ P, N(SiMe ₃) ₂ , <i>t</i> Bu ₂ N, <i>t</i> BuO) w toluenie (1:1:1)	100
5.5.5.	Reakcje [^{Me} NacNacTi(Cl){η ² -P(SiMe ₃)-P <i>t</i> Bu ₂ }] (1A) z Ph ₂ PLi i 12-korona-4 w THF (1:1.2:1.2).....	109
5.6.	Badanie reaktywności względem odczynników elektrofilowych.....	110
5.6.1.	Reakcje [^{Me} NacNacTi(Cl){η ² -P(SiMe ₃)-P <i>t</i> Bu ₂ }] (1A) z Cy ₂ PCl, (Cy) <i>t</i> BuPCl i (Me) <i>t</i> BuPCl w THF (1:1).....	111
5.6.2.	Reakcje [^{Me} NacNacTi(Cl){η ² -P(SiMe ₃)-P <i>t</i> Bu ₂ }] (1A) z Ph ₂ PCl i (Mes) <i>t</i> BuPCl w THF (1:1)	117
5.6.3.	Reakcja [^{Me} NacNacTi(Cl){η ² -P(SiMe ₃)-P <i>t</i> Bu ₂ }] (1A) z (<i>i</i> Pr ₂ N) <i>t</i> BuPCl w THF (1:1)	119
5.6.5.	Reakcja [^{Me} NacNacTi(Cl){η ² -P(SiMe ₃)-P <i>t</i> Bu ₂ }] (1A) (Et ₂ N) ₂ PCl w THF (2:4) .	121
5.7.	Badanie reaktywności Fosfa-Wittiga	123
5.7.1.	Reakcje [^{Me} NacNacTi(Cl){η ² -P(SiMe ₃)-P <i>t</i> Bu ₂ }] (1A) (Me) ₂ CO i CyCOH w THF (1:2).....	123
6.	Podsumowanie	127
7.	Tabele krystalograficzne	131
8.	Widma NMR	139
9.	Materiały dodatkowe.....	158
9.1.	Spis rysunków	158
9.2.	Spis schematów	160
9.3.	Spis tabel.....	162
9.4.	Spis widm	162
10.	Dorobek naukowy	165
11.	Literatura.....	167

1. Wstęp

Nieustanny rozwój przemysłu i ciągle rosnący postęp technologiczny, sprawiły, że w ostatnich latach rozpoczęto intensywne poszukiwania selektywnych i wydajnych katalizatorów. Duże zapotrzebowanie na te związki sprawiło, że w ogromnej mierze zainteresowano się chemią metaloorganiczną^{1,2}. Do zakresu badań w tej dziedzinie naukowej zalicza się prace prowadzone nad kompleksami metali przejściowych, które mogą służyć nie tylko jako substraty w syntezie organicznej, ale także w różnego rodzaju technologiach przemysłowych. Kilka lat temu wykorzystano pomysł zastosowania tych związków na dużą skalę w reakcjach polimeryzacji olefin i kopolimeryzacji etylenu³.

Od wielu lat przedmiotem badań są kompleksy metali zawierające ligandy fosforowe, takie jak fosfidy, czy fosfinideny. Stosunkowo niedawno zwrócono uwagę i rozpoczęto badania nad ich pokrewnymi związkami, w których występują związane ze sobą dwa atomy fosforu. Należą do nich kompleksy z ligandem fosfanylofosfidowym ($R_2P-P(SiMe_3)$) i fosfanylofosfinidenowym (R_2P-P) metali przejściowych. Po raz pierwszy fosfanylofosfinidenowy kompleks platyny został otrzymany i wyizolowany przez prof. Gerharda Fritza oraz prof. Jerzego Pikiesa w latach 90^{4,5}. Dalsze badania były kontynuowane przez prof. Pikiesa i jego współpracowników. Początkowo, jako prekursorów w otrzymywaniu kompleksów z ugrupowaniem R_2P-P stosowano fosfanylofosfinidenofosforany, ale pod kierownictwem prof. Pikiesa rozpoczęto prace z solami litowymi difosfanów⁶.

Tytanowe kompleksy fosfinidenowe mają duże znaczenie praktyczne, gdyż są odczynnikami przenoszącymi grupy PR do szkieletu organicznego^{7,8}. Podobne zachowanie, mogą prezentować kompleksy zawierające grupy $R_2P-P(SiMe_3)$ lub R_2P-P w przypadku, kiedy atomem centralnym będzie atom tytanu. Z tego względu słuszne wydaje się założenie, że badania w obszarze kompleksów tytanu z ligandem fosfanylofosfidowym i fosfanylofosfinidenowym są celowe.

2. Cel pracy

Rozprawa doktorska składa się z dwóch części, pierwsza z nich to część literaturowa, zawierająca aktualne informacje z obszaru tematyki pracy. Natomiast na drugą część pracy składają się badania własne. Głównym zadaniem pracy była optymalizacja warunków reakcji otrzymywania kompleksów tytanu(III) i tytanu(IV) z ligandem fosfanylofosfidowym (RR'P-P(SiMe₃)) i fosfanylofosfinidenowym (RR'P-P) (R = *t*Bu, *i*Pr; R' = *t*Bu, *i*Pr, Ph). Do stabilizacji tych związków zastosowano dodatkowo ligandy chelatowe. Pierwszy z nich to dwukleszczowy ligand β-diketiminowy, natomiast drugi to trójkleszczowy ligand PNP. Pożądane kompleksy otrzymano w reakcjach soli litowych difosfanów RR'P-P(SiMe₃)Li z tytanowymi kompleksami (^{Me}NacNacTiCl₂·THF i (PNP)TiCl₂), odpowiednio w niepolarnym (toluen) i polarnym (THF) rozpuszczalniku. Dalszym celem pracy było badanie reaktywności wyizolowanych β-diketiminowych kompleksów tytanu(III) z ligandem fosfanylofosfidowym w postaci krystalicznej. Kompleks tytanu o wzorze [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P(SiMe₃)-PRR'}], wykazuje zarówno właściwości elektrofilowe (Ti-Cl), jak i nukleofilowe (P-SiMe₃). Dzięki temu kompleks ten można było poddać badaniom zarówno pod kątem reaktywności względem odczynników nukleofilowych (1), jak i elektrofilowych (2).

1) Jako odczynników nukleofilowych użyto: Ph₂PLi, N(SiMe₃)₂Li, *t*Bu₂NLi i *t*BuOLi. Wybrane odczynniki w reakcji z β-diketiminowym kompleksem tytanu(III) z ligandem fosfanylofosfidowym doprowadziły do otrzymania nowych, jonowych β-diketiminowych kompleksów tytanu(III) z ligandem fosfanylofosfinidenowym. Reakcje z tymi odczynnikiami pozwoliły ponadto zaobserwować reakcję typu auto-redoks powiązaną z transferem wodoru. Reakcja taka nigdy wcześniej nie była obserwowana dla tego typu kompleksów.

2) Jako odczynników elektrofilowych użyto: Ph₂PCl, *i*Pr₂PCl, Cy₂PCl, (Cy)*t*BuPCl, (Ph)*t*BuPCl, (Me)*t*BuPCl, (Et₂N)₂PCl, (*i*Pr₂N)*t*BuPCl. Przy użyciu wymienionych chlorofosfanów opracowano i zoptymalizowano nową metodę otrzymywania

β -diketiminowych kompleksów tytanu z ligandem fosfanylofosfinidenowym z różnymi (symetrycznymi i niesymetrycznymi) podstawnikami na atomie fosforu.

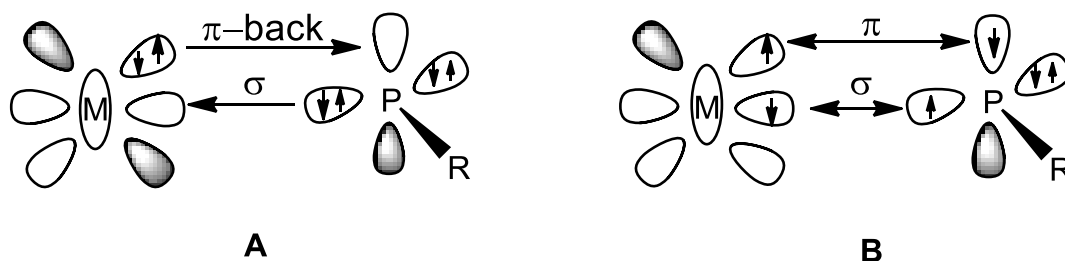
Syntezy wszystkich związków projektowane były tak, aby otrzymać produkty w postaci monokrystalicznej. Z tego względu większość otrzymanych związków została scharakteryzowana za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej oraz za pomocą analizy elementarnej. Ponadto szereg produktów został zidentyfikowany za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego.

3. Część literaturowa

3.1. Kompleksy fosfidowe i fosfinidenowe metali przejściowych

Wolne fosfinideny R-P są fosforowymi analogami karbenów R_2C i nitrenów R-N. Są to związki bardzo reaktywne i do niedawna były identyfikowane tylko w fazie gazowej za pomocą spektroskopii masowej lub w kriogenicznych matrycach za pomocą spektroskopii UV, IR i EPR^{9,10}. Bardzo niedawno powiodła się izolacja trwałego w temperaturze pokojowej singletowego fosfanylofosfinidenu (R_2P-P). Zmniejszenie reaktywności udało się osiągnąć poprzez użycie bardzo dużych podstawników R, zawierających atomy azotu i wyraźnie stabilizujących stan singletowy¹¹. Właściwości wolnych fosfinidenów zależą od podstawnika R. Badania metodami chemii kwantowej wykazały, że dla podstawnika R (R = alkil, boryl, TMS) stanem podstawowym jest stan trypletowy $^3\Sigma$ (1 para elektronowa sp i dwa pojedynczo obsadzone orbitale p), natomiast dla podstawników będących donorami pary elektronowej takich jak :OR, :NR₂, :PR₂ należy spodziewać się obniżenia energii stanu singletowego $^1\Delta$ (orbital sp i p obsadzone przez pary elektronowe i jeden nieobsadzony orbital p)^{5,9,12,13}.

Od ponad trzech dekad ligandy fosfidowe (R_2P) i fosfinidenowe (RP) cieszą się dużym zainteresowaniem, głównie ze względu na fakt, iż stwarzają wiele możliwości projektowania nowych kompleksów w reakcjach z metalami przejściowymi. Kompleksy fosfinidenowe (M-PR) i fosfidowe (M-PR₂) zaliczają się do grupy dość intensywnie badanych związków^{5,10,14-16}. Przez wiele lat związki te nie były zbyt dokładnie badane, a głównym tego powodem jest duża reaktywność kompleksów zawierających te ligandy, co wyraźnie utrudnia ich syntezę oraz eksplorację. Kompleksy karbenowe (M-CR₂) oraz nitrenowe (M-NR), będące analogami kompleksów fosfinidenowych, zostały zbadane znacznie szerzej. Analogicznie do kompleksów karbenowych, kompleksy fosfinidenowe można zaklasyfikować ze względu na charakter ich fosfinidenowego atomu fosforu jako nukleofilowe (typu Schrocka) lub elektrofilowe (typu Fischera). Kompleksy typu Fischera rozważa się jako kombinacje singletowego fragmentu metalicznego z ligandem w stanie singletowym, natomiast typu Schrocka jako kombinacje trypletowego fragmentu metalicznego z trypletowym fosfinidenu (Rys. 1)^{9,14,15}.

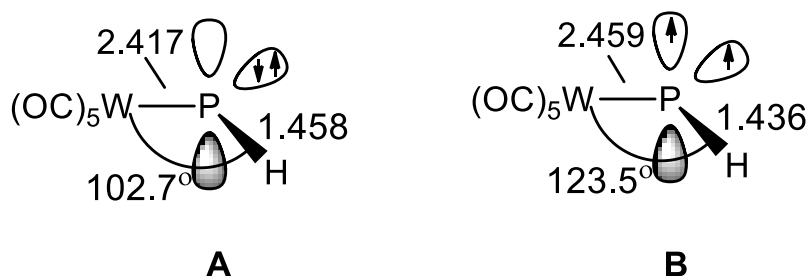


Rys. 1. Cząsteczka typu Fischera (A) i typu Schrocka (B).

Pierwszy terminalny fosfinidenowy kompleks o właściwościach elektrofilowych $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{P}-\text{Ph}]$, został zidentyfikowany przez Mathey'a i jego grupę badawczą¹⁷, natomiast pierwszy nukleofilowy kompleks $[\text{Cp}_2\text{W}=\text{P}-\text{Mes}]$ został otrzymany przez Lapperta i jego współpracowników jako trwałе, krystaliczne ciało stałe¹⁸. Uważa się, że charakter atomów fosforu w kompleksach fosfinidenowych zależy przede wszystkim od innych ligandów w kompleksie. Z reguły w kompleksach elektrofilowych metal występuje na niskim stopniu utlenienia, a przyłączone do niego ligandy organiczne powinny posiadać silne właściwości π -akceptorowe. Ligandy te zmniejszają gęstość elektronową na atomie metalu, co w rezultacie wpływa na bardziej elektrofilowy charakter fosforu fosfinidenowego.

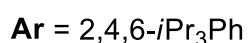
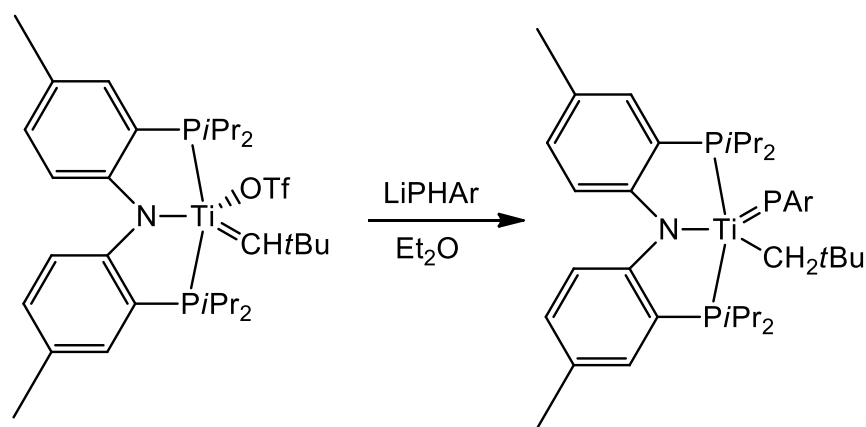
W kompleksach nukleofilowych najczęściej występują metale na wyższych stopniach utlenienia, a ligandy pomocnicze posiadają właściwości σ -donorowe. Obecność tego typu liganda pomocniczego wpływa na zwiększenie gęstości elektronowej atomu fosforu, a co za tym idzie na zwiększenie jego właściwości nukleofilowych¹⁹.

Kompleksy fosfinidenowe, w przeciwieństwie do fosfidowych, mogą istnieć zarówno w stanie singletowym, jak i w stanie trypletowym (Rys. 2). W pierwszym przypadku (2A) na atomie fosforu występuje obsadzony przez wolną parę elektronową orbital oraz nieobsadzony orbital p, natomiast w przypadku kompleksu trypletowego (2B) każdy z dwóch orbitali jest obsadzony pojedynczo⁹. Obliczenia DFT (funkcjonał BP) wykazują interesujące różnice w geometrii liganda dla prostego przykładu, jakim jest kompleks elektrofilowy $[(\text{CO})_5\text{W}-\text{PH}]$. Obliczenia te jasno wykazują, że dla kompleksów $[(\text{CO})_5\text{W}(\eta^1-\text{P}-\text{R})]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Ph}, \text{OH}, \text{NH}_2$) preferowany jest stan singletowy, który jest najbardziej trwały dla $\text{R} = \text{NH}_2$. Zatem wpływ podstawnika będącego donorem pary elektronowej (OH, NH_2) jest podobny jak dla wolnych fosfinidenów^{5,9,20}.



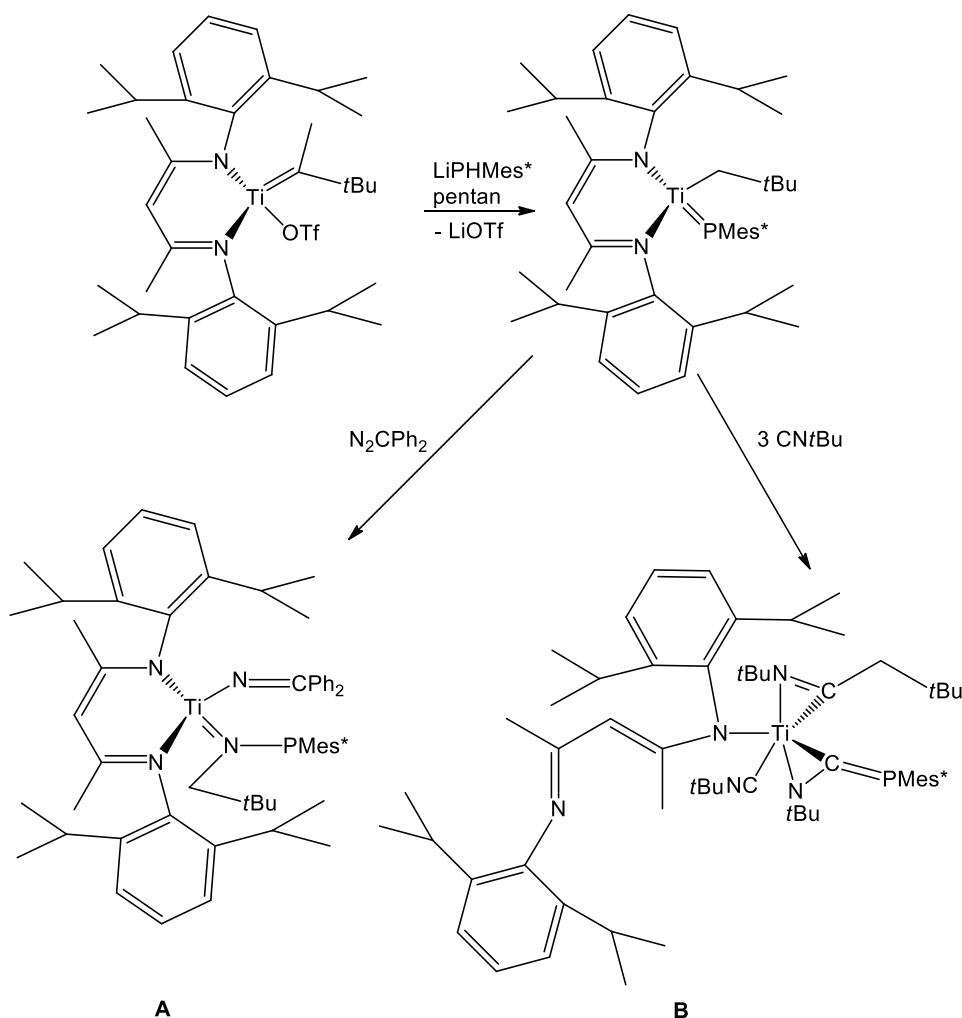
Rys. 2. Przykład kompleksu fosfinidenu kolejno w stanie singletowym (A) i trypletowym (B) Długości wiązań podane w Å.

Wiele początkowych prac koncentrowało się na badaniach terminalnych kompleksów fosfinidenu zawierających takie metale przejściowe jak W, Mo Cr^{21,22}. W ostatnich latach zwrócono jednak uwagę na kompleksy fosfinidenu grupy 4 układu okresowego (Ti, Zr, Hf). Kompleksy tych metali odznaczają się dużą reaktywnością oraz właściwościami katalitycznymi, jak chociażby katalityczna reakcja odwodornienia fosfin^{19,23–27}. Istotna jest także halogenofilowość i oxofilowość atomu centralnego, co powoduje, że związki te są dobrymi odczynnikami w reakcji fosfa-Wittiga. Badania DFT/ELF przeprowadzone dla [HP-TiCp₂] wykazują, że wiązanie Ti=P jest stosunkowo silne (45,8 kcal/mol), a na atomie fosforu znajduje się ładunek ujemny (-0,33 e). Orbital LUMO jest umiejscowiony głównie na atomie Ti. Fosfor w związkach tego typu jest przyjęty jako trójwartościowy, a trwałość kompleksu zależy od odpowiedniej ochrony sterycznej¹⁴. Dobrymi ligandami stabilizującymi te nisko-skoordynowane związki są duże objętościowo układy takie jak ligandy β-diketiminowe (NacNac) bądź PNP (ligand *N,N*-bis[2-(diizopropylfosfino)-4-metylofenyloaminowy]). Ligandy PNP są trójkleszczowymi układami, zawierającymi w swojej strukturze zarówno atom azotu, jak i atomy fosforu. W kompleksach metali przejściowych z ligandem PNP nie zachodzą wewnątrzcząsteczkowe reakcje metatezy krzyżowej, co może mieć miejsce w przypadku kompleksów β-diketiminowych. Ponadto kompleksy z ligandem PNP mogą stabilizować terminalne kompleksy alkilidenu, fosfinidenu oraz niterenu^{19,28}.



Schemat 1. Reakcja otrzymywania fosfinidenowego kompleksu tytanu, stabilizowanego ligandem PNP.

Ze względu na anionowy charakter liganda β -diketiminowego, wykazuje silne właściwości chelatujące. Pozwala to także, na otrzymywanie trwałych kompleksów z metalami przejściowymi, a w szczególności z metalami na +III stopniu utlenienia. Kompleksy te wykazują dużą aktywność katalityczną w polimeryzacji olefin, umożliwiając kontrolę nad tworzeniem mikrostruktur polimerowych, generując w ten sposób polimery o lepszych właściwościach^{29,30}. Badania nad kompleksami tytanu zawierającymi ligandy β -diketiminowe umożliwiają poznanie podstawowych procesów takich jak transfer grupy, bądź reakcje aktywacji związków małowcząsteczkowych, a także badania reaktywności tych kompleksów. Dodatkowo udowodniono, że w kompleksie [Ti=PR] wpływ na kinetyczną trwałość reaktywnego fragmentu, ma dobór podstawnika przy atomie fosforu^{8,28,30}. Przeprowadzone jak dotąd badania wykazały, że koordynacyjnie nienasycone i terminalne tytanowe kompleksy fosfinidenowe, zawierające dodatkowo przestrzenne β -diketiminowe ligandy mogą dawać stabilne kompleksy i wykazywać reaktywność względem takich odczynników jak: CN t Bu i N₂CPh₂. W ten sposób otrzymuje się nowe kompleksy z wiązaniem η^2 -(N,C)-fosfaazaleny (Schemat 2).



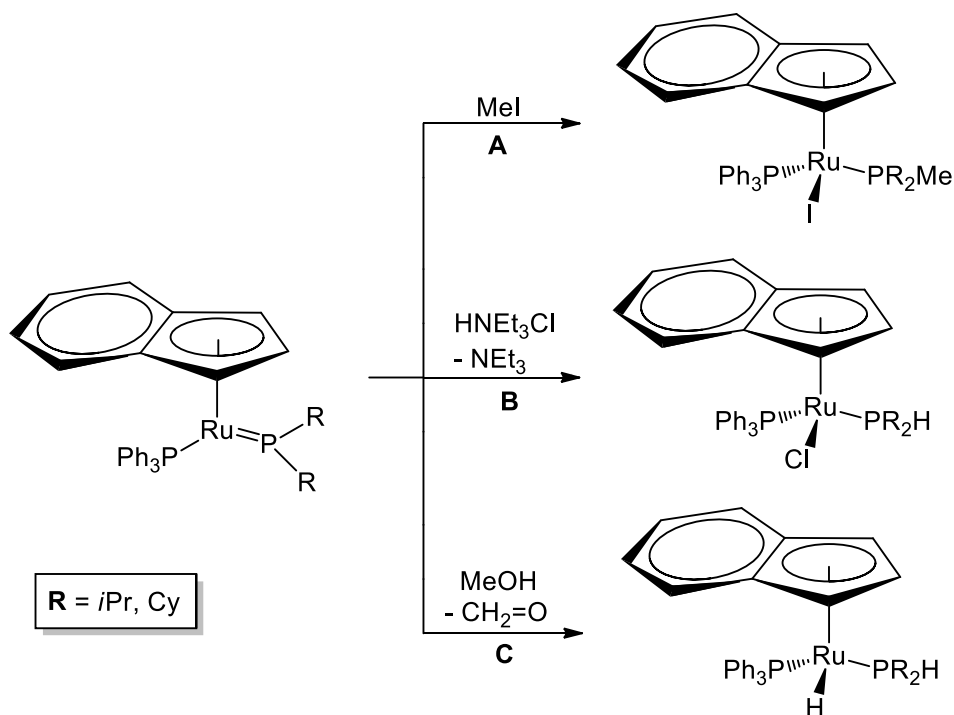
Schemat 2. Synteza fosfinidenowych kompleksów tytanu z ligandem β -diketiminowym oraz reakcje otrzymywania kompleksów zawierających nowe wiązanie η^2 (C,N)-fosfaazalen (A) oraz fosfinyloamid (B).

3.2. Reaktywność kompleksów fosfidowych metali przejściowych

Do niedawna ligandy fosfidowe nie cieszyły się tak dużym zainteresowaniem jak ligandy fosfinidenowe. Jednak prace nad sposobami stabilizacji oraz reaktywnością tych związków rozwinęły się w minionych latach. Grupy R_2P zostały uznane za bardzo dobre, uniwersalne ligandy w chemii metaloorganicznej³¹. Do tej pory można znaleźć kilka prac na temat fosfidowych kompleksów tytanu, dotyczących jedynie kompleksów z mostkującymi grupami R_2P ^{32,33}. Spośród innych kompleksów fosfidowych zawierających metale przejściowe wyróżniamy płaskie kompleksy fosfidowe oraz kompleksy fosfidowe o połączeniach mostkowych, które występują najczęściej w układach bimetalicznych^{34,35}. Dla płaskich kompleksów fosfidowych zbadano reaktywność z następującymi odczynnikami³⁵:

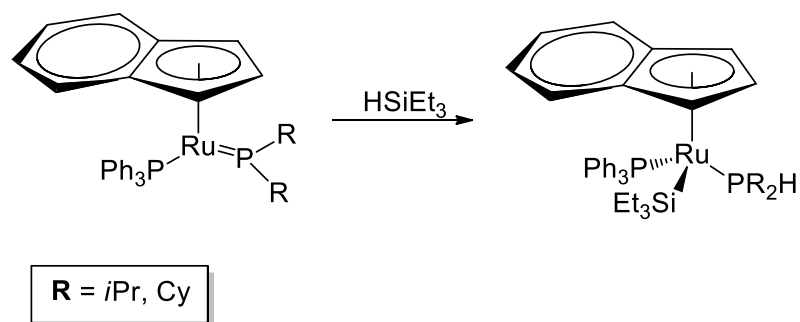
A. Reakcje z kationowymi elektrofilami.

Kompleksy fosfidowe zawierające atom fosforu o właściwościach nukleofilowych, znajdujący się we fragmencie R_2P mogą swobodnie reagować z kwasami Lewisa, takimi jak MeI , BPh_3 , $B(C_6F_5)_3$ a także ze związkami zawierającymi H^+ , R^{+36} . W reakcjach tego typu, powstają nowe ligandy fosfinowe o hybrydyzacji sp^3 . Los przeciw-jonu w tego typu reakcjach może być różny i często zależy od koordynacji wiązań nienasyconych. Addycja typu 1,2 do podwójnego wiązania metal-fosfor zachodzi tylko i wyłącznie w przypadku koordynacji anionu do centrum metalicznego. Taka sytuacja została zobrazowana poniżej (Schemat 3. A i B)³⁵.



Schemat 3. Reakcje kompleksu fosfidowego z kationowymi odczynnikami elektrofilowymi.

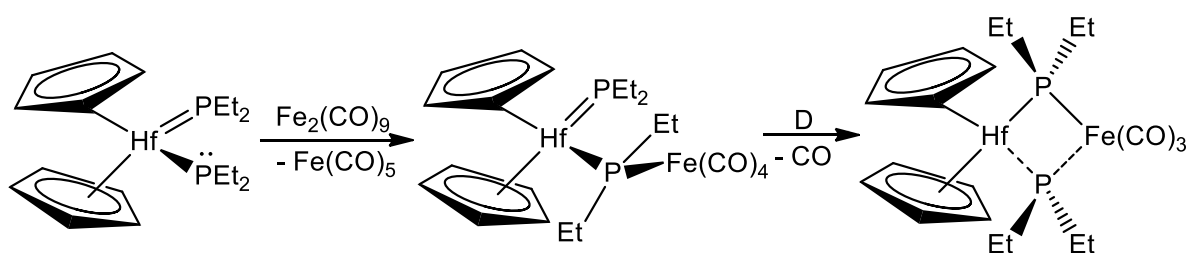
Do reakcji fosfidowych kompleksów z kationowymi elektrofilami zalicza się również reakcje z metanolem, w których w konsekwencji ulegają β -H eliminacji, a produktem ubocznym jest formaldehyd (Schemat 3. C). Bardzo często zachodzą również reakcje addycji typu 1,2 ze związkami niepolarnymi np. reakcje z komponentami, u których występuje wiązanie Si-H (Schemat 4)³⁵.



Schemat 4. Reakcja z niepolarnym odczynnikiem elektrofilowym.

B. Reakcje z neutralnymi elektrofilami.

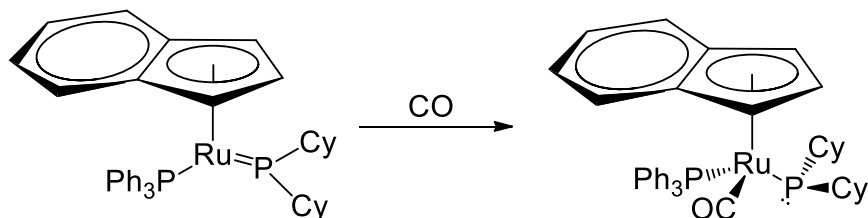
Płaskie kompleksy fosfidowe mają zdolność do reagowania z neutralnymi kompleksami innych metali przejściowych. Wymaga to konwersji pomiędzy atomami fosforu o płaskiej i piramidalnej koordynacji, przy czym drugi atom fosforu musi działać jako silny nukleofil. W ten sposób powstają układy bimetaliczne z mostkowym fragmentem R_2P , gdzie fosfor przyjmuje koordynację piramidalną (Schemat 5)³⁵.



Schemat 5. Synteza bimetalicznego kompleksu fosfidowego.

C. Reakcje z neutralnymi nukleofilami.

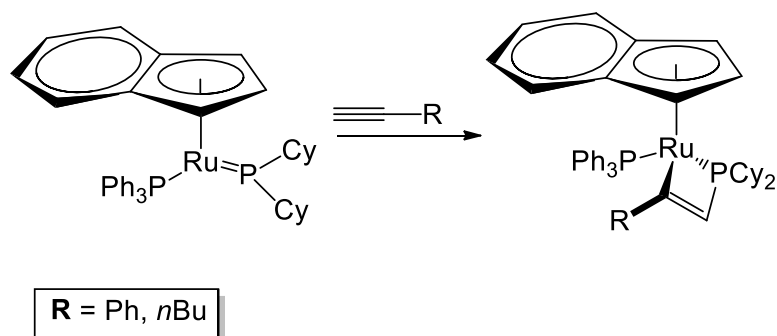
Neutralne donory takie jak CO, PhCN w reakcjach z kompleksami fosfidowymi, powodują zerwanie wiązania π we fragmencie $M=P$. W takiej sytuacji dochodzi do zmiany koordynacji z płaskiej na piramidalną. Przykładem może być zobrazowana poniżej reaktywność fosfidowego kompleksu rutenu (Schemat 6)³⁵.



Schemat 6. Reakcja otrzymywanie kompleksu fosfidowego o koordynacji piramidalnej.

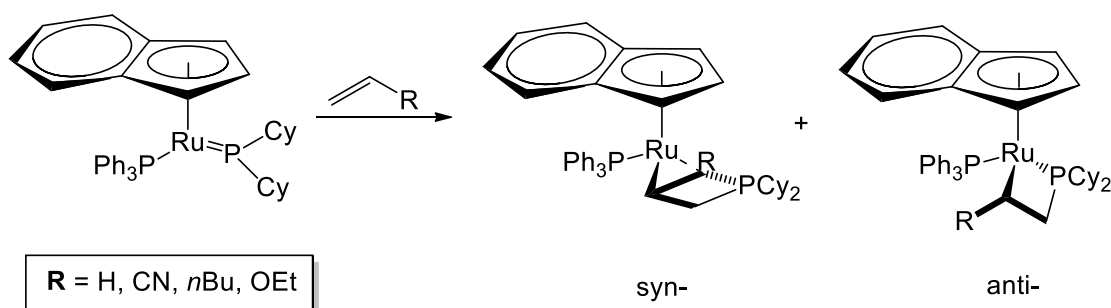
D. Reakcje z nienasyconymi związkami.

W płaskich kompleksach fosfidowych, ugrupowanie $Ru=PR_2$ ulega także cykloaddycji [2+2] w reakcjach z nienasyconymi związkami organicznymi (Schemat 7). Jest to klasyczne zachowanie jak dla związków karbenowych typu Schrocka, co czyni te kompleksy użytecznymi katalizatorami w reakcjach metatezy (Schemat 7)³⁵.



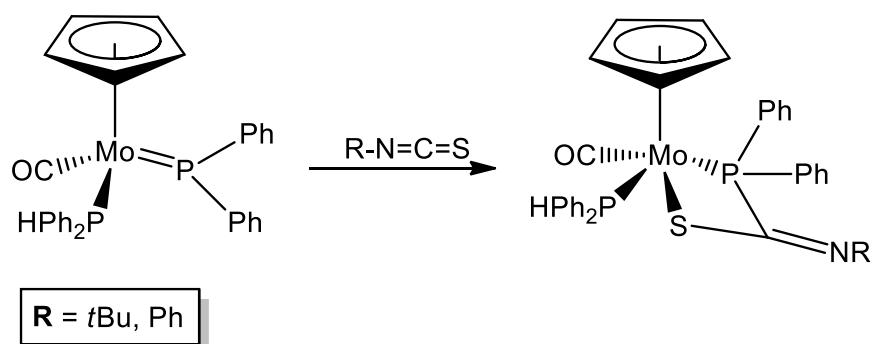
Schemat 7. Reakcje kompleksu fosfidowego z alkinami.

Powyższa reakcja prezentuje syntezę, w której powstaje metalocykl butenowy. Podobna sytuacja zachodzi, w przypadku reakcji z alkenami, gdzie powstają dwa produkty, które są diastereoizomerami (Schemat 8). Na obu atomach Ru tworzą się centra stereogeniczne³⁵.



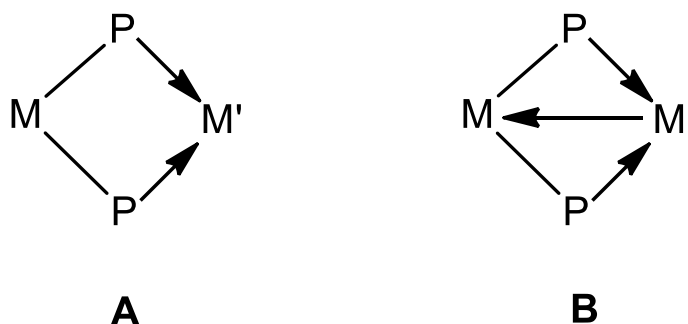
Schemat 8. Reakcje kompleksu fosfidowego z alkenami.

Płaskie kompleksy fosfidowe reagują nie tylko z alkenami i alkinami, ale również ze związkami zawierającymi wiązania C=N, C=S (Schemat 9). W przypadku tych reakcji obserwuje się całkowitą regioselektywność³⁵.



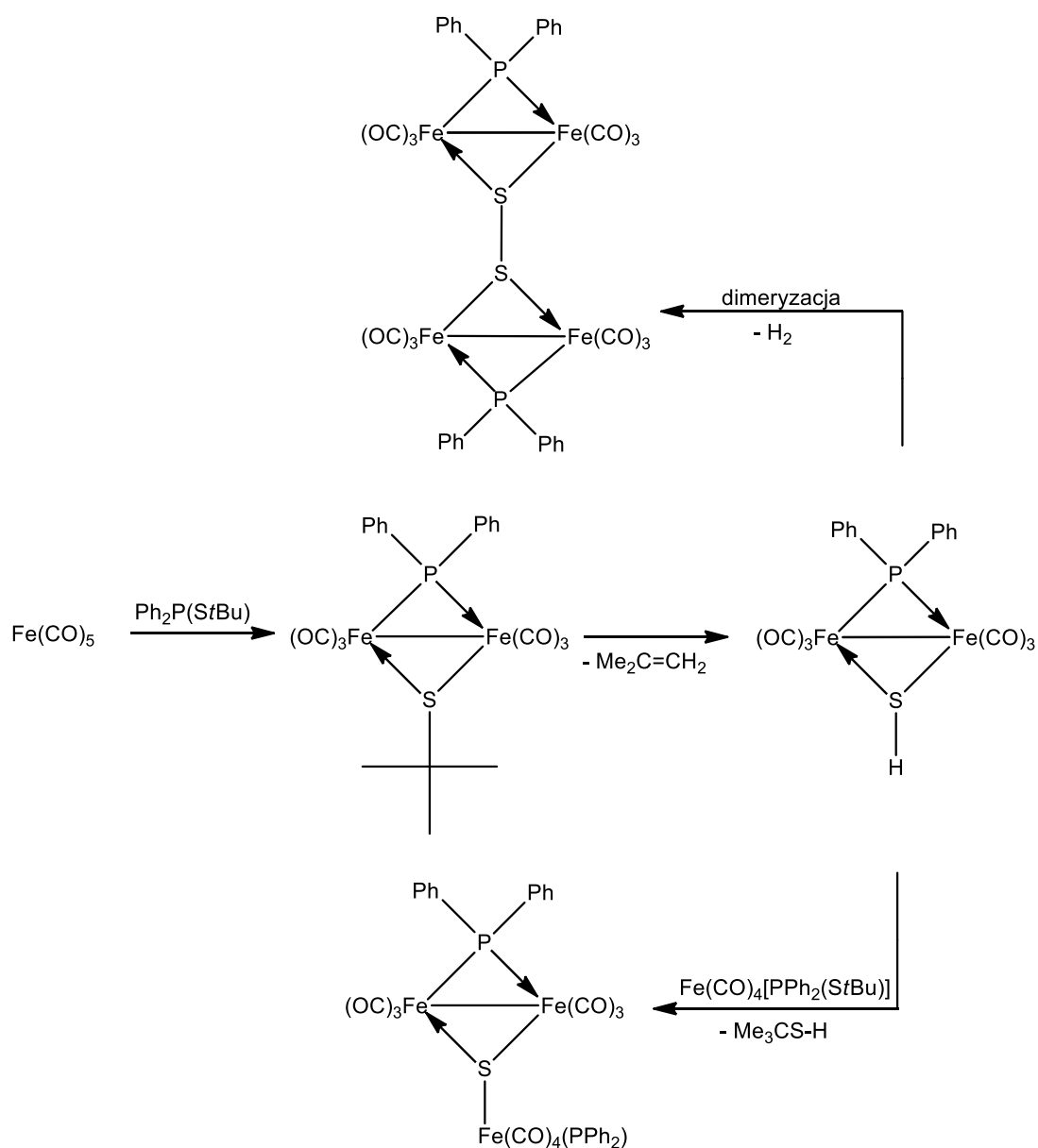
Schemat 9. Reakcje z innymi nienasyconymi odczynnikami.

Innym rodzajem tych kompleksów są połączenia mostkowe powstające w reakcjach sprzęgania z alkinami, karbenami bądź wodorkami. Informacje o takim sposobie stabilizacji pojawiły się już w latach 90. Stanowią je najczęściej układy bimetaliczne, gdzie występuje wiązanie M-P-M³⁷. Kąty pomiędzy wiązaniami M-P-M mieszczą się w zakresie 70-140° i zależą od rodzaju centrum metalicznego, a także od występowania wiązania metal-metal. Mostkowe połączenia R₂P są wyjątkowo elastyczne i dostatecznie trwałe^{38,39}. Ligandy fosfidowe o połączeniach mostkowych, mogą zawierać układy bimetaliczne, w których jeden metal (M) pochodzi z grupy wcześniejszych, a drugi (M') z grupy późniejszych metali przejściowych układu okresowego. Układy te mogą występować w dwóch rodzajach połączeń, możliwości te przedstawia poniższy rysunek 3.



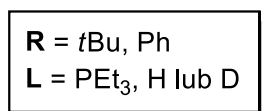
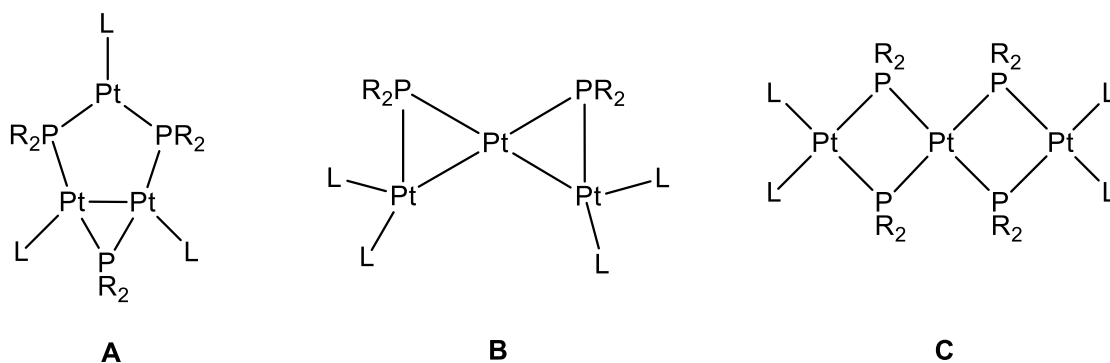
Rys. 3. Typy połączeń układów bimetalicznych.

W przypadku połączeń typu A, nie występują wzajemne oddziaływania pomiędzy metalami M i M', a fragment M(PR₂)₂ działa jak fosfinowy ligand dwukleszczowy, który koordynuje z centrum metalicznym M'. Związek B obrazuje natomiast sytuację, w której występują wzajemne oddziaływania. Wynikają one z przejścia wolnej pary elektronowej z grupy fosfidowej na metal M', a następnie na nisko energetyczny, nieobsadzony orbital na metalu M^{40,41}. Przykładem takiego typu połączenia jest fosfidowy kompleks żelaza, otrzymany w reakcji karbonylowego kompleksu Fe(CO)₅ z Ph₂P(S*t*Bu), w którym występuje wiązanie M-M (Schemat 10)⁴¹.



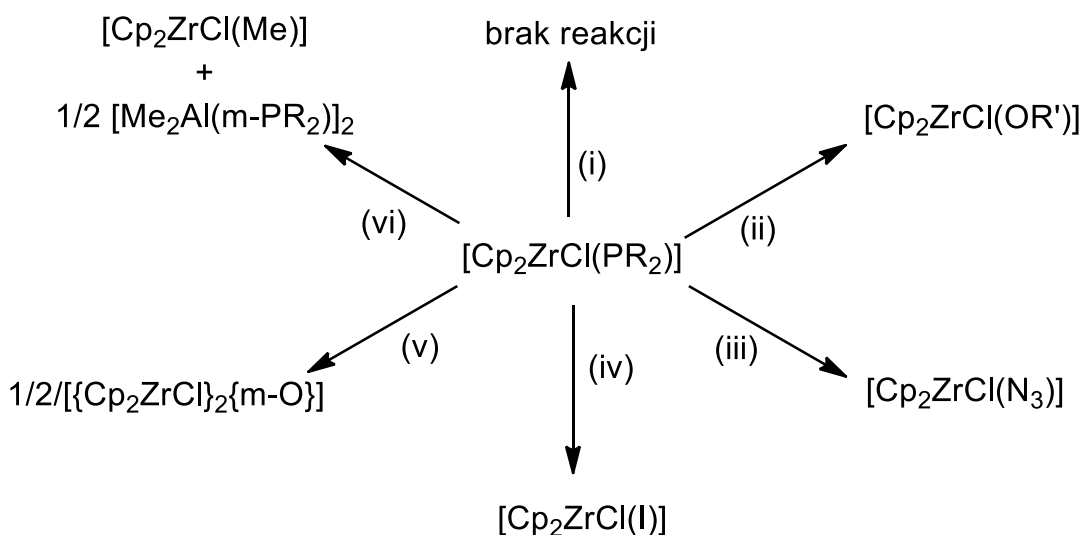
Schemat 10. Reakcja otrzymywania bimetalicznych kompleksów fosfidowych o połączeniach mostkowych.

Możliwe jest otrzymanie również kompleksu zawierającego trzy atomy metali (przykładowo atomy platyny), które zawierają mostkowe ligandy fosfidowe. Kompleksy tego typu mogą tworzyć trzy różne struktury (Rys. 4)³⁸.



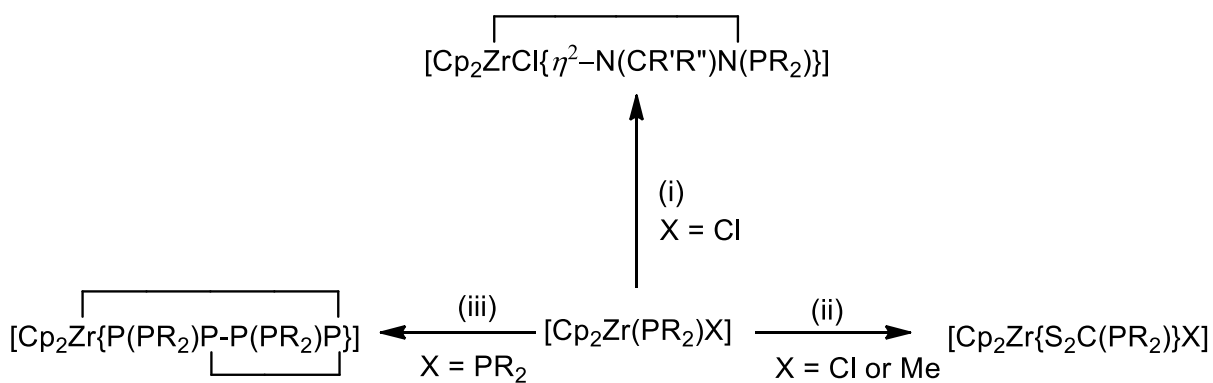
Rys. 4. Struktura trójkątna (A), zakrzywiona (B) i liniowa (C) kompleksów fosfidowych zawierających trzy atomy platyny.

Szczególnie ważne dla syntezy i właściwości kompleksów fosfidowych jest obecność grupy –SiMe₃ na atomie fosforu, jednak w literaturze praktycznie nie ma informacji na temat reaktywności tego typu kompleksów. Jedynie Hey-Hawkins i jej współpracownicy zbadali reaktywność fosfidowego kompleksu cyrkonu [Cp₂ZrCl(PR₂)] (R = SiMe₃) względem wybranych odczynników (Schemat 11). Prawie po każdej przeprowadzonej reakcji otrzymali oni nowe kompleksy cyrkonu⁴².



Schemat 11. Reakcje kompleksu [Cp₂ZrCl(PR₂)] z następującymi odczynnikami: (i) LiMe; (ii) Li(OR'), gdzie R' = C₆H₂*t*Bu₂-2,6-Me-4 (- LiPR₂); (iii) (N₃)SiMe₃ (- PR₃); (iv) MeI (- PMeR₂); (v) EtOH (- PHR₂, - ½ Et₂O); (vi) ½ (AlMe₃)₂.

Ponadto zdecydowali się oni na insercję niewielkich cząsteczek (-N-, -P-, -S-) pomiędzy metal, a ligand fosfidowy (Schemat 12)⁴².



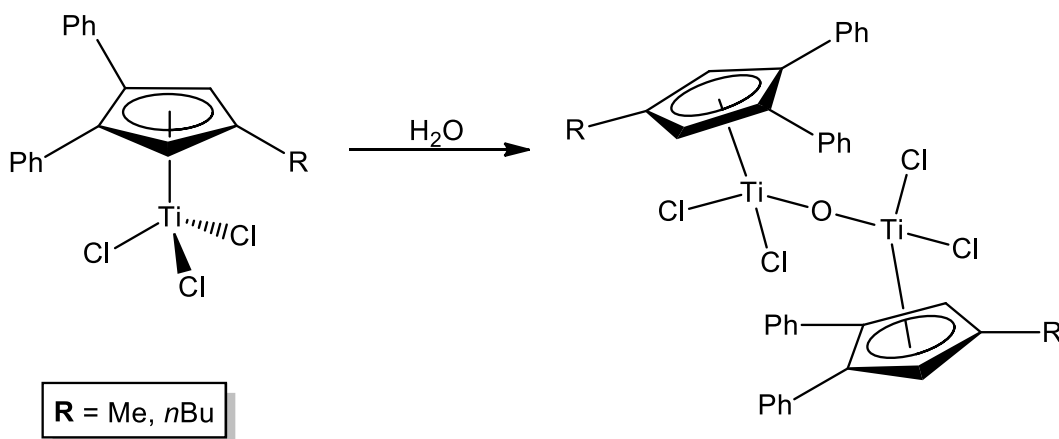
Schemat 12. Reakcje kompleksu $[\text{Cp}_2\text{Zr(PR}_2\text{)X}]$ z (i) N_2CPh_2 or $\text{N}_2\text{C(H)CO}_2\text{Et}$; (ii) CS_2 ; (iii) P_4 .

3.3. Właściwości katalityczne kompleksów tytanu

Nagrody Nobla, które otrzymał Sharpless oraz Noyori i Knowles w 2001, Chauvin, Grubbs i Schrock w 2005, a także Suzuki, Negishi oraz Heck w 2010 za osiągnięcia dotyczące reakcji katalizy w chemii organicznej miały duży wpływ na rozwój metod syntetycznych istotnych w technologii organicznej^{25,43-49}. W procesie projektowania nowych katalizatorów nawet niewielka modyfikacja w budowie liganda może wpływać na zmianę właściwości otrzymywanych produktów. Katalizatory oparte na kompleksach tytanu szybko zwróciły uwagę i stały się przedmiotem badań wielu grup badawczych. Jednym z wcześniejszych przykładów, była zgłoszona przez Fujite i współpracowników reakcja żyjącej kopolimeryzacji etylenu z NB (norbornen) katalizowana za pomocą kompleksu bis(pirolidowo-iminowego) tytanu w obecności metyloaluminoksanu (MAO)⁵⁰. Reakcje tego typu odgrywają znaczącą rolę w otrzymywaniu alternatywnych kopolimerów o dużych masach cząsteczkowych, w tym różnorodnych kopolimerów blokowych. W podobnych warunkach Li i współpracownicy badali właściwości katalityczne tytanowego kompleksu z niesymetrycznym ligandem bis(β -enamino-ketonowym) w reakcji kopolimeryzacji etylenu z propylenem, cyklopentanem i norborenem w obecności modyfikowanego metyloaluminoksanu (MMAO). Produktami powyższych reakcji były liniowe kopolimery o dużej masie cząsteczkowej^{1,51}.

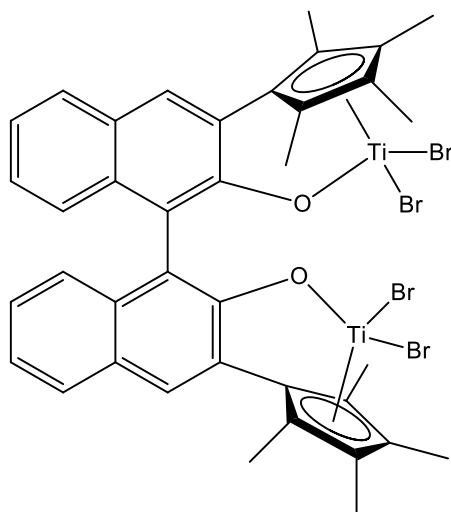
W literaturze znajdują się również reakcje z wykorzystaniem cyklopentadienylowego kompleksu tytanu wykazującego dobre właściwości katalityczne w reakcji polimeryzacji styrenu. Jednym z takich przykładów

jest symetryczny, tytanowy kompleks z ligandem cyklopentadienylowym mostkowany tlenem, który otrzymano w procesie hydrolizy (Schemat 13). Reakcję polimeryzacji etylenu przeprowadzono poprzez aktywację katalizatora związkami $\text{Al}(i\text{Bu})_3$ oraz $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$. Otrzymane produkty posiadały pożądane masy cząsteczkowe i podwyższoną temperaturę topnienia, w granicach 125-135°C.



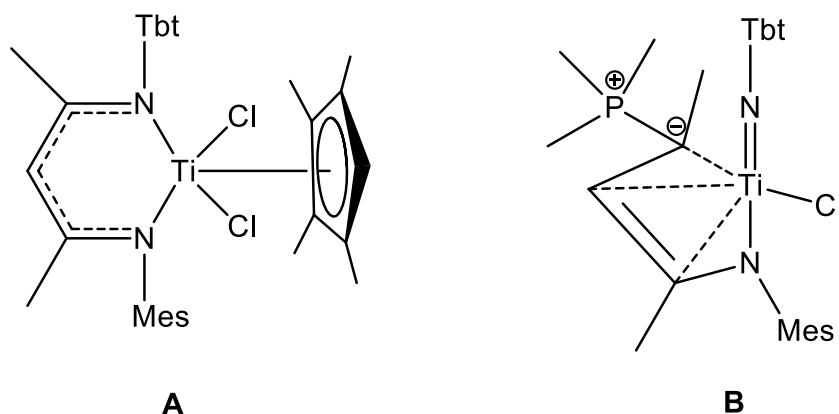
Schemat 13. Reakcja hydrolizy kompleksu tytanu z ligandem cyklopentadienylowym.

Zastosowanie, jako aktywatora metyloaluminoksanu (MAO) wpływa na możliwość kontrolowania warunków otrzymywania polistyrenu o właściwej masie cząsteczkowej, temperaturze topnienia, a także pożądanej taktyczności⁵². Zastosowanie bardziej rozbudowanego liganda, a także zamiana atomów chlorkowych na bromkowe w tytanowym kompleksie powoduje, że w reakcji polimeryzacji etylen/1-heksen otrzymuje się kopolimer o wysokiej zawartości komonomera wykazującego aktywność optyczną (Rys. 5)⁵³.



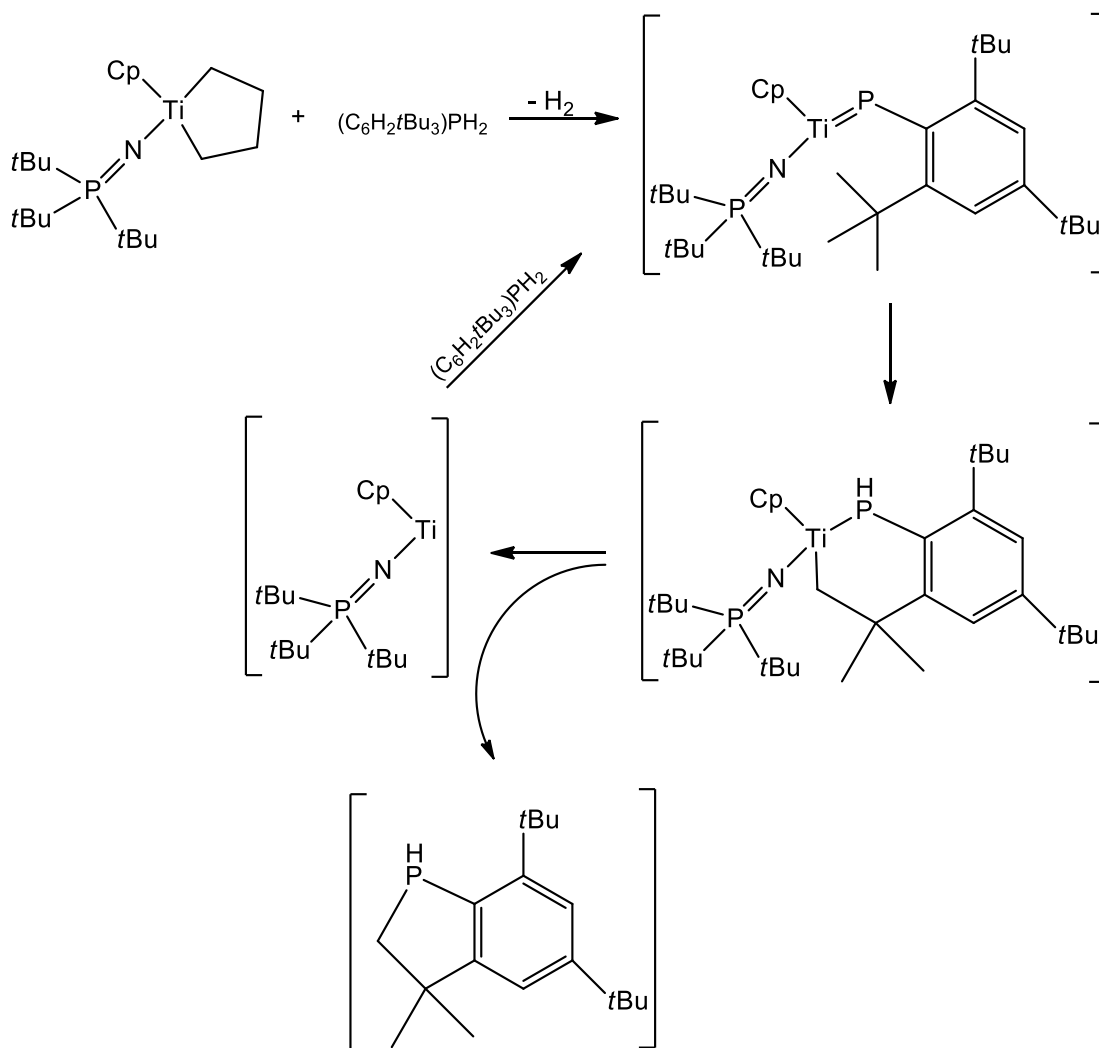
Rys. 5. Modyfikowany cyklopentadienylowy kompleks tytanu.

Przeprowadzono również badania z wykorzystaniem kompleksów β -diketiminowych oraz imidowych kompleksów 1-aza-1,3-butadienylowych metali przejściowych grupy 4. Kompleksy te wykorzystano jako katalizatory w reakcjach polimeryzacji etylenu i kopolimeryzacji etylen/1-heksen. Jako produkty otrzymano polimery o ultrawysokich masach cząsteczkowych. Aktywność katalityczna zmienia się w szeregu: kompleksy Ti > kompleksy Zr >> kompleksy Hf³.



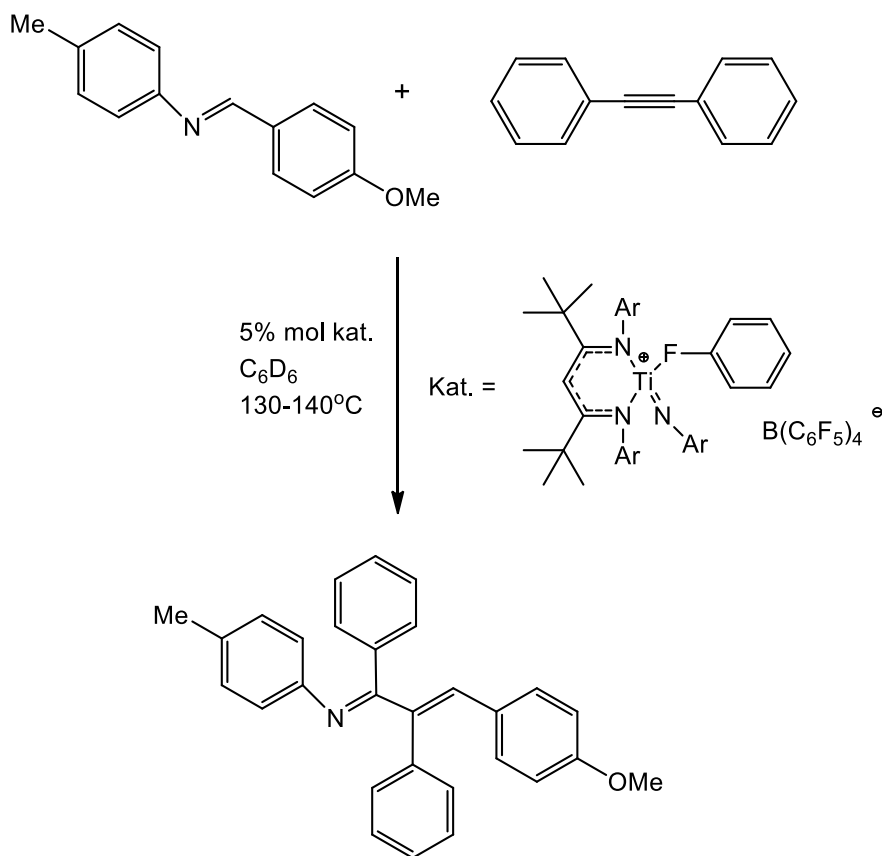
Rys. 6. Przykładowe kompleksy z ligandem β -diketiminowym (A) i 1-aza-1,3-butadienylowym (B).

Kompleksy tytanu to nie tylko związki stosowane, jako katalizatory reakcji polimeryzacji, ale także różnego rodzaju katalizatory wykorzystywane w syntezie organicznej. Ciekawym przykładem takiego zastosowania jest aktywacja wiązania P-H. Kompleks tytanu uczestniczy w dehydrogenacji fosfin, która prowadzi do powstania różnych oligofosfin (RP)_n n = 4,5 (schemat 14)²⁵.



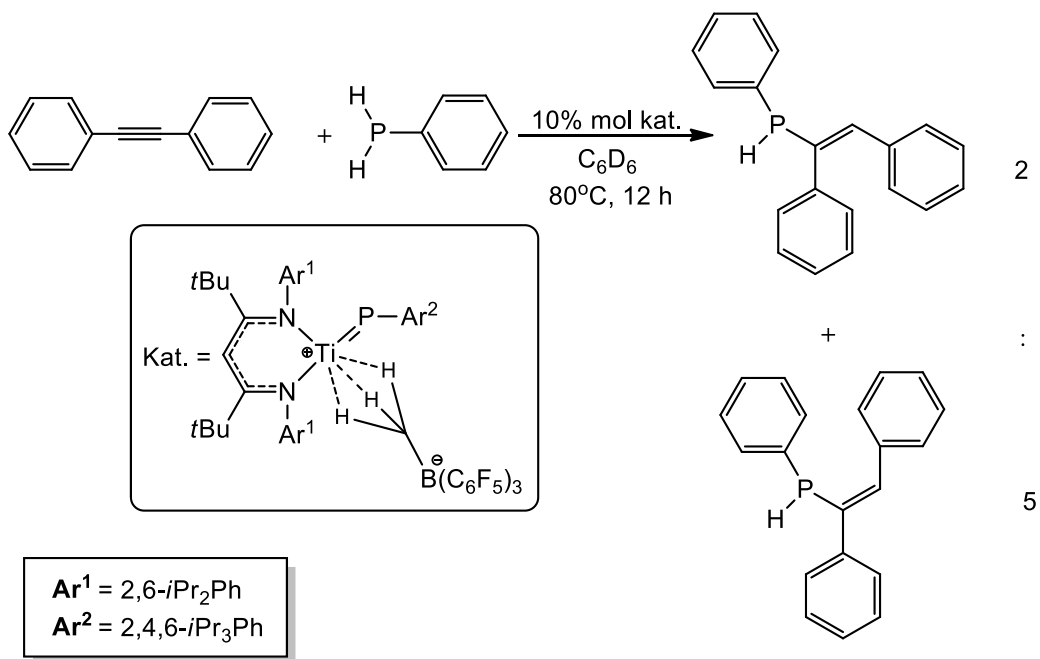
Schemat 14. Aktywacja wiązania P-H w kompleksie fosfinidenowym.

Duży wpływ na rozwój tego obszaru badań, z wykorzystaniem kompleksów tytanu miały prace Mindioli i współpracowników. Tytanowe związki imidowe posiadają deficyt elektronów i wykazują katalityczne właściwości, dlatego m. in. wykorzystano β -diketiminowy kompleks tytanu zawierający fluorobenzen w reakcji karboaminacji difenyloacetyleny z aldehydem. Produktem, który otrzymano z dobrą wydajnością była enamina. Po zmianie podstawników alkilowych w aldehydzie na podstawniki aromatyczne kompleksy te katalizowały szereg reakcji z utworzeniem α,β -nienasyconych imin oraz różnego rodzaju produktów takich jak chinolony (Schemat 15)^{26,54}.



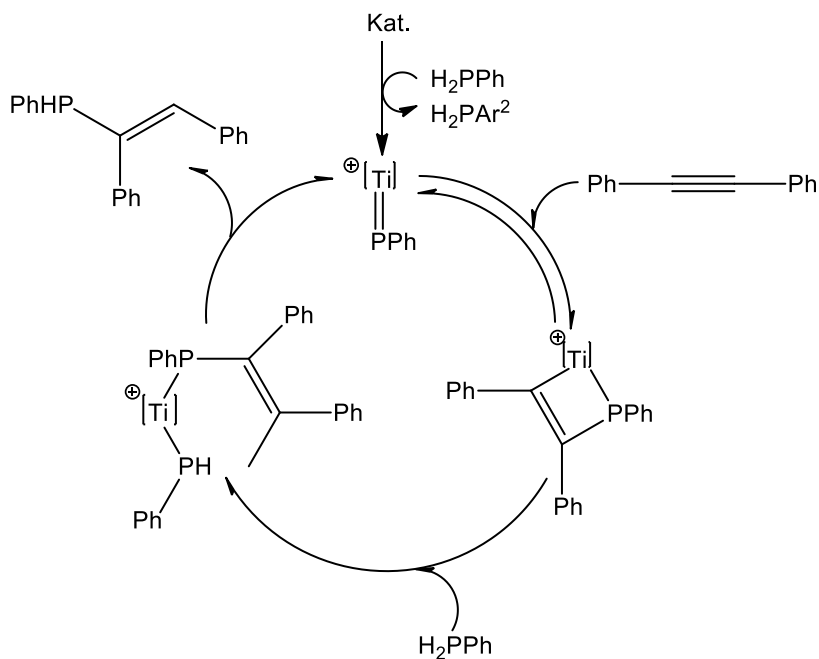
Schemat 15. Katalizowana reakcja karboaminacji difenyloacetyleny z aldiminą.

Reakcja przedstawiona powyżej (Schemat 15) prezentuje mechanizm, w którym następuje utworzenie produktów pośrednich wykorzystujących ugrupowanie Ti=N. W procesie tym zachodzi cyklizacja [2+2] przez włączenie jednego z reagentów, a następnie retrocyklizacja [2+4] i uwolnienie produktu. Zastosowanie kompleksu zawierającego ugrupowanie Ti=N, pozwoliło na badanie mechanizmu cyklizacji [2+2] tytanowych kompleksów fosfinidenowych. Związki tego typu katalizują reakcje hydrofosfinaacji alkinów. Poniższa reakcja (Schemat 16) prezentuje reakcje hydrofosfinaacji difenyloacetyleny i fenylofosfiny z zastosowaniem takiego typu kompleksu tytanowego.



Schemat 16. Reakcja hydrofosfinacji alkinów.

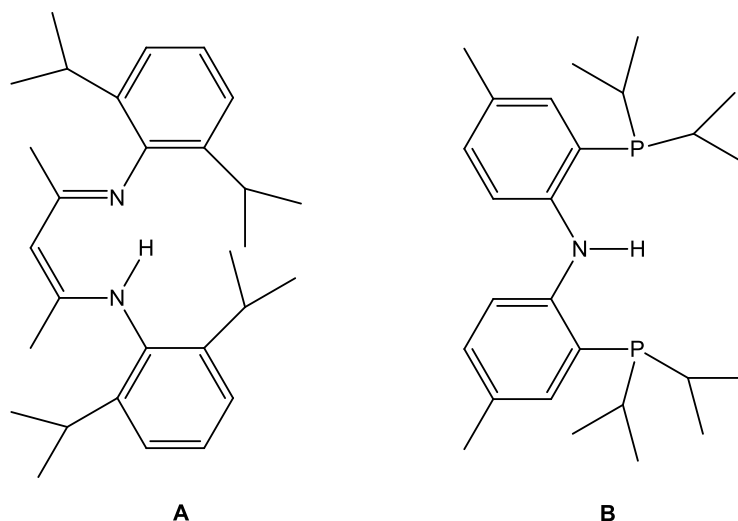
Schemat 17 przedstawia mechanizm reakcji hydrofosfinacji, w której następuje protonacja liganda fosfinidowego kompleksu tytanu za pomocą PhPH_2 . Powstaje bisfosforowy produkt pośredni, który tworzy połączenie tytan-fosfor (pochodzący od fosfiny $\text{Ti}=\text{PPh}$). Następnie zachodzi migracja α -protonu i powstanie produktu końcowego^{26,54}.



Schemat 17. Mechanizm katalitycznej hydrofosfinacji za pomocą tytanowego kompleksu fosfinidowego. $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ został usunięty dla przejrzystości.

3.4. Budowa i właściwości ligandów stabilizujących – ligand β -diketiminowy i ligand PNP

Pierwszy anionowy ligand $[\text{NacNac}]^-$ został zastosowany w 1968 roku przez McGeachina, Parksa i Holma. Od tego czasu jest on z powodzeniem stosowany jako ligand stabilizujący nie tylko kompleksy metali przejściowych, ale również związki metali grup głównych oraz lantanowców i aktynowców. $^{\text{Me}}\text{NacNac}$ (Rys. 7 A.) jest analogicznym związkiem do dobrze znanego acetyloacetonu (2,4-pentanodion) z tym wyjątkiem, że atomy tlenu zastąpiono fragmentami N-Ar. Dużą zaletą w stosowaniu tego liganda jest łatwa i stosunkowo niedroga metoda otrzymywania^{29,55}.

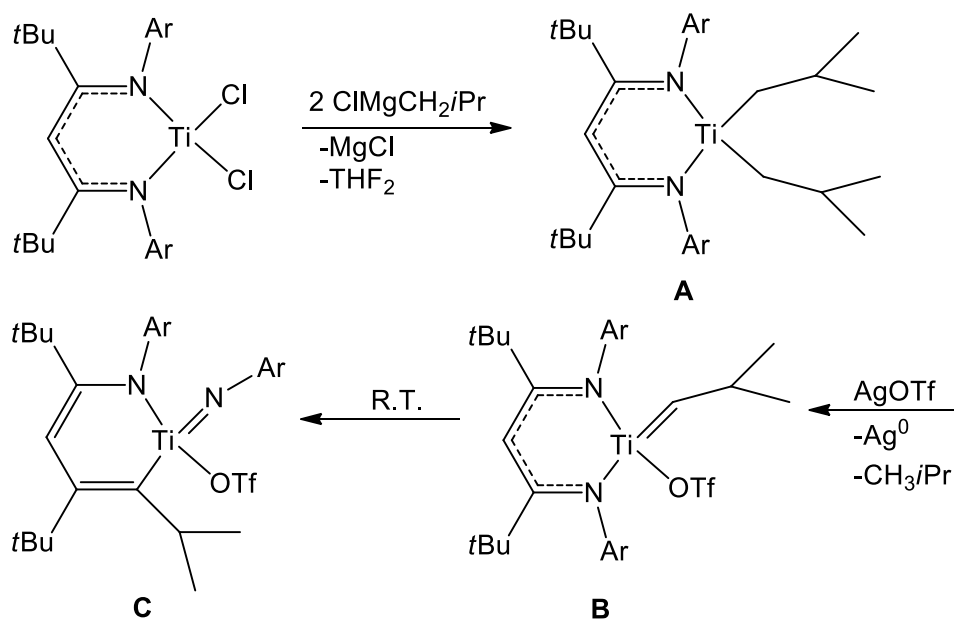


Rys. 7. Struktura liganda $^{\text{Me}}\text{NacNacH}$ (A) oraz liganda PNP (B).

Ligandy typu pincer ligand PCP pierwszy raz otrzymali Moulton i Shaw w 1976 roku⁵⁶. Natomiast PNP (Rys. 7 B.), difosforowy ligand, w którym atom węgla został zastąpiony atomem azotu zastosowano dekadę później. Trójkleszczowy układ P-N-P pozwala na stabilizowanie kompleksów metali o różnych stopniach utlenienia. Kompleksy zawierające ligandy tego typu charakteryzują się wysoką trwałością termiczną, dzięki czemu są chętnie stosowane w katalizie homogenicznej. W ostatnich latach znalazły również zastosowanie w nanotechnologii, jako chemiczne przełączniki oraz sensory^{7,28,57,58}.

Diiminowy ligand, jakim jest NacNac tworzy z metalami stabilne kompleksy, które podczas procesu polimeryzacji etylenu, bądź α -olefin, pozwalają na otrzymywanie produktów o dużych masach molowych. Właściwość ta sprawia,

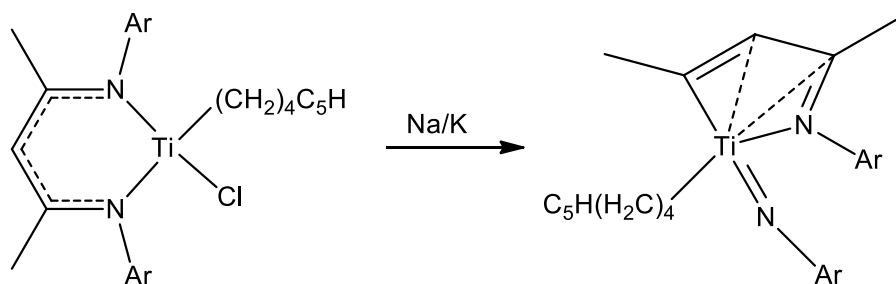
że od wielu lat związki te przyciągają uwagę ze względu na potencjalne katalityczne zastosowanie. Dużą zaletą tych kompleksów jest również łatwa modyfikacja struktury przestrzennej. Tytanowe kompleksy z ligandem tego typu mogą ulegać reakcji addycji (np. ze związkami magnezoorganicznymi), bądź reakcji utleniania czy redukcji. Na poniższym schemacie (Schemat 18) przedstawiono przykłady reakcji, jakim może ulegać tytanowy kompleks z ligandem $t\text{Bu}^{\text{NacNac}}$ ^{59,60}.



Schemat 18. Reakcje, jakim ulega tytanowy kompleks z ligandem $t\text{Bu}^{\text{NacNac}}$.

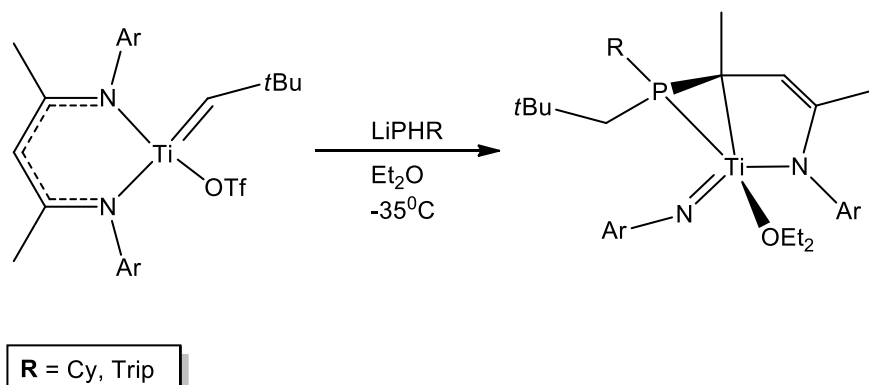
Produkt A powstaje z dużą wydajnością (79%) i jest stosunkowo trwały. Ulega jednostopniowej reakcji utleniania, co prowadzi do powstania produktu B. Produkt ten również powstaje z zadowalającą wydajnością (73%), jednak jest trwały tylko w niskich temperaturach. Po wyizolowaniu, ulega rozkładowi do produktu C w temperaturze 25°C. Proces ten można przyrównać do międzycząsteczkowego przegrupowania Wittiga⁶⁰.

W reakcji ze stopem Na/K (Schemat 19) ligand β -diektiminowy ulega przegrupowaniu, w którym zostaje zerwane jedno z wiązań C-N. W powstałym produkcie znajdują się zarówno imidowe jak i enaminowe fragmenty.



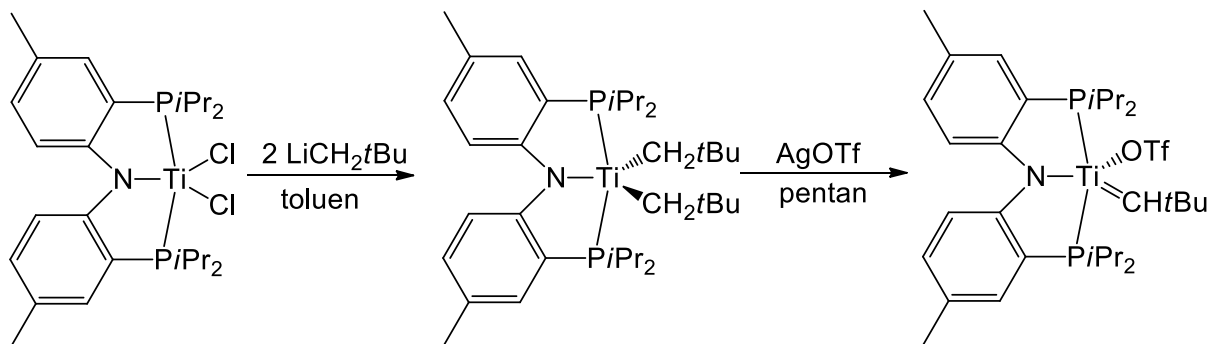
Schemat 19. Reakcja przegrupowania ze stopem Na/K.

Podczas reakcji następuje redukcja, w której zmienia się budowa liganda. Długość wiązań Ti-N wynoszą odpowiednio 2,203(3) Å oraz 1,730(3) Å. Oznacza to, że ligand imidowy jest połączony wiązaniem podwójnym do atomu tytanu. Innym przykładem jest reakcja z fosfidem LiPHR (Schemat 20), w której węgiel β przyjmuje dodatkowy proton i łączy się z fosforem, jako węgiel alkilowy. Oba kompleksy (R = Cy, Trip) są izostrukuralne i posiadają pięcio-koordynacyjny tytan o geometrii zniekształconej piramidy kwadratowej^{7,61}.



Schemat 20. Reakcja przegrupowania z LiPHR.

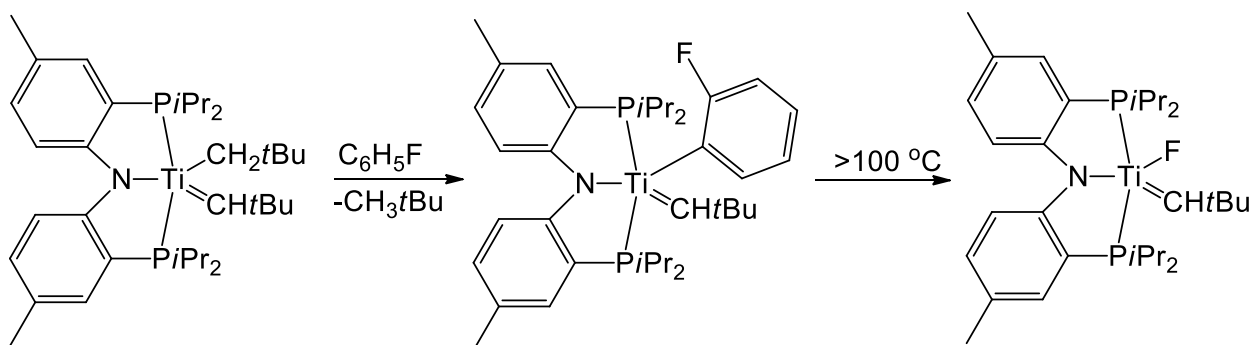
Tytanowe kompleksy z ligandem PNP również ulegają addycji oraz utlenianiu (Schemat 21). W literaturze brak jest informacji na temat redukcji takich związków.



Schemat 21. Przykładowe reakcje, jakim ulega tytanowy kompleks z ligandem PNP.

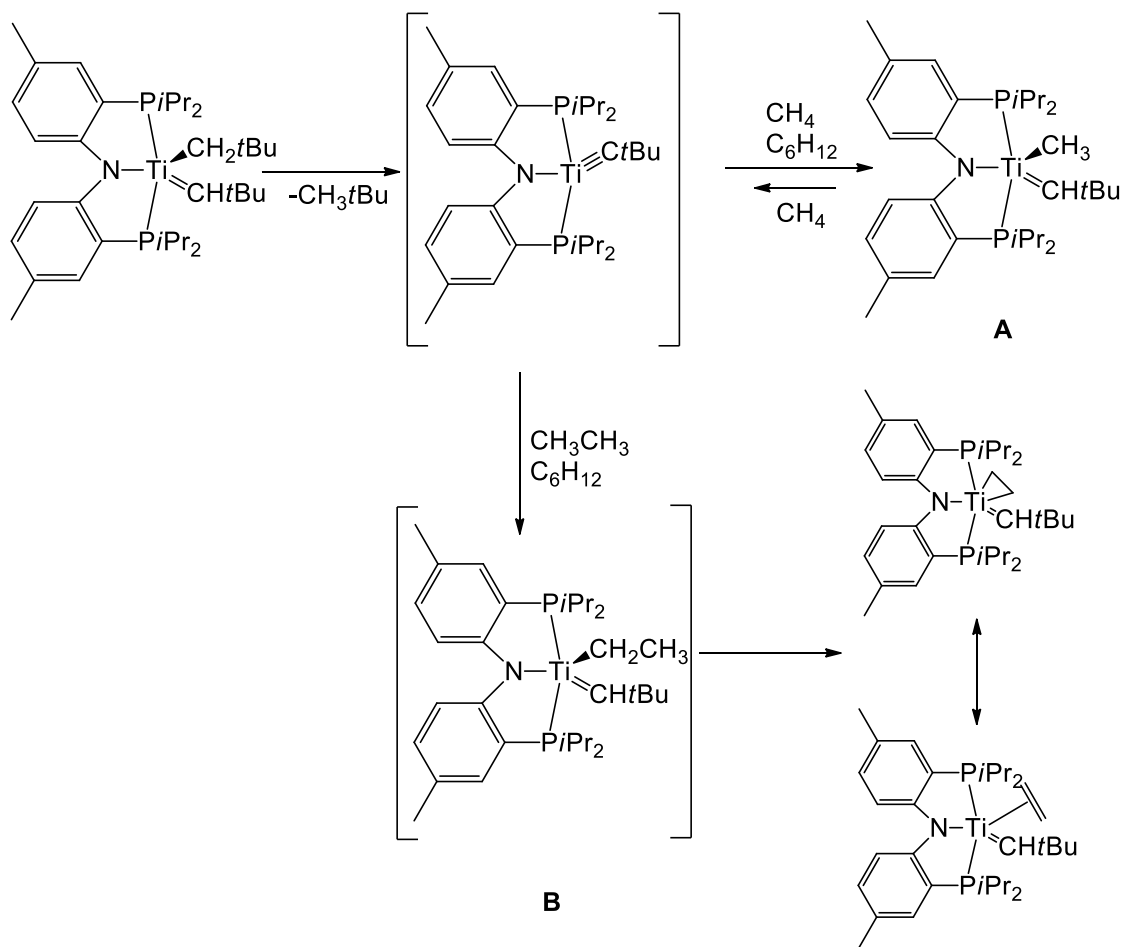


Reaktywność kompleksów tytanu z tym ligandem została wykorzystana w procesach aktywacji wiązania C-F. Związki te służą przede wszystkim do usuwania szkodliwych dla zdrowia i środowiska grup zawierających fluor. Szczególnie silne wiązanie występuje w przypadkach wiązania węgla arylowego z fluorem. Wiązanie to jest odporne na degradację, nawet przez utlenianie. Bardzo często stosowano areny w celu rozerwania wiązania C-F, jednak związki te ulegały atakowi nukleofilowemu. Problem ten wyeliminowano stosując tytanowe kompleksy z ligandem PNP (Schemat 22)^{19,28,62-64}.



Schemat 22. Przykład reakcji, w której zachodzi aktywacja wiązania C-F.

Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku wykorzystania tytanowych kompleksów, w reakcjach dehydrogenacji takich związków jak: proste alkanany, alkeny C4-C8, a także niektórych związków cyklicznych. Stwierdzono, że kompleks $[(\text{PNP})\text{Ti}=\text{CHtBu}(\text{CH}_2\text{tBu})]$ rozkłada się w roztworze w ciągu kilku godzin z utworzeniem $[(\text{PNP})\text{Ti}\equiv\text{CtBu}]$. Produkt rozkładu wykorzystano natomiast do aktywacji wiązania C-H⁶⁵.

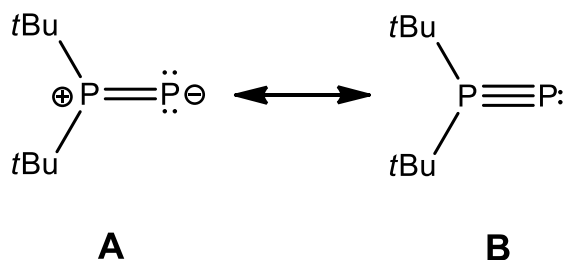


Schemat 23. Przykłady reakcji, w której zachodzi aktywacja wiązania C-H.

3.5. Fosfanylofosfidowe i fosfanylofosfinidenowe kompleksy metali przejściowych

Fosfanylofosfidowe ($R_2P-(R')P$) i fosfanylofosfinidenowe (R_2P-P) kompleksy metali przejściowych nadal stanowią niezbyt dobrze poznaną grupę związków i są sporym wyzwaniem badawczym. Długoletnie badania nad tym rodzajem kompleksów prowadził prof. Pikies, a obecnie tematyka ta jest kontynuowana w Katedrze Chemii Nieorganicznej Politechniki Gdańskiej. Jako prekursorów w otrzymywaniu tych dwóch rodzajów ligandów używa się soli litowych difosfanów o wzorze $R_2P-P(SiMe_3)Li$, gdzie $R = tBu, iPr, Et_2N, iPr_2N$. Ze względu na swoją prostszą budowę, pochodne litowe difosfanów są wygodniejszymi związkami wyjściowymi przy otrzymywaniu kompleksów fosfanylofosfinidenowych, niż wcześniej stosowane fosfanylofosfinidenofosforany o wzorze $tBu_2P-P=P(X)tBu_2$ ($X = Me, Br$)^{4,66-70}. Ponadto stosowanie soli litowych difosfanów pozwala na otrzymywanie kompleksów z różnymi podstawnikami R, a nie tylko z podstawnikami

tert-butylowymi. W reakcjach metaloorganicznych kompleksów L_nMCl_2 ($M = Zr, Hf, W, Mo, Pt, Fe, Ti$; $L_n = Cp, ^{Me}NacNac, PNP, PR_3$) z solami litowymi difosfanów otrzymuje się zarówno związki z ligandami $R_2P-P(SiMe_3)$ jak i R_2P-P ^{12,71-79}. Dla najczęściej badanego liganda tBu_2P-P istotne są następujące wzory mezoemeryczne¹³:



Rys. 8. Struktury rezonansowe cząsteczki tBu_2P-P .

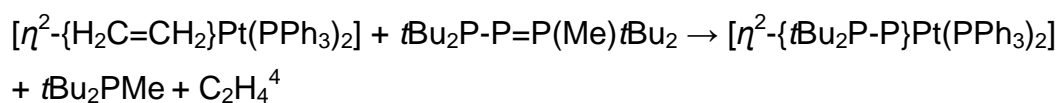
Obie struktury występują w stanie singletowym. Pierwsza forma rezonansowa (A) przedstawia cząsteczkę o płaskiej budowie, w której wiązanie P-P jest stosunkowo krótkie (około 1,960 Å). Forma ta najlepiej przedstawia strukturę elektronową fragmentu tBu_2P-P . Badania teoretyczne wykazały, że cząsteczka A ma mniejszą energię^{12,13}.

Ligandy fosfanylofosfinidenowe mogą wykazywać różną koordynację do atomu metalu: terminalną, boczną ('side-on'), a także czasami dimeryczne mostkowanie.

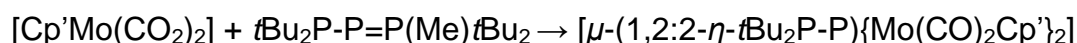
W literaturze istnieje kilka metod otrzymywania kompleksów zawierających ligandy R_2P-P , oto najważniejsze z nich:

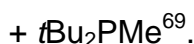
- 1) przez reakcje z anionowym, terminalnym fosfidowym kompleksem niobu $Na[(P)\{N(3,5-Me_2C_6H_3)Np\}_3]$ oraz przez terminalny, fosfidowy kompleks wolframu $[(P)W\{N(3,5-Me_2C_6H_3)Pr\}_3]$ z odczynnikami elektrofilowymi R_2PCl ^{80,81}
- 2) poprzez wspomnianą powyżej reakcję fosfa-Wittiga z $tBu_2P-P=P(X)tBu_2$. Z wielu wykonanych reakcji, najważniejsze przykłady zestawiono poniżej.

- a) reakcja kompleksu platyny z fosfanylofosfinidenofosforanem, w której otrzymano pierwszy takiego typu kompleks:



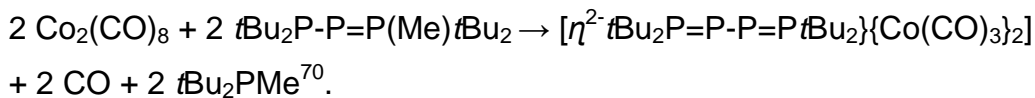
- b) reakcja karbonylowego kompleksu molibdenu z fosfanylofosfinideno-fosforanem:





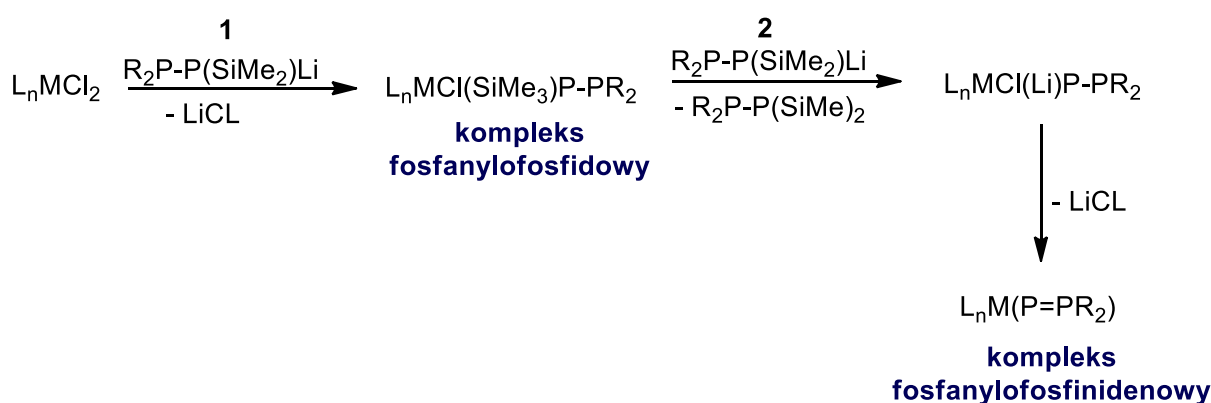
W reakcji otrzymano dwucentrowy kompleks molibdenu.

- c) reakcja karbonylowego kompleksu kobaltu z fosfanylofosfinideno-fosforanem:



W reakcji tej otrzymano dimeryczny kompleks kobaltu.

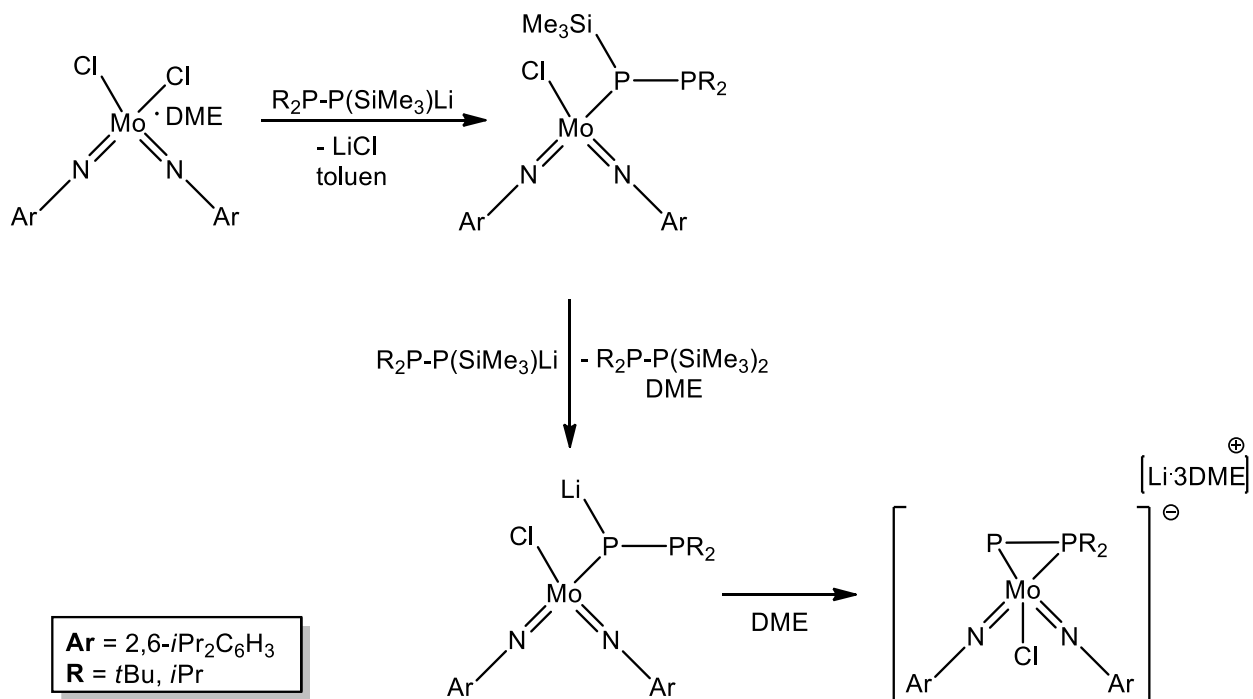
- 3) generalna metoda otrzymywania kompleksów w reakcjach z solami litowymi difosfanów (Schemat 24)^{6,12,71,74,77,79,82,83}.



Schemat 24. Generalna metoda otrzymywania kompleksów fosfanylofosfidowych i fosfanylofosfinidowych w reakcjach z solami litowymi difosfanów.

W prezentowanej metodzie, na schemacie 24 otrzymywania kompleksów fosfanylofosfidowych i fosfanylofosfinidowych wyróżnia się dwa etapy. W etapie pierwszym (1) powstaje kompleks z ligandem fosfanylofosfidowym, który następnie w etapie drugim (2) reaguje z kolejnym ekwiwalentem soli litowej difosfanu. W ten sposób tworzy się przejściowy kompleks fosfanylofosfinidowy ($\text{L}_n\text{MCl}(\text{Li})\text{P-PR}_2$), a następnie poprzez eliminację chlorku litu, kompleks fosfanylofosfinidowy. Nie zawsze jednak produkty powstające na kolejnych etapach są możliwe do izolacji. Na proces izolacji poszczególnych produktów ma wpływ w dużej mierze rozpuszczalnik. Zauważono, że w syntezie, gdzie użyto niepolarnego rozpuszczalnika (toluen) tworzy się kompleks fosfanylofosfidowy. Analogicznie w reakcji, gdzie do syntezy stosuje się rozpuszczalnik polarny (donorowy) taki jak np.

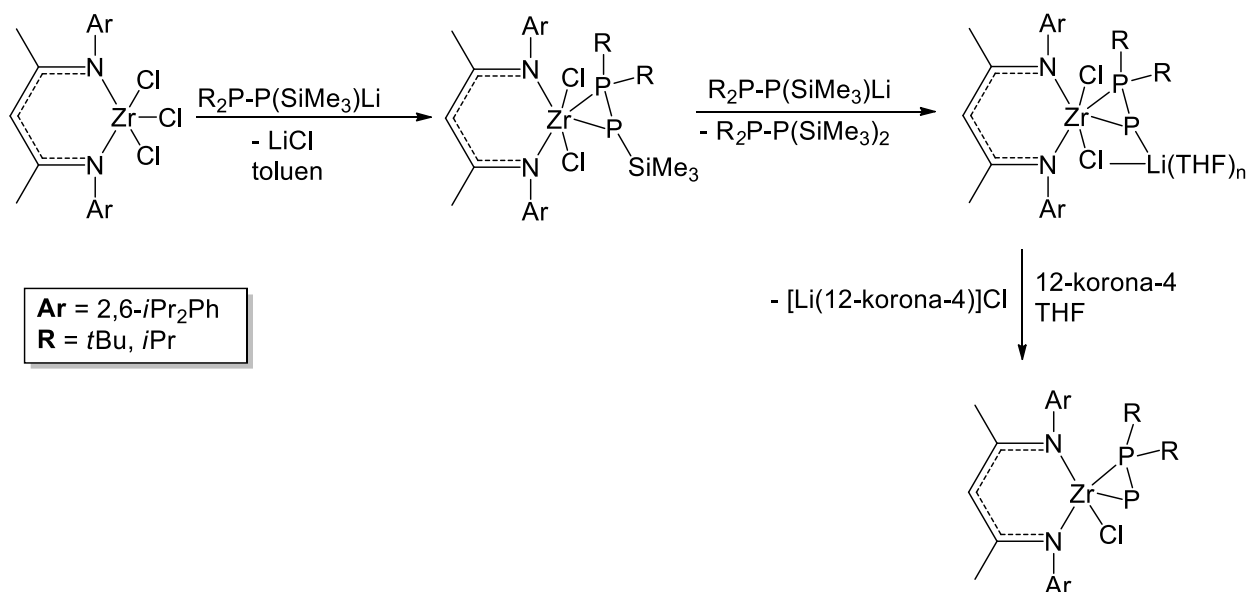
THF czy DME, powstaje kompleks fosfanylofosfinidenowy. Sytuację tę dobrze obrazują reakcje kompleksów molibdenu z solami litowymi difosfanu (Schemat 25)⁷⁴.



Schemat 25. Schemat otrzymywania kompleksu fosfanylofosfinidenowego na przykładzie kompleksu molibdenu.

Finalnymi produktami powyższej reakcji były jonowe kompleksy molibdenu z ligandem fosfanylofosfinidenowym. W pierwszym etapie reakcji powstają również kompleksy z ligandem fosfanylofosfidowym, które jednak nie zostały wyizolowane w formie krystalicznej, a jedynie potwierdzone za pomocą spektroskopii NMR.

Innym istotnym przykładem są reakcje β -diketiminowego kompleksu cyrkonu z solami litowymi difosfanów (Schemat 26)⁸⁴. Podobnie jak w przypadku kompleksów molibdenu, w początkowym etapie, prowadzonym w niepolarnym medium reakcyjnym powstają kompleksy cyrkonu z ligandem fosfanylofosfidowym. W formie krystalicznej wyizolowano kompleks o wzorze $[\text{Me}^{\text{NacNacZr}}(\text{Cl}_2)\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}i\text{Pr}_2\}]$, natomiast powstanie kompleksu $[\text{Me}^{\text{NacNacZr}}(\text{Cl}_2)\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}t\text{Bu}_2\}]$ potwierdzono za pomocą spektroskopii NMR. Po dodaniu drugiego ekwiwalentu soli litowej do roztworu kompleksu w DME oraz odpowiedniego do kompleksowania atomu litu, eteru koronowego wyizolowano w postaci krystalicznej kompleks o wzorze $[\text{Me}^{\text{NacNacZr}}\text{Cl}_2\{\eta^2\text{-P-P}t\text{Bu}_2\}]$. Wykorzystując spektroskopię NMR zidentyfikowano kompleks o wzorze $[\text{Me}^{\text{NacNacZr}}\text{Cl}_2\{\eta^2\text{-P-P}i\text{Pr}_2\}]$ oraz produkty przejściowe.

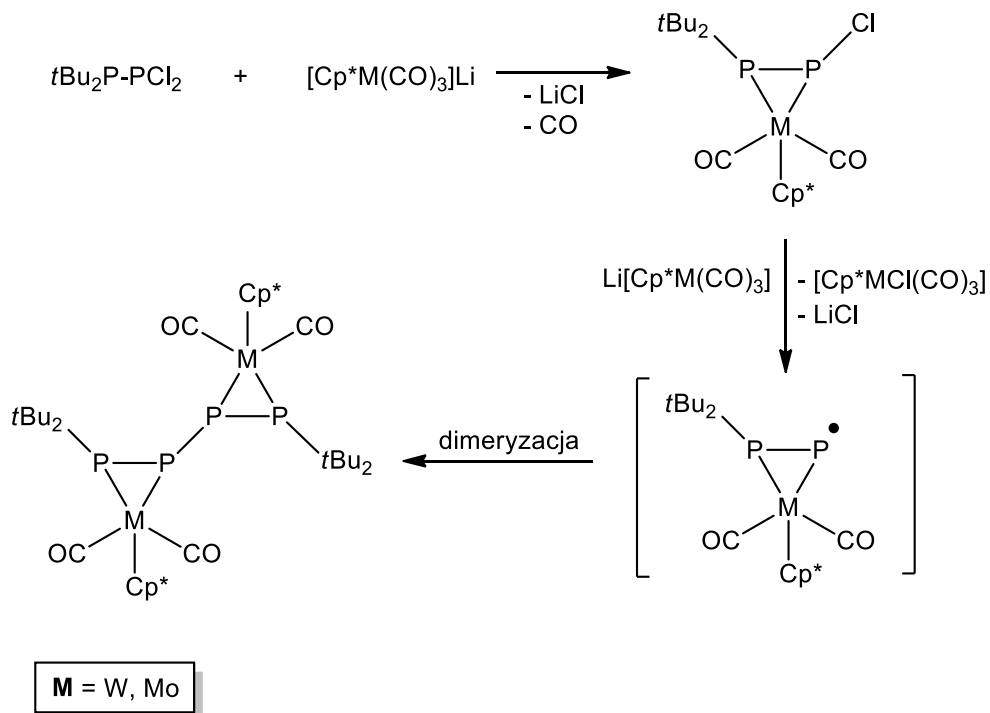


Schemat 26. Schemat otrzymywania kompleksów fosfanylofosfinidenowych na przykładzie kompleksów cyrkonu.

Stosując niepolarny rozpuszczalnik w reakcjach z solami litowymi difosfanów wyizolowano kompleksy z ligandem fosfanylofosfidowym zawierające takie metale jak: tytan⁷⁷⁻⁷⁹, hafn^{85,86}, cyrkon^{84,86,87}, wolfram⁷⁵, molibden⁷² oraz żelazo⁷⁶.

Podsumowując, można stwierdzić, że podobnie jak kompleksy fosfinidenowe, kompleksy fosfanylofosfinidenowe mogą być klasyfikowane, jako nukleofilowe kompleksy Schrocka i elektrofilowe kompleksy Fishera. Generalnie, obserwując wyniki otrzymane dla kompleksów fosfanylofosfinidenowych w reakcjach z solami litowymi difosfanów lub w reakcjach fosfa-Wittiga stwierdza się, że nie uzyskano monomerycznych kompleksów elektrofilowych. Reakcje, w których wszystkie centra metaliczne zawierają elektronoakceptorowe podstawniki karbonylkowe (CO) prowadzą do kompleksów dwucentrowych, gdzie funkcja fosfinidenowa jest osłaniana przez drugie centrum metaliczne, bądź do dimerów. Przykładem są reakcje kompleksów karbonylków molibdenu i kobaltu, o których wspomniano powyżej. Podobnie nie powiodły się próby uzyskania monomerycznych kompleksów fosfanylofosfinidenowych w niedawno zaprezentowanej reakcji odwróconej metatezy, w której również wykorzystano silne elektronakceptorowe podstawniki w wyjściowym kompleksie. W syntezie zastosowano kompleks karbonylkowy o wzorze $[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{M}]\text{Li}$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$, $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), który w reakcji z 1,1-dichloro-2,2-difosfiną ($t\text{Bu}_2\text{P}-\text{PCl}_2$) zapoczątkował utworzeniem dimerycznego kompleksu $[\text{Cp}^*(\text{OC})_3\text{M}\{\eta^2-$

$t\text{Bu}_2\text{P-P}\}_2$. Kompleks fosfanylofosfinidenowy dimeryzuje na sposób rodnikowy, dając w efekcie pojedyncze wiązanie P-P (Schemat 27)⁸⁸.



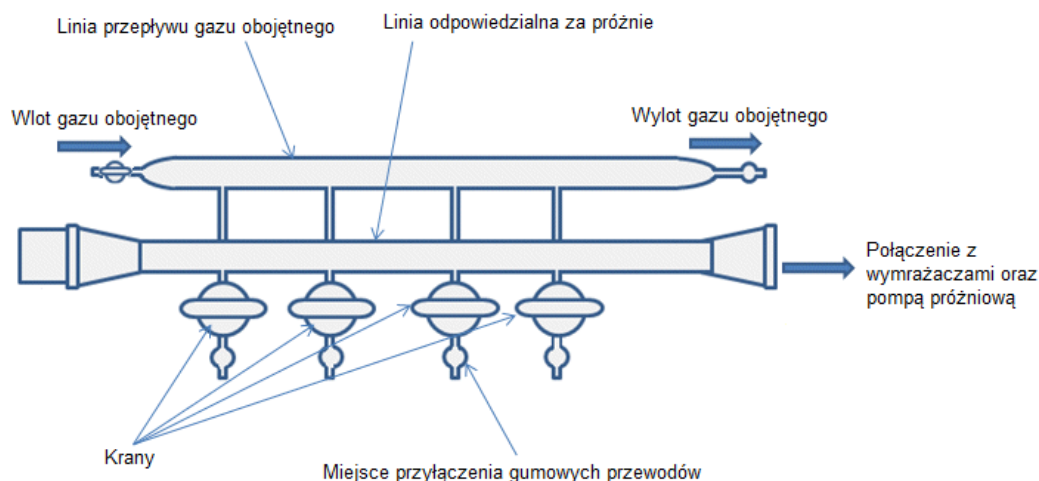
Schemat 27. Reakcja odwróconej metatezy.

W przypadku kompleksów typu Schrocka otrzymuje się trwale, monomeryczne kompleksy z ligandem fosfanylofosfinidenowym. W reakcjach tych tworzy się wiązanie z centrum metalicznym, w którym wiązanie P-P może wiązać się zarówno terminalnie, jaki i bocznie.

4. Część doświadczalna

4.1. Technika pracy

Wszystkie prowadzone syntezy oraz otrzymane substraty i produkty końcowe są wrażliwe na utlenianie i hydrolizę. Ze względu na dużą wrażliwość na działanie tlenu i wilgoci wszystkie prace oraz syntezy zostały wykonane na linii próżniowej z wykorzystaniem aparatury Schlenka. Linia próżniowa jest układem składającym się z dwóch podjednostek. Jednej większej, która połączona jest z pompą próżniową oraz jednej mniejszej połączonej ze źródłem gazu obojętnego (argon). Pomiędzy liniami, a pompą znajduje się układ wymrażaczy, których zadaniem jest kondensacja par rozpuszczalników oraz zanieczyszczeń. Całą aparaturę, która zawiera odpowiednie króćce, łączy się z linią próżniową za pomocą gumowych przewodów. Niezbędne w zachowaniu właściwej szczelności połączeń szlifowych jest stosowanie odpowiednich smarów do wysokich próżni (Rys. 9).



Rys. 9. Schemat linii próżniowo-argonowej⁸⁹.

Ważnym elementem w wykonywanych syntezach jest odpowiednie przygotowanie rozpuszczalników. Zastosowane rozpuszczalniki były oczyszczone i całkowicie bezwodne. THF, DME, Et₂O, pentan, eter naftowy i toluen osuszono poprzez ogrzewanie z kawałkami sodu i z beznofenonem, do momentu powstania

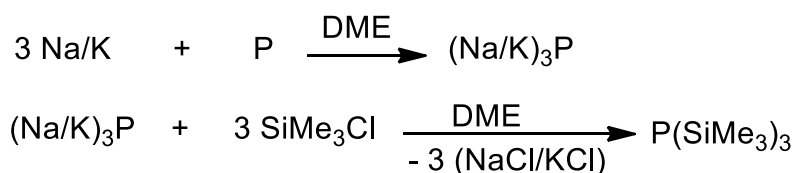
ketylubenzofenonu, a następnie destylowano. Ponadto THF i DME wstępnie oczyszczono z KOH. DCM osuszono za pomocą P₂O₅, a następnie destylowano.

Związki otrzymane w postaci monokryształów, analizowane były przy użyciu dyfraktometru firmy STOE (IPDS 2T) wyposażonego w płytę obrazującą i promieniowanie MoK α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) oraz CuK α ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$). Wszystkie widma (¹H, ³¹P, ³¹P{¹H}, ¹³C) zostały wykonane na spektrometrze Bruker Avance III HD 400 MHz z sondą BBFO ³¹P-¹⁵N oraz sondą trójkanałową TXI ¹H/¹³C/³¹P (wzorec zewnętrzny TMS dla ¹H, ¹³C oraz 85% H₃PO₄ dla ³¹P) w Katedrze Chemii Nieorganicznej Politechniki Gdańskiej. N(SiMe₃)₂Li, *t*BuOLi, i chlorofosfany: Ph₂PCl, Cy₂PCl, (Me)*t*BuPCl, (Et₂N)₂PCl zostały zakupione komercyjnie. Ph₂PH oraz *t*Bu₂NH zostały również zakupione komercyjnie i poddane litowaniu przy użyciu *n*BuLi.

4.2. Synteza substratów

Wszystkie substraty wyjściowe przygotowano według przepisów znajdujących się w literaturze. W pracy dodatkowo zamieszczono spostrzeżenia zaobserwowane podczas wykonywanych syntez.

4.2.1. Synteza P(SiMe₃)₃⁹⁰



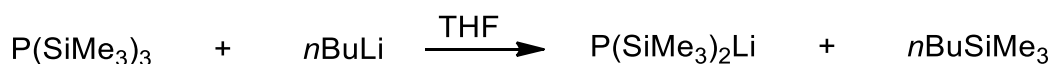
Kawałki Na (42,50 g; 0,50 mol) umieszczono w kolbie o pojemności 1 L i dodano kawałki K (52,50 g; 0,75 mol). Następnie kolbę ogrzano do momentu stopienia obu metali. Po przestudzeniu płynny stop przefiltrowano w celu oddzielenia od powstałych tlenków Na₂O₂ i K₂O₂. Do przesączu dodano około 500-600 ml DME, a całość ogrzewano przez 3,5 h. W tym czasie nastąpiła zmiana barwy z granatowej na zieloną, a następnie na żółtą, jednak po wystudzeniu mieszanina była ponownie granatowa. Następnie do mieszaniny dodano czerwony fosfor (32,00 g; 1,00 mol) i ogrzewano przez 24 h. Do ostudzonej mieszaniny wkroplono roztwór SiMe₃Cl (416 ml; 3,28 mol) w 400 ml DME. Na początku wkroplono niewielką ilość, około 50-80 ml, z zachowaniem dużej ostrożności, gdyż reakcja jest silnie

egzotermiczna. Po ogrzaniu się całej mieszaniny, przyspieszono wkraplanie (całość trwała około 2 h). W trakcie wkrapiania wytrąciła się duża ilość osadu NaCl i KCl. Po wkropleniu całego roztworu mieszaninę ogrzewano przez 4-5 h. W kolejnym etapie wystudzoną mieszaninę przesączono, a pozostały osad poddano procesowi kondensacji. Otrzymany przesącz przedestylowano w celu usunięcia resztek rozpuszczalnika. Następnie związek poddano destylacji frakcyjnej i gotowy produkt odbierano w temperaturze 80-89°C, pod obniżonym ciśnieniem (12 mmHg). Uzyskano 102,00 g (40,80%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 0,30 (s, SiMe_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ -251 (s, $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$) ppm.

4.2.2. Synteza $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{Li}\cdot n\text{THF}$ ⁹¹

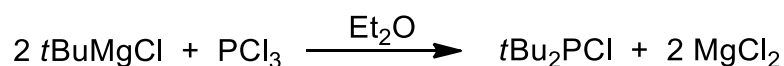


W kolbie o pojemności 1 L, zaopatrzonej we wkrapacz umieszczono $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ (65,00 g; 0,26 mol) i dodano około 300 ml THF. Następnie roztwór umieszczono w łaźni lodowej o temperaturze 0°C i utrzymując tę temperaturę wkroplono $n\text{BuLi}$ (119,34 ml; 0,30 mol; 2,5 M). Cały proces trwał około 30-40 min. Po tym czasie roztwór wyciągnięto z łaźni i mieszano przez 24 h w temperaturze otoczenia. W kolejnym etapie rozpuszczalnik odparowano do sucha, pod obniżonym ciśnieniem. Do suchej pozostałości dodano około 300 ml eteru naftowego, a następnie do powstałej zawiesiny dodawano około 40 ml THF, do momentu powstania klarownego roztworu. Całość umieszczono w -30°C w celu krystalizacji produktu. Po kilku dniach usunięto ług pokryształacyjny, a otrzymane jasnożółte kryształy wysuszono pod próżnią. Zawartość THF wyznaczono na podstawie widma $^1\text{H-NMR}$. Końcowa masa produktu $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{Li}\cdot 1,7 \text{ THF}$ wynosiła 72,05 g (90,42%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 3,43 (m, OCH_2CH_2), 1,2 (m, OCH_2CH_2), 0,55 (s, SiMe_3 , $J_{\text{PH}} = 3,60 \text{ Hz}$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ -297,50 (s, $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{Li}$) ppm.

4.2.3. Synteza $t\text{Bu}_2\text{PCl}$ ⁹²



W kolbie o pojemności 1 L umieszczono wiórki magnezowe (24,31 g; 1,00 mol) i kryształki jodu, po czym całość lekko ogrzano w celu uwolnienia par jodu. Następnie do przestudzonej kolby dodano 150 ml Et_2O i rozpoczęto wkraplanie roztworu $t\text{BuCl}$ (92,57 g; 110,20 ml; 1,00 mol) w 100 ml Et_2O . Po zakończonym wkraplaniu całość ogrzewano jeszcze przez 1,5-2 h. Po tym czasie mieszaninę przefiltrowano, a w świeżej kolbie przygotowano roztwór PCl_3 (137,33 g; 87,47 ml; 1,00 mol) w 150 ml Et_2O . Kolbę z PCl_3 umieszczono w łaźni o temperaturze -50°C i rozpoczęto wkraplanie roztworu $t\text{BuMgCl}$. Po wkropleniu całości, pozostawiono mieszaninę do osiągnięcia temperatury otoczenia. Następnie mieszaninę ogrzewano przez 2 h, a po tym czasie odparowano Et_2O . Pozostały osad zadano eterem naftowym, w celu wytrącenia MgCl_2 . Otrzymaną zawiesinę przesączono, a z roztworu odparowano rozpuszczalnik. Resztę związku poddano destylacji frakcyjnej, a właściwą frakcję zbierano pod ciśnieniem 13 mmHg i w temperaturze $70-72^\circ\text{C}$. Masa produktu, w postaci bezbarwnej cieczy wynosiła 72,50 g (40,13%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 1,31 (d, CMe_3 , $J_{\text{PH}} = 12,50$ Hz) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ 144,5 (s, $t\text{Bu}_2\text{PCl}$) ppm.

4.2.4. Synteza $t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)_2$ ⁹³



W kolbie umieszczono $t\text{Bu}_2\text{PCl}$ (17,00 ml; 0,089 mol) i dodano 150 ml THF. Przygotowany roztwór umieszczono w łaźni chłodzącej i całość schłodzono do 0°C , po czym wkroplono roztwór $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{Li}\cdot 1,7\text{THF}$ (28,00 g; 0,091 mola) w 150 ml THF. Po zakończeniu wkraplania całość mieszano przez około 16 h w temperaturze otoczenia. Następnie usunięto rozpuszczalnik, a do suchej pozostałości dodano około 100 ml eteru naftowego. Otrzymaną zawiesinę przefiltrowano w celu oddzielenia LiCl i ponownie do sucha odparowano rozpuszczalnik. Pozostałość rozdzielono za pomocą destylacji frakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem równym 10^{-2} mmHg i w temperaturze $82-84^\circ\text{C}$. Ostatecznie masa produktu wynosiła 13,61 g (41,45%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 1,29 (d, CMe_3 , $J_{\text{PH}} = 11,70$ Hz), 0,38 (s, SiMe_3 , $J_{\text{PH}} = 3,50$ Hz) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ 45,05 (d, $\text{P-P}t\text{Bu}_2$, $J_{\text{PP}} = 399,00$ Hz), -200,10 (d, $\text{P-P}t\text{Bu}_2$, $J_{\text{PP}} = 399,00\text{Hz}$) ppm.

4.2.5. Synteza $t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}\cdot n\text{THF}$ ⁹³

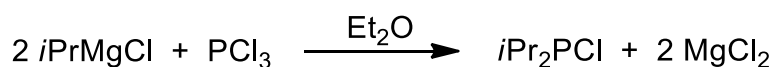


Kolbę o pojemności 250 ml, w której znajdował się roztwór $t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)_2$ (13,61 g; 0,053 mol) w 100 ml THF, umieszczono w łaźni chłodzącej o temperaturze 0°C . Następnie do schłodzonego roztworu, wkroplono $n\text{BuLi}$ (22,00 ml; 0,055 mol; 2,5 M). Cały proces trwał około 15 min, po czym roztwór wyciągnięto z łaźni i całość mieszano przez 16 h w temperaturze otoczenia. Po upływie tego czasu usunięto rozpuszczalnik, a suchą pozostałość zadano 60 ml eteru naftowego. Następnie do powstałej zawiesiny dodano około 8-10 ml THF. Otrzymany klarowny roztwór umieszczono w -30°C . Masa otrzymanej soli $t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}\cdot 2,80\text{THF}$ w postaci jasnożółtych kryształów wynosiła 14,64 g (61,34%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 3,60 (m, OCH_2CH_2) 1,42 (d, CMe_3 , $J_{\text{PH}} = 10,3$ Hz), 1,29 (m, OCH_2CH_2) 0,50 (s, SiMe_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ 49,50 (d, $\text{P-P}t\text{Bu}_2$, $J_{\text{PP}} = 243,40$ Hz), -246,20 (d, $\text{P-P}t\text{Bu}_2$, $J_{\text{PP}} = 243,40$ Hz) ppm.

4.2.6. Synteza $i\text{Pr}_2\text{PCI}$ ⁹⁴



Wiórki Mg (12,16 g; 0,50 mola) oraz kryształki jodu umieszczono w dwuszyjnej kolbie o pojemności 500 ml. Kolbę ogrzewano do momentu pojawienia się par jodu, po czym do przestudzonej kolby dodano 150 ml Et_2O a następnie przez około 1,5 h wkraplano roztwór $i\text{PrCl}$ (35,34 g; 0,45 mol; 41,14 ml, w około 200 ml Et_2O). Po zakończeniu wkraplania mieszaninę ogrzewano jeszcze przez 2 h, a po ostudzeniu całość przefiltrowano. Następnie w 1 L kolbie trójszyjnej umieszczono PCl_3 (34,33 g; 0,25 mol; 21,86 ml) oraz 200 ml Et_2O . Kolbę przeniesiono do łaźni o temperaturze -50°C i rozpoczęto wkraplanie roztworu chlorku

izopropylomagnezowego. Po około 2 h zakończono wkraplanie i pozostawiono mieszaninę do osiągnięcia temperatury otoczenia, a następnie całość ogrzewano przez 2 h. Po tym czasie z mieszaniny odparowano Et₂O, a osad zadano eterem naftowym. Wytrącony MgCl₂ odfiltrowano, a z roztworu odparowano rozpuszczalnik. Resztę związku poddano destylacji frakcyjnej, a właściwą frakcję zbierano pod ciśnieniem 10 mmHg i w temperaturze 45-48°C. Masa produktu, w postaci bezbarwnej cieczy wynosiła 12,70 g (63,80%).

¹H-NMR (C₆D₆): δ 1,69 (septet, CHMe₂, J_{PH} = 6,80), 0,96 (s, CHMe₂) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ 133,1 (s, *i*Pr₂P(Cl)) ppm.

4.2.7. Synteza *i*Pr₂P-P(SiMe₃)₂⁹⁴



Do *i*Pr₂P(Cl) (11,73 ml; 0,065 mol) dodano 100 ml THF i umieszczono kolbę w 0°C. Następnie wkroplono roztwór P(SiMe₃)₂Li·1,7THF (21,00 g; 0,068 mol) w 100 ml THF. Po dodaniu całej ilości wyciągnięto kolbę z łaźni i kontynuowano mieszanie przez 16 h w temperaturze otoczenia. Po tym czasie odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, a do pozostałego osadu dodano 150 ml eteru naftowego. Mieszaninę przefiltrowano w celu oddzielenia LiCl. Z przesączu ponownie usunięto cały rozpuszczalnik, a pozostałość poddano destylacji frakcyjnej, w której właściwą frakcję zbierano w temperaturze 73-75°C i pod ciśnieniem 10 mmHg. Po destylacji powstało 9,10 g (52,05%).

¹H-NMR (C₆D₆): δ 2,15 (septet, CHMe₂, J_{PH} = 6,75 Hz), 2,05 (septet, CHMe₂, J_{PH} = 6,75 Hz), 1,10 (dd, CHMe₂, J_{PH} = 11,81 Hz i J_{HH} = 6,73 Hz), 0,98 (dd, CHMe₂, J_{PH} = 14,80 Hz i J_{HH} = 7,10 Hz), 0,27 (s, SiMe₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ 10,05 (d, *P-Pi*Pr₂, J_{PP} = 316,03 Hz), -215,00 (d, *P-Pi*Pr₂, J_{PP} = 316,03 Hz) ppm.

4.2.8. Synteza *i*Pr₂P-P(SiMe₃)Li·*n*THF⁹⁵



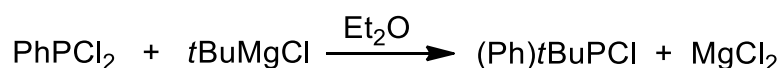
W 250 ml kolbie rozpuszczono *i*Pr₂P-P(SiMe₃)₂ (9,10 g; 0,031 mol) w 100 ml THF. Całość schłodzono do temperatury 0°C i intensywnie mieszając wkraplano *n*BuLi

(14,00 ml; 0,035 mol; 2,5 M). Po dodaniu całości, mieszaninę wyciągnięto z łaźni i kontynuowano mieszanie przez 16 h w temperaturze otoczenia. Następnie do sucha odparowano rozpuszczalnik, a do pozostałego osadu dodano około 40 ml eteru naftowego i ok. 5-10 ml THF. Roztwór umieszczono w -30°C w celu krystalizacji produktu. Finalnie otrzymano 8,51 g produktu w postaci krystalicznej $i\text{P}_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}\cdot 2,85\text{THF}$ (63,33%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 3,71 (m, OCH_2CH_2) 1,95 (septet, CHMe_2 , $J_{\text{PH}} = 6,70$ Hz) 1,85 (septet, CHMe_2 , $J_{\text{PH}} = 6,70$ Hz), 1,38 (m, OCH_2CH_2) 1,25 (d, CHMe_2 , $J_{\text{HH}} = 6,70$ Hz), 1,22 (d, CHMe_2 , $J_{\text{HH}} = 6,70$ Hz), 0,51 (s, SiMe_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ 17,15 (d, $\text{P}-\text{P}i\text{Pr}_2$, $J_{\text{PP}} = 263,15$ Hz), $-257,2$ (d, $\text{P}-\text{P}i\text{Pr}_2$, $J_{\text{PP}} = 263,15$ Hz) ppm.

4.2.9. Synteza $(\text{Ph})t\text{BuPCl}^{96}$



W dwuszyjnej kolbie o pojemności 1 L umieszczono wiórki magnezowe (24,31 g; 1,00 mol) oraz kilka kryształków I_2 . Całość ogrzewano do momentu pojawienia się par jodu. Do przestudzonej kolby dodano 200 ml Et_2O i rozpoczęto wkraplanie roztworu $t\text{BuCl}$ (92,57 g; 77,76 ml; 1,00 mol;) w 300 ml Et_2O . Szybkość wkraplania była dostosowana tak, aby utrzymać mieszaninę w stanie delikatnego wrzenia. Po dodaniu całości $t\text{BuCl}$, mieszaninę reakcyjną dodatkowo ogrzewano przez 2-3 h, w celu całkowitego przereagowania magnezu. Otrzymany roztwór chlorku *tert*-butylomagnezowego przefiltrowano, w celu usunięcia stałych zanieczyszczeń. Następnie PhPCl_2 (128,86 g; 97,70 ml; 0,72 mol;) umieszczono w dwuszyjnej (1 L) kolbie, do której dodano 300 ml Et_2O , po czym roztwór umieszczono w łaźni o temperaturze -50°C . Roztwór chlorku *tert*-butylomagnezowego (84,12 g; 0,72 mol) w 250 ml Et_2O wkroplono do roztworu Ph_2PCl , cały czas utrzymując niską temperaturę. Wkraplanie kontynuowano przez około 2 h, a po upływie tego czasu, mieszaninę wyciągnięto z łaźni i po osiągnięciu temperatury otoczenia ogrzewano przez 1 h. Po tym czasie odkondensowano rozpuszczalnik, a w celu wytrącenia MgCl_2 pozostały osad zadano eterem naftowym. Osad odfiltrowano, a pozostały rozpuszczalnik odparowano. Surowy produkt poddano destylacji frakcyjnej

pod zmniejszonym ciśnieniem (ok. 10 mmHg), a właściwą frakcję odbierano w temperaturze 68-75°C. Finalnie otrzymano 85,47 g (42,60%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 7,31 (m, C_6H_5), 0,91 (d, $J_{\text{PH}} = 13,94$ Hz, $\text{C}(\text{Me})_3$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ 107,6 (s, $(\text{Ph})\text{tBuP}(\text{Cl})$) ppm.

4.2.10. Synteza $(\text{Ph})\text{tBuP-P}(\text{SiMe}_3)_2$ ^{79,97}

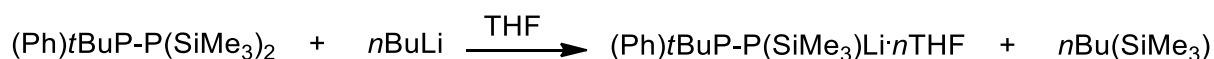


Do roztworu $(\text{Ph})\text{tBuP}(\text{Cl})$ (20,50 ml; 0,109 mol) dodano 200 ml THF i umieszczono całość w łaźni (0°C). Następnie powoli wkroplono roztwór $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{Li}\cdot 1,7\text{THF}$ (33,00 g; 0,109 mol) w 150 ml THF. Po wkropleniu całości wyciągnięto kolbę z łaźni i kontynuowano mieszanie przez 16 h w temperaturze otoczenia. Po tym czasie odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, a do pozostałego osadu dodano 200 ml eteru naftowego. Następnie przefiltrowano mieszaninę w celu oddzielenia wytrąconego LiCl. Z przesączu ponownie usunięto cały rozpuszczalnik, a pozostałość poddano destylacji frakcyjnej, w której właściwą frakcję zbierano w temperaturze 73-75°C i pod ciśnieniem 10^{-3} mmHg. Po destylacji powstało 17,10 g (47,80%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 7,66–6,95 (m, C_6H_5), 1,27 (d, $\text{C}(\text{Me})_3$, $J_{\text{PH}} = 13,20$ Hz), 0,21 (d, SiMe_3 , $J_{\text{PH}} = 4,77$ Hz) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ 1,35 (d, $\text{P-P}(\text{Ph})\text{tBu}$, $J_{\text{PP}} = 260,08$ Hz), -191,81 (d, $\text{P-P}(\text{Ph})\text{tBu}$, $J_{\text{PP}} = 260,08$ Hz) ppm.

4.2.11. Synteza $(\text{Ph})\text{tBuP-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}\cdot n\text{THF}$ ⁷⁹



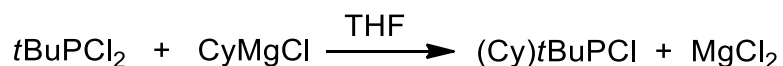
W 250 ml kolbie rozpuszczono $(\text{Ph})\text{tBuP-P}(\text{SiMe}_3)_2$ (17,10 g; 0,045 mol) w 120 ml THF. Całość schłodzono do temperatury 0°C, po czym wkroplono $n\text{BuLi}$ (22,00 ml; 0,055 mol; 2,5 M). Po wkropleniu całości, mieszaninę wyciągnięto z łaźni i kontynuowano mieszanie przez 16 h w temperaturze otoczenia. Następnie odparowano rozpuszczalnik do sucha, a do pozostałego osadu dodano około 50 ml eteru naftowego i ok. 5-10 ml THF. Roztwór umieszczono w -30°C w celu

krystalizacji produktu. Finalnie otrzymano w postaci krystalicznej 18,25 g (Ph)*t*BuP-P(SiMe₃)Li·2,20THF (93,30%).

¹H-NMR (THF d₈): δ 7,66–6,95 (m, Cy), 3,53 (m, OCH₂CH₃), 1,69 (m, OCH₂CH₃), 0,87 (d, C(Me)₃, J_{PH} = 11,13 Hz), 0,21 (d, SiMe₃, J_{PH} = 4,52 Hz) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (THF d₈): δ 16,32 (d, *P*-P(Ph)*t*Bu, J_{PP} = 258,32 Hz), -241,82 (d, *P*-*P*(Ph)*t*Bu, J_{PP} = 258,32 Hz) ppm (Widma 8-10).

4.2.12. Synteza (Cy)*t*BuPCl⁹⁸

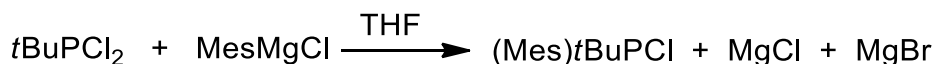


W kolbie o pojemności 500 ml umieszczono *t*BuPCl₂ (8,00 g; 0,044 mol) i dodano 200 ml THF. Do tak przygotowanego roztworu wkroplono roztwór CyMgCl (53 ml; 0,053 mol; 1 M), a następnie kontynuowano mieszanie przez 3 h w temperaturze pokojowej. Po czym odparowano rozpuszczalnik, a pozostały osad zadano 250 ml pentanu i przefiltrowano. Z otrzymanego przesączu ponownie odparowano rozpuszczalnik, otrzymując 6,25 g oleistego produktu (68,92%).

¹H-NMR (C₆D₆): δ 1,64-1,43 (m, Cy), 1,07 (d, J_{PH} = 13,85 Hz, C(Me)₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ 137,5 (s, (Cy)*t*BuPCl) ppm.

4.2.13. Synteza (Mes)*t*BuPCl⁹⁹

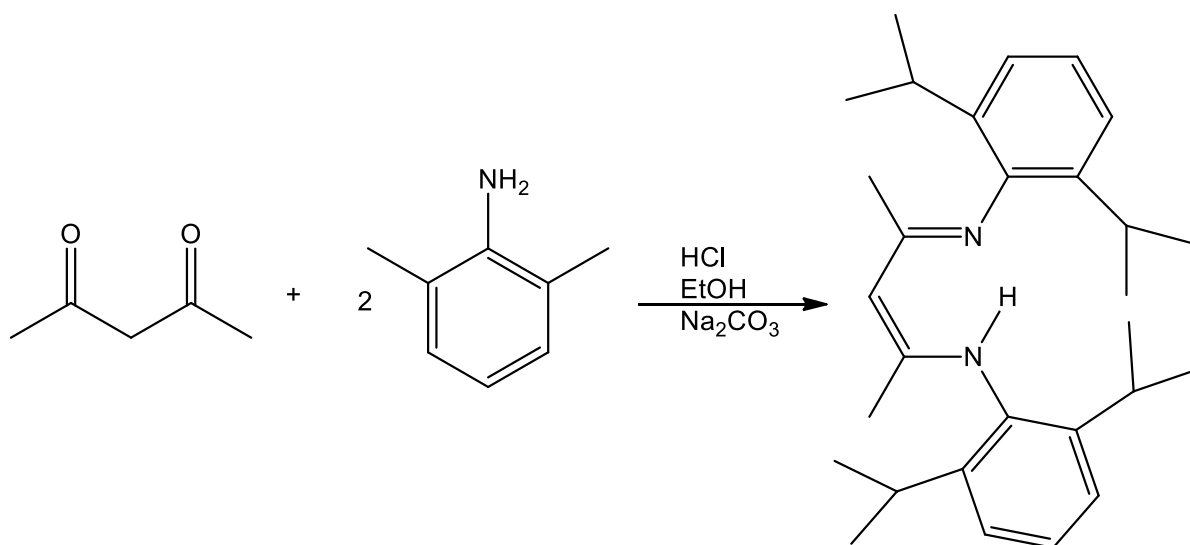


Do roztworu *t*BuPCl₂ (11,90 g; 0,075 mol) w 200 ml THF umieszczonego w kolbie o pojemności 500 ml wkroplono roztwór MesMgBr (75,3 ml, 0,073 mol, 1M). Roztwór mieszano w temperaturze pokojowej jeszcze przez 1 h. Następnie odparowano THF, a jasnożółty osad zadano 300 ml eteru naftowego. Całość przefiltrowano w celu usunięcia chlorku i bromku magnezu. Z przesączu odparowano rozpuszczalnik, a lekko oleistą pozostałość poddano destylacji frakcyjnej pod ciśnieniem 10⁻³ mmHg, w której główną frakcję zbierano w temperaturze 62-65°C. Finalnie otrzymano 8,05 g (44,22%).

¹H-NMR (C₆D₆): δ 6,91-6,60 (m, Ar), 2,05 (s, Ar-Me), 1,88 (s, Ar-Me), 1,10 (d, J_{PH} = 13,75 Hz, C(Me)₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ 112,47 (s, (Mes)*t*BuPCl) ppm.

4.2.14. Synteza liganda ^{Me}NacNach¹⁰⁰

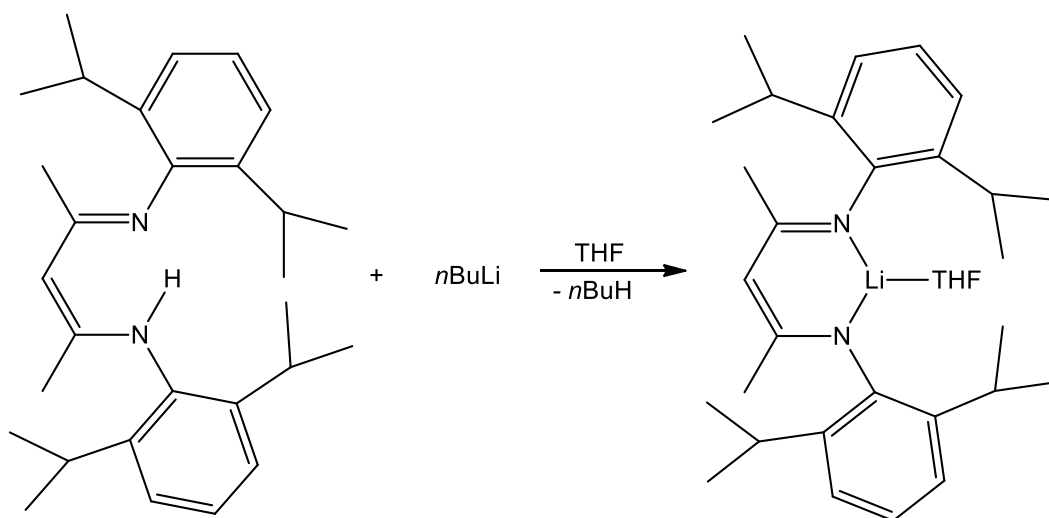


W kolbie o pojemności 1 L, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną sporządzono mieszaninę 2,4-pentadionu (9 ml; 0,088 mol), 2,6-diizopropylaniliny (40 ml; 0,214 mol) w 400 ml etanolu. Następnie do całości wkroplono 10 ml stężonego HCl i całą mieszaninę ogrzewano przez okres 3 dni. Po tym czasie do sucha odparowano rozpuszczalnik, a kremowy osad zadano 600 ml eteru naftowego i ogrzewano przez 1 h, w celu rozpuszczenia zanieczyszczeń. Po przestudzeniu otrzymaną zawiesinę przesączono na lejku Büchnera i przemyto niewielką ilością eteru naftowego. Osad przeniesiono do kolby o pojemności 1 L i zadano 300 ml wodnego roztworu. Na₂CO₃ w celu zobojętnienia mieszaniny. Surowy produkt ekstrahowano 4 porcjami DCM (4 x 100 ml). Oddzieloną warstwę organiczną wysuszono za pomocą MgSO₄. Następnie odsączono środek suszący, a rozpuszczalnik odparowano. Pozostały w kolbie lepki, żółty osad zadano około 100 ml metanolu o temperaturze 0°C. Biały, krystaliczny produkt powstały po dodaniu metanolu odsączono na lejku Büchnera i przemyto 2 porcjami po 30 ml metanolu. Sumarycznie powstało 21,55 g (58,58%).

¹H-NMR (C₆D₆): δ 12,12 (s, NH), 7,12 (m, C₆H₃), 4,84 (s, γ-CH), 3,10 (septet, CHMe₂, J_{HH} = 6,70 Hz), 1,72 (s, Me), 1,22 (d, CHMe₂, J_{HH} = 6,72 Hz), 1,12 (d, CHMe₂, J_{HH} = 6,70 Hz) ppm.

T.T. 140-141°C.

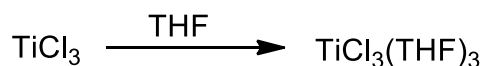
4.2.15. Synteza $^{\text{Me}}\text{NacNacLi}\cdot\text{THF}^{101}$



W 250 ml kolbie umieszczono krystaliczny osad $^{\text{Me}}\text{NacNacH}$ (10,00 g; 0,024 mol) i rozpuszczono w 70 ml THF. Następnie kolbę umieszczono w łaźni o temperaturze -30°C i powoli wkroplono $n\text{BuLi}$ (12,46 ml; 0,031 mol, 2,5 M). Bezpośrednio po wkropleniu $n\text{BuLi}$ zaobserwowano zmianę barwy na żółtą. Po doprowadzeniu kolby do temperatury otoczenia, całość mieszano jeszcze przez 16 h. Po tym czasie, rozpuszczalnik odparowano do sucha, a osad zadano około 8-10 ml świeżego THF i delikatnie ogrzewano do momentu powstania klarownego roztworu. Mieszaninę umieszczono w -30°C , w celu krystalizacji. Powstały produkt wyizolowano przez dekantację, a pozostałe pary rozpuszczalnika usunięto pod obniżonym ciśnieniem. Uzyskano 9,20 g produktu (77,22%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 7,2–7,1 (m, Ar-H), 5,01 (s, $\gamma\text{-CH}$), 3,42 (septet, CHMe_2 , $J_{\text{PH}} = 6,80$ Hz), 2,70 (m, OCH_2CH_2), 1,91 (s, Me), 1,27 (d, CHMe_2 , $J = 6,80$ Hz), 1,20 (d, CHMe_2 , $J_{\text{PH}} = 6,80$ Hz), 0,87 (m, OCH_2CH_2) ppm.

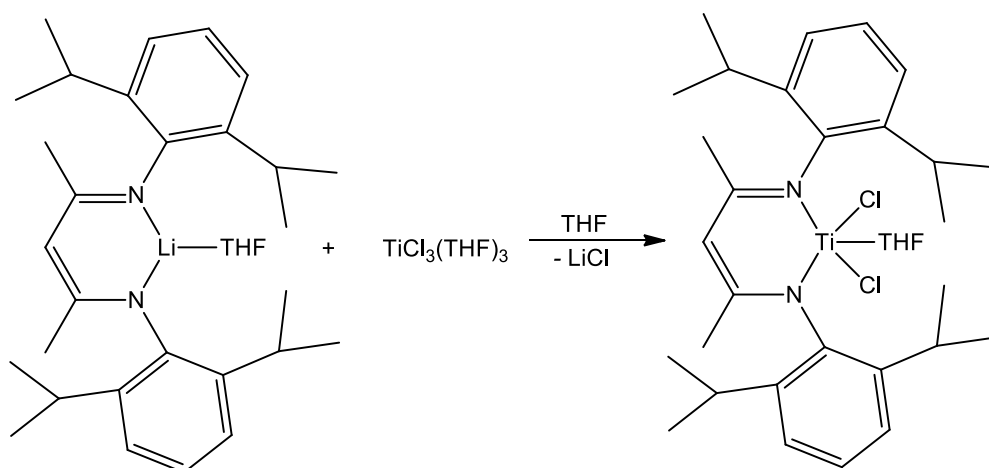
4.2.16. Synteza $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3^{102}$



Do kolby o pojemności 250 ml przeniesiono TiCl_3 (15,00 g; 0,097 mol) i w temperaturze 0°C , dodano 200 ml świeżo przedestylowanego THF. Powstałą zawiesinę o fioletowej barwie, ogrzewano przez około 6 h pod chłodnicą zwrotną. Po przestudzeniu na dnie kolby uzyskano, jasnoniebieskie kryształy. Rozpuszczalnik

zdekantowano, a kryształy wysuszono pod obniżonym ciśnieniem. Masa otrzymanego produktu wynosiła 28,65g (79,77%).

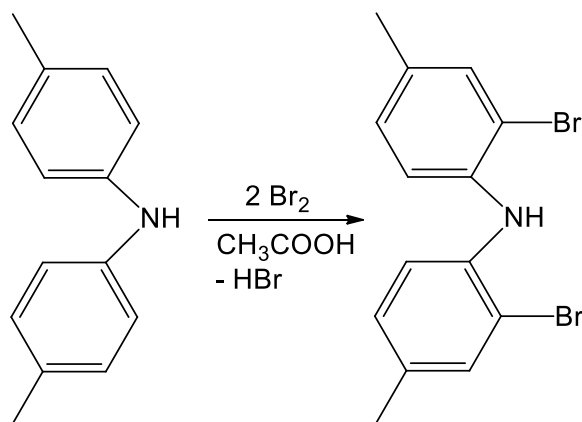
4.2.17. Synteza $^{\text{Me}}\text{NacNacTiCl}_2 \cdot \text{THF}^{103}$



Syntezę rozpoczęto od przygotowania zawiesiny $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (7,15 g; 0,019 mol) w około 100 ml THF. Następnie do przygotowanej mieszaniny, umieszczonej w łaźni o temperaturze -35°C wkroplono roztwór $^{\text{Me}}\text{NacNacLi} \cdot \text{THF}$ (9,60 g; 0,019 mol) w 60 ml THF. Mieszanina początkowo przyjęła czerwono-zielone zabarwienie. Całość ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 12 h. W tym czasie barwa mieszaniny przeszła w zieloną. Przystudzony roztwór odparowano do sucha, a ciemnozielony osad zadano około 80 ml toluenu. Otrzymaną mieszaninę przesączono w celu usunięcia LiCl, a pozostały na spieku osad przemyto 3 porcjami po 10 ml toluenu. Przesącz zatężono do około 10 ml objętości i umieszczono w -30°C . Gotowy produkt wyizolowano przez dekantację, przemyto dwiema porcjami pentanu (5 ml) i wysuszono pod próżnią. Otrzymano 6,95 g produktu w postaci zielonych kryształów (60,11%).

4.2.18. Synteza liganda PNPH

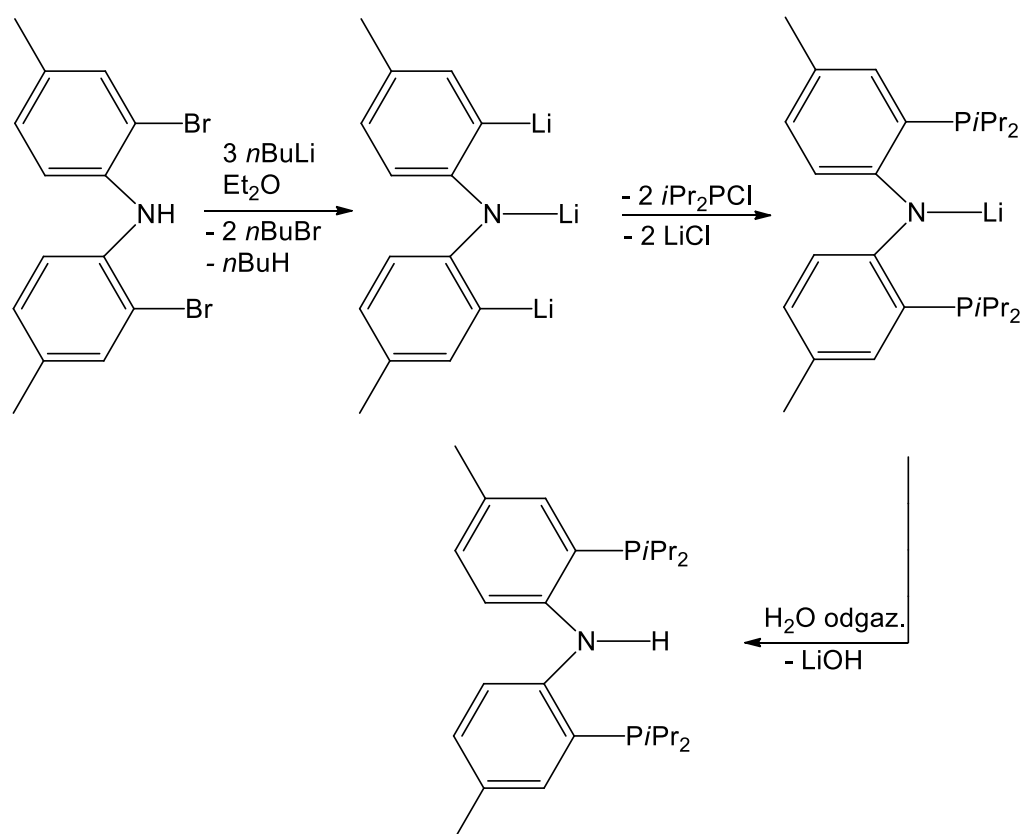
Synteza N,N-bis(2-bromo-4-metylofenylo)aminy¹⁰⁴



W kolbie zaopatrzonej we wkraplacz, przygotowano roztwór bis(4-metylofenylo)aminy (25,00 g; 0,127 mol) w 250 ml lodowego kwasu octowego. Następnie kolbę umieszczono w łaźni lodowej i wkroplono brom (40 g; 12,82 ml; 0,25 mol) przez okres około 15 min. Następnie kolbę z ciemnopomarańczowym roztworem wyciągnięto z łaźni (-35°C) i przez 1 h mieszano w temperaturze otoczenia. Po upływie tego czasu roztwór zhydrolizowano za pomocą 500 ml wodnego, nasyconego roztworu wodorosiarczyny sodu. Powstały klarowny roztwór ponownie umieszczono w łaźni, do momentu wytrącenia osadu, po czym przesączono na lejku Büchnera. Surowy produkt dwukrotnie rekrystalizowano z etanolu. Masa otrzymanego związku wynosiła 28,50 g (63,20%).

¹H-NMR (C₆D₆): δ 7,38 (s, Ar-H), 7,09 (d, Ar-H, J_{HH} = 6,20 Hz), 6,98 (d, Ar-H, J_{HH} = 8,11 Hz), 6,16 (s, NH), 2,26 (s, Me) ppm.

Synteza *N,N*-bis[2-(diizopropylfosfino)-4-metylofenylo]laminy¹⁰⁵

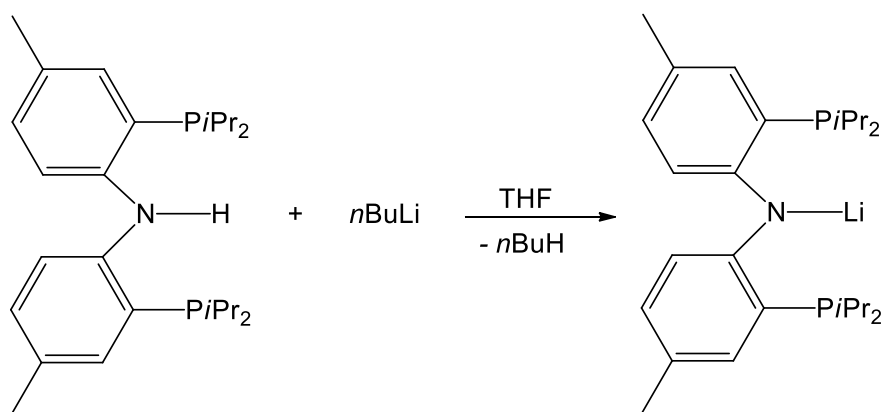


Do roztworu *N,N*-bis(2-bromo-4-metylofenylo)aminy (28,5 g; 0,080 mol) w 750 ml Et₂O, umieszczonego w łaźni chłodzącej o temperaturze -35°C, wkroplono *n*BuLi (106,00 ml; 0,26 mol; 2,5M). Wkraplanie przeprowadzono przez około 1 h. Następnie mieszaninę wyciągnięto z łaźni chłodzącej i mieszano przez 3 h w temperaturze otoczenia. Po tym czasie kolbę z roztworem schłodzono do temperatury -35°C i wkroplono *i*Pr₂PCl (24,42 g; 25,45 ml; 0,160 mol). Roztwór mieszano przez 24 h w temperaturze otoczenia. Po upływie tego czasu rozpuszczalnik odparowano do sucha, a pozostały osad zadano 380 ml toluenu. Dodatkowo do otrzymanego roztworu dodano 4,25 ml odgazowanej wody i całość mieszano przez 30 min, a wytrącony w tym czasie osad odfiltrowano. Z otrzymanego przesącza, do sucha odparowano rozpuszczalnik, a powstały ciemnopomarańczowy osad przemyto dwiema porcjami eteru naftowego i ponownie przesączono. Pozostały osad wysuszono pod próżnią. Masa otrzymanego białego proszku wynosiła 14,15 g (41,13%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 8,28 (t, *NH*, $J_{\text{HH}} = 8,10$ Hz), 7,38 (d, *Ar-H*, $J_{\text{HH}} = 6,00$ Hz), 7,19 (s, *Ar-H*), 6,91 (d, *Ar-H*, $J_{\text{HH}} = 8,10$ Hz), 2,18 (s, *Me*), 2,01 (m, *CHMe*₂), 1,12 (dd, *CHMe*₂, $J_{\text{PH}} = 15,05$ Hz i $J_{\text{HH}} = 7,00$ Hz), 0,97 (dd, *CHMe*₂, $J_{\text{PH}} = 7,20$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ -12,9 (s, *tPr*₂*P*) ppm.

4.2.19. Synteza liganda PNPLi¹⁰⁶

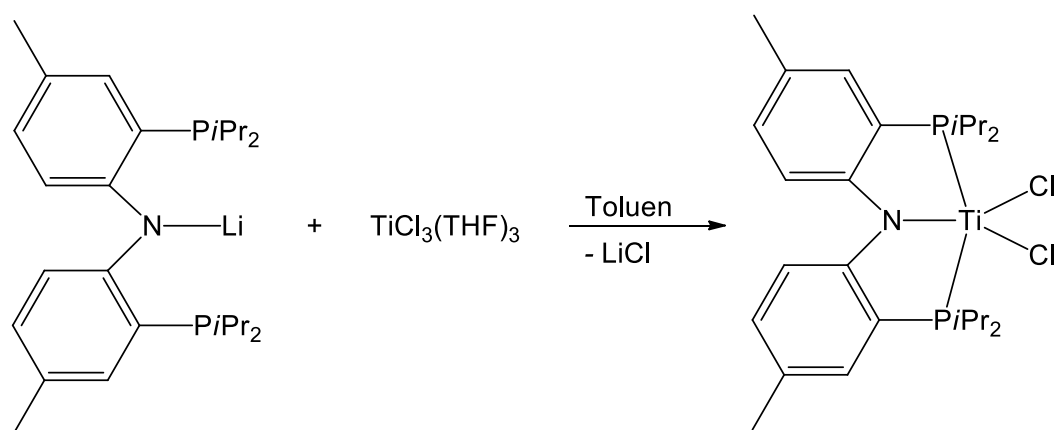


W kolbie 250 ml rozpuszczono PNPH (7,62 g; 0,018 mol) w 80 ml THF, po czym umieszczono ją w łaźni chłodzącej o temperaturze -35°C . Do roztworu wkroplono *n*BuLi (10,80 ml; 0,027 mol, 2,5 M), a następnie kontynuowano mieszanie przez 2 h w temperaturze otoczenia. W tym czasie mieszanina przyjęła czerwono-pomarańczowe zabarwienie. Rozpuszczalnik, w którym przeprowadzono reakcję odparowano do sucha, a pozostały pomarańczowy osad zadano 50 ml eteru naftowego. Kolbę z roztworem umieszczono w -30°C . Po 3 h finalny związek wyizolowano przez dekantację i wysuszono pod obniżonym ciśnieniem. Produktem końcowym był jasnożółty proszek o masie 6,85 g (87,30%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 7,45 (s, *Ar-H*), 6,99 (s, *Ar-H*), 6,94 (d, *Ar-H*, $J_{\text{HH}} = 8,10$ Hz), 2,26 (s, *Me*), 1,93 (m, *CHMe*₂), 1,06 (dd, *CHMe*₂, $J_{\text{PH}} = 14,00$ i $J_{\text{HH}} = 7,05$ Hz), 0,94 (dd, *CHMe*₂, $J_{\text{PH}} = 6,70$) ppm.

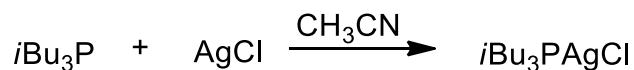
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ -4,1 (s, *tPr*₂*P*) ppm.

4.2.20. Synteza liganda (PNP)TiCl₂²⁸



W kolbie o pojemności 250 ml umieszczono PNPLi (4,00 g; 0,092 mol) i rozpuszczono w około 150 ml toluenu. W drugiej kolbie o pojemności 1 L umieszczono TiCl₃(THF)₃ (3,40 g; 0,092 mmol) i zadano około 400 ml toluenu. Zawiesinę TiCl₃(THF)₃ umieszczono w łaźni o temperaturze -35°C i przeniesiono do niej roztwór PNPLi. Bezpośrednio po zmieszaniu obu substratów, mieszanina zmieniła barwę na czerwoną. Całość mieszano przez około 2 h w temperaturze otoczenia, po czym do sucha odparowano rozpuszczalnik. Następnie osad ekstrahowano gorącym toluenem, a otrzymany roztwór umieszczono w +4°C. Powstały związek wyodrębniono przez dekantację i wysuszono pod próżnią. Gotowy produkt wyizolowano w postaci czerwono-brązowego proszku o masie 2,25 g (44,81%). Część proszku poddano rekrytalizacji, w wyniku czego otrzymano czerwone kryształy w postaci cienkich płytek. Kryształy poddano badaniu XRD, które potwierdziło otrzymanie związku o wzorze (PNP)TiCl₂.

4.2.21. Synteza [iBu₃PAgCl]₄¹⁰⁷



W kolbie o pojemności 250 ml umieszczono AgCl (1,00 g; 7,00 mmol) i dodano 70 ml acetonitrylu. Do powstałej zawiesiny wkroplono iBu₃P (1,75 ml; 7,00 mmol) i całość mieszano 24 h w temperaturze otoczenia. Po tym czasie mieszaninę przefiltrowano, a przesącz umieszczono w -30°C. Po 24 h wyizolowano gotowy produkt w postaci bezbarwnych kryształów o masie 1,87 g (77,47%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 2,02 (m, CHMe_2), 1,30 (dd, CH_2 , $J_{\text{PH}} = 9,70$ i $J_{\text{HH}} = 9,50$ Hz), 1,08 (d, CHMe_2 , $J_{\text{HH}} = 8,45$ Hz) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ -16,1 (dd, $J_{\text{P-Ag}} = 592,25$ i $J_{\text{PAg}} = 683,30$ Hz).

4.3. Synteza kompleksów tytanu

4.3.1. Synteza kompleksów z ligandem fosfanylofosfidowym.

a) Z ligandem β -diketiminowym

4.3.1.1. Reakcja $^{\text{Me}}\text{NacNacTiCl}_2\cdot\text{THF}$ z $t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}\cdot 2,80\text{THF}$ w toluenie (1:1)⁷⁷

$^{\text{Me}}\text{NacNacTiCl}_2\cdot\text{THF}$ (3,22 g; 5,44 mmol) zadano 20 ml toluenu i umieszczono w łaźni o temperaturze -30°C . Następnie wkroplono roztwór $t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}\cdot 2,80\text{THF}$ (2,49 g; 5,44 mmol) w 10 ml toluenu. Po wyciągnięciu z łaźni kontynuowano mieszanie przez 1 h. Po upływie tego czasu odparowano do sucha rozpuszczalnik, a ciemnozielony osad zadano 50 ml pentanu. Roztwór przefiltrowano w celu usunięcia wytrąconego LiCl , a otrzymany klarowny przesącz zatężono do 1/3 objętości i umieszczono w $+4^\circ\text{C}$. Po 24 h wyizolowano zielone kryształy, które scharakteryzowano przy pomocy rentgenowskiej analizy strukturalnej jako $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}t\text{Bu}_2\}]$ (**1A**). Wydajność reakcji 2,18 g (53,50%). Analiza elementarna: $\text{C}_{56}\text{H}_{103}\text{TiN}_2\text{P}_2\text{O}_4\text{SiLi}$: C, 66,38; H, 10,25; N, 2,76%. Pomiar: C, 64,39; H, 9,49; N, 2,64%.

4.3.1.2. Reakcja $^{\text{Me}}\text{NacNacTiCl}_2\cdot\text{THF}$ z $i\text{Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}\cdot 2,85\text{THF}$ w toluenie (1:1)⁷⁷

$^{\text{Me}}\text{NacNacTiCl}_2\cdot\text{THF}$ (2,15 g; 3,47 mmol) rozpuszczono w 15 ml toluenu i umieszczono w łaźni o temperaturze -30°C . Do tak przygotowanego roztworu wkroplono $i\text{Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}\cdot 2,85\text{THF}$ (1,71 g; 4,11 mmol) w 10 ml toluenu. Mieszaninę wyciągnięto z łaźni i kontynuowano mieszanie przez 1 h. Następnie odparowano do sucha toluen, a ciemnozielony osad zadano 40 ml pentanu. Roztwór przefiltrowano w celu usunięcia powstałego LiCl , a otrzymany klarowny przesącz zatężono do 10 ml objętości i umieszczono w $+4^\circ\text{C}$. Po 24 h wyizolowano zielone kryształy, które scharakteryzowano za pomocą XRD jako $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}i\text{Pr}_2\}]$ (**1B**). Wydajność reakcji 1,30 g (51,93%). Analiza elementarna: $\text{C}_{37}\text{H}_{59}\text{ClN}_2\text{P}_2\text{Ti}$: C, 65,63; H, 8,78; N, 4,14%. Pomiar: C, 65,54; H, 8,88; N, 3,95%.

4.3.1.3. Reakcja $^{\text{Me}}\text{NacNacTiCl}_2 \cdot \text{THF}$ z $(\text{Ph})\text{tBuP-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 2,20\text{THF}$ w toluenie (1:1)⁷⁹

$^{\text{Me}}\text{NacNacTiCl}_2 \cdot \text{THF}$ (2,50 g; 4,11 mmol) zadano 15 ml toluenu i umieszczono w łaźni o temperaturze -30°C . Następnie wkroplono roztwór $(\text{Ph})\text{tBuP-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 2,20\text{THF}$ (1,79 g; 4,11 mmol) w 10 ml toluenu. Mieszaninę wyciągnięto z łaźni i kontynuowano mieszanie przez 1 h. Po upływie tego czasu odparowano do sucha toluen, a ciemnozielony osad zadano 40 ml pentanu. Roztwór przefiltrowano w celu usunięcia wytrąconego LiCl, a otrzymany klarowny przesącz zatężono do 10 ml objętości i umieszczono w $+4^\circ\text{C}$. Po 24 h wyizolowano zielone kryształy, które scharakteryzowano jako $[^{\text{Me}}\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{Ph})\text{tBu}\}]$ (**1C**). Wydajność reakcji 1,45 g (46,04%). Analiza elementarna: $\text{C}_{42}\text{H}_{64}\text{ClN}_2\text{P}_2\text{SiTi}$: C, 65,23; H, 8,73; N, 4,58%. Pomiar: C, 64,08; H, 8,22; N, 3,74%.

b) Z ligandem PNP

4.3.1.4. Reakcja $(\text{PNP})\text{TiCl}_2$ z $\text{tBu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 2,80\text{THF}$ w toluenie (1:1)⁷⁸

Do $\text{tBu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 2,80\text{THF}$ (0,167 g; 0,365 mmol) dodano 5 ml toluenu i umieszczono w łaźni o temperaturze -35°C . Tę samą ilość toluenu dodano do $(\text{PNP})\text{TiCl}_2$ (0,200 g; 0,365 mmol), a następnie tak przygotowany roztwór wkroplono do soli litowej difosfanu. Po zmieszaniu obu substratów nastąpiła zmiana barwy z brązowej na czerwoną. Całość mieszano przez 24 h w temperaturze otoczenia. Po tym czasie do sucha odparowano toluen, a pozostały osad zadano 30 ml pentanu. Po około 20 min otrzymany roztwór przefiltrowano, a przesącz zatężono do około 10 ml i umieszczono w $+4^\circ\text{C}$. Po 24 h Schlenk z roztworem przeniesiono do -30°C . Po kolejnych 24 h zaobserwowano drobne, czerwone kryształy, które scharakteryzowano przy pomocy analizy XRD jako kompleks o wzorze $[(\text{PNP})\text{Ti}(\text{Cl})\{\eta^1\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{tBu})_2\}]$ (**1D**). W reakcji otrzymano 0,19 g (68,5%) kompleksu. Analiza elementarna: $\text{C}_{37}\text{H}_{67}\text{TiClNP}_4\text{Si}$: C, 58,38; H, 8,87; N, 1,84%. Pomiar: C, 58,26; H, 8,96; N, 1,88%.

4.3.1.5. Reakcja $(\text{PNP})\text{TiCl}_2$ z $\text{tBu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 2,80\text{THF}$ w toluenie (1:2)⁷⁸

Do substratów $\text{tBu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 2,80\text{THF}$ (0,440 g; 1,270 mmol) i $(\text{PNP})\text{TiCl}_2$ (0,340 g; 0,630 mmol) dodano po około 10 ml toluenu i mieszało je w temperaturze około

-40°C. Mieszanina przyjęła intensywnie czerwony kolor, a całość mieszano przez 2 h w temperaturze otoczenia. Po upływie tego czasu odparowano rozpuszczalnik, a do powstałego ciała stałego dodano 40 ml pentanu. Następnie roztwór przesączono, w celu oddzielenia LiCl i zatężono. Schlenk z roztworem umieszczono w +4°C, a po 3 h godzinach zaobserwowano obecność drobnych kryształów. Po 24 h roztwór przeniesiono do -30°C, co spowodowało zwiększenie produktu krystalicznego. Kryształy scharakteryzowano przy pomocy X-ray jako kompleks o wzorze [(PNP)Ti(Cl){ η^1 -P(SiMe₃)-P*t*Bu₂}] [*t*Bu₂P-P(SiMe₃)Li(THF)]₂ (**1D'**), którego wydajność wynosiła 0,28 g (40,8%). Analiza elementarna: C₅₂H₁₀₂TiClLiNOP₆Si₂: C, 57,32; H, 9,44; N, 1,29%. Pomiar: C, 57,38; H, 9,48; N, 1,32%

4.3.1.6. Reakcja (PNP)TiCl₂ z *i*Pr₂P-P(SiMe₃)Li·2,85THF w toluenie (1:1)⁷⁸

Oba substraty *i*Pr₂P-P(SiMe₃)Li·2,85THF (0,360 g; 0,830 mmol) i (PNP)TiCl₂ (0,454 g; 0,830 mmol) zadano po około 10 ml toluenu. Następnie, w temperaturze -35°C tytanowy kompleks wkroplono do roztworu soli litowej difosfanu. Po zmieszaniu ze sobą substratów, mieszanina przyjęła czerwono-pomarańczową barwę. Następnie po około 2 h mieszania w temperaturze otoczenia, odparowano rozpuszczalnik do sucha. Powstały osad rozpuszczono w około 30 ml pentanu, a powstały LiCl odsączono. Już w trakcie zatężania roztworu zaobserwowano pojawienie się czerwono-pomarańczowych kryształów. Schlenk umieszczono w +4°C, gdzie po kilku godzinach ilość kryształów znacznie się zwiększyła. Masa wyizolowanych kryształów [(PNP)Ti(Cl){ η^2 -P(SiMe₃)-P*i*Pr₂}] (**1E**) wynosiła 0,27 g (45,2%). Analiza elementarna: C₅₂H₁₀₂TiClLiNOP₆Si₂: C, 57,34; H, 8,66; N, 1,91%. Pomiar: C, 57,17; H, 8,69; N, 1,90%

4.3.2. Synteza kompleksów fosfanylofosfinidenowych.

a) Z ligandem β -diketiminowym

4.3.2.1. Reakcja ^{Me}NacNacTiCl₂·THF z *t*Bu₂P-P(SiMe₃)Li·2,80THF w THF (3:5)⁷⁷

W Schlenku przygotowano roztwór *t*Bu₂P-P(SiMe₃)Li·2,80THF (0,370 g; 0,810 mmol) w 5 ml THF. W drugim Schlenku rozpuszczono kompleks ^{Me}NacNacTiCl₂·THF (0,296 g; 0,486 mmol) w 10 ml THF i wkroplono do roztworu soli litowej difosfanu umieszczonego w łaźni (-25°C). Mieszanicę wyciągnięto z łaźni i kontynuowano

mieszanie w temperaturze otoczenia przez jeden dzień. Po tym czasie odparowano rozpuszczalnik, a zielono-czerwony, oleisty osad ekstrahowano 25 ml pentanu. Otrzymany roztwór przefiltrowano i zatężono do około 5 ml, a następnie przeniesiono do +4°C. Po 3 dniach w Schlenku zaobserwowano zielone kryształy, które scharakteryzowano jako kompleks fosfanylofosfinidenowy [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P-PfBu₂}] (**2A**). Wydajność 0,07 g; (12,0%). Analiza elementarna: C₅₆H₁₀₃TiN₂P₂O₄SiLi: 65,63; H, 8,78; N, 4,14%. Pomiar: C, 65,55; H, 8,92; N, 3,92%.

¹H-NMR (C₆D₆): δ 7,04 (m, C₆H₃), 4,64 (s, γ-CH), 3,76 (septet, CHMe₂, J_{HH} = 6,72 Hz), 3,18 (septet, CHMe₂, J_{HH} = 6,72 Hz), 1,57 (d, CHMe₂, J_{HH} = 6,72 Hz), 1,32 (s, C(Me)CHC(Me)), 1,31 (d, CHMe₂, J_{HH} = 6,72 Hz), 1,04 (d, tBu, J_{PH} = 14,67 Hz), 0,98 (d, CHMe₂, J_{HH} = 6,72 Hz), 0,96 (d, CHMe₂, J_{HH} = 6,72 Hz) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ 166,27 (C(Me)CHC(Me)), 142,71 (s, *i*-C₆H₃), 141,61 (s, *o*-C₆H₃), 127,00 (s, *p*-C₆H₃), 124,64 (s, *m*-C₆H₃), 124,00 (s, *m*-C₆H₃), 96,86 (C(Me)CHC(Me)), 40,04 (CMe₃), 32,45 (CMe₃), 29,25 (CHMe₂), 28,32 (CHMe₂), 26,02 (CHMe₂), 25,14 (CHMe₂), 24,31 (C(Me)CHC(Me)), 24,29 (CHMe₂), 23,61 (CHMe₂) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) δ 843,70 (d, P-PfBu₂, J_{PP} = 457,76 Hz), 143,45 (d, P-PfBu₂, J_{PP} = 457,76 Hz) ppm. (Widma 4-6)

Otrzymane zielone kryształy wyizolowano, a zdekantowany roztwór zatężono do 2 ml objętości. Po kilku godzinach w +4°C z roztworu wydzielił się czerwony olej. W ciągu kilku następnym dni olej uległ procesowi krystalizacji. Otrzymane czerwone kryształy okazały się tytanowo-imidowym kompleksem o wzorze [(ArNC(Me)CHC(Me))Ti (N=Ar)P(SiMe₃)-PfBu₂]⁻[Li(THF)₄]⁺ (**3A**). Wydajność 0,05 g; (31,0%). Analiza elementarna: C₅₆H₁₀₃TiN₂P₂O₄SiLi: C, 66,38; H, 10,25; N, 2,76%. Pomiar: C, 64,39; H, 9,49; N, 2,64%.

4.3.2.2. Metoda utleniania za pomocą soli srebra

4.3.2.2.1. Reakcja [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P(SiMe₃)-PfBu₂}] (**1A**) z [tBu₃PAGCl]₄ w toluenie (4:1)⁷⁷

[^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P(SiMe₃)-PfBu₂}] (**1A**) (1,200 g; 1,520 mmol) zadano 25 ml toluenu. Do przygotowanego roztworu kompleksu tytanu, wkroplono roztwór [tBu₃PAGCl]₄ (0,520 g; 0,380 mmol) w 10 ml toluenu w temperaturze otoczenia. Schlenk wyciągnięto z łaźni i kontynuowano mieszanie przez 24 h. Po upływie tego



czasu odparowano do sucha rozpuszczalnik, a ciemnozielony osad zadano 25 ml pentanu. Roztwór przefiltrowano, a otrzymany klarowny przesącz zatężono do 5 ml objętości i umieszczono w +4°C. Po 24 h wyizolowano zielone kryształy, które scharakteryzowano jako kompleks o wzorze [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P-P*t*Bu₂}] (**2A**). Wydajność reakcji 0,60 g (58,3%).

4.3.2.2.2. Reakcja [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P(SiMe₃)-P*t*Pr₂}] (**1B**) z [*i*Bu₃PAgCl]₄ w toluenie (4:1)⁷⁷

[^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P(SiMe₃)-P*t*Pr₂}] (**1B**) (0,900 g; 1,247 mmol) rozpuszczono w 15 ml toluenu i wkroplono roztwór [*i*Bu₃PAgCl]₄ (0,431 g; 0,312 mmol) w 10 ml toluenu i kontynuowano mieszanie przez 20 h. Po upływie tego czasu odparowano do sucha rozpuszczalnik, a pozostały osad zadano 30 ml pentanu. Roztwór przefiltrowano, a otrzymany klarowny przesącz zatężono do 10 ml objętości i umieszczono w +4°C. Po 24 h wyizolowano zielone kryształy, które scharakteryzowano jako kompleks o wzorze [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P-P*t*Pr₂}] (**2B**). Wydajność reakcji 0,52 g (58,1%). Analiza elementarna: C₅₇H₅₅ClN₂P₂Ti: C, 64,76; H, 8,54, N, 4,32%. Pomiar: C, 64,74; H, 8,57; N, 4,30%.

¹H-NMR (C₆D₆) δ 7,14 (m, C₆H₃), 4,67 (s, γ-CH), 3,96 (septet, CHMe₂, J_{HH} = 6,72 Hz), 3,12 (septet, CHMe₂, J_{HH} = 6,72 Hz), 1,88 (m, CHMe₂), 1,60 (d, CHMe₂, J_{HH} = 6,72 Hz), 1,42 (d, CHMe₂, J_{HH} = 6,72 Hz), 1,41 (s, C(Me)CHC(Me)), 1,29 (dd, CHMe₂, J_{PH} = 16,14 Hz, J_{HH} = 7,09), 1,09 (d, J_{HH} = 6,72 Hz, CHMe₂), 1,08 (d, 6H, J_{HH} = 6,72 Hz, CHMe₂), 0,92 (dd, 6H, J_{PH} = 16,14 Hz, J_{HH} = 7,09, CHMe₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) δ 166,28 (C(Me)CHC(Me)), 142,82 (s, *i*-C₆H₃), 141,42 (s, *o*-C₆H₃), 127,09 (s, *p*-C₆H₃), 124,67 (s, *m*-C₆H₃), 124,05 (s, *m*-C₆H₃), 96,10 (C(Me)CHC(Me)), 29,77 (CHMe₂), 29,08 (CHMe₂), 28,13 (CHMe₂), 26,16 (CHMe₂), 24,71 (CHMe₂), 24,43 (C(Me)-CHC(Me)), 24,11 (CHMe₂), 23,55 (CHMe₂), 22,52 (CHMe₂), 21,54 (CHMe₂) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) δ 823,80 (d, P-P*t*Pr₂, J_{PP} = 443,23 Hz), 118,40 (d, P-P*t*Pr₂, J_{PP} = 443,23 Hz) ppm. (Widma 8-10)

4.3.2.2.3. Reakcja [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P(SiMe₃)-P(Ph)*t*Bu}] (**1C**) z [*i*Bu₃PAgCl]₄ w toluenie (4:1)⁷⁹

[^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P(SiMe₃)-P(Ph)*t*Bu}] (**1C**) (1,100 g; 1,435 mmol) rozpuszczono w 25 ml toluenu i wkroplono roztwór [*i*Bu₃PAgCl]₄ (0,496 g; 0,369 mmol)

w 10 ml toluenu. Następnie całość mieszano przez 24 h, a po upływie tego czasu odparowano do sucha rozpuszczalnik. Osad zadano 35 ml pentanu, a powstałą mieszaninę przefiltrowano i zatężono do 10 ml objętości. Po 24 h w +4°C w Schlenku pojawiły się zielone kryształy, które wyizolowano i scharakteryzowano jako kompleks o wzorze [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P-P(Ph)*t*Bu}] (**2C**). Wydajność reakcji 0,67 g (67,7%). Analiza elementarna: C₄₁H₅₇ClN₂P₂Ti: C, 66,90; H, 8,35; N, 4,00%. Pomiar: 65,82; H, 8,22; N, 3,74%.

¹H-NMR (C₆D₆): δ 7,59–6,96 (od ugrupowania (Ph)*t*BuP-P i od liganda PNP), 4,83 (s, γ-CH), 3,06 (septet, CHMe₂, J_{HH} = 6,96 Hz), 1,61 (s, C(Me)CHC(Me)), 1,12 (d, CHMe₂, J_{HH} = 6,96 Hz), 1,03 (d, CHMe₂, J_{HH} = 6,96 Hz), 0,96 (d, *t*Bu, J_{PH} = 12,59 Hz) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ 160,97 (C(Me)CHC(Me)), 142,12 (C₆H₅), 140,69 (C₆H₃), 135,39 (o-C₆H₃), 135,24 (o-C₆H₅), 127,92 (*m*-C₆H₅), 127,66 (*p*-C₆H₅), 125,05 (*m*-C₆H₃), 122,75 (*p*-C₆H₃), 93,53 (C(Me)CHC(Me)), 29,67(CHMe₂), 28,08 (CMe₃), 22,48 (CHMe₂), 19,92 (C(Me)CHC(Me)), 13,44 (C(Me)₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ 825,15 (P-P(Ph)*t*Bu, J_{PP} = 450,50 Hz), 109,60 (P-P(Ph)*t*Bu, J_{PP} = 450,50 Hz) ppm. (Widma 11-14)

b) Z ligandem PNP

4.3.2.3. Reakcja (PNP)TiCl₂·THF z (Ph)*t*BuP-P(SiMe₃)Li·2,20THF w toluenie (1:1)⁷⁹

Do obu substratów, (PNP)TiCl₂ (0,250 g; 0,457 mmol) i (Ph)*t*BuP-P(SiMe₃)Li·2,20THF (0,199 g; 0,457 mmol) dodano po około 10 ml toluenu. Następnie zmieszano je ze sobą w obniżonej temperaturze (łaźnia około -20°C). Po około 5 min roztwór przyjął czerwone zabarwienie. Mieszanie kontynuowano jeszcze przez 3 h w temperaturze otoczenia. Po upływie tego czasu odparowano rozpuszczalnik, a do suchej pozostałości dodano 25 ml pentanu i po około 30 min roztwór przefiltrowano. Otrzymany przesącz zatężono do około 10 ml objętości i umieszczono w +4°C. Po 3h stwierdzono obecność ciemnoczerwonych kryształów. Kryształy scharakteryzowano jako kompleks [(PNP)Ti(Cl){η²-P-P(Ph)*t*Bu}] (**2D**). Wydajności 0,164 g (50,7%). Analiza elementarna: C₃₆H₅₄ClNP₄Ti: C, 61,07; H, 7,69; N, 1,98%. Pomiar: C, 60,90; H, 7,74; N, 2,04%.

Główny izomer: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 7,70–6,89 (od $(\text{Ph})\text{tBuP-P}$ i od liganda PNP), 2,61 (m, CHMe_2), 2,20 (m, CHMe_2), 2,16 (s, Ar-Me), 1,64 (d, tBu , $J_{\text{PH}} = 15,41$ Hz), 1,55 (dd, CHMe_2 , $J_{\text{PH}} = 14,81$ Hz, $J_{\text{HH}} = 7,04$ Hz), 1,38 (dd, CHMe_2 , $J_{\text{PH}} = 15,16$ Hz, $J_{\text{HH}} = 6,97$ Hz), 1,11 (dd, CHMe_2 , $J_{\text{PH}} = 15,16$ Hz, $J_{\text{HH}} = 6,97$ Hz), 0,96 (dd, CHMe_2 , $J_{\text{PH}} = 11,74$ Hz, $J_{\text{HH}} = 6,97$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ 147,03 (Ar), 135,54 (Ar), 132,34 (Ar), 130,26 (Ar), 129,52 (Ar), 128,56 (Ar), 128,11 (Ar), 127,88 (Ar), 122,96 (Ar), 116,88 (Ar), 34,07 (CMe_3), 29,44 (CMe_3), 23,14 (CHMe_2), 22,36 (PCMe_2), 20,54 (Ar-Me), 20,13 (CHMe_2), 20,04 (CHMe_2), 18,89 (CHMe_2) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ 738,8 (poszerzony sygnał, d, $J_{\text{PP}} = 457,8$ Hz, $J_{\text{PP}} = 11,4$ Hz, $\text{P-P}(\text{Ph})\text{tBu}$), 116,0 (poszerzony sygnał, dt $J_{\text{PP}} = 457,8$ Hz, $J_{\text{PP}} = 13,6$ Hz, $\text{P-P}(\text{Ph})\text{tBu}$), 35,3 (poszerzony sygnał d, $J_{\text{PP}} = 42,6$ Hz, PNP) ppm, 29,8 (dd, $J_{\text{PP}} = 42,6$ Hz i 13,6 Hz, PNP) ppm.

Drugi izomer: $^1\text{H-NMR}$ δ 2,21 (s, Ar-Me), 1,66 (d, tBu , $J_{\text{PH}} = 15,47$ Hz), 1,50 (dd, CHMe_2 , $J_{\text{PH}} = 14,28$ Hz i $J_{\text{HH}} = 7,18$ Hz), 1,42 (dd, CHMe_2 , $J_{\text{PH}} = 15,36$ Hz i $J_{\text{HH}} = 6,97$ Hz), 1,04 (dd, CHMe_2 , $J_{\text{PH}} = 15,11$ Hz i $J = 7,04$ Hz), 0,94 (dd, CHMe_2 , $J_{\text{HH}} = 15,34$ Hz, $J = 6,88$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ 764,68 (poszerzony sygnał d, $\text{P-P}(\text{Ph})\text{tBu}$, $J_{\text{PP}} = 457,8$ Hz), 115,99 (poszerzony sygnał d, $\text{P-P}(\text{Ph})\text{tBu}$, $J_{\text{PP}} = 457,8$ Hz), 36,43 (poszerzony sygnał d, PNP, $J_{\text{PP}} = 40,4$ Hz i 15,4 Hz), 30,29 (dd, PNP, $J_{\text{PP}} = 40,4$ Hz i 11,5 Hz) ppm. (Widma 15-20)

4.4. Badanie reaktywności względem odczynników nukleofilowych

4.4.1. Reakcje $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{tBu})_2\}]$ (**1A**) z RLi i 12-korona-4 (R = Ph_2P , $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, tBu_2N , tBuO) w toluenie (1:1:1)

4.4.1.1. Reakcja **1A** z Ph_2PLi i 12-korona-4 w toluenie

Substraty, kompleks **1A** (0,250 g; 0,318 mmol) oraz Ph_2PLi (0,061 g; 0,318 mmol) zadano kolejno 10 ml i 5 ml toluenu. Następnie oba roztwory zmieszano w -20°C i dodano eter koronowy 12-korona-4 (0,051 ml; 0,318 mmol). Brązowo-zielony, a następnie brązowo-czerwony roztwór mieszano 20 h w temperaturze otoczenia, po czym odparowano toluen do sucha. Otrzymany osad rozpuszczono w 10 ml Et_2O . Po około 1 h mieszania roztwór odfiltrowano, a przesącz zatężono do 5 ml objętości i dodano 0,5 ml pentanu. Schlenk umieszczono w $+3^\circ\text{C}$ i po 24 h zaobserwowano w roztworze ciemnoczerwone kryształy. Otrzymany krystaliczny produkt scharakteryzowano jako kompleks o wzorze $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{tBu})_2\}][\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+$ (**4A**). Masa otrzymanego kompleksu to 0,152 g (46,1%).

Analiza elementarna: C₅₃H₉₁ClLiN₂O₈P₂Ti: C, 61,41; H, 8,85; N, 2,70%. Pomiar: C, 61,17; H, 8,68; N, 2,78%.

Reakcje **1A** z pozostałymi odczynnikami nukleofilowymi wykonano analogicznie, a produktami tych reakcji był ten sam kompleks o wzorze [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P-P*t*Bu₂}]⁻[Li(12-korona-4)₂]⁺ (**4A**) uzyskany wcześniej z Ph₂PLi. W związku z tym poniżej zaprezentowano tylko molowe ilości substratów i wydajności tych reakcji.

4.4.1.2. Reakcja 1A z N(SiMe₃)₂Li i 12-korona-4 w toluenie

1A (0,180 g; 0,229 mmol), N(SiMe₃)₂Li (0,038 g; 0,229 mmol) i eter koronowy 12-korona-4 (0,037 ml; 0,229 mmol). Wydajność reakcji 0,102 g (42,9%).

4.4.1.3. Reakcja 1A z *t*Bu₂NLi i 12-korona-4 w toluenie

1A (0,220 g; 0,280 mmol), *t*Bu₂NLi (0,038 g; 0,280 mmol) i eter koronowy 12-korona-4 (0,045 ml; 0,280 mmol). Wydajność reakcji 0,115 g (39,6%).

4.4.1.4. Reakcja 1A z *t*BuOLi i 12-korona-4 w toluenie

1A (0,215 g; 0,273 mmol), *t*BuOLi (0,038 g; 0,280 mmol) i eter koronowy 12-korona-4 (0,022 ml; 0,273 mmol). Wydajność reakcji 0,112 g (39,6%).

4.4.2. Reakcje [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P(SiMe₃)-P*i*Pr₂}] (**1B**) z RLi i 12-korona-4 (R = Ph₂P, N(SiMe₃)₂, *t*Bu₂N, *t*BuO) w toluenie (1:1:1)

4.4.2.1. Reakcja 1B z Ph₂PLi i 12-korona-4 w toluenie

Do każdego z substratów, kompleksu **1B** (0,180 g; 0,249 mmol) oraz Ph₂PLi (0,049 g; 0,249 mmol) dodano po 5 ml toluenu. Pierwszy roztwór umieszczono w -15°C i wkroplono do niego zawiesinę zawierającą Ph₂PLi, barwa roztworu przyjęła pomarańczowo-zielony kolor. Następnie mieszaninę wyjęto z łaźni i wkroplono eter koronowy 12-korona-4 (0,040 ml; 0,249 mmol) i prawie natychmiast zaobserwowano zmianę barwy na czerwono-zieloną. Po 24 h odparowano do sucha rozpuszczalnik, a oleisty osad zadano 15 ml Et₂O. Mieszaninę przefiltrowano, a przesącz zatężono o połowę i dodano 0,5 ml pentanu. Schlenk przeniesiono

do +4°C, gdzie po dwóch dniach zaobserwowano czerwono-pomarańczowe kryształy. Otrzymany produkt scharakteryzowano jako kompleks $[\text{Me}^{\text{NacNacTi}}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P/Pr}_2\}]^-\text{[Li(12-korona-4)}_2\text{]}^+$ (**4B**). Masa otrzymanego produktu to 0,116 g (41,6%). Analiza elementarna: $\text{C}_{55}\text{H}_{97}\text{ClLiN}_2\text{O}_9\text{P}_2\text{Ti}$: C, 61,02; H, 9,03; N, 2,59%. Pomiar: C, 61,24; H, 8,92; N, 2,65%.

Reakcje **1B** z pozostałymi odczynnikami, zostały wykonane analogicznie, a produktem tych reakcji był ten sam kompleks $[\text{Me}^{\text{NacNacTi}}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P/Pr}_2\}]^-\text{[Li(12-korona-4)}_2\text{]}^+$ (**4B**) uzyskany wcześniej z Ph_2PLi . W związku z tym poniżej prezentowane są tylko molowe ilości substratów i wydajności tych reakcji.

4.4.2.2. Reakcja **1B** z $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{Li}$ i 12-korona-4 w toluenie

1B (0,150 g; 0,208 mmol), $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{Li}$ (0,035 g; 0,208 mmol) i eter koronowy 12-korona-4 (0,034 ml; 0,208 mmol). Wydajność reakcji 0,092 g (39,5%).

4.4.2.3. Reakcja **1B** z $t\text{Bu}_2\text{NLi}$ i 12-korona-4 w toluenie

1B (0,155 g; 0,215 mmol), $t\text{Bu}_2\text{NLi}$ (0,029 g; 0,215 mmol) i eter koronowy 12-korona-4 (0,035 ml; 0,215 mmol). Wydajność reakcji 0,088 g (36,6%).

4.4.2.4. Reakcja **1B** z $t\text{BuOLi}$ i 12-korona-4 w toluenie

1B (0,215 g; 0,273 mmol), $t\text{BuOLi}$ (0,170 g; 0,235 mmol) i eter koronowy 12-korona-4 (0,038 ml; 0,235 mmol). Wydajność reakcji 0,102 g (38,8%).

4.4.3. Reakcje $[\text{Me}^{\text{NacNacTi}}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{Ph})t\text{Bu}\}]$ (**1C**) z RLi i 12-korona-4

($\text{R} = \text{Ph}_2\text{P}$, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, $t\text{Bu}_2\text{N}$, $t\text{BuO}$) w toluenie (1:1:1)

4.4.3.1. Reakcja **1C** z Ph_2PLi i 12-korona-4

Kompleks **1C** (0,200 g; 0,295 mmol) rozpuszczono w 10 ml toluenu i przeniesiono do łaźni o temperaturze -15°C. Następnie do tego roztworu wkroplono zawiesinę Ph_2PLi (0,057g; 0,295 mmol) w 5 ml toluenu. Po wyjęciu mieszaniny z łaźni wkroplono eter koronowy 12-korona-4 (0,048 ml; 0,295 mmol) i zaobserwowano, że barwa roztworu zmieniła się z brązowo-zielonej na czerwoną. Po upływie 24 h odparowano rozpuszczalnik, a osad zadano Et_2O (15 ml). Po około 30 min.

całość przefiltrowano, zatężono do 5 ml objętości, dodano 0,5 ml pentanu i umieszczono w +4°C. Po 24 h z roztworu otrzymano, w postaci krystalicznej kompleks o wzorze $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Ph})\text{tBu}\}]^-\text{[Li}(12\text{-korona-4})_2]^+$ (**4C**). Masa otrzymanego produktu to 0,128 g (35,4%). Analiza elementarna: $\text{C}_{59}\text{H}_{97}\text{ClLiN}_2\text{O}_9\text{P}_2\text{Ti}$: C, 62,68; H, 8,65; N, 2,48%. Pomiar: C, 62,35; H, 8,28; N, 2,57%.

Reakcje **1C** z pozostałymi odczynnikami, zostały wykonane analogicznie, a produktem tych reakcji był ten sam kompleks $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Ph})\text{tBu}\}]^-\text{[Li}(12\text{-korona-4})_2]^+$ (**4C**) uzyskany wcześniej z Ph_2PLi . W związku z tym poniżej prezentowane są tylko molowe ilości substratów i wydajności tych reakcji.

4.4.3.2. Reakcja **1C** z $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{Li}$ i 12-korona-4 w toluenie

1C (0,155 g; 0,229 mmol), $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{Li}$ (0,038 g; 0,229 mmol) i eter koronowy 12-korona-4 (0,037 ml; 0,229 mmol). Wydajność reakcji 0,095 g (33,9%).

4.4.3.3. Reakcja **1A** z tBu_2NLi i 12-korona-4 w toluenie

1C (0,135 g; 0,199 mmol), tBu_2NLi (0,027 g; 0,199 mmol) i eter koronowy 12-korona-4 (0,032 ml; 0,199 mmol). Wydajność reakcji 0,085 g (34,8%).

4.4.3.4. Reakcja **1A** z tBuOLi i 12-korona-4 w toluenie

1C (0,150 g; 0,222 mmol), tBuOLi (0,018 g; 0,222 mmol) i eter koronowy 12-korona-4 (0,036 ml; 0,222 mmol). Wydajność reakcji 0,078 g (33,0%).

4.4.4. Reakcja $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{tBu}_2)\}]$ (**1A**) z Ph_2PLi i 12-korona-4 w THF (1:1:1)

Kompleks tytanu **1A** (0,350 g; 0,445 mmol) zadano 15 ml THF, a Ph_2PLi (0,086 g; 0,445 mmol) 5 ml THF. Do roztworu kompleksu, umieszczonego w łaźni, wkroplono roztwór Ph_2PLi . Następnie Schlenk wyciągnięto z łaźni i po osiągnięciu przez mieszaninę temperatury otoczenia, dodano eter koronowy (0,072 ml; 0,445 mmol). Roztwór od razu zmienił barwę z czerwono-pomarańczowej na całkowicie czerwoną. Po 24 h rozpuszczalnik odparowano, a w zależności od użytego do krystalizacji rozpuszczalnika wyizolowano dwa różne produkty:

1) *Kryształizacja toluen/pentan*: Osad rozpuszczono w 10 ml toluenu, przefiltrowano, a następnie zatężono do 3-4 ml objętości. Następnie do zatężonego przesączu dodano 0,5 ml pentanu. Całość umieszczono w +4°C, gdzie po 24 h zaobserwowano czerwono-brązowe kryształy, które przy pomocy XRD scharakteryzowano jako kompleks o wzorze $[\{(Ar)NC(Me)=CHC(H)(Me)(P-PtBu_2)\}-Ti=NAr(Cl)]^- [Li(12-korona-4)_2]^+$ $(Toluen)_2$ (**4D**). Masa otrzymanego produktu wynosiła 0,102 g (37,6%).

1H -NMR (THF d_8): δ 6,78 (d, $m-C_6H_3$, $J_{HH} = 7,63$ Hz), 6,46 (t, $p-C_6H_3$, $J_{HH} = 7,49$ Hz), 6,45 (d, $m-C_6H_3$, $J_{HH} = 7,54$ Hz), 6,20 (t, $p-C_6H_3$, $J_{HH} = 7,48$ Hz), 4,74 (szeroki m, $C(Me)=CHC(H)(Me)$), 4,20 (septet, $CHMe_2$, $J_{HH} = 6,83$ Hz), 3,89 (septet, $CHMe_2$, $J_{HH} = 6,69$ Hz), 3,75 (septet, $CHMe_2$, $J_{HH} = 6,82$ Hz), 3,66 (septet, $CHMe_2$, $J_{HH} = 6,75$ Hz), 3,49 (s, 12-korona-4, CH_2), 1,52 (s, $C(Me)=CHC(H)(Me)$), 1,49 (szeroki sygnał d, $C(Me)=CHC(H)(Me)$, $J_{PH} = 4,49$ Hz), 1,14 (d, $P-PtBu_2$, $J_{PH} = 10,39$ Hz), 1,03 (d, $C(Me)=CHC(H)(Me)(P-PtBu_2)$, $J_{PH} = 4,02$ Hz), 0,92 (d, $CHMe_2$, $J_{HH} = 6,82$ Hz), 0,91 (d, $CHMe_2$, $J_{HH} = 6,76$ Hz), 0,88 (d, $CHMe_2$, $J_{HH} = 6,75$ Hz), 0,57 (d, $CHMe_2$, $J_{HH} = 6,69$ Hz) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (THF d_8): δ 168,30 ($C(Me)=CHC(H)(Me)$), 154,31 ($i-C_6H_3$), 148,24 ($i-C_6H_3$), 131,50 ($o-C_6H_3$), 123,00 ($p-C_6H_3$), 122,01 ($m-C_6H_3$), 121,64 ($m-C_6H_3$), 120,60 ($o-C_6H_3$), 119,82 ($o-C_6H_3$), 117,08 ($C(Me)=CHC(H)(Me)$), 70,51 (12-korona-4, CH_2), 54,96 ($C(Me)=CHC(H)(Me)$), 39,57 ($P-P(CMe_3)_2$), 30,10 (d, $P-P(CMe_3)_2$, $J_{CP} = 14,27$ Hz), 27,96 ($CHMe_2$), 27,78 ($CHMe_2$), 27,19 ($CHMe_2$), 26,96 ($CHMe_2$), 25,35 ($CHMe_2$), 24,30 ($CHMe_2$), 23,10 ($CHMe_2$), 22,2 ($C(Me)=CHC(H)(Me)$), 21,96 ($C(Me)=CHC(H)(Me)$), 18,08 ($CHMe_2$) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (THF d_8): δ 36,10 (d, $P-PtBu_2$, $J_{PP} = 382,10$ Hz), -15,90 (d, $P-PtBu_2$, $J_{PP} = 382,10$ Hz) ppm. (Widma 21-23)

2) *Kryształizacja eter dietylowy/pentan*: Osad rozpuszczono w 15 ml Et_2O i całość przefiltrowano. Otrzymany przesącz zatężono do 5 ml i dodano 1 ml pentanu. Schlenk umieszczono w +4°C, gdzie po 24 h zaobserwowano ciemnoczerwone kryształy określone za pomocą XRD jako kompleks o wzorze $[\{(Ar)NC(CH_2)CH=C(Me)(P-PtBu_2)\}Ti=NAr(Cl)]^- [Li(12-korona-4)_2]^+ \cdot (Et_2O)$ (**4E**). Masa otrzymanego produktu wynosiła 0,111 g (45,0%). Analiza elementarna: $C_{57}H_{100}ClLiN_2O_9P_2Ti$: C, 61,70; H, 9,08; N, 2,52%. Pomiar: C, 61,65; H, 8,91; N, 2,83%.

$^1\text{H-NMR}$ (THF d_8): δ 7,27 (d, $m\text{-C}_6\text{H}_3$, $J_{\text{HH}} = 7,68$ Hz), 6,93 (t, $p\text{-C}_6\text{H}_3$, $J_{\text{HH}} = 7,65$ Hz), 6,91 (d, $m\text{-C}_6\text{H}_3$, $J = 7,82$ Hz), 6,87 (d, $m\text{-C}_6\text{H}_3$, $J_{\text{HH}} = 7,43$ Hz), 6,59 (d, $m\text{-C}_6\text{H}_3$, $J_{\text{HH}} = 7,56$ Hz), 6,36 (t, $p\text{-C}_6\text{H}_3$, $J_{\text{HH}} = 7,51$ Hz), 4,64 (s, $(\text{C}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{C}(\text{Me})(\text{P-PtBu}_2))$), 4,34 (septet, CHMe_2 , $J_{\text{HH}} = 6,76$ Hz), 3,69 (septet, CHMe_2 , $J_{\text{HH}} = 6,74$ Hz), 3,68 (s, 12-korona-4, CH_2), 3,42 (m, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 3,10 (szeroki sygnał, $\text{C}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{C}(\text{Me})(\text{P-PtBu}_2)$), 3,04 (septet, CHMe_2 , $J_{\text{HH}} = 6,64$ Hz), 2,78 (szeroki sygnał, $\text{C}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{C}(\text{Me})(\text{P-PtBu}_2)$), 2,47 (septet, CHMe_2 , $J_{\text{HH}} = 6,94$ Hz), 2,46 (d, $\text{C}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{C}(\text{Me})(\text{P-PtBu}_2)$, $J_{\text{HH}} = 13,50$ Hz), 1,36 (d, CHMe_2 , $J_{\text{HH}} = 6,76$ Hz), 1,30 (d, P-PtBu_2 , $J_{\text{PH}} = 10,72$), 1,22 (d, CHMe_2 , $J_{\text{HH}} = 6,77$ Hz), 1,18 (d, CHMe_2 , $J_{\text{HH}} = 6,92$ Hz), 1,15 (m, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 1,13 (d, CHMe_2 , $J_{\text{HH}} = 6,76$ Hz), 1,06 (d, CHMe_2 , $J_{\text{HH}} = 6,76$ Hz), 1,05 (d, CHMe_2 , $J_{\text{HH}} = 6,81$ Hz), 0,99 (d, CHMe_2 , $J_{\text{HH}} = 6,84$ Hz), 0,70 (d, CHMe_2 , $J_{\text{HH}} = 6,70$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (THF d_8): δ 163,12 ($\text{C}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{C}(\text{Me})(\text{P-PtBu}_2)$), 159,50 ($i\text{-C}_6\text{H}_3$), 156,48 ($i\text{-C}_6\text{H}_3$), 153,93 ($\text{C}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{C}(\text{Me})(\text{P-PtBu}_2)$), 150,76 ($o\text{-C}_6\text{H}_3$), 146,32 ($o\text{-C}_6\text{H}_3$), 143,44 ($o\text{-C}_6\text{H}_3$), 142,32 ($o\text{-C}_6\text{H}_3$), 123,48 ($m\text{-C}_6\text{H}_3$), 123,03 ($m\text{-C}_6\text{H}_3$), 122,30 ($m\text{-C}_6\text{H}_3$), 122,05 ($p\text{-C}_6\text{H}_3$), 120,49 ($m\text{-C}_6\text{H}_3$), 117,81 ($p\text{-C}_6\text{H}_3$), 117,12 ($\text{C}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{C}(\text{Me})$), 77,06 (oparty na HMQC i $^{13}\text{C-DEPT-135}$, $\text{C}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{C}(\text{Me})$), 69,82 (12-korona-4, CH_2), 65,13 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 31,18 ($\text{C}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{C}(\text{Me})$), 31,74 ($\text{P-P}(\text{CMe}_3)_2$), 31,04 ($\text{P-P}(\text{CMe}_3)_2$), 28,33 (CHMe_2), 27,79 (CHMe_2), 27,43 (CHMe_2), 26,56 (CHMe_2), 25,81 (CHMe_2), 24,46 (CHMe_2), 23,97 (CHMe_2), 23,85 (CHMe_2), 23,47 (CHMe_2), 23,15 (CHMe_2), 22,47 (CHMe_2), 21,94 (CHMe_2), 14,76 (CH_3CHO) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (THF d_8): δ 41,00 (d, P-PtBu_2 , $J_{\text{PP}} = 307,13$ Hz), 28,53 (d, P-PtBu_2 , $J_{\text{PP}} = 307,13$ Hz, $J_{\text{PH}} = 25,65$ Hz) ppm. (Widma 24-27)

4.4.5. Reakcja [$^{\text{Me}}\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-PtBu}_2\}$] (**1A**) z Ph_2PLi i 12-korona-4 w THF (1:1.2:1.2)

Kompleks **1A** (0,150 g; 0,191 mmol) rozpuszczono w 8 ml THF i umieszczono w łaźni. Do roztworu kompleksu wkroplono roztwór Ph_2PLi (0,044 g; 0,229 mmol) w 5 ml THF. Jasnoczerwony roztwór wyjęto z łaźni i wkroplono eter koronowy (0,037 ml; 0,229 mmol). Roztwór przyjął czerwono-brązową barwę. Całość mieszano 20 h w temperaturze otoczenia, a następnie odparowano do sucha rozpuszczalnik. Osad początkowo zadano pentanem, a następnie Et_2O (15 ml). Mieszaninę przefiltrowano, a przesącz zatężono o połowę i przeniesiono do $+4^\circ\text{C}$, gdzie po 3-4 h

zaobserwowano obecność pomarańczowych kryształów. Pomiar X-ray wykazał, że otrzymane kryształy to struktura o wzorze: $[\{\text{ArNC}(\text{Me})=\text{CHC}(\text{H})(\text{Me})-\text{P}(\text{P}t\text{Bu}_2)\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})\}][2\cdot\{\text{Ph}_2\text{P}-\text{P}-\text{P}t\text{Bu}_2\}]^2[3\cdot\{\text{Li}(\text{12-korona-4})_2\}]^{3+}$ (**4F**).

W związku z tym, że część związku **4F** to związek **4D** to poniższe przesunięcia chemiczne uwzględniają jedynie związek trifosforowy $[\{\text{Ph}_2\text{P}-\text{P}-\text{P}t\text{Bu}_2\}][\{\text{Li}(\text{12-korona-4})_2\}]^+$:

$^1\text{H-NMR}$ (THF d_8): δ 7,66-7,57 (m, $o\text{-C}_6\text{H}_5$), 7,31 (m, $m\text{-C}_6\text{H}_5$), 6,86-6,82 (m, $p\text{-C}_6\text{H}_5$), 3,10 (ddd, $t\text{Bu}_2\text{P-PH-PPh}_2$, $J_{\text{PH}} = 185,56$ Hz, $J_{\text{PH}} = 14,14$ Hz, $J_{\text{PH}} = 6,62$ Hz), 1,08 (d, $t\text{Bu}_2\text{P-PH-PPh}_2$, $J_{\text{PH}} = 11,49$ Hz), 1,06 (d, $t\text{Bu}_2\text{P-PH-PPh}_2$, $J_{\text{PH}} = 11,24$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (THF d_8): δ 149,76 ($i\text{-C}_6\text{H}_5$), 149,74 ($i\text{-C}_6\text{H}_5$), 133,38 ($o\text{-C}_6\text{H}_5$), 133,08 ($o\text{-C}_6\text{H}_5$), 128,09 ($m\text{-C}_6\text{H}_5$), 127,99 ($m\text{-C}_6\text{H}_5$), 123,0 ($p\text{-C}_6\text{H}_5$), 122,04 ($p\text{-C}_6\text{H}_5$), 33,56 ($t\text{Bu}_2\text{P-PH-PPh}_2$), 33,52 ($t\text{Bu}_2\text{P-PH-PPh}_2$), 30,04 ($t\text{Bu}_2\text{P-P-PPh}_2$), 28,98 ($t\text{Bu}_2\text{P-P-PPh}_2$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (THF d_8): δ 23,8 (dd, $t\text{Bu}_2\text{P-P-PPh}_2$, $J_{\text{PP}} = 143,0$ Hz, $J_{\text{PP}} = 215,5$ Hz) 23,63 (mały sygnał, dd, $t\text{Bu}_2\text{P-P-PPh}_2$, $J_{\text{PP}} = 144,76$ Hz, $J_{\text{PP}} = 217,14$ Hz), -24,6 (dd, $t\text{Bu}_2\text{P-P-PPh}_2$, $J_{\text{PP}} = 143,0$ Hz, $J_{\text{PP}} = 179,8$ Hz), -25,36 (mały sygnał, dd, $t\text{Bu}_2\text{P-P-PPh}_2$, $J_{\text{PP}} = 144,76$ Hz, $J_{\text{PP}} = 183,88$ Hz), -103,6 (dd, $t\text{Bu}_2\text{P-P-PPh}_2$, $J_{\text{PP}} = 179,8$ Hz, $J_{\text{PP}} = 215,5$ Hz, $J_{\text{PH}} = 185,56$ Hz), -105,88 (mały sygnał, dd, $t\text{Bu}_2\text{P-P-PPh}_2$, $J_{\text{PP}} = 183,88$ Hz, $J_{\text{PP}} = 217,14$ Hz) ppm. (Widmo 28)

4.5. Badanie reaktywności względem odczynników elektrofilowych

4.5.1. Reakcja $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}t\text{Bu}_2\}]$ (**1A**) z Cy_2PCI w THF (1:1)

Kompleks **1A** (0,250 g; 0,318 mmol) rozpuszczono w 10 ml THF, a następnie wkroplono do roztworu Cy_2PCI (0,074 g; 0,318 mmol) w 1 ml THF. Całość mieszano przez 48 h. W tym czasie nie zauważono żadnej zmiany barwy, roztwór pozostał zielony. Następnie odparowano THF, a lekko oleistą pozostałość zadano 20 ml pentanu. Otrzymany roztwór przefiltrowano, zatężono do 5 ml objętości i umieszczono w $+4^\circ\text{C}$. Po 24 h zaobserwowano obecność zielonych kryształów, których analiza X-ray wykazała że jest to kompleks o wzorze $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Cy}_2)\}]$ (**5A**). Kryształy wyizolowano, a zdekantowany roztwór zatężono jeszcze o połowę. Następnego dnia w Schlenku ponownie pojawiły się zielone kryształy, które scharakteryzowano jako $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}t\text{Bu}_2\}]$ (**2A**). Wydajność reakcji

5A: 0,065 g (56,0%) i **2A**: 0,022 g (20,4%). Analiza elementarna (kompleksu **5A**): C, 67,53; H, 8,71; N, 3,84%. Pomiar: C, 67,85; H, 8,94; N, 3,76%.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 7,24-7,12 (C_6H_3), 4,77 (s, $\gamma\text{-CH}$), 4,09 (septet, CHMe_2 , $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz), 3,17 (septet, CHMe_2 , $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz), 2,11 (szeroki m, Cy), 1,73 (szeroki m, Cy), 1,69 (szeroki m, Cy), 1,65 (d, CHMe_2 , $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz), 1,57 (szeroki m, Cy), 1,53 (d, CHMe_2 , $J = 6,8$ Hz), 1,49 (s, $\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})$), 1,17 (d, CHMe_2 , $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz), 1,12 (d, CHMe_2 , $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ 166,2 ($\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})$), 146,24 (Ar), 142,92 (Ar), 141,46 (Ar), 127,1 (Ar), 124,51 (Ar), 124,20 (Ar), 93,66 ($\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})$), 31,58 (Cy), 29,02 (CHMe_2), 28,58 (Cy), 28,20 (CHMe_2), 27,73 (Cy), 26,24 (CHMe_2), 26,08 (Cy), 24,76 (CHMe_2), 24,48 ($\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})$), 24,13 (CHMe_2), 23,74 (CHMe_2) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ 832,48 (P-PCy_2 , $J_{\text{PP}} = 443,2$ Hz), 107,74 (P-PCy_2 , $J_{\text{PP}} = 443,20$ Hz) ppm. (Widma 29-31)

Dla pozostałych chlorofosfanów procedura przeprowadzenia reakcji z kompleksem **1A** była taka sama. W związku z tym poniżej zaprezentowano ilość substratów użytych do reakcji, oraz zawartość procentową otrzymanych kompleksów tytanu w tych procesach.

4.5.2. Reakcja [$^{\text{Me}}\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}t\text{Bu}_2\}$] (**1A**) z (Cy) $t\text{Bu}$ w THF (1:1)

Po reakcji wyizolowano zielone kryształy, które scharakteryzowano jako [$^{\text{Me}}\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Cy})t\text{Bu}\}$] (**5B**). Kompleks **1A** (0,250 g; 0,318 mmol) oraz (Cy) $t\text{Bu}$ PCl (0,066 g; 0,318 mmol). Wydajność **5B**: 0,074 g (66,3%) i **2A**: 0,014 g (13,0%). Analiza elementarna (kompleksu **5B**): C, 66,61; H, 8,74; N, 3,98%. Pomiar: C, 66,13; H, 8,76; Cl, N, 4,06%.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 7,17-6,88 (C_6H_3), 4,64 (s, $\gamma\text{-CH}$), 4,07 (septet, CHMe_2 , $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz), 3,96 (septet, CHMe_2 , $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz), 3,44 (septet, CHMe_2 , $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz), 3,16 (m, Cy), 2,55 (septet, CHMe_2 , $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz), 1,50 (d, CHMe_2 , $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz), 1,46 (m, Cy), 1,42 (s, $\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})$), 1,31 (d, CHMe_2 , $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz), 1,29 (d, $t\text{Bu}$, $J_{\text{HH}} = 14,79$ Hz), 1,26 (m, Cy), 1,24 ($\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})$), 1,05 (m, Cy), 0,99 (d, CHMe_2 , $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz), 0,86 (d, CHMe_2 , $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ 167,3-165,9 ($\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})$), 145,5 (Ar), 143,4 (Ar), 142,5 (Ar), 142,4 (Ar), 141,7 (Ar), 141,6 (Ar), 96,36 ($\gamma\text{-CH}$), 43,06 (Cy), 39,08 (CMe_3), 31,86 (Cy), 31,58 (CMe_3), 29,20 (CHMe_2), 28,98 (CHMe_2), 28,54 (CHMe_2), 27,74 (CHMe_2), 24,94

(CHMe₂), 24,85 (C(Me)CHC(Me)), 24,76 (C(Me)CHC(Me)), (CHMe₂), 24,47 (CHMe₂), 24,17 (CHMe₂), 24,01 (CHMe₂) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ 846,46 (P-P(Cy)tBu, J_{PP} = 443,20 Hz), 117,92 (P-P(Cy)tBu, J_{PP} = 443,20 Hz) ppm. (Widma 32-34)

4.5.3. Reakcja [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P(SiMe₃)-P*t*Bu₂}] (1A) z (Me)*t*BuPCL w THF (1:1)

Kompleks **1A** (0,250 g; 0,318 mmol) oraz (Me)*t*BuPCL (0,044 g; 0,318 mmol). Wydajność **2A**: 0,102 g (47,4%). Na podstawie widma NMR wykonanego z mieszaniny reakcyjnej oszacowano, że w reakcji powstaje około 25% kompleksu o wzorze [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P-P(Me)*t*Bu}] (**5C**).

Przesunięcie kompleksu **5C** ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ 795,77 (P-P(Me)*t*Bu, J_{PP} = 457,76 Hz), 66,57 (P-P(Me)*t*Bu, J_{PP} = 457,76 Hz) ppm.

4.5.4. Reakcja [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P(SiMe₃)-P*t*Bu₂}] (1A) z *i*Pr₂PCL w THF (1:1)

Po reakcji wyizolowano, w postaci krystalicznej dwa produkty: kompleks o wzorze [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P-P*t*Bu₂}] (**2A**) i kompleks o wzorze [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P-P*i*Pr₂}] (**2B**). Kompleks **1A** (0,250 g; 0,318 mmol) oraz *i*Pr₂PCL (0,048 g; 0,318 mmol). Wydajność **2B**: 0,041 g (39,7%) i **2A**: 0,052 g (48,3%).

4.5.5. Reakcja [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P(SiMe₃)-P*t*Bu₂}] (1A) z (Ph)*t*BuPCL w THF (1:1)

Po reakcji wyizolowano, w postaci krystalicznej, dwa produkty: kompleks o wzorze [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P-P*t*Bu₂}] (**2A**) i kompleks o wzorze [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P-P(Ph)*t*Bu}] (**2C**). Kompleks **1A** (0,250 g; 0,318 mmol) oraz (Ph)*t*BuPCL (0,038 g; 0,318 mmol). Wydajność **2C**: 0,071 g (64,5%) i **2A**: 0,025 g (24,2%).

4.5.6. Reakcja [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P(SiMe₃)-P*t*Bu₂}] (1A) z Ph₂PCL w THF (1:1)

Po reakcji wyizolowano, w postaci krystalicznej, tylko jeden związek, kompleks o wzorze [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P-P*t*Bu₂}] (**2A**). Kompleks **1A** (0,250 g; 0,318 mmol) oraz Ph₂PCL (0,070 g; 0,318 mmol). Wydajność **2A**: 0,095 g (44,0%).

4.5.7. Reakcja [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P(SiMe₃)-P*t*Bu₂}] (1A) z (Mes)*t*BuPCl w THF (1:1)

Kompleks **1A** (0,250 g; 0,318 mmol) oraz (Mes)*t*BuPCl (0,077 g; 0,318 mmol). Reakcja wykonana jedynie w celach analizy NMR. Na widmie NMR widoczny jest kompleks **2A** oraz śladowe ilości kompleksu [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P-P(Mes)*t*Bu}].

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) δ 795,77 (P-P(Mes)*t*Bu, J_{PP} = 457,76 Hz), 66,57 (P-P(Mes)*t*Bu, J_{PP} = 457,76 Hz) ppm, -20,3 ppm (s, (Mes)*t*BuP-P(Mes)*t*Bu).

4.5.8. Reakcja [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P(SiMe₃)-P*t*Bu₂}] (1A) z (*i*Pr₂N)*t*BuPCl w THF (1:1)

Kompleks **1A** (0,250 g; 0,318 mmol) oraz (*i*Pr₂N)*t*BuPCl (0,071 g; 0,318 mmol). Reakcja wykonana jedynie w celach analizy NMR. Na widmie NMR widoczne są przede wszystkim sygnały od kompleksu **2A**.

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ 843,70 (P-P*t*Bu₂, J_{PP} = 450,5 Hz), 143,47 (P-P*t*Bu₂, J_{PP} = 450,5 Hz), 82,04 (mały sygnał (*i*Pr₂N)*t*BuP-P(*i*Pr₂N)*t*Bu), 144,62 ppm (nieprzereagowany (*i*Pr₂N)*t*BuPCl).

4.5.9. Reakcja [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P(SiMe₃)-P*t*Bu₂}] (1A) z (Et₂N)₂PCl w THF (1:1)

Kompleks **1A** (0,250 g; 0,318 mmol) rozpuszczono w 15 ml THF, a następnie wkroplono do roztworu (Et₂N)₂PCl (0,134 g; 0,636 mmol) w 2 ml THF. Całość mieszano przez 48 h, w tym czasie nastąpiła zmiana barwy na jasnobrązową. Po tym czasie odparowano THF, a lekko oleistą pozostałość zadano 25 ml pentanu. Otrzymany roztwór przefiltrowano, zatężono do 5 ml objętości i umieszczono w +4 °C. Po 72 h w Schlenku zauważono dwa rodzaje jasnozielonych kryształów, które scharakteryzowano za pomocą XRD. Otrzymane kryształy to ^{Me}NacNacTiCl₂·THF oraz ^{Me}NacNacTiCl{NEt₂}. Dalsze próby krystalizacji nie przyniosły efektu, z tego względu wykonano widmo NMR z mieszaniny reakcyjnej, które wykazało powstanie heksa-fosforowego związku *t*Bu₂P-P(μ₂-PNEt₂)₂P-P*t*Bu₂ (**5E**) – fosfetanu.

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ P1P1' m, 58,45 ppm; P2P2' m, 20,10 ppm; P3P3' m, -26,24 ppm.

4.6. Badanie reaktywności Fosfa-Wittiga

4.6.1. Reakcja [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P(SiMe₃)-P^tBu₂}] (1A) z (Me)₂CO w THF (1:2)

Kompleks **1A** (0,120 g; 0,133 mmol) rozpuszczono w 3 ml THF i wkropiono do niego (Me)₂CO (0,023 ml; 0,784 g/ml; 0,266 mmol). Prawie natychmiast nastąpiła zmiana barwy roztworu na niebieską. Całość mieszano 15 min, po czym odparowano THF, a stałą pozostałość zadano 10 ml pentanu. Otrzymany roztwór przefiltrowano, zatężono do 2 ml objętości i umieszczono w +4°C. Po 24 h w roztworze pojawiły się fioletowo-niebieskie kryształy, które scharakteryzowano jako kompleks o wzorze [{{(ArN=C(Me)CHC(Me)=NAr)(C(Me₂)₂O)Ti(Cl){P^tBu₂-P(SiMe₃)C(Me₂)₂O}}] (**6A**). Wydajność reakcji 0,074 g (68,2%).

4.6.2. Reakcja [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P(SiMe₃)-P^tBu₂}] (1A) z CyCOH w THF (1:2)

Kompleks **1A** (0,120 g; 0,133 mmol) rozpuszczono w 3 ml THF i wkropiono do niego CyCOH (0,032 ml; 0,926 g/ml; 0,266 mmol). Prawie natychmiast nastąpiła zmiana barwy roztworu na fioletową. Całość mieszano 15 min, po czym odparowano THF. Otrzymany osad zadano 10 ml pentanu, a roztwór przefiltrowano, zatężono do 2 ml objętości i umieszczono w +4°C. Po 24 h roztwór przeniesiono do -30°C, jednak po kolejnych 48 h nie zaobserwowano krystalicznego produktu. Następnie zmieniono rozpuszczalnik na toluen. Próby krystalizacji nie przyniosły efektu.

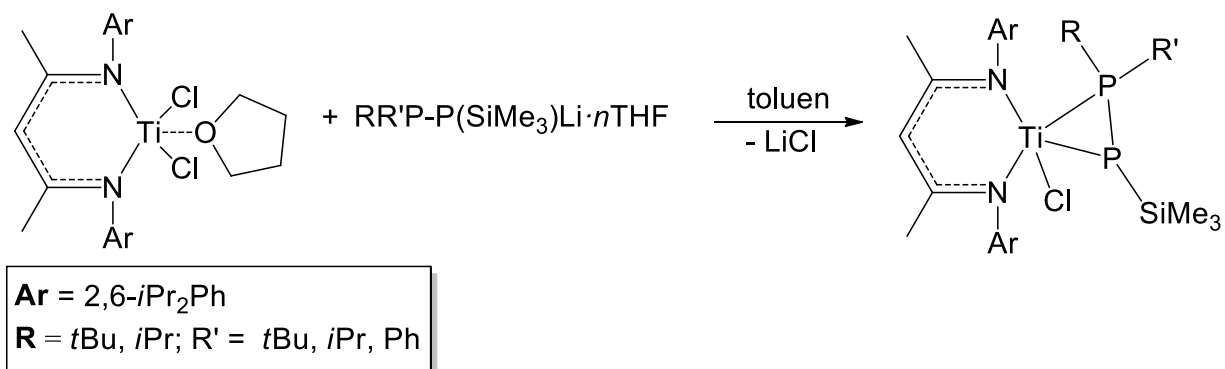
5. Dyskusja otrzymanych wyników

Głównym celem prezentowanej pracy było otrzymanie fosfanylofosfidowych i fosfanylofosfinidenowych kompleksów tytanu z ligandem β -diketiminowym oraz PNP i zbadanie ich właściwości. W tym celu zbadano reaktywność wyjściowych kompleksów tytanu(III) względem soli litowych difosfanów $RR'P-P(SiMe_3)Li$, w wyniku czego otrzymane zostały pożądane kompleksy. Następnym krokiem była analiza mieszaniny reakcyjnej metodami NMR, izolacja produktów oraz wyznaczenie struktur za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej. Część produktów reakcji scharakteryzowano przy użyciu spektroskopii NMR oraz potwierdzono metodą analizy elementarnej.

Kompleksy fosfanylofosfidowe i fosfanylofosfinidenowe zostały otrzymane w oparciu o metody opracowane w Katedrze Chemii Nieorganicznej przez zespół badawczy prof. Pikiesa. Kolejną istotną częścią pracy było zbadanie reaktywności β -diketiminowych kompleksów tytanu(III) z ligandem fosfanylofosfidowym względem wybranych odczynników elektrofilowych i nukleofilowych. Wszystkie otrzymane kompleksy tytanu stanowią nowe związki.

5.1. Synteza β -diketiminowych kompleksów tytanu(III) z ligandem fosfanylofosfidowym

Reakcje β -diketiminowych kompleksów tytanu(III) z solami litowymi difosfanów o ogólnym wzorze $RR'P-P(SiMe_3)Li \cdot nTHF$, gdzie $R = tBu, iPr$ i $R' = tBu, iPr, Ph$ przeprowadzono w toluenie według poniższego schematu.

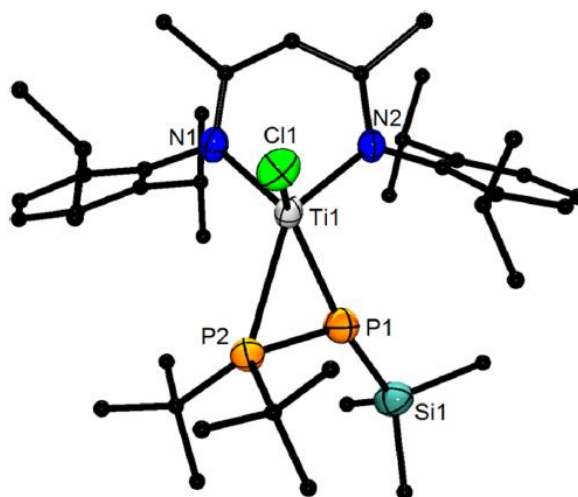


Schemat 28. Ogólna metoda otrzymywania kompleksów tytanu(III) z ligandem fosfanylofosfidowym.

Dla wszystkich soli litowych difosfanów reakcję przeprowadzono według tej samej procedury. Substraty zmieszano w -30°C w stosunku molowym 1:1. Po każdej z tych reakcji wyizolowano produkty w postaci krystalicznej, co pozwoliło na ustalenie struktur molekularnych, przy pomocy rentgenowskiej analizy strukturalnej. W związku z paramagnetycznym charakterem kompleksów (+3 stopień utlenienia atomu tytanu) uzyskanie monokryształów tych kompleksów było bardzo cenne i pomocne dla ich identyfikacji.

5.1.1. Reakcja $^{\text{Me}}\text{NacNacTiCl}_2\cdot\text{THF}$ z $t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}\cdot 2,80\text{THF}$ w toluenie

Odpowiednie do pomiaru kryształy uzyskano z roztworu pentanowego (postać zielonych płytek). Kompleks $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}t\text{Bu}_2\}]$ (**1A**) krystalizuje w układzie trójskośnym i w grupie przestrzennej *P*-1 z dwiema cząsteczkami oraz połową cząsteczki pentanu w komórce elementarnej (Rys. 10).



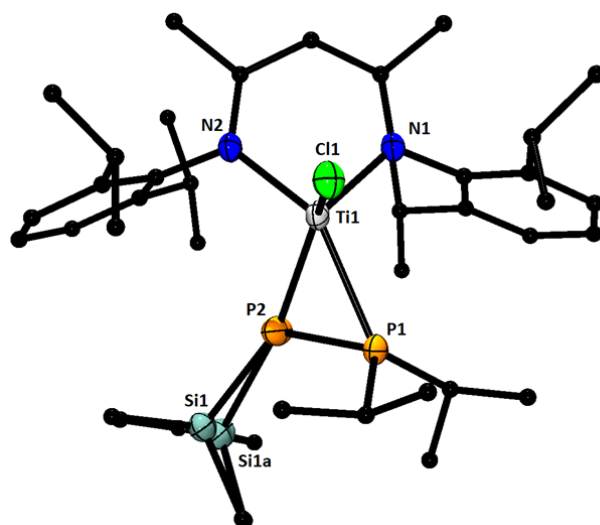
Rys. 10. Struktura molekularna kompleksu o wzorze $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}t\text{Bu}_2\}]$ (**1A**). Wybrane długości wiązań (Å) i miary kątów ($^\circ$): Ti1–N1 2,069(4), Ti1–N2 2,088(4), Ti1–Cl1 2,309(2), Ti1–P1 2,445(2), Ti1–P2 2,675(18), P1–P2 2,125(2), P1–Si1 2,236(3); N1–Ti1–N2 88,94(16), N1–Ti1–Cl1 99,36(14), Cl1–Ti1–P1 128,52(7), Cl1–Ti1–P2 99,32(6), P1–Ti1–P2 48,78(5), P2–P1–Si1 124,17(9), P2–P1–Ti1 71,28(7), Si1–P1–Ti1 160,46(9).
Sumy kątów wokół atomów fosforu: $\Sigma\text{P1} = 355,91$, $\Sigma\text{P2} = 335,74$.

Długość wiązania P–P w powyższym kompleksie wynosi 2,125(2) Å. Jest to bardzo krótkie wiązanie pojedyncze w porównaniu z otrzymanymi do tej pory kompleksami, zawierającymi metale IV grupy układu okresowego: $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\{\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}i\text{Pr}_2\text{-}k\text{P}^1\}]$ 2,187 Å i $[\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{Cl})\{\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}i\text{Pr}_2\text{-}k\text{P}^1\}]$ 2,185 Å^{71,86}. Wpływ na to może mieć inna koordynacja liganda difosforowego do centrum metalicznego, która dla kompleksu hafnu i cyrkonu jest koordynacją terminalną, a dla otrzymanego kompleksu **1A** jest koordynacją boczną. Długości wiązania Ti–P wynoszą kolejno 2,445(2) Å i 2,675(18) Å, co jest typowe dla kompleksów z koordynacją boczną⁷⁶. Koordynacja atomu centralnego przyjmuje kształt zniekształconej bipiramidy trygonalnej, a w skład sfery koordynacyjnej wchodzi dwa atomy fosforu, dwa atomy azotu oraz atom chloru. Suma kątów wokół atomu P1 wskazuje na płaską geometrie, natomiast wokół P2 geometria jest bardziej piramidalna. Ligand fosfanylofosfidowy przyjmuje stopień utlenienia –I, ligand β-diketiminowy –I oraz jon chlorkowy również –I, zatem atom tytanu w **1A** znajduje się na +III stopniu utlenienia. Niesparowana liczba elektronów atomu centralnego powoduje również, że otrzymanego kompleksu nie można scharakteryzować za pomocą spektroskopii NMR. Dodatkowo otrzymany kompleks jest związkiem przejściowym w syntezie kompleksu tytanu(IV) z ligandem fosfanylofosfinidowym (patrz Schemat. 32). Użycie do syntezy niepolarnego

rozpuszczalnika (toluen) powoduje zatrzymanie syntezy na etapie kompleksu z ligandem $t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)$.

5.1.2. Reakcja $^{\text{Me}}\text{NacNacTiCl}_2 \cdot \text{THF}$ z $i\text{Pr}_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 2,85\text{THF}$ w toluenie

Podobnie do syntezy **1A**, $i\text{Pr}_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 2,85\text{THF}$ reaguje z $^{\text{Me}}\text{NacNacTiCl}_2 \cdot \text{THF}$ dając drobne, zielone kryształy $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2-\text{P}(\text{SiMe}_3)-\text{P}/i\text{Pr}_2\}]$ (**2B**) (Rys. 11), które scharakteryzowano za pomocą XRD. **2B** krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej $P2_1/n$ z czterema cząsteczkami w komórce elementarnej.



Rys. 11. Struktura molekularna kompleksu o wzorze $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2-\text{P}(\text{SiMe}_3)-\text{P}/i\text{Pr}_2\}]$ (**1B**). Wybrane długości wiązań (Å) i miary kątów ($^\circ$): Ti1–N1 2,056(2), Ti1–N2 2,097(2), Ti1–Cl1 2,2823(8), Ti1–P1 2,4768(10), Ti1–P2 2,5648(9), P1–P2 2,1169(9), P1–Si1 2,223(3); N1–Ti1–N2 89,24(8), N1–Ti1–Cl1 103,73(7), N2–Ti1–Cl1 103,64(7), N1–Ti1–P1 118,87(7), N2–Ti1–P1 96,60(7), Cl1–Ti1–P1 132,82(4), N1–Ti1–P2 106,97(6), N2–Ti1–P2 146,21(7), Cl1–Ti1–P2 101,01(3), P1–Ti1–P2 49,62(3), P2–P1–Ti1 67,35(3). W tym przypadku grupa SiMe_3 prezentuje nieuporządkowanie o obsadzeniu w stosunku 69:31. Sumy kątów wokół atomów fosforu:

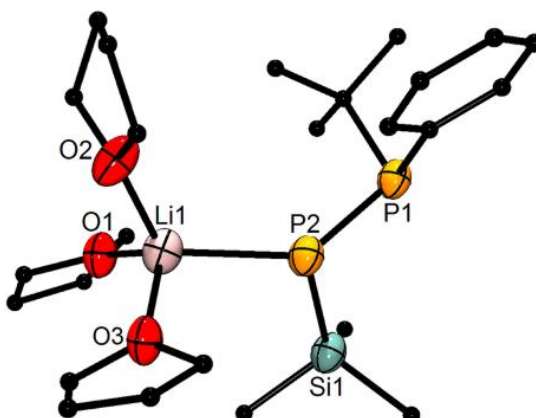
$$\Sigma\text{P1} = 342,32, \Sigma\text{P2} = 357,51.$$

Długość wiązania pomiędzy atomami fosforu jest podobna jak w przypadku kompleksu $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2-\text{P}(\text{SiMe}_3)-\text{P}/t\text{Bu}_2\}]$ (**1A**) wynosi 2,1169(9) Å. Ligand fosfanylofosfidowy przyjmuje koordynacje boczna do atomu metalu, a długości wiązania tytan-fosfor wynoszą odpowiednio 2,4768(10) Å i 2,5648(9) Å. Długości te są niewiele mniejsze od tych, które zostały zaobserwowane w kompleksie **1A**. Atom tytanu przyjmuje koordynacje zniekształconej bipiramidy

trygonalnej i jest koordynowany przez dwa atomy azotu, dwa atomy fosforu i atom chloru. Suma kątów wokół atomu P1 wskazuje na geometrie bliższą piramidalnej, a wokół atomu P2 na geometrie płaską.

5.1.3. Reakcja $^{\text{Me}}\text{NacNacTiCl}_2 \cdot \text{THF}$ z $(\text{Ph})\text{tBuP-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 2,20\text{THF}$ w toluenie

Dla tytanowego kompleksu β -diketiminowego $^{\text{Me}}\text{NacNacTiCl}_2 \cdot \text{THF}$ przeprowadzono jeszcze jedną reakcję z solą litową difosfanu, zawierającą mieszane podstawniki na atomie fosforu $(\text{Ph})\text{tBuP-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 2,20\text{THF}$. W związku z tym, że struktura molekularna tej soli nie została wcześniej określona, podjęto próbę otrzymania jej w postaci krystalicznej. Odpowiednie do pomiaru kryształki otrzymano z układu eter naftowy/THF. Przeprowadzone badania X-ray wykazały, że związek ma wzór $(\text{Ph})\text{tBuP-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 3,00\text{THF}$ (Rys. 12) i krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej Cc z czterema cząsteczkami komórce elementarnej.

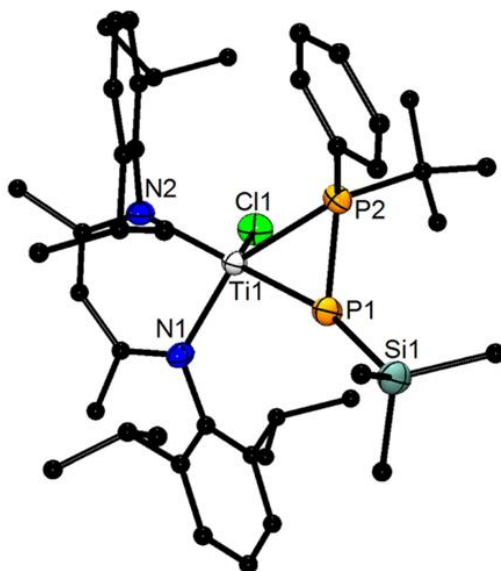


Rys. 12. Struktura molekularna soli litowej $(\text{Ph})\text{tBuP-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 3,00\text{THF}$. Wybrane długości wiązań (Å) i miary kątów ($^\circ$): P1-P2 2,146(3), P2-Si1 2,193(4), P2-Li1 2,518(17); P1-P2-Si1 101,10(14), P1-P2-Li1 138,6(4), Si1-P2-Li1 110,0(4). Sumy kątów wokół atomów fosforu: $\Sigma\text{P1} = 308,42$, $\Sigma\text{P2} = 349,69$.

Długość wiązania P-P wynosi 2,146(3) Å i jest znacznie, krótsza niż w przypadku pochodnych $\text{tBu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 3\text{THF}$ (2,178(2) Å) i $\text{tPr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 3\text{THF}$ (2,171(7) i 2,178(7) Å)^{93,95}. Wartości sumy kątów wokół atomu P1 wskazują na geometrie piramidalną, natomiast wokół P2 na geometrie płaską. Atom litu przyjmuje geometrie zniekształconego tetraedru i oprócz wiązania z fosforem otoczony jest jeszcze trzema cząsteczkami THF. Ilość cząsteczek THF różni się pomiędzy wyznaczoną strukturą, a wyizolowanym związkiem. Jest to związane z faktem, że pomiar

za pomocą X-ray wykonano z kryształów wyizolowanych bezpośrednio z roztworu, natomiast pozostałą część kryształów poddano suszeniu pod próżnią (10^{-3} mmHg). Finalną ilość THF, dla używanego preparatu wyznaczono za pomocą analizy NMR.

Syntezę z wykorzystaniem nowej pochodnej difosfanu przeprowadzono w toluenie, w stosunku molowym 1:1. Produkt wyizolowano w postaci zielonych kryształów w formie igieł. Otrzymany kompleks **1C** krystalizuje w układzie jednoskośnym i w grupie przestrzennej $P2_1/n$ z czterema cząsteczkami kompleksu w komórce elementarnej. Podobnie jak w poprzednich kompleksach na jednym z atomów fosforu (fosfor fosfidowy) znajduje się grupa trimetylosililowa (Rys. 13). Odległość pomiędzy atomami fosforu wynosi 2.1150(15) Å i jest porównywalna do tych, które zaobserwowano w **1A** (2,125(2) Å) i w **1B** (2,1169(9) Å).



Rys. 13. Struktura molekularna kompleksu o wzorze $[\text{Me}_6\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{Ph})\text{tBu}\}]$ (**1C**). Wybrane długości wiązań (Å) i miary kątów ($^\circ$): P1-P2 2,1150(15), P1-Ti1 2,4481(12), P2-Ti1 2,5950(12), Ti1-Cl1 2,2969(13), Ti-N1 2,073(3), Ti-N2 2,074(3), P1-Si1 2,2564(15); Ti1-P1-P2 68,87(4), Ti1-P2-P1 61,64(4), P1-Ti1-P2 49,49(4), P1-Ti1-Cl1 123,21(5), P2-Ti1-Cl1 100,73(4), N1-Ti1-N2 89,22(12), N1-Ti1-Cl1 103,35(10), N2-Ti1-Cl1 103,40(10), P2-P1-Si1 122,57(6), Si1-P1-Ti1 165,10(6). Sumy kątów wokół atomów fosforu:

$$\Sigma\text{P1} = 356,54, \Sigma\text{P2} = 331,89.$$

Suma kątów wokół atomu P1 wskazuje na płaską geometrie, natomiast wokół P2 geometrie piramidalną. Koordynacja difosforowego liganda również w tym przypadku jest koordynacją boczną, a długości wiązania P-Ti wynoszą 2,4481(12) Å

i 2,5950(12) Å. Pięcio-koordynacyjny atom tytanu wykazuje geometrie zniekształconej piramidy kwadratowej, w której jon chlorkowy znajduje się w pozycji aksjalnej.

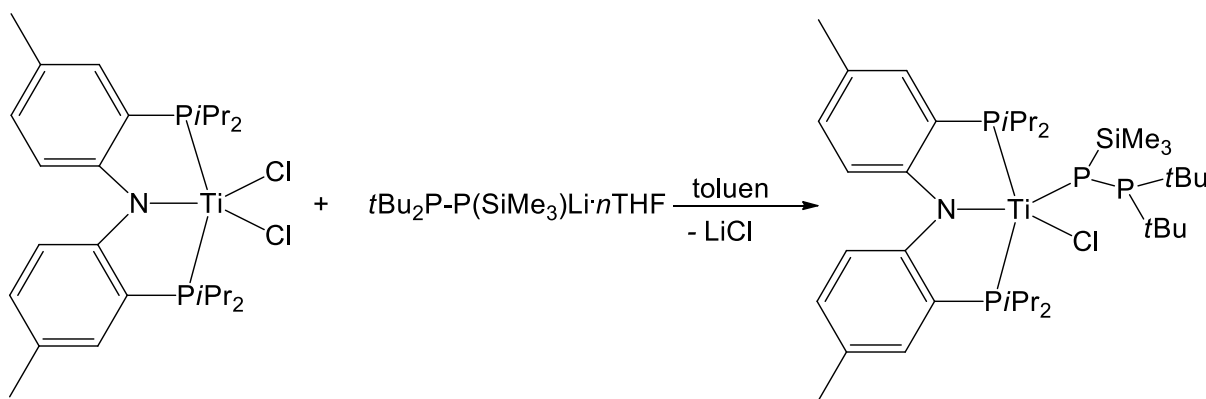
Odpowiedni dobór warunków reakcji spowodował, że prezentowane powyżej kompleksy **1A**, **1B** i **1C** wyizolowano z wysoką wydajnością (rzędu ~60%). Wszystkie syntezy są w 100% powtarzalne. Wszystkie te aspekty oraz sama budowa kompleksów, która nadaje im właściwości zarówno elektrofilowych (-SiMe₃) oraz nukleofilowych (-Cl) spowodowały, że kompleksy te wykorzystano, jako atrakcyjne substraty do badań reaktywności.

5.2. Synteza kompleksów PNP tytanu(III) z ligandem fosfanylofosfidowym

Reakcje kompleksów PNP tytanu(III) z solami litowymi difosfanów o ogólnym wzorze RR'P-P(SiMe₃)Li·nTHF również przeprowadzono w toluenie. Nie podano ogólnego schematu otrzymywania tych kompleksów ze względu na fakt, że otrzymane kompleksy prezentują różne koordynacje liganda fosfanylofosfidowego do centrum metalicznego.

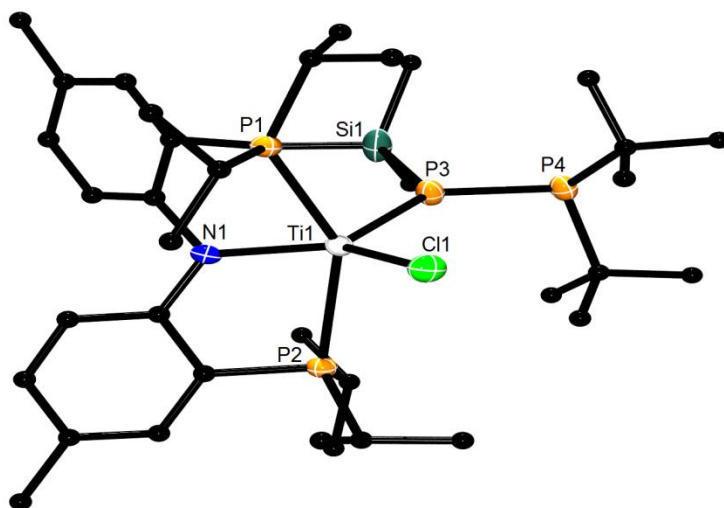
5.2.1. Reakcje (PNP)TiCl₂ z tBu₂P-P(SiMe₃)Li·2,80THF w toluenie

Reakcję tytanowego kompleksu (PNP)TiCl₂ z solą litową difosfanu tBu₂P-P(SiMe₃)Li·2,80THF przeprowadzono w dwóch stosunkach molowych reagentów 1:1 oraz 1:2. W obu przypadkach medium reakcyjnym był toluen. W pierwszej reakcji stosunek molowy reagentów wynosił 1:1 (Schemat 29).



Schemat 29. Reakcja otrzymywania kompleksu [(PNP)Ti(Cl){η¹-P(SiMe₃)-P^tBu₂}] (**1D**).

Produkt reakcji otrzymano w postaci czerwonych kryształów, a strukturę wyizolowanego kompleksu o wzorze $[(\text{PNP})\text{Ti}(\text{Cl})\{\eta^1\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}^t\text{Bu}_2\}]$ (**1D**) wyznaczono za pomocą analizy rentgenowskiej (Rys. 14). Otrzymany kompleks krystalizuje w układzie jednoskośny i w grupie przestrzennej $P2_1/n$ z czterema cząsteczkami w komórce elementarnej.

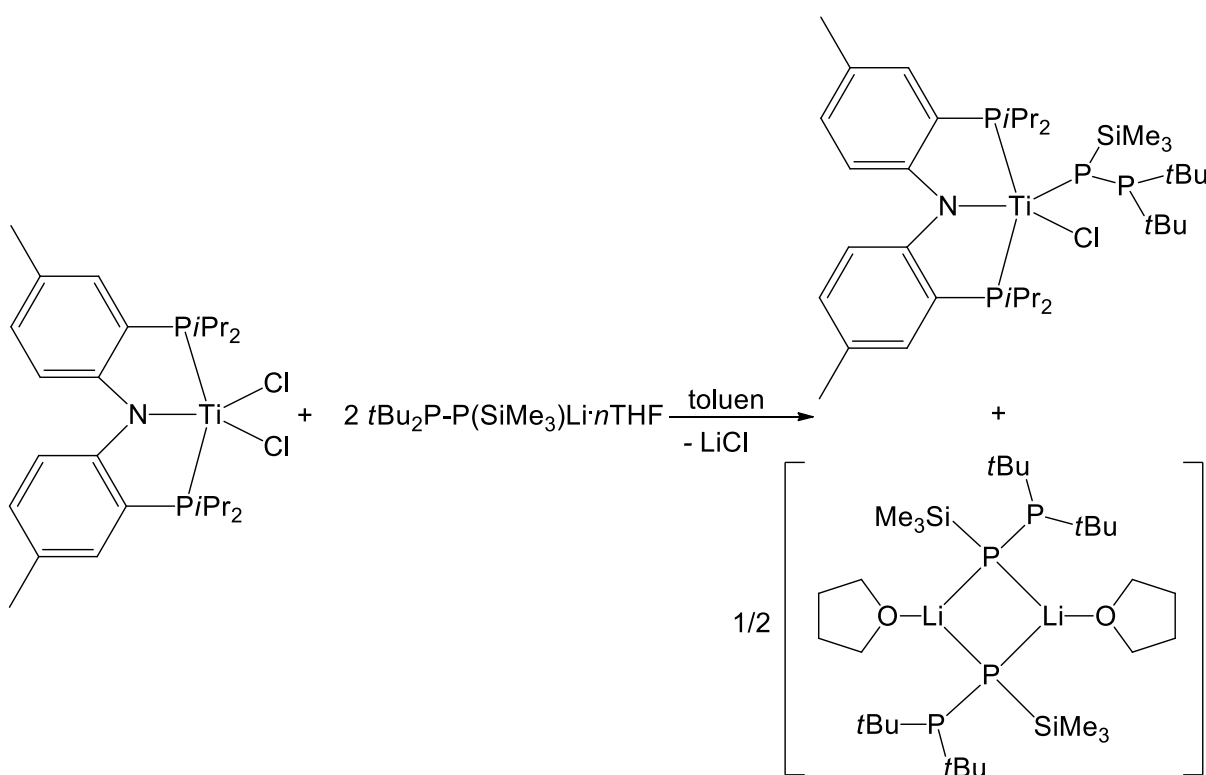


Rys. 14. Struktura molekularna kompleksu o wzorze $[(\text{PNP})\text{Ti}(\text{Cl})\{\eta^1\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}^t\text{Bu}_2\}]$ (**1D**). Wybrane długości wiązań (Å) i miary kątów ($^\circ$): Ti1-N1 2,0706(19), Ti1-Cl1 2,3303(7), Ti1-P1 2,5599(7), Ti1-P2 2,5888(7), Ti1-P3 2,4529(7), P3-P4 2,1961(9), P3-Si1 2,2347(9); P1-Ti1-P2 144,36(2), Ti1-P3-Si1 123,16(3), Ti1-P3-P4 138,03(3), P3-Ti1-Cl1 108,39(3), P1-Ti1-P3 103,41(2), P2-Ti1-P3 109,15(3), N1-Ti1-Cl1 131,51(5). Sumy kątów wokół atomów fosforu: $\Sigma\text{P3} = 359,47$, $\Sigma\text{P4} = 321,35$.

Powyższa struktura prezentuje pierwszy fosfanylofosfidowy kompleks tytanu o koordynacji terminalnej. Interesujący jest fakt, że wiązanie fosfor-fosfor jest znacznie dłuższe niż we wcześniejszych otrzymanych kompleksach z ligandem fosfanylofosfidowym i wynosi 2,1961(9) Å. Różnice długości wiązań mogą wynikać z innej koordynacji liganda difosforowego do atomu tytanu. W poprzednich β -diketiminowych kompleksach ligand wykazywał koordynację boczna do atomu tytanu. Podobne długości wiązania P-P prezentują kompleksy cyrkonu i hafnu, które również posiadają koordynację terminalną liganda difosforowego do atomu metalu. Dla cyrkonowego kompleksu $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\{\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}^t\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{P}^1\}]$ długość wiązania P-P wynosi 2,187(2) Å, a dla kompleksu hafnu $[\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{Cl})\{\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}^t\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{P}^1\}]$ to samo wiązanie ma długość 2,185(1) Å⁸⁶. Atom tytanu posiada w tym kompleksie stopień

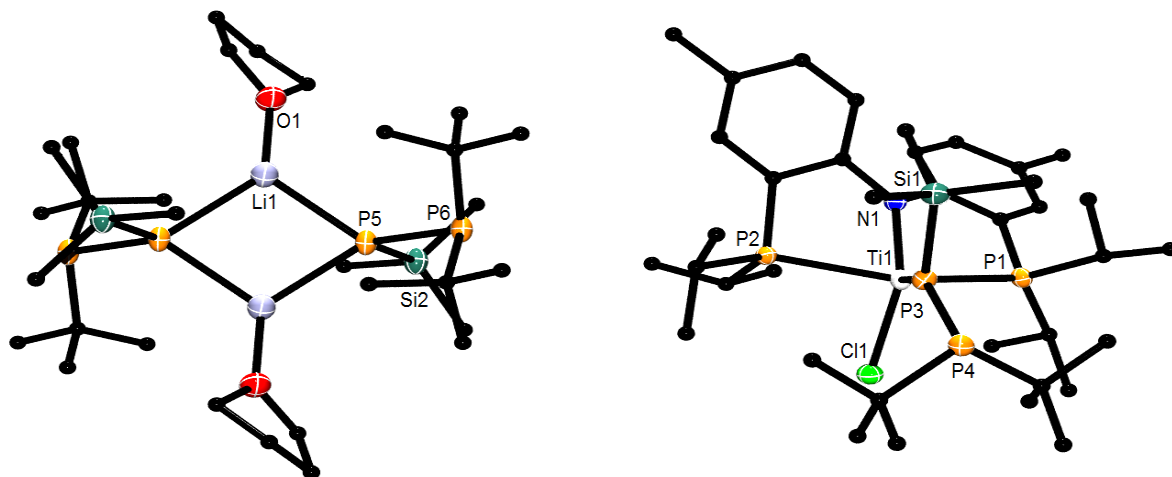
utlenienia +III. Atom centralny przyjmuje koordynacje bipiramidy trygonalnej i jest koordynowany przez atom azotu, trzy atomy fosforu i atom chloru. Geometria wokół atom P3 ($\Sigma P3 = 359,47^\circ$) jest praktycznie idealnie płaska, natomiast w obrębie atomu P4 ($\Sigma P4 = 321,35^\circ$) jest piramidalna.

Drugą reakcją wykonano ze zwiększoną ilością soli litowej difosfanu w stosunku do tytanowego kompleksu. Reakcję tę wykonano w celu eliminacji grupy $-\text{SiMe}_3$ poprzez dodatkowy ekwiwalent soli litowej (Schemat 30).



Schemat 30. Reakcja otrzymywania kompleksu $[(\text{PNP})\text{Ti}(\text{Cl})\{\eta^1\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}t\text{Bu}_2\}][t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}(\text{THF})_2]$ (**1D'**).

Po reakcji wyizolowano jedynie produkt w postaci czerwonych monokryształów, które scharakteryzowano jako kompleks $[(\text{PNP})\text{Ti}(\text{Cl})\{\eta^1\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}t\text{Bu}_2\}][t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}(\text{THF})_2]$ (**1D'**) (Rys. 15). Niestety uzyskany wynik wskazuje, że związek **1D** nie reaguje z nadmiarem soli litowej difosfanu. Otrzymany kompleks **1D'** krystalizuje w układzie jednoskośnym i w grupie przestrzennej $P2_1/n$ z czterema cząsteczkami w komórce elementarnej.

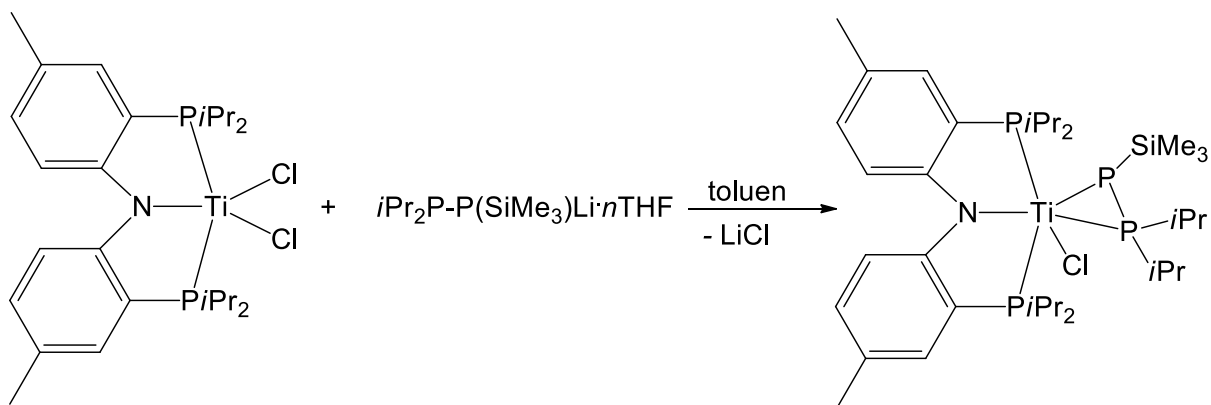


Rys. 15. Struktura molekularna kompleksu o wzorze $[(PNP)Ti(Cl)\{\eta^1-P(SiMe_3)-P\textit{t}Bu_2\}] [tBu_2P-P(SiMe_3)Li(THF)]_2$ (**1D'**). Wybrane długości wiązań (Å) i miary kątów (°): Ti1-N1 2,076(2), Ti1-Cl1 2,3535(7), Ti1-P1 2,6185(8), Ti1-P2 2,5742(8), Ti1-P3 2,4482(8), P3-P4 2,1975(9), P3-Si1 2,2434(9), P5-P6 2,1865(9), P5-Si2 2,2049(10), P5-Li1 2,494(4), Li1-Li1' 3,095(9); P1-Ti1-P2 144,93(3), Ti1-P3-Si1 123,42(3), P1-Ti1-P3 109,21(3), P2-Ti1-P3 303,07(3), N1-Ti1-Cl1 130,24(6). Sumy kątów wokół atomów fosforu:
 $\Sigma P3 = 359,11$, $\Sigma P4 = 319,94$.

Prezentowana powyżej struktura przedstawia otrzymany już wcześniej kompleks o wzorze $[(PNP)Ti(Cl)\{\eta^1-P(SiMe_3)-P\textit{t}Bu_2\}]$ (**1D**), który w swoim otoczeniu zawiera dodatkową cząsteczkę powstałą przez dimeryzację soli litowej difosfanu (nadmiar użyty do reakcji). Atomy znajdujące się w centrum dimeru tworzą płaską, heterocykliczną strukturę, zawierającą połączenia fosfor-lit. Atomy litu są koordynowane nie tylko przez atomy fosforu, ale także przez cząsteczki THF, przez co lit przyjmuje koordynację płaską, trójkątną. Ugrupowania $tBu_2P-P(SiMe_3)$ znajdujące się w cząsteczce dimeru położone są względem siebie w pozycji trans. Odległość między atomami fosforu w $P-P\textit{t}Bu_2$ wynosi 2,212(6) Å, co równe jest standardowej długości wiązania pojedynczego pomiędzy atomami fosforu. Znajdująca się w strukturze kompleksu cząsteczka dimeru została już wcześniej otrzymana i wyizolowana¹⁰⁸.

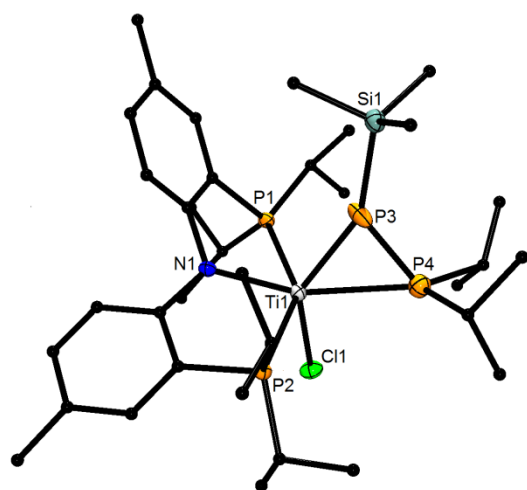
5.2.2. Reakcje (PNP)TiCl₂ z *i*Pr₂P-P(SiMe₃)Li·2,85THF w toluenie

Ostatnią reakcję dla tytanowego kompleksu PNP wykonano również w toluenie, w stosunku molowym reagentów 1:1 (Schemat 31). W tym przypadku do reakcji użyto soli litowej o wzorze *i*Pr₂P-P(SiMe₃)Li·2,85THF.

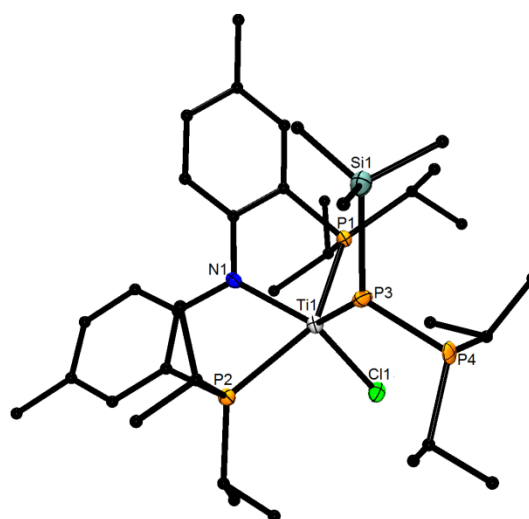


Schemat 31. Reakcja otrzymywania kompleksu [(PNP)Ti(Cl){ η^2 -P(SiMe₃)-P(*i*Pr₂)}] (**1E**).

Otrzymany kompleks tytanu(III) o wzorze [(PNP)Ti(Cl){ η^2 -P(SiMe₃)-P(*i*Pr₂)}] (**1E**) (Rys. 16) wyizolowano w postaci czerwono-pomarańczowych kryształów w formie sześciątów. **1E** krystalizuje w układzie trójskośnym w grupie przestrzennej *P*-1 z dwiema cząsteczkami w komórce elementarnej.



1E¹ – obsadzenie 75%



1E² - obsadzenie 25%

Rys. 16. Struktury molekularne kompleksów o wzorach $[(PNP)Ti(Cl)\{\eta^2-P(SiMe_3)-P\Pr_2\}]$ ($1E^1$) i $[(PNP)Ti(Cl)\{\eta^1-P(SiMe_3)-P\Pr_2\}]$ ($1E^2$). Wybrane długości wiązań (Å) i miary kątów (°) dla kompleksu $1E^1$: Ti1-N1 2,023(15), Ti1-Cl1 2,410(6), Ti1-P1 2,598(9), Ti1-P2 2,610(11), Ti1-P3 2,380(7), Ti1-P4 2,685(7), P3-P4 2,091(4), P3-Si1 2,167(9); P1-Ti1-P2 149,1 (4), P3-Ti1-P4 48,29(15), Ti1-P3-Si1 157,2(3), Ti1-P3-P4 73,50(19), P3-Ti1-Cl1 140,0(3), P4-Ti1-Cl1 95,1(2), P1-Ti1-P3 91,8(3), P2-Ti1-P3 105,6(3), P1-Ti1-P4 113,8(2), P2-Ti1-P4 96,8(3), N1-Ti1-Cl1 113,5(5). Sumy kątów wokół atomów fosforu: $\Sigma P3 = 359,23$, $\Sigma P4 = 329,5$. Dla kompleksu $1E^2$: Ti1-N1 2,16(4), Ti1-Cl1 2,153(14), Ti1-P1 2,82(2), Ti1-P2 2,63(3), Ti1-P3 2,517(15), P3-P4 2,179(12), P3-Si1 2,549(17); P1-Ti1-P2 144,2(7), P4-P3-Ti1 116,1(5), Ti1-P3-Si1 126,0(6), P3-Ti1-Cl1 107,0(6), P1-Ti1-P3 113,0(6), P2-Ti1-P3 90,9(7), N1-Ti1-Cl1 113,5(5). Sumy kątów wokół atomów fosforu: $\Sigma P3 = 352,37$, $\Sigma P4 = 330,63$.

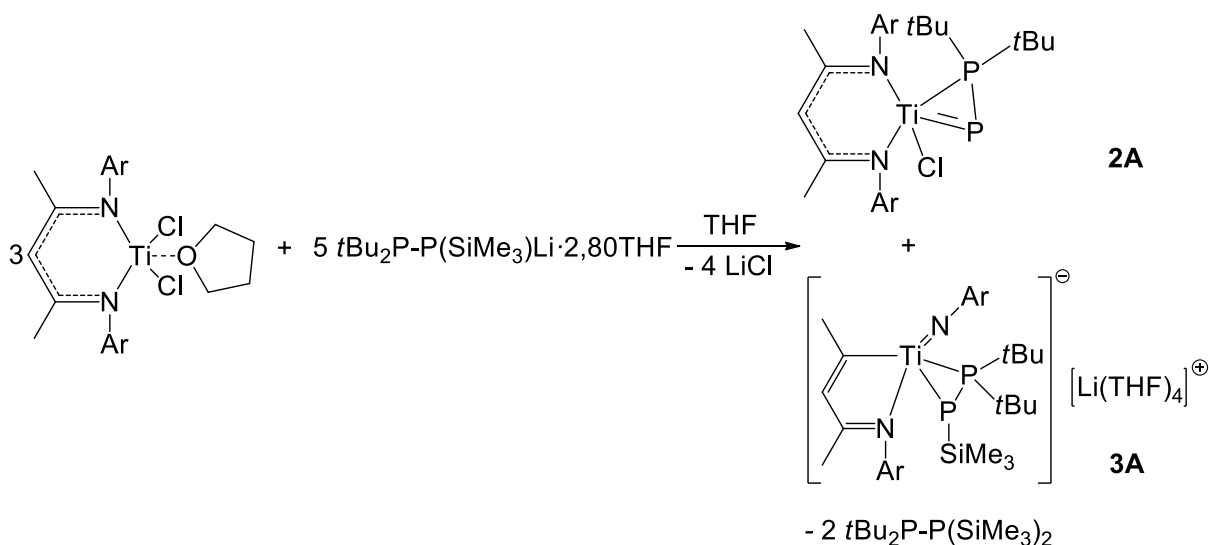
W uzyskanym kompleksie ligand fosfanylofosfidowy koordynuje do atomu tytanu w dwojaki sposób. W 75% cząsteczek wykazuje on koordynację boczną, natomiast w 25% koordynację terminalną. Dla zaobserwowanego nieuporządkowania statycznego zbudowano model uwzględniający obie koordynacje, co poprawiło znacznie parametry rozwiązania struktury (wskaźnik rozbieżności zmalał z 9% do 6%). Długości wiązania P-P wynoszą odpowiednio 2,091(4) Å dla koordynacji bocznej i 2,179(12) Å dla koordynacji terminalnej. Podobne analogie w długościach wiązań obserwowano dla β -diketiminowych kompleksów tytanu z ligandem fosfanylofosfidowym (koordynacje boczne, krótkie wiązanie) i dla tytanowych kompleksów PNP z tym samym ligandem difosforowym (koordynacje terminalne, długie wiązanie). Natomiast długości wiązań tytan-fosfor dla koordynacji bocznej wynoszą 2,380(7) Å i 2,685(7) Å, a długość tego wiązania dla koordynacji terminalnej jest praktycznie wartością średnią tych dwóch długości i wynosi 2,517(15) Å. Atom tytanu w kompleksie $1E^1$ (75% obsadzenia) przyjmuje koordynację oktaedryczną, a w kompleksie $1E^2$ koordynację bipiramidy trygonalnej. Zarówno dla kompleksu $1E^1$ jak i $1E^2$ geometria wokół atomu fosforu P3 jest praktycznie płaska, natomiast wokół P4 występuje geometria piramidalna.

Otrzymany wynik w bardzo przejrzysty sposób obrazuje różnice wynikające z zawady sterycznej. Dla kompleksu $1D$ występuje tylko koordynacja boczna, podczas gdy w kompleksie $1E$ obserwowana jest koordynacja przejściowa między bocznią, a terminalną.

5.3. Synteza β -diketiminowych kompleksów tytanu(IV) z ligandem fosfanylofosfinidenowym

5.3.1. Reakcja $^{\text{Me}}\text{NacNacTiCl}_2 \cdot \text{THF}$ z $t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 2,80\text{THF}$ w THF (3:5)

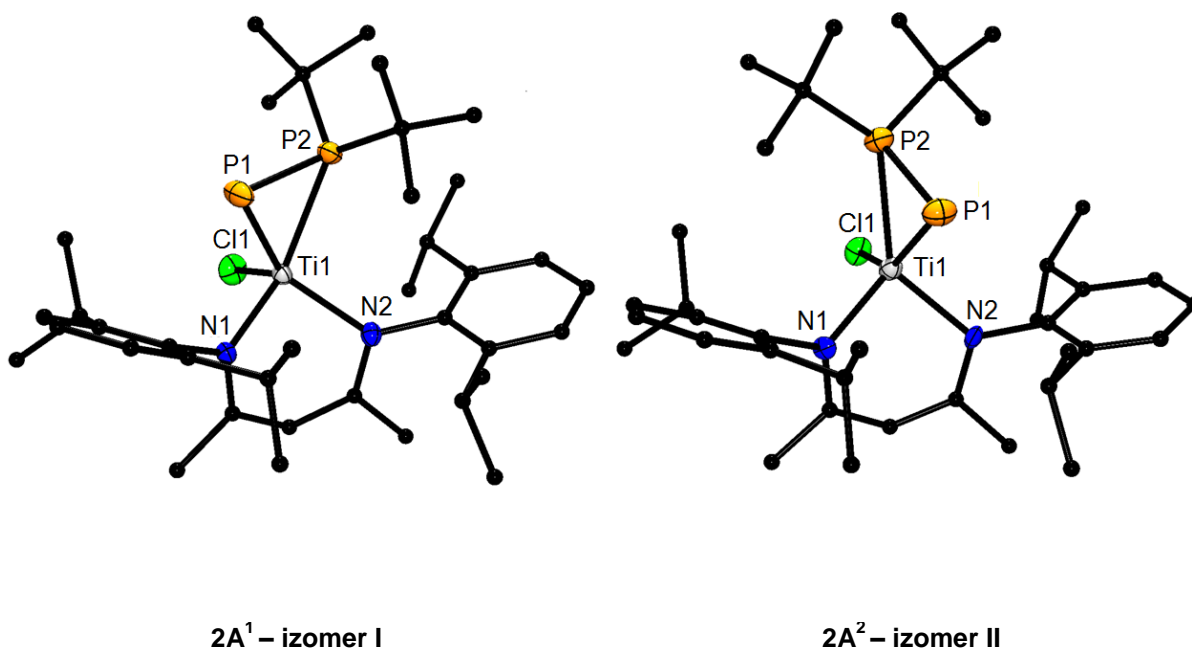
Syntezę przeprowadzono w rozpuszczalniku polarnym - THF, a stosunek molowy reagentów wynosił 3:5 (3 mole $\text{NacNacTiCl}_2 \cdot \text{THF}$ na 5 moli soli litowej difosfanu). Syntezę z nadmiarem soli litowej difosfanu wykonano w celu uzyskania β -diketiminowego kompleksu tytanu(III) z ligandem fosfanylofosfinidenowym. Spodziewanego związku nie otrzymano, jednak po reakcji wyizolowano nieoczekiwane produkty.



Schemat 32. Reakcja otrzymywania kompleksów: $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}t\text{Bu}_2\}]$ (**2A**) i $[\{\text{ArNC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\}\text{Ti}(\text{N}=\text{Ar})\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}t\text{Bu}_2\}]^-\text{[Li}(\text{THF})_4\text{]}^+$ (**3A**).

Pierwszym z nich był produkt utlenienia wyizolowany w postaci zielonych sześciątów. Za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej wyznaczono strukturę kompleksu jako $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}t\text{Bu}_2\}]$ (**2A**) (Rys. 17). Otrzymany kompleks krystalizuje w układzie jednoskośnym i w grupie przestrzennej $P2_1/n$ z czterema cząsteczkami w komórce elementarnej. Poniższa struktura (**2A**¹) prezentuje fosfanylofosfinidenowy kompleks tytanu o koordynacji bocznej. Długość wiązania P–P wynosi 2,1022(8) Å i jest to wiązanie krótsze w stosunku do wiązania występującego w kompleksie $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}t\text{Bu}_2\}]$ (**1A**). Wartość ta jest porównywalna do długości wiązania w kompleksie $[(\eta^2\text{-}t\text{Bu}_2\text{P-P})\text{Nb}(\text{N}[\text{Np}]\text{Ar})_3]$

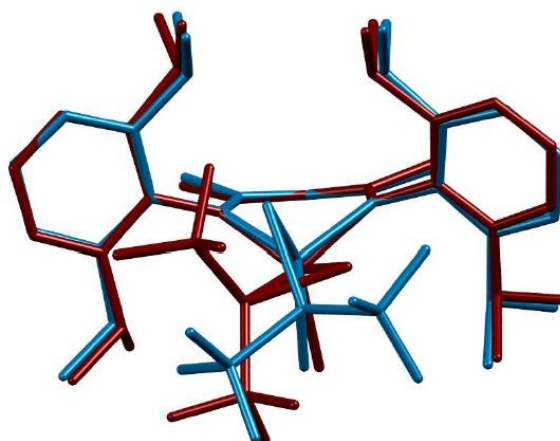
(2.0888(15) Å)⁸¹. Przyjmuje się, że ładunek umowny liganda fosfanylofosfinidenowego wynosi -II, liganda β-diketiminowego -I oraz jonu chlorkowego -I, oznacza to, że atom tytanu w omawianym kompleksie znajduje się na +IV stopniu utlenienia. Analiza widma wykonanego z rozpuszczonych kryształów wykazała obecność dwóch dubletów przy przesunięciach 843,70 ppm (Ti=P-P*t*Bu₂) i 143,45 ppm (Ti=P-P*t*Bu₂), a stała sprzężenia dla obu dubletów wynosi $J_{PP} = 457,76$ Hz. Dla jednoznacznego potwierdzenia czy wynik otrzymany dla kryształów kompleksu **2A** znajdujących się w roztworze odpowiada temu co faktycznie znajduje się w ciele stałym, wykonano pomiar NMR w ciele stałym, który potwierdził, że w roztworze i ciele stałym występują identyczne przesunięcia (Widmo 7). Długości wiązania tytan-fosfor wynoszą kolejno 2,3160(7) Å i 2,5590(7) Å i są krótsze w porównaniu z długościami zaobserwowanymi dla kompleksu tytanu z ligandem fosfanylofosfidowym (2,445(2) Å oraz 2,6759(18) Å), które pochodzą od kompleksu **1A**. Skrócenie wiązania Ti1-P1 świadczy o udziale wiązania podwójnego. Na występowanie wiązania podwójnego Ti=P i oddziaływań typu π w dużej mierze wskazuje również widmo ³¹P{¹H}-NMR i przesunięcie fosfinidenowego atomu fosforu w niskie odległości pola.



Rys. 17. Struktury molekularne kompleksu o wzorze [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P-P*t*Bu₂}] w postaci dwóch izomerów **2A¹** i **2A²**. Wybrane długości wiązań (Å) i miary kątów (°) dla **2A¹**: N1-Ti1 2,0467(17), N2-Ti1 2,0774(17), P1-P2 2,1022(8), P1-Ti1 2,3160(7), P2-Ti1 2,5590(7),

Cl1-Ti1 2,2894(7); P1-P2-Ti1 58,61(2), N1-Ti1-N2 92,80(7), P1-Ti1-P2 50,79(2). Suma kątów wokół atomu fosforu: $\Sigma P2 = 329,07$. Dla **2A²**: Ti1-N1 2,034(7), Ti1-N2 2,072(8), Ti1-Cl1 2,329(3), Ti1-P1 2,334(3), Ti1-P2 2,523(3), P1-P2 2,112(4); N1-Ti1-N2 92,8(3), P1-Ti1-P 251,36(10), P1-Ti1-P2 51,36(10).

Wykorzystanie do syntezy ^{Me}NacNacTiCl₂, z zachowaniem tych samych parametrów procesu skutkuje powstaniem drugiego izomeru (**2A²**). Zasadniczą różnicą pomiędzy obiema strukturami jest przestrzenne ułożenie liganda (Rys. 18).

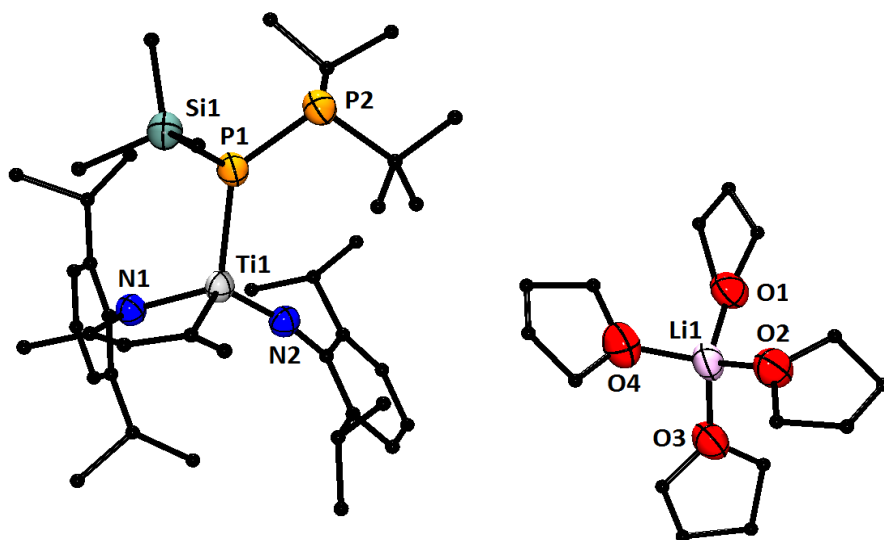


Rys. 18. Dwa nałożone kompleksy [^{Me}NacNacTi(Cl){ η^2 -P-PtBu₂}], czerwony **2A¹** i niebieski **2A²**.

Ponadto kompleks **2A¹** krystalizuje w układzie jednoskośnym, natomiast kompleks **2A²** krystalizuje w układzie trójskośnym i w grupie przestrzennej *P*-1 z dwiema cząsteczkami w komórce elementarnej. Powodem powstania dwóch izomerów może być w tym przypadku, zastosowanie różnych tytanowych substratów wyjściowych. Kompleks **2A¹** powstał w reakcji kompleksu tytanowego zawierającego cząsteczkę THF (^{Me}NacNacTiCl₂·THF), a w przypadku syntezy kompleksu **2A²** atom tytanu nie był koordynowany przez cząsteczkę rozpuszczalnika (^{Me}NacNacTiCl₂). Ta niewielka różnica, już na początku powstawania kompleksu fosfanylofosfinidenu mogła wpłynąć na budowę jego sieci krystalicznej. W kompleksie **2A²** długość wiązania P-P jest nieznacznie dłuższa niż w przypadku **2A¹** (2,1022(8) Å) i równa jest wartości 2,112(4) Å. Powyższe kompleksy prezentują struktury, w których atom tytanu przyjmuje koordynację zniekształconej piramidy trygonalnej. Dodatkowo atom centralny w obu kompleksach posiada strefę koordynacyjną, w skład, której wchodzi dwa atomy fosforu, dwa atomy azotu oraz atom chloru.

Często w reakcjach kompleksów metali z solami litowymi difosfanów obserwuje się redukcję atomu metalu oraz utlenienie liganda fosforowego. W przypadku tej reakcji zaobserwowano utlenienie atomu tytanu z III na IV, dlatego słusznym jest założenie, że w przypadku tej syntezy powinien zachodzić również proces redukcji.

Badania NMR wykonane bezpośrednio z mieszaniny poreakcyjnej wykazywały, że w roztworze istnieje tylko jeden kompleks (**2A**) o właściwościach diamagnetycznych (titan(IV)), w związku z tym należało przypuszczać, że drugi produkt reakcji jest związkiem paramagnetycznym. Po wielu próbach wyizolowano czerwone kryształy, które scharakteryzowano przy pomocy X-ray jako jonowy związek o wzorze $[\{\text{ArNC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\}\text{Ti}(\text{N}=\text{Ar})\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{P}t\text{Bu}_2]\text{Li}(\text{THF})_4^+$ (**3A**) (Rys. 19).



Rys. 19. Struktura molekularna kompleksu o wzorze $[\{\text{ArNC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\}\text{Ti}(\text{N}=\text{Ar})\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{P}t\text{Bu}_2]\text{Li}(\text{THF})_4^+$ (**3A**). Wybrane długości wiązań (Å) i miary kątów ($^\circ$): N1–Ti1 1,986(3), N2–Ti1 1,736(4), Si1–P1 2,2342(18), P1–P2 2,1799(17), P1–Ti1 2,4840(15), C16–Ti1 2,113(4); N2–Ti1–N1 114,57(16), N2–Ti1–C16 114,67(17), N1–Ti1–C16 85,86(16), N2–Ti1–P1 114,79(12), N1–Ti1–P1 113,27(11), C16–Ti1–P1 110,37(15), Ti1–N2–C18 169,8(3).

Sumy miar kątów wokół atomu fosforu: $\Sigma\text{P1} = 344,14$, $\Sigma\text{P2} = 319,01$.

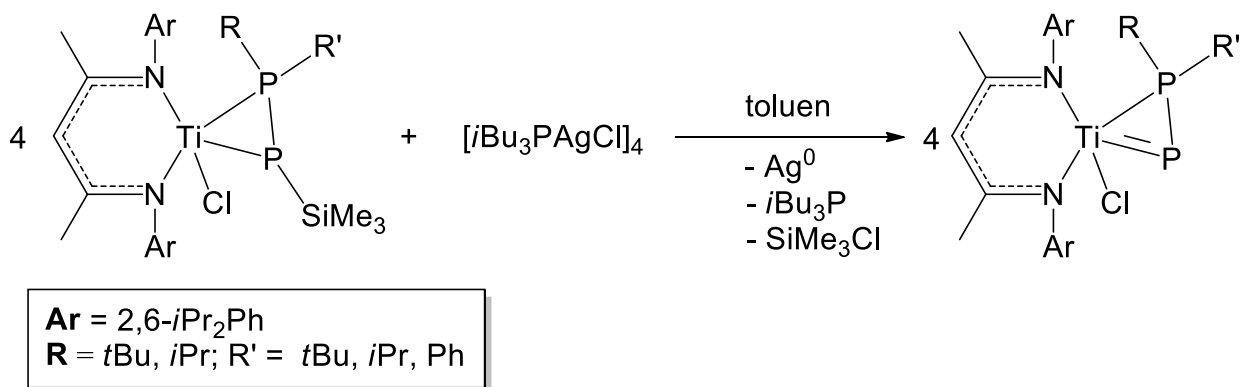
Badania NMR wyizolowanych kryształów **3A**, potwierdziły paramagnetyczny charakter otrzymanego związku. Struktura molekularna ujawniła, że ligand β -diketiminowy uległ $2e^-$ redukcji, w wyniku której utworzyło się wiązanie pomiędzy węglem β liganda, a atomem Ti. Natomiast grupa N-Ar utworzyła wiązanie imidowe

z bardzo krótką odległością Ti=N (1,736(4) Å). Podobnego typu przegrupowanie dla liganda ^{Me}NacNac było opisane w literaturze, ale nigdy dla kompleksu z ligandem fosfanylofosfidowym^{3,7,109}. W otrzymanym kompleksie atom centralny przyjmuje koordynację tetraedryczną, natomiast ligand fosfanylofosfidowy koordynuje do atomu metalu terminalnie. Atom tytanu jest otoczony przez atom fosforu, dwa atomy azotu oraz atom węgla. Odległość między atomami fosforu wynosi 2,1799(17) Å, co sugeruje, że wiązanie to ma charakter wiązania pojedynczego. W komórce elementarnej znajduje się również jon litu, który jest koordynowany przez cztery cząsteczki THF.

Podobne reakcje, z zachowaniem takich samych warunków (stechiometrii i środowiska) przeprowadzono również dla ^{Me}NacNacTiCl₂·THF z pochodnymi litowymi difosfanów o wzorach: *i*Pr₂P-P(SiMe₃)Li i (Ph)*i*BuP-P(SiMe₃)Li. W przypadku tych reakcji wyizolowano w postaci krystalicznej i scharakteryzowano tylko produkty utlenienia w postaci kompleksów: **2B** i **2C**. Produktów redukcji analogicznych do kompleksu **3A** nie udało się otrzymać w postaci krystalicznej.

5.3.2. Reakcja [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P(SiMe₃)-PRR'}] z [*i*Bu₃PAgCl]₄ w toluenie (4:1)

Wydajność reakcji otrzymywania kompleksów z ligandem fosfanylofosfinidenowym (reakcje ^{Me}NacNacTiCl₂·THF z nadmiarem soli litowych difosfanu w THF) była bardzo niewielka, a sam proces krystalizacji dość utrudniony poprzez powstające związki difosforowe (RR'P-P(SiMe₃)₂ i RR'P-P(SiMe₃)H). Z tego względu poszukiwano innej metody otrzymywania tego typu kompleksów. Okazała się nią reakcja z wykorzystaniem kompleksu fosfanylofosfidowego tytanu(III) i utleniacza w postaci soli srebra [*i*Bu₃PAgCl]₄ (Schemat 33).



Schemat 33. Ogólna metoda otrzymywania kompleksów z ligandem fosfanylofosfinidenowymi z wykorzystaniem soli srebra $[\text{iBu}_3\text{PAgCl}]_4$.

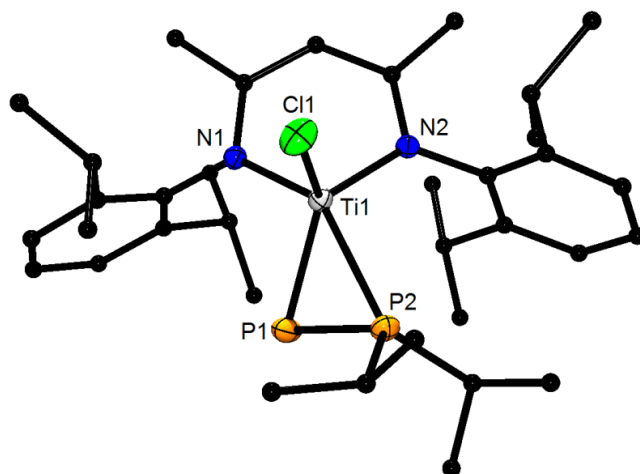
Reakcje wykonano w stosunku molowym reagentów 4:1 (ze względu na fakt, że wyjściowa sól srebra jest tetramerem) w toluenie. Jednym z produktów reakcji było metaliczne (koloidalne) srebro osadzające się na ściankach Schlenka w postaci lustra srebrowego.

5.3.2.1. Reakcja $[\text{Me}^e\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}t\text{Bu}_2\}]$ (**1A**) z $[\text{iBu}_3\text{PAgCl}]_4$ w toluenie (4:1)

Po reakcji, w prosty sposób otrzymano i wyizolowano kompleks o wzorze $[\text{Me}^e\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}t\text{Bu}_2\}]$ (**2A**) (jeden izomer). Wydajność reakcji wynosiła w tym przypadku prawie 60%. Porównując obie metody otrzymywania kompleksów fosfanylofosfinidenowych można stwierdzić, że reakcja utleniania srebrem jest o wiele wygodniejsza i prostsza. Reakcja zachodzi stechiometrycznie, a podczas jej przebiegu nie powstają dobrze rozpuszczalne produkty fosforoorganiczne, co bardzo ułatwia proces krystalizacji.

5.3.2.2. Reakcja $[\text{Me}^e\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}i\text{Pr}_2\}]$ (**1B**) z $[\text{iBu}_3\text{PAgCl}]_4$ w toluenie (4:1)

Po reakcji **1B** z $[\text{iBu}_3\text{PAgCl}]_4$ otrzymano zielone kryształy w postaci sześciątów. Za pomocą XRD wyznaczono strukturę kompleksu o wzorze $[\text{Me}^e\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}i\text{Pr}_2\}]$ (**2B**). Otrzymany kompleks krystalizuje w układzie jednoskośnym i w grupie przestrzennej $P2_1/n$ z czterema cząsteczkami w komórce elementarnej (Rys. 20).



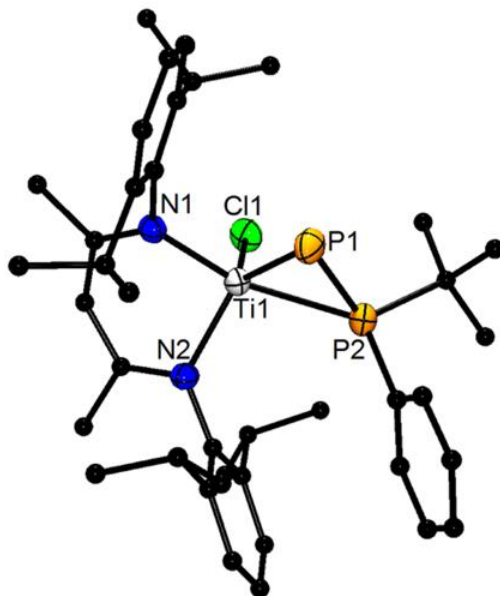
Rys. 20. Struktura molekularna kompleksu o wzorze $[\text{Me}_2\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}i\text{Pr}_2\}]$ (**2B**). Wybrane długości wiązań (Å) i miary kątów ($^\circ$): N1–Ti1 2,0389(18), N2–Ti1 2,0411(18), P1–P2 2,1038(8), P1–Ti1 2,3182(7), P2–Ti1 2,4933(7), Cl1–Ti1 2,2786(7); P1–P2–Ti1 59,86(2), N1–Ti1–N2 92,43(7), P1–Ti1–P2 51,70(2). Suma kątów wokół atomu fosforu: $\Sigma\text{P2} = 328,84$.

Odległość między atomami fosforu wynosi 2,1038(8) Å i jest nieco krótsza niż odpowiednia odległość w przypadku kompleksu z ligandem fosfanylofosfidowym $[\text{Me}_2\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}i\text{Pr}_2\}]$ (**1B**) (2,1169(9) Å), jest jednak porównywalna z długością wiązania P-P w kompleksach **2A¹** i **2A²** (2,1022(8) Å i 2,112(4) Å). Wartości wiązania Ti-P wynoszą kolejno 2,3182(7) Å i 2,4933(7) Å i są nieco krótsze niż w przypadku **2A²** (2,334(3) Å i 2,4523(3) Å). Atom centralny posiada geometrię zniekształconej bipiramidy trygonalnej i jest koordynowany przez dwa atomy fosforu, dwa atomy azotu i atom chloru. Otrzymany kompleks zawiera atom tytanu na +IV stopniu utlenienia. Wykonane widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR z kryształów oraz roztworu, potwierdza obecność tego kompleksu w roztworze. Na widmie występują dwa charakterystyczne sygnały w postaci dubletów przy przesunięciu 823,80 ppm oraz 118,40 ppm, natomiast stała sprzężenia dla obu sygnałów wynosi 443,23 Hz.

5.3.2.3. Reakcja $[\text{Me}_2\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{Ph})t\text{Bu}\}]$ (**1C**) z $[\text{tBu}_3\text{PAgCl}]_4$ w toluenie (4:1)

Dla tytanowego kompleksu β -diketiminowego z ligandem fosfanylofosfidowym, zawierającego mieszane podstawniki na atomie fosforu ($\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{Ph})t\text{Bu}$) przeprowadzono reakcję z solą srebra $[\text{tBu}_3\text{PAgCl}]_4$. Produkt wyizolowano w postaci

zielonych kryształów w formie igieł, które scharakteryzowano przy użyciu rentgenowskiej analizy strukturalnej. Badanie X-ray potwierdziło, że otrzymany krystaliczny produkt, jest kompleksem o wzorze $[\text{Me}^e\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Ph})t\text{Bu}\}]$ (**2C**) (Rys. 21). Kompleks **2C** krystalizuje w układzie jednoskośnym i w grupie przestrzennej $P2_1/c$ z czterema cząsteczkami w komórce elementarnej.



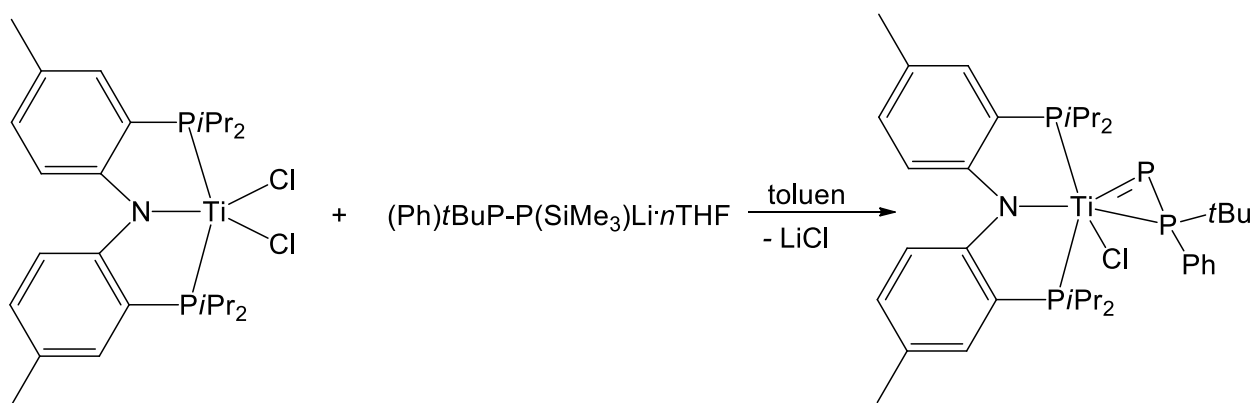
Rys. 21. Struktura molekularna kompleksu o wzorze $[\text{Me}^e\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Ph})t\text{Bu}\}]$ (**2C**). Wybrane długości wiązań (Å) i miary kątów ($^\circ$): P1–P2 2,1037(8), P1–Ti1 2,3237(7), P2–Ti1 2,5128(7), Ti1–Cl1 2,2910(6), Ti1–N1 2,0283(18), Ti1–N2 2,0468(18); Ti1–P1–P2 68,95(2), Ti1–P2–P1 59,66(2), P1–Ti1–P2 51,39(2), P1–Ti1–Cl1 123,59(3), P2–Ti1–Cl1 104,27(2), N1–Ti1–N2 93,88(7), N1–Ti1–Cl1 103,20(5), N2–Ti1–Cl1 109,36(5). Suma kątów wokół atomu fosforu: $\Sigma P2 = 326,3$.

Obecność czterech różnych podstawników na atomie fosforu, może sugerować, że atom ten jest asymetryczny. Na widmie $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR nie zaobserwowano jednak obecności diastereoizomerów (Widmo 13). Widmo NMR w temperaturze otoczenia prezentuje dwa dublety, przy przesunięciach 825,15 ppm ($\text{Ti}=\text{P-P}(\text{Ph})t\text{Bu}$) i 109,60 ppm ($\text{Ti}=\text{P-P}(\text{Ph})t\text{Bu}$), a stała sprzężenia wynosi $J_{\text{PP}} = 450,50$ Hz. Z tego względu wykonano pomiar NMR w temperaturze -50°C . Podobnie jak w przypadku pomiaru w temperaturze otoczenia obserwowano tylko jeden zestaw sygnałów w widmie $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR.

5.4. Synteza kompleksów PNP tytanu(IV) z ligandem fosfanylofosfinidenowym

Wszelkie metody otrzymania kompleksów PNP tytanu(IV) z ligandem fosfanylofosfinidenowym dla pochodnej *t*Bu oraz *i*Pr zakończyły się niepowodzeniem. Również próby utlenienia kompleksów tytanu(III) z ligandem fosfanylofosfidowym [(PNP)Ti(Cl){ η^2 -P(SiMe₃)-P*t*Bu₂}] (**1D**) i [(PNP)Ti(Cl){ η^2 -P(SiMe₃)-P*i*Pr₂}] (**1E**) za pomocą soli srebra, a także przy użyciu samego jodu nie przyniosły efektu. W przypadku reakcji z solami srebra nie zaobserwowano lustra srebrowego. Dodatkowo spektroskopia ³¹P{¹H}-NMR nie potwierdziły powstawania kompleksów tytanu(IV) z ligandem fosfanylofosfinidenowym. Diametralnie inną sytuację zaobserwowano w reakcji z pochodną (Ph)*t*BuP-P(SiMe₃)Li·2,20THF. Niezależnie od użytego do reakcji rozpuszczalnika, stechiometrii oraz czasu reakcji za każdym razem jedynym otrzymywanym produktem był kompleks z ligandem fosfanylofosfinidenowym [(PNP)Ti(Cl){ η^2 -P-P(Ph)*t*Bu}] (**2D**).

Stosując warunki jak w przypadku syntezy kompleksu z ligandem fosfanylofosfidowym, wykonano reakcję tytanowego kompleksu (PNP)TiCl₂ z solą litową difosfanu, zawierającą mieszane podstawniki na fosfanylowym atomie fosforu (Schemat 34).

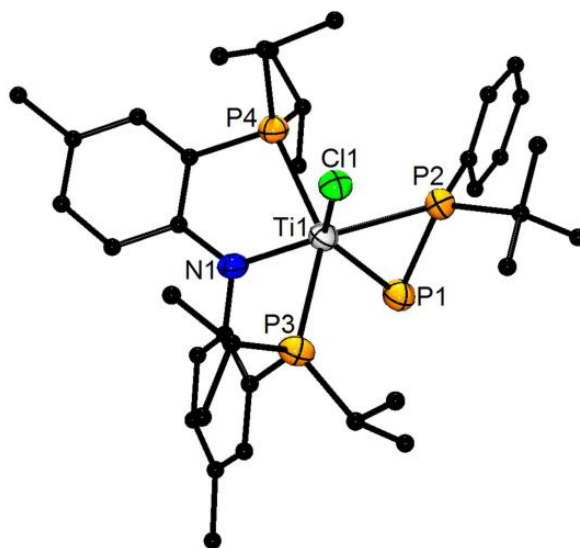


Schemat 34. Reakcja otrzymywania kompleksu [(PNP)Ti(Cl){ η^2 -P-P(Ph)*t*Bu}] (**2D**).

Reakcje przeprowadzono w toluenie, a otrzymane kryształy wyizolowano w postaci ciemnoczerwonych sześciątów. Strukturę kompleksu o wzorze [(PNP)Ti(Cl){ η^2 -P-P(Ph)*t*Bu}] (**2D**) przedstawiono poniżej (Rys. 22). Otrzymany kompleks krystalizuje



w układzie jednoskośnym i w grupie przestrzennej $P2_1/n$ z czterema cząsteczkami w komórce elementarnej.

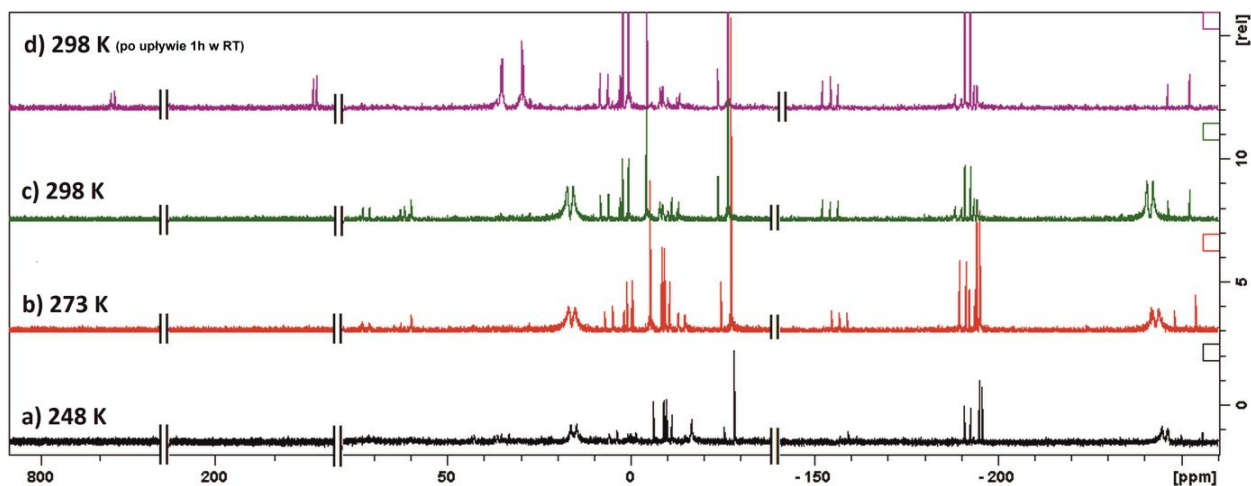


Rys. 22. Struktura molekularna kompleksu o wzorze $[(PNP)Ti(Cl)\{\eta^2-P-P(Ph)tBu\}]$ (**2D**).

Wybrane długości wiązań (Å) i miary kątów ($^\circ$): P1-P2 2,1284(17), P2-Ti1 2,5353(15), P1-Ti1 2,3533(15), P4-Ti1 2,6418(14), P3-Ti1 2,6138(14), Ti1-Cl1 2,4344(13), Ti1-N1 2,061(4); P1-P2-Ti1 59,86(5), P1-Ti1-P2 51,45(4), P2-P1-Ti1 68,69(5), P3-Ti1-P4 145,54(5), P1-Ti1-P3 88,16(5), P2-Ti1-P3 122,43(5), P1-Ti1-P4 116,47(5), P2-Ti1-P4 92,02(4), Cl1-Ti1-N1 121,62(11). Suma kątów wokół atomu fosforu: $\Sigma P2 = 326,16$.

Długość wiązania P-P wynosi 2,1284(17) Å i jest to wiązanie nieco dłuższe od tych obserwowanych w kompleksach $[^{Me}NacNacTi(Cl)\{\eta^2-P-PtBu_2\}]$ (**2A**) (2,1022(8) Å) i $[^{Me}NacNacTi(Cl)\{\eta^2-P-PiPr_2\}]$ (**2B**) (2,1038(8) Å). Atom centralny przyjmuje koordynację oktaedryczną, a w jego otoczeniu znajdują się atomy fosforu, jeden atom azotu i jeden atom chloru.

Ze względu na dość zaskakujący wynik reakcji, postanowiono zanalizować przy pomocy VT-NMR jakie procesy zachodzą w mieszaninie reakcyjnej. W tym celu rozpuszczono i zmieszano substraty w -60°C . Następnie wykonano pomiary niskotemperaturowe.



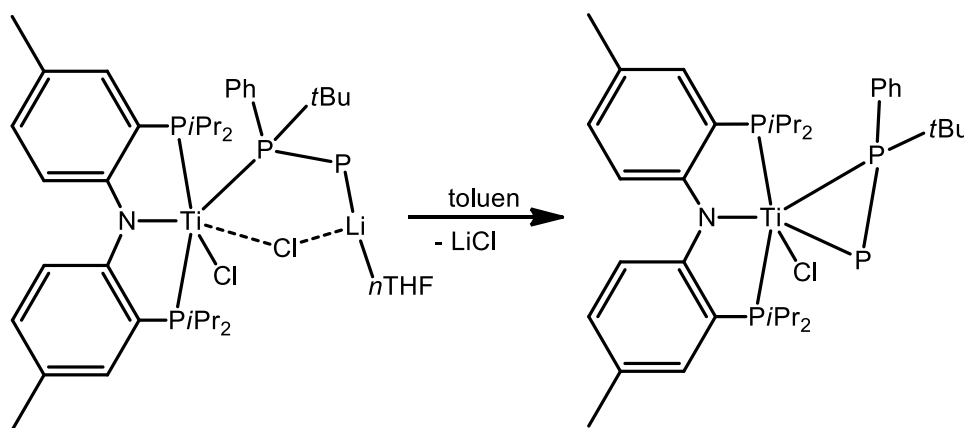
Rys. 23. Widmo temperaturowe mieszaniny reakcyjnej $(\text{PNP})\text{TiCl}_2$ z $(\text{Ph})\text{tBuP}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}\cdot 2,20\text{THF}$ w toluen d_8 , wykonane dla trzech zakresów temperatur.

Pomiar wykonano w trzech różnych temperaturach a) 248 K, b) 273K, c) 298 K oraz d) 298 K po 1 h. Poniżej opisano spostrzeżenia dla każdego z pomiarów.

- a) W 248 K zaobserwowano jedynie sygnały od nieprzereagowanej pochodnej litowej $(\text{Ph})\text{tBuP}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}\cdot 2,20\text{THF}$ (16,32 ppm i -241,82 ppm, $J_{\text{PP}} = 258,23$ Hz) oraz częściowe produkty jej rozkładu (które mogły być wprowadzone już na początku, razem z solą litową difosfanu): $(\text{Ph})\text{tBuP}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{H}$: (d, -9,44 ppm i -195,44 ppm, $J_{\text{PP}} = 118,53$ Hz; d, -10,36 ppm i -191,78 ppm, $J_{\text{PP}} = 285,65$ Hz), $(\text{Ph})\text{tBuPSiMe}_3$ (s, -28,23 ppm), $(\text{Ph})\text{tBuPH}$ (s, -6.20 ppm) i $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ (s, -255.87 ppm). Nie zaobserwowano sygnałów pochodzących od kompleksu **2D**;
- b) W 273 K zaobserwowano nowy sygnał (dd, -154,32 ppm, $J_{\text{PP}} = 326,97$ Hz, $J_{\text{PH}} = 348,77$ Hz). Widmo $^1\text{H}/^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -HMBC wskazuje, że środkowy atom fosforu koreluje z grupą $-\text{SiMe}_3$ (d, 0,35 ppm, $J_{\text{PH}} = 5,4$ Hz), natomiast zewnętrzne atomy fosforu korelują z grupą *tert*-butylową i fenyłową. Potwierdza to obecność trifosforowego związku o wzorze $(\text{Ph})\text{tBuP}-\text{P}(\text{SiMe}_3)-\text{P}(\text{Ph})\text{tBu}$. Dodatkowo widmo wykonane w małym zakresie przesunięć chemicznych wykazało obecność sygnałów pochodzących od atomów fosforu z liganda PNP (35,0 ppm, $J_{\text{PP}} = 45,0$ Hz; 30,0 ppm, $J_{\text{PP}} = 42,0$ Hz i $J_{\text{PP}} = 13,0$ Hz), które korelują z ugrupowaniem trifosforowym. Może to wskazywać na utworzenie kompleksu tytanu(II) o wzorze $[(\text{PNP})\text{Ti}(\text{Cl})\{(\text{Ph})\text{tBuP}-\text{P}(\text{SiMe}_3)-\text{P}(\text{Ph})\text{tBu}\}]$. W tej temperaturze pojawiają

się również inne, nowe sygnały (d, 72,17 ppm i -11,84 ppm, $J_{PP} = 297,9$ Hz). Przy pomocy widma korelacyjnego $^1\text{H}/^{31}\text{P}$ -HMBC ustalono, że w reakcji może tworzyć się fosfanylofosfinidenowy kompleks o wzorze $[(\text{PNP})\text{TiCl}_2\{\text{LiP}-\text{P}(\text{Ph})\text{tBu}\}]$ (atom fosforu przy 72,17 ppm wykazuje korelacje z grupą *tert*-butylową i fenyłową, natomiast atom fosforu przy -11,84 ppm nie wykazuje takiej korelacji). Dodatkowo, w 273 K zaobserwowano słabe sygnały pochodzące od $(\text{Ph})\text{tBuP}-\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ (d, 0,25 ppm i -193,00 ppm, $J_{PP} = 257,04$ Hz).

- c) W 298 K nie pojawiają się żadne znaczące zmiany, zaobserwowano tylko wzrost sygnału $(\text{Ph})\text{tBuP}-\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$.
- d) Po upływie 1 h w temperaturze pokojowej nie zaobserwowano sygnałów od $(\text{Ph})\text{tBuP}-\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{Li}$ i kompleksu $[(\text{PNP})\text{TiCl}_2\{\text{LiP}-\text{P}(\text{Ph})\text{tBu}\}]$, natomiast dublety pochodzące od $(\text{Ph})\text{tBuP}-\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ ulegają wzmocnieniu. Dodatkowo pojawiają się sygnały od kompleksu $[(\text{PNP})\text{Ti}(\text{Cl})\{\eta^2-\text{P}-\text{P}(\text{Ph})\text{tBu}\}]$ (**2D**) (d, 738,8 ppm i 116 ppm, $J_{PP} = 457,8$ Hz). Wydaje się bardzo prawdopodobne, że kompleks $[(\text{PNP})\text{TiCl}_2\{\text{LiP}-\text{P}(\text{Ph})\text{tBu}\}]$ przechodzi w kompleks $[(\text{PNP})\text{Ti}(\text{Cl})\{\eta^2-\text{P}-\text{P}(\text{Ph})\text{tBu}\}]$ (**2D**) z wydzieleniem LiCl (Schemat 35).



Schemat 35. Prawdopodobne przejście kompleksu $[(\text{PNP})\text{TiCl}_2\{\text{LiP}-\text{P}(\text{Ph})\text{tBu}\}]$ w kompleks $[(\text{PNP})\text{Ti}(\text{Cl})\{\eta^2-\text{P}-\text{P}(\text{Ph})\text{tBu}\}]$ (**2D**).

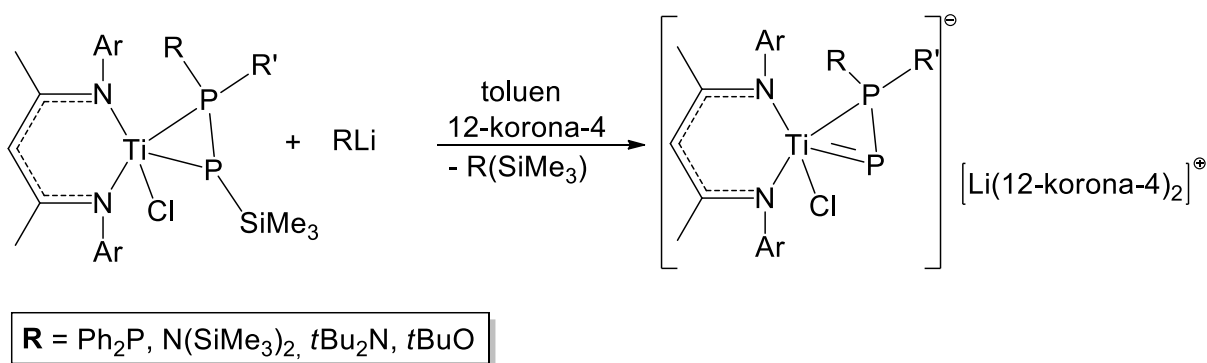
Pomiary temperaturowe VT-NMR nie tłumaczą dlaczego w reakcji kompleksu $(\text{PNP})\text{TiCl}_2$ z solą litową difosfanu $(\text{Ph})\text{tBuP}-\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{Li}$, nie powstaje kompleks z ligandem fosfanylofosfidowym, a reakcja zachodzi dalej, aż do kompleksu fosfanylofosfinidenowego. Z tego względu zostały przeprowadzone obliczenia DFT, które wykazały różnice zarówno pomiędzy ligandem β -diketiminowym, a ligandem

PNP oraz pomiędzy podstawnikami na atomie fosforu w pochodnych litowych difosfanów. Za pomocą funkcji Fukui i skondensowanych funkcji Fukui, ustalono, że reaktywność kompleksów tytanu(III) zależy od dwóch czynników: liganda stabilizującego (^{Me}NacNac lub PNP) i odpowiedniego liganda difosforowego (RR'P-P(SiMe₃)).

Z obliczeń wynika, że w przypadku kompleksów PNP zawierających ligand difosforowy z pochodną *t*Bu i *i*Pr (**1D** i **1E**) reaktywność wobec odczynników utleniających jest praktycznie nieznaczna. Tym samym usunięcie grupy –SiMe₃ jest właściwie niemożliwe. Związane jest to z większą polaryzowalnością ligand PNP niż liganda RR'P-P(SiMe₃) (R = *t*Bu, *i*Pr; R' = *t*Bu, *i*Pr). Natomiast obecność liganda PNP oraz liganda fosfanylofosfidowego zawierającego podstawnik (Ph)*t*Bu- powoduje zmianę elektronowych właściwości (podstawnik fenyłowy wyciąga elektrony z atomu fosforu) i w konsekwencji ułatwia usunięcie grupy -SiMe₃. Znaczenie mają również właściwości ligandów stabilizujących. Oba ligandy posiadają układy wiązań sprzężonych, ale rozkład gęstości elektronowej w obrębie kompleksu sugeruje, że szkielet PNP jest bardziej podatny na polaryzację⁷⁹.

5.5. Badanie reaktywności względem odczynników nukleofilowych

Badania DFT wykazały, że atom tytanu jest najbardziej elektrofilowym centrum w cząsteczce [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P(SiMe₃)-PRR'}] przez co jest podatny na atak nukleofilowy⁷⁹. Kompleksy fosfanylofosfidowe tytanu zawierają w swojej strukturze jon chlorkowy związany z atomem tytanu, który jest dobrą grupą odchodzącą w podstawieniu nukleofilowym. Do badań reaktywności tych kompleksów wybrano następujące odczynniki: Ph₂PLi, N(SiMe₃)₂Li, *t*Bu₂NLi, *t*BuOLi. Reakcje przeprowadzono w różnych rozpuszczalnikach i stosunkach molowych reagentów i w obecności eteru koronowego 12-korona-4 (odpowiedniego eteru koronowego do kompleksowania jonów litu).

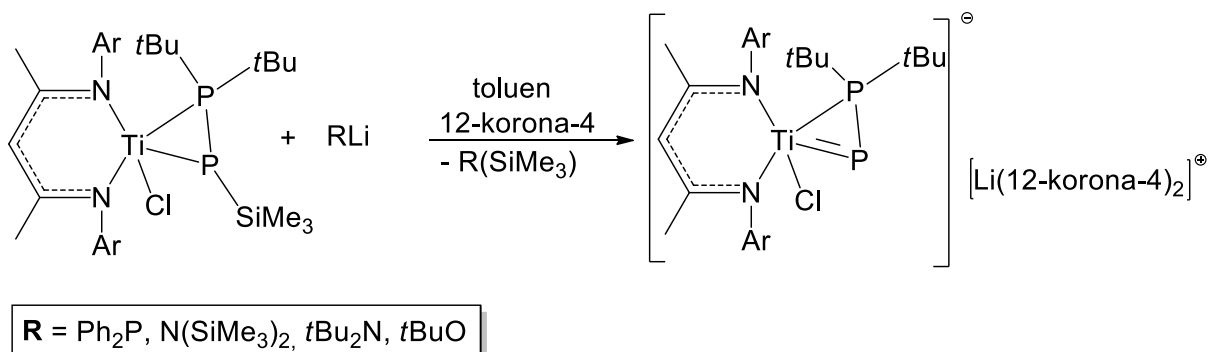


Schemat 36. Ogólny schemat reakcji otrzymywania jonowych kompleksów tytanu(III) z ligandem fosfanylofosfinidenowymi.

Przeprowadzone doświadczenia dowiodły również, że obecność eteru koronowego jest niezbędna do prawidłowego przebiegu reakcji oraz dla procesu krystalizacji produktów reakcji. W reakcjach przeprowadzonych bez dodatku eteru koronowego wyizolowano w postaci krystalicznej tylko i wyłącznie związek wyjściowy $[\text{Me}^e\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-PRR}'\}]$. Dodatkowo analiza NMR wykazała, że w reakcji z Ph_2PLi bez eteru koronowego następuje w niewielkim stopniu podstawienie Cl^- , natomiast w głównej mierze zachodzi litowanie atomu fosforu zawierającego grupę $-\text{SiMe}_3$ i utworzenie $\text{Ph}_2\text{P}(\text{SiMe}_3)$. W reakcji kompleksu $[\text{Me}^e\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{tBu}_2)\}]$ (**1A**) z Ph_2PLi (stosunek molowy 1:2), w niewielkiej ilości tworzy się kompleks o wzorze $[\text{Me}^e\text{NacNacTi}(\text{P3Ph}_2)\{\eta^2\text{-P1-P2tBu}_2\}]$ (dd, 676,6 ppm, $J_{\text{P1P2}} = 465,0$ Hz, $J_{\text{P1P3}} = 14,5$ Hz, **P1**; dd, 207,7 ppm, $J_{\text{P2P3}} = 65,4$ Hz, $J_{\text{P1P3}} = 14,5$ Hz, **P3**; dd, 104,0 ppm, $J_{\text{P1P2}} = 465,0$ Hz, $J_{\text{P2P3}} = 65,4$ Hz; **P2**). Wszelkie próby krystalizacji tego związku nie powiodły się, prawdopodobnie z powodu obecności dużych ilości $\text{Ph}_2\text{P}(\text{SiMe}_3)$, który powoduje zwiększenie rozpuszczalności tego związku.

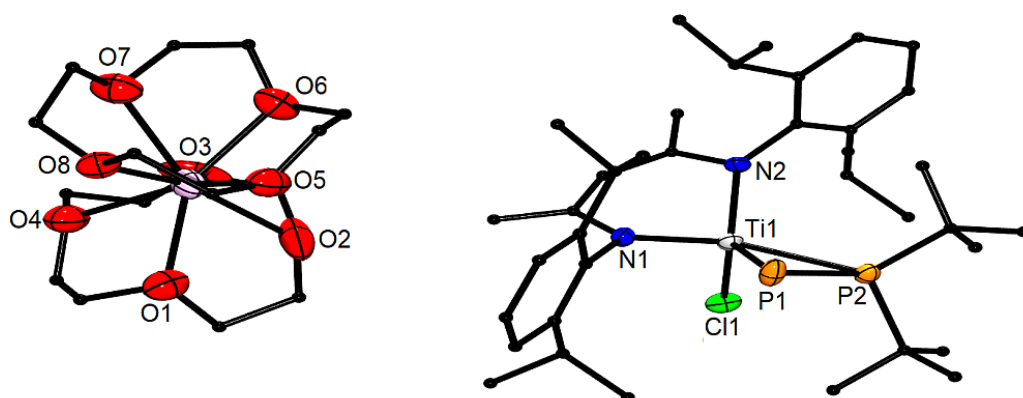
5.5.1. Reakcje $[\text{Me}^e\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{tBu}_2)\}]$ (**1A**) z RLi i 12-korona-4 (**R = Ph₂P, N(SiMe₃)₂, tBu₂N, tBuO**) w toluenie (1:1:1)

W reakcji kompleksu $[\text{Me}^e\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{tBu}_2)\}]$ (**1A**) z odczynnikami nukleofilowymi (Ph_2PLi , $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{Li}$, tBu_2NLi , tBuOLi) i w obecności eteru koronowego 12-korona-4 w niepolarnym rozpuszczalniku (toluen) powstają jonowe kompleksy tytanu(III) z ligandem fosfanylofosfinidenowym $[\text{Me}^e\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{tBu}_2)\}]^{\ominus} \text{[Li(12-korona-4)}_2\text{]}^{\oplus}$ (**4A**) (Rys. 24). Niezależnie od użytego do reakcji odczynnika nukleofilowego, produktem był kompleks **4A** (Schemat 37).



Schemat 37. Reakcja otrzymywania kompleksu $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{tBu})_2\}]^{\ominus}$ $[\text{Li}(\text{12-korona-4})_2]^{\oplus}$ (**4A**) za pomocą odczynników nukleofilowych.

Jonowy kompleks $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{tBu})_2\}]^{\ominus}[\text{Li}(\text{12-korona-4})_2]^{\oplus}$ (**4A**) krystalizuje w układzie jednoskośnym, grupie przestrzennej $C2/c$ z czterema cząsteczkami w komórce elementarnej.



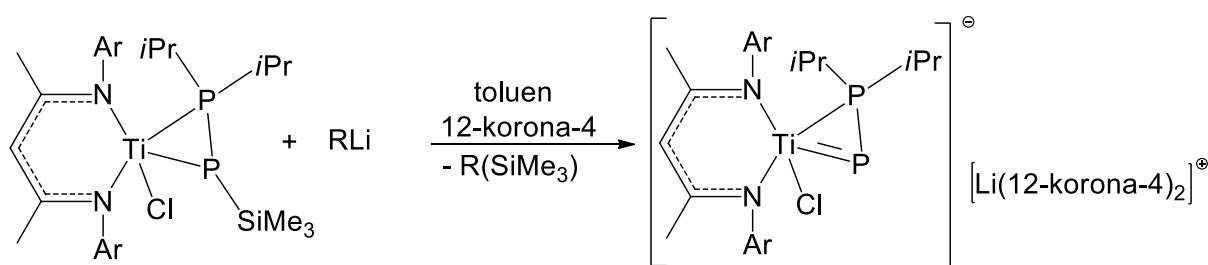
Rys. 24. Struktura molekularna jonowego kompleksu o wzorze $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{tBu})_2\}]^{\ominus}[\text{Li}(\text{12-korona-4})_2]^{\oplus}$ (**4A**). Wybrane długości wiązań (Å) i miary kątów ($^{\circ}$): Ti1-Cl1 2,23327(17), Ti1-N1 1,972(4), Ti1-N2 2,000(3), Ti1-P1 2,3357(16), Ti1-P2 2,6075(15), P1-P2 2,1040(17); P1-P2-Ti1 58,27(5), N1-Ti1-N2 98,11(15), P2-P1-Ti1 71,72(6), Cl1-Ti1-P2 96,53(5), Cl1-Ti1-P1 122,22(6). Suma kątów wokół atomu fosforu: $\Sigma P2 = 328,48$.

W otrzymanym kompleksie ligand fosfanylofosfinidenowy przyjmuje koordynację (boczną) w stosunku do atomu metalu. Długości wiązań Ti-P 2,3357(16) Å i 2,6075(15) Å są charakterystyczne dla bocznej koordynacji liganda difosforowego i porównywalne do długości obserwowanych dla kompleksów $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{tBu})_2\}]$ (**2A**) (2,3160(7) i 2,5590(7) Å), $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{tPr})_2\}]$ (**2B**) (2,3182(7) Å i 2,4933(7) Å), $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Ph})\text{tBu}\}]$ (**2C**) (2,3237(7) Å i 2,5128(7) Å). Długość wiązania P-P wynosi 2,1040(17) Å i jest praktycznie identyczna

jak w przypadku obojętnego kompleksu fosfanylofosfinidenu **2A**. Stopień utlenienia atomu tytanu dla kompleksów z ligandem fosfanylofosfidowym wynosił +IV, jednak w przypadku kompleksu **4A** w komórce elementarnej znajduje się przeciw-jon w postaci jonu litu, co powoduje, że w **4A** atom tytanu jest na +III stopniu utlenienia. Jon litu jest koordynowany przez dwie cząsteczki eteru koronowego, co powoduje, że cały kompleks jest układem jonowym (nie zawiera wiązania P-Li). W skład strefy koordynacyjnej atomu tytanu wchodzi dwa atomy fosforu, dwa atomy azotu oraz atom chloru (geometria zniekształconej bipiramidy trygonalnej).

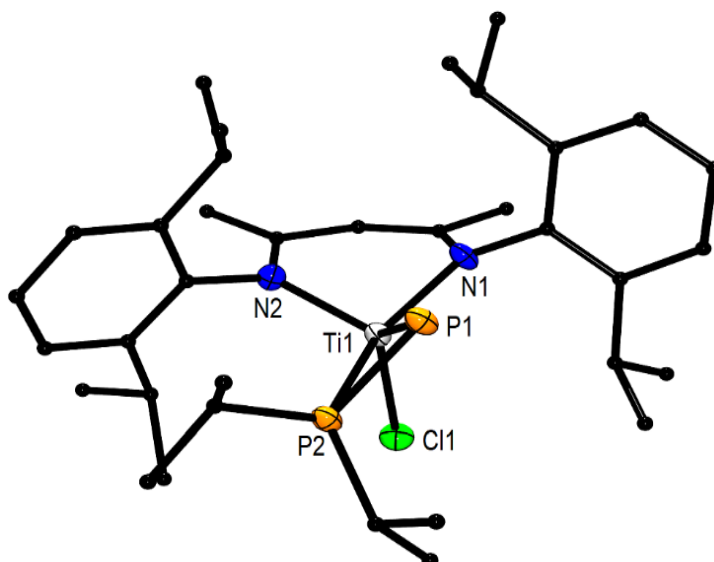
5.5.2. Reakcje $[\text{Me}^{\text{NacNacTi}}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}i\text{Pr}_2\}]$ (**1B**) z RLi i 12-korona-4 (R = Ph₂P, N(SiMe₃)₂, tBu₂N, tBuO) w toluenie (1:1:1)

Reakcje $[\text{Me}^{\text{NacNacTi}}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}i\text{Pr}_2\}]$ (**1B**) z odczynnikami nukleofilowymi przeprowadzono w tych samych warunkach jak w przypadku kompleksu **1A**.



Schemat 38. Reakcja otrzymywania kompleksu $[\text{Me}^{\text{NacNacTi}}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}i\text{Pr}_2\}]^-$ $[\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+$ (**4B**) za pomocą odczynników nukleofilowych.

Podobnie jak poprzednio wyizolowanym produktem po każdej z tych reakcji był jonowy kompleks o wzorze $[\text{Me}^{\text{NacNacTi}}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}i\text{Pr}_2\}]^- [\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+$ (**4B**) (Rys. 25).

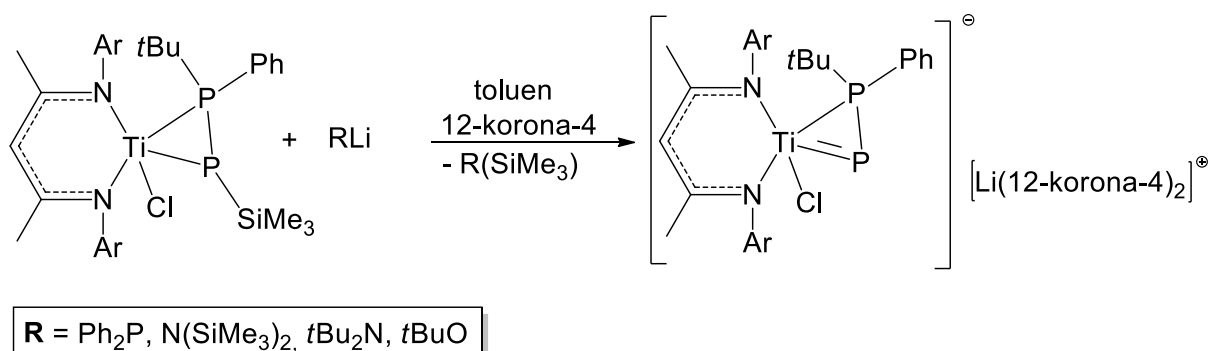


Rys. 25. Struktura anionu kompleksu $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-PiPr}_2\}]^-$ (**4B**). Kation $[\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+$ i cząsteczka eteru dietylowego zostały usunięte, ze względu na ich nieuporządkowanie. Wybrane długości wiązań (Å) i miary kątów ($^\circ$): Ti1-Cl1 2,3604(8), Ti1-N1 1,9818(19), Ti1-N2 1,968(2), Ti1-P1 2,3538(8), Ti1-P2 2,5391(7) P1-P2 2,1042(9); N1-Ti1-N2 97,80(9), N1-Ti1-Cl1 103,05(7), N1-Ti1-P1 93,58(7), N2-Ti1-Cl1 108,39(7), N2-Ti1-P1 103,26(6), Ti1-P1-P2 69,18(3), Ti1-P2-P1 60,05(3), Cl1-Ti1-P1 130,73(3), Cl1-Ti1-P2 97,90(3). Suma kątów wokół atomu fosforu: $\Sigma\text{P2} = 329,23$.

4B krystalizuje w postaci zielonych igieł, w układzie jednoskośnym oraz grupie przestrzennej $C2/c$ z 8 cząsteczkami w komórce elementarnej. Długości wiązania Ti-P wynoszą kolejno 2,3538(8) Å oraz 2,5391(7) Å, natomiast długość wiązania fosfor-fosfor wynosi 2,1042(9) Å i są porównywalne z długościami wiązań w kompleksie $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}t\text{Bu}_2\}][\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+$ (**4A**).

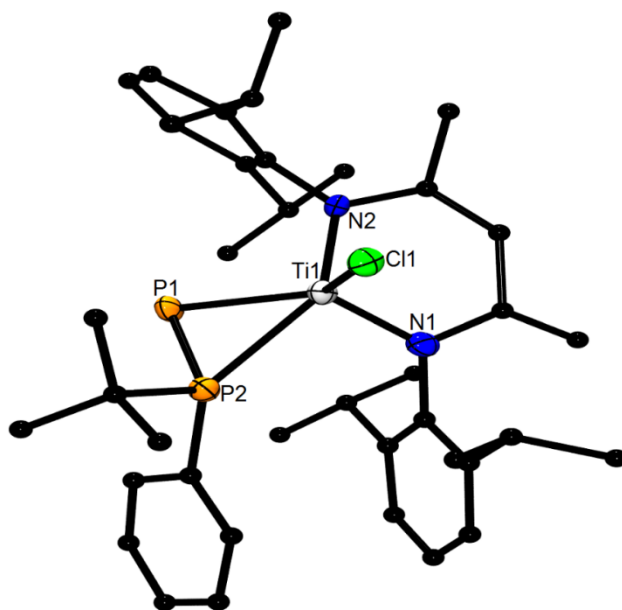
5.5.3. Reakcje $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{Ph})t\text{Bu}\}]$ (**1C**) z RLi i 12-korona-4 (R = Ph₂P, N(SiMe₃)₂, tBu₂N, tBuO) w toluenie (1:1:1)

Ostatnią reakcją z wykorzystaniem odczynników nukleofilowych w niepolarnym rozpuszczalniku przeprowadzono dla kompleksu o wzorze $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{Ph})t\text{Bu}\}]$ (**1C**). Syntezę przeprowadzono w taki sam sposób jak dla pochodnej **1A** i **1B**.



Schemat 39. Reakcja otrzymywania kompleksu $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Ph})\text{tBu}\}]^- [\text{Li}(\text{12-korona-4})_2]^+$ (**4C**) za pomocą odczynników nukleofilowych.

Produkt $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Ph})\text{tBu}\}]^- [\text{Li}(\text{12-korona-4})_2]^+$ (**4C**) otrzymano w postaci zielonych igieł. Zaprezentowany poniżej kompleks krystalizuje w układzie jednoskośnym grupie przestrzennej Cc z 4 cząsteczkami w komórce elementarnej.

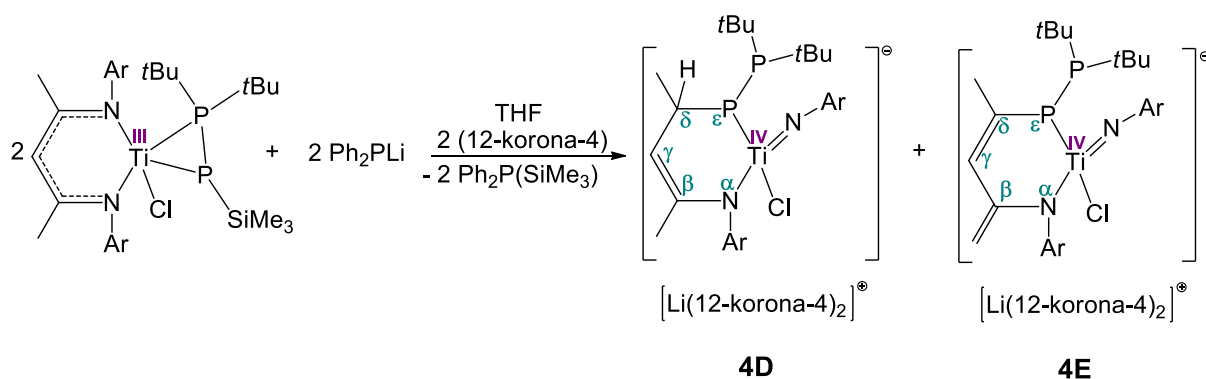


Rys. 26. Struktura anionu kompleksu $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Ph})\text{tBu}\}]^-$ (**4C**). Kation $[\text{Li}(\text{12-korona-4})_2]^+$ i cząsteczka eteru dietylowego zostały usunięte, ze względu na ich nieuporządkowanie. Wybrane długości wiązań (Å) i miary kątów (°): Ti1-Cl1 2,344(3), Ti1-N1 1,981(11), Ti1-N2 1,970(8), Ti1-P1 2,364(3), Ti1-P2 2,557(3) P1-P2 2,112(4); N1-Ti1-N2 97,40(4), N1-Ti1-Cl1 110,50(3), N1-Ti1-P1 119,40(3), N2-Ti1-Cl1 104,2(3), N2-Ti1-P1 93,7(2), Ti1-P1-P2 69,41(11), Ti1-P2-P1 59,94(10), Cl1-Ti1-P1 123,80(12), Cl1-Ti1-P2 95,31(11). Suma kątów wokół atomu fosforu: $\Sigma\text{P2} = 325,3$.

Długości wiązań P-P dla kompleksów **4A**, **4B** i **4C** wynoszą kolejno: 2,1040(17) (tBu) Å, 2,1042(9) (iPr) Å i P2 2,112(4) ((Ph)tBu) Å. Wartości te są do siebie zbliżone, jednak dla ostatniej pochodnej wiązanie P-P jest najdłuższe. Dodatkowo kompleks ten różni się od kompleksu **4A** i **4B** obecnością dwóch różnych podstawników na atomie fosforu (chiralny atom fosforu). Na widmie $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR, wykonanym z kryształów w temperaturze otoczenia zaobserwowano tylko jedną parę dubletów (Widmo 12). Z tego względu wykonano widmo NMR w -50°C , jednak nawet w tej temperaturze inwersja konfiguracji na atomie tytanu jest zbyt szybka, aby możliwe było potwierdzenie drugiej pary izomerów. Innym wytłumaczeniem może być powstanie tylko jednej pary izomerów (Widmo 14).

5.5.4. Reakcje $[\text{Me}_2\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}t\text{Bu}_2\}]$ (**1A**) z Ph_2PLi i 12-korona-4 w THF (1:1:1)

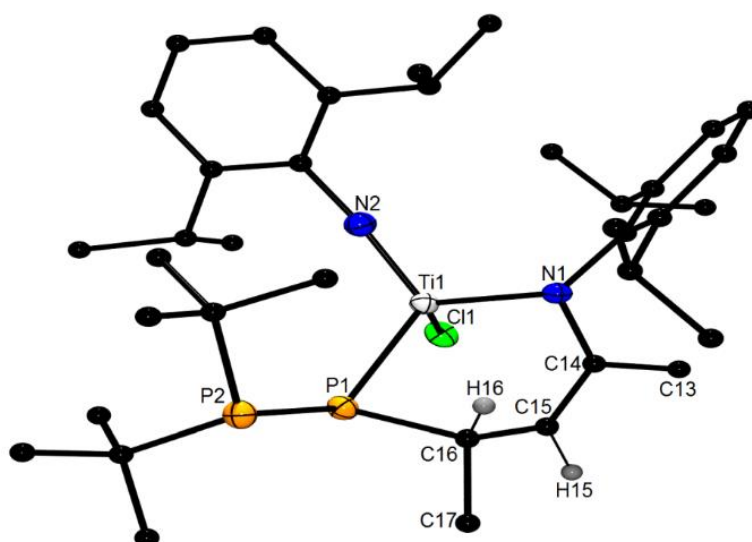
Po zmianie rozpuszczalnika na THF zauważono, że z odczynnikami nukleofilowymi tBu₂NLi i tBuOLi reakcja przebiegała podobnie jak w rozpuszczalniku niepolarnym - toluenie (wyizolowano kompleksy jonowe z ligandem fosfanylofosfinidenowym). W przypadku odczynników nukleofilowych Ph₂PLi i N(SiMe₃)₂Li, produkty końcowe znacznie różniły się od tych wcześniej uzyskanych. Dużą rolę w izolacji i charakterystyce poszczególnych produktów odegrał dobór rozpuszczalników użytych do krystalizacji. I tak w reakcji z Ph₂PLi dzięki użyciu dwóch zestawów rozpuszczalników wyizolowano i scharakteryzowano dwa produkty reakcji: $[\{(\text{Ar})\text{NC}(\text{Me})=\text{CHC}(\text{H})(\text{Me})(\text{P-P}t\text{Bu}_2)\}\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})]^- [\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+ \cdot (\text{Toluen})_2$ (**4D**) i $[\{(\text{Ar})\text{NC}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{C}(\text{Me})(\text{P-P}t\text{Bu}_2)\}\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})]^- [\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+ \cdot (\text{Et}_2\text{O})$ (**4E**) (Schemat 40).



Schemat 40. Reakcja otrzymywania kompleksu, w którym następuje protonowanie (**4D**) i deprotonowanie (**4E**).

Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR potwierdza obecność dwóch kompleksów. Pierwszy z nich **4D**, znajduje się przy przesunięciu 36,10 ppm oraz -15,90 ppm ($J_{\text{PP}} = 382,10$ Hz), natomiast drugi kompleks **4E**, znajduje się przy przysunięciu 41,00 ppm i 28,53 ppm ($J_{\text{PP}} = 307,14$ Hz). Już sam fakt obecności sygnałów tych kompleksów na widmach NMR świadczy o zmianie stopnia utlenienia atomu tytanu. Wyjściowy produkt jest związkiem, w którym atom tytanu jest na +III stopniu utlenienia (paramagnetyczny), natomiast otrzymane produkty zawierają atom tytanu na +IV stopniu utlenienia (diamagnetyczne).

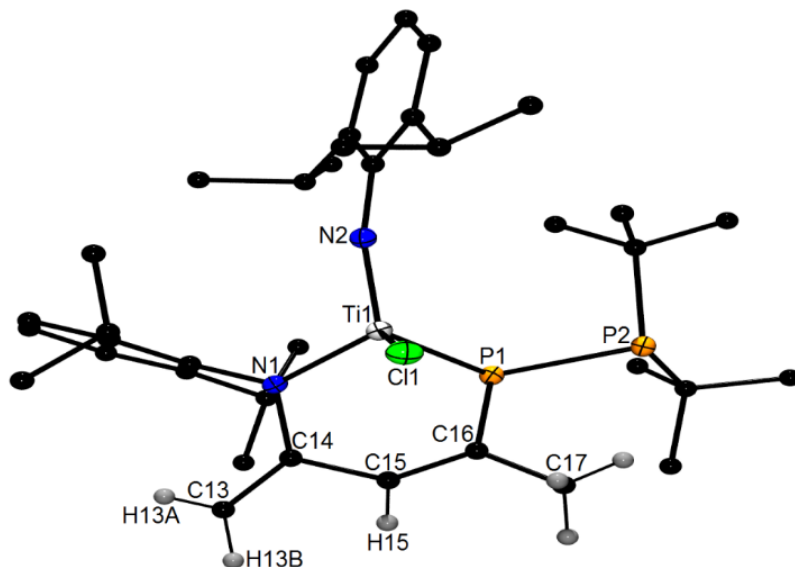
Kompleks **4D** krystalizuje z mieszaniny rozpuszczalników toluen/pentan w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej $P2_1/c$ z dwiema cząsteczkami w komórce elementarnej. Natomiast kompleks **4E** krystalizuje z mieszaniny rozpuszczalników eter dietylowy/pentan, w układzie trójskośnym $P-1$ z dwiema cząsteczkami w komórce elementarnej. W obu kompleksach obserwowane jest utlenienie atomu tytanu i redukcja liganda β -diketiminowego, migracja grupy imidowej N-Ar z ligandem fosfanylofosfinidenowym oraz międzycząsteczkowe przejście wodoru prowadzące do powstania cztero-koordynacyjnego kompleksu tytanu z nowo utworzonym ligandem NCCCP. W przypadku kompleksu **4D**, prezentowanego poniżej obserwujemy przyłączenie wodoru do węgla δ . Powoduje to zmianę hybrydyzacji tego atomu węgla z sp^2 na sp^3 i geometrię z płaskiej na tetraedryczną.



Rys. 27. Struktura kompleksu $[\{(\text{Ar})\text{NC}(\text{Me})=\text{CHC}(\text{H})(\text{Me})(\text{P}-\text{P}t\text{Bu}_2)\}\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})]^-$ $[\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+ \cdot (\text{Toluen})_2$ (**4D**) (cząsteczka przeciw-jonu i rozpuszczalnik zostały usunięte dla przejrzystości), wybrane długości wiązań (Å) i miary kątów ($^\circ$): Ti1-Cl1 2,3337(11), Ti-N1

1,965(3), Ti1-N2 1,724(3), Ti1-P1 2,4938(11), P1-P2 2,1935(13), N1-C14 1,416(4), C14-C15 1,371(5), C15-C16 1,519(5), C16-P1 1,891(4), C16-H16 1,000(2); N1-Ti1-N2 111,73(14), N1-Ti1-Cl1 107,13(9), N1-Ti1-P1 106,99(9), N2-Ti1-Cl1 109,07(11), N2-Ti1-P1 112,86(11), Ti1-P1-P2 131,71(5). Suma kątów wokół atomów fosforu: $\Sigma P1 = 322,73$, $\Sigma P2 = 321,09$ oraz wokół atomu węgla: $\Sigma C16 = 331,38$.

Utworzenie wiązania imidowego (Ti=N-Ar) potwierdza bardzo krótkie wiązanie tytan-azot, które wynosi 1,737(3) Å. Długość wiązania P-P wynosi 2,1935(13) Å, zatem zawiera się w zakresie pojedynczego wiązania fosfor-fosfor. Widmo $^1\text{H-NMR}$ potwierdza obecność protonu związanego z atomem węgla δ (Rys. 27 – H16), który znajduje się przy przesunięciu 1,64 ppm ($J_{\text{PH}} = 4,49$ Hz) jako szeroki dublet (Widmo 21). Dodatkowo widmo korelacyjne $^1\text{H}/^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -HMBC potwierdza sprzężenia pomiędzy atomem fosforu P1 a atomem H16 (Widmo 22).



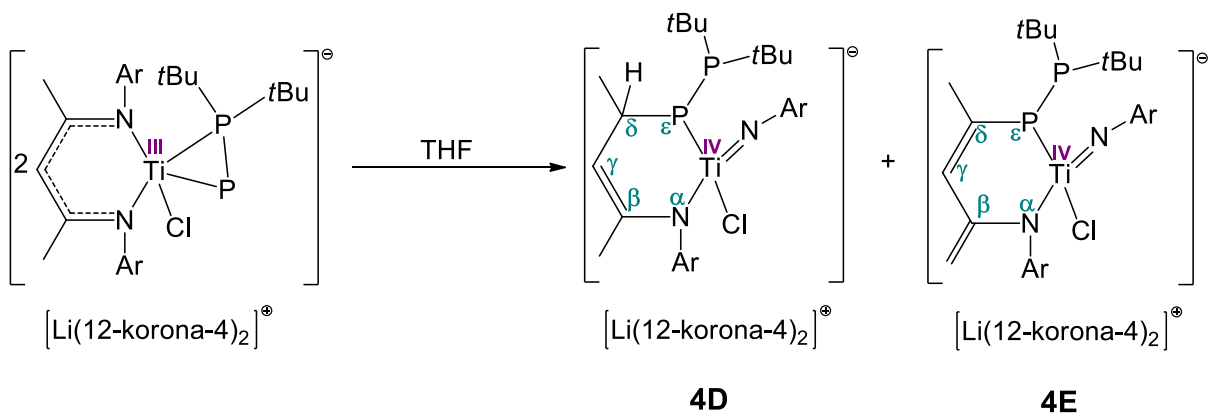
Rys. 28. Struktura kompleksu $[\{(\text{Ar})\text{NC}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{C}(\text{Me})(\text{P}-\text{P}t\text{Bu}_2)\}\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})]^- [\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+ \cdot (\text{Et}_2\text{O})$ (**4E**) (cząsteczka przeciw-jonu i rozpuszczalnik zostały usunięte dla przejrzystości), wybrane długości wiązań (Å) i miary kątów ($^\circ$): Ti1-Cl1 2,3387(11), Ti1-N1 1,960(3), Ti1-N2 1,739(3), Ti1-P1 2,4854(11), P1-P2 2,2165(12), N1-C14 1,394(4), C14-C15 1,480(5), C15-C16 1,367(5), C16-P1 1,835(4), C13-C14 1,364(5), C13-H1A 0,98(5), C13-H13B 0,86(5); N1-Ti1-N2 111,73(14), N1-Ti1-Cl1 116,10(9), N1-Ti1-P1 90,46(9), N2-Ti1-Cl1 107,52(10), N2-Ti1-P1 109,59(10), Ti1-P1-P2 117,84(5). Suma kątów wokół atomów fosforu $\Sigma P1 = 296,74$, $\Sigma P2 = 310,00$.

W kompleksie **4E** zaobserwowano deprotonowanie grupy metylowej przyłączonej do atomu węgla β , w nowo powstałym ligandzie NCCCP. Długość wiązania C=CH₂,

(C13-C14) wynosi 1,364(5) Å co odpowiada bardziej wiązaniu podwójnemu, tak jak w przypadku C15-C16 1,367(5) Å. Dodatkowo obecność dwóch protonów z grupy CH₂, potwierdza widmo ¹H-NMR, na którym widać dwa nierównocenne protony, pochodzące od tej grupy (2,96 and 2,63 ppm). Podobnie jak w kompleksie **4D**, w otoczeniu tytanu znajdują się dwa atomy azotu, atom chloru oraz atom fosforu, a sam atom tytanu przyjmuje koordynacje tetraedryczną.

Oba procesy, zarówno protonowanie jak i deprotonowanie liganda β-diketiminowego było obserwowane w literaturze. Protonowanie węgla δ zaprezentował Uhl w redukcji liganda Me₂NacNac¹¹⁰. Deprotonowanie grupy metylowej przyłączonej do węgla β w szkielecie NCCCN, przy jednoczesnej migracji grupy N=Ar opisał Mindiola^{111,112}.

W trakcie pracy wykonano również badanie stabilności jonowego kompleksu [Me₂NacNacTi(Cl){η²-P-P*t*Bu₂}] [Li(12-korona-4)]⁺ (**4A**), poprzez rozpuszczenie go w THF. Po kilku dniach widmo ³¹P{¹H}-NMR ujawniło obecność dwóch kompleksów (**4D** i **4E**). Oznacza to, że kompleks ulega samorzutnemu procesowi auto-redoks.

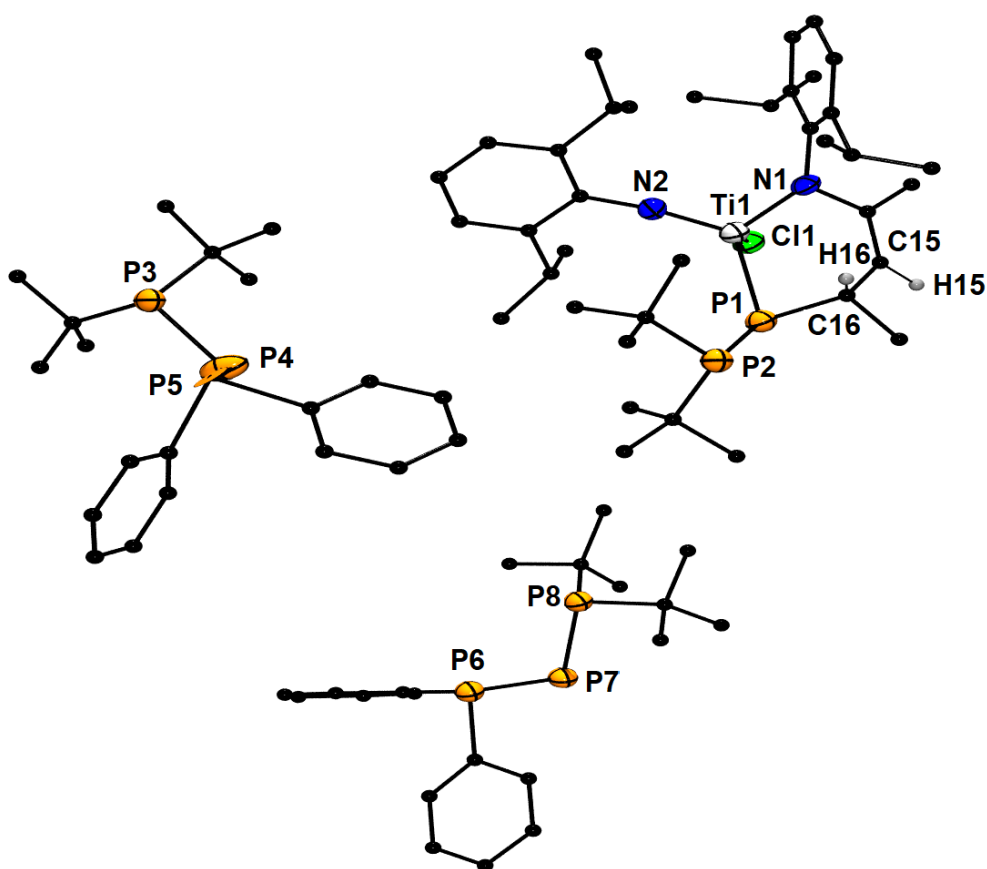


Schemat 41. Reakcja samorzutnego przejścia jonowego kompleksu tytanu(III) z ligandem fosfanylofosfinidenowym w polarnym rozpuszczalniku.

Podjęto próbę wyizolowania produktów reakcji auto-redoks, w związku z czym odparowano THF, a do pozostałej suchej masy dodano eteru dietylowego i pentanu, a roztwór umieszczono w +4°C. Następnego dnia w roztworze pojawiły się czerwone kryształy, które scharakteryzowano, jako kompleks **4E**. Przeprowadzona reakcja jest pierwszą, do tej pory, gdzie zaobserwowano tego typu proces auto-redoks.

5.5.5. Reakcje [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P(SiMe₃)-P^tBu₂}] (1A) z Ph₂PLi i 12-korona-4 w THF (1:1.2:1.2)

Przeprowadzono również jedną reakcję z nadmiarem odczynnika nuklofilowego Ph₂PLi z **1A**. Produkt tej reakcji otrzymano w postaci krystalicznej i scharakteryzowano w przy pomocy rentgenowskiej analizy strukturalnej i spektroskopii NMR. Struktura molekularna otrzymanego kompleksu $[\{\text{ArNC}(\text{Me})=\text{CHC}(\text{H})(\text{Me})-\text{P}(\text{P}^t\text{Bu}_2)\}_2\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})]^{-}[2\{\text{Ph}_2\text{P}-\text{P}-\text{P}^t\text{Bu}_2\}]^{-2}[3\{\text{Li}(12\text{-korona-4})_2\}]^{3+}$ (**4F**) prezentowana jest poniżej (Rys. 29).



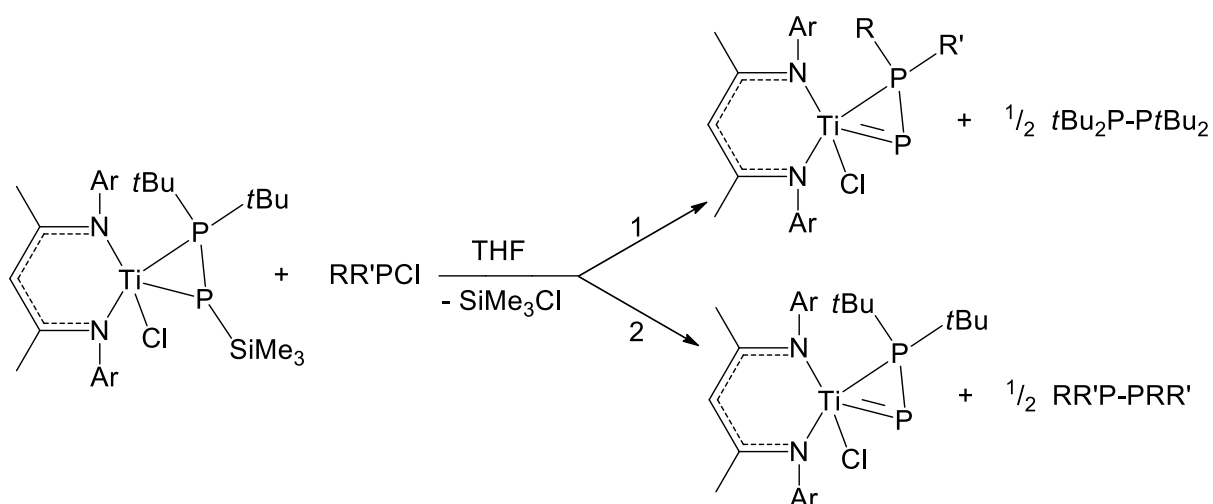
Rys. 29. Struktura kompleksu $[\{\text{ArNC}(\text{Me})=\text{CHC}(\text{H})(\text{Me})-\text{P}(\text{P}^t\text{Bu}_2)\}_2\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})]^{-}[2\{\text{Ph}_2\text{P}-\text{P}-\text{P}^t\text{Bu}_2\}]^{-2}[3\{\text{Li}(12\text{-korona-4})_2\}]^{3+}$ (**4F**) (cząsteczka przeciw-jonu i rozpuszczalnik zostały usunięte dla przejrzystości). Wybrane długości wiązań (Å) i miary kątów (°) dla cząsteczek trifosfanów: P3-P4 2,21(3), P4-P5 1,92(3), P6-P7 2,160(4), P7-P8 2,187(3); P3-P4-P5 P5 89,8(12), P6-P7-P8 96,54(13).

Kompleks krystalizuje z mieszaniny rozpuszczalników eter dietylowy/pentan, w układzie jednoskośnym i grupie przestrzennej $P2_1/c$ z czterema cząsteczkami w komórce elementarnej. W komórce elementarnej znajduje się kompleks **4D**, który

opisano w rozdziale 5.5.4 (**4D**) oraz dwie cząsteczki trifosfanów o wzorze $[\text{Ph}_2\text{P}-\text{P}(\text{tBu})_2][\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+$. Nie ustalono do tej pory jak dokładnie wygląda mechanizm powyższej reakcji. Prawdopodobne jest, że w reakcji **1A** z nadmiarem Ph_2PLi powstają kompleksy analogiczne do reakcji, która zachodzi w stosunku stechiometrycznym 1:1. Potwierdza to widmo z mieszaniny reakcyjnej, na którym widoczne są sygnały od obu kompleksów (kompleks **4D**: 36,10 ppm oraz -15,90 ppm; kompleks **4E**: 41,0 ppm i 28,5 ppm). Dodatkowo w komórce elementarnej znajdują się trifosfany, które mogą powstawać w wyniku rodnikowego rozpadu części tytanowego kompleksu. Teza ta jednak, nie została potwierdzona do tej pory.

5.6. Badanie reaktywności względem odczynników elektrofilowych

Traktując kompleks $[\text{Me}_2\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{tBu})_2\}]$ (**1A**) jako kompleks nukleofilowy i uwzględniając możliwość eliminacji grupy $-\text{SiMe}_3$ z fosfidowego atomu fosforu rozpoczęto badania tego kompleksu wobec odczynników elektrofilowych. Reakcje **1A** z elektrofilami o wzorze $\text{RR}'\text{PCI}$ pozwoliły na opracowanie nowej metody syntezy kompleksów z ligandem fosfanylofosfinidenowym zawierającym podstawniki symetryczne i niesymetryczne. Przeprowadzone syntezy pokazały, że reakcje z odczynnikami elektrofilowymi mogą zachodzić co najmniej według dwóch schematów.



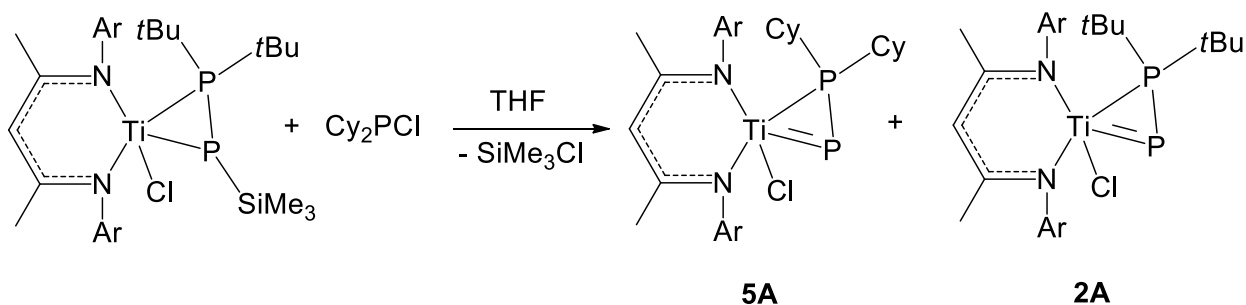
Schemat 42. Dwie drogi reakcji, którym ulega kompleks β -diketiminowy tytanu(III) z ligandem fosfanylofosfidowym w obecności chlorofosfanów.

Wszystkie reakcje przeprowadzono w stosunku molowym 1:1 i zaobserwowano, że w reakcjach z chlorofosfanami o wzorze: (Ph)*t*BuPCl, *i*Pr₂PCl, Cy₂PCl, (Cy)*t*BuPCl, (Me)*t*BuPCl preferowany jest mechanizm 1.

W wyniku tej reakcji (1) otrzymano kompleksy z nowymi, pochodzącymi z reszty chlorofosfanu, podstawnikami na fosfanylowym atomie fosforu. Według proponowanego mechanizmu drugim produktem reakcji jest symetryczny difosfan. W reakcjach kompleksu **1A** z (Ph)*t*BuPCl i *i*Pr₂PCl wyizolowano kompleksy o wzorach [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P-P(Ph)*t*Bu}] (**2C**) oraz [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P-P*i*Pr₂}] (**2B**). Związki te otrzymano już wcześniej, w reakcjach utleniania kompleksów tytanu(III) z ligandem fosfanylofosfidowym. Natomiast w reakcjach z Cy₂PCl i (Cy)*t*BuPCl otrzymano, wyizolowano i scharakteryzowano, dwa zupełnie nowe β-diketiminowe kompleksy tytanu(IV) z ligandem fosfanylofosfinidowym: [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P-PCy₂}] (**5A**) oraz [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P-P(Cy)*t*Bu}] (**5B**). Mimo wielu prób nie udało się wyizolować kompleksu [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P-P(Me)*t*Bu}] (**5C**) w postaci krystalicznej.

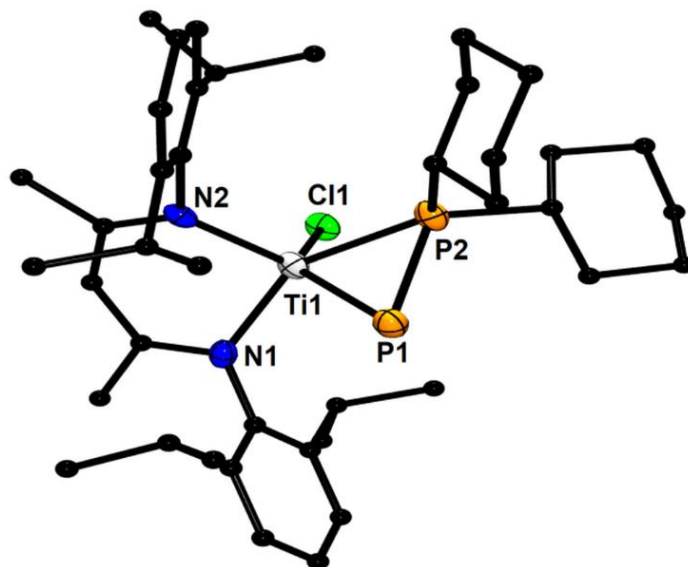
5.6.1. Reakcje [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P(SiMe₃)-P*t*Bu₂}] (**1A**) z Cy₂PCl, (Cy)*t*BuPCl i (Me)*t*BuPCl w THF (1:1)

Kompleks **1A** rozpuszczono w niewielkiej ilości THF i w temperaturze otoczenia wkropiono chlorofosfan Cy₂PCl.



Schemat 43. Reakcja otrzymywania kompleksu [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P-PCy₂}] (**5A**).

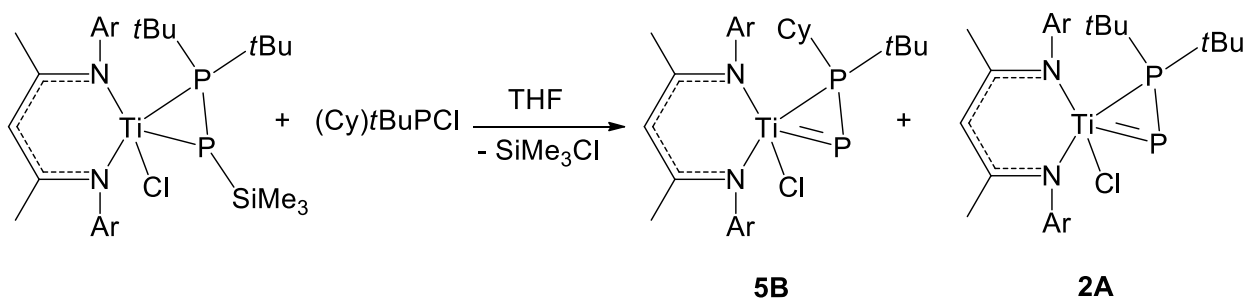
Po reakcji otrzymano kompleks [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P-PCy₂}] (**5A**), w postaci długich zielonych igieł. Kompleks ten krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej *P*2₁/*n* z czterema cząsteczkami w komórce elementarnej.



Rys. 30. Struktura kompleksu [$^{\text{Me}}\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-PCy}_2\}$] (**5A**). Wybrane długości wiązań (Å) i miary kątów ($^\circ$): N1-Ti1 2,031(10), N2-Ti1 1,984(9), P1-P2 2,114(5), P1-Ti1 2,322(4), P2-Ti1 2,512(4), Cl1-Ti1 2,313(3); P1-P2-Ti1 59,52(14), N1-Ti1-N2 93,9(4), P1-Ti1-P2 51,70. Suma kątów wokół atomu fosforu $\Sigma\text{P2} = 328,3(5)$.

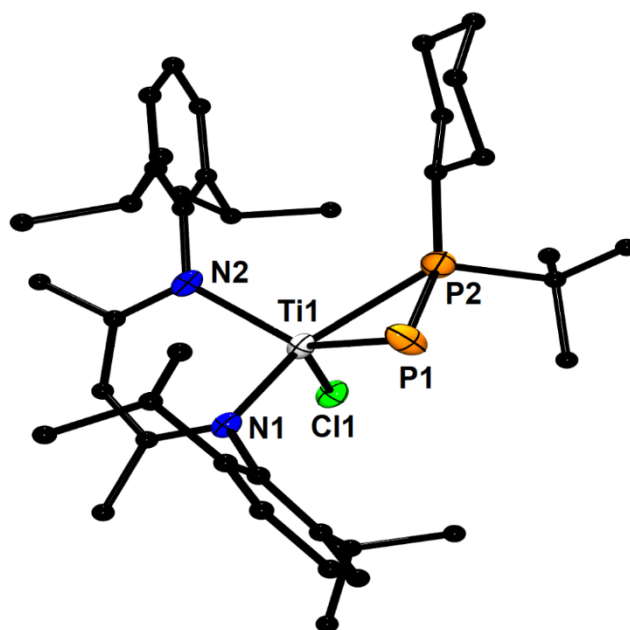
Długość wiązania P-P wynosi 2,114(5) Å i jest nieco dłuższa niż w przypadku kompleksu [$^{\text{Me}}\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}t\text{Bu}_2\}$] (**2A**). Długości wiązania Ti-P (2,322(4) i 2,512(4) Å) są charakterystyczne dla kompleksów z ligandem RR'P-P. Podobnie jak we wcześniejszych β -diketiminowych kompleksach tytanu z ligandem fosfanylofosfinidenowym, w otrzymanym kompleksie atom metalu posiada geometrię zniekształconej bipiramidy trygonalnej i jest koordynowany przez dwa atomy fosforu, dwa atomy azotu i atom chloru. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR, wykonane zarówno z mieszaniny reakcyjnej potwierdza obecność nowego kompleksu z ligandem fosfanylofosfinidenowym (832,48 oraz 107,74 ppm; $J_{\text{PP}} = 443,20$ Hz). Mechanizm reakcji 1, potwierdza obecność symetrycznego difosfanu $t\text{Bu}_2\text{P-P}t\text{Bu}_2$ (s, 40,5 ppm) na widmie $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR. Dodatkowo na widmie $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR widoczny jest drugi β -diketiminowy kompleks tytanu(IV) z ligandem fosfanylofosfinidenowym **2A** oraz symetryczny difosfan $\text{Cy}_2\text{P-PCy}_2$ (s, -22,0 ppm). Integracja widma ^1H -NMR wykazała, że zawartość obu kompleksów **2A** i **5A** w mieszaninie wynosi 35% do 65%.

Drugi kompleks o wzorze [$^{\text{Me}}\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Cy})t\text{Bu}\}$] (**5B**) otrzymano w reakcji kompleksu **1A** z $(\text{Cy})t\text{BuPCLi}$, w postaci ciemnozielonych sześciątów. Końcowy produkt **5B** krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej $P2_1/n$.



Schemat 44. Reakcja otrzymywania kompleksu $[\text{Me}^5\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Cy})\text{tBu}\}]$ (**5B**).

W kompleksie **5B** atom tytanu jest otoczony także przez dwa atomy azotu, atom chloru i dwa atomy fosforu, ale w tym przypadku przyjmuje geometrię piramidy kwadratowej.



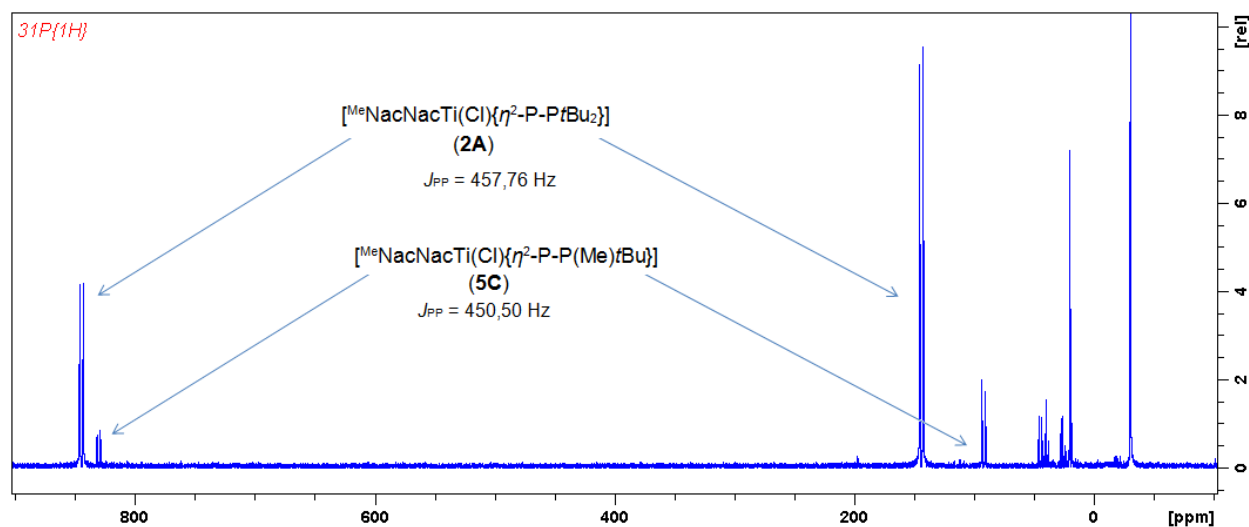
Rys. 31. Struktura kompleksu $[\text{Me}^5\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Cy})\text{tBu}\}]$ (**5B**), wybrane długości wiązań (Å) i miary kątów ($^\circ$): N1-Ti1 2,046(3), N2-Ti1 2,034(3), P1-P2 2,1039(19), P1-Ti1 2,3153(15), P2-Ti1 2,5079(16), Cl1-Ti1 2,3059(13); P1-P2-Ti1 59,50(5), N1-Ti1-N2 93,30(14), P1-Ti1-P2 51,54(5). Suma kątów wokół atomu fosforu $\Sigma\text{P2} = 330,2$.

W kompleksie długość wiązania P-P wynosi 2,1039(19) Å i zawiera się pomiędzy długościami wiązań dla β -diketiminowych kompleksów tytanu(IV) z ligandami: P-PCy₂ (2,114(5) Å) i P-PtBu₂ (2,1022(8) Å). Również długości wiązań Ti-P (2,3153(15) Å, 2,5079(16)Å) wskazują jednoznacznie na typową dla tych kompleksów koordynację boczną liganda fosfanylofosfinidenu. Widmo wykonane z kryształów przedstawia dwie pary dubletów przy przesunięciu 846,46 oraz 117,92 ppm

($J_{PP} = 443,20$ Hz) co potwierdza obecność nowego kompleksu tytanu(IV) z ligandem fosfanylofosfinidenowym. Reakcja zachodzi według mechanizmu 1, potwierdza to obecność symetrycznego difosfanu $t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}(t\text{Bu})_2$ (s, 40,5 ppm) na widmie $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR. Na widmie $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR zaobserwowano również obecność kompleksu **2A** oraz symetrycznego difosfan $(\text{Cy})t\text{BuP}-\text{P}(\text{Cy})t\text{BuP}$ (s, +27,5 ppm). Integracja widma ^1H -NMR wykazała, że zawartość obu kompleksów **2A** i **5B** w mieszaninie wynosi 15% do 85%.

Różnice w rozpuszczalności kompleksów $[\text{Me}^{\text{NacNacTi}}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-PCy}_2\}]$ **5A** i $[\text{Me}^{\text{NacNacTi}}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Cy})t\text{Bu}\}]$ **5B** w stosunku do $[\text{Me}^{\text{NacNacTi}}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}t\text{Bu}_2\}]$ **2A** pozwoliły na wyizolowanie obu nowych kompleksów z ligandem fosfanylofosfinidenowym. Zarówno kompleks **5A**, jak i **5B** są trudniej rozpuszczalne niż kompleks **2A** i z tego względu krystalizowały z roztworów, jako pierwsze związki.

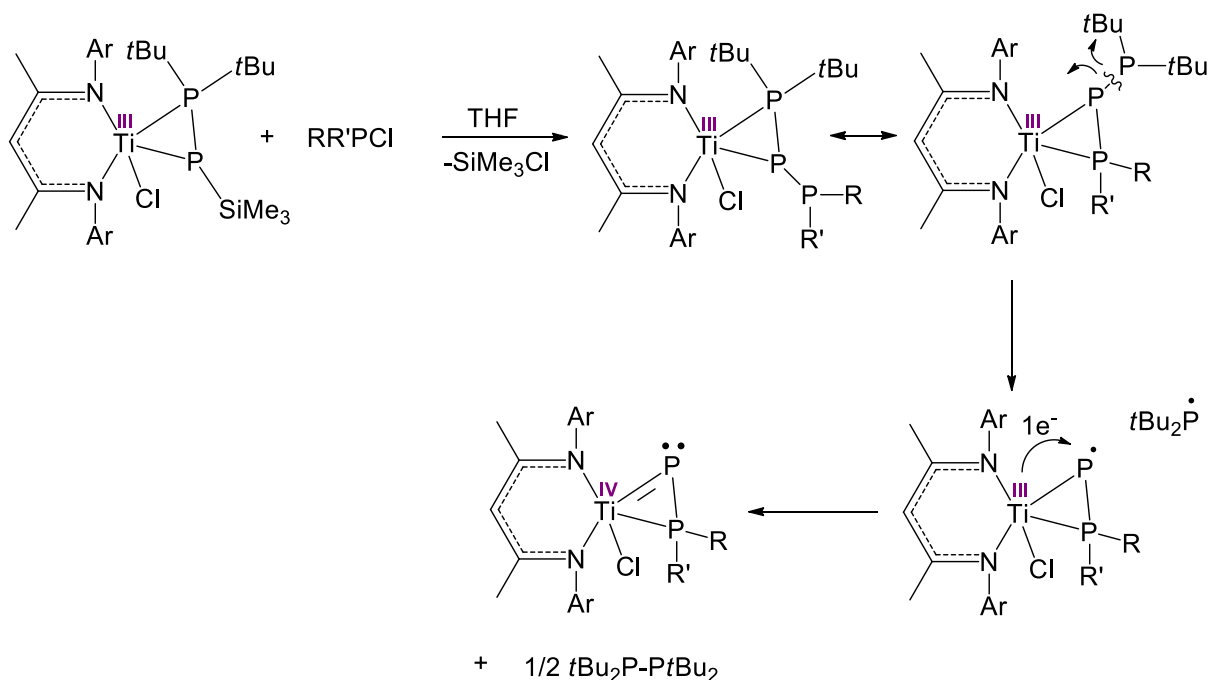
Po reakcji **1A** z $(\text{Me})t\text{BuPCl}$ wyizolowano jedynie kompleks $[\text{Me}^{\text{NacNacTi}}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}t\text{Bu}_2\}]$ **2A**. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR z mieszaniny reakcyjnej, wykazało, że w roztworze obok kompleksu **2A** znajduje się również kompleks o wzorze $[\text{Me}^{\text{NacNacTi}}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Me})t\text{Bu}\}]$ (**5C**) (Rys. 31). Niestety lepsza rozpuszczalność **5C** spowodowała, że nie udało się do tej pory wyizolować tego związku w postaci krystalicznej. Powstały kompleks **5C** scharakteryzowano tylko przy pomocy spektroskopii NMR. Wykorzystując widma ^1H ustalono, że stosunek kompleksów **2A** do **5C** wynosi 85% do 25%.



Rys. 32. Widmo mieszaniny reakcyjnej po zmieszaniu kompleksu **1A** z $(\text{Me})t\text{BuPCl}$.

Dodatkowo, tak jak zakłada mechanizm 1 na widmie widoczne są sygnały od dwóch difosfanów (Me)*t*BuP-P*t*Bu(Me) (s, -31,09 ppm) oraz *t*Bu₂P-P*t*Bu₂ (s, 40,5 ppm).

Na podstawie zgromadzonych wyników zaproponowano bardziej szczegółowy mechanizm, według którego otrzymano dwa wyżej opisywane kompleksy. Z mechanizmu tego wynika, że etapem przejściowym jest β-diketiminowy kompleks tytanu(III) z ligandem trifosforowym. Dopiero taki układ trifosforowy podlega procesowi rodnikowego rozerwania wiązania P-P. Do chwili obecnej nie wiadomo jednoznacznie co ma wpływ na to, które wiązanie P-P ulega rozszczepieniu. Duże znaczenie mogą mieć same podstawniki organiczne na atomach fosforu, a szczególnie ich właściwości akceptorowe i donorowe, a także ich efekt steryczny.

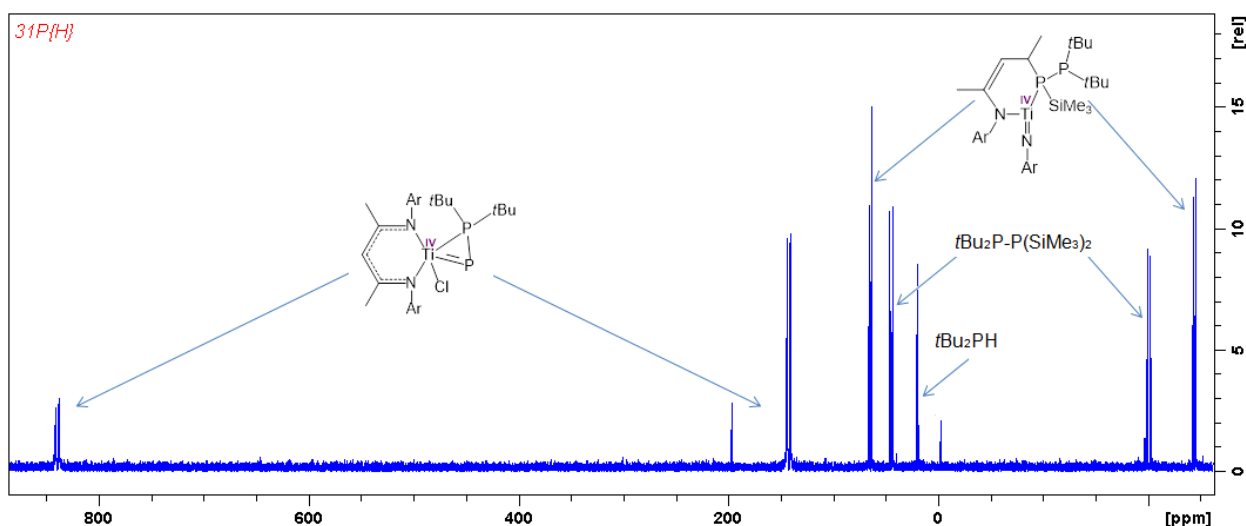


Schemat 45. Proponowany mechanizm reakcji otrzymywania kompleksów fosfanylofosfinidowych w reakcji z RR'PCI.

Wszelkie próby wyizolowania przejściowego kompleksu trifosforowego nie przyniosły pożądanych efektów. Na chwilę obecną mechanizm nie został potwierdzony.

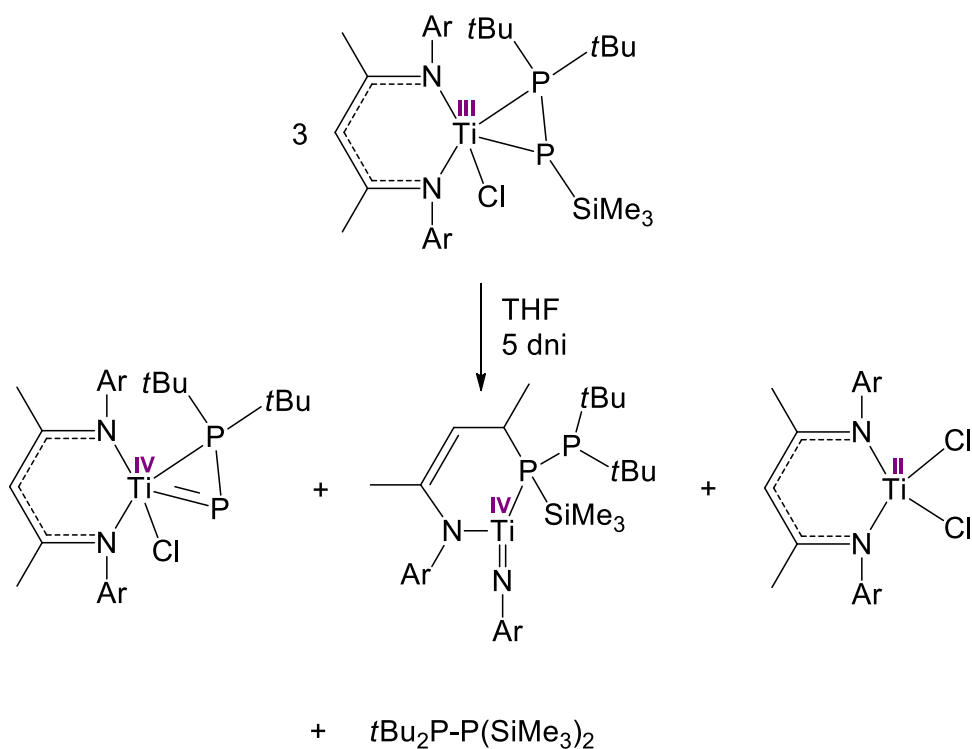
Istotną kwestię w reakcjach z odczynnikami elektrofilowymi stanowi tworzenie się, praktycznie za każdym razem podczas reakcji, kompleksu [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P-P*t*Bu₂}] (**2A**). Próby zmiany warunków reakcji nie wyeliminowały tego problemu. Z tego względu rozpuszczono wyjściowy kompleks [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P(SiMe₃)-*t*Bu₂}] (**1A**) w THF i rozpoczęto badania z wykorzystaniem spektroskopii NMR

(Widmo 35). Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR wykonane po 30 min od rozpuszczenia kompleksu w temperaturze otoczenia, ujawniło sygnały od kompleksu **2A**. Przez kolejne dni, kontrolowano zmiany zachodzące w mieszaninie. W tym czasie zaobserwowano wzrost sygnałów pochodzących od kompleksu **2A** oraz difosfanu $t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ (44,41 i -200,90 ppm; $J_{\text{PP}} = 399,63$ Hz). Zaobserwowano również, w postaci dwóch dubletów przy 64,10 oraz -244,43 ppm ($J_{\text{PP}} = 348,77$ Hz) tworzenie się nowego kompleksu. Wykorzystując widmo $^1\text{H}/^{31}\text{P}$ -HMBC stwierdzono, że atom fosforu znajdujący się przy przesunięciu -244,43 ppm wykazuje silną korelację z grupą $-\text{SiMe}_3$ (d, 0,45 ppm, $J_{\text{PH}} = 5,50$ Hz) oraz korelacje atomu fosforu przy przesunięciu 64,10 ppm z protonami: 4,89 ppm (s) i 1,84 ppm (d, $J_{\text{PH}} = 15,3$ Hz) pochodzącymi z liganda $^{\text{Me}}\text{NacNac}$ oraz z protonami 1,67 ppm (d, $J_{\text{PH}} = 14,1$ Hz) i 1,51 ppm (d, $J_{\text{PH}} = 14,1$ Hz) pochodzącymi od grupy $t\text{Bu}$. Zaproponowano prawdopodobny wzór tworzącego się związku $[\text{N}-\text{Ar}\{\text{C}(\text{Me})=\text{CH}-\text{CH}(\text{Me})-\text{P}(\text{SiMe}_3)-\text{P}(t\text{Bu}_2)\}\text{Ti}=\text{NAr}]$.



Rys. 33. Widmo wykonane 7 dni po rozpuszczeniu kompleksu **1A** w THF.

Ostatecznie na podstawie widm NMR zaproponowano możliwy mechanizm samorzutnego utlenienia (auto-redoks) kompleksu **1A** do kompleksu **2A** w środowisku polarnego rozpuszczalnika (Schemat 46).

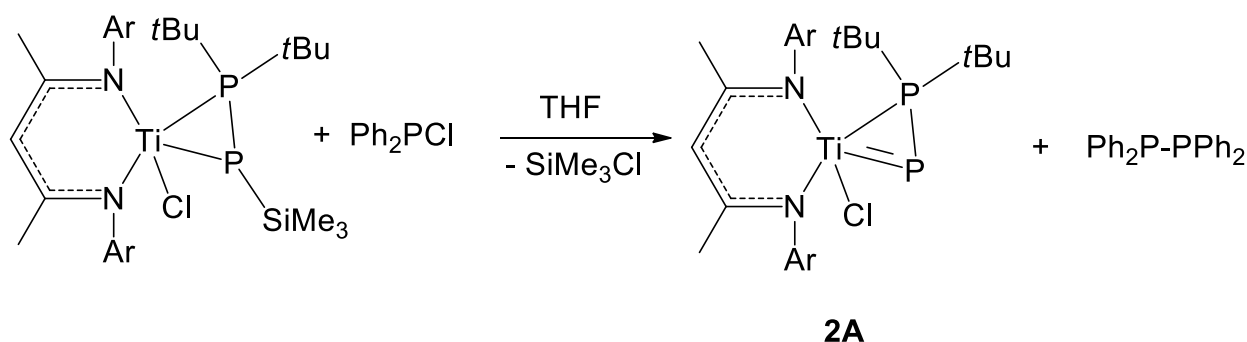


Schemat 46. Proponowany mechanizm samorzutnego rozkładu kompleksu fosfanylofosfidowego.

Utlenianie tłumaczy powstawanie kompleksu **2A** w reakcji z odczynnikami elektrofilowymi. Najprawdopodobniej jego ilość w badanej reakcji zależy od reaktywności chlorofosfanów. Dla bardziej reaktywnych chlorofosfanów ilość kompleksu **2A** jest dużo mniejsza.

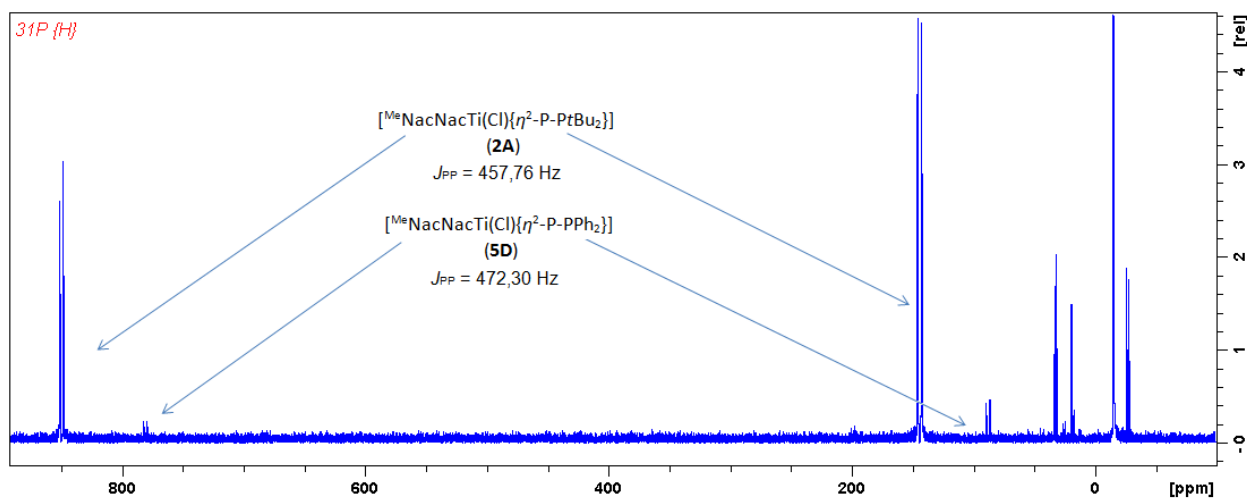
5.6.2. Reakcje [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P(SiMe₃)-PtBu₂}] (**1A**) z Ph₂PCl i (Mes)tBuPCl w THF (1:1)

Użycie chlorofosfanu o wzorze Ph₂PCl powoduje, że w reakcji powstaje głównie związek o wzorze [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P-PtBu₂}] (**2A**), który jest produktem utlenienia wyjściowego kompleksu.



Schemat 47. Reakcja kompleksu **1A** z Ph_2PCl .

Wynik taki sugeruje, że przeprowadzana reakcja przebiega według mechanizmu 2 (patrz Schemat 42). Różnicę tę możemy tłumaczyć stosunkowo dużą trwałością rodnika $\text{Ph}_2\text{P}\cdot$ w roztworze oraz jego zdolnością do dimeryzacji. Badania DFT, wykazały, że w tym przypadku ΔG reakcji tworzenia wiązania P-P w symetrycznym difosfanie jest najniższą z pośród wybranych do syntez chlorofosfanów¹¹³. Oznacza to, że o wiele łatwiej nastąpi utworzenie $\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2$ (-15,11 ppm) niż podstawienie w tytanowym kompleksie.



Rys. 34. Widmo mieszaniny reakcyjnej po zmieszaniu kompleksu **1A** z Ph_2PCl .

Wykonane z mieszaniny reakcyjnej widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR wskazuje jednak, że w niewielkim stopniu (nie przekraczającym 10% - ustalone na podstawie widm NMR) powstaje kompleks o wzorze $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-PPh}_2\}]$ (**5D**). Podobnie zachodzi reakcja z chlorofosfanem o wzorze $(\text{Mes})\text{tBuPCl}$, jednak istotną różnicę stanowi spora ilość nieprzereagowanego chlorofosfanu (s, 114,50 ppm). Sygnały od podstawionego β -diketiminowego kompleksu tytanu(IV) z ligandem P-P(Mes)*t*Bu są widoczne przy 795,77 ppm i 66,57 ppm ($J_{\text{PP}} = 457,76 \text{ Hz}$), a ilość powstałego,

nowego kompleksu również nie przekracza 10%. Na widmie widoczny jest również symetryczny difosfan (Mes)*t*BuP-P*t*Bu(Mes) (s, -20,50 ppm). Można stwierdzić, że obie te reakcje zachodzą według podobnego mechanizmu, z tym, że dla chlorofosfanu (Mes)*t*BuP-Cl reakcja zachodzi wiele wolniej.

5.6.3. Reakcja [^{Me}NacNacTi(Cl){ η^2 -P(SiMe₃)-P*t*Bu₂}] (1A) z (*i*Pr₂N)*t*BuP-Cl w THF (1:1)

Jeszcze inna sytuacja ma miejsce w przypadku zastosowania chlorofosfanu o wzorze (*i*Pr₂N)*t*BuP-Cl, który na atomie fosforu zawiera podstawnik azotowy. Reakcja z (*i*Pr₂N)*t*BuP-Cl praktycznie nie zachodzi. Widmo ³¹P{H}-NMR roztworu reakcyjnego wykazało, że w mieszaninie są sygnały od nieprzereagowanego chlorofosfanu (144,62 ppm). Dodatkowo na widmie widoczne są niewielkie ilości kompleksu o wzorze [^{Me}NacNacTi(Cl){ η^2 -P-P*t*Bu₂}] (2A), a brak sygnałów od symetrycznego difosfanu (*i*Pr₂N)*t*BuP-P*t*Bu(*i*Pr₂N) świadczy o tym, że powstanie 2A jest związane najprawdopodobniej z samorzutnym rozkładem (Schemat 46).

5.6.4. Obliczenia DFT

Dla powyższych reakcji wykonano obliczenia DFT za pomocą których wyznaczono stałe równowagi dwóch zachodzących reakcji (Schemat 42), a następnie na ich podstawie wyznaczono zawartości procentowe tworzących się kompleksów: $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}t\text{Bu}_2\}]$ (**2A**) oraz fosfanylofosfinidenowy kompleks zawierający nowe podstawniki na fosfanylowym atomie fosforu. Obliczenia nie uwzględniają jednak samorzutnego rozkładu substratu wyjściowego **1A**.

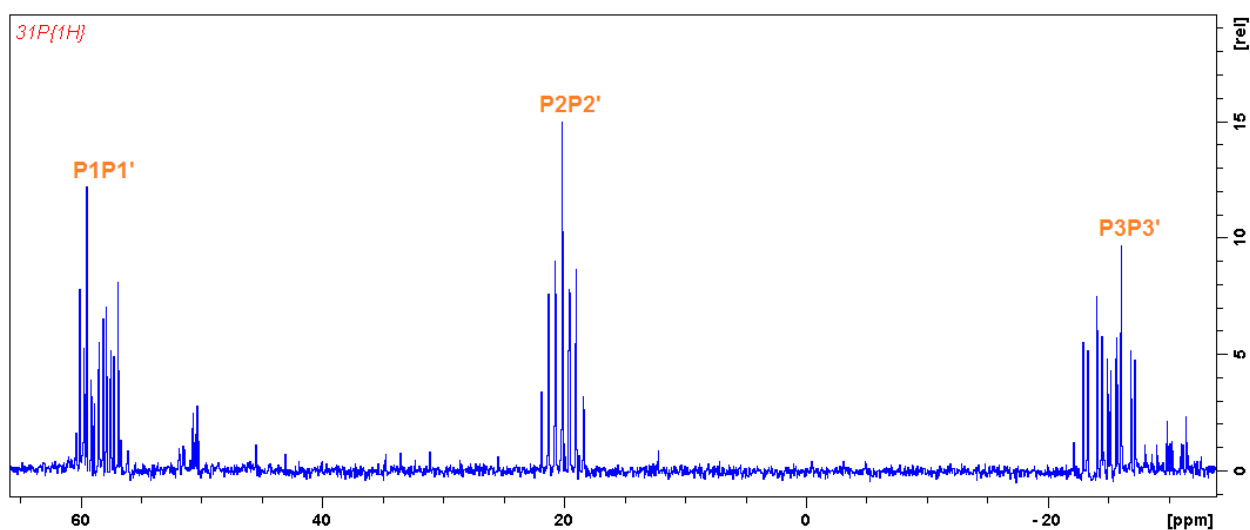
Tabela 1. Zestawienie procentowych wydajności powstających kompleksów fosfanylofosfinidenowych w reakcjach z odczynnikami elektrofilowymi kolejno wynikające z obliczeń DFT i widm NMR.

	[% mol]	
Chlorofosfan	$\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}t\text{Bu}_2\}$	$\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-PRR}'\}$
	DFT/NMR	DFT/NMR
<i>i</i> Pr ₂ PCl	53,28 / 50	46,72 / 50
(Ph) <i>t</i> BuPCl	47,42 / 35	52,58 / 65
Cy ₂ PCl	1,30 / 30	98,70 / 70
(Cy) <i>t</i> BuPCl	0,14 / 15	99,86 / 85
(Me) <i>t</i> BuPCl	76,45 / 75	23,55 / 25
Ph ₂ PCl	80,01 / <10	19,99 / 90
(Mes) <i>t</i> BuPCl	20,24 / <10	79,76 / 90
(<i>i</i> Pr ₂ N) <i>t</i> BuPCl	99,18 / 100	0,82 / -

Większość wyliczonych wartości pokrywa się z danymi otrzymanymi eksperymentalnie. Największą różnicę widać dla (Cy)*t*BuPCl, w której praktycznie nie powinien powstawać kompleks $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}t\text{Bu}_2\}]$ (**2A**). Wynik otrzymany z obliczeń DFT jest również inny dla reakcji z Ph₂PCl oraz (Mes)*t*BuPCl, gdzie prawie w 80% powinny tworzyć się kompleksy $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Mes})t\text{Bu}\}]$. Na taką rozbieżność może mieć wpływ łatwość tworzenia się symetrycznego difosfanu Ph₂P-PPh₂ oraz względy steryczne w przypadku użytego (Mes)*t*BuPCl.

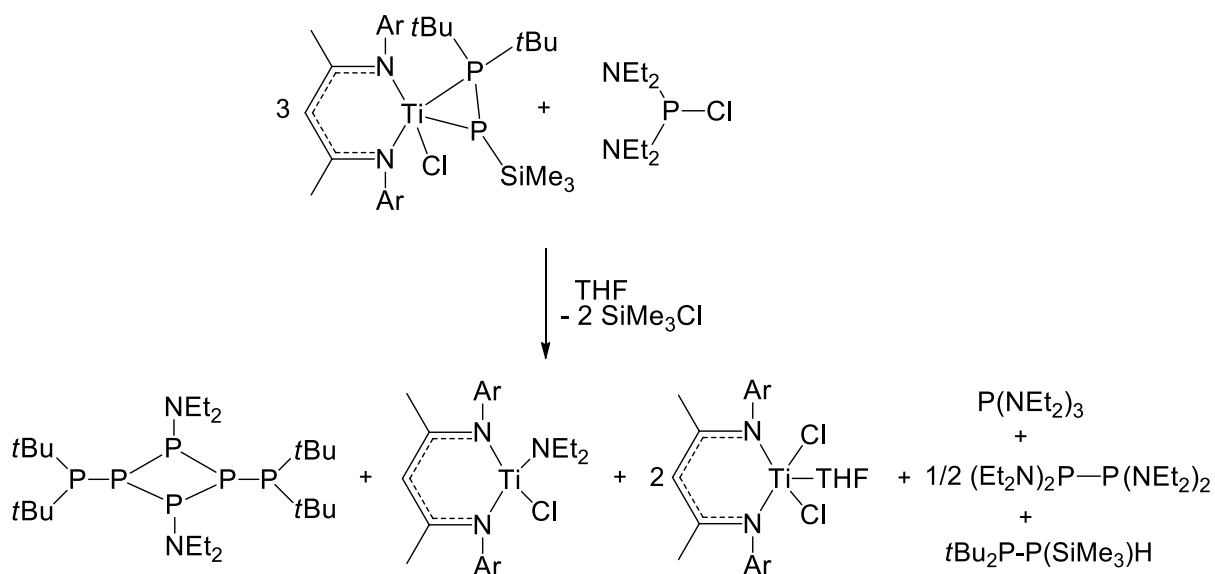
5.6.5. Reakcja [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P(SiMe₃-P^tBu₂)}] (1A) (Et₂N)₂PCl w THF (2:4)

Całkowicie odmienną reakcję zaobserwowano używając do reakcji chlorofosfanu o worze (Et₂N)₂PCl. Widmo ³¹P{¹H}-NMR prezentuje sygnały pochodzące od związków polifosforowych – fosfetanów^{76,85} (widmo wyższego rzędu; Rys. 35), natomiast nie zaobserwowano sygnałów od symetrycznych difosfanów oraz kompleksów z ligandem fosfanylofosfinidenowym.

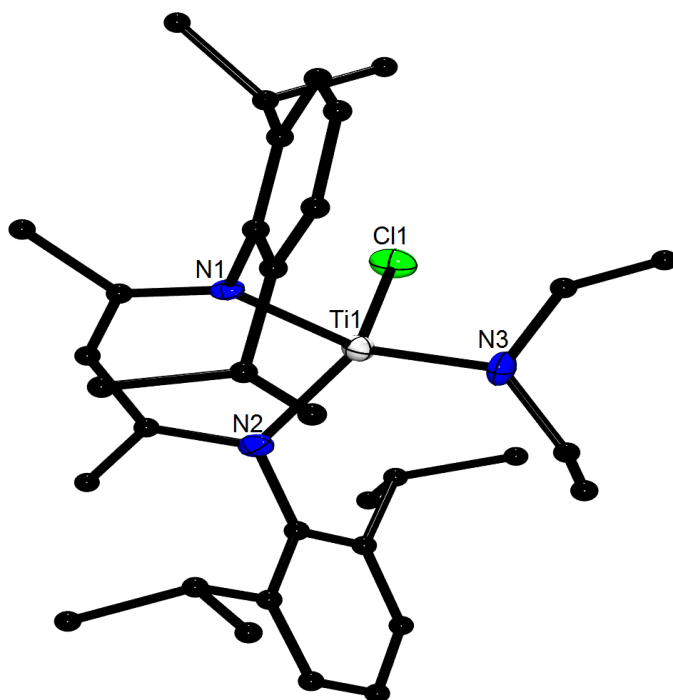


Rys. 35. Widmo mieszaniny reakcyjnej po zmieszaniu kompleksu 1A z (Et₂N)₂PCl.

Próby krystalizacji z mieszaniny reakcyjnej zaowocowały wyizolowaniem zielonych oraz jasnozielonych kryształów, które scharakteryzowano jako związki o wzorach: [^{Me}NacNacTiCl₂·THF] oraz [^{Me}NacNacTi(Cl){NEt₂}] (5F) (Rys. 36). Na podstawie otrzymanych wyników i analizy NMR zaproponowano poniższy mechanizm powstawania *t*Bu₂P-P(μ₂-PNEt₂)₂P-P^tBu₂ (Schemat 48). Powstanie układów polifosforowych oraz migracja grupy NEt, mogą świadczyć o rodnikowym charakterze prowadzonej reakcji. Drugim czynnikiem przemawiającym za tym mechanizmem jest powstanie symetrycznego difosfanu (Et₂N)₂P-P(NEt₂)₂ (s, 86,30 ppm).



Schemat 48. Proponowany mechanizm tworzenia fosfetanów.



Rys. 36. Struktury kompleksu $[\text{Me}^i\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\text{NEt}_2\}]$ (**5F**), wybrane długości wiązań (Å) i miary kątów ($^\circ$): N1-Ti1 1,993(3), N2-Ti1 2,041(5), N3-Ti1 1,893(6); N1-Ti1-N2 91,6(2), N1-Ti1-N3 114,7(2), N3-Ti1-Cl1 109,52(15).

Kompleks **5F** krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej $P2_1/n$ z czterema cząsteczkami w komórce elementarnej.

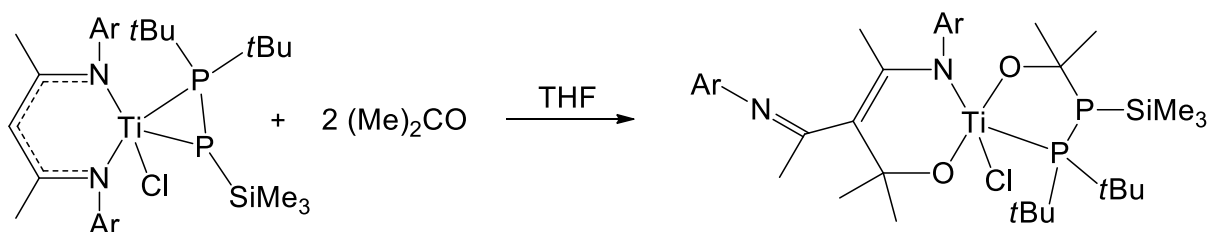
Do tej pory nie udało się jednak wyizolować otrzymanego w tej reakcji fosfetanu. W celu potwierdzenia struktury przeprowadzono symulację widma ^{31}P dla zaproponowanego fosfetanu. Widmo otrzymane z symulacji i widmo wykonane z mieszaniny reakcyjnej są zgodne, co potwierdziło autentyczność zaproponowanego wzoru fosfetanu. W celu potwierdzenia struktury przeprowadzono symulację widma $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR dla zaproponowanego fosfetanu. Jest to widmo typu $\text{AAM}_2\text{XX}'$ co odpowiada budowie fosfetanu, a przesunięcia chemiczne i stałe sprzężenia są zbliżone do danych dla podobnych fosfetanów⁸⁵. Widma otrzymane z symulacji i zmierzone z mieszaniny reakcyjnej są zgodne (Widmo 36).

5.7. Badanie reaktywności Fosfa-Wittiga

5.7.1. Reakcje [$^{\text{Me}}\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-PtBu}_2\}$] (**1A**) $(\text{Me})_2\text{CO}$ i CyCOH w THF (1:2)

Obecnie znane są prace opisujące reaktywność fosfa-Wittiga (z ketonami i aldehydami), które dotyczą jedynie reaktywności kompleksów metali z ligandem fosfinidenowym. β -diketiminowe kompleksy tytanu z ligandem fosfanylofosfidowym wykazują właściwości nukleofilowe i mogą okazać się bardzo dobrymi substratami w badaniu reaktywności fosfa-Wittiga. Z tego względu wykonano wstępne badania kompleksu **1A** z acetonem i cykloheksanalem.

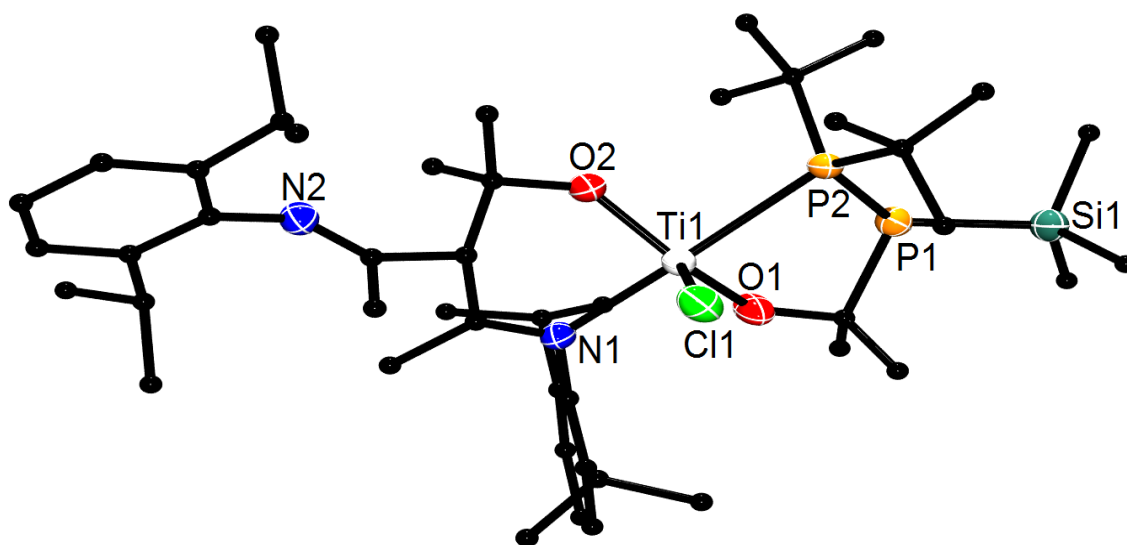
Reakcje kompleksu **1A** z acetonem $(\text{Me})_2\text{CO}$ wykonano w stosunku molowym 1:2 w polarnym rozpuszczalniku. W reakcji tej wyizolowano czerwono-niebieskie kryształy, który przy pomocy rentgenowskiej analizy strukturalnej scharakteryzowano jako związek o wzorze $[\{(\text{ArN}=\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})=\text{NAr})(\text{C}(\text{Me}_2)_2\text{O})\text{Ti}(\text{Cl})\{\text{PtBu}_2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{Me}_2)_2\text{O}\}]$ (**6A**) (Rys. 37).



Schemat 49. Reakcja kompleksu **1A** z acetonem.

6A krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej $P-1$ z dwiema cząsteczkami w komórce elementarnej. Atom tytanu przyjmuje koordynację

zniekształconej piramidy kwadratowej. W jego otoczeniu znajdują się dwa atomy tlenu, atom fosforu, atom chloru oraz atom azotu.

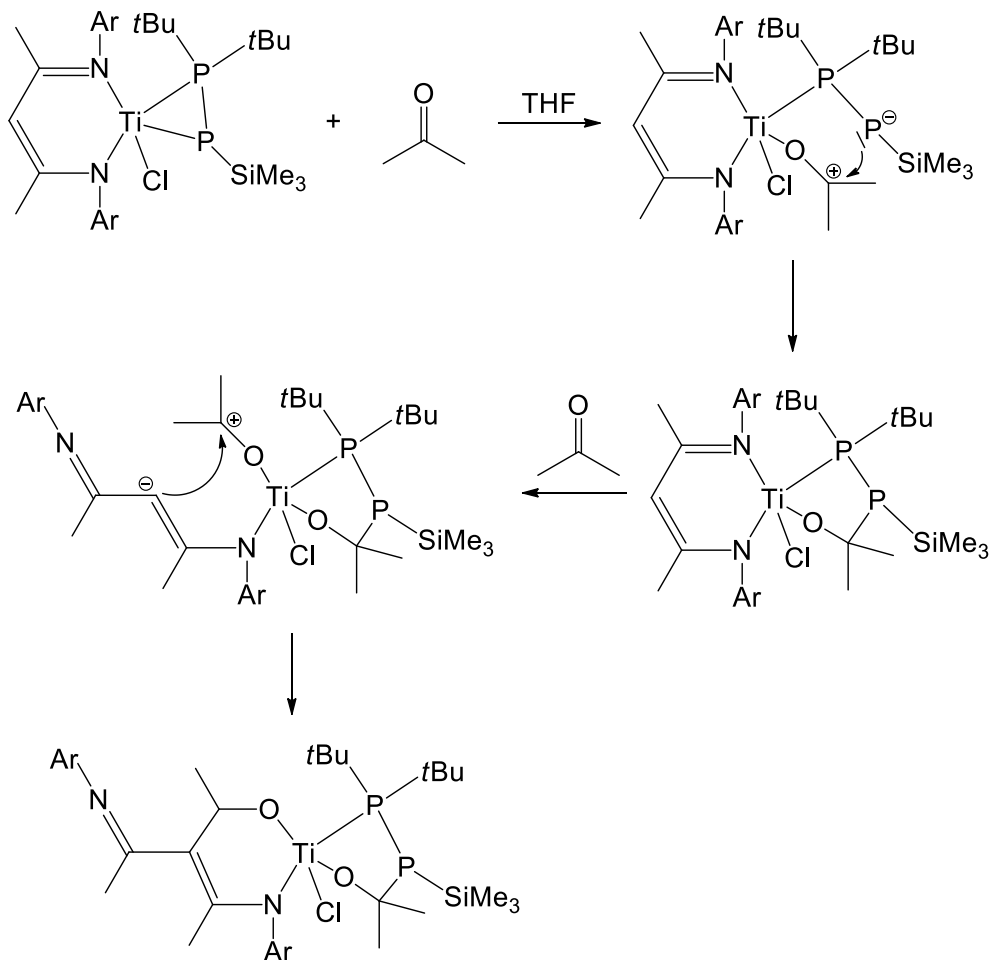


Rys. 37. Struktura molekularna związku o wzorze

$[(\text{ArN}=\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})=\text{NAr})(\text{C}(\text{Me}_2)_2\text{O})\text{Ti}(\text{Cl})\{\text{P}t\text{Bu}_2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{Me}_2)_2\text{O}\}]$ (**6A**). Wybrane długości wiązań (Å) i miary kątów ($^\circ$): P1-P2 2,1935(12), Ti1-P2 2,7154(10), P1-Si1 2,1935(12), Ti1-O1 1,865(2), Ti1-O2 1,849(2), Ti1-Cl1 2,3673(10), C44-P1 1,927(3), T1-N1 2,207(3); P1-P2-Ti1 97,07(4), C44-P1-Si1 110,43(11), P2-P1-Si1 120,02(5), N1 Ti1 Cl1 91,84(8), O1-Ti1-P2 94,79(7), O2-Ti1-P2 79,27(7). Suma kątów wokół atomów fosforu $\Sigma\text{P1} = 330,93$, $\Sigma\text{P2} = 341,95$.

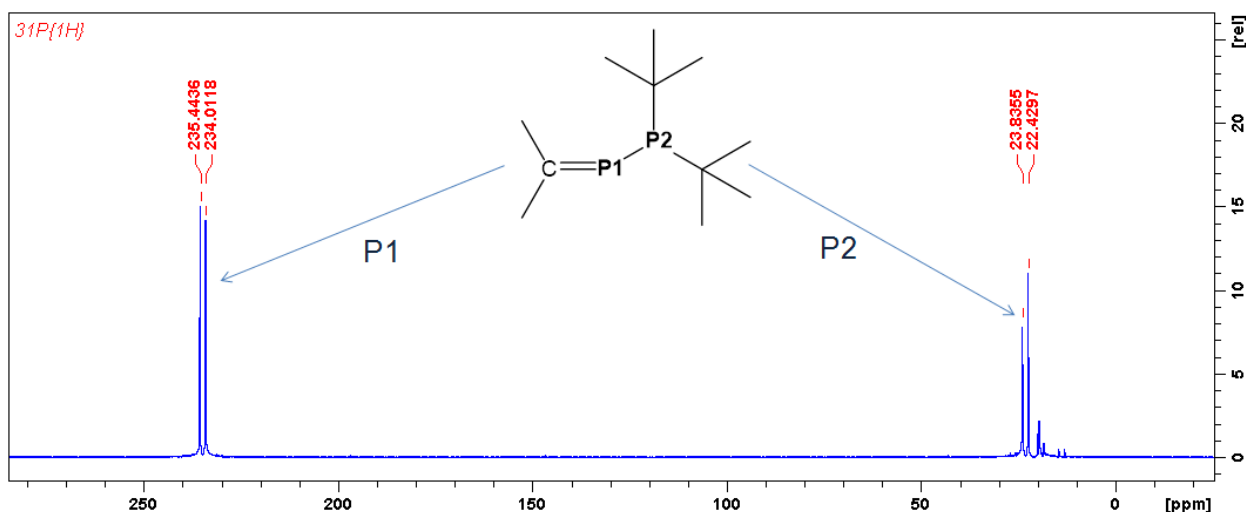
W otrzymanym kompleksie obserwujemy wbudowanie cząsteczki acetonu pomiędzy wiązania Ti-P oraz Ti-N. W reakcji tej cząsteczka acetonu powoduje rozerwanie wiązania Ti-P, poprzez utworzenie wiązania Ti-O. Następuje nukleofilowy atak atomu fosforu (P-SiMe₃) na karbokation atomu węgla i utworzenie wiązania fosfor-węgiel. Kolejna cząsteczka acetonu powoduje tym razem rozerwanie wiązania Ti-N i ponowne utworzenie wiązania Ti-O. Dochodzi do nukleofilowego ataku atomu węgla y na karbokation atomu węgla, w wyniku czego powstaje wiązanie węgiel-węgiel (Schemat 50). Podobne przegrupowania zostały już opisane w literaturze. W pracy Mindioli i współpracowników została opisana synteza, w której zaobserwowano włączenie cząsteczki OC₂Ph₂ pomiędzy atom tytanu, a węgiel γ ¹⁴. Należy jednak podkreślić, że w zaprezentowanej pracy zniekształceniu nie uległ szkielet liganda β -diketiminowego. W reakcji przedstawionej na schematach 49 i 50 nastąpiło rozerwanie jednego wiązania Ti-N, co jest pierwszym tego typu przegrupowaniem.

Sam mechanizm reakcji fosfa-Wittiga, włącznie ze wskazaniem produktu przejściowego, został już dobrze opisany przez Stephana i Breena¹¹⁵.



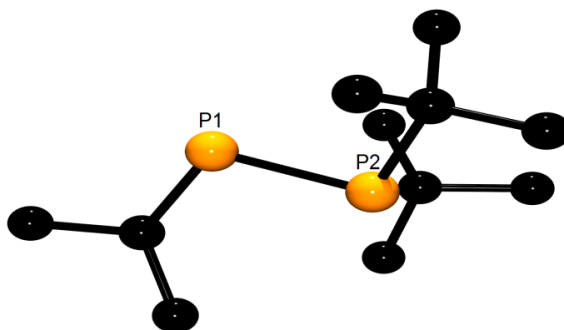
Schemat 50. Proponowany mechanizm wbudowania cząsteczek acetonu do kompleksu fosfanylofosfidowego.

Wyzolowane kryształy **6A** rozpuszczono w THF, a następnego dnia zaobserwowano odbarwienie niebieskiego roztworu. Z powstałej mieszaniny wykonano widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR, na którym widoczne są dwie pary dubletów 234,70 ppm i 23,13 ppm ($J_{\text{PP}} = 232,51$ Hz) wskazujące na powstanie produktu fosfa-Wittiga o wzorze $\text{Me}_2\text{C}=\text{P1-P2tBu}_2$ (Rys. 38). Dla potwierdzenia obecności zakładanego związku wykonano również widmo dwuwymiarowe $^1\text{H}/^{31}\text{P}$ -HMBC na którym znaleziono korelacje pomiędzy atomami fosforu, a grupami metylowymi pochodzącymi od acetonu. Widoczne sygnały korelacyjne protonów grup Me z atomami fosforu w związku $\text{Me}_2\text{C}=\text{P1-P2tBu}_2$ znajdują się przy P1 = 234,70 ppm, P2 = 23,13 ppm (Widmo 37).



Rys. 38. Widmo wykonane 24h po rozpuszczeniu kompleksu **6A** w THF.

Powstawanie fosfaalkenów było opisywane w literaturze i potwierdza przesunięcie dla atomu fosforu związanego wiązaniem podwójnym z atomem węgla w granicach około 150-300 ppm^{116,117}. Powstałego fosfanylofosfaalkenu nie udało się wyizolować, dlatego wykonano optymalizację struktury (Rys. 39), dla której przesunięcia na widmie $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR wynoszą kolejno 234,3 i 17,3 ppm i są zgodne z przesunięciami eksperymentalnymi.



Rys. 39. Zoptymalizowana struktura związku o wzorze $\text{Me}_2\text{C}=\text{P}-\text{P}t\text{Bu}_2$.

Przesunięcia NMR dla związku $\text{Me}_2\text{C}=\text{P}-\text{P}t\text{Bu}_2$ zostały obliczone za pomocą metod DFT. W tym celu użyto programu Gaussian 09W, z zastosowaniem metod DFT i funkcjonału [omega]B97XD//6-31G+(d,p). Struktura została zoptymalizowana, a dla konformeru o najniższej energii obliczone zostały wartości przesunięć chemicznych dla atomów fosforu z wykorzystaniem GIAO. Zarówno na etapie optymalizacji jak i obliczania wartości przesunięć chemicznych został uwzględniony rozpuszczalnik - THF, z zastosowaniem modelu PCM (wartości obliczonych przesunięć: 234,3 i 17,3 ppm).

6. Podsumowanie

Przeprowadzone w trakcie studium doktoranckiego badania miały charakter nowatorski i zakończyły się sukcesem. Wykonanie prezentowanych syntez wiązało się z pewnymi utrudnieniami ze względu na wrażliwość substratów i produktów na hydrolizę i utlenianie.

Wyściowe kompleksy tytanowe, zarówno z ligandem β -diketiminowym jak i PNP wykazują reaktywność z wybranymi solami litowymi difosfanów o ogólnym wzorze $RR'P-P(SiMe_3)Li \cdot nTHF$ ($R = tBu, iPr$; $R' = tBu, iPr, Ph$). W prezentowanej pracy zostały przedstawione reakcje, dzięki którym możliwe było otrzymanie tytanowych kompleksów, a następnie izolacja i wyznaczenie struktur za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej. W toku pracy wyizolowano 5 kompleksów tytanu(III) z ligandem fosfanylofosfidowym o następujących wzorach:

- $[^{Me}Na_2TiCl_2]\{\eta^2-P(SiMe_3)-P tBu_2\}$ (**1A**),
- $[^{Me}Na_2TiCl_2]\{\eta^2-P(SiMe_3)-P iPr_2\}$ (**1B**),
- $[^{Me}Na_2TiCl_2]\{\eta^2-P(SiMe_3)-P(Ph)tBu\}$ (**1C**),
- $[(PNP)TiCl_2]\{\eta^1-P(SiMe_3)-P tBu_2\}$ (**1D**),
- $[(PNP)TiCl_2]\{\eta^2-P(SiMe_3)-P iPr_2\}$ (**1E**),

oraz 5 kompleksów tytanu(IV) z ligandem fosfanylofosfinidenowym:

- $[^{Me}Na_2TiCl_2]\{\eta^2-P-P tBu_2\}$ (**2A¹** i **2A²**),
- $[^{Me}Na_2TiCl_2]\{\eta^2-P-P iPr_2\}$ (**2B**),
- $[^{Me}Na_2TiCl_2]\{\eta^2-P-P(Ph)tBu\}$ (**2C**),
- $[(PNP)TiCl_2]\{\eta^2-P-P tBu_2\}$ (**2D**),

które otrzymano po reakcjach w polarnym medium reakcyjnym (za wyjątkiem kompleksu **2D**). Analizując powyższe wyniki można wnioskować, że w przypadku stosowania do syntezy niepolarnego rozpuszczalnika (toluen) produktem końcowym będą w większości syntez kompleksy z ligandem fosfanylofosfidowym. W reakcji z polarnym rozpuszczalnikiem (THF), reakcja będzie zachodziła aż do powstania kompleksu z ligandem fosfanylofosfinidenowym. Ponadto w reakcji kompleksu $^{Me}Na_2TiCl_2 \cdot THF$ z nadmiarem $tBu_2P-P(SiMe_3)Li \cdot nTHF$ wyizolowano zarówno produkt utlenienia o wzorze $[^{Me}Na_2TiCl_2]\{\eta^2-P-P tBu_2\}$ (**2A**), jak i produkt $2e^-$ redukcji o wzorze $[\{ArNC(Me)CHC(Me)\}Ti(N=Ar)P(SiMe_3)-P tBu_2][Li(THF)_4]^+$ (**3A**).

Wygodniejszą metodą otrzymywania kompleksów z ligandem fosfanylofosfinidenowym okazała się reakcja utleniania za pomocą $[\text{tBu}_3\text{P}(\text{AgCl})_4]$.

Warto również zwrócić uwagę na koordynacje otrzymanych kompleksów. W przypadku układów zawierających ligand $^{\text{Me}}\text{NacNac}$, wszystkie otrzymane kompleksy posiadały koordynację boczną bez względu na to czy na atomie fosforu znajdowały się grupy tBu , iPr czy $(\text{Ph})\text{tBu}$. Zmiana koordynacji na terminalną nastąpiła jedynie w przypadku kompleksów z ligandem PNP. Można wnioskować, że typ koordynacji w dużej mierze zależy od zawady sterycznej wynikającej z wielkości liganda oraz podstawników organicznych na fosfanylowym atomie fosforu ($\text{RR}'\text{P}-\text{P}$).

Ponadto na podstawie przeprowadzonych badań, stwierdzono, że pochodne litowe $\text{RR}'\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ są dobrymi prekursorami ligandów $\text{RR}'\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)$ i $\text{RR}'\text{P}-\text{P}$ w reakcjach z chlorkowymi kompleksami metali przejściowych $[\text{L}_n\text{MCl}_2]$.

Synteza oraz izolacja z dobrą wydajnością powyższych kompleksów sprawiła, że rozpoczęto badania z wykorzystaniem reaktywnego charakteru kompleksu tytanu(III) z ligandem fosfanylofosfidowym. W związku z tym, że w ligandzie fosfanylofosfidowym występuje grupa trimetylosililowa na atomie fosforu oraz jon chlorkowy na atomie tytanu założono, że kompleksy tego typu wykazują reaktywność wobec odczynników zarówno nukleofilowych, jak i elektrofilowych.

W reakcjach z odczynnikami nukleofilowymi oraz eterem koronowym 12-korona-4 zoptymalizowano warunki reakcji w wyniku, czego wyizolowano pożądane kompleksy z dobrą wydajnością oraz powtarzalnością. W reakcjach w toluenie otrzymano jonowe kompleksy:

- $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}-\text{P}(\text{tBu}_2)\}][\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+$ (**4A**),
- $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}-\text{P}(\text{iPr})\}][\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+$ (**4B**),
- $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}-\text{P}(\text{Ph})\text{tBu}\}][\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+$ (**4C**).

W wyniku reakcji przeprowadzonych w THF, ale jedynie dla Ph_2PLi i $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{Li}$ otrzymano, w zależności od sposobu krystalizacji dwa różne jonowe produkty. Pierwszy kompleks o wzorze $[\{(\text{Ar})\text{NC}(\text{Me})=\text{CHC}(\text{H})(\text{Me})(\text{P}-\text{P}(\text{tBu}_2))\}\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})][\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+\cdot(\text{Toluene})_2$ (**4D**), prezentuje strukturę, w której nastąpiło protonowanie w obrębie liganda imidowego. Drugi kompleks natomiast prezentuje strukturę o wzorze $[\{(\text{Ar})\text{NC}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{C}(\text{Me})(\text{P}-\text{P}(\text{tBu}_2))\}\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})][\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+\cdot(\text{Et}_2\text{O})$ (**4E**), w której jedna z grup metylowych w obrębie liganda imidowego ulega deprotonacji. W obu przypadkach zachodzi utlenienie atomu tytanu i redukcja liganda

organicznego, a w efekcie utworzenie cztero-koordynacyjnego kompleksu. Ponadto zaobserwowano pierwszą jak do tej pory reakcję auto-redoks, w której następuje samorzutne przejście kompleksu $[\text{Me}^e\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}t\text{Bu}_2\}][\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+$ (**4A**) w dwa inne (**4D** i **4E**). Po zmianie stechiometrii reakcji otrzymano kompleks z przegrupowaniem **4D** oraz jonowe związki trifosforowe w kryształach $[\{\text{ArNC}(\text{Me})=\text{CHC}(\text{H})(\text{Me})\text{-P}(\text{P}t\text{Bu}_2)\}\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})]^- [2\cdot\{\text{Ph}_2\text{P-P-P}t\text{Bu}_2\}]^{2-} [3\{\text{Li}(12\text{-korona-4})_2\}]^{3+}$ (**4F**).

Reakcje z odczynnikami elektrofilowymi pozwoliły na opracowanie nowej metody syntezy kompleksów z ligandem P-PRR'. Za pomocą powyższej metody wyizolowano i scharakteryzowano dwa nowe kompleksy: $[\text{Me}^e\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-PCy}_2\}]$ (**5A**) oraz $[\text{Me}^e\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Cy})t\text{Bu}\}]$ (**5B**). Ponadto reakcja z $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PCl}$ doprowadziła do opisanego polifosforowego związku - $t\text{Bu}_2\text{P-P}(\mu_2\text{-PNEt}_2)_2\text{P-P}t\text{Bu}_2$ (**5E**).

Badanie reaktywności β -diketiminowego kompleksu tytanu(III) z ligandem fosfanylofosfinidenowym w reakcji fosfa-Wittiga zaowocowały otrzymaniem kompleksu o wzorze $[\{\{\text{ArN}=\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})=\text{NAr}\}(\text{C}(\text{Me}_2)_2\text{O})\}\text{Ti}(\text{Cl})\{\text{P}t\text{Bu}_2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{Me}_2)_2\text{O}\}]$ (**6A**). Wyizolowany kompleks **6A** i rozpuszczony w THF, przeszedł w formę kompleksu zawierającego mostki chlorkowe przy jednoczesnym utworzeniu produktu fosfa-Wittiga o wzorze $\text{Me}_2\text{C}=\text{P-P}t\text{Bu}_2$ (fosfanylofosfaalkenu).

Tabela 2. Zestawienie wszystkich związków.

1A	$[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}t\text{Bu}_2\}]$
1B	$[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}i\text{Pr}_2\}]$
1C	$[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{Ph})t\text{Bu}\}]$
1D	$[(\text{PNP})\text{Ti}(\text{Cl})\{\eta^1\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}t\text{Bu}_2\}]$
1D'	$[(\text{PNP})\text{Ti}(\text{Cl})\{\eta^1\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}t\text{Bu}_2\}][t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}(\text{THF})_2]$
1E¹	$[(\text{PNP})\text{Ti}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}i\text{Pr}_2\}]$
1E²	$[(\text{PNP})\text{Ti}(\text{Cl})\{\eta^1\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}i\text{Pr}_2\}]$
2A	$[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}t\text{Bu}_2\}]$
2B	$[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}i\text{Pr}_2\}]$
2C	$[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Ph})t\text{Bu}\}]$
2D	$[(\text{PNP})\text{Ti}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Ph})t\text{Bu}\}]$
3A	$[\{\text{ArNC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\}\text{Ti}(\text{N}=\text{Ar})\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}t\text{Bu}_2][\text{Li}(\text{THF})_4]^+$
4A	$[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}t\text{Bu}_2\}][\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+$
4B	$[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}i\text{Pr}_2\}][\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+$
4C	$[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Ph})t\text{Bu}\}][\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+$
4D	$[\{\text{(Ar)NC}(\text{Me})=\text{CHC}(\text{H})(\text{Me})(\text{P-P}t\text{Bu}_2)\}\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})]^-$ $[\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+ \cdot (\text{Toluen})_2$
4E	$[\{\text{(Ar)NC}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{C}(\text{Me})(\text{P-P}t\text{Bu}_2)\}\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})][\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+ \cdot (\text{Et}_2\text{O})$
4F	$[\{\text{ArNC}(\text{Me})=\text{CHC}(\text{H})(\text{Me})\text{-P}(\text{P}t\text{Bu}_2)\}\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})][2 \cdot \{\text{Ph}_2\text{P-P-P}t\text{Bu}_2\}]^{2-}$ $[3 \cdot \{\text{Li}(12\text{-korona-4})_2\}]^{3+}$
5A	$[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-PCy}_2\}]$
5B	$[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Cy})t\text{Bu}\}]$
5C	$[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Me})t\text{Bu}\}]$
5D	$[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-PPh}_2\}]$
5E	$t\text{Bu}_2\text{P-P}(\mu_2\text{-PNEt}_2)_2\text{-P-P}t\text{Bu}_2$
5F	$[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\text{NEt}_2\}]$
6A	$[\{\text{O-C}(\text{Me})_2\}\text{N}(\text{Ar})=\text{C}(\text{Me})\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{-N}(\text{Ar})\text{Ti}(\text{Cl})\{\text{O-C}(\text{Me})_2\}\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}t\text{Bu}_2]$

7. Tabele krystalograficzne

Monokryształy analizowane były przy użyciu dyfraktometru firmy STOE (IPDS 2T) wyposażonego w płytę obrazującą i promieniowanie MoK α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) oraz CuK α ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$). W poniższych tabelach zestawiono najważniejsze dane krystalograficzne dla uzyskanych kompleksów.

Tabela 3. Dane krystalograficzne dla kompleksów: **1A**, **1B** i **1C**.

	1A	1B	1C
Wzór empiryczny	C _{42.5} H ₇₄ Cl ₁ N ₂ P ₂ Si ₁ Ti ₁	C ₃₈ H ₆₄ Cl ₁ N ₂ P ₂ Si ₁ Ti ₁	C ₄₂ H ₆₄ Cl ₁ N ₂ P ₂ Si ₁ Ti ₁
Masa molowa	786,42	722,29	770,30
Układ krystalograficzny	Trójskośny	Jednoskośny	Jednoskośny
Grupa przestrzenna	<i>P</i> -1	<i>P</i> ₂ / <i>n</i>	<i>P</i> ₂ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	10,567(2)	10,4471(12)	10,5863(8)
<i>b</i> [Å]	11,761(2)	18,809(3)	20,8521(16)
<i>c</i> [Å]	19,903(4)	20,693(2)	19,6293(12)
α [deg]	78,60(3)	90	90
β [deg]	81,96(3)	95,655(9)	95,244(6)
γ [deg]	74,41(3)	90	90
<i>V</i> [Å ³]	2325,6(8)	4046,4(9)	4315,0(5)
<i>Z</i>	2	4	4
Gęstość kryształu [g cm ⁻³]	1,123	1,186	1,186
<i>T</i> [K]	150	120	150(2)
μ [mm ⁻¹]	0,365	0,414	3,433
<i>R</i> ₁	0,0822	0,0836	0,0581
<i>wR</i> ₂	0,1668	0,1462	0,1425

Tabela 4. Dane krystalograficzne dla kompleksów: **1D**, **1D'** i **1E**.

	1D	1D'	1E
Wzór empiryczny	C ₃₇ H ₆₇ ClNP ₄ SiTi	C ₅₂ H ₁₀₂ ClLiNOP ₆ Si ₂ Ti	C ₃₅ H ₆₃ ClNP ₄ SiTi
Masa molowa	761,23	1089,63	733,18
Układ krystalograficzny	Jednoskośny	Trójskośny	Jednoskośny
Grupa przestrzenna	<i>P2₁/n</i>	<i>P-1</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> [Å]	11,5918(9)	9,8314(3)	11,8801(6)
<i>b</i> [Å]	22,0658(13)	11,8336(4)	22,5277(10)
<i>c</i> [Å]	16,9820(13)	30,3346(11)	15,2600(8)
α [deg]	90	97,696(3)	90
β [deg]	99,643(6)	94,008(3)	101,471(4)
γ [deg]	90	113,631(2)	90
<i>V</i> [Å ³]	4282,3(6)	3171,23(19)	4002,5(3)
<i>Z</i>	4	2	4
Gęstość [g cm ⁻³]	1,181	1,141	1,218
<i>T</i> [K]	150	100	150
μ [mm ⁻¹]	0,465	0,399	0,495
<i>R</i> ₁	0,0443	0,0468	0,069
<i>wR</i> ₂	0,0887	0,1324	0,138

Tabela 5. Dane krystalograficzne dla kompleksów: **2A¹**, **2A²** i **3A**.

	2A¹	2A²	3A
Wzór empiryczny	C ₃₇ H ₅₉ Cl ₁ N ₂ P ₂ Ti ₁	C ₃₇ H ₅₉ Cl ₁ N ₂ P ₂ Ti ₁	C ₅₆ H ₉₉ Li ₁ N ₂ O ₄ P ₂ Si ₁ Ti ₁
Masa molowa	677,15	677,15	1009,24
Układ krystalograficzny	Jednoskośny	Trójskośny	Trójskośny
Grupa przestrzenna	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	17,5957(9)	9,4241(19)	17,0217(7)
<i>b</i> [Å]	17,4527(6)	9,931(2)	18,9206(7)
<i>c</i> [Å]	12,8529(7)	20,442(4)	20,8104(7)
α [deg]	90	84,43(3)	65,152(3)
β [deg]	104,503(4)	85,85(3)	83,292(3)
γ [deg]	90	75,07(3)	89,663(3)
<i>V</i> [Å ³]	3821,3(3)	1837,7(6)	6033,2(4)
<i>Z</i>	4	2	4
Gęstość [g cm ⁻³]	1,177	1,224	1.111
<i>T</i> [K]	150	150	120
μ [mm ⁻¹]	3,518	0,42	0,256
<i>R</i> ₁	0,0457	0,1099	0,0918
<i>wR</i> ₂	0,1133	0,2501	0,2526

Tabela 6. Dane krystalograficzne dla kompleksów: **2B**, **2C** i **2D**.

	2B	2C	2D
Wzór empiryczny	C ₃₅ H ₅₅ ClN ₂ P ₂ Ti	C ₃₉ H ₅₅ ClN ₂ P ₂ Ti	C ₃₆ H ₅₄ ClNP ₄ Ti
Masa molowa	708,03	697,14	708,03
Układ krystalograficzny	Jednoskośny	Jednoskośny	Jednoskośny
Grupa przestrzenna	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> [Å]	11,9613(8)	17,6073(5)	11,9613(8)
<i>b</i> [Å]	15,7093(13)	16,8138(5)	15,7093(13)
<i>c</i> [Å]	20,8473(15)	13,4071(8)	20,8473(15)
α [deg]	90	90	90
β [deg]	99,206(7)	104,874(3)	99,206(7)
γ [deg]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	3866,8(5)	3836,1(3)	3866,8(5)
<i>Z</i>	4	4	4
Gęstość [g cm ⁻³]	1,216	1,207	1,216
<i>T</i> [K]	120(2)	120(2)	120(2)
μ [mm ⁻¹]	0,481	0,405	0,481
<i>R</i> ₁	0,0358	0,0468	0,0726
<i>wR</i> ₂	0,0730	0,1324	0,1770

Tabela 7. Dane krystalograficzne dla kompleksów: **(Ph)*t*BuP-P(SiMe₃)Li·3THF, 4A i 4B.**

	(Ph)<i>t</i>BuP-P(SiMe₃)Li·3THF	4A	4B
Wzór empiryczny	$C_{25}H_{47}LiO_3P_2Ti$	$C_{53}H_{86}ClLiN_2O_8P_2Ti$	$C_{57}H_{102}ClLiN_2O_{9.5}P_2Ti$ (po operacji SQUEEZE) $C_{35}H_{55}ClN_2PTi$
Masa molowa	492,59	1036,5	1119,63/618,13
Układ krystalograficzny	Jednoskośny	Jednoskośny	Jednoskośny
Grupa przestrzenna	<i>Cc</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> [Å]	10,0158(6)	11,8519(5)	29,1781(9)
<i>b</i> [Å]	15,7842(12)	32,3044(11)	21,8717(5)
<i>c</i> [Å]	18,8280(12)	14,6535(6)	23,5966(6)
α [deg]	90	90	90
β [deg]	96,404(5)	93,294(3)	123,645(2)
γ [deg]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	2958,0(3)	5601,1(4)	12536,2(6)
<i>Z</i>	4	4	8
Gęstość [g cm ⁻³]	1,106	1,129	1,186
<i>T</i> [K]	120(2)	120(2)	120(2)
μ [mm ⁻¹]	0,481	0,309	0,283
<i>R</i> ₁	0,0898	0,0914	0,0671
<i>wR</i> ₂	0,1735	0,2184	0,1867

Tabela 8. Dane krystalograficzne dla kompleksów: **4C**, **4D** i **4E**.

	4C	4D	4E
Wzór empiryczny	$C_{57}H_{92}CILiN_2O_9P_2Ti$ (po operacji SQUEEZE $C_{39}H_{55}CIN_2PTi$)	$C_{57}H_{101}CILiN_2O_9P_2Ti$	$C_{57}H_{100}CILiN_2O_9P_2Ti$
Masa molowa	1125,57/697,14	1110,62	1109,61
Układ krystalograficzny	Jednoskośny	Trójskośny	Trójskośny
Grupa przestrzenna	<i>Cc</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> [Å]	15,4317(13)	13,4961(11)	13,4961(11)
<i>b</i> [Å]	19,3965(13)	15,3486(13)	15,3486(13)
<i>c</i> [Å]	21,9906(19)	17,0774(17)	17,0774(17)
α [deg]	90	80,642(7)	80,642(7)
β [deg]	108,066(7)	74,045(7)	74,045(7)
γ [deg]	90	67,442(7)	67,442(7)
<i>V</i> [Å ³]	6257,7(9)	3134,5(5)	3134,5(5)
<i>Z</i>	4	2	2
Gęstość [g cm ⁻³]	0,74	1,177	1,176
<i>T</i> [K]	120	120(2)	120(2)
μ [mm ⁻¹]	2,16	0,281	0,281
<i>R</i> ₁	0,0989	0,0696	0,0724
<i>wR</i> ₂	0,2660	0,2015	0,2069

Tabela 9. Dane krystalograficzne dla kompleksów: **4F**, **5A** i **5B**.

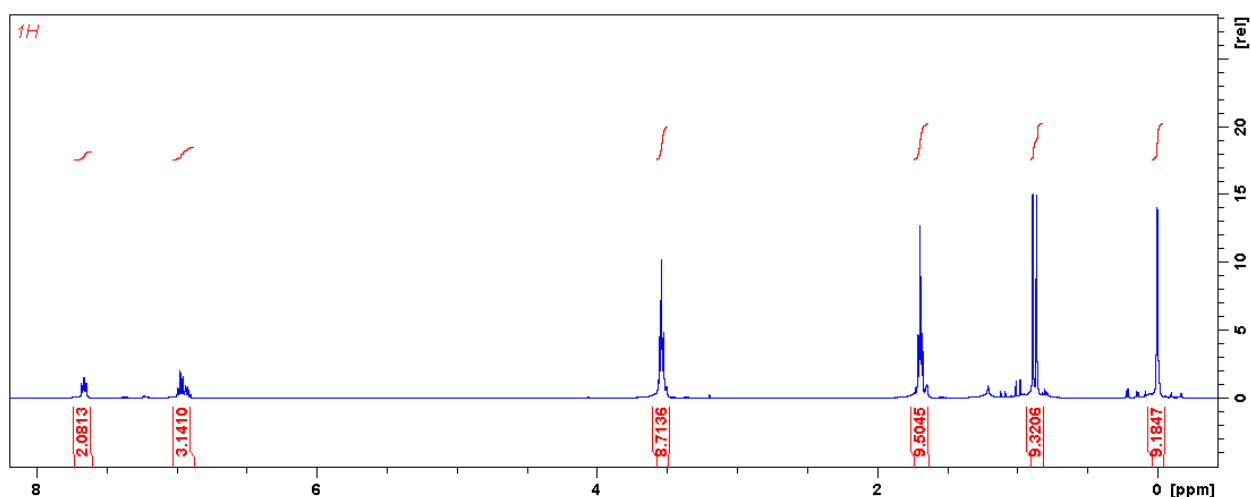
	4F	5A	5B
Wzór empiryczny	$C_{130}H_{223}ClLi_3N_2O_{24}P_8Ti$	$C_{41}H_{63}ClN_2P_2Ti$	$C_{39}H_{61}ClN_2P_2Ti$
Masa molowa	2550,02	729,22	703,18
Układ krystalograficzny	Jednoskośny	Jednoskośny	Jednoskośny
Grupa przestrzenna	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
a [Å]	29,7475(17)	10,2271(6)	17,8621(8)
b [Å]	20,3640(10)	19,8808(9)	16,9527(6)
c [Å]	23,7900(13)	20,4523(12)	13,4799(6)
α [deg]	90	90	90
β [deg]	91,661(5)	98,004(5)	106,467(3)
γ [deg]	90	90	90
V [Å ³]	14405,4(13)	4117,9(4)	3914,4(3)
Z	4	4	4
Gęstość [g cm ⁻³]	1,176	1,176	1,193
T [K]	120(2)	150(2)	120(2)
μ [mm ⁻¹]	2,018	2,141	0,397
R_1	0,1517	0,0767	0,0885
wR_2	0,3580	0,1844	0,2424

Tabela 10. Dane krystalograficzne dla kompleksów: **5F** i **6A**.

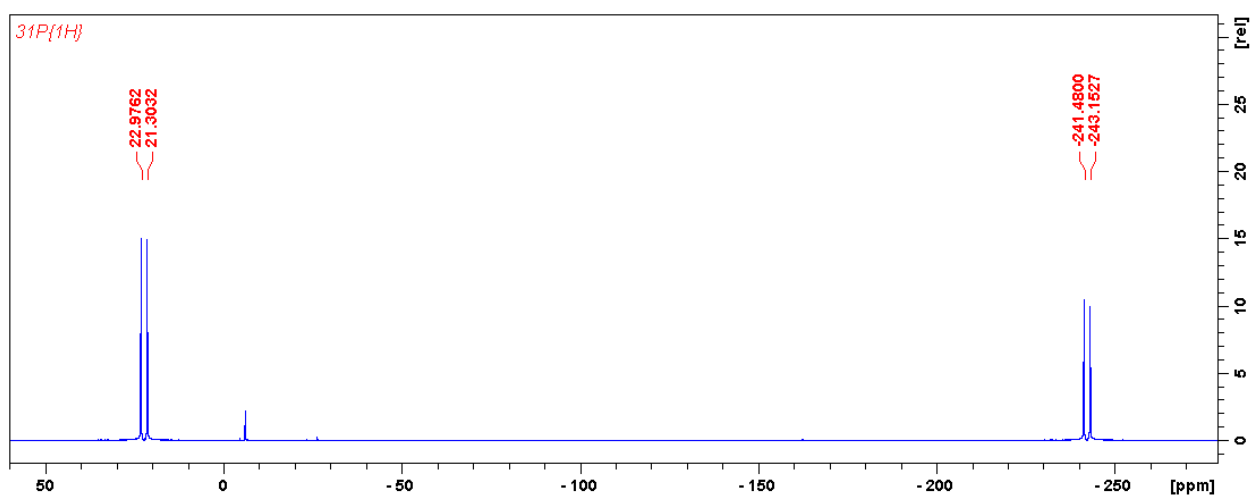
	5F	6A
Wzór empiryczny	$C_{33}H_{51}ClN_3Ti$	$C_{46}H_{80}ClN_2O_2P_2SiTi$
Masa molowa	573,11	866,5
Układ krystalograficzny	Jednoskośny	Trójskośny
Grupa przestrzenna	$P2_1/n$	$P-1$
a [Å]	10,160(3)	10,5609(4)
b [Å]	26,720(14)	13,1796(7)
c [Å]	12,269(6)	19,4740(9)
α [deg]	90	105,396(4)
β [deg]	106,54(3)	92,688(4)
γ [deg]	90	104,274(4)
V [Å ³]	3193(3)	2514,2(2)
Z	4	2
Gęstość [g cm ⁻³]	1,192	1,145
T [K]	120(2)	120(2)
μ [mm ⁻¹]	0,377	0,346
R_1	0,1576	0,057
wR_2	0,1491	0,1653

8. Widma NMR

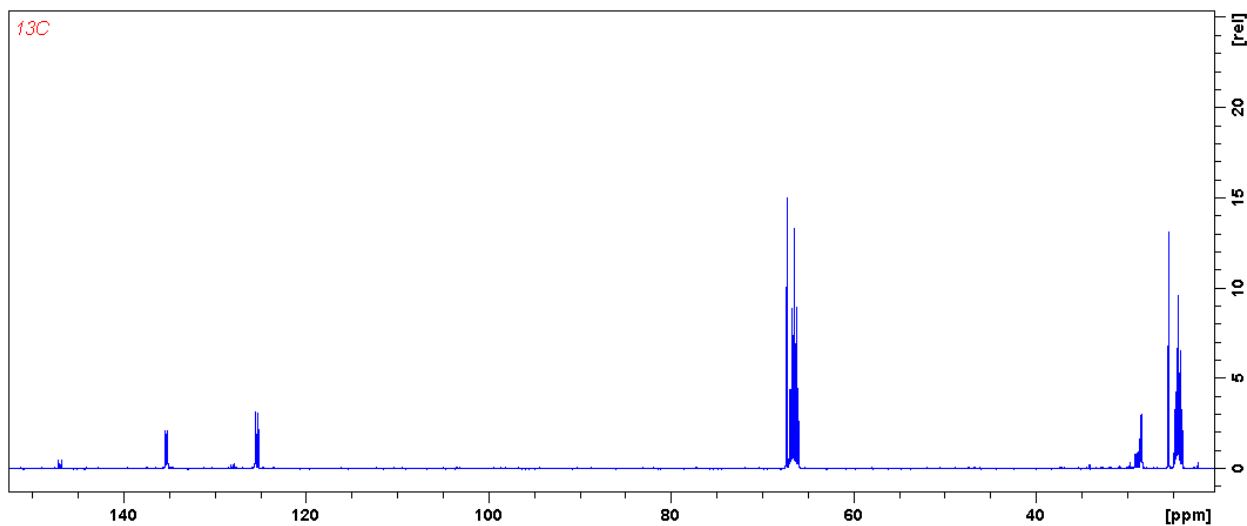
Wszystkie widma (^1H , ^{31}P , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{13}C) zostały wykonane na spektrometrze Bruker Avance III HD 400 MHz z sondą BBFO ^{31}P - ^{15}N oraz sondą trójkanałową TXI $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{31}\text{P}$ (wzorzec zewnętrzny $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ dla ^1H , ^{13}C oraz 85% H_3PO_4 dla ^{31}P).



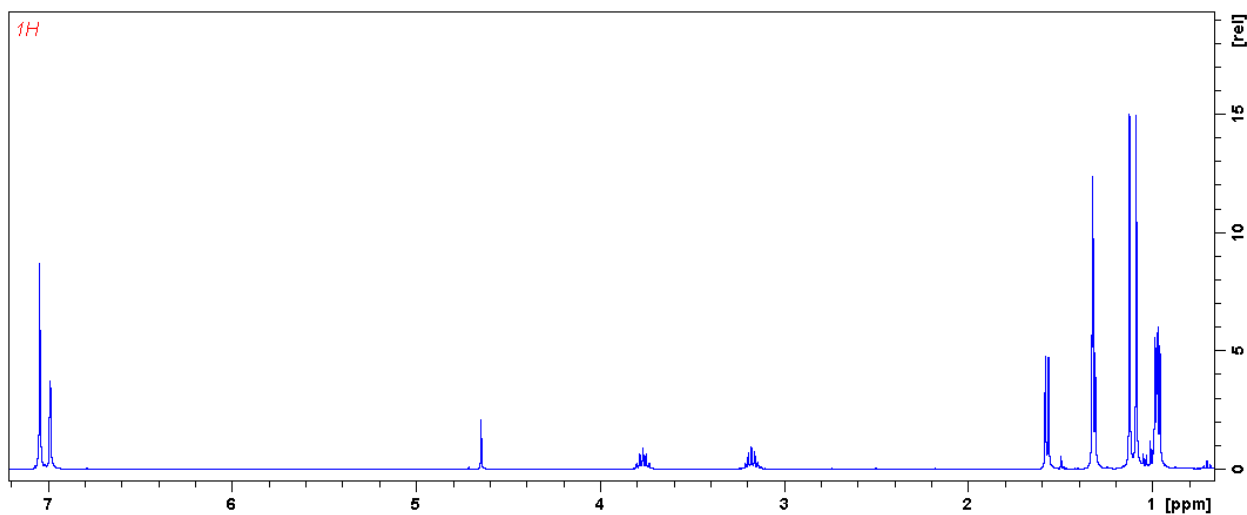
Widmo 1. Widmo ^1H kryształów $(\text{Ph})\text{tBuP-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}\cdot 2,2\text{THF}$ w C_6D_6 .



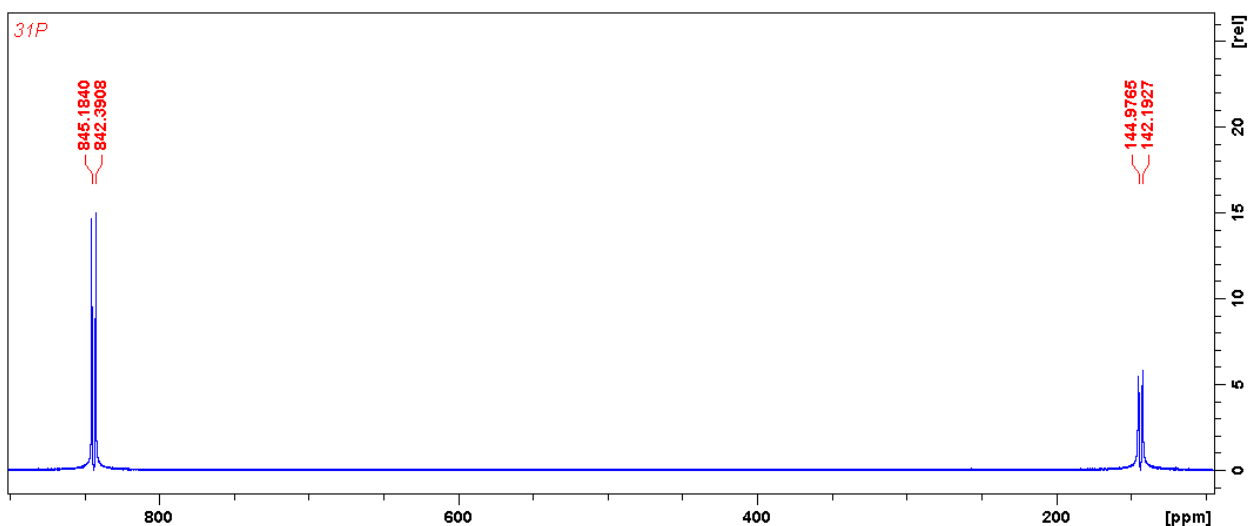
Widmo 2. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ kryształów $(\text{Ph})\text{tBuP-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}\cdot 2,2\text{THF}$ w C_6D_6 .



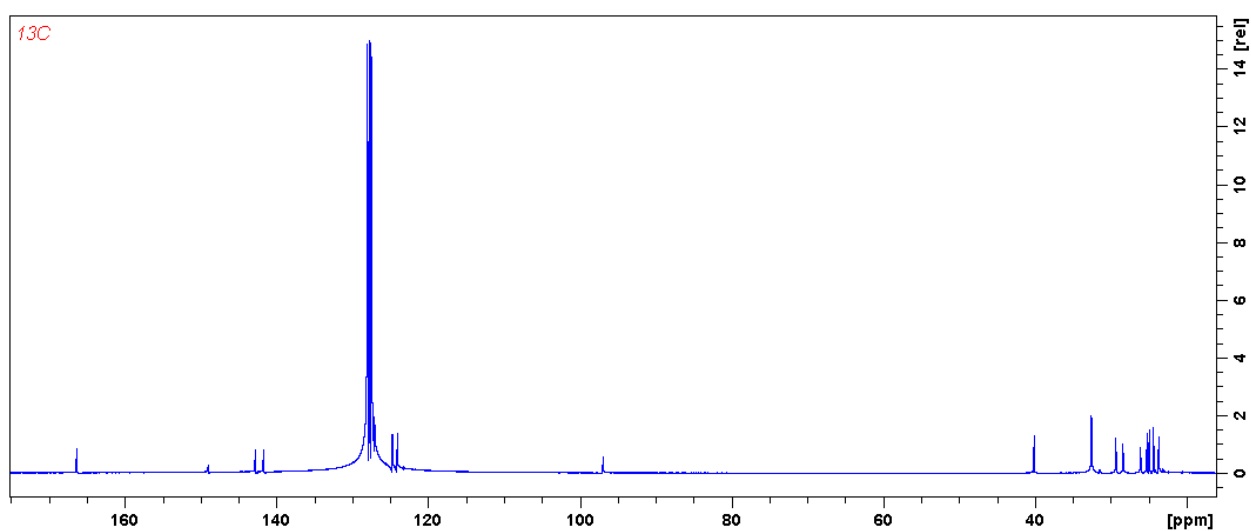
Widmo 3. Widmo $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ kryształów $(\text{Ph})\text{tBuP-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}\cdot 2,2\text{THF}$ w C_6D_6 .



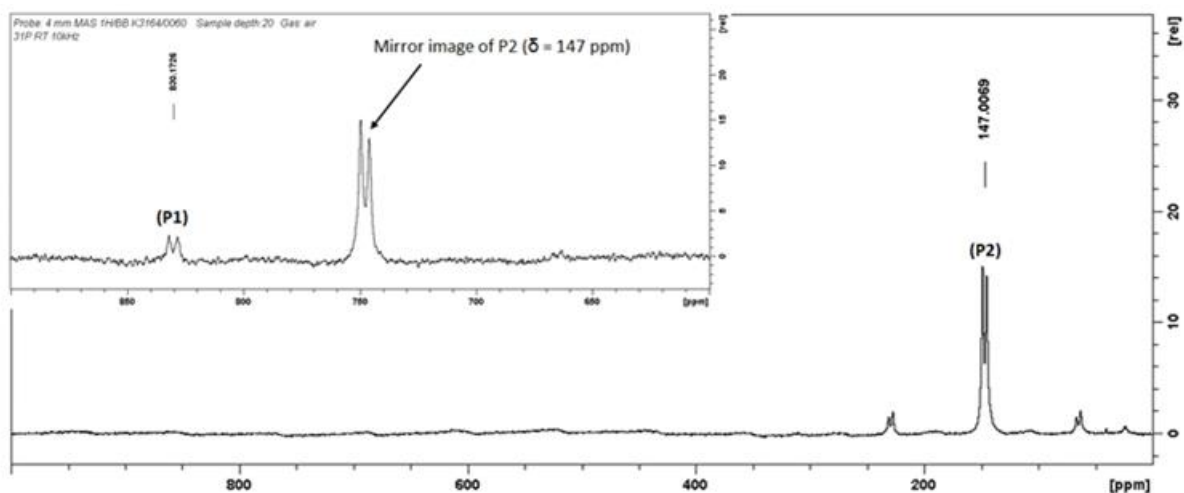
Widmo 4. Widmo ^1H kryształów kompleksu $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{tBu})_2\}]$ (**2A**) rozpuszczonych w C_6D_6 .



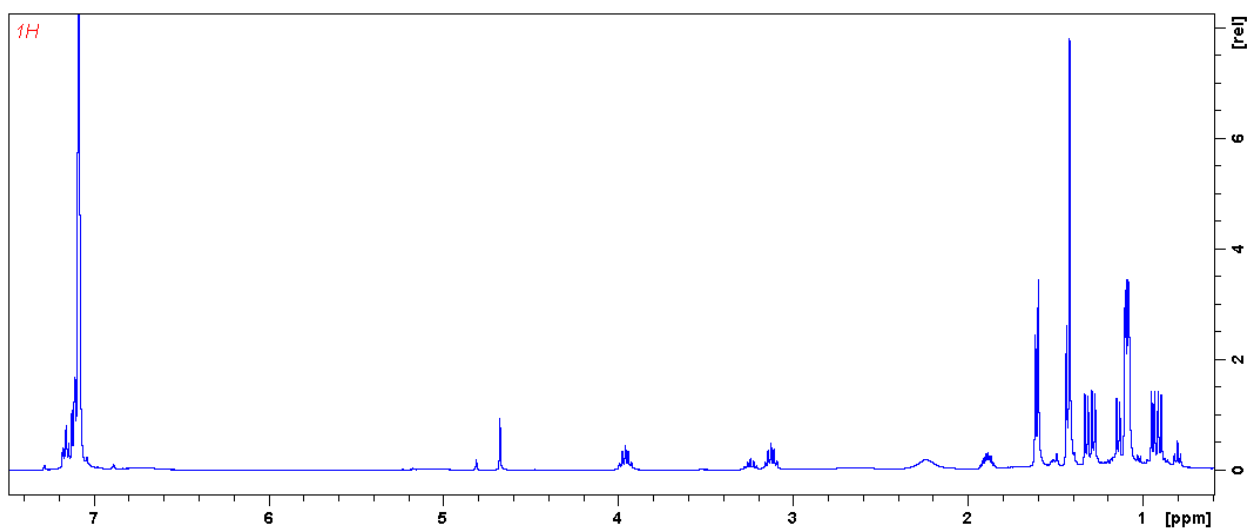
Widmo 5. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ kryształów kompleksu $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}t\text{Bu}_2\}]$ (**2A**)
rozpuszczonych w C_6D_6 .



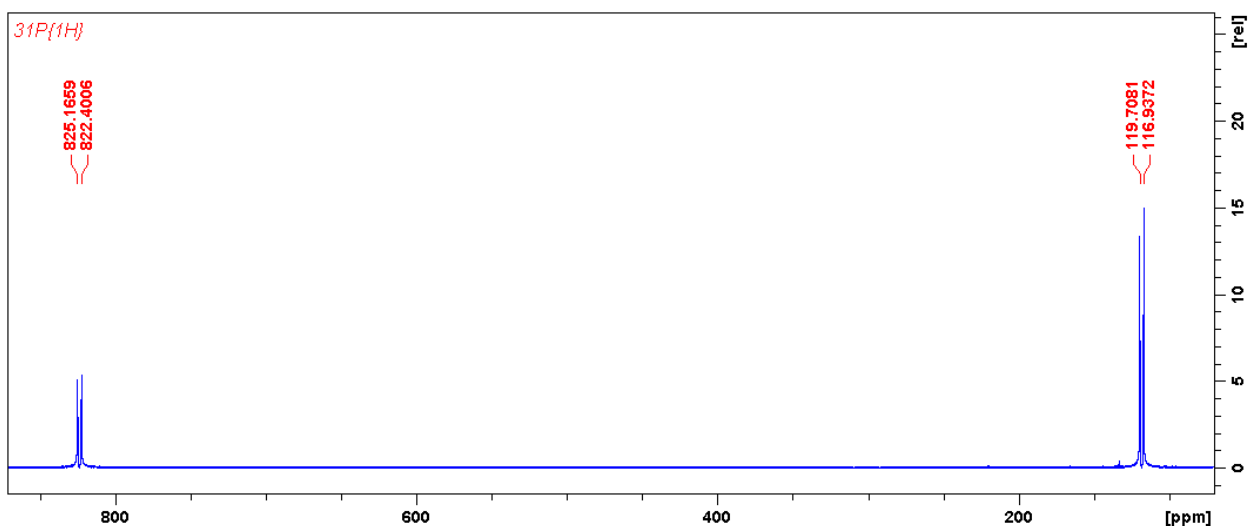
Widmo 6. Widmo $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ kryształów kompleksu $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}t\text{Bu}_2\}]$ (**2A**)
rozpuszczonych w C_6D_6 .



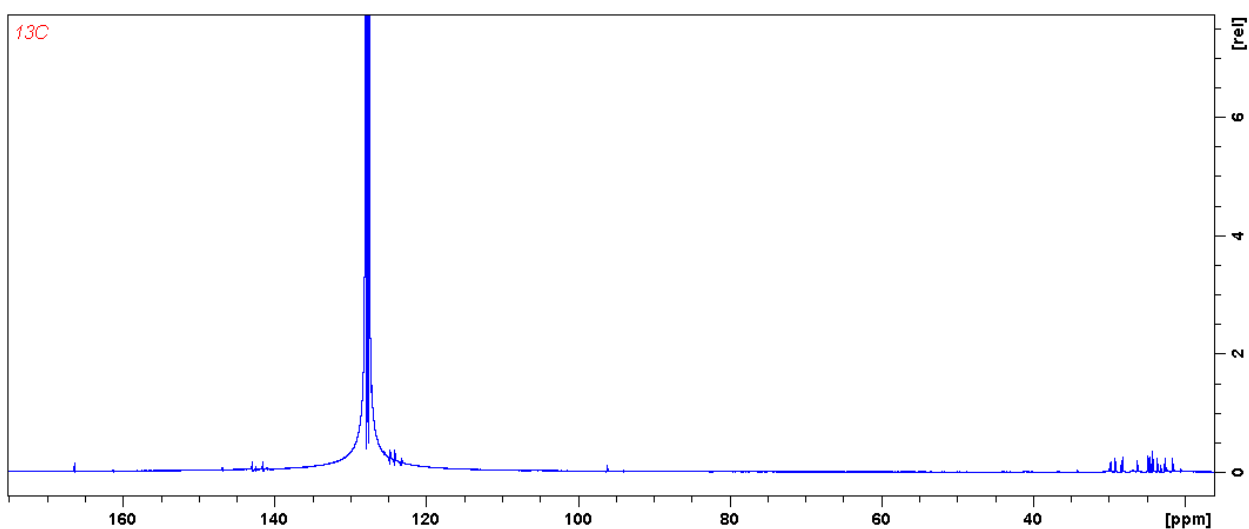
Widmo 7. Widmo kryształów kompleksu $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}t\text{Bu}_2\}]$ (**2A**) wykonane w ciele stałym.



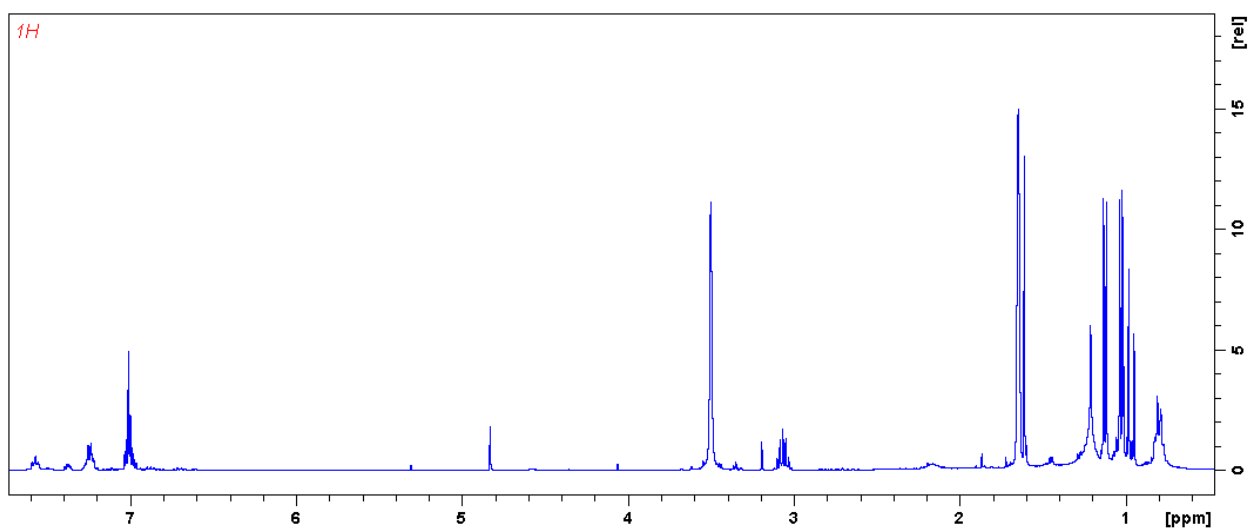
Widmo 8. Widmo ^1H kryształów kompleksu $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}i\text{Pr}_2\}]$ (**2B**) rozpuszczonych w C_6D_6 .



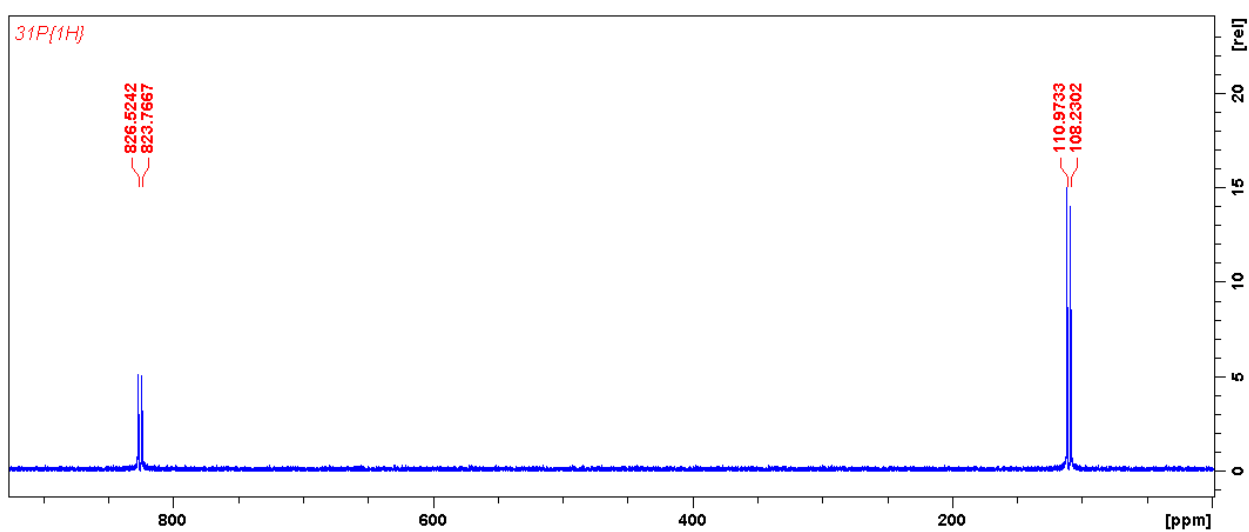
Widmo 9. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ kryształów kompleksu $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-PiPr}_2\}]$ (**2B**) rozpuszczonych w C_6D_6 .



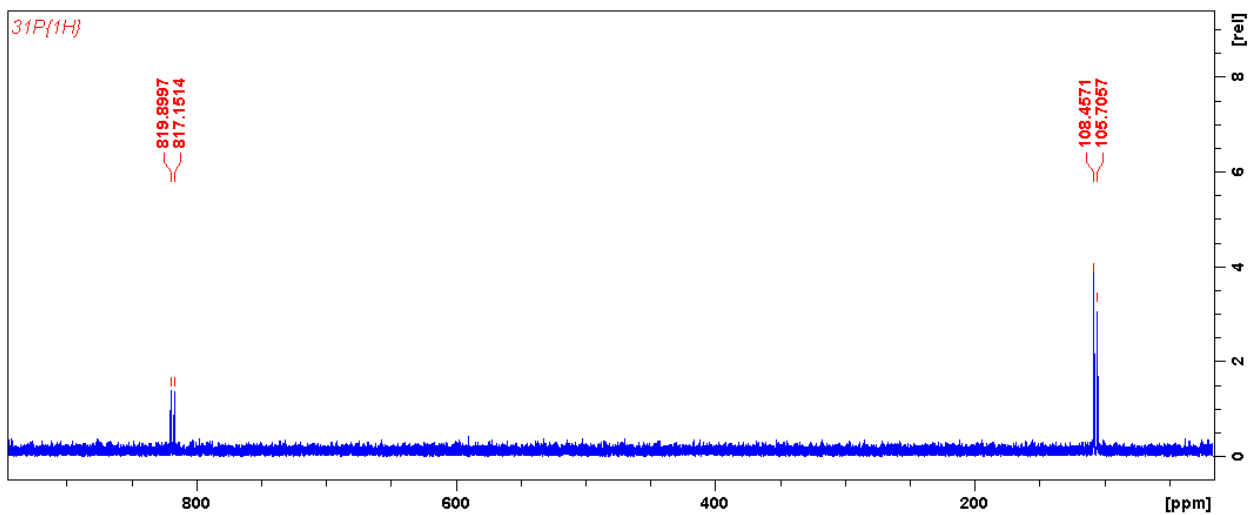
Widmo 10. Widmo $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ kryształów kompleksu $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-PiPr}_2\}]$ (**2B**) rozpuszczonych w C_6D_6 .



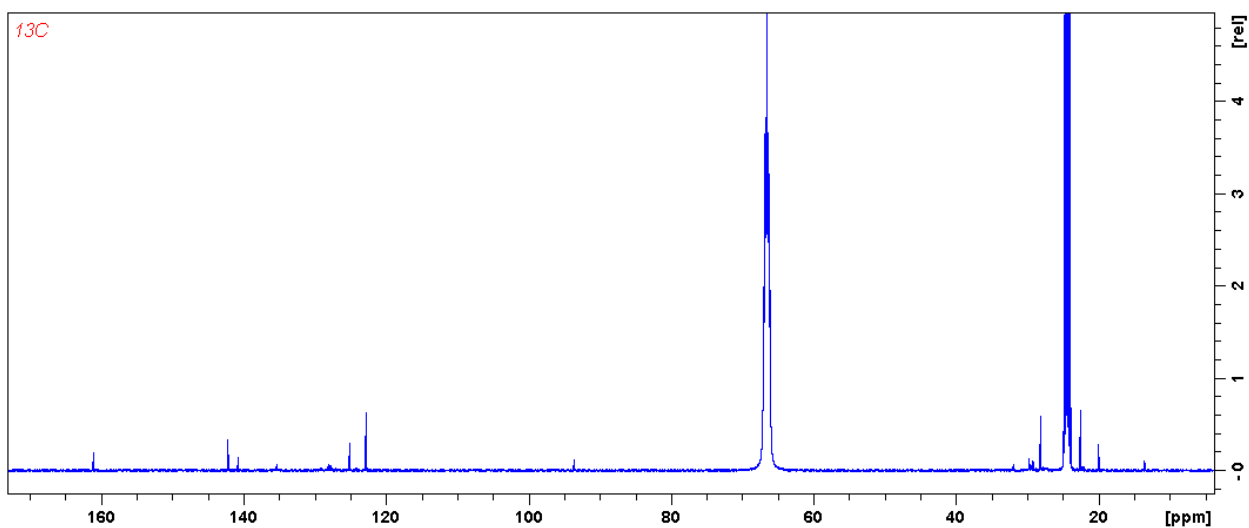
Widmo 11. Widmo ^1H kryształów kompleksu $[\text{Me}^i\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Ph})\text{tBu}\}]$ (**2C**) rozpuszczonych w C_6D_6 .



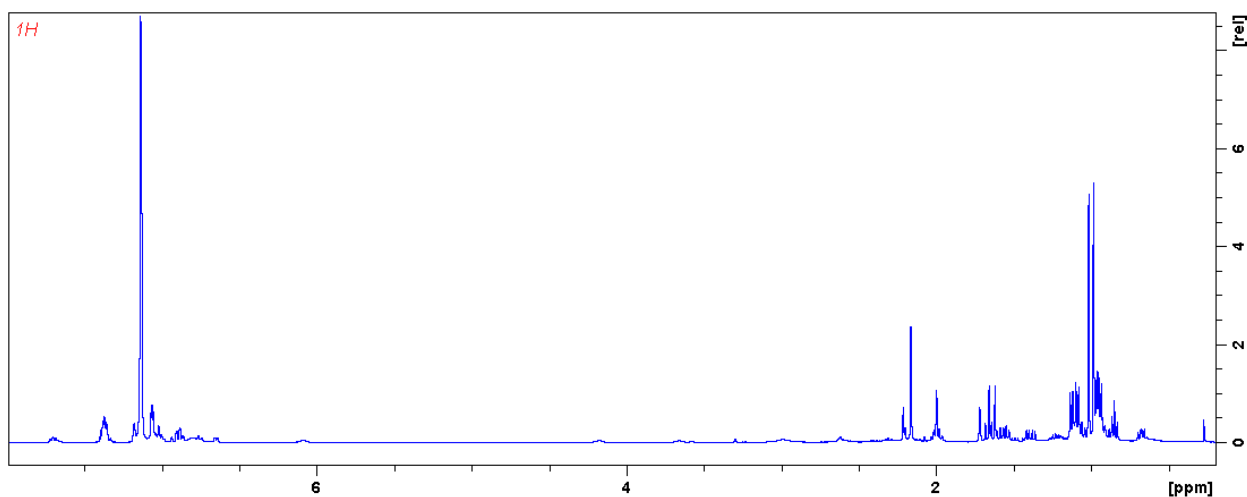
Widmo 12. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ kryształów kompleksu $[\text{Me}^i\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Ph})\text{tBu}\}]$ (**2C**) rozpuszczonych w C_6D_6 .



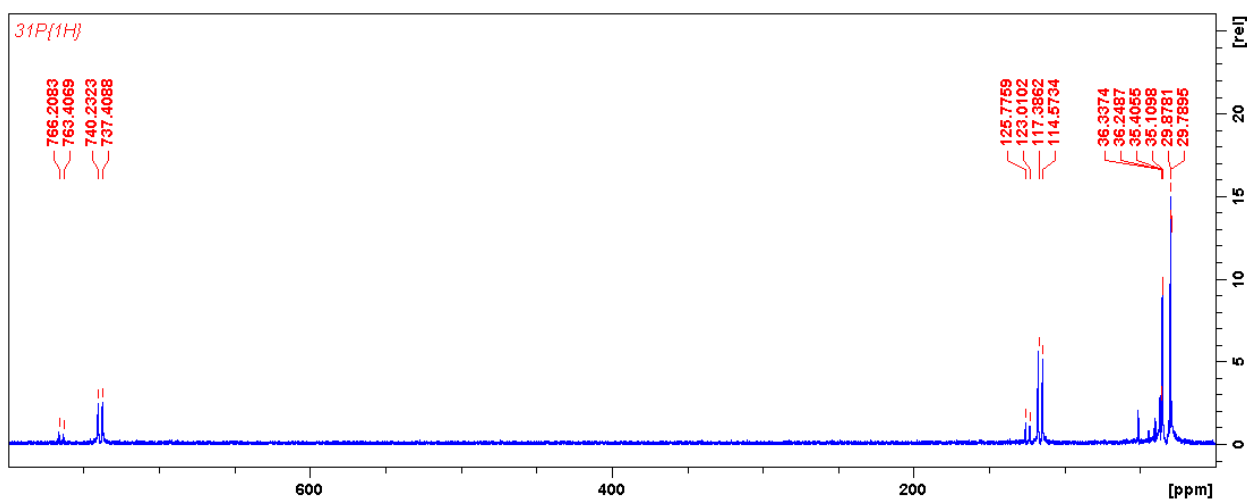
Widmo 13. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ kryształów kompleksu $[\text{Me}_2\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Ph})t\text{Bu}\}]$ (**2C**) wykonane w $-50\text{ }^\circ\text{C}$ w toluen d_8 .



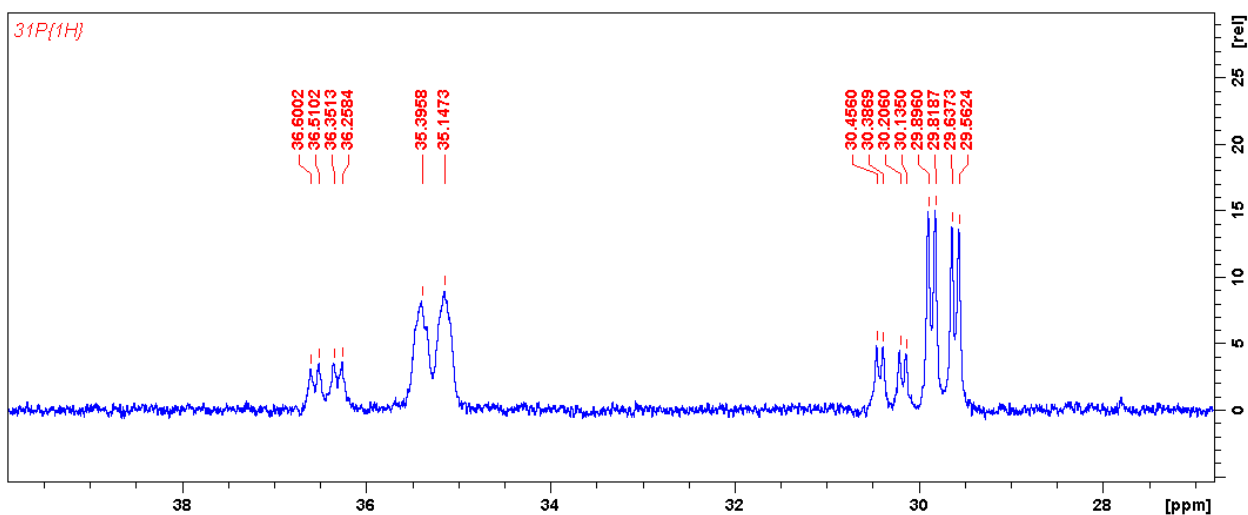
Widmo 14. Widmo $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ kryształów kompleksu $[\text{Me}_2\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Ph})t\text{Bu}\}]$ (**2C**) rozpuszczonych w THF d_8 .



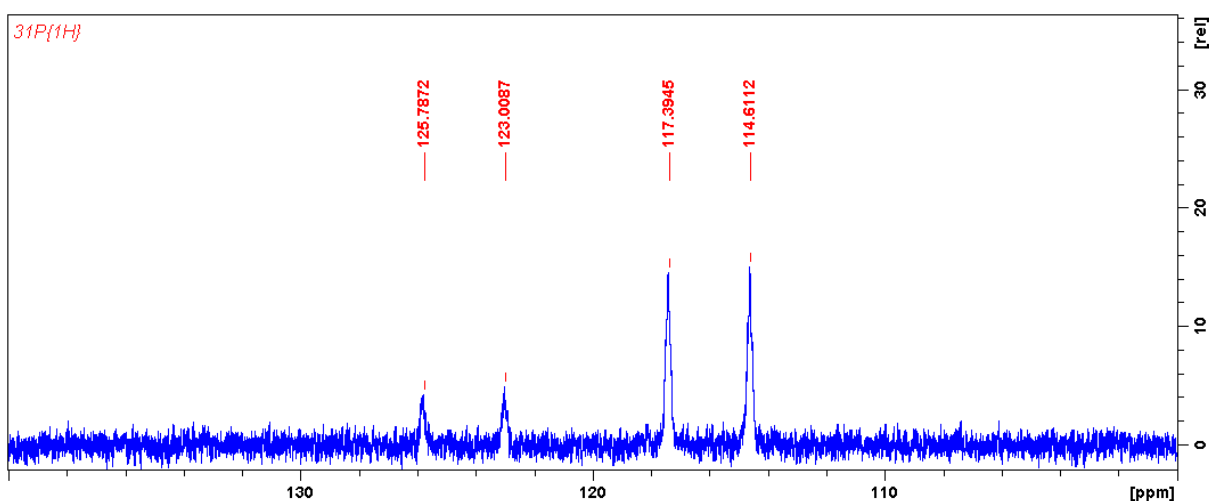
Widmo 15. Widmo ¹H kryształów kompleksu [(PNP)Ti(Cl){η²-P-P(Ph)*t*Bu}] (**2D**)
rozpuszczonych w C₆D₆.



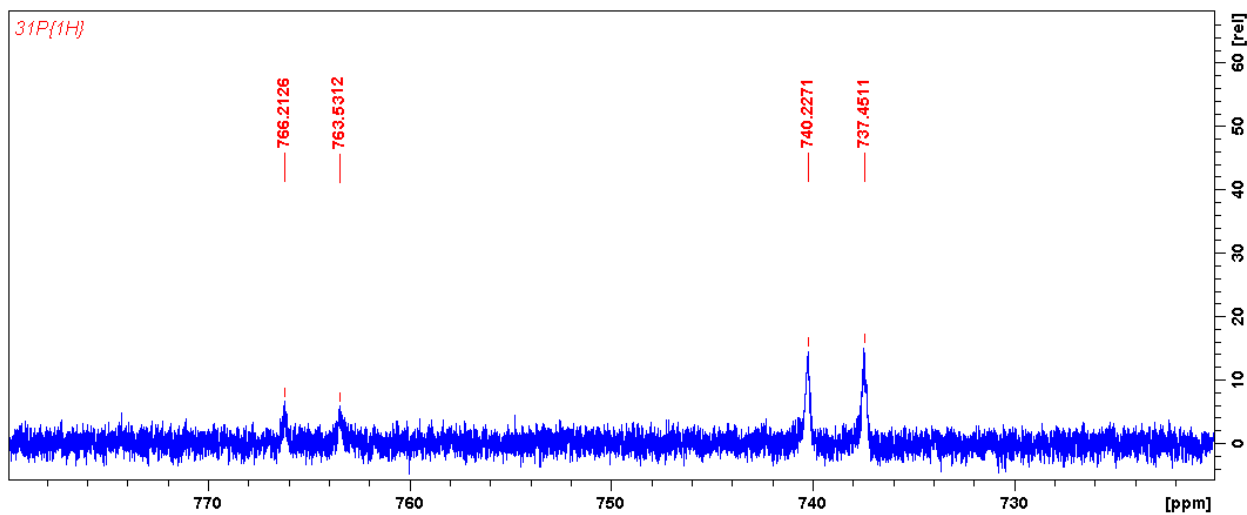
Widmo 16. Widmo ³¹P{¹H} kryształów kompleksu [(PNP)Ti(Cl){η²-P-P(Ph)*t*Bu}] (**2D**)
rozpuszczonych w C₆D₆.



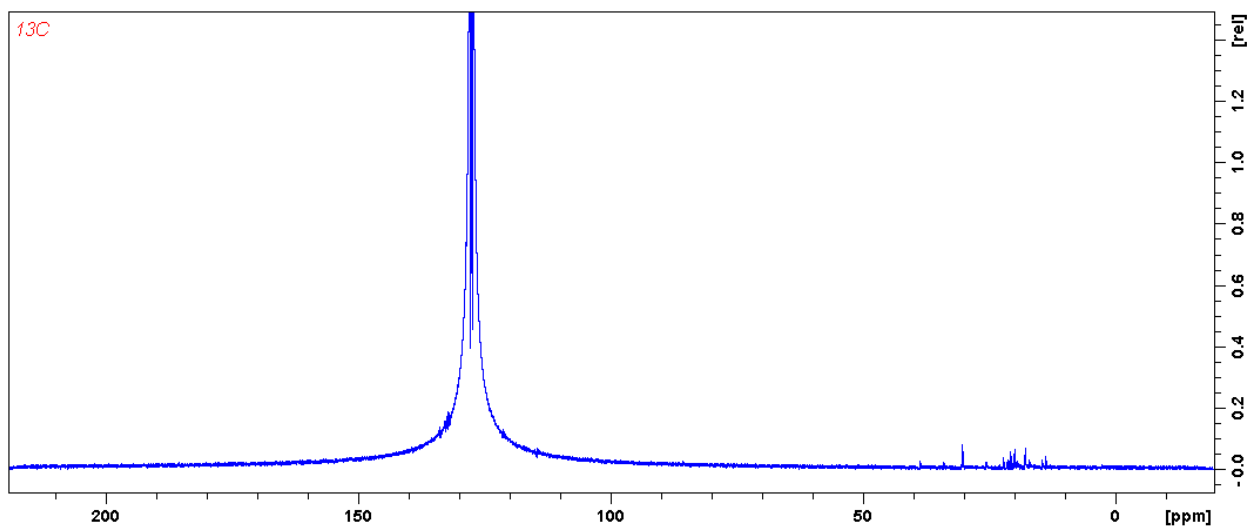
Widmo 17. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ kryształów kompleksu $[(\text{PNP})\text{Ti}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Ph})\text{tBu}\}]$ (**2D**) rozpuszczonych w C_6D_6 w zakresie sygnałów pochodzących od atomów fosforu z liganda PNP (od 27 do 39 ppm) .



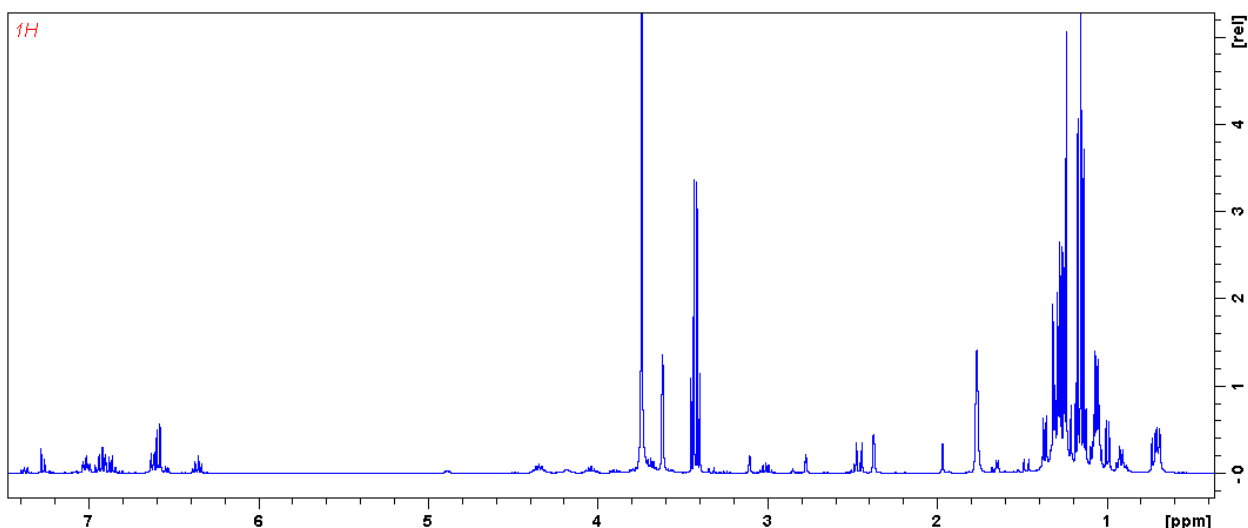
Widmo 18. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ kryształów kompleksu $[(\text{PNP})\text{Ti}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Ph})\text{tBu}\}]$ (**2D**) rozpuszczonych w C_6D_6 w zakresie sygnałów pochodzących od atomów fosforu z liganda fosfanylofosfinidenowego (od 100 do 140 ppm) .



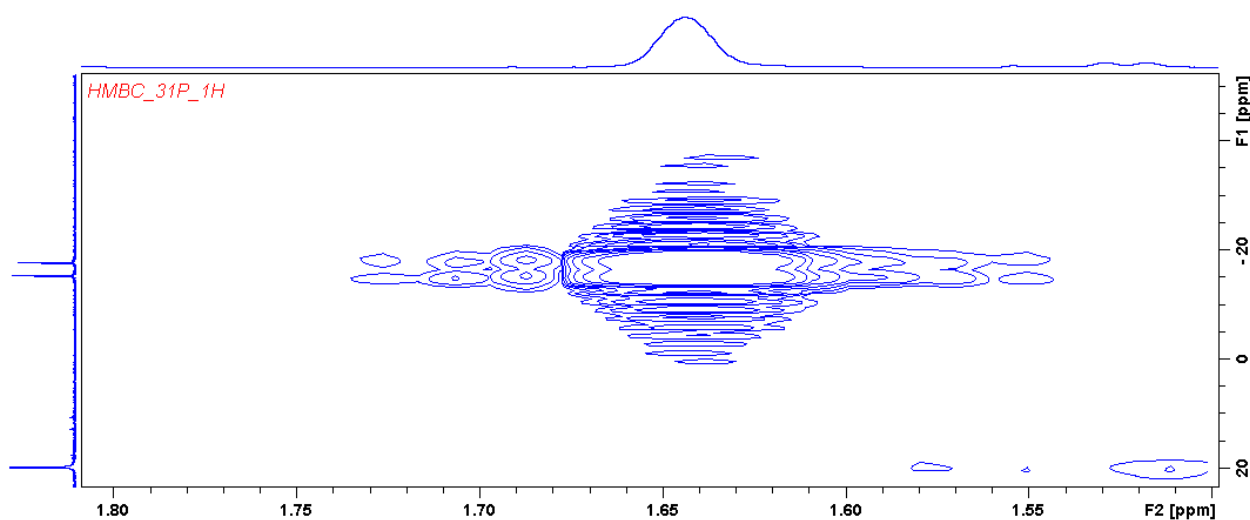
Widmo 19. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ kryształów kompleksu $[(\text{PNP})\text{Ti}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Ph})\text{tBu}\}]$ (**2D**) rozpuszczonych w C_6D_6 w zakresie sygnałów pochodzących od atomów fosforu z liganda fosfanylofosfinidowego (od 720 do 780 ppm) .



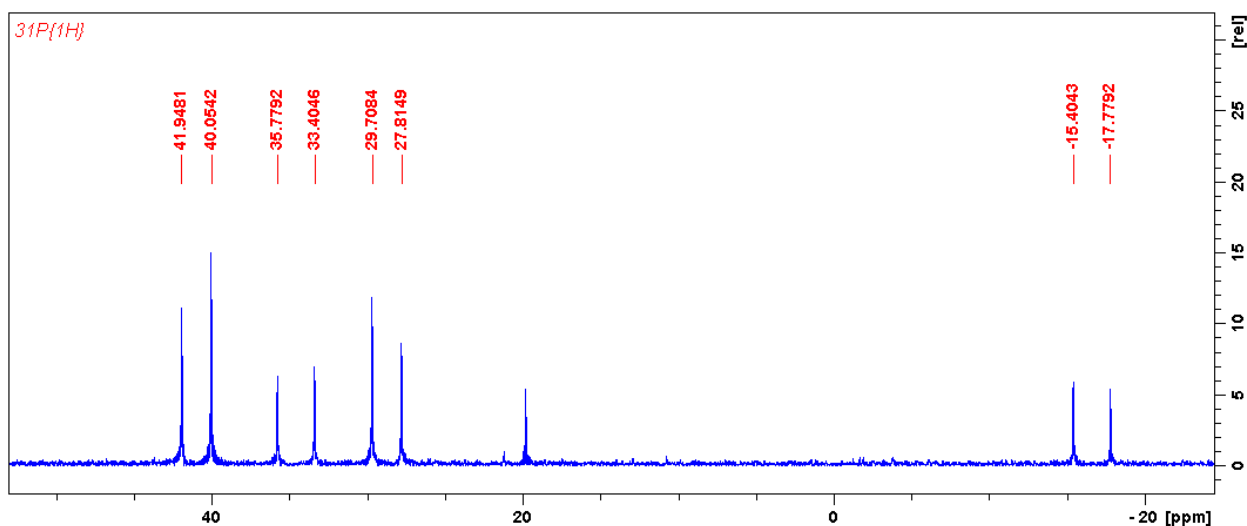
Widmo 20. Widmo $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ kryształów kompleksu $[(\text{PNP})\text{Ti}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Ph})\text{tBu}\}]$ (**2D**) rozpuszczonych w C_6D_6 .



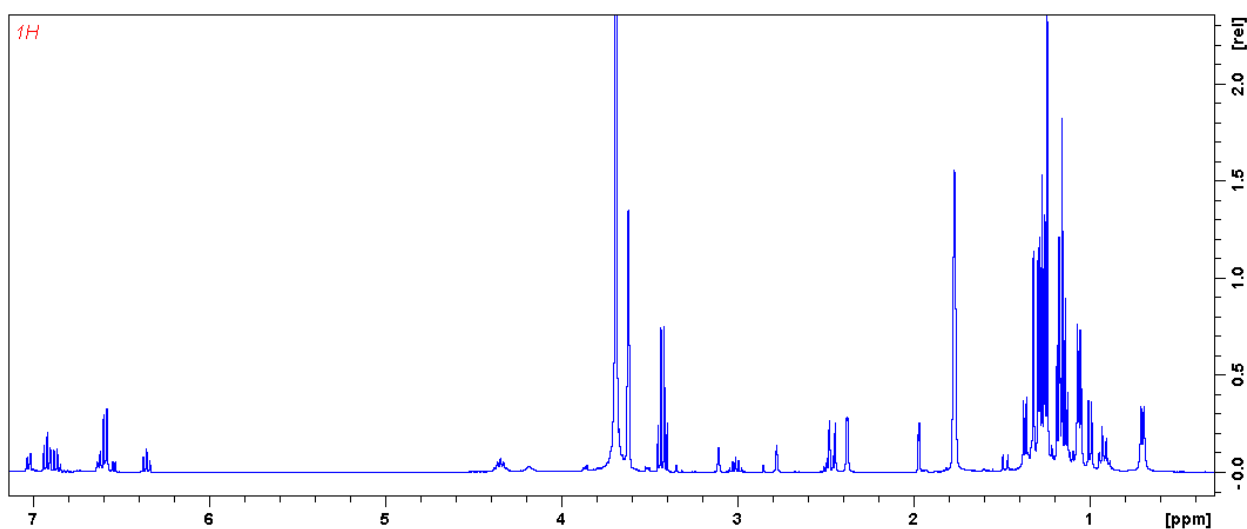
Widmo 21. Widmo ^1H mieszaniny kryształów kompleksów $\{[(\text{Ar})\text{NC}(\text{Me})=\text{CHC}(\text{H})(\text{Me})(\text{P}-\text{P}t\text{Bu}_2)\}\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})\}[\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+(\text{Toluen})_2$ (**4D**) i $\{[(\text{Ar})\text{NC}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{C}(\text{Me})(\text{P}-\text{P}t\text{Bu}_2)\}\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})\}[\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+(\text{Et}_2\text{O})$ (**4E**) w THF d_8 .



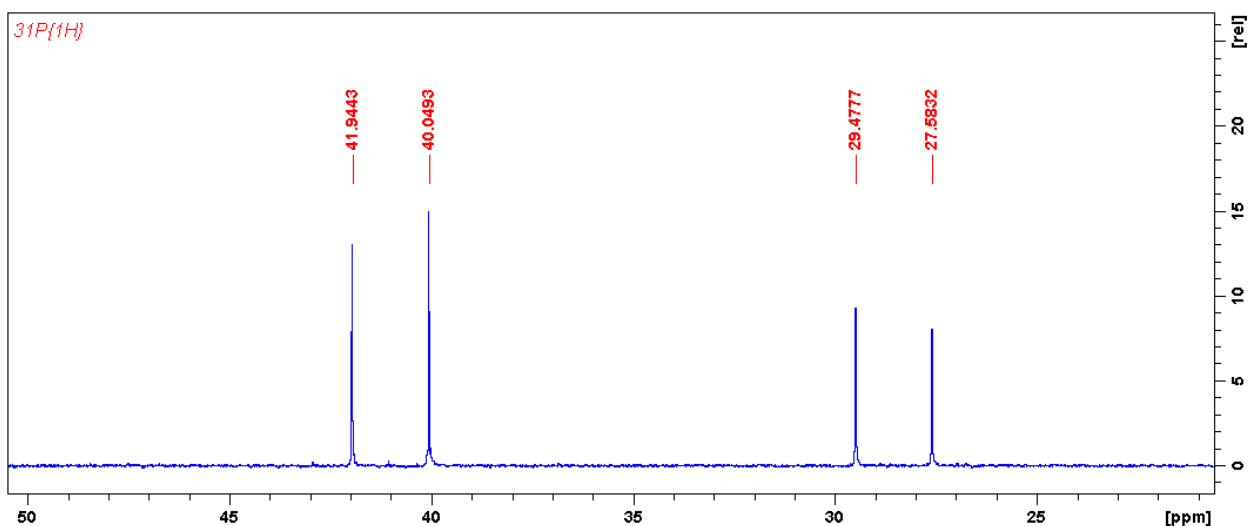
Widmo 22. Widmo korelacyjne $^1\text{H}/^{31}\text{P}$ -HMBC mieszaniny kryształów kompleksów $\{[(\text{Ar})\text{NC}(\text{Me})=\text{CHC}(\text{H})(\text{Me})(\text{P}-\text{P}t\text{Bu}_2)\}\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})\}[\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+(\text{Toluen})_2$ (**4D**) i $\{[(\text{Ar})\text{NC}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{C}(\text{Me})(\text{P}-\text{P}t\text{Bu}_2)\}\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})\}[\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+(\text{Et}_2\text{O})$ (**4E**) w THF d_8 .



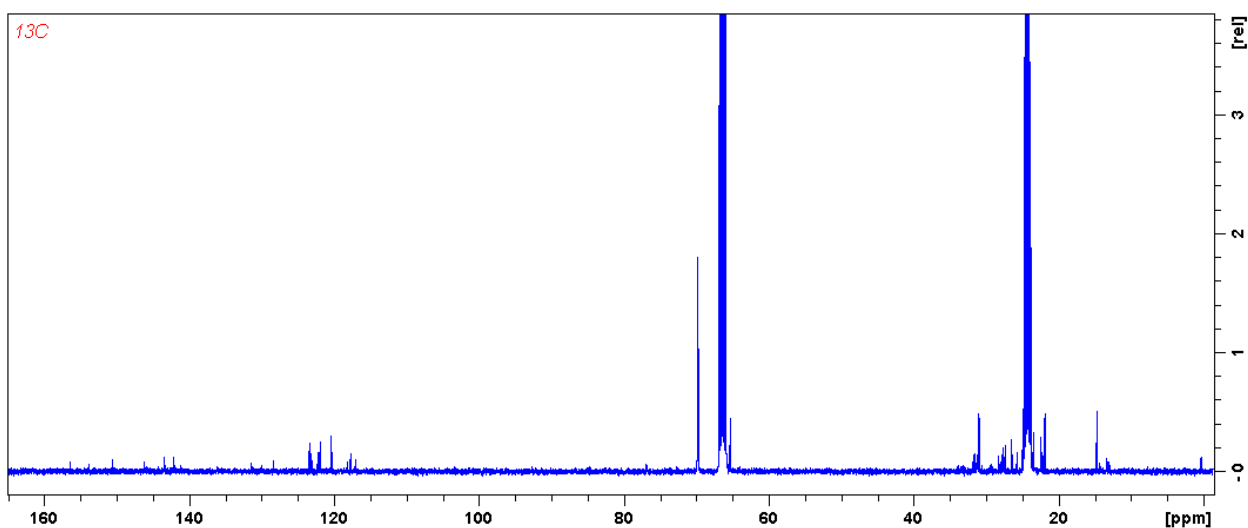
Widmo 23. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mieszaniny kryształów kompleksów
 $[\{(\text{Ar})\text{NC}(\text{Me})=\text{CHC}(\text{H})(\text{Me})(\text{P}-\text{P}t\text{Bu}_2)\}\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})]^-[\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+ \cdot (\text{Toluen})_2$ (**4D**)
 i $[\{(\text{Ar})\text{NC}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{C}(\text{Me})(\text{P}-\text{P}t\text{Bu}_2)\}\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})]^-[\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+ \cdot (\text{Et}_2\text{O})$ (**4E**) w THF d_8 .



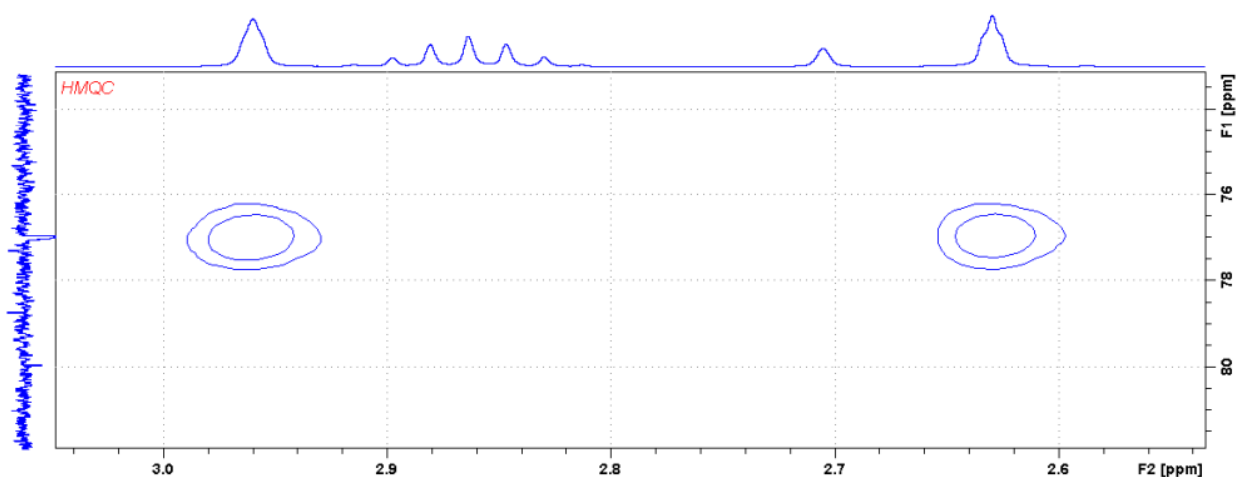
Widmo 24. Widmo ^1H kryształów kompleksu $[\{(\text{Ar})\text{NC}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{C}(\text{Me})(\text{P}-\text{P}t\text{Bu}_2)\}\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})]^-$
 $[\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+ \cdot (\text{Et}_2\text{O})$ (**4E**) w THF d_8 .



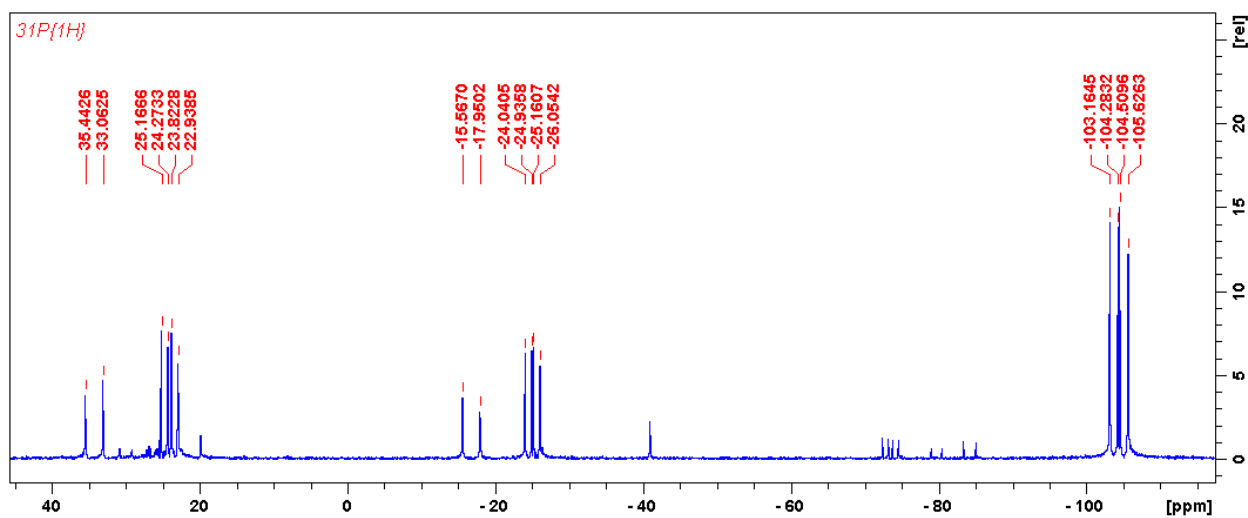
Widmo 25. Widmo ³¹P{¹H} kryształów kompleksu $[\{(\text{Ar})\text{NC}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{C}(\text{Me})(\text{P}-\text{P}t\text{Bu}_2)\}\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})]^-[\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+(\text{Et}_2\text{O})$ (**4E**) w THF d₈.



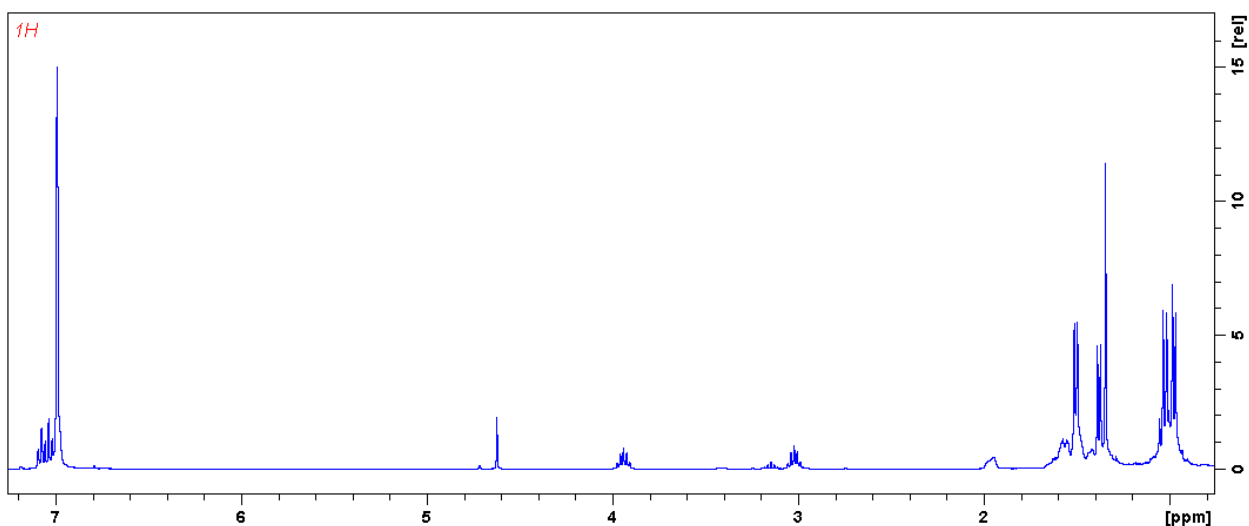
Widmo 26. Widmo ¹³C{¹H} kryształów kompleksu $[\{(\text{Ar})\text{NC}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{C}(\text{Me})(\text{P}-\text{P}t\text{Bu}_2)\}\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})]^-[\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+(\text{Et}_2\text{O})$ (**4E**) w THF d₈.



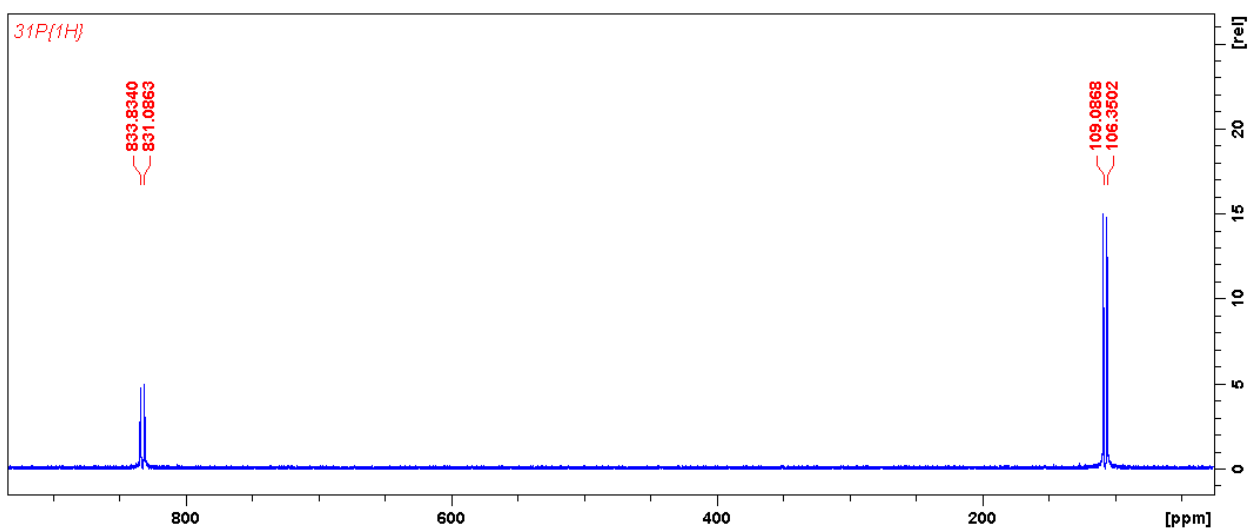
Widmo 27. Widmo $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMOC ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -DEPT-135) kryształów kompleksu $[\{(\text{Ar})\text{NC}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{C}(\text{Me})(\text{P}-\text{P}t\text{Bu}_2)\}\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})]^-[\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+(\text{Et}_2\text{O})$ (**4E**) w THF d_8 . Na widmie widoczne są sprzężenia węgla pochodzącego od węglem sp^2 (grupa CH_2) a protonami.



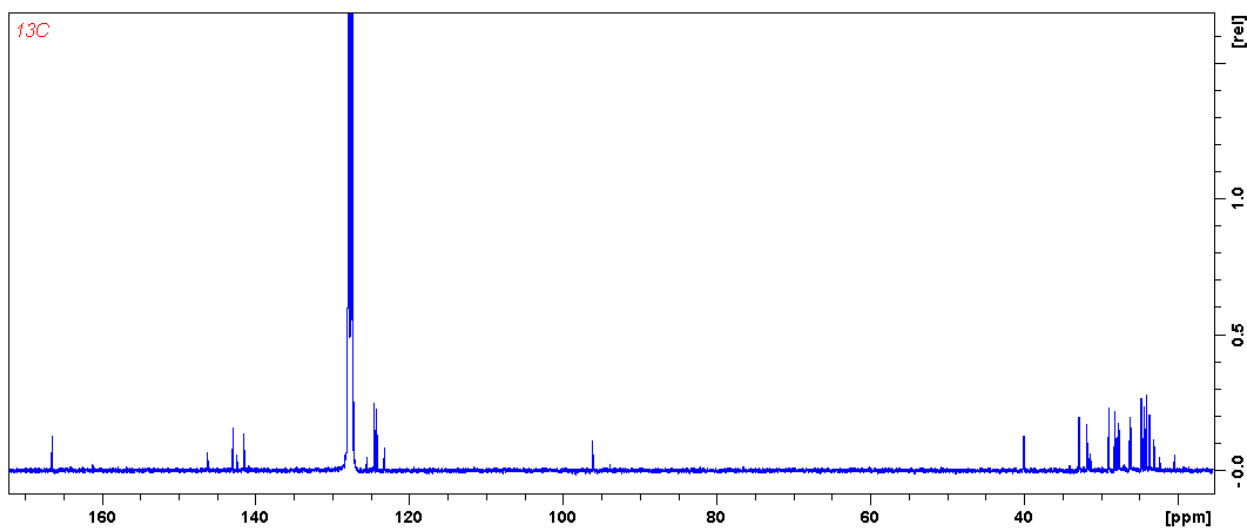
Widmo 28. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ kryształów kompleksu $[\{(\text{Ar})\text{NC}(\text{Me})=\text{CHC}(\text{H})(\text{Me})-\text{P}(\text{P}t\text{Bu}_2)\}\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})]^- [2 \cdot \{\text{Ph}_2\text{P}-\text{P}-\text{P}t\text{Bu}_2\}]^2 [3\{\text{Li}(12\text{-korona-4})_2\}]^{3+}$ (**4F**) w THF d_8 .



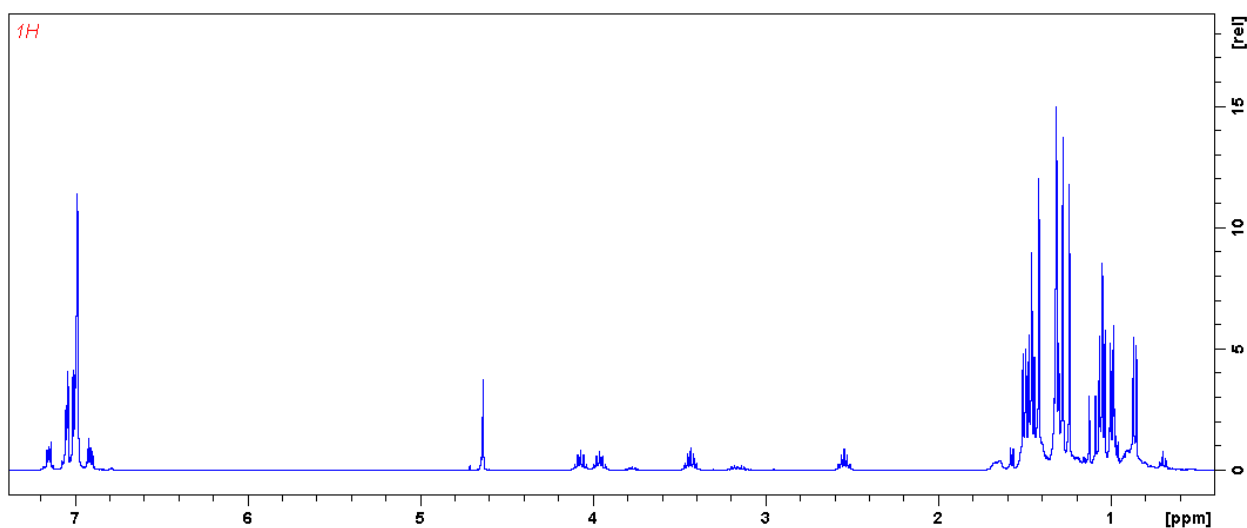
Widmo 29. Widmo ¹H kryształów kompleksu [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P-PCy₂] (**5A**)
rozpuszczonych w C₆D₆.



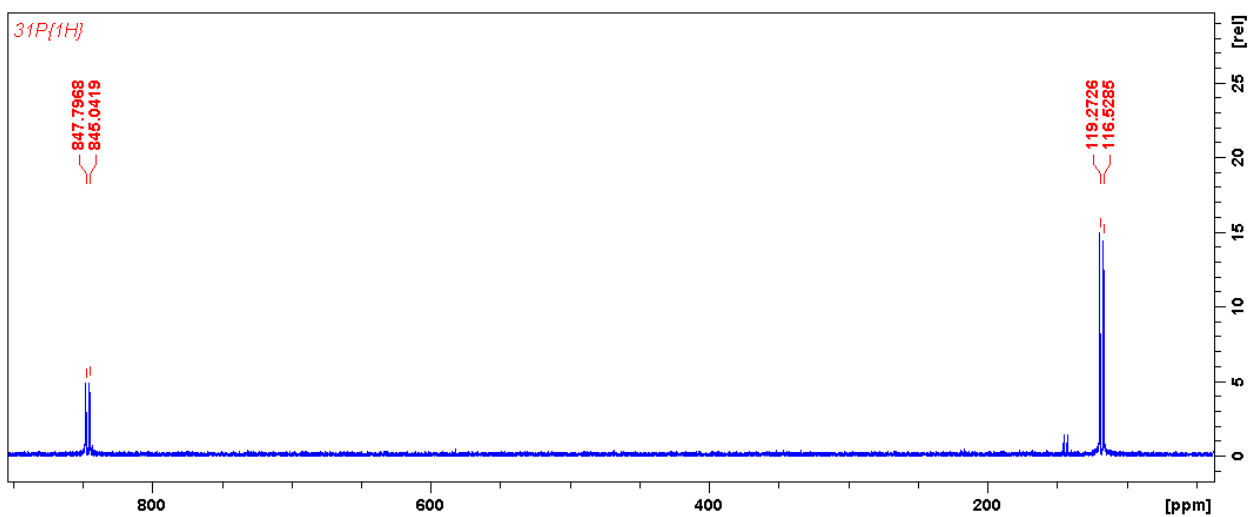
Widmo 30. Widmo ³¹P{¹H} kryształów kompleksu [^{Me}NacNacTi(Cl){η²-P-PCy₂] (**5A**)
rozpuszczonych w C₆D₆.



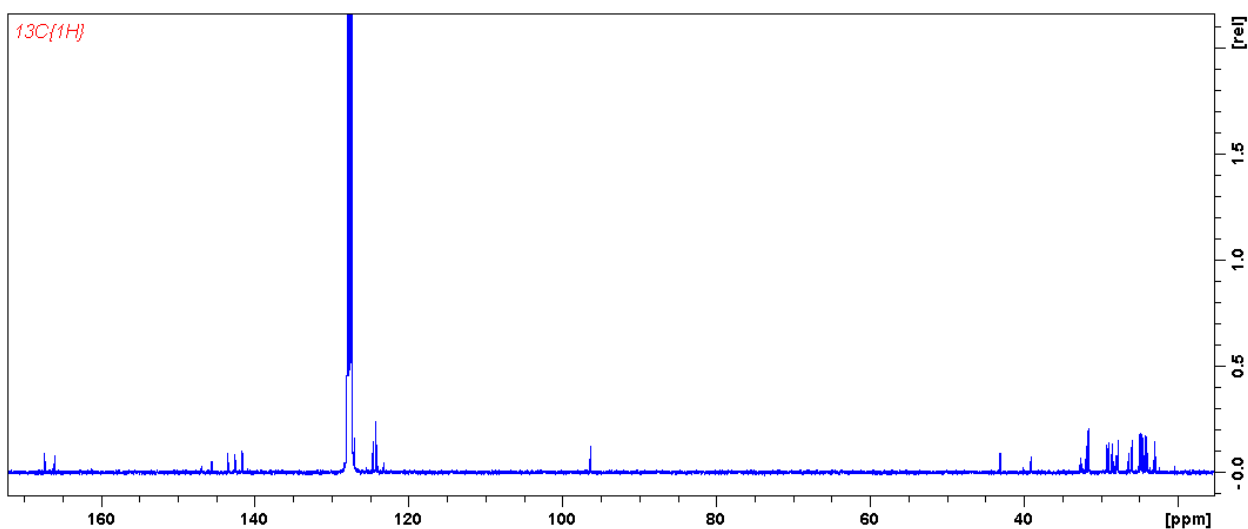
Widmo 31. Widmo $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ kryształów kompleksu $[\text{Me}^i\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-PCy}_2\}]$ (**5A**)
rozpuszczonych w C_6D_6 .



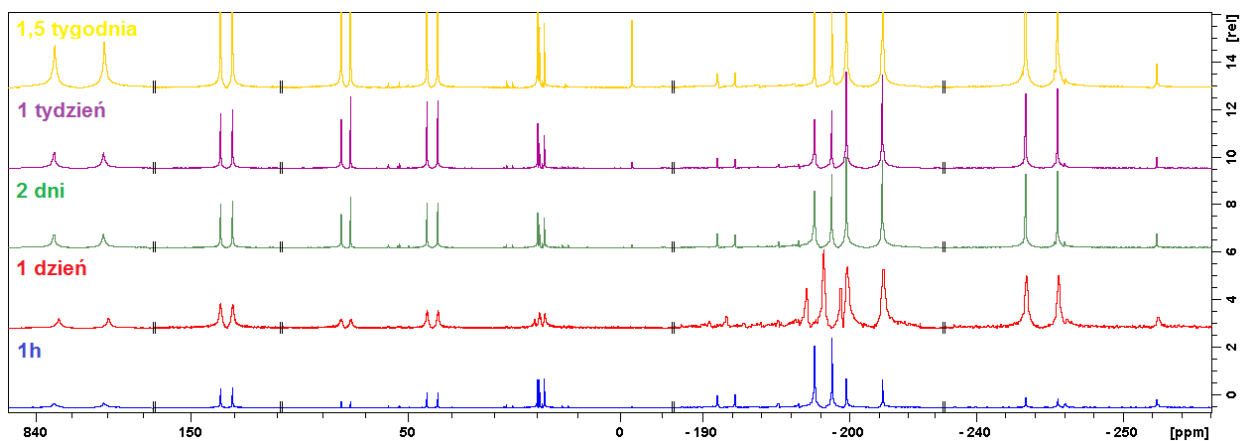
Widmo 32. Widmo ^1H kryształów kompleksu $[\text{Me}^i\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Cy})\text{tBu}\}]$ (**5B**)
rozpuszczonych w C_6D_6 .



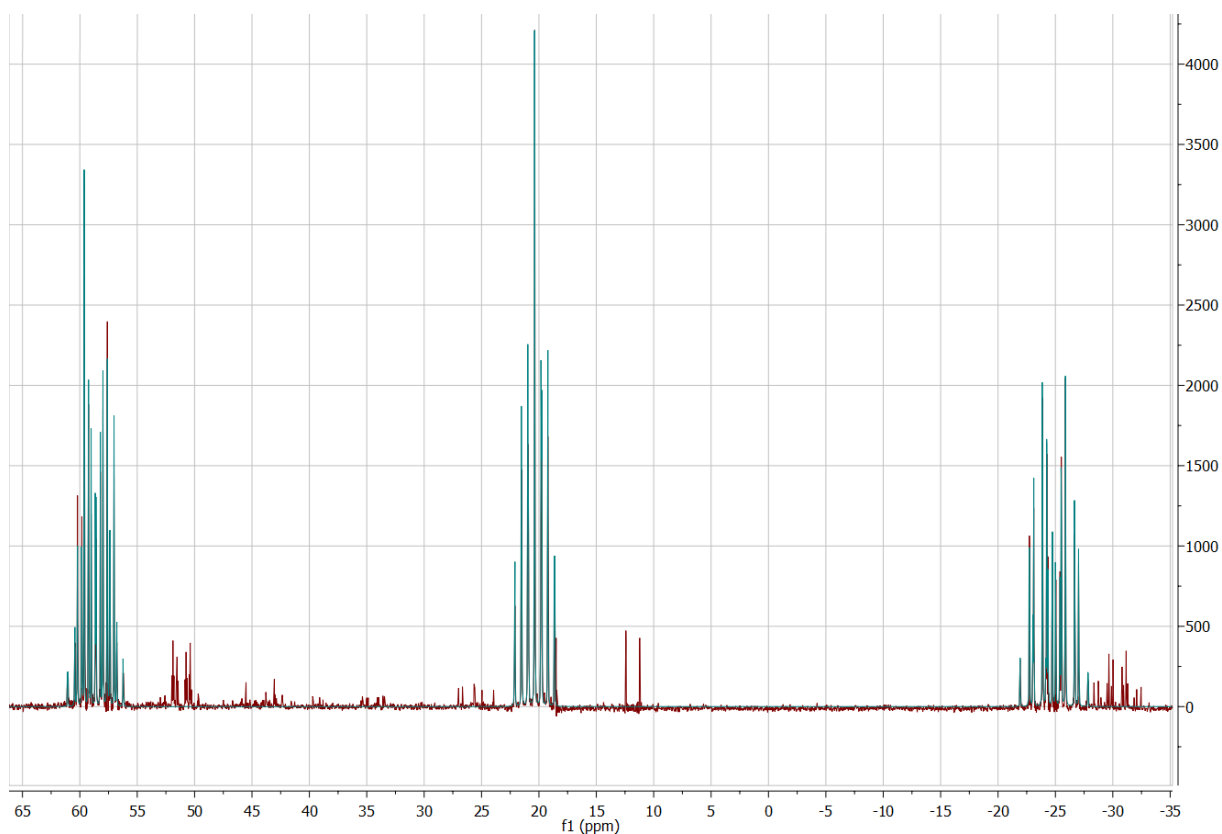
Widmo 33. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ kryształów kompleksu $[\text{Me}^i\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Cy})\text{tBu}\}]$ (**5B**) rozpuszczonych w C_6D_6 .



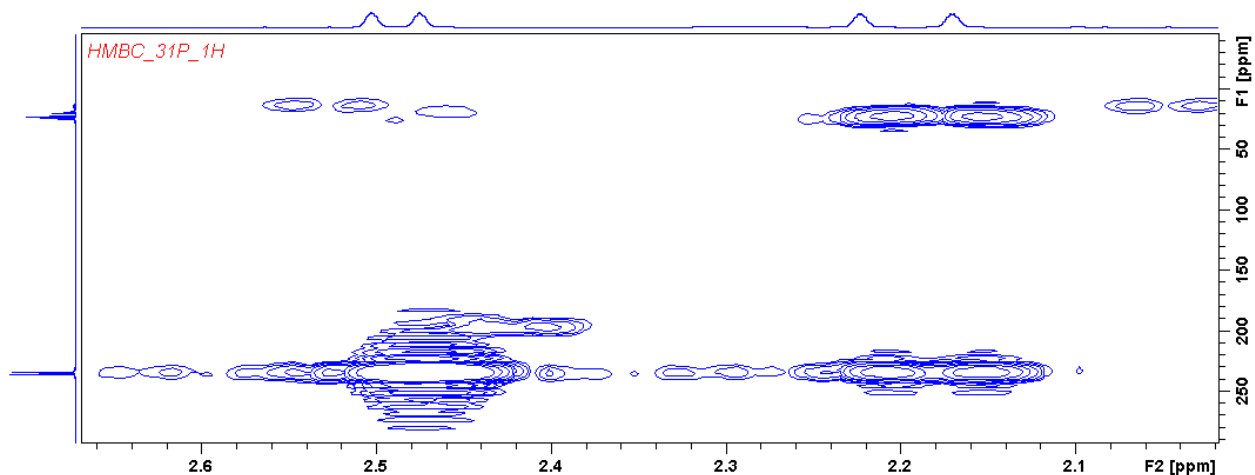
Widmo 34. Widmo $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ kryształów kompleksu $[\text{Me}^i\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Cy})\text{tBu}\}]$ (**5B**) rozpuszczonych w C_6D_6 .



Widmo 35. Zestawienie widm $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR samorzutnego rozkładu kompleksu $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}t\text{Bu}_2\}]$ (**1A**) przez okres 1,5 tygodnia.



Widmo 36. Nałożone widma ^{31}P -NMR fosfietanu znajdującego się w mieszaninie reakcyjnej i symulowane za pomocą programu MestReNova.



Widmo 37. Widmo korelacyjne $^1\text{H}/^{31}\text{P}$ -HMBC wykonane z mieszaniny reakcyjnej po rozpuszczeniu kompleksu $[\{(\text{ArN}=\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})=\text{NAr})(\text{C}(\text{Me}_2)_2\text{O})\text{Ti}(\text{Cl})\{\text{P}^t\text{Bu}_2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{Me}_2)_2\text{O}\}}]$ (**6A**) w THF d_8 .

9. Materiały dodatkowe

9.1. Spis rysunków

Rys. 1. Cząsteczka typu Fischera (A) i typu Schrocka (B)	16
Rys. 2. Przykład kompleksu fosfinidowego kolejno w stanie singletowym (A) i trypletowym (B). Długości wiązań podane w Å.	17
Rys. 3. Typy połączeń układów bimetalicznych.	23
Rys. 4. Struktura trójkątna (A), zakrzywiona (B) i liniowa (C) kompleksów fosfidowych zawierających trzy atomy platyny.	25
Rys. 5. Modyfikowany cyklopentadienylowy kompleks tytanu.	27
Rys. 6. Przykładowe kompleksy z ligandem β -diketiminowym (A) i 1-aza-1,3-butadienylowym (B).....	28
Rys. 7. Struktura liganda ^{Me} NacNac (A) oraz liganda PNP (B).	32
Rys. 8. Struktury rezonansowe cząsteczki <i>t</i> Bu ₂ P-P.	37
Rys. 9. Schemat linii próżniowo-argonowej.....	42
Rys. 10. Struktura molekularna kompleksu o wzorze [^{Me} NacNacTi(Cl){ η^2 -P(SiMe ₃)-P <i>t</i> Bu ₂ }] (1A).....	77
Rys. 11. Struktura molekularna kompleksu o wzorze [^{Me} NacNacTi(Cl){ η^2 -P(SiMe ₃)-P <i>i</i> Pr ₂ }] (1B).....	78
Rys. 12. Struktura molekularna związku o wzorze (Ph) <i>t</i> BuP-P(SiMe ₃)Li·3,00THF	79
Rys. 13. Struktura molekularna kompleksu o wzorze [^{Me} NacNacTi(Cl){ η^2 -P(SiMe ₃)-P(Ph) <i>t</i> Bu}] (1C).....	80
Rys. 14. Struktura molekularna kompleksu o wzorze [(PNP)Ti(Cl){ η^1 -P(SiMe ₃)-P <i>t</i> Bu ₂ }] (1D).....	82
Rys. 15. Struktura molekularna kompleksu o wzorze [(PNP)Ti(Cl){ η^1 -P(SiMe ₃)-P <i>t</i> Bu ₂ }] [<i>t</i> Bu ₂ P-P(SiMe ₃)]Li(THF) ₂ ⁺ (1D').....	84
Rys. 16. Struktury molekularne kompleksów o wzorach [(PNP)Ti(Cl){ η^2 -P(SiMe ₃)-P <i>i</i> Pr ₂ }] (1E ¹) i [(PNP)Ti(Cl){ η^1 -P(SiMe ₃)-P <i>i</i> Pr ₂ }] (1E ²).	86
Rys. 17. Struktury molekularne kompleksu o wzorze [^{Me} NacNacTi(Cl){ η^2 -P-P <i>t</i> Bu ₂ }] w postaci dwóch izomerów 2A ¹ i 2A ²	88
Rys. 18. Dwa nałożone kompleksy [^{Me} NacNacTi(Cl){ η^2 -P-P <i>t</i> Bu ₂ }], czerwony 2A ¹ i niebieski 2A ²	89
Rys. 19. Struktura molekularna kompleksu o wzorze [{ArNC(Me)CHC(Me)}Ti(N=Ar)P(SiMe ₃)-P <i>t</i> Bu ₂] ⁻ [Li(THF) ₄] ⁺ (3A)	90

Rys. 20. Struktura molekularna kompleksu o wzorze $[\text{Me}^e\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Pr}_2)\}]$ (2B).....	93
Rys. 21. Struktura molekularna kompleksu o wzorze $[\text{Me}^e\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Ph})\text{tBu}\}]$ (2C).....	94
Rys. 22. Struktura molekularna kompleksu o wzorze $[(\text{PNP})\text{Ti}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Ph})\text{tBu}\}]$ (2D).....	96
Rys. 23. Widmo temperaturowe mieszaniny reakcyjnej $(\text{PNP})\text{TiCl}_2$ z $(\text{Ph})\text{tBuP-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 2,20\text{THF}$ w toluen d_8 , wykonane dla trzech zakresów temperatur.	97
Rys. 24. Struktura molekularna jonowego kompleksu o wzorze $[\text{Me}^e\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{tBu}_2)\}]^-\text{[Li(12-korona-4)}_2\text{]}^+$ (4A).....	101
Rys. 25. Struktura anionu kompleksu $[\text{Me}^e\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-PiPr}_2\}]^-$ (4B).....	103
Rys. 26. Struktura anionu kompleksu $[\text{Me}^e\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Ph})\text{tBu}\}]^-$ (4C).....	104
Rys. 27. Struktury kompleksu $\{[(\text{Ar})\text{NC}(\text{Me})=\text{CHC}(\text{H})(\text{Me})(\text{P-P}(\text{tBu}_2))\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})]^-\text{[Li(12-korona-4)}_2\text{]}^+ \cdot (\text{Toluen})_2$ (4D)	
Rys. 28. Struktury kompleksu $\{[(\text{Ar})\text{NC}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{C}(\text{Me})(\text{P-P}(\text{tBu}_2))\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})]^-\text{[Li(12-korona-4)}_2\text{]}^+ \cdot (\text{Et}_2\text{O})$ (4E)	107
Rys. 29. Struktury kompleksu $\{[\text{ArNC}(\text{Me})=\text{CHC}(\text{H})(\text{Me})\text{-P}(\text{P}(\text{tBu}_2))\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})]^-[2\cdot\{\text{Ph}_2\text{P-P-P}(\text{tBu}_2)\}_2\text{[3{Li(12-korona-4)}_2\text{]}^3\text{+}]$ (4F).....	109
Rys. 30. Struktury kompleksu $[\text{Me}^e\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-PCy}_2\}]$ (5A).....	112
Rys. 31. Struktury kompleksu $[\text{Me}^e\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Cy})\text{tBu}\}]$ (5B).....	113
Rys. 32. Widmo mieszaniny reakcyjnej po zmieszaniu kompleksu 1A z $(\text{Me})\text{tBuPCl}$	114
Rys. 33. Widmo wykonane 5 dni po rozpuszczeniu kompleksu 1A w THF.....	116
Rys. 34. Widmo mieszaniny reakcyjnej po zmieszaniu kompleksu 1A z Ph_2PCl	118
Rys. 35. Widmo mieszaniny reakcyjnej po zmieszaniu kompleksu 1A z $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PCl}$	121
Rys. 36. Struktury kompleksu $[\text{Me}^e\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\text{NEt}_2\}]$ (5F), wybrane długości wiązań (Å). 122	
Rys. 37. Struktura molekularna związku o wzorze $\{[(\text{ArN}=\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})=\text{NAr})(\text{C}(\text{Me}_2)_2\text{O})\text{Ti}(\text{Cl})\{\text{P}(\text{tBu}_2)\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{Me}_2)_2\text{O}\}]$ (6A)..	124
Rys. 38. Widmo wykonane 24h po rozpuszczaniu kompleksu 6A w THF.	126
Rys. 39. Zoptymalizowana struktura związku o wzorze $\text{Me}_2\text{C}=\text{P-P}(\text{tBu}_2)$	126

9.2. Spis schematów

Schemat 1. Reakcja otrzymywania fosfinidowego kompleksu tytanu, stabilizowanego ligandem PNP	18
Schemat 2. Synteza fosfinidowych kompleksów tytanu z ligandem β -diketiminowym oraz reakcje otrzymywania kompleksów zawierających nowe wiązanie $\eta^2(\text{C,N})$ -fosfaazalen (A) oraz fosfinyloamid (B)	19
Schemat 3. Reakcje kompleksu fosfidowego z kationowymi odczynnikami elektrofilowymi.	20
Schemat 4. Reakcja z niepolarnym odczynnikiem elektrofilowym	21
Schemat 5. Synteza bimetalicznego kompleksu fosfidowego	21
Schemat 6. Reakcja otrzymywanie kompleksu fosfidowego o koordynacji piramidalnej	21
Schemat 7. Reakcje kompleksu fosfidowego z alkinami.....	22
Schemat 8. Reakcje kompleksu fosfidowego z alkenami.....	22
Schemat 9. Reakcje z innymi nienasyconymi odczynnikami.	23
Schemat 10. Reakcja otrzymywania bimetalicznych kompleksów fosfidowych o połączeniach mostkowych	24
Schemat 11. Reakcje kompleksu $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})(\text{PR}_2)]$ z następującymi odczynnikami: (i) LiMe ; (ii) $\text{Li}(\text{OR}')$, gdzie $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_2\text{tBu}_2\text{-2,6-Me-4}$; (iii) $\text{SiMe}_3(\text{N}_3)$ (- PR_3); (iv) MeI (- PMeR_2); (v) EtOH (- PHR_2 , - $\frac{1}{2} \text{Et}_2\text{O}$); (vi) $\frac{1}{2} (\text{AlMe}_3)_2$	25
Schemat 12. Reakcje kompleksu $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PR}_2)\text{X}]$ z (i) N_2CPh_2 or $\text{N}_2\text{C}(\text{H})\text{CO}_2\text{Et}$; (ii) CS_2 ; (iii) P_4	26
Schemat 13. Reakcja hydrolizy kompleksu tytanu z ligandem cyklopentadienylowym.	27
Schemat 14. Aktywacja wiązania P-H w kompleksie fosfinidowym.....	29
Schemat 15. Katalizowana reakcja karboaminacji difenyloacetyleny z aldehydem.....	30
Schemat 16. Reakcja hydrofosfinacji alkinów.....	31
Schemat 17. Mechanizm katalitycznej hydrofosfinacji za pomocą tytanowego kompleksu fosfinidowego. $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ został usunięty dla przejrzystości	31
Schemat 18. Reakcje, jakim ulega tytanowy kompleks z ligandem $^{\text{tBu}}\text{NacNac}$	33
Schemat 19. Reakcja przegrupowania ze stopem Na/K.....	34
Schemat 20. Reakcja przegrupowania z LiPHR	34
Schemat 21. Przykładowe reakcje, jakim ulega tytanowy kompleks z ligandem PNP.....	34
Schemat 22. Przykład reakcji, w której zachodzi aktywacja wiązania C-F	35
Schemat 23. Przykłady reakcji, w której zachodzi aktywacja wiązania C-H.	36
Schemat 24. Generalna metoda otrzymywania kompleksów fosfanylofosfidowych i fosfanylofosfinidowych w reakcjach z solami litowymi difosfanów.	38

Schemat 25. Schemat otrzymywania kompleksu fosfanylofosfinidenowego na przykładzie kompleksu molibdenu.....	39
Schemat 26. Schemat otrzymywania kompleksów fosfanylofosfinidenowych na przykładzie kompleksów cyrkonu	40
Schemat 27. Reakcja odwróconej metatezy.....	41
Schemat 28. Ogólna metoda otrzymywania kompleksów tytanu(III) z ligandem fosfanylofosfidowym	76
Schemat 29. Reakcja otrzymywania kompleksu [(PNP)Ti(Cl){ η^1 -P(SiMe ₃)-P <i>t</i> Bu ₂ }] (1D).....	81
Schemat 30. Reakcja otrzymywania kompleksu [(PNP)Ti(Cl){ η^1 -P(SiMe ₃)-P <i>t</i> Bu ₂ }] [<i>t</i> Bu ₂ P-P(SiMe ₃)Li(THF)] ₂ (1D').....	83
Schemat 31. Reakcja otrzymywania kompleksu [(PNP)Ti(Cl){ η^2 -P(SiMe ₃)-P <i>t</i> Pr ₂ }] (1E).....	85
Schemat 32. Reakcja otrzymywania kompleksów: [^{Me} NacNacTi(Cl){ η^2 -P(SiMe ₃)-P <i>t</i> Bu ₂ }] (2A) i [{ArNC(Me)CHC(Me)}Ti(N=Ar)P(SiMe ₃)-P <i>t</i> Bu ₂] ⁻ [Li(THF) ₄] ⁺ (3A)	87
Schemat 33. Ogólna metoda otrzymywania kompleksów z ligandem fosfanylofosfinidenowymi z wykorzystaniem soli srebra [<i>t</i> Bu ₃ PAgCl] ₄	92
Schemat 34. Reakcja otrzymywania kompleksu [(PNP)Ti(Cl){ η^2 -P-P(Ph) <i>t</i> Bu}] (2D)	95
Schemat 35. Prawdopodobne przejście kompleksu [(PNP)TiCl ₂ {LiP-P(Ph) <i>t</i> Bu}] w kompleks [(PNP)Ti(Cl){ η^2 -P-P(Ph) <i>t</i> Bu}] (2D)	98
Schemat 36. Ogólny schemat reakcji otrzymywania jonowych kompleksów tytanu(III) z ligandem fosfanylofosfinidenowymi	100
Schemat 37. Reakcja otrzymywania kompleksu [^{Me} NacNacTi(Cl){ η^2 -P-P <i>t</i> Bu ₂ }] ⁻ [Li(12-korona-4) ₂] ⁺ (4A) za pomocą odczynników nukleofilowych	101
Schemat 38. Reakcja otrzymywania kompleksu [^{Me} NacNacTi(Cl){ η^2 -P-P <i>t</i> Pr ₂ }] ⁻ [Li(12-korona-4) ₂] ⁺ (4B) za pomocą odczynników nukleofilowych	102
Schemat 39. Reakcja otrzymywania kompleksu [^{Me} NacNacTi(Cl){ η^2 -P-P(Ph) <i>t</i> Bu}] ⁻ [Li(12-korona-4) ₂] ⁺ (4C) za pomocą odczynników nukleofilowych.....	104
Schemat 40. Reakcja otrzymywania kompleksu, w którym następuje protonowanie (4D) i deprotonowanie (4E)	105
Schemat 41. Reakcja samorzutnego przejścia jonowego kompleksu tytanu(III) z ligandem fosfanylofosfinidenowym w polarnym rozpuszczalniku	108
Schemat 42. Dwie drogi reakcji, którym ulega kompleks β -diketiminowy tytanu(III) z ligandem fosfanylofosfidowym w obecności chlorofosfanów.....	110
Schemat 43. Reakcja otrzymywania kompleksu [^{Me} NacNacTi(Cl){ η^2 -P-PCy ₂ }] (5A).....	111
Schemat 44. Reakcja otrzymywania kompleksu [^{Me} NacNacTi(Cl){ η^2 -P-P(Cy) <i>t</i> Bu}] (5B)	113
Schemat 45. Proponowany mechanizm reakcji otrzymywania kompleksów fosfanylofosfinidenowych w reakcji z RR'PCI.....	115



Schemat 46. Proponowany mechanizm samorzutnego rozkładu kompleksu fosfanylofosfidowego	117
Schemat 47. Reakcja kompleksu 1A z Ph ₂ PCl.	118
Schemat 48. Proponowany mechanizm tworzenia fosfetanów	122
Schemat 49. Reakcja kompleksu 1A z acetonem.....	123
Schemat 50. Proponowany mechanizm wbudowania cząsteczek acetonu do kompleksu fosfanylofosfidowego.....	125

9.3. Spis tabel

Tabela 1. Zestawienie procentowych wydajności powstających kompleksów fosfanylofosfinidenowych w reakcjach z odczynnikami elektrofilowymi kolejno wynikające z obliczeń DFT i widm NMR.	120
Tabela 2. Zestawienie wszystkich związków.....	130
Tabela 3. Dane krystalograficzne dla kompleksów: 1A, 1B i 1C.....	131
Tabela 4. Dane krystalograficzne dla kompleksów: 1D, 1D' i 1E.....	132
Tabela 5. Dane krystalograficzne dla kompleksów: 2A ¹ , 2A ² i 3A.	133
Tabela 6. Dane krystalograficzne dla kompleksów: 2B, 2C i 2D.	134
Tabela 7. Dane krystalograficzne dla kompleksów: (Ph) <i>t</i> BuP-P(SiMe ₃)Li·3THF, 4A i 4B...	135
Tabela 8. Dane krystalograficzne dla kompleksów: 4C, 4D i 4E.	136
Tabela 9. Dane krystalograficzne dla kompleksów: 4F, 5A i 5B	137
Tabela 10. Dane krystalograficzne dla kompleksów: 5F i 6A	138

9.4. Spis widm

Widmo 1. Widmo ¹ H kryształów (Ph) <i>t</i> BuP-P(SiMe ₃)Li·2,2THF w C ₆ D ₆	139
Widmo 2. Widmo ³¹ P{ ¹ H} kryształów (Ph) <i>t</i> BuP-P(SiMe ₃)Li·2,2THF w C ₆ D ₆	139
Widmo 3. Widmo ¹³ C{ ¹ H} kryształów (Ph) <i>t</i> BuP-P(SiMe ₃)Li·2,2THF w C ₆ D ₆	140
Widmo 4. Widmo ¹ H kryształów kompleksu [^{Me} NacNacTi(Cl){η ² -P-P <i>t</i> Bu ₂ }] (2A) rozpuszczonych w C ₆ D ₆	140
Widmo 5. Widmo ³¹ P{ ¹ H} kryształów kompleksu [^{Me} NacNacTi(Cl){η ² -P-P <i>t</i> Bu ₂ }] (2A) rozpuszczonych w C ₆ D ₆	141
Widmo 6. Widmo ¹³ C{ ¹ H} kryształów kompleksu [^{Me} NacNacTi(Cl){η ² -P-P <i>t</i> Bu ₂ }] (2A) rozpuszczonych w C ₆ D ₆	141
Widmo 7. Widmo kryształów kompleksu [^{Me} NacNacTi(Cl){η ² -P-P <i>t</i> Bu ₂ }] (2A) wykonane w cieple stałym	142



Widmo 8. Widmo ^1H kryształów kompleksu $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Pr}_2)\}]$ (2B) rozpuszczonych w C_6D_6 .	142
Widmo 9. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ kryształów kompleksu $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Pr}_2)\}]$ (2B) rozpuszczonych w C_6D_6 .	143
Widmo 10. Widmo $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ kryształów kompleksu $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Pr}_2)\}]$ (2B) rozpuszczonych w C_6D_6 .	143
Widmo 11. Widmo ^1H kryształów kompleksu $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Ph})\text{tBu}\}]$ (2C) rozpuszczonych w C_6D_6 .	144
Widmo 12. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ kryształów kompleksu $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Ph})\text{tBu}\}]$ (2C) rozpuszczonych w C_6D_6 .	144
Widmo 13. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ kryształów kompleksu $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Ph})\text{tBu}\}]$ (2C) wykonane w $-50\text{ }^\circ\text{C}$ w toluen d_8 .	145
Widmo 14. Widmo $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ kryształów kompleksu $[\text{MeNacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Ph})\text{tBu}\}]$ (2C) rozpuszczonych w THF d_8 .	145
Widmo 15. Widmo ^1H kryształów kompleksu $[(\text{PNP})\text{Ti}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Ph})\text{tBu}\}]$ (2D) rozpuszczonych w C_6D_6 .	146
Widmo 16. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ kryształów kompleksu $[(\text{PNP})\text{Ti}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Ph})\text{tBu}\}]$ (2D) rozpuszczonych w C_6D_6 .	146
Widmo 17. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ kryształów kompleksu $[(\text{PNP})\text{Ti}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Ph})\text{tBu}\}]$ (2D) rozpuszczonych w C_6D_6 w zakresie sygnałów pochodzących od atomów fosforu z liganda PNP (od 27 do 39 ppm)	147
Widmo 18. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ kryształów kompleksu $[(\text{PNP})\text{Ti}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Ph})\text{tBu}\}]$ (2D) rozpuszczonych w C_6D_6 w zakresie sygnałów pochodzących od atomów fosforu z liganda fosfanylofosfinidenowego (od 100 do 140 ppm)	147
Widmo 19. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ kryształów kompleksu $[(\text{PNP})\text{Ti}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Ph})\text{tBu}\}]$ (2D) rozpuszczonych w C_6D_6 w zakresie sygnałów pochodzących od atomów fosforu z liganda fosfanylofosfinidenowego (od 720 do 780 ppm)	148
Widmo 20. Widmo $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ kryształów kompleksu $[(\text{PNP})\text{Ti}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Ph})\text{tBu}\}]$ (2D) rozpuszczonych w C_6D_6 .	148
Widmo 21. Widmo ^1H mieszaniny kryształów kompleksów $[(\text{Ar})\text{NC}(\text{Me})=\text{CHC}(\text{H})(\text{Me})(\text{P}-\text{P}(\text{tBu}_2))\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})][\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+(\text{Toluen})_2$ (4D) i $[(\text{Ar})\text{NC}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{C}(\text{Me})(\text{P}-\text{P}(\text{tBu}_2))\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})][\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+(\text{Et}_2\text{O})$ (4E) w THF d_8 .	149
Widmo 22. Widmo korelacyjne $^1\text{H}/^{31}\text{P}$ -HMBC mieszaniny kryształów kompleksów $[(\text{Ar})\text{NC}(\text{Me})=\text{CHC}(\text{H})(\text{Me})(\text{P}-\text{P}(\text{tBu}_2))\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})][\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+(\text{Toluen})_2$ (4D) i $[(\text{Ar})\text{NC}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{C}(\text{Me})(\text{P}-\text{P}(\text{tBu}_2))\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})][\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+(\text{Et}_2\text{O})$ (4E) w THF d_8 .	149

Widmo 23. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mieszaniny kryształów kompleksów $[\{(\text{Ar})\text{NC}(\text{Me})=\text{CHC}(\text{H})(\text{Me})(\text{P}-\text{P}t\text{Bu}_2)\}\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})]^-[\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+\cdot(\text{Toluen})_2$ (4D) i $[\{(\text{Ar})\text{NC}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{C}(\text{Me})(\text{P}-\text{P}t\text{Bu}_2)\}\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})]^-[\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+\cdot(\text{Et}_2\text{O})$ (4E) w $\text{THF}d_8$	150
Widmo 24. Widmo ^1H kryształów kompleksu $[\{(\text{Ar})\text{NC}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{C}(\text{Me})(\text{P}-\text{P}t\text{Bu}_2)\}\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})]^-$ $[\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+\cdot(\text{Et}_2\text{O})$ (4E) w $\text{THF } d_8$	150
Widmo 25. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ kryształów kompleksu $[\{(\text{Ar})\text{NC}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{C}(\text{Me})(\text{P}-$ $\text{P}t\text{Bu}_2)\}\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})]^-[\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+\cdot(\text{Et}_2\text{O})$ (4E) w $\text{THF } d_8$	151
Widmo 26. Widmo $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ kryształów kompleksu $[\{(\text{Ar})\text{NC}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{C}(\text{Me})(\text{P}-$ $\text{P}t\text{Bu}_2)\}\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})]^-[\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+\cdot(\text{Et}_2\text{O})$ (4E) w $\text{THF } d_8$	151
Widmo 27. Widmo $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMQC ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -DEPT-135) kryształów kompleksu $[\{(\text{Ar})\text{NC}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{C}(\text{Me})(\text{P}-\text{P}t\text{Bu}_2)\}\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})]^-[\text{Li}(12\text{-korona-4})_2]^+\cdot(\text{Et}_2\text{O})$ (4E) w $\text{THF}-d_8$. Na widmie widoczne są sprzężenia węgla pochodzącego od węglem sp^2 (grupa CH_2) a protonami.....	152
Widmo 28. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ kryształów kompleksu $[\{\text{ArNC}(\text{Me})=\text{CHC}(\text{H})(\text{Me})-$ $\text{P}(\text{P}t\text{Bu}_2)\}\text{Ti}=\text{NAr}(\text{Cl})]^- [2\cdot\{\text{Ph}_2\text{P}-\text{P}-\text{P}t\text{Bu}_2\}]^2- [3\{\text{Li}(12\text{-korona-4})_2\}]^{3+}$ (4F) w $\text{THF } d_8$	152
Widmo 29. Widmo ^1H kryształów kompleksu $[\text{Me}^e\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-PCy}_2\}]$ (5A) rozpuszczonych w C_6D_6	153
Widmo 30. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ kryształów kompleksu $[\text{Me}^e\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-PCy}_2\}]$ (5A) rozpuszczonych w C_6D_6	153
Widmo 31. Widmo $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ kryształów kompleksu $[\text{Me}^e\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-PCy}_2\}]$ (5A) rozpuszczonych w C_6D_6	154
Widmo 32. Widmo ^1H kryształów kompleksu $[\text{Me}^e\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Cy})t\text{Bu}\}]$ (5B) rozpuszczonych w C_6D_6	154
Widmo 33. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ kryształów kompleksu $[\text{Me}^e\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Cy})t\text{Bu}\}]$ (5B) rozpuszczonych w C_6D_6	155
Widmo 34. Widmo $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ kryształów kompleksu $[\text{Me}^e\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P-P}(\text{Cy})t\text{Bu}\}]$ (5B) rozpuszczonych w C_6D_6	155
Widmo 35. Zestawienie widm $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR samorzutnego rozkładu kompleksu $[\text{Me}^e\text{NacNacTi}(\text{Cl})\{\eta^2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}t\text{Bu}_2\}]$ (1A) przez okres 1,5 tygodnia.	156
Widmo 36. Nałożone widma ^{31}P -NMR fosfetanu znajdującego się w mieszaninie reakcyjnej i symulowane za pomocą programu MestReNova.....	156
Widmo 37. Widmo korelacyjne $^1\text{H}/^{31}\text{P}$ -HMBC wykonane z mieszaniny reakcyjnej po rozpuszczeniu kompleksu $[\{(\text{ArN}=\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})=\text{NAr})(\text{C}(\text{Me}_2)_2\text{O})$ $\text{Ti}(\text{Cl})\{\text{P}t\text{Bu}_2\text{-P}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{Me}_2)_2\text{O}\}]$ (6A) w $\text{THF } d_9$	157

10. Dorobek naukowy

Publikacje.

1. *Reactions of Lithiated Diphosphanes $R_2P-P(SiMe_3)Li$ ($R = tBu$ and iPr) with $[^{Me}NacnacTiCl_2 \cdot THF]$ and $[^{Me}NacnacTiCl_3]$. Formation and Structure of Titanium^{III} and Titanium^{IV} β -Diketiminato Complexes Bearing the Side-on Phosphanylphosphido and Phosphanylphosphinidene Functionalities.*
Ł. Ponikiewski, **A. Ziółkowska**, J. Pikies, *Inorg. Chem.*, 2017, 56, 1094–1103.
2. *Reactions of lithiated diphosphanes $R_2P-P(SiMe_3)Li \cdot nTHF$ ($R = tBu, iPr$) with $[(PNP)TiCl_2]$. Two different coordination types of phosphanylphosphido ligand to the metal center.*
Ł. Ponikiewski, **A. Ziółkowska**, M. Zauliczny, J. Pikies, *Polyhedron*, 137, 2017, 182–187.
3. *Reactions of $(Ph)tBuP-P(SiMe_3)Li \cdot 3THF$ with $[(PNP)TiCl_2]$ and $[^{Me}NacnacTiCl_2 \cdot THF]$: synthesis of first PNP titanium(IV) complex with the phosphanylphosphinidene ligand $[(PNP)Ti(Cl)\{\eta^2-P-P(Ph)tBu\}]$.*
A. Ziółkowska, N. Szykiewicz, A. Wiśniewska, J. Pikies, Ł. Ponikiewski, *Dalton Trans.*, 2018, 47, 9733–9741.
4. *Novel auto-redox reactivity of ionic β -diketiminato titanium(III) complexes with phosphanylphosphinidene ligand.*
A. Ziółkowska, N. Szykiewicz, J. Pikies, Ł. Ponikiewski.
Odesłane po poprawkach - Dalton Trans.
5. *A new method of synthesis of β -diketiminato titanium(IV) complexes with phosphanylphosphinidene ligand.*
A. Ziółkowska, N. Szykiewicz, J. Pikies, Ł. Ponikiewski. W recenzji - Dalton Trans.

Konferencje.

1. 12th European Workshop on Phosphorus Chemistry, 16.03–18.03.2015
Kassel, Niemcy. *Reaction of β -diketiminato complexes of titanium(III) and titanium(IV) with lithum salts of diphosphanes $R_2P-P(SiMe_3)Li$ ($R = tBu, iPr, iPr_2N$).*
A. Ziółkowska, Ł. Ponikiewski, J. Pikies. (Krótkie wystąpienie i plakat)
2. 58. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, 21.09–25.09.2015
Gdańsk, Polska. *Synteza kompleksów tytanowych $PNPTiCl_2$ i $PNPTiCl_3$ z solami litowymi difosfanów $R_2PP(SiMe_3)Li$, gdzie $R = tBu, iPr, tBu(Ph)$.*
A. Ziółkowska, Ł. Ponikiewski, J. Pikies. (Plakat)
Nowe β -diketiminowe kompleksy tytanu na +3 i +4 stopniu utlenienia z ligandem fosfanylofosfidowym i fosfanylofosfinidenowym.
Ł. Ponikiewski, **A. Ziółkowska**, J. Pikies.
3. 60. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, 17.09–21.09.2017
Wrocław, Polska. *Badanie reaktywności β -diketiminowych kompleksów tytanu(III) z ligandem fosfanylofosfidowym względem odczynników utleniających, elektrofilowych oraz nukleofilowych.*
A. Ziółkowska, Ł. Ponikiewski, J. Pikies. (Plakat)
4. 15th European Workshop on Phosphorus Chemistry, 14.03–16.03.2018
Uppsala, Szwecja. *Titanium and low-valent phosphorus chemistry. The reactivity study of titanium(III) complexes with phosphanylphosphido ligand.*
A. Ziółkowska, Ł. Ponikiewski, J. Pikies. (Plakat)
5. 61. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, 17.09-21.09.2018
Kraków, Polska. *Nowa metoda syntezy kompleksów tytanu^{IV} z ligandem fosfanylofosfinidenowym.* (Wystąpienie)
A. Ziółkowska, Ł. Ponikiewski, J. Pikies. *Synteza i badanie reaktywności kompleksów tytanu z ligandem fosfanylofosfinidenowym i fosfanylofosfidowym.*
Ł. Ponikiewski, **A. Ziółkowska**, J. Pikies.

11. Literatura

- 1 Y. Li, H. Gao, Q. Wu, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2008**, *46*, 93–101.
- 2 Y. Li, L. Wang, H. Gao, F. Zhu, Q. Wu, *Appl. Organomet. Chem.*, **2006**, *20*, 436–442.
- 3 H. Hamaki, N. Takeda, M. Nabika, N. Tokitoh, *Macromolecules*, **2012**, *45*, 1758–1769.
- 4 H. Krautscheid, E. Matern, I. Kovacs, G. Fritz, J. Pikies, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1997**, *623*, 1917–1924.
- 5 M. T. Nguyen, A. Van Keer, L. G. Vanquickenborne, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 7077–7084.
- 6 J. Pikies, E. Baum, E. Matern, J. Chojnacki, R. Grubba, A. Robaszkiewicz, *Chem. Commun.*, **2004**, *10*, 2478–2479.
- 7 G. Bai, P. Wei, D. W. Stephan, *Organometallics*, **2006**, *25*, 2649–2655.
- 8 F. Basuli, L. A. Watson, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Dalton Trans.*, **2003**, *3*, 4228–4229.
- 9 K. Lammertsma, *Top Curr Chem*, **2003**, *229*, 95–119.
- 10 H. Aktaş, J. Chris Slootweg, K. Lammertsma, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 2102–2113.
- 11 M. M. Hansmann, R. Jazzar, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 8356–8359.
- 12 J. Olkowska-Oetzel, J. Pikies, *Appl. Organometal. Chem.*, **2003**, *17*, 28–35.
- 13 M. Zauliczny, A. Ordyszewska, J. Pikies, R. Grubba, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2018**, 3131–3141.
- 14 F. Mathey, N. H. T. Huy, A. Marinetti, *Helv. Chim. Acta*, **2001**, *84*, 2938–2957.
- 15 A. T. Termaten, T. Nijbacker, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Organometallics*, **2002**, *21*, 3196–3202.
- 16 K. K. Pandey, A. Liedós, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, *695*, 206–214.
- 17 A. Marinetti, F. Mathey, J. Fisher, A. Mitschler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 667–668.
- 18 P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, *370*, 1282–1283.
- 19 A. W. Ehlers, E. J. Baerends, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 2831–2838.
- 20 D. Szieberth, T. Veszpremi, M. T. Nguyen, *J. Mol. Struct.*, **2000**, *556*, 143–149.
- 21 M. J. M. Vlaar, F. J. J. De Kanter, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *617–618*, 311–317.
- 22 N. H. Tran Huy, C. Compain, L. Ricard, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *650*, 57–58.
- 23 R. Waterman, T. Don Tilley, *Chem. Sci.*, **2011**, *2*, 1320–1325.
- 24 M. Driess, J. Aust, K. Merz, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 866–871.

- 25 J. D. Masuda, A. J. Hoskin, T. W. Graham, C. Beddie, M. C. Fermin, N. Etkin, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 8696–8707.
- 26 G. Zhao, F. Basuli, U. J. Kilgore, H. Fan, H. Aneetha, J. C. Huffman, G. Wu, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 13575–13585.
- 27 D. J. Mindiola, *Acc. Chem. Res.*, **2006**, *39*, 813–821.
- 28 B. C. Bailey, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, W. Weng, O. V. Ozerov, *Organometallics*, **2005**, *24*, 1390–1393.
- 29 D. J. Mindiola, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 6198–6200.
- 30 G. B. Nikiforov, H. W. Roesky, J. Magull, T. Labahn, D. Vidovic, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, N. S. Hosmane, *Polyhedron*, **2003**, *22*, 2669–2681.
- 31 K. Eichele, R. E. Wasylshen, J. F. Corrigan, N. J. Taylor, A. J. Carty, K. W. Feindel, G. M. Bernard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 1541–1552.
- 32 G. Altenhoff, S. Bredeau, G. Erker, G. Kehr, O. Kataeva, Roland Fröhlich, *Organometallics*, **2002**, *21*, 4084–4089.
- 33 S. Bredeau, G. Altenhoff, K. Kunz, S. Döring, S. Grimme, G. Kehr, G. Erker, *Organometallics*, **2004**, *23*, 1836–1844.
- 34 P. E. Sues, A. J. Lough, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 4746–4760.
- 35 L. Rosenberg, *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, *256*, 606–626.
- 36 R. Waterman, D. J. Mindiola, C. R. Clough, G. L. Hillhouse, *Inorganica Chim. Acta*, **2014**, *422*, 57–64.
- 37 G. L. Geoffrey, S. Rosenberg, P. M. Shulman, R. R. Whittle, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 1519–1521.
- 38 M. Itazaki, Y. Nishihara and K. Osakada, *Organometallics*, **2004**, *23*, 1610–1621.
- 39 L. Chen, D. J. Kountz, D. W. Meek, *Organometallics*, **1985**, 598–601.
- 40 S. Li, Z. Zhang, J. C. C. Chan, S. C. F. Au-Yeung, T. C. W. Mak, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *522*, 155–160.
- 41 N. Choi, G. Conole, M. Kessler, J. D. King, M. J. Mays, M. McPartlin, G. E. Pateman and G. A. Solan, *Dalton Trans.*, **1999**, 3941–3948.
- 42 E. Hey-Hawkins. M. F. Lappert, J. L. Atwood, S. G. Bott, *Dalton Trans.*, **1991**, 939–947.
- 43 T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 5974–5976.
- 44 A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 7932–7934.
- 45 W. Knowles, *Acc. Chem. Res.*, **1983**, *16*, 106–112.
- 46 J-L. Herisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.*, **1970**, *141*, 161–176.
- 47 R. H. Grubbs, T. K. Brunck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 2538–2540.
- 48 R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 6796–6797.
- 49 https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/, .
- 50 Y. Yoshida, J. I. Mohri, S. I. Ishii, M. Mitani, J. Saito, S. Matsui, H. Makio, T. Nakano, H. Tanaka, M. Onda, Y. Yamamoto, A. Mizuno, T. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 12023–12032.

- 51 X. F. Li, K. Dai, W. P. Ye, L. Pan, Y. S. Li, *Organometallics*, **2004**, 23, 1223–1230.
- 52 Q. L. Wu, G. H. Li, L. Ye, W. Gao, Y. Mu, *Polyhedron*, **2007**, 26, 3063–3068.
- 53 L. Wang, Q. Wu, H. Xu, Y. Mu, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 7350–7357.
- 54 R. L. Webster, *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 4483–4498.
- 55 Y. C. Tsai, *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, 256, 722–758.
- 56 B. C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, **1976**, 1020–1024.
- 57 D. Morales-Morales, *Rev. Soc. Quím. Méx.*, **2004**, 48, 338–346.
- 58 M. Albrecht, G. Van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 3750–3781.
- 59 J. Feldman, S. J. McLain, A. Parthasarathy, W. J. Marshall, J. C. Calabrese, S. D. Arthur, *Organometallics*, **1997**, 16, 1514–1516.
- 60 B. C. Bailey, F. Basuli, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Organometallics*, **2006**, 25, 3963–3968.
- 61 F. Basuli, J. Tomaszewski, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 10170–10171.
- 62 T. R. Helgert, T. K. Hollis, E. J. Valente, *Organometallics*, **2012**, 31, 3002–3009.
- 63 A. R. Fout, J. Scott, D. L. Miller, B. C. Bailey, M. Pink, D. J. Mindiola, *Organometallics*, **2009**, 28, 331–347.
- 64 H. Fan, A. R. Fout, B. C. Bailey, M. Pink, M. H. Baik, D. J. Mindiola, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 4163–4174.
- 65 M. G. Crestani, A. K. Hickey, X. Gao, B. Pinter, V. N. Cavaliere, J. I. Ito, C. H. Chen, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 14754–14767.
- 66 I. Kovacs, E. Matern, E. Sattler, G. Fritz, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1996**, 622, 1819–1822.
- 67 G. Fritz, P. Scheer, *Chem. Rev*, **2000**, 100, 3341–3401.
- 68 I. Kovacs, H. Krautscheid, E. Matern, G. Fritz, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1997**, 623, 1088–1092.
- 69 H. Krautscheid, E. Matern, J. Olkowska-Oetzel, J. Pikies, G. Fritz, *Z. anorg. allg. Chem.*, **2001**, 627, 1505–1507.
- 70 H. Krautscheid, E. Matern, G. Fritz, J. Pikies, *Z. anorg. allg. Chem.*, **2000**, 626, 1087–1090.
- 71 R. Grubba, K. Baranowska, J. Chojnacki, J. Pikies, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 3263–3265.
- 72 T. Kruczyński, R. Grubba, K. Baranowska, J. Pikies, *Polyhedron*, **2012**, 39, 25–30.
- 73 R. Grubba, A. Ordyszewska, Ł. Ponikiewski, D. Gudat, J. Pikies, *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 2172–2179.
- 74 R. Grubba, A. Wiśniewska, Ł. Ponikiewski, M. Caporali, M. Peruzzini, J. Pikies, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 18, 1811–1817.
- 75 R. Grubba, K. Baranowska, D. Gudat, J. Pikies, *Organometallics*, **2011**, 30, 6655–6660.
- 76 R. Grubba, K. Kaniewska, Ł. Ponikiewski, B. Cristovao, W. Frenc, A. Dragulescu-Andrasi, J. Krzystek, S. A. Stoian, J. Pikies, *Inorg. Chem.*, **2017**, 56, 11030–11042.

- 77 Ł. Ponikiewski, A. Ziółkowska, J. Pikies, *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*, 1094–1103.
- 78 Ł. Ponikiewski, A. Ziółkowska, M. Zauliczny, J. Pikies, *Polyhedron*, **2017**, *137*, 182–187.
- 79 A. Ziółkowska, N. Szynkiewicz, A. Wiśniewska, J. Pikies, Ł. Ponikiewski, *Dalton Trans.*, **2018**, *47*, 9733–9741.
- 80 J. S. Figueroa, C. C. Cummins, *Dalton Trans.*, **2006**, 2161–2168.
- 81 J. S. Figueroa, C. C. Cummins, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 984–988.
- 82 W. Domańska-Babul, J. Chojnacki, E. Matern, J. Pikies, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2009**, 145–151.
- 83 W. Domańska-Babul, J. Chojnacki, E. Matern, J. Pikies, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, *692*, 3640–3648.
- 84 M. Zauliczny, R. Grubba, Ł. Ponikiewski, J. Pikies, *Polyhedron*, **2017**, *123*, 353–360.
- 85 R. Grubba, A. Wiśniewska, K. Baranowska, E. Matern, J. Pikies, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 2017–2024.
- 86 R. Grubba, A. Wisniewska, K. Baranowska, E. Matern, J. Pikies, *Polyhedron*, **2011**, *30*, 1238–1243.
- 87 A. Łapczuk-krygier, K. Baranowska, Ł. Ponikiewski, E. Matern, **2012**, *387*, 361–365.
- 88 R. Grubba, M. Zauliczny, Ł. Ponikiewski, J. Pikies, *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 4961–4964.
- 89 https://www.chemistryviews.org/details/education/3728881/Tips_and_Tricks_for_the_Lab_Air-Sensitive_Techniques_1.html
- 90 G. Becker, H. Schmidt, G. Uhl, W. Uhl, M. Regitz, W. Rosch, U-J. Vogelbacher, *Inorg. Synth.*, **1990**, *27*, 243–249.
- 91 G. Fritz, W. Holderich, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1976**, *422*, 104–114.
- 92 A. Wold and J. K. Ruff, *Inorg. Synth.*, **1973**, *XIV*, 4–6.
- 93 G. Fritz, T. Haahs, J. Harer, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1987**, *552*, 11–17.
- 94 W. Voskuil, J. F. Arens, *Org. Synth.*, **1968**, *48*, 47–48.
- 95 G. Fritz, W. Holderich, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1977**, *431*, 76–87.
- 96 J. Heinicke and R. Kadyrov, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *520*, 2–8.
- 97 G. F. I. Kovacs, E. Matern, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1996**, *622*, 935–941.
- 98 H. Zhang, P. Ruiz-Castillo, S. L. Buchwald, *Org. Lett.*, **2018**, *20*, 1580–1583.
- 99 W. McFarlane, C. T. Regius, *Polyhedron*, **1997**, *16*, 1855–1861.
- 100 J. Feldman, S. J. Mclain, A. Parthasarathy, W. J. Marshall, J. C. Calabrese, S. D. Arthur, *Org. Synth.*, **1997**, *16*, 1514–1516.
- 101 M. Stender, R. J. Wright, B. E. Eichler, J. Prust, M. M. Olmstead, H. W. Roesky, P. P. Power, *Dalton Trans.*, **2001**, 3465–3469.
- 102 K. Seenivasan, A. Sommazzi, F. Bonino, S. Bordiga, E. Groppo, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 8648–8656.
- 103 P. H. M. Budzelaar, A. G. Orpen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 1485–1494.
- 104 H. Gilman, E. A. Zuech, *J. Org. Chem.*, **1961**, *26*, 1959–1962.

- 105 L. Fan, B. M. Foxman, O. V Ozerov, *Organometallics*, **2004**, 23, 326–328.
- 106 W. Weng, L. Yang, B. M. Foxman, O. V Ozerov, *Organometallics*, **2004**, 23, 4700–4705.
- 107 R. J. Bowen, J. Caddy, M. A. Fernandes, M. Layh, M. A. Mamo, *Polyhedron*, **2004**, 23, 2273–2280.
- 108 E. Sattler, E. Matern, A. Rothenberger, A. Okrut, P. Bombicz, I. Fernández, I. Kovács, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 221–232.
- 109 F. Basuli, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Inorganica Chim. Acta*, **2007**, 360, 246–254.
- 110 B. Jana, W. Uhl, *Inorganica Chim. Acta*, **2017**, 455, 61–69.
- 111 T. Chu, S. F. Vyboishchikov, B. M. Gabidullin, G. I. Nikonov, *Inorg. Chem.*, **2017**, 56, 5993–5997.
- 112 F. Basuli, B. C. Bailey, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Organometallics*, **2005**, 24, 3321–3334.
- 113 K. Kaniewska, A. Dragulescu-Andreas, Ł. Ponikiewski, J. Pikies, S. A. Stoian, R. Grubba, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2018**, 4298–4308.
- 114 F. Basuli, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 8003–8010.
- 115 T. L. Breen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 11914–11931.
- 116 T. A. Van Der Knaap, T. C. Klebach, F. Visser, F. Bickelhaupt, P. Ros, E. J. Baerends, C. H. Stam, M. Konijn, *Tetrahedron*, **1984**, 40, 765–776.
- 117 R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1981**, 20, 731–744.