

POLITECHNIKA GDAŃSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
KATEDRA CHEMII NIEORGANICZNEJ



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

Rozprawa doktorska
KOMPLEKSY METALI PRZEJŚCIOWYCH
ZAWIERAJĄCE LIGAND R_2P-P .

mgr inż. Mateusz Zauliczny

Promotor:

prof. dr hab. inż. Jerzy Pikies

Promotor Pomocniczy:

dr hab. inż. Rafał Grubba

Podziękowania

Serdecznie dziękuję moim promotorom – prof. dr hab. inż. Jerzemu Pikiesowi i dr hab. inż. Rafałowi Grubbie. W każdej chwili mogłem liczyć na ich wsparcie merytoryczne oraz mentorskie. Począwszy od pracy inżynierskiej, przez magisterską aż do doktorskiej. To dzięki ich zaangażowaniu w moją naukę oraz dzięki ich wyrozumiałości wobec moich potknięć ta praca miała szansę powstać.

Dziękuję również mojej żonie Marii, która mnie przez ten cały czas wspierała i motywowała oraz rodzicom, którzy od wczesnych lat dziecięcych pielęgnowali we mnie pasję do chemii.

Spis treści

Spis treści.....	3
Wykaz używanych skrótów i informacje wstępne.....	9
Oznaczenia otrzymanych w pracy związków.....	10
1. Wstęp.....	14
2. Część teoretyczna.....	15
2.1. Wolny fosfiniden.....	15
2.2. Otrzymanie trwałego fosfinidenu.....	17
2.3. Kompleksy metali z ligandami fosforowymi.....	21
2.3.1. Kompleksy fosfinowe i fosfidowe.....	22
2.3.2. Kompleksy fosfinidenowe.....	24
2.3.3. Kompleksy fosfinidenowe – sposób wiązania fosfinidenu z centrum metalicznym ^{17, 20}	25
2.4. Elektrofilowe kompleksy fosfinidenowe metali przejściowych.....	26
2.4.1. Wstęp.....	26
2.4.2. Pierwsze nietrwałe elektrofilowe kompleksy fosfinidenowe oraz ich reaktywność. 26	
2.4.3. Wybrane kompleksy otrzymane przez grupę Carty'ego.....	30
2.5. Reaktywność kompleksu dichlorofosfidowego.....	33
2.6. Synteza i reaktywność nukleofilowych kompleksów z ligandem R-P.35	
2.7. Kompleksy z ligandem R ₂ PP.....	40
2.7.1. Wstęp.....	40
2.7.2. Otrzymywanie kompleksów fosfanylofosfinidenowych– metoda C. Cumminsa 41	
2.7.3. Otrzymywanie – rozkład termiczny fosfanylofosfinidenofosforanów. 43	
2.7.4. Otrzymywanie – reakcje z litowymi pochodnymi difosfanów.....	44
2.7.5. Fosfanylofosfinidenowe kompleksy o koordynacji side-on.	45



2.7.6. Reaktywność fosfanylofosfinidenowego kompleksu wolframu [(2,6-i-Pr ₂ C ₆ H ₃ N) ₂ (Cl)-W(η ² -t-Bu ₂ P=P)Li·3DME ⁵³	47
2.7.7. Kompleksy z ligandami fosfanylofosfinidenowymi o koordynacji terminalnej ⁴² . 49	
2.7.8. Dwurdzeniowe kompleksy fosfanylofosfinidenowe o koordynacji zarówno „side-on” jak i terminalnej.....	50
2.7.9. Kompleksy z mostkującymi ligandami fosfanylofosfinidenowymi.	51
2.7.10. Charakterystyczne przesunięcia chemiczne i stałe sprzężenia opisywanych kompleksów fosfanylofosfinidenowych.....	52
2.8. Modelowanie molekularne.....	54
2.8.1. Metody mechaniki molekularnej	55
2.8.2. Metody mechaniki kwantowej – teoria funkcjonału gęstości elektronowej 55	
2.8.3. Procedury chemii kwantowej ⁶²	56
2.8.4. Amsterdam Density Functional (ADF)	58
3. Reaktywność podstawionych 1,1-dichlorodifosfanów względem anionowych kompleksów metali przejściowych zawierających ligandy karbonylowe.	58
3.1. Wstęp.....	59
3.2. Reakcje z kompleksami Mo i W ⁶³	60
3.3. Reaktywność 1,1-dichloro-2,2-di-tert-butyldifosfanu względem K[Co(CO) ₄]. 71	
3.3.1. Wstęp	71
3.3.2. Reaktywność i badania NMR.....	71
3.3.3. Mechanizm reakcji	74
3.3.4. Opis struktur rentgenograficznych.....	76
3.4. Próby otrzymania monomerycznych kompleksów.....	82
3.5. Reakcje z substratami metalicznymi ze zwiększoną zawadą steryczną	82
3.5.1. Reakcje z substratem zawierającym ligand pentafenylocyklopentadienylowy.....	83
3.5.2. Reakcja z substratem zawierającym ligand tert-butylocyklopentadienylowym.....	84
3.5.3. Reakcje t-Bu ₂ PPCl ₂ z [WCp ₂ HLi] ₄	87

3.6.	Podsumowanie.....	88
4.	Reaktywność kompleksów Zr (IV) wobec litowych pochodnych difosfanów. 90	
4.1.	Wstęp.....	90
4.2.	Wyniki i dyskusja.....	90
4.3.	Wnioski.....	104
5.	Sposób wiązania się liganda R ₂ PP z centrum metalicznym – obliczenia DFT 104	
5.1.	Wstęp.....	104
5.2.	Wolny fosfanylofosfiniden.	105
5.3.	Kompleksy fosfanylofosfinidenowe.....	107
5.3.1.	Kompleksy platyny o koordynacji bocznej (A).	109
5.3.2.	Terminalne i mostkowe kompleksy cyrkonu (B).....	117
5.3.3.	Kompleksy Ti, Zr, Nb, Mo, W o koordynacji bocznej liganda fosfanylofosfinidenowego (C)	122
5.4.	Widma ³¹ P-NMR i właściwości kompleksów fosfanylofosfinidenowych w kontekście badań DFT.....	132
5.5.	Podsumowanie.....	136
6.	Część doświadczalna.....	137
6.1.	Przygotowanie odczynników, rozpuszczalników i opis użytych technik. 137	
6.2.	Obliczenia DFT	139
6.3.	Przygotowanie substratów.....	145
6.3.1.	Synteza Dipp ₂ NacNaLi(THF) ¹¹³	145
6.3.2.	Synteza Dipp ₂ NacNaZrCl ₃ ^{86a}	146
6.3.3.	Synteza Li ₂ [PhN(CH ₂) ₃ NPh] ¹¹⁴	147
6.3.4.	Synteza [PhN(CH ₂) ₃ NPh]ZrCl ₂ ¹¹⁵	148
6.3.5.	Synteza KC ₈ ¹¹⁶	148
6.3.6.	Synteza Li[Cp*Mo(CO) ₃] ^{64a, 64b}	148
6.3.7.	Synteza Li[Cp*W(CO) ₃] ^{64a, 64b}	149
6.3.8.	Synteza K[Cp*Fe(CO) ₂] ^{117,118}	149



6.3.9. Synteza $K[Co(CO)_4]^{119}$	150
6.3.10. Synteza $t-Bu_2PLi$	150
6.3.11. Synteza $t-Bu_2PSiMe_3$	151
6.3.12. Synteza $t-Bu_2PPCl_2^{65}$	151
6.3.13. Modyfikacja syntezy $Li[Cp^*Mo(CO)_3]$ pozwalająca na otrzymanie produktu w postaci stałej. ^{64a, 64b}	152
6.3.14. Modyfikacja syntezy $Li[Cp^*W(CO)_3] \cdot 2THF$ pozwalająca na otrzymanie produktu w postaci stałej. ^{64a, 64b}	153
6.3.15. Synteza Ph_5C_5H . ¹²⁰	154
6.3.16. Synteza Ph_5C_5Li . ¹²¹	155
6.3.17. Synteza Ph_2PSiMe_3	155
6.3.18. Synteza Ph_2PPCl_2	156
6.3.19. Synteza $[Ph_5C_5Mo(CO)_3]Li$. ¹²¹	156
6.3.20. Synteza $[Cp^+Mo(CO)_3]Li$	157
6.3.21. Synteza $[Cp^+W(CO)_3]Li$	157
6.3.22. Synteza WCp_2H_2 . ¹²²	158
6.3.23. Synteza $(WCp_2HLi)_4$. ¹²³	158
6.3.24. Synteza $i-Pr_2PH$. ^{124, 125}	159
6.3.25. Synteza $i-Pr_2PLi$. ¹²⁶	159
6.3.26. Synteza $i-Pr_2PSiMe_3$	159
6.3.27. Synteza $i-Pr_2PPCl_2$	160
6.3.28. Synteza $(i-Pr_2N)_2PSiMe_3^{127}$	160
6.3.29. Synteza $(i-Pr_2N)_2PPCl_2^{127}$	161
6.3.30. Reakcja $[Cp^*Mo(CO)_3]Li$ z $t-Bu_2P-PCl_2$ (stosunek molowy 1:1). Synteza $[Cp^*Mo(CO)_3\{\eta^2-t-Bu_2P-P(Cl)\}]$ (Mo1).....	161
6.3.31. Reakcja $[Cp^*Mo(CO)_3]Li$ z $t-Bu_2P-PCl_2$ (stosunek molowy 2:1). Synteza $[Cp^*Mo(CO)_2\{\eta^2-t-Bu_2P-P\}]_2$ (Mo2).....	162
6.3.32. Reakcja $[Cp^*W(CO)_3]Li$ z $t-Bu_2P-PCl_2$ (stosunek molowy 1:1). Synteza $[Cp^*W(CO)_3\{\eta^2-t-Bu_2P-P(Cl)\}]$ (W1).....	163
6.3.33. Reakcja $[Cp^*W(CO)_3]Li$ z $t-Bu_2P-PCl_2$ (stosunek molowy 2:1). Synteza $[Cp^*W(CO)_2\{\eta^2-t-Bu_2P-P\}]_2$ (W2).....	164

6.3.34. Reakcja t-Bu ₂ P-PCl ₂ z K[Co(CO) ₄] w obecności PMe ₃ w stosunku molowym 1:1	165
6.3.35. Reakcja t-Bu ₂ P-PCl ₂ z K[Co(CO) ₄] w obecności PMe ₃ w stosunku molowym 2:1	167
6.3.36. Reakcja t-Bu ₂ P-PCl ₂ z K[Co(CO) ₄] w obecności PPhMe ₂ w stosunku molowym 1:1.....	167
6.3.37. Reakcja t-Bu ₂ PPCl ₂ z [Cp ₂ WHLi] ₄	168
6.3.38. Reakcja t-Bu ₂ PPCl ₂ z [Cp ₂ WHLi] ₄	168
6.3.39. Reakcja [NacNacZrCl ₃] z i-Pr ₂ P-P(SiMe ₃)Li·3THF w toluenie (stosunek molowy 1:1). Synteza [NacNacZrCl ₂ (η ² -i-Pr ₂ P-PSiMe ₃)] (Zr1)	168
6.3.40. Reakcja [NacNacZrCl(η ² -i-Pr ₂ P-PSiMe ₃)] (Zr1) z i-Pr ₂ P-P(SiMe ₃)Li · 3THF	171
6.3.41. Reakcja [NacNacZrCl ₂ (η ² -i-Pr ₂ P-PSiMe ₃)] (Zr1) z i-Pr ₂ P-P(SiMe ₃)Li · 3THF i 12-koroną-4.	172
6.3.42. Reakcja [NacNacZrCl ₃] z t-Bu ₂ P-P(SiMe ₃)Li·2.5THF w toluenie (stosunek molowy 1:1). Powstawanie [NacNacZrCl ₂ (η ² -t-Bu ₂ P-PSiMe ₃)] (Zr2).....	173
6.3.43. Reakcja [NacNacZrCl ₃] z t-Bu ₂ P-P(SiMe ₃)Li · 2.5THF w DME (stosunek molowy 1 : 2). Powstanie [NacNacZrCl ₂ (η ² -t-Bu ₂ P-PLi)] (Zr6).....	174
6.3.44. Reakcja [NacNacZrCl ₃] z t-Bu ₂ P-P(SiMe ₃)Li · 2.5THF oraz 12-koroną-4. Synteza [NacNacZrCl(η ² -t-Bu ₂ P-P)] (Zr4).	175
6.3.45. Reakcja [(PhN(CH ₂) ₃ NPh)ZrCl ₂] z i-Pr ₂ P-P(SiMe ₃)Li·3THF w DME (stosunek molowy 1:1). Synteza [{(PhN(CH ₂) ₃ NPh)Zr}(ZrCl) ₂ (μ-Cl)(η ² -i-Pr ₂ P-P) ₄][Li(DME) ₃] (Zr7·[Li(DME) ₃]).....	176
6.3.46. Reakcja [NacNacZrCl ₃] z Ph ₂ PLi.....	177
7. Podsumowanie.....	178
8. Wykaz osiągnięć naukowych i zawodowych.....	180
8.1. Publikacje.....	180
8.2. Konferencje naukowe	180
8.3. Projekty i granty badawcze.....	180
8.4. Praktyki i staże.....	181

Wykaz używanych skrótów i informacje wstępne.

Cp - cyklopentadienyl

Cp* - pentametylocyklopentadienyl

Cp^t - tert-butylocyklopentadienyl

Dipp - 2,6-diizopropylfenyl

DFT - Density Functional Theory - teoria funkcjonału gęstości

DME - dimetoksyetan

Et - etyl

Fc - ferrocenyl

i-Pr - *izo*-Propyl

Ind - indenyl

Me - metyl

Mes* - supermezytyl - 2,4,6-tri-*tert*-butylofenyl

n-Bu - *n*-Butyl

NacNac - ligand β-diketiminowy. 

NMR - magnetyczny rezonans jądrowy

Ph - fenyl

*p*Tol - para-toluil

t-Bu - *tert*-Butyl

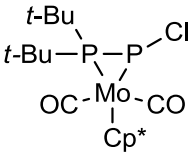
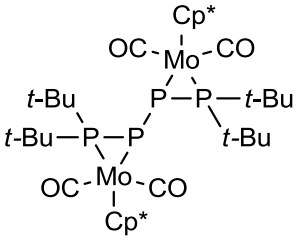
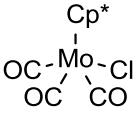
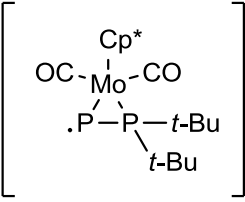
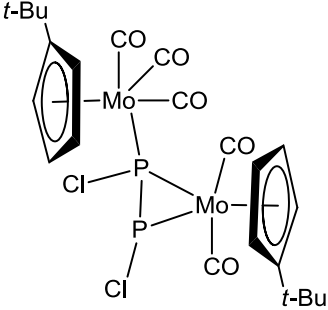
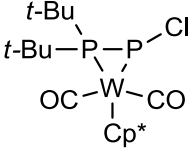
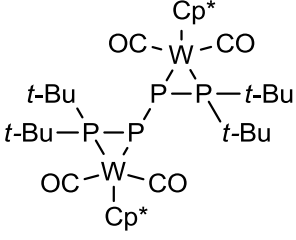
TEMPO - 2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksyl

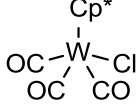
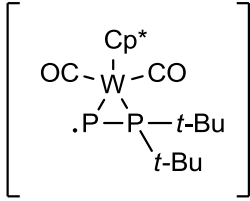
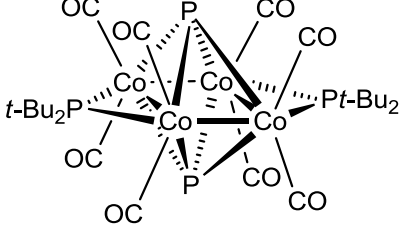
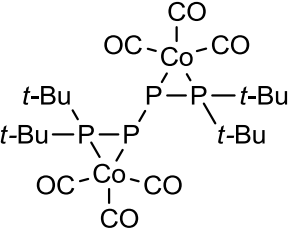
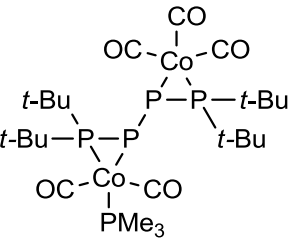
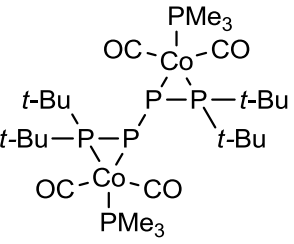
THF - tetrahydrofuran

We wszystkich przedstawionych strukturach pominięto atomy wodoru. Elipsoidy termiczne rysowane są przy prawdopodobieństwie 50%, chyba że zaznaczono inaczej. Część rysunków została opublikowana w czasopiśmie, natomiast zaświadczam, że jestem autorem rysunków i zamieszczam je w pracy mając do nich prawa autorskie, chyba że zostało zaznaczone w tekście, że jest inaczej.



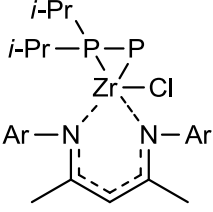
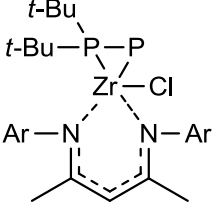
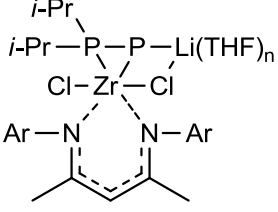
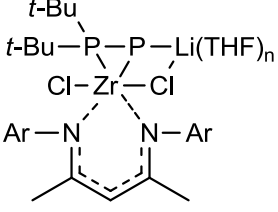
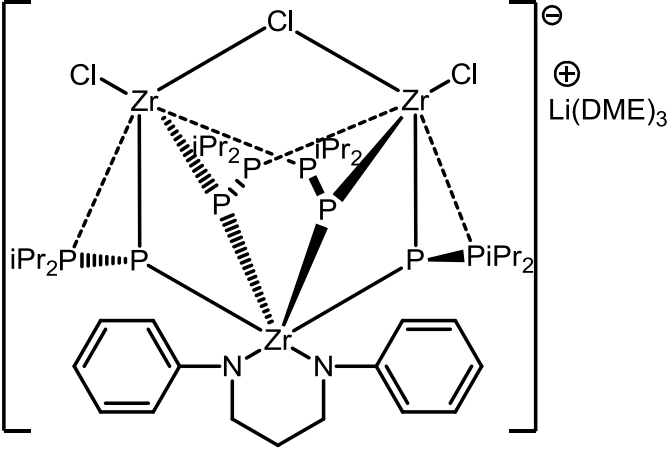
Oznaczenia otrzymanych w pracy związków

Mo1	
Mo2	
Mo3	
Mo4	
Mo5	
W1	
W2	

W3	
W4	
Co1	 <p data-bbox="747 829 1047 871">$[\text{Co}_4\text{P}_2(\text{t-Bu}_2\text{P})_2(\text{CO})_8]$</p>
Co2	
Co3	
Co4	

Co5	$\left[\begin{array}{c} \text{PMe}_3 \\ \\ \text{OC}-\text{Co} \\ \\ \text{PMe}_3 \end{array} \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right]^+ \left[\begin{array}{c} \text{CO} \\ \\ \text{Co} \\ \\ \text{OC} \end{array} \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right]^-$
Co6	$\left[\begin{array}{c} \text{PMe}_3 \\ \\ \text{OC}-\text{Co} \\ \\ \text{PMe}_3 \end{array} \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right]^+ \left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Co} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \right]^-$
Co7	$\left[\begin{array}{c} \text{PMe}_3 \\ \\ \text{OC}-\text{Co} \\ \\ \text{P} \\ / \quad \backslash \\ \text{OC} \quad \text{CO} \\ \quad \\ \text{Me}_3\text{P}-\text{Co} \quad \text{Co}-\text{PMe}_3 \\ / \quad \backslash \\ \text{OC} \quad \text{CO} \\ \quad \\ \text{OC}-\text{Co} \\ \\ \text{Me}_3\text{P} \end{array} \right]^+ \left[\begin{array}{c} \text{CO} \\ \\ \text{Co} \\ \\ \text{OC} \end{array} \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right]^-$ <p style="text-align: center;">[[{μ₃-P-Co(CO)₃(PMe₃)}]{Co(CO)₂(PMe₃)₃}⁺[Co(CO)₄]⁻·</p>
Co8	$\begin{array}{c} \text{PPhMe}_2 \\ \\ \text{OC}-\text{Co}-\text{CO} \\ \\ \text{P}-\text{P} \\ / \quad \backslash \\ t\text{-Bu} \quad t\text{-Bu} \\ \quad \\ t\text{-Bu}-\text{P}-\text{P} \\ \quad \\ \text{OC}-\text{Co}-\text{CO} \\ \\ \text{PPhMe}_2 \end{array}$
Zr1	$\begin{array}{c} i\text{-Pr} \quad \text{SiMe}_3 \\ \quad \\ i\text{-Pr}-\text{P}-\text{P} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{Zr}-\text{Cl} \\ \quad \\ \text{Ar}-\text{N} \quad \text{N}-\text{Ar} \\ \backslash \quad / \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \backslash \quad / \\ \text{C} \quad \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$
Zr2	$\begin{array}{c} t\text{-Bu} \quad \text{SiMe}_3 \\ \quad \\ t\text{-Bu}-\text{P}-\text{P} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{Zr}-\text{Cl} \\ \quad \\ \text{Ar}-\text{N} \quad \text{N}-\text{Ar} \\ \backslash \quad / \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \backslash \quad / \\ \text{C} \quad \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$



Zr3	
Zr4	
Zr5, Zr5' (izomery)	
Zr6	
Zr7	

1. Wstęp.

Celem mojej pracy była synteza i badanie kompleksów fosfanylofosfinidenowych oraz fosfanylofosfidowych metali przejściowych. Są to mało poznane grupy związków, ponieważ jest to dość młoda dziedzina badań i synteza tych kompleksów jest trudna. Kompleksy tego typu są analogami kompleksów odpowiednio fosfinidenowych ($\text{RP}=\text{ML}_n$) oraz fosfidowych ($\text{R}_2\text{P}-\text{ML}_n$), gdzie grupa alkilowa zastąpiona jest grupą fosfanylową ($\text{R}_2\text{P}-$).

Związki niskowalencyjnego fosforu cieszą się obecnie dużym zainteresowaniem. Można się spodziewać coraz większego zainteresowania chemią tych związków, zwłaszcza w kontekście otrzymania pierwszego trwałego fosfinidenu przez Bertranda w 2016 roku. Ligand fosfinidenowy jest izolobowy z karbenami. Różni się od liganda karbenowego posiadaniem dwóch wolnych par elektronowych. Kompleksy karbenowe metali przejściowych są wartościowymi odczynnikami w syntezie organicznej. Analogicznie do kompleksów karbenowych, kompleksy fosfinidenowe mogą mieć zastosowanie w syntezie organicznej oraz katalizie i ostatnio są intensywnie badane.

W toku mojego doktoratu zajmowałem się zasadniczo trzema obszarami zainteresowań. Pierwszym z obszarów było zbadanie reaktywności litowych pochodnych difosfanów $t\text{-Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ oraz $i\text{-Pr}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ względem diamidowych bądź β -diketiminowych kompleksów cyrkonu zawierających ligandy chloridowe, w celu otrzymania nowych stabilnych kompleksów fosfanylofosfinidenowych oraz fosfanylofosfidowych. Głównym celem było zbadanie wpływu dodatkowych ligandów azotowych na przebieg reakcji oraz na stabilność otrzymanych kompleksów. Badania prowadzone były w ramach grantu Harmonia (nr 2012/06/M/ST5/00472).

Drugim obszarem, było opracowanie nowej drogi syntezy i zbadanie reaktywności nowego prekursora liganda fosfanylofosfinidenowego R_2PPCl_2 oraz synteza, dotychczas nigdy nieotrzymanych, elektrofilowych kompleksów fosfanylofosfinidenowych oraz fosfanylofosfidowych metali przejściowych. Badania były prowadzone w ramach Diamentowego Grantu (nr DI2012 017242).

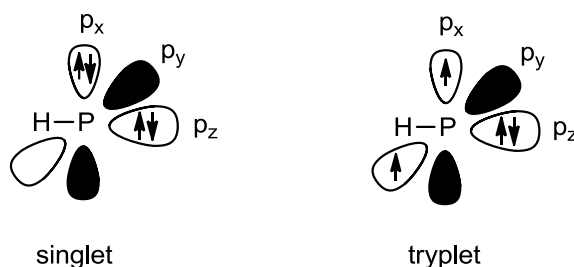
W całej pracy posiłkowałem się metodami DFT w celu teoretycznego zbadania właściwości interesujących mnie związków i zbudowania teoretycznego modelu na podstawie którego można wytłumaczyć różną reaktywność i budowę tych kompleksów. Badania te można wyróżnić jako trzeci obszar zainteresowań mojej pracy.



2. Część teoretyczna.

2.1. Wolny fosfiniden

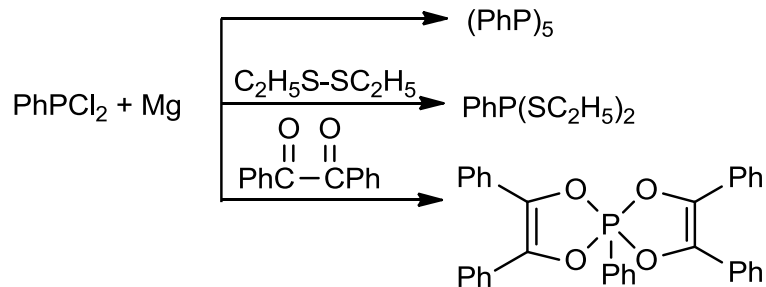
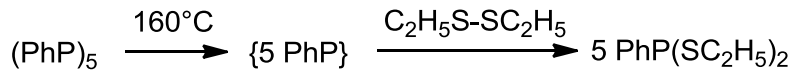
Fosfiniden to niestabilny sześcieelektronowy związek o wzorze H-P. Fosfinidenami są nazywane również pochodne tego związku o wzorze R-P. Analogicznie do karbenów fosfinideny mogą być singletowe bądź trypletowe, w zależności od tego, czy niesparowane elektrony mają ten sam spin i obsadzają dwa różne orbitale (trypletowe), czy mają przeciwne spiny i znajdują się na tym samym orbitalu (singletowe) (rysunek 1). Fosfiniden H-P ma w stanie podstawowym konfigurację trypletową¹.



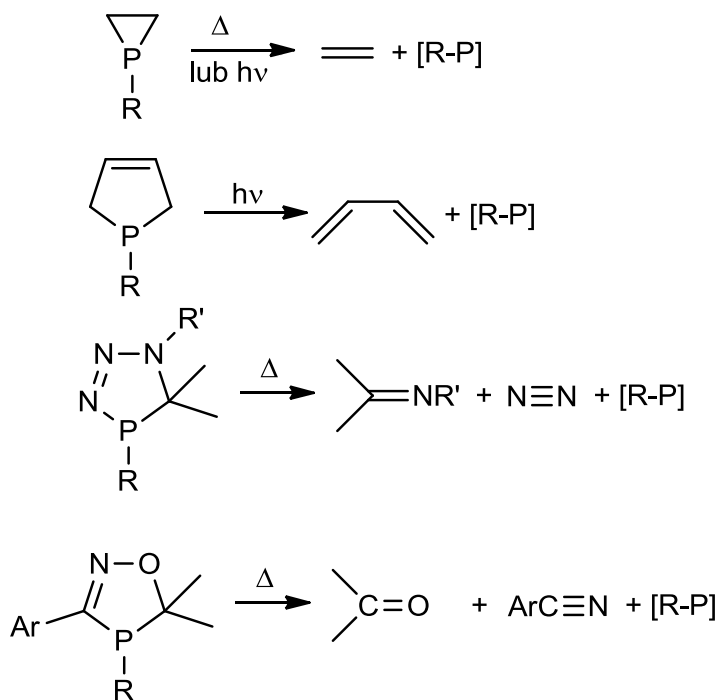
Rysunek 1. Singletowy i trypletowy fosfiniden.

Do 2016 roku nie był znany żaden trwały fosfiniden. Do tego czasu generowano wolne fosfinideny *in situ* i badano poprzez reakcje z odczynnikami wyłapującymi lub wykrywano przy pomocy spektroskopii mas.

Pierwszą metodą, którą posłużyła do generowania fosfinidenu była termiczna depolimeryzacja cyklopolifosfin $(RP)_n$ ². Inne metody obejmują redukcję dihalofosfanów za pomocą metali² (rysunek 2), redukcyjną eliminację trimetylochlorosilanu z chlorotrimetylosilylowanych fosfanów³ oraz retrocykloaddycji różnych cyklicznych związków, takich jak fosfirany⁴, fosfoleny⁴, triazafosfoleny¹ i oksazafosfoleny¹ (rysunek 3). Innymi metodami były fotoliza difosfenów⁵ i termoliza bądź fotoliza fosfaketenów i diazydofosfanów⁶.

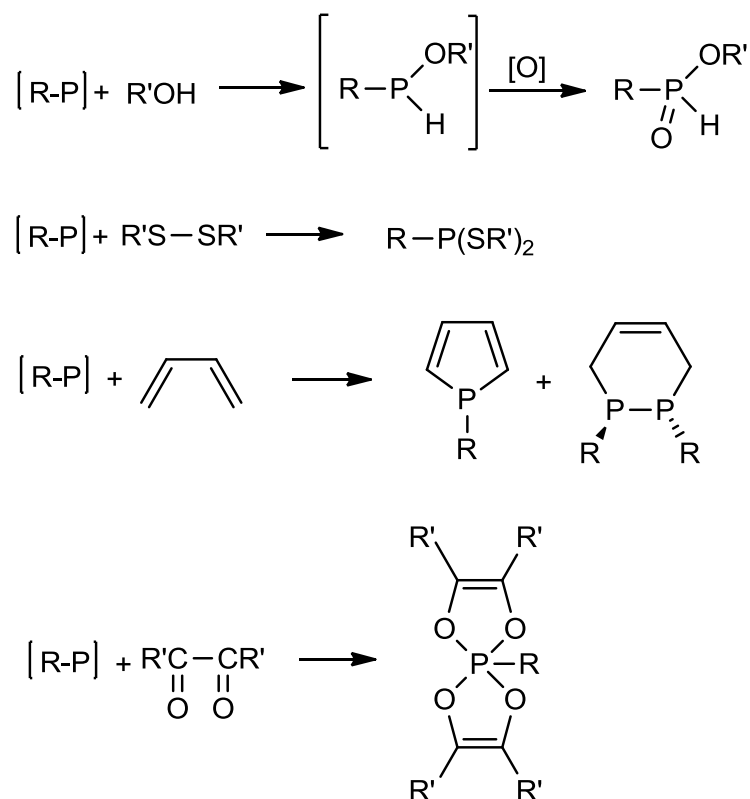


Rysunek 2. Generowanie fosfinidenu poprzez depolimeryzację cyklofosfin oraz redukcję dihalofofosfanów za pomocą magnezu, wraz z reakcjami z odczynnikami wychwytyjącymi.



Rysunek 3. Generowanie fosfinidenu poprzez cyklorewersję, fosfiranów, fosfolenów, triazafosfolenów i oksazafosfolenów.

Właściwości chemiczne fosfinidenu badano poprzez reakcje z odczynnikami wyłapującymi. Najczęstszymi reakcjami były reakcje insercji w wiązania O-H oraz S-S a także cykloaddycji do sprzężonych dienów i α -diketonów¹⁻².

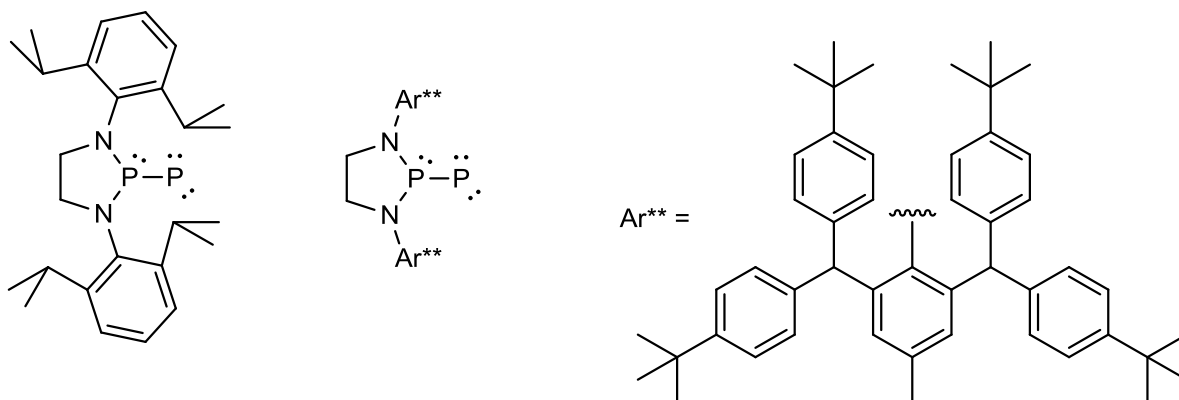


Rysunek 4. Reakcje fosfinidenu z odczynnikami wyłapującymi.

2.2. Otrzymanie trwałego fosfinidenu

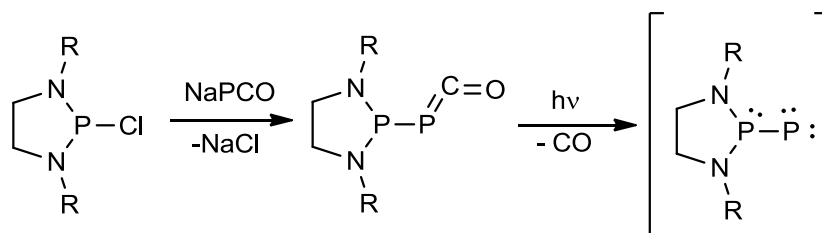
W 2016 roku zespół badawczy G. Bertranda opublikował pracę opisującą otrzymanie pierwszego stabilnego fosfinidenu⁷. Dotychczasowo nie był znany żaden związek tego typu a fosfinideny otrzymywane były jedynie w formie kompleksów z metalami.

Fosfinideny trypletowe mogą być postrzegane jako dwurodniki, które są wyjątkowo reaktywne⁸. Aby otrzymać fosfiniden trwały w temperaturze pokojowej postanowiono zaprojektować go tak, aby był on singletowy i tym samym mniej reaktywny.



Rysunek 5. Trwałe fosfinideny omawiane w pracy G. Bertranda.

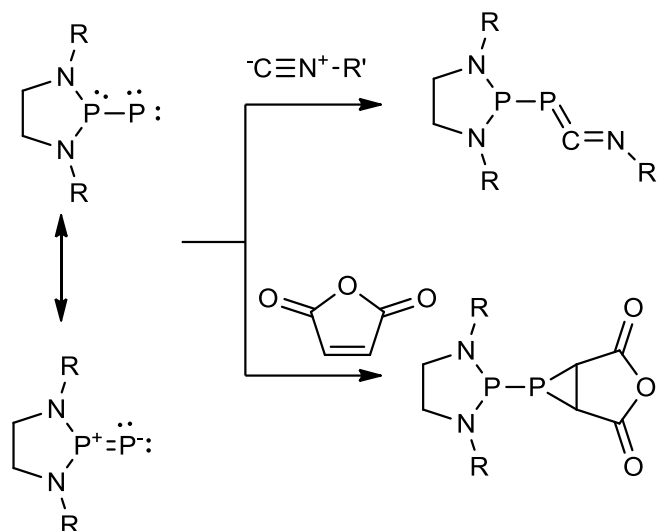
Zanim rozpoczęto syntezę przeprowadzono obliczenia teoretyczne, które wskazały, że grupy aminowe w pozycji β fosfanylofosfinidenu ustabilizują powstały związek dzięki zjawisku odpychania się wolnych par elektronowych. Oprócz stabilizacji elektronowej, zastosowano duże i odpowiednio zaprojektowane podstawniki aby zmniejszyć reaktywność fosforu fosfinidenu. Zdecydowano użyć liganda 1,3,2 – diazofosfolidynowego podstawionego dużymi objętościowo podstawnikami⁹ (Rysunek 5). Dopiero używając wyjątkowo dużego podstawnika 2,6-bis[(4-*tert*-butylofenylo)metylo]-4-metylofenylowego udało się otrzymać trwałe w temperaturze pokojowej pomarańczowe ciało stałe.



Rysunek 6. Schemat otrzymywania stabilnych fosfanylofosfinidenów.

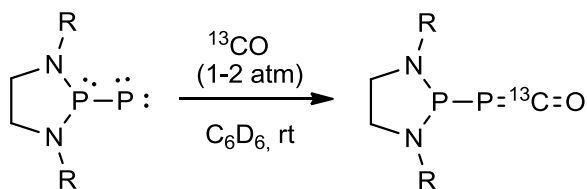
Ze względu na dużą wrażliwość wiązania P-P na warunki kwasowe i redukujące, zdecydowano się posłużyć fotolityczną metodą otrzymywania opisywanych związków. W pierwszym etapie otrzymano fosfaketen poprzez reakcję chlorodiazafosfolidyny z $\text{Na}^+[\text{P}\equiv\text{C}-\text{O}]^-$ a następnie dokonano jego fotolizy przy użyciu lampy UV (Rysunek 6).

Przeprowadzono również wstępne badania reaktywności względem izonitryli oraz ubogich w elektrony alkenów (rysunek 7). Okazało się, że reaktywność jest podobna do reaktywności singletowych karbenów. W reakcjach tych powstają odpowiednio fosfakarbodiimidy oraz fosfirany.



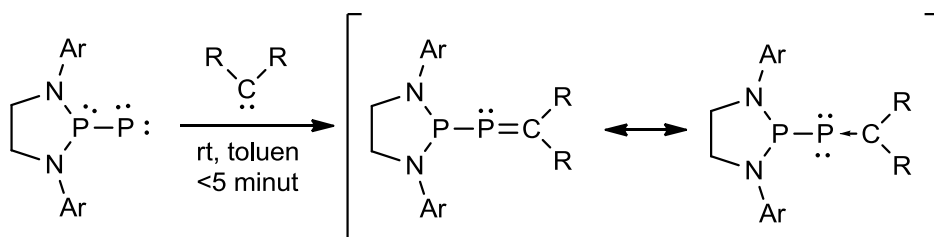
Rysunek 7. Reaktywność opisywanych fosfinidenów względem izonitryli oraz alkenów.

W reakcji opisywanego fosfinidenu z tlenkiem węgla odtwarza się wyjściowy fosfaketen¹⁰ (rysunek 8). Dzięki użyciu ^{13}C O reakcję można było z łatwością śledzić za pomocą NMR.

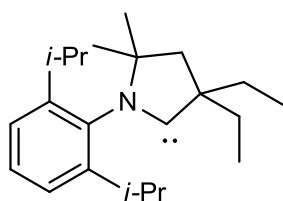


Rysunek 8. Reakcja fosfinidenu Bertranda z tlenkiem węgla.

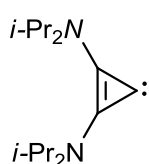
Tlenek węgla może zachowywać się w reakcjach zarówno jak elektrofil jak i nukleofil. W celu potwierdzenia reaktywności względem typowych nukleofili zespół Bertranda przeprowadził serię reakcji z trwałymi singletowymi karbenami. Zaobserwowano przy pomocy badań NMR, że w wyniku dodania karbenów do toluenowego roztworu fosfinidenu niemalże od razu powstają produkty addycji, ze wszystkimi badanymi karbenami¹⁰ (rysunek 9).



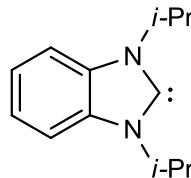
użyte karbeny i dane NMR produktów reakcji



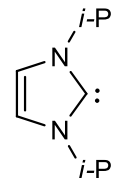
$\delta(^{31}\text{P}): +76/+157 \text{ ppm}$
 $[^1J = 366 \text{ Hz}]$



$\delta(^{31}\text{P}): -25/+174 \text{ ppm}$
 $[^1J = 372 \text{ Hz}]$



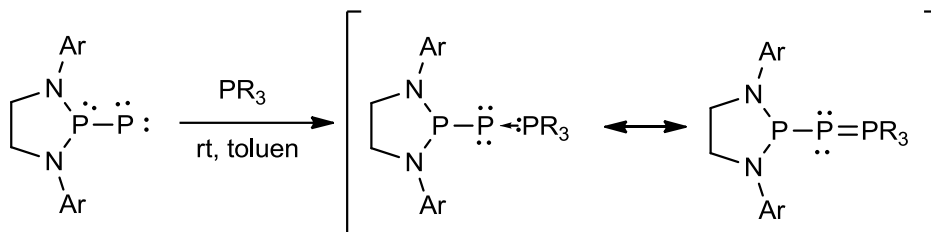
$\delta(^{31}\text{P}): -36/+166 \text{ ppm}$
 $[^1J = 411 \text{ Hz}]$



$\delta(^{31}\text{P}): -68/+177 \text{ ppm}$
 $[^1J = 423 \text{ Hz}]$

Rysunek 9. Reaktywność opisywanego fosfinidenu względem trwałych karbenów.

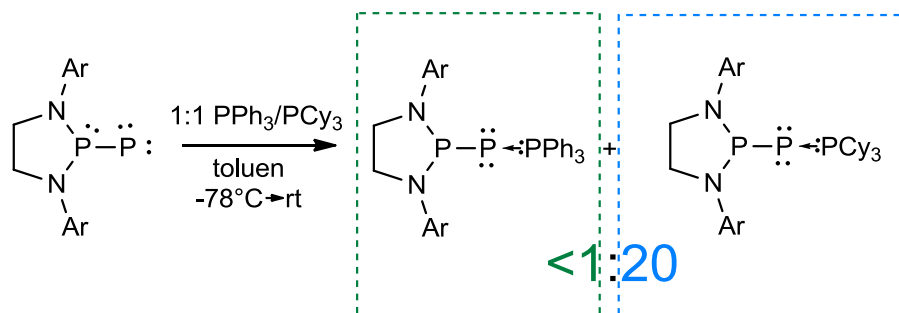
Zbadana została również reaktywność fosfinidenu względem fosfin. Reakcja z tryfenylofosfiną przebiegła natychmiastowo dając addukt z fosfinidenu. Przeprowadzono reakcje z wieloma podstawionymi fosfinami i za każdym razem otrzymano przewidywane addukty (rysunek 10).



R = Ph, Me, *n*-Bu, Cy, *t*-Bu

Rysunek 10. Schemat reakcji fosfinidenu z fosfinami.

Aby dodatkowo potwierdzić elektrofilowe właściwości zsyntezowanego fosfinidenu przeprowadzono reakcję¹⁰ z równomolową mieszaniną tryfenylofosfiny oraz tricykloheksylofosfiny. Pomimo większej zawady sterycznej PCy₃ addukt z tą, bardziej nukleofilową, fosfiną powstał w ponad dwudziestokrotnie większej przewadze. Jasno dowodzi to elektrofilowych własności badanego związku (rysunek 11).

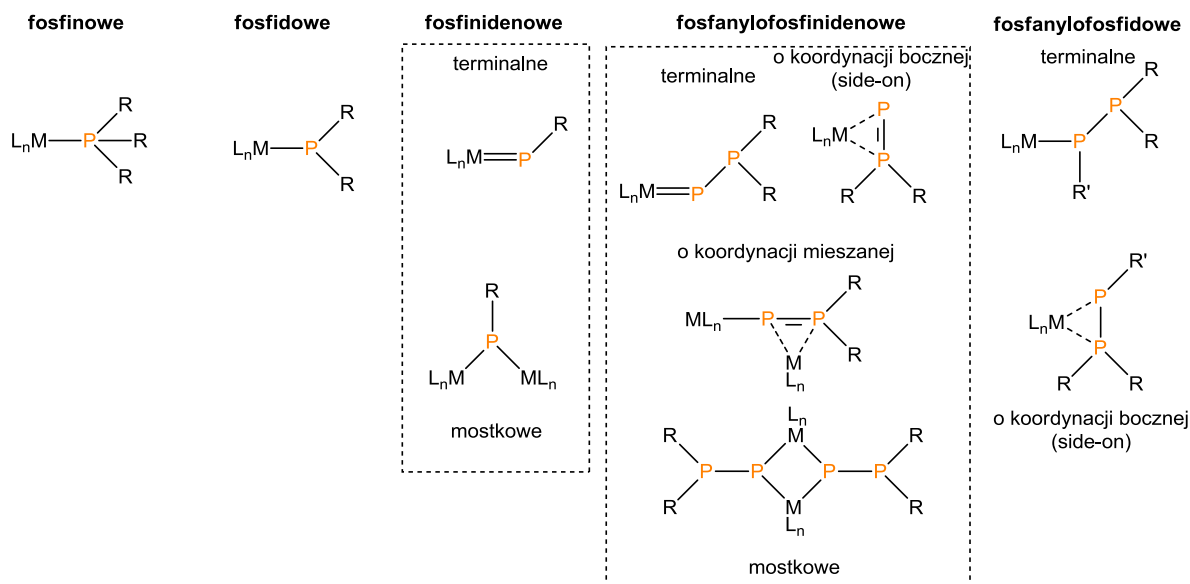


Rysunek 11. Schemat reakcji fosfinidenu z równomolową ilością PPh_3 i PCy_3 .

Praca ta ma ogromne znaczenie i tak jak przełomowe dla chemii karbenów było odkrycie stabilnych N-heterocyklicznych karbenów, tak opisywany związek może rozpocząć erę stabilnych fosfinidenów. Warto w tym miejscu podkreślić znaczenie tematyki badań naszego zespołu badawczego która zajmuje się chemią liganda fosfanylofosfinidenu. Niewątpliwie elektrofilowe właściwości wykazuje także znacznie mniejszy i bardziej reaktywny $t\text{-Bu}_2\text{P-P}$, co wynika pośrednio z reakcji transfosfinacji $t\text{-Bu}_2\text{P-P}=\text{P}(\text{Me})t\text{-Bu}_2$, a także rozpatrując reakcje wychwytywania generowanego in situ $t\text{-Bu}_2\text{P-P}$ za pomocą alkenów oraz układów dienowych.

2.3. Kompleksy metali z ligandami fosforowymi

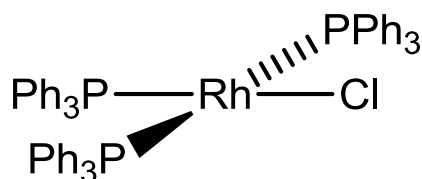
Do czasu odkrycia Bertranda próbowano stabilizować fosfinideny poprzez tworzenie kompleksów z metalami przejściowymi oraz poprzez tworzenie adduktów z zasadami Lewisa, najczęściej z fosfinami. Rysunek 12 pokazuje najważniejsze sposoby koordynacji ligandów fosfidowych i fosfinidenu w porównaniu do ligandów fosfanylofosfidowych i fosfanylofosfinidenu.



Rysunek 12. Omawiane rodzaje kompleksów z ligandami fosforowymi.

2.3.1. Kompleksy fosfinowe i fosfidowe.

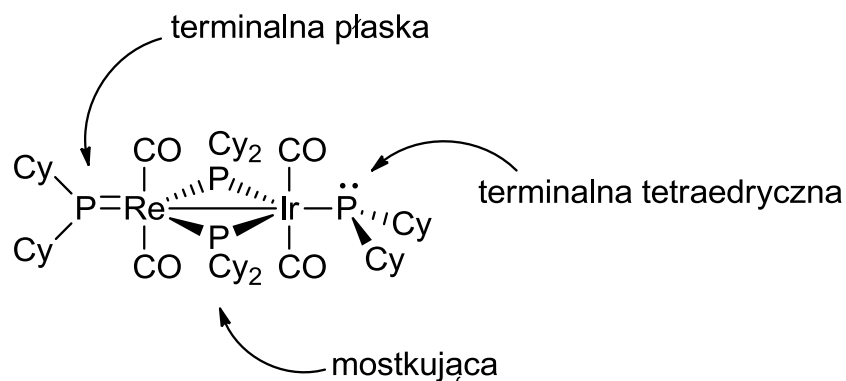
Związki tego typu są analogami kompleksów aminowych i amidowych. W kompleksach fosfinowych wolna para elektronowa fosforu koordynuje do centrum metalicznego. W zależności od podstawników na atomie fosforu i metalu centralnego, wiązanie metal-fosfor ma różny charakter - czysto σ -donorowy dla kompleksów d^0 , lub w przypadku bogatych w elektrony metali d^n na niskich stopniach utlenienia wiązanie ma wyraźny charakter π -redonorowy¹¹. Ponadto charakterem wiązania można sterować za pomocą odpowiedniego doboru podstawników na atomie fosforu, dla podstawników alkilowych wiązanie jest przeważająco σ -donorowe natomiast użycie dodatkowych podstawników arylowych, alkoksyłowych lub halogenowych zwiększa charakter π -akceptorowy¹². Z powodu łatwości w sterowaniu właściwościami, zarówno sterycznymi jak i elektronowymi, liganda kompleksy fosfinowe są często używane do kompleksowania metali.



Rysunek 13. Przykładowy kompleks fosfinowy - katalizator Wilkinzona.

Kompleksy fosfidowe są związkami z grupą PR_2 , ligand ten ma ładunek formalny (-1), czym różni się od kompleksów fosfinowych gdzie ładunek formalny wynosi (0). Fosfidy metali alkalicznych znane są od lat 50. XX wieku i stanowią główny substrat do syntezy innych kompleksów fosfidowych¹³.

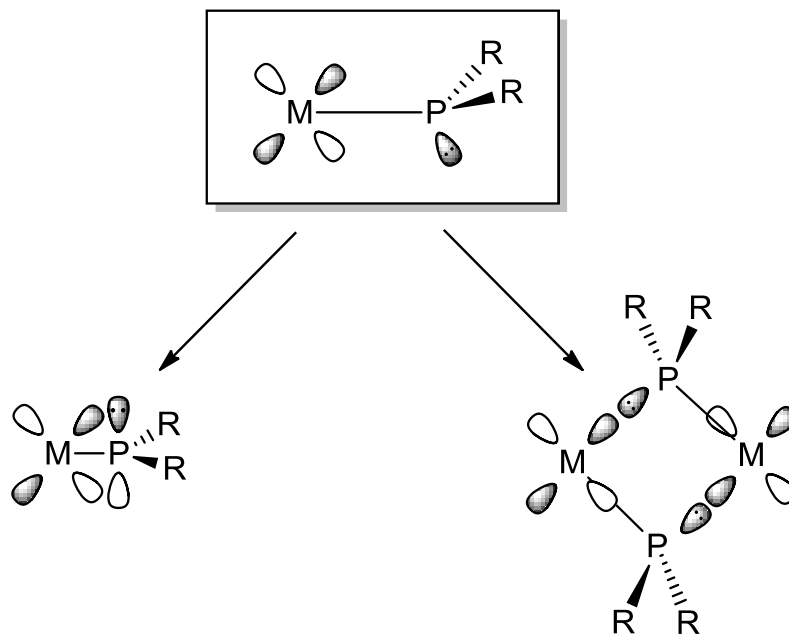




Rysunek 14. Trzy typy koordynacji liganda fosfidowego w jednym związku¹⁴.

Ligandy fosfidowe znane są z ich zdolności do tworzenia kompleksów mostkowych łączących dwa lub więcej centra metaliczne, ale nie wyklucza to tworzenia związków z ligandem o koordynacji terminalnej¹⁵.

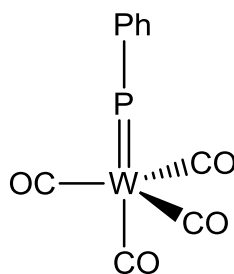
Związki te mogą mieć koordynacje terminalne płaską i tetraedyczną oraz koordynację mostkującą (rysunek 14). W przypadku gdy ligand związany jest z metalem wysyconym koordynacyjnie, a wolna para elektronowa liganda jest niewiążąca mamy do czynienia z ligandem o koordynacji terminalnej tetraedycznej. Sytuacja w której metal centralny jest nienasycony koordynacyjnie i posiada nisko położone nieobsadzone orbitale d o odpowiedniej symetrii, tak by mógł przyjąć elektrony typu π od liganda, sprzyja powstawaniu kompleksu o koordynacji płaskiej terminalnej. W przypadku nieodpowiedniej symetrii, bądź innych względów sterycznych może dochodzić do mostkowania¹⁵ (rysunek poniżej).



Rysunek 15. Wiązanie π albo samoorganizacja w nienasyconych koordynacyjnie terminalnych kompleksach fosfidowych.

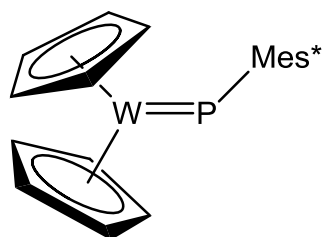
2.3.2. Kompleksy fosfinidenowe.

Kompleksy fosfinidenowe są analogami kompleksów karbenowych i nitrenowych¹⁶. Można wyróżnić kompleksy nukleofilowe i elektrofilowe nazywane również, poprzez analogię do kompleksów karbenowych, kompleksami typu Schrocka lub Fischera. Badania nad tymi związkami wykazały, że ich elektrofilowość bądź nukleofilowość zależą od koligandów na centrum metalicznym. Właściwości kompleksów fosfinidenowych zależą również od typu metalu oraz jego stopnia utlenienia – czym większy promień metalu (jonu metalu) tym dłuższe i słabsze jest wiązanie fosfor-metal¹⁷.



Rysunek 16. Pierwszy otrzymany elektrofilowy kompleks fosfinidenowy¹⁸. Kompleks ten nie został nigdy wyizolowany w takiej postaci, jest to nietrwały związek przejściowy, którego istnienie jest postulowane na podstawie reakcji z odczynnikami wyłapującymi.

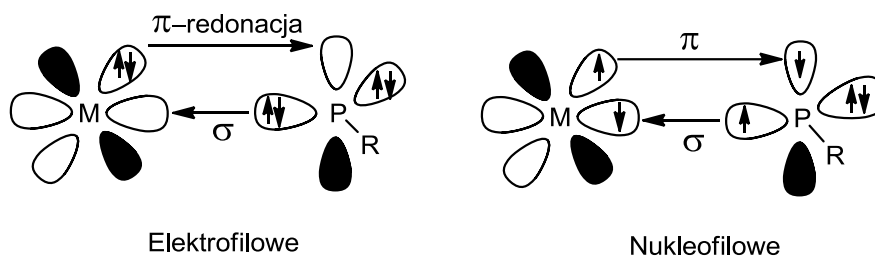




Rysunek 17. Pierwszy wyizolowany nukleofilowy kompleks fosfinidenowy¹⁹.

Zazwyczaj kompleksy elektrofilowe poprzez analogię do karbenowych uznaje się za singletowe natomiast nukleofilowe za trypletowe²⁰. W trakcie realizacji mojej pracy doktorskiej otrzymałem szereg kompleksów nukleofilowych. Były to kompleksy singletowe (niskospinowe). Zatem generalizacja wg odnośnika 20 wydaje się nie być poprawna.

2.3.3. Kompleksy fosfinidenowe – sposób wiązania fosfinidenu z centrum metalicznym^{17, 20}



Rysunek 18. Schematyczne przedstawienie wiązania się liganda fosfinidenowego w kompleksach nukleofilowych oraz elektrofilowych.

Teoretyczne badania prostych kompleksów fosfinidenowych z ligandem PH wskazują, na singletową konfigurację liganda fosfinidenowego w stanie podstawowym, z różnicami energii wynoszącymi ~5-10 kcal/mol pomiędzy stanem singletowym a trypletowym²⁰ (porównanie tworzenia dwóch typów kompleksów na rysunku 18). W przypadku funkcjonalizowania grupy fosfinidenej elektronodonorowymi podstawnikami (np. wodorotlenowym, aminowym) różnica energii rośnie 2-3 krotnie.

Na oddziaływanie pomiędzy ligandem fosfinidenowym, a centrum metalicznym ma w dużej mierze wpływ π -redonacja.

Badania DFT wskazują, że na właściwości elektrofilowe, bądź nukleofilowe kompleksu mają wpływ przede wszystkim koligandy związane z centrum metalicznym, w mniejszym stopniu sam metal. Ligandy σ -donorowe zwiększają gęstość elektronową na atomie fosforu i zwiększają energię orbitalu π^* powodując



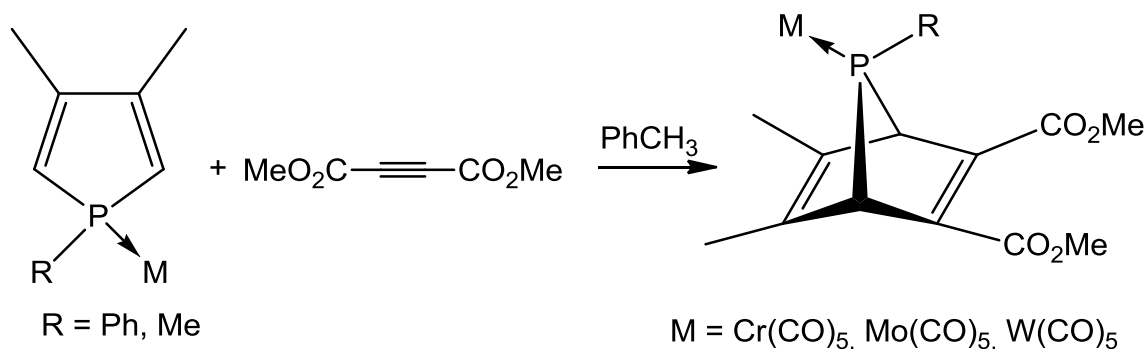
własności nukleofilowe. Ligandy π -akceptorowe obniżają gęstość elektronową na atomie fosforu, stabilizują orbital π^* i zwiększają elektrofilowość związku.

2.4. Elektrofilowe kompleksy fosfinidenowe metali przejściowych.

2.4.1. Wstęp.

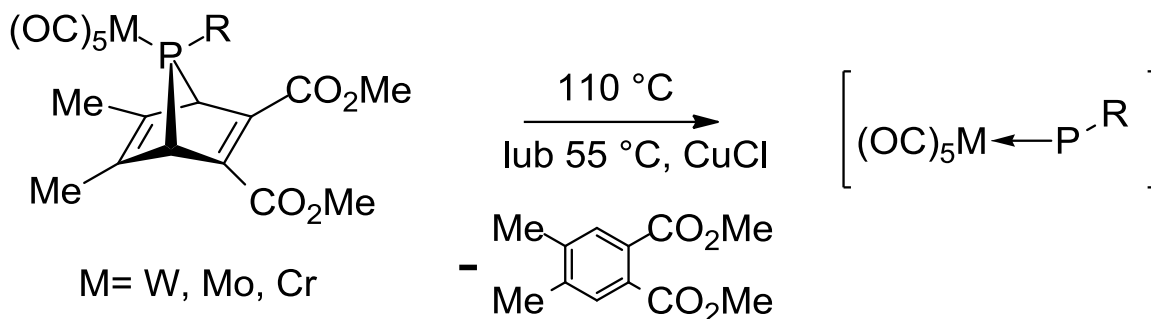
W przeciwieństwie do fosfinidenowych kompleksów nukleofilowych, które wyizolowano już w 1987 roku, pierwsze trwałe elektrofilowe kompleksy fosfinidenowe otrzymano ponad dekadę później w 2001 roku przez zespół Carty'ego²¹. Przez ten czas co prawda otrzymywano elektrofilowe kompleksy fosfinidenowe i badano nawet ich reaktywność²² jednak otrzymywano je *in situ* i badano produkty reakcji z odczynnikami nukleofilowymi. Grupa Carty'ego dzięki użyciu liganda fosfinidenowego zawierającego elektronodonorowy atom azotu zmniejszający elektrofilowość i stabilizujący tę cząsteczkę wyizolowała w postaci krystalicznej i określiła strukturę w cieple stałym szeregu kompleksów $[\text{Cp}^*(\text{CO})_n \text{M}(\eta^1\text{-P-Ni-Pr}_2)][\text{AlCl}_4]$ ($n = 3$ dla $\text{M} = \text{Mo}$, W ; $n=2$ dla $\text{M}=\text{Ru}$). Odkrycie to zapoczątkowało gwałtowny rozwój chemii dających się wyizolować elektrofilowych kompleksów fosfinidenowych.

2.4.2. Pierwsze nietruwałe elektrofilowe kompleksy fosfinidenowe oraz ich reaktywność.



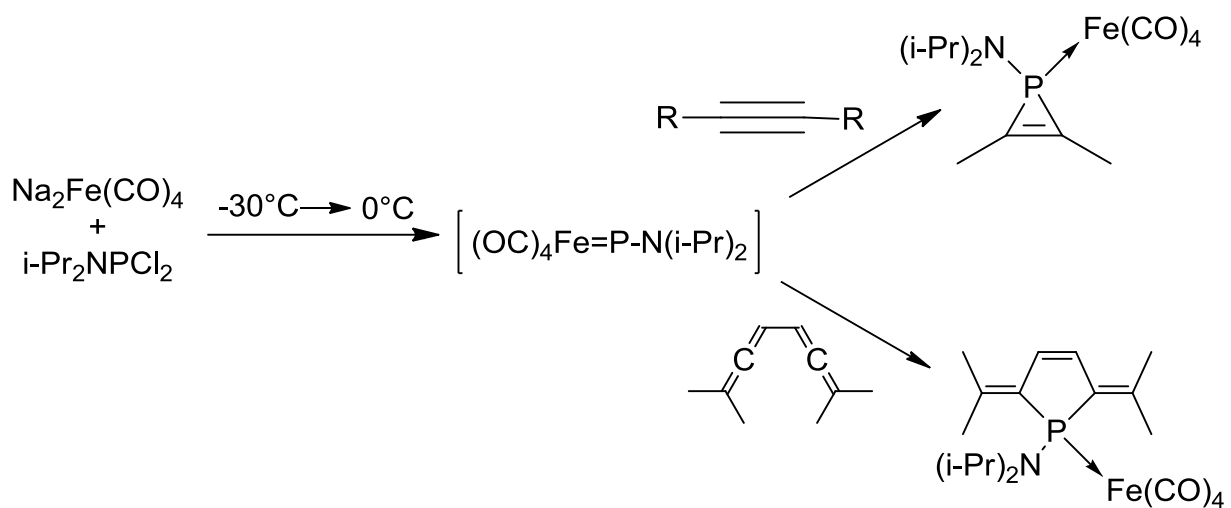
Rysunek 19. Schemat otrzymywania kompleksów z 7-fosfanobornadienem.

Fosfiniden $:\text{P-R}$ w odróżnieniu od karbenu $:\text{CR}_2$ posiada dwie wolne pary elektronowe. Zatem kompleksowanie fosforu fosfinidenowego przez fragment metaliczny o charakterze karbenowym, np. $\text{Cr}(\text{CO})_5$ stabilizuje PR, a jednocześnie powstały kompleks posiada typową reaktywność karbenową. Pierwsze elektrofilowe kompleksy fosfinidenowe otrzymywano poprzez termiczny rozkład kompleksów karbonylków metali z 7-fosfanobornadienem i badano w reakcjach z nukleofilowymi odczynnikami wychwytującymi^{18, 22b}.



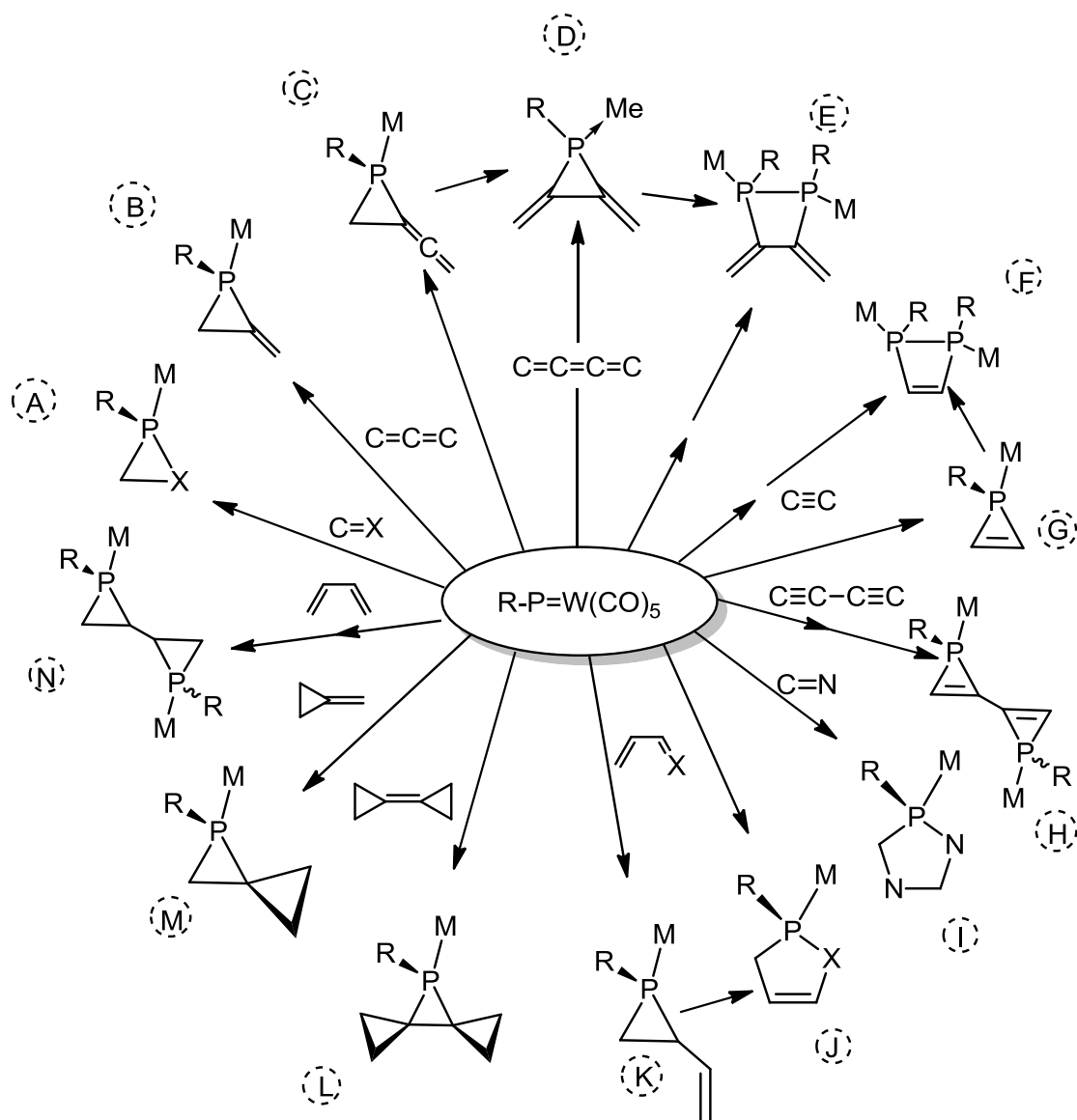
Rysunek 20. Otrzymywanie in-situ fosfinidenu z kompleksu 7-fosfanobornadienowego.

Na podstawie pracy przeglądowej K. Lammertsmy²⁰ można scharakteryzować reaktywność elektrofilowych kompleksów fosfinidenu względem odczynników nukleofilowych.



Rysunek 21. Schemat reaktywności $(OC)_4Fe=P-N(i-Pr)_2$ z alkinami i diallenami.

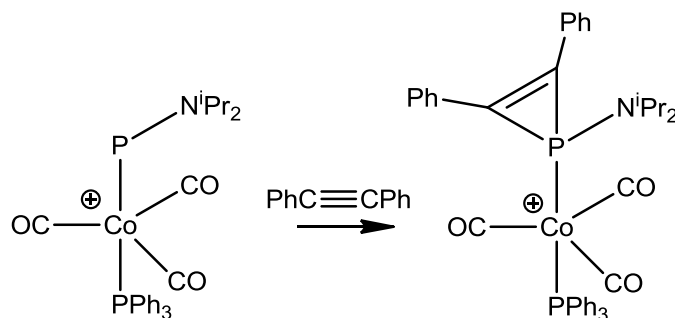
Poprzez reakcję odczynnika Collmana ($Na_2Fe(CO)_4$) z dichloroaminofosfanem Lammertsma otrzymał in situ kompleks fosfinidenu $[(OC)_4Fe=P-N(i-Pr)_2]$ ²³. W reakcjach z alkinami oraz diallenami daje on trwałe kompleksy odpowiednio fosfirenowe oraz fosfolenowe. Utworzenie kompleksu fosfolenowego prawdopodobnie biegnie przez przejściowy 1,2-addukt, który następnie ulega przegrupowaniu sigmatropowemu 1,3 (rysunek 21).



Rysunek 22. Schemat reaktywności $[(OC)_5W-PR]$ względem wiązań wielokrotnych.

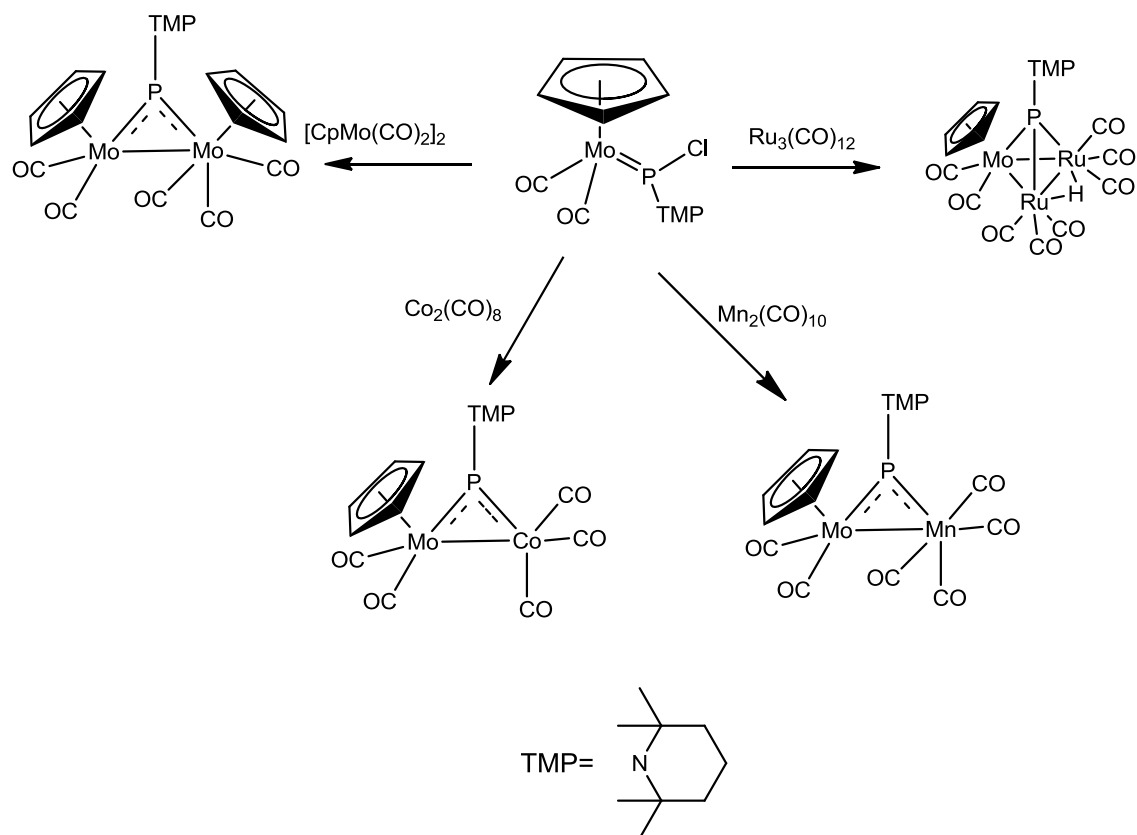
Wiele reakcji wytworzonego *in situ* $(OC)_5W=PPh$ zostało opisanych w literaturze (rysunek 22). Najlepiej znaną reakcją jest 1,2-cykloaddycja do olefin co daje trójczłonowe fosfirany z zachowaną konfiguracją olefiny. Podobnie reagują heteroolefiny (A). W ten sposób otrzymano serię trójczłonowych związków z wiązaniami CCP, CNP, COP, CPSi, CPS, CPP. Addycja do allenów daje metylenofosfirany (B). Poprzez addycję do kumulenów początkowo powstają winylidenofosfirany^{22d} (C), które ulegają przegrupowaniu (D) następnie w niektórych przypadkach dochodzi do insercji kompleksu fosfinidenu w wiązanie C-P^{22b} (E). W przypadku addycji do 1,3-dienów powstają dwa produkty – winylofosfirany (K) (główny produkt) oraz fosfoleny (J). Produktami reakcji z alkinami oraz diynami^{22b}

(F,G,H) są kompleksy fosfirenowe i bisfosfirenowe. Reakcja z egzocyklicznymi wiązaniami podwójnymi^{22g} (M,L) daje zadziwiająco trwałe kompleksy fosfaspairoalkanowe. Gdy 1,3-dieny pozostają w ułożeniu anti, uniemożliwiają przegrupowanie-1,3 sigmatropowe powstającego winylofosfiranu, może nastąpić addycja drugiej cząsteczki fosfinidenu dając bisfosfirany (N).



Rysunek 23. Reakcja aminofosfinidowego kompleksu kobaltu z difenyloacetylenem.

By zademonstrować elektrofilowość otrzymanego kompleksu zespół Carty'ego przeprowadził reakcję $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{PNi-Pr}_2][\text{AlCl}_4]$ z difenyloacetylenem²⁴ (rysunek 23). Otrzymano kompleks fosfirenowy jak w przypadku (G). Struktura otrzymanego adduktu jest przedstawiona i dokładnie omówiona w dalszej części pracy na rysunku 27, po prawej stronie. Wiązanie azot-fosfor po reakcji uległo wydłużeniu i jest w typowym zakresie dla wiązania pojedynczego co oznacza, że centrum fosforowe nie ma charakteru fosfinidowego i donacja π od atomu azotu do atomu fosforu nie jest już potrzebna.



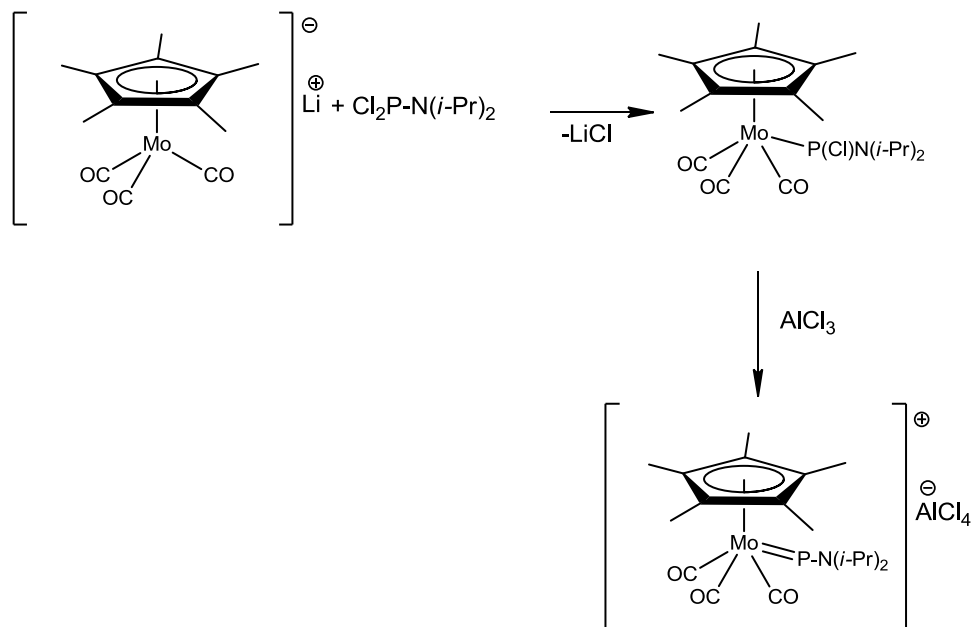
Rysunek 24. Schemat reakcji fosfinidowego kompleksu molibdenu z karbonylkami metali.

Na uwagę zasługują również badania kompleksów fosfinidowych w reakcjach z karbonylkami²⁵. Schemat reakcji przedstawiono powyżej. Reakcje te prowadzą do utworzenia bi- i trimetalicznych klastrów z mostkującym μ_2 - i μ_3 -ligandem aminofosfinidowym.

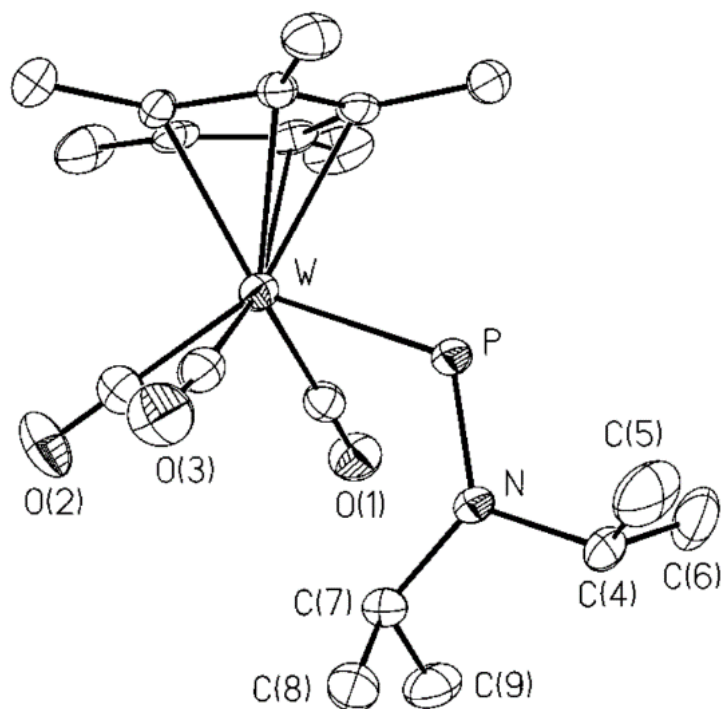
2.4.3. Wybrane kompleksy otrzymane przez grupę Carty'ego.

Pierwszymi trwałymi w temperaturze pokojowej elektrofilowymi kompleksami fosfinidowymi były związki anionowe posiadające jeden ligand Cp^* oraz ligandy karbonylkowe. Grupa Carty'ego w pierwszym etapie przeprowadziła reakcję anionowego kompleksu metalu zawierającego przeciwjon litu z dichloroaminofosfanem. Na otrzymany kompleks fosfidowy działano trichlorkiem glinu(III) otrzymując kationowy kompleks aminofosfinidowy. W późniejszych pracach zespół Lammertsmy zsyntezował i scharakteryzował podobne związki żelaza i osmu, $[\text{Cp}^*\text{M(CO)}_2\{\text{P(Cl)N}^i\text{Pr}_2\}]$ ($\text{M}=\text{Fe, Os}$)²⁶. Schemat reakcji na przykładzie związku molibdenu przedstawiony jest na rysunku 25.

Związki te są ważne w kontekście tej pracy z tego względu, że dużo starań poświęciłem próbom syntezy analogicznych związków z ligandami fosfanylofosfidowymi i fosfanylofosfinidowymi.



Rysunek 25. Schemat syntezy kationowego kompleksu fosfinidowego wg Carty'ego.

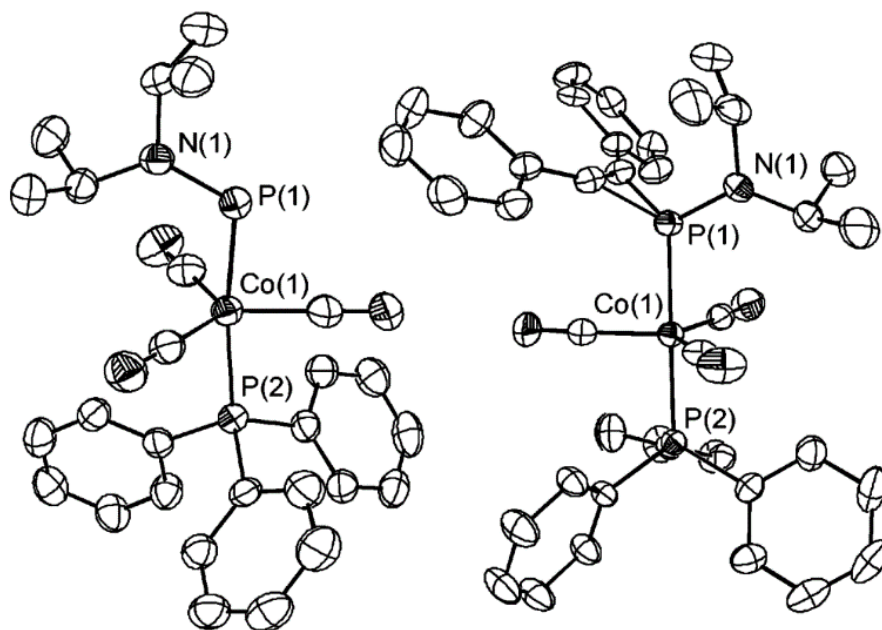


Rysunek 26. Struktura kationowego kompleksu wolframu, rysunek z oryginalnej publikacji²¹.

Struktury otrzymanych związków wolframu i molibdenu są podobne do siebie, więc omówię tylko kompleks molibdenu. Związek posiada strukturę piramidy o podstawie kwadratowej. Podstawę tworzą trzy ligandy karbonylkowe i jeden fosfinidenowy, wierzchołek piramidy stanowi ligand pentametylocyklopentadienylowy. Parametry geometryczne dotyczące ligandów CO oraz Cp* są typowe i nie będą omawiane. Długość wiązania P-Mo wynosi 2,4506(4) Å i jest dłuższa od jedynego znanego terminalnego kompleksu fosfinidenowego molibdenu [Cp₂Mo=PMe^{s*}] w którym to długość ta wynosi 2,370(2) Å. Długość ta bardziej odpowiada znanym kompleksom fosfinowym, np. średnia długość wiązania Mo-PMe₃ wynosi 2.462(46) Å. Świadczy to o tym, że ligand aminofosfinidenowy ma podobne właściwości σ-donorowe/π-akceptorowe jak fosfina, a wiązanie W-P ma charakter wiązania pojedynczego.

Analogiczną metodą, poprzez reakcję anionowego kompleksu karbonylkowego z dichloroaminofosfanem, a następnie działaniem nadmiarem AlCl₃ otrzymano także kompleksy kobaltu [Co(CO)₃(PPh₃)(PNⁱPr₂)] [AlCl₄]²⁴.





Rysunek 27. Struktury kompleksu fosfinidowego kobaltu, po lewej oraz adduktu z difenyloacetylenem po prawej (rysunek pochodzi z oryginalnej publikacji²⁴).

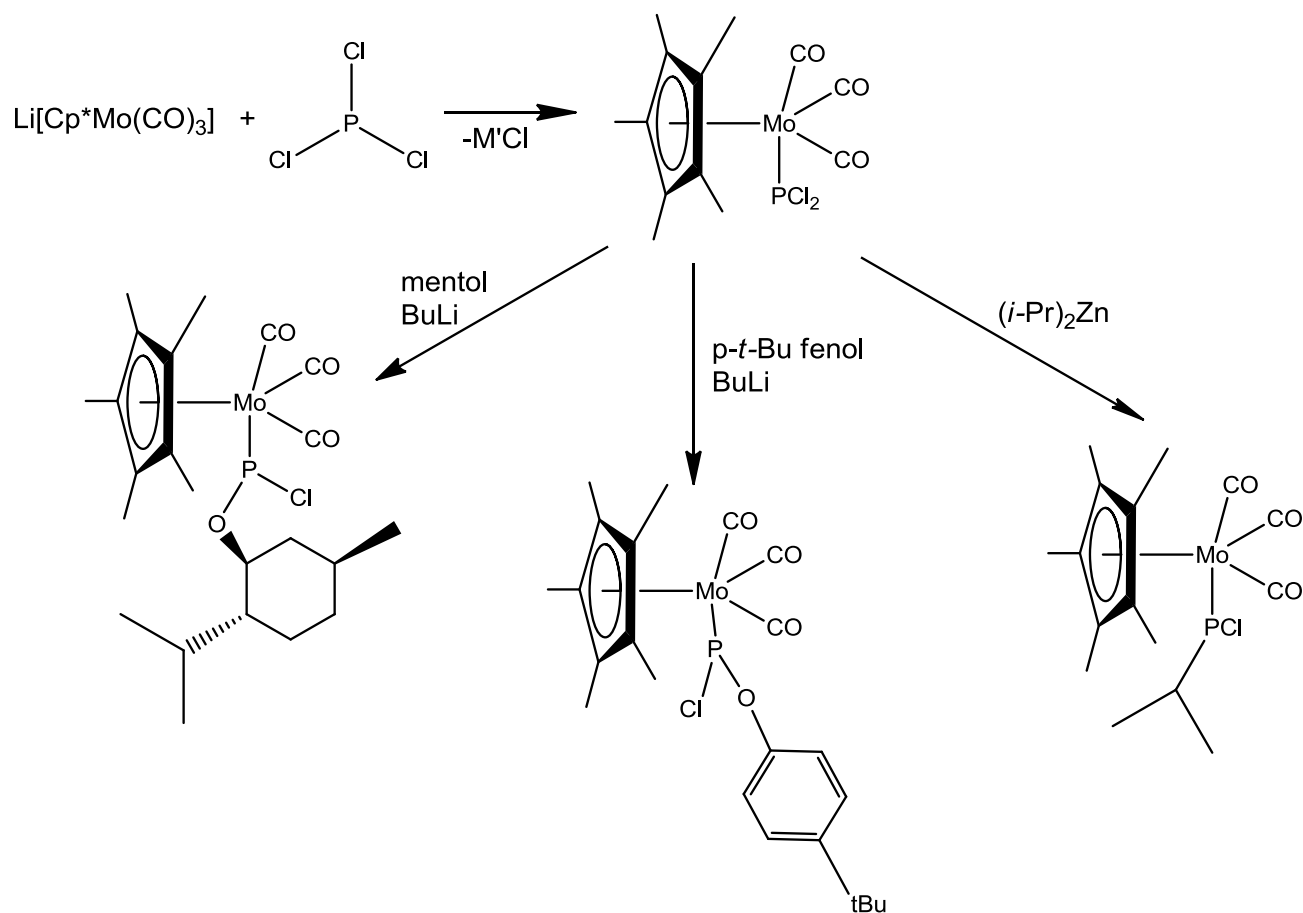
Struktura omawianego związku przedstawiona jest powyżej. Geometria wokół atomu kobaltu odpowiada bipiramidzie trygonalnej, z dwoma atomami fosforu na jej wierzchołkach i trzema ligandami karbonylkowymi w podstawie. Kąt pomiędzy P(1)-Co(1)-P(2) wynosi $172,82(3)^\circ$, odchylenie o te kilka stopni od kąta 180° spowodowane jest sterycznymi oddziaływaniami pomiędzy grupami di-*izo*-propyloaminowymi a ligandami karbonylkowymi. Grupy metylowe odchylone są w przeciwną stronę niż ligandy karbonylkowe z tego samego powodu. Odległość pomiędzy atomem fosforu fosfanowego, a atomem kobaltu wynosi $2,2633(7)$ Å, natomiast pomiędzy fosfinidowym atomem fosforu a atomem kobaltu $2,1875(8)$ Å. Ta ostatnia wartość jest wyższa niż można spodziewać się dla podwójnego wiązania kobalt-fosfor ($2,01$ Å²⁷), i jest niewiele krótsza niż typowe wiązanie kobalt- PMe_3 ($\sim 2,21$ Å²⁸). Długość wiązania P-N wynosząca $1,626(2)$ Å jest pomiędzy oczekiwaną wartością dla wiązania pojedynczego i podwójnego i podobna do opisywanych wcześniej kompleksów Mo i W. Długość wiązania w połączeniu z planarnością atomu azotu i zahamowaną rotacją wokół wiązania P-N wskazuje na donowanie elektronów π od azotu do fosforu.

2.5. Reaktywność kompleksu dichlorofosfidowego.

Sterenberga, kontynuując badania Carty'ego, opisuje metodę syntezy kompleksów dichlorofosfidowych. Metoda ta jest o tyle interesująca w świetle mojej pracy, że prezentuje nową drogę otrzymania interesujących mnie związków.



W 2014 roku zespół Sterenberga przeprowadził serię reakcji²⁹, gdzie w pierwszym etapie reagował kompleks metalu $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3]\text{Li}$ z PCl_3 dając $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3]\text{PCl}_2$. Drugim etapem była reakcja otrzymanego kompleksu dichlorofosfidowego z odczynnikami nukleofilowymi (rysunek 28). Przeprowadzili oni reakcje między innymi z podstawionym fenolem i mentolem otrzymując odpowiednio kompleksy fenoksyfosfidowe i alkoksyfosfidowe. W reakcji z diizopropylcyngkiem otrzymali znany kompleks alkilofosfidowy, poprzednio otrzymany z reakcji $i\text{-Pr}_2\text{PCl}$ z $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3]^-$.



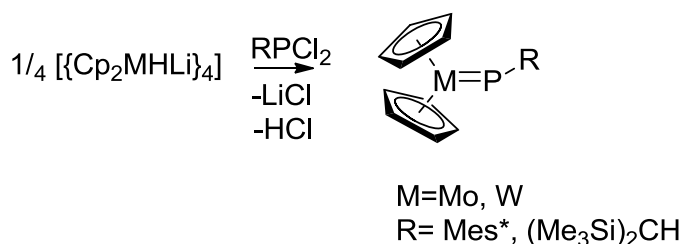
Rysunek 28. Schemat badań przeprowadzonych przez grupę Sterenberga, reakcja otrzymania kompleksu dichlorofosfidowego i jego reaktywność wobec wybranych odczynników nukleofilowych.

Reakcja anionowego kompleksu metalu z trichlorkiem fosforu (III) jest w swej metodyce bardzo podobna do opisywanych wcześniej reakcji z aminofosfinami, tu jednak produktem jest kompleks posiadający dwie grupy chlorowe na atomie fosforu co pozwala na precyzyjną funkcjonalizację kompleksu już po utworzeniu wiązania metal-fosfor.

2.6. Synteza i reaktywność nukleofilowych kompleksów z ligandem R-P.

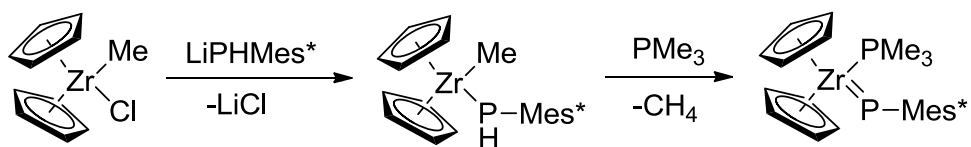
Popularną metodą syntezy kompleksów fosfinidenowych o nukleofilowym charakterze jest reakcja kompleksu metalu z halogenopochodną fosfanu. Siłą napędową tej reakcji jest wytworzenie soli jako produktu ubocznego (np. LiCl, KCl).

Pierwsze trwałe kompleksy tego typu zostały zsyntezowane przez zespół Lapperta³⁰ w wyniku reakcji $[\{\text{Cp}_2\text{MHLi}\}_4]$ (M = Mo, W) z dichlorofosfanem RPhCl_2 (R = Mes*, (Me₃Si)₂CH) (rysunek 29).



Rysunek 29. Schemat reakcji prowadzącej do otrzymania pierwszego trwałego nukleofilowego kompleksu fosfinidenowego.

Grupa Stephan'a otrzymała fosfinidenowy kompleks cyrkonu $[\text{Cp}_2(\text{Me}_3\text{P})\text{Zr}=\text{P}-\text{Mes}^*]$ poprzez reakcję metatezy dichlorku cyrkonocenu z supermezytylofosfidolitem³¹, a także poprzez reakcję fosfidowego kompleksu cyrkonu $[\text{Cp}_2(\text{Cl})\text{ZrP}(\text{H})\text{Mes}^*]$ z zasadą w obecności PMe_3 ³². Lepszą metodą, dającą niemal ilościowe wydajności jest reakcja chlorku metylocyrkonocenu z supermezytylofosfidolitem z następującym wydzieleniem metanu w obecności PMe_3 (rysunek poniżej).

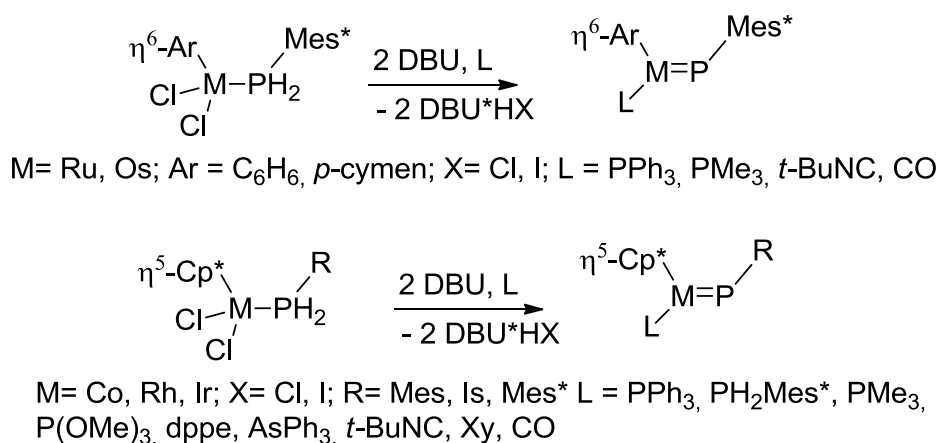


Rysunek 30. Reakcja chlorku metylocyrkonocenu z supermezytylofosfidolitem.

Powyższe metody można zaklasyfikować jako metody metatezy i eliminacji. Inną drogą jest insercja ubogiego w elektrony fragmentu w wiązanie P-H i eliminacja cząsteczki wodoru. W wyniku reakcji fenylofosfiny z kompleksem tantalu $(t\text{-Bu}_3\text{SiO})_3\text{Ta}$ powstaje przejściowy kompleks fosfidowy, który następnie w wyniku 1,2 eliminacji cząsteczki wodoru przechodzi w kompleks fosfinidenowy³³ (rysunek poniżej).

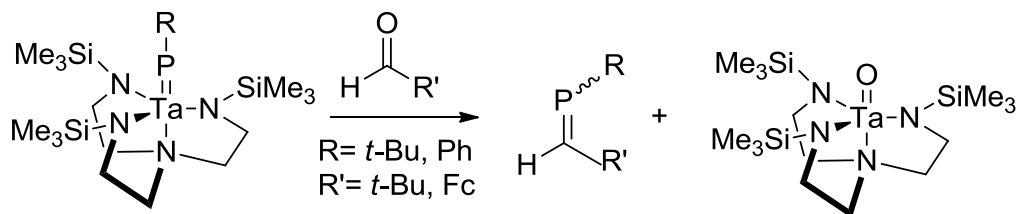


Ostatnią metodą, którą opiszę jest dehydrohalogenacja przygotowanego prekursora w środowisku zasadowym i w obecności odpowiedniego liganda. Dzięki tej metodzie grupa Lammertsmys³⁶ zsyntezowała wiele kompleksów fosfinidenowych metali grup 8 i 9. Metoda jest o tyle dogodna, że przeprowadza się ją w jednym naczyniu (tzw. one-pot synthesis). Schematy reakcji przedstawiłem na rysunku 35.



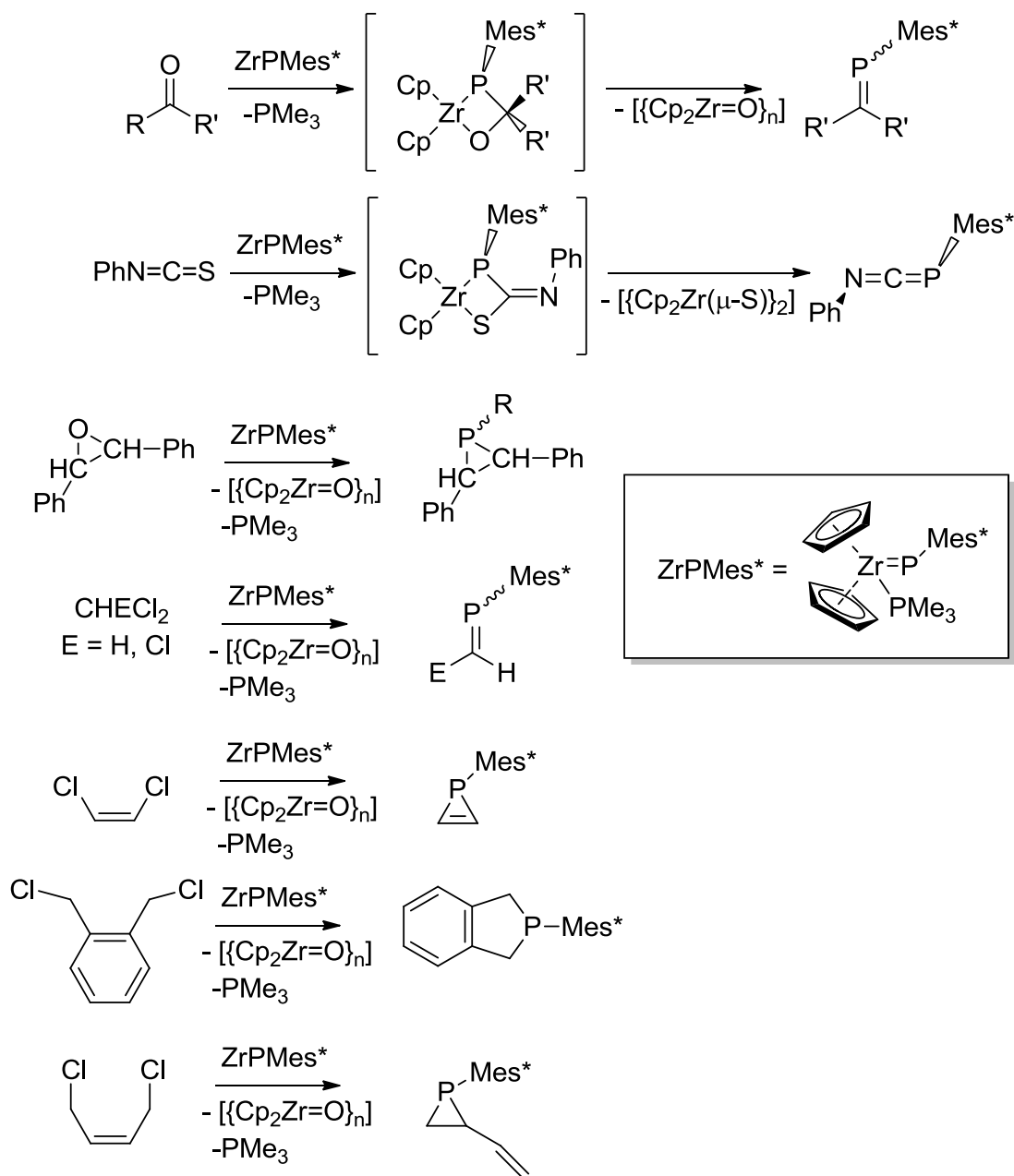
Rysunek 35. Dehydrohalogenacja prekursorów, dająca kompleksy fosfinidenowe.

Reaktywność kompleksów fosfinidenowych jest bardzo zróżnicowana i pomimo pewnych podobieństw do związków karbenowych, wciąż mało poznana. Zespół Schrock'a jako pierwszy opisał reakcję fosfa-Wittiga zachodzącą pomiędzy nukleofilowymi kompleksami tantalumu a związkami karbonyłowymi. Produktami takiej reakcji są fosfaalkeny i kompleks tantalumu zawierający ugrupowanie Ta=O³⁷ (schemat reakcji poniżej).



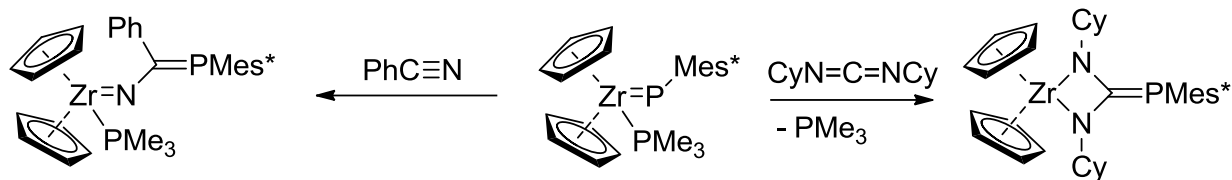
Rysunek 36. Reakcja transferu fosfinidenu.

[Cp₂Zr(PMe₃)PMes*] jest jednym z najdokładniej przebadanych nukleofilowych kompleksów fosfinidenowych pod względem reaktywności³⁸. Tu również zachodzi reakcja fosfa-Wittiga, dająca jako produkt fosfaalkeny oraz nierozpuszczalny polimeryczny tlenek cyrkonocenu [{Cp₂ZrO}_n] (rysunek 37).



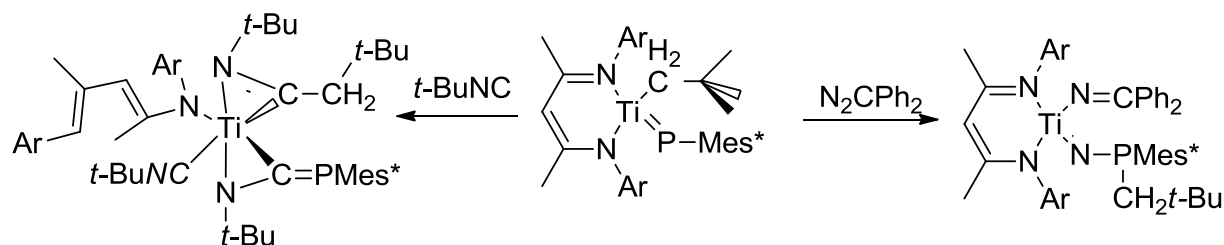
Rysunek 37. Reaktywność fosfa-Wittiga nukleofilowego kompleksu fosfinidowego cyrkonu.

Grupy badawcze Stephana i Mindioli opisały reakcję insercji cząsteczek w wiązanie M=P. Kompleks $[Cp_2Zr(PMe_3)=PMes^*]$ reaguje z PhCN dając kompleks imidowy, natomiast w reakcji z dicykloheksylokarbodiimidem daje kompleks fosfaguanidynowy^{32b}. Przedstawione to jest na rysunku 38.



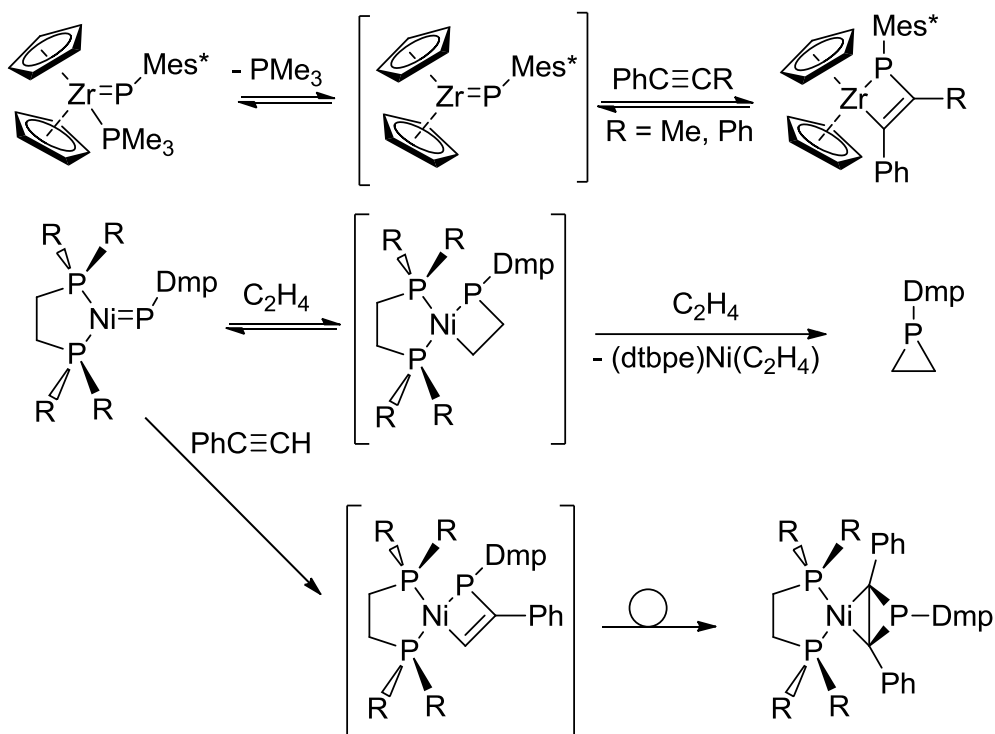
Rysunek 38. Reakcje insercji w wiązanie Zr=P.

Fosfinidenowy kompleks tytanu zawierający ligand beta-diketiminowy w reakcji z $t\text{-BuNC}$ daje kompleks fosfaazaallenowy, natomiast w wyniku reakcji z N_2CPh_2 daje związek z nietypowym ligandem $[\text{=N-P}(\text{Mes}^*)\text{CH}_2t\text{-Bu}]$ (rysunek 39)³⁹. Obydwa produkty reakcji są bardzo reaktywne i szybko ulegają rozkładowi zarówno w roztworze jak i w ciele stałym.



Rysunek 39. Reakcje insercji w wiązanie Ti=P.

Pomimo tego, że reakcje cykloaddycji [1+2] i [2+2] są dobrze znane i opisane dla kompleksów karbenowych, dla kompleksów fosfinidenowych są to reakcje stosunkowo mało badane. Jedną z opisanych reakcji jest [2+2] cykloaddycja do związków zawierających ugrupowanie $\text{C}=\text{C}$ oraz $\text{C}\equiv\text{C}$ ⁴⁰. Kompleks cyrkonu łączy się odwracalnie z pochodnymi acetylenu. Etapem limitującym szybkość tej reakcji jest odszczepienie trimetylofosfiny. Hillhouse i Waterman opisali reakcję gdzie fosfinidenowy kompleks niklu reaguje z olefinami dając fosfiran $\text{C}_2\text{H}_4\text{PMe}_3$ ⁴¹ z kolei w reakcji z pochodną acetylenu powstaje przejściowy kompleks, który następnie przegrupowuje się w bardziej trwały metalofosfabicyklobutan. Schematy reakcji przedstawiłem na rysunku 40.



Rysunek 40. Reakcje [2+2] cykloaddycji.

2.7. Kompleksy z ligandem R_2PP .

2.7.1. Wstęp

W porównaniu do kompleksów fosfidowych i fosfinidenowych kompleksy z ugrupowaniem R_2PP są znacznie słabiej poznane. Dotychczas zsyntezowano i scharakteryzowano jedynie niewielką ilość takich związków z czego dużą część w naszym zespole badawczym. W przypadku tych kompleksów także fosfor fosfanylowy może koordynować do centrum metalicznego dając związki o koordynacji bocznej, gdy koordynuje do tego samego centrum metalicznego co fosfor fosfinidenowy, bądź mostkowej gdy koordynuje do innego. Do pewnego stopnia można to kontrolować poprzez dobór koligandów, warunków reakcji a także metalu centralnego.

Na podstawie badań naszego zespołu^{42,43} wiemy że koligandy takie jak cyklopentadienyl stabilizują koordynację terminalną i mostkującą, natomiast ligandy imidowe i amidowe stabilizują koordynację boczną^{44,45}. Wpływ ligandów diamidowych bądź β -diketiminowych jest jednym z tematów poruszanych w tej pracy.

Badaniem tego typu kompleksów zajmują się dotychczas dwa ośrodki na świecie, nasz (profesora J. Pikiesa) oraz profesora C. Cumminsa z Massachusetts Institute of Technology.



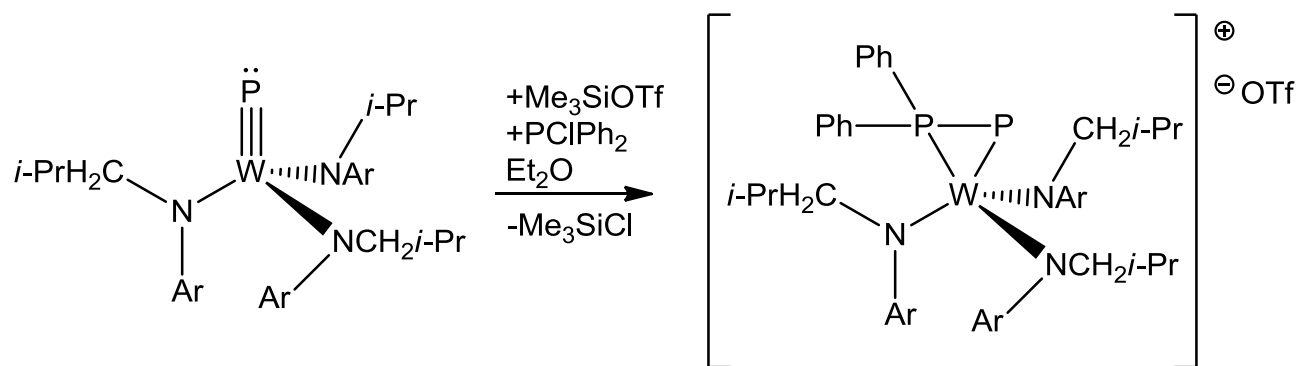
W tym dziale przybliżę różne sposoby koordynacji liganda fosfanylofosfinidenowego i najważniejsze prace z tym związane oraz opiszę metody syntezy kompleksów z tym ligandem. Opis dotyczy stanu wiedzy na czas powstawania źródłowych publikacji. Dokładna dyskusja dotycząca wiązania liganda fosfanylofosfinidenowego, charakteru wiązań i ich rzędowości zawarta jest w dalszej części pracy, uzupełniona o wyniki najnowszych autorskich badań DFT.

2.7.2. Otrzymywanie kompleksów fosfanylofosfinidenowych– metoda C. Cumminsa

Metoda opracowana przez zespół C. Cumminsa wykorzystuje anionowy kompleks fosforkowy otrzymany poprzez działanie na kompleks wodorkowy niobazyrydyny białym fosforem, a następnie redukcję amalgamatem sodu^{46,47}.

W wyniku reakcji tego kompleksu z chlorofosfiną (ClPR₂, R=Ph, *t*-Bu) otrzymuje się kompleks fosfanylofosfinidenowy o koordynacji side-on. Używając, zamiast chlorofosfiny, trimetylochlorosilan bądź trimetylochlorostannył otrzymuje się kompleks fosfinidenowy [Rysunek 41].

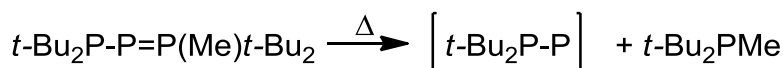
Analogiczna reakcja została przeprowadzona ze związkiem wolframu, która również zaowocowała utworzeniem kompleksu fosfanylofosfinidenowego [Rysunek 42].



Rysunek 42. Analogiczny kompleks wolframu.

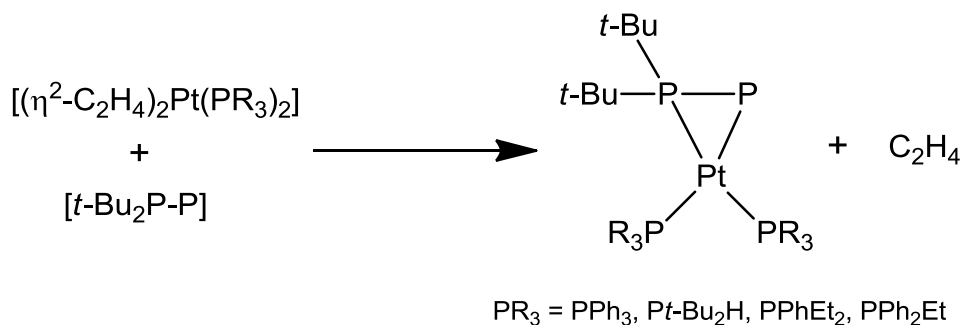
2.7.3. Otrzymywanie – rozkład termiczny fosfanylofosfinidenofosforanów.

Początkowo jako źródło liganda $t\text{-Bu}_2\text{PP}$ służył fosfanylofosfinideno- σ^4 -fosforan $t\text{-Bu}_2\text{P-P=P}t\text{-Bu}_2(\text{Me})$ który ulegał termicznemu rozkładowi^{48,49}.



Rysunek 43. Tworzenie fosfanylofosfinidenu in-situ poprzez termiczny rozkład fosfanylofosfinidenofosforanu.

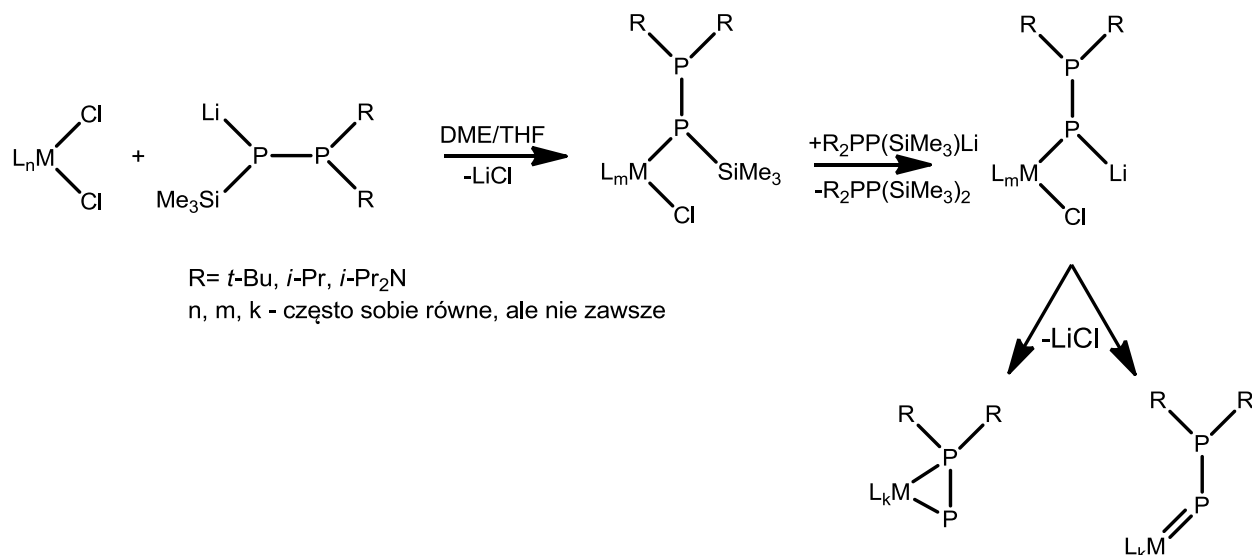
Pierwszą grupą kompleksów fosfanylofosfinidenowych z ligandem $t\text{-Bu}_2\text{P-P}$ otrzymanych tą metodą były kompleksy platyny(0) $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-P=P}t\text{-Bu}_2)]$. Powstają one raczej przez reakcję $t\text{-Bu}_2\text{P-P=P}t\text{-Bu}_2(\text{Me})$ z $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)]$, a nie przez termiczny rozkład $t\text{-Bu}_2\text{P-P=P}t\text{-Bu}_2(\text{Me})$, gdyż reakcja zachodzi w $-40\text{ }^\circ\text{C}$ a powolny rozkład $t\text{-Bu}_2\text{P-P=P}t\text{-Bu}_2(\text{Me})$ zachodzi w temperaturze pokojowej.



Rysunek 44. Otrzymywanie kompleksu fosfanylofosfinidenowego platyny poprzez reakcję z $t\text{-Bu}_2\text{P-P=P}t\text{-Bu}_2(\text{Me})$.

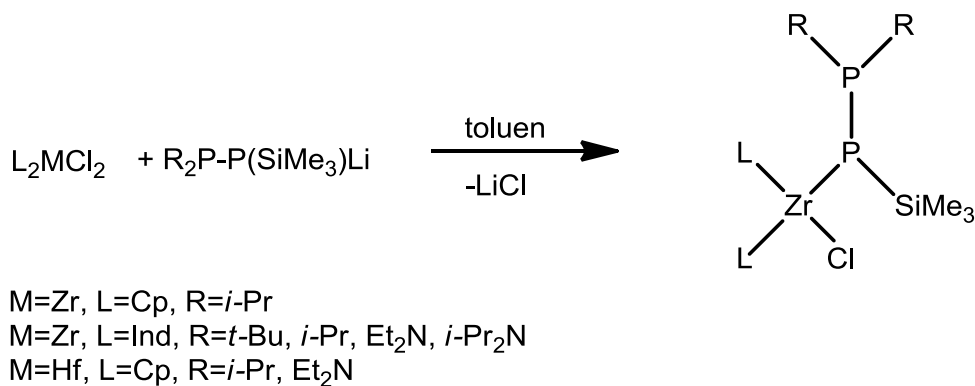
Jednakże za pomocą tej metody niemożliwe jest otrzymanie niektórych rodzajów ligandów jak np. $\text{R}=\text{Et}_2\text{N}$, SiMe_3 .⁴² A sama synteza fosfinidenofosforanów jest trudna⁵⁰.

2.7.4. Otrzymywanie – reakcje z litowymi pochodnymi difosfanów.



Rysunek 45. Otrzymywanie kompleksów fosfanylofosfinidenowych oraz fosfanylofosfidowych poprzez reakcje $[L_nMCl_2]$ z litowymi pochodnymi difosfanów.

Wygodniejszą i bardziej uniwersalną metodą jest użycie pochodnych litowych difosfanów i reakcja ich z kompleksami metali zawierającymi ligandy chloridowe. Sposób ten jest dogodniejszy również dlatego, że synteza litowej pochodnej jest znacznie prostsza niż analogicznego fosfanylofosfinidenofosforanu. Wadą tej metody w porównaniu do metody Cumminsa jest to, że nie można za jej pomocą zsyntezować kompleksów gdzie fosfanylowy atom fosforu podstawiony jest dwoma podstawnikami fenylowymi. Problemem jest synteza prekursora z grupami fenylowymi, ponieważ synteza prowadzi do utworzenia w dużym stopniu symetrycznego difosfanu Ph_2PPPh_2 , a nie pochodnej litowej.

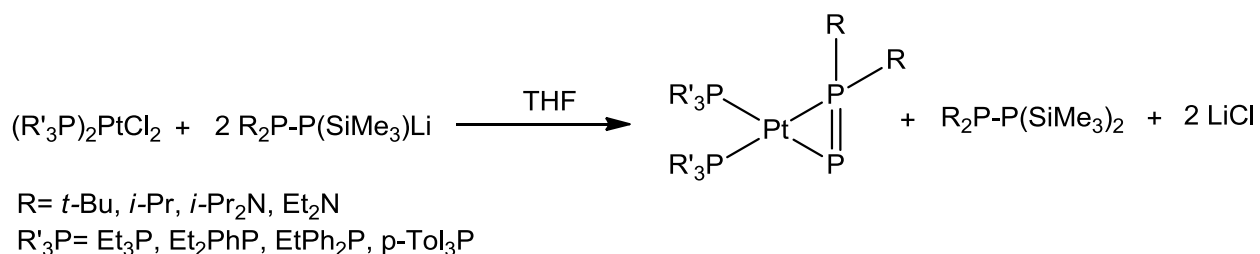


Rysunek 46. Otrzymywanie kompleksu fosfanylofosfidowego w wyniku reakcji substratu metalicznego z pochodną litową difosfanu.

W pierwszym etapie tworzy się kompleks fosfanylofosfidowy, w którym grupa trimetylosilylowa jest następnie litowana przez drugą cząsteczkę litowej pochodnej difosfanu, a następnie w wyniku intramolekularnej reakcji powstaje kompleks fosfanylofosfinidenowy z utworzeniem cząsteczki chlorku litu. Ważny wpływ ma tutaj rozpuszczalnik donorowy (np. DME, THF), który umożliwia litowanie grupy SiMe₃. Prowadząc reakcję przy stosunku molowym 1:1 w rozpuszczalniku niedonorowym (np. toluenie) można otrzymać kompleksy fosfanylofosfidowe co przedstawiono na rysunku 46.⁴³

Używając tej metody syntezy otrzymano szereg kompleksów, które opisuję w kolejnych rozdziałach.

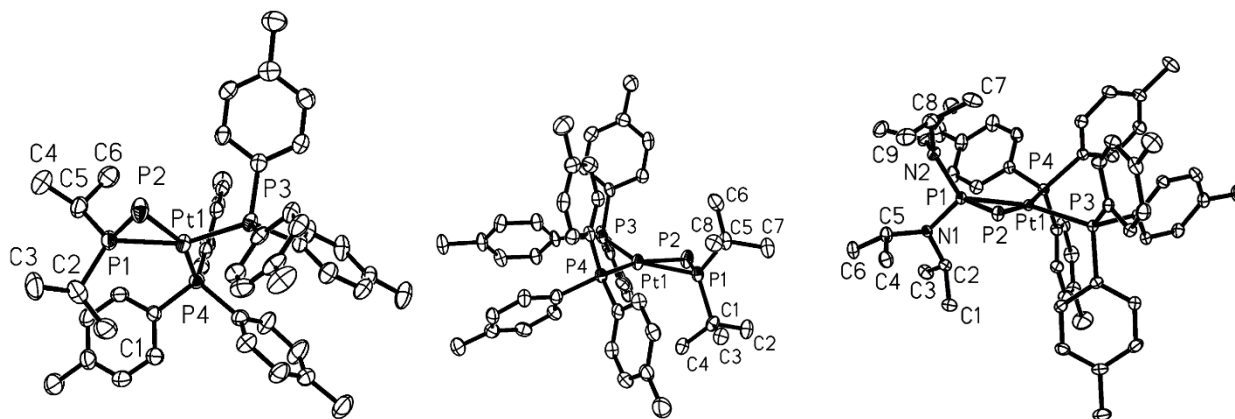
2.7.5. Fosfanylofosfinidenowe kompleksy o koordynacji side-on.



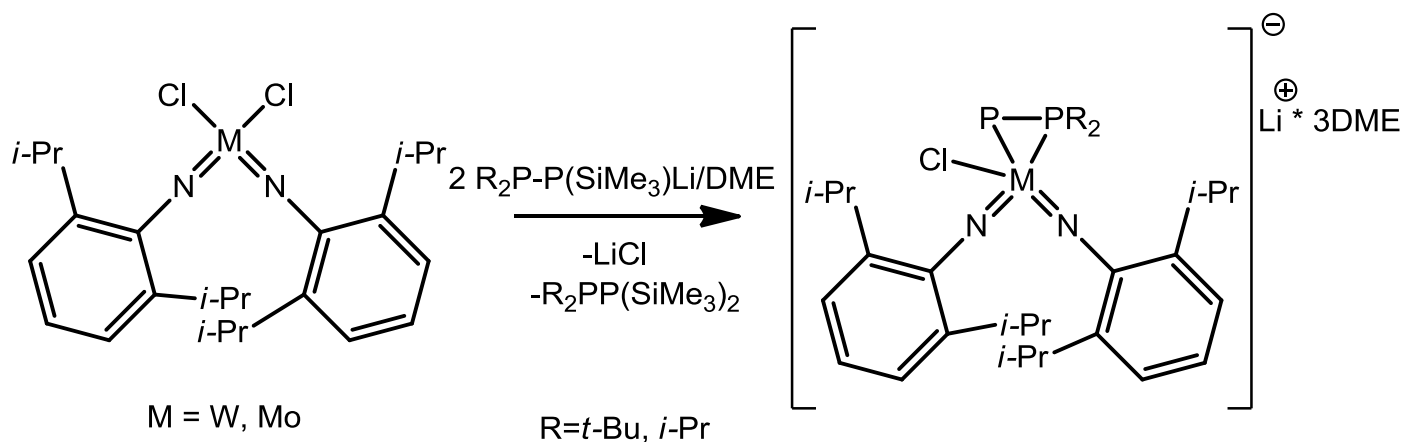
Rysunek 47. Schemat reakcji kompleksu platyny z litowanymi pochodnymi difosfanów.

Przeprowadzono w sumie 14 reakcji fosfanowych kompleksów platyny zawierających ligandy chloridowe z litowanymi pochodnymi difosfanów⁵¹ (rysunek 47). W trzech z nich produkt wyizolowano w postaci krystalicznej i przeprowadzono analizę rentgenograficzną pojedynczego kryształu ustalając strukturę w ciele stałym, dla reszty przeprowadzono analizę ³¹P-NMR i ³¹P{¹H}-NMR. W ciele stałym ustalono struktury kompleksów (*i*-Pr₂P=P)Pt[P(*p*Tol)₃]₂, (*t*-Bu₂P=P)Pt[P(*p*Tol)₃]₂ oraz [(*i*-Pr₂N)₂P=P]Pt[P(*p*Tol)₃]₂. Struktury przedstawiono na rysunku 48.

Długości wiązań pomiędzy fosfanylowym atomem fosforu a platyny leżą w przedziale 2,2893(14)-2,3059 Å. Uderzającą cechą tych struktur są duże odległości pomiędzy atomem platyny a fosforem fosfinidenowym, leżą one w zakresie 2,4024(9)-2,4088(18) Å i wskazują na słabe, oddziaływania liganda z centrum metalicznym. Zazwyczaj kompleksy fosfanylofosfinidenowe o koordynacji bocznej miały krótsze wiązanie metal-fosfor fosfinidenowy niż metal-fosfor fosfanylowy^{49, 52}. Długość wiązania P-P leży w przedziale 2,052(2)-2,062(2) Å i jest ono bardzo krótkie. We wszystkich opisywanych strukturach atomy fosforu wokół platyny leżą niemal na jednej płaszczyźnie.



Rysunek 48. Struktury kompleksów odpowiednio: $(i\text{-Pr}_2\text{P}=\text{P})\text{Pt}[\text{P}(\text{pTol})_3]_3$, $(t\text{-Bu}_2\text{P}=\text{P})\text{Pt}[\text{P}(\text{pTol})_3]_2$ oraz $[(i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{P}=\text{P}]\text{Pt}[\text{P}(\text{pTol})_3]_2$ (rysunki pochodzą z oryginalnej publikacji⁵¹).

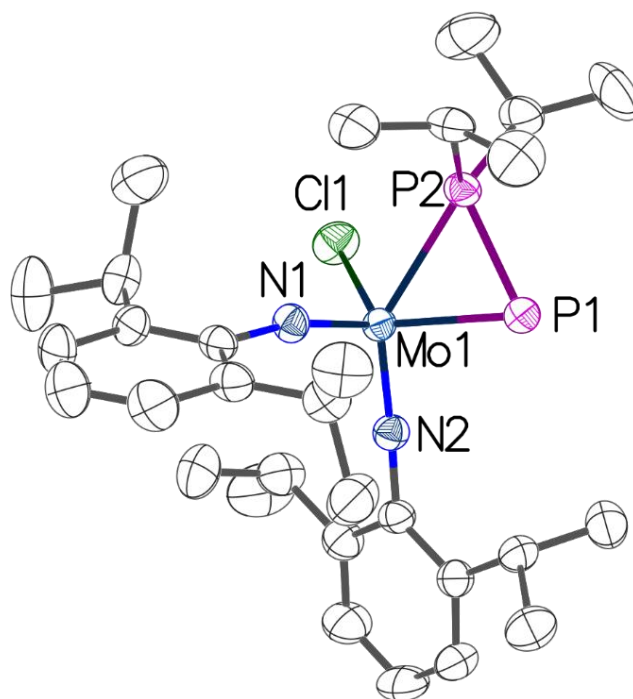


Rysunek 49. Schemat reakcji imidowych kompleksów wolframu i molibdenu z litowymi pochodnymi difosfanów.

Wyniki grupy profesora C. Cumminsa udowodniły, że ligandy amidowe stabilizują kompleksy fosfanylofosfinidenowe⁴⁷. Tego typu ligandy są silnymi donorami σ i π , w związku z czym stabilizują wysokie stopnie utlenienia metali. Mając na uwadze te wyniki, zespół prof. Pikiesa sprawdził reaktywność $\text{R}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ ($\text{R} = i\text{-Pr, } t\text{-Bu}$) względem kompleksów wolframu i molibdenu zawierających ligandy imidowe⁴⁴⁻⁴⁵.

Przeprowadzając reakcję przedstawioną na powyższym schemacie otrzymano z dobrymi wydajnościami kompleksy fosfanylofosfinidenowe. Produkty reakcji wyizolowano w postaci krystalicznej a strukturę otrzymanych związków zbadano za pomocą rentgenografii strukturalnej pojedynczego kryształu.





Rysunek 50. Struktura anionu imidowego kompleksu molibdenu.

Strukturę krystaliczną kompleksu anionowego molibdenu przedstawiono na rysunku 50, otrzymano również analogiczny związek wolframu. Związki te mają budowę jonową. Długość wiązania pomiędzy atomami fosforu wynosi 2,0886(18) Å, wartość ta wskazuje na wiązanie podwójne. Charakter tego wiązania był badany przeze mnie metodami DFT i będzie dyskutowany w dalszej części rozprawy doktorskiej. Wiązanie pomiędzy atomem fosforu a atomem molibdenu ma długość 2,3832(12) Å, a pomiędzy fosfanylowym atomem fosforu a atomem molibdenu 2,5472(13) Å. Długość wiązania P2-Mo1 jest większa niż P1-Mo1, podobnie jak dla kompleksów otrzymanych przez zespół Cummins'a. Analogiczne cechy struktury posiadają również kompleksy wolframu z kolidandami imidowymi.

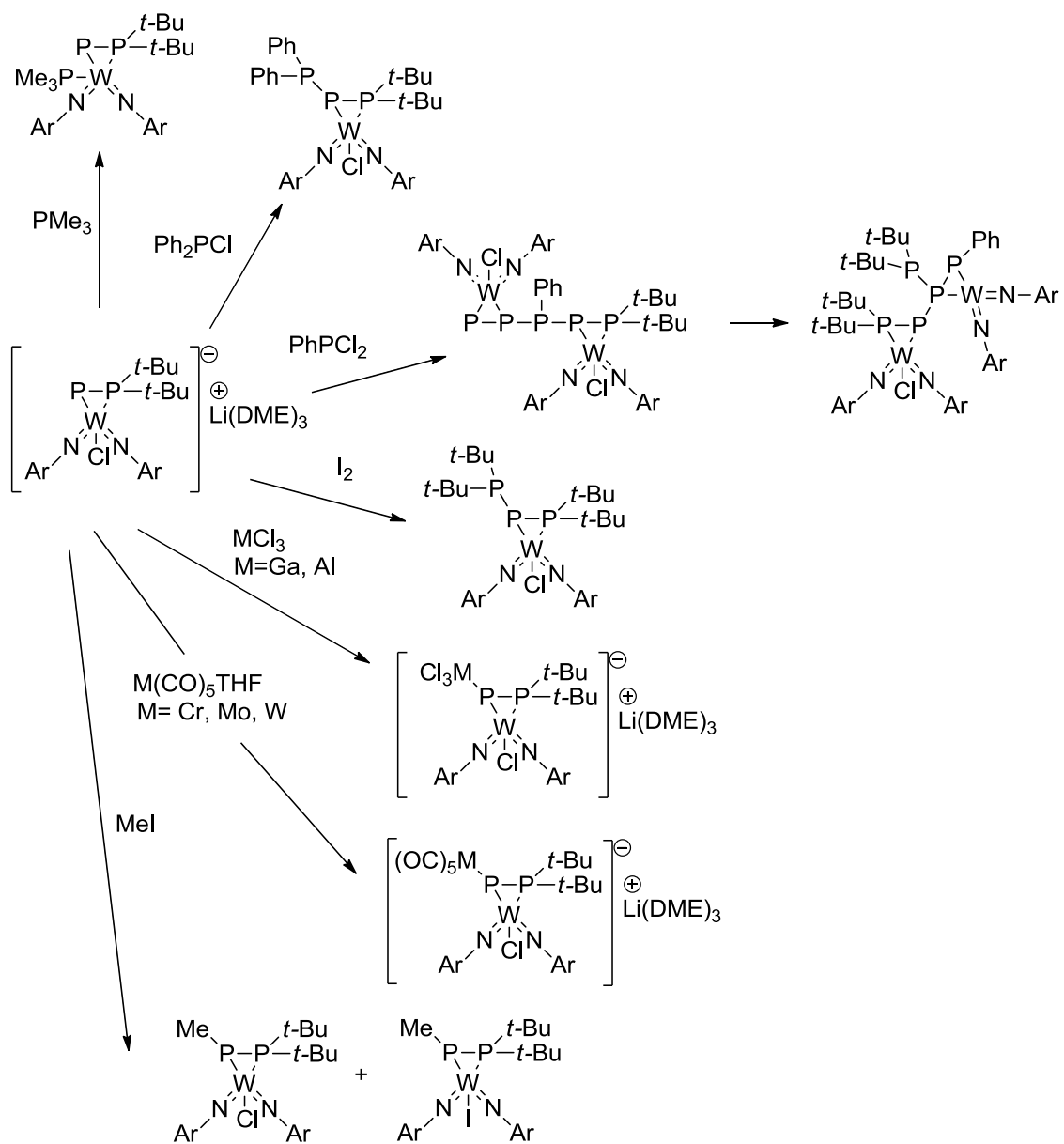
2.7.6. *Reaktywność fosfanylofosfinidowego kompleksu wolframu*

*[(2,6-*i*-Pr₂C₆H₃N)₂(Cl)-W(η²-*t*-Bu₂P=P)Li·3DME]⁵³.*

Synteza tytułowego kompleksu wolframu jest powtarzalna, a produkt izolowalny z dobrą wydajnością. Pozwoliło to na zbadanie reaktywności tego związku względem różnych odczynników (rysunek 51). Podejrzewano, że kompleks posiada właściwości nukleofilowe. W celu ich potwierdzenia przeprowadzono reakcje z halogenofosfinami^{53a}, trimetylofosfiną^{53a}, jodem^{53a}, jodkiem metylu^{53b}, karbonylkami metali^{53b} oraz trójchlorkami galu i glinu^{53b}.

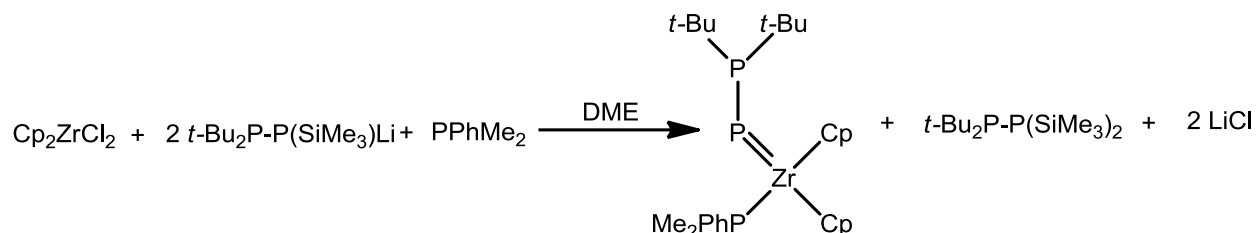


W wyniku reakcji z trimetylofosfiną powstaje kompleks fosfanylofosfinidenowy. Fosfina podstawia się na miejsce chloru dając obojętny kompleks. Reakcje z halogenofosfinami dają anionowe kompleksy zawierające polifosforowe ligandy. W wyniku reakcji z trichlorkami glinu lub galu powstaje addukt, z trichlorkiem metalu przykoordynowanym do fosforu fosfinidenowego. Reakcja z karbonylkami metali daje bimetaliczne kompleksy fosfanylofosfinidenowe, gdzie wyjściowy kompleks karbonylkowy koordynuje do fosfinidenowego atomu fosforu. Metylacja za pomocą jodku metylu daje kompleksy fosfanylofosfidowe.

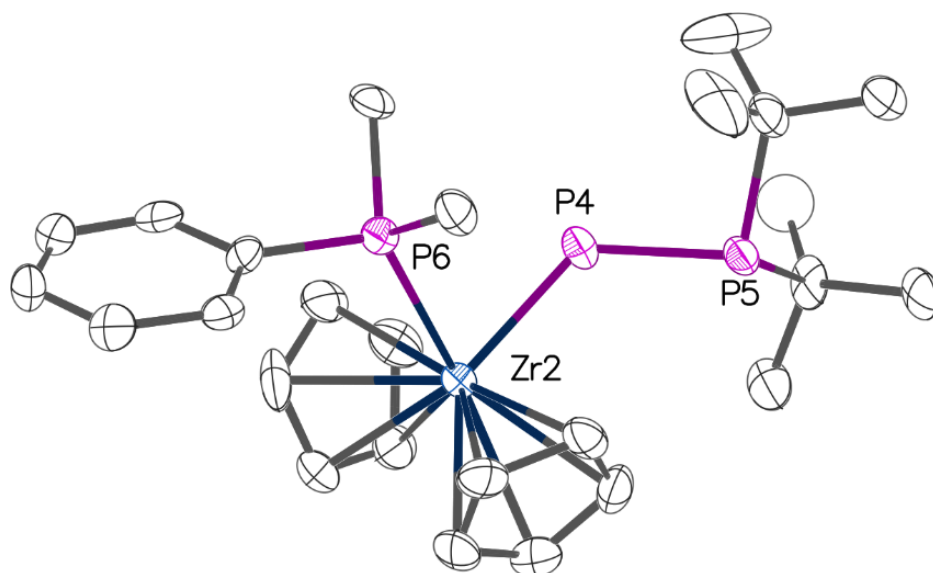


Rysunek 51. Reaktywność fosfanylofosfinidenowego kompleksu wolframu wobec różnych odczynników.

2.7.7. Kompleksy z ligandami fosfanylofosfinidowymi o koordynacji terminalnej⁴².



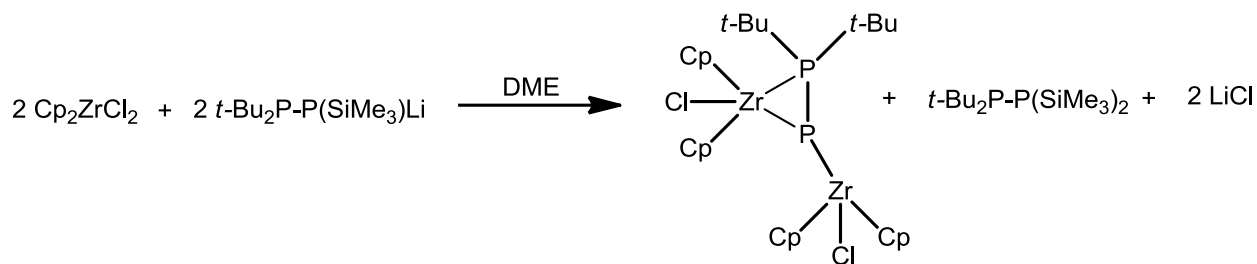
Używając trzeciorzędowych fosfin jako koligandów zauważono tworzenie się kompleksów Zr(IV) z ligandem *t*-Bu₂P-P o koordynacji terminalnej. Ligand związany jest z centrum metalicznym wiązaniem podwójnym. Duża grupa fosfanylowa jest niezbędna dla zapewnienia trwałości takich kompleksów. Próby syntezy analogicznych związków z grupami o mniejszej zawadzie sterycznej zakończyły się niepowodzeniem⁵⁴.



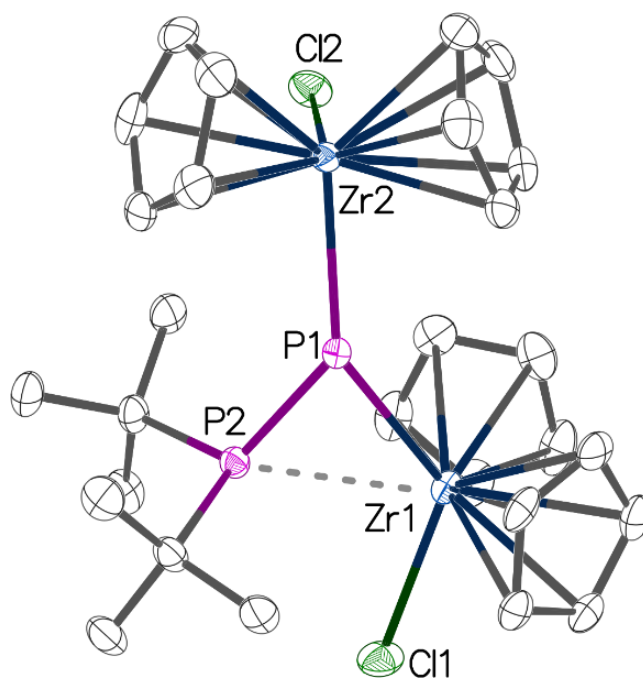
Rysunek 52. Struktura pierwszego terminalnego kompleksu fosfanylofosfinidowego.

Struktura pierwszego otrzymanego kompleksu przedstawiona jest na powyższym rysunku. Atom cyrkonu wykazuje koordynację pseudotetraedryczną. Długość wiązania pomiędzy fosforem fosfinidowym a cyrkonem wynosi 2.399(2) Å co leży w typowym zakresie dla terminalnych kompleksów fosfinidowych cyrkonu. Długość wiązania pomiędzy atomami fosforu wynosi 2.202(3) Å, jest to dość duża wartość i mocno sugeruje pojedynczy charakter tego wiązania.

2.7.8. Dwurdzeniowe kompleksy fosfanylofosfinidenowe o koordynacji zarówno „side-on” jak i terminalnej.



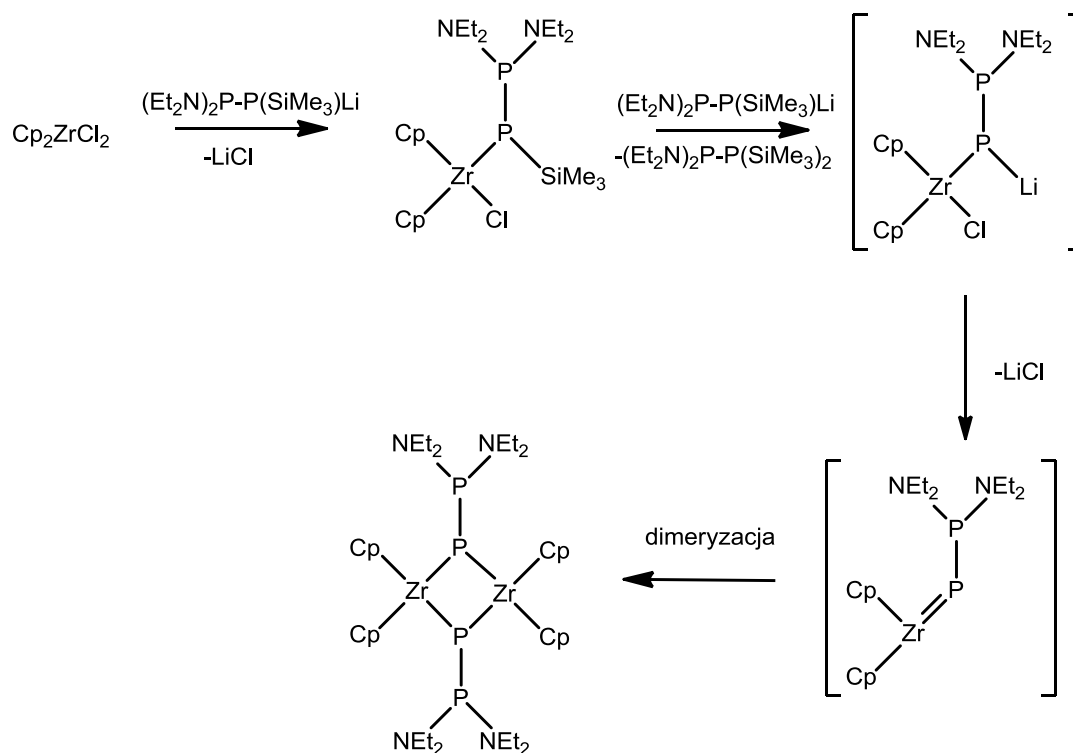
Przeprowadzając reakcję w stosunku molowym 1:1 dichlorku cyrkonocenu z pochodną litową difosfanu otrzymano bimetaliczny dwurdzeniowy kompleks o koordynacji terminalnej względem jednego centrum metalicznego jak i side-on względem drugiego^{42, 55}.



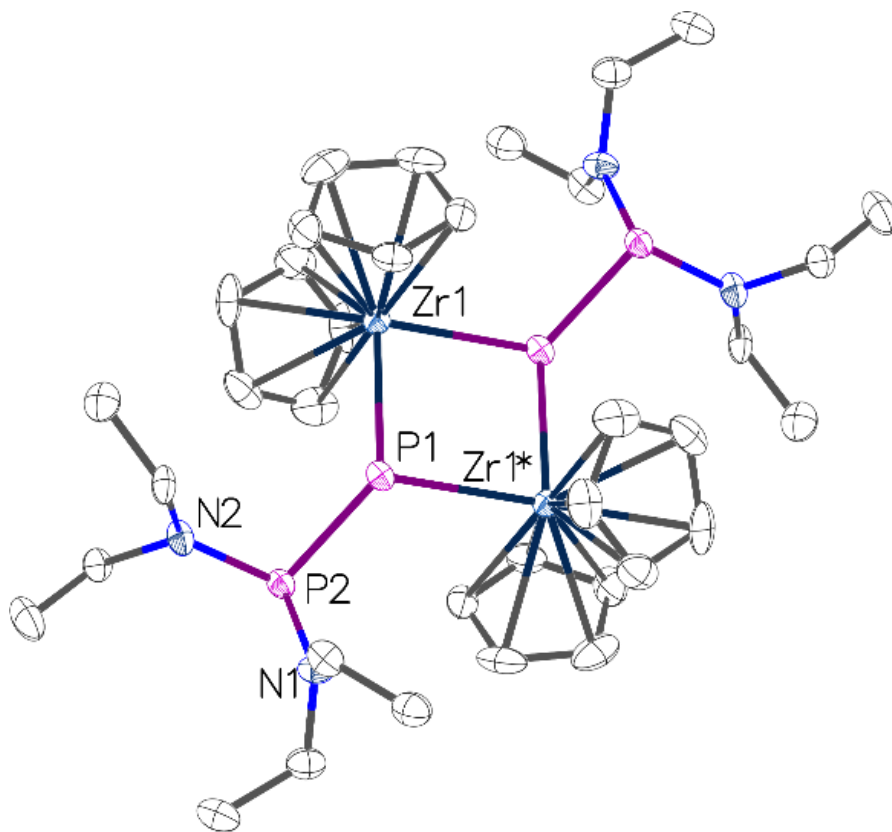
Rysunek 53. Struktura bimetalicznego kompleksu cyrkonu.

Struktura otrzymanego kompleksu przedstawiona jest na rysunku 53. Zr1 wykazuje koordynację zniekształconej bipiramidy trygonalnej, z kolei Zr2 ma kształt zniekształconego tetraedru. Długość wiązania P2–Zr1 wynosi 2,839(4) Å, co jest wartością dużą jednak wciąż jasno potwierdzającą obecność wiązania i koordynację side-on. Długość wiązania P1–Zr1 wynosi 2,6799(5) Å i jest podobna do długości wiązania Zr–P w związku $[(\eta^2\text{-MesP=PMes})\text{ZrCp}_2]$ ⁵⁶ i sugeruje częściowy udział wiązania π . Długość wiązania pomiędzy atomami fosforu wynosi 2,1128(6) Å co świadczy o udziale wiązania podwójnego.

2.7.9. Kompleksy z mostkującymi ligandami fosfanylofosfinidenowymi.



Używając do reakcji pochodnej litowej difosfanu z grupami dietyloamidowymi udało się wyizolować pierwszy dimeryczny kompleks z ligandem R_2PP . Reakcja przebiega podobnie jak w przypadku pozostałych opisanych kompleksów, jednak w tym wypadku powstający terminalny kompleks fosfanylofosfinidenowy jest nietrwały i dimeryzuje tworząc omawiany związek⁵⁷.



Rysunek 54. Struktura dimerycznego kompleksu fosfanylofosfinidenu.

Otrzymaną strukturę przedstawiono na powyższym rysunku. Związek ten posiada centrum symetrii. Obydwa atomy cyrkonu posiadają koordynację zniekształconego tetraedru, a fragment P1-Zr1-P1*-Zr1* jest płaski. Długość wiązania P1-P2 wynosi 2,215(3) Å typowo dla pojedynczego wiązania P-P. Długości wiązań P1-Zr1 oraz P1-Zr1* są zbliżone do siebie i wynoszą odpowiednio 2,598(2) Å oraz 2,613(3) Å, co odpowiada znanemu $\text{Cp}_2\text{Zr}\{\mu_2\text{-P}[\text{SiMe}_2\text{C}(i\text{-Pr})\text{Me}_2]\}_2\text{ZrCp}_2$ ⁵⁸ (2,608 Å) i jest niewiele dłuższe od odpowiadających wiązań anionowego kompleksu $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu_2\text{-PPh})_2\text{ZrCp}_2]^-$ (2,58 Å)⁵⁹

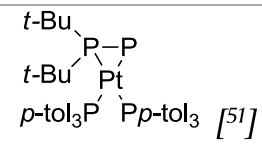
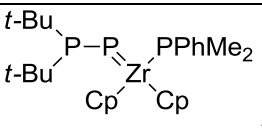
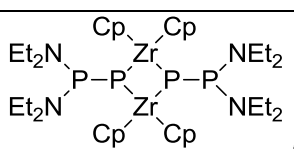
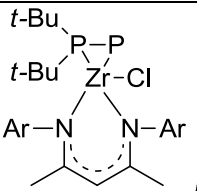
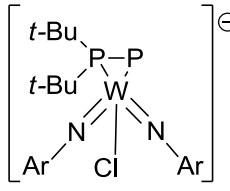
2.7.10. Charakterystyczne przesunięcia chemiczne i stałe sprzężenia opisywanych kompleksów fosfanylofosfinidenu

Na podstawie widm ³¹P-NMR można wywnioskować sposób wiązania się liganda R₂PP oraz właściwości samego liganda jak i jego struktury elektronowej. Dokładna dyskusja własności NMR w świetle badań DFT opisywanych związków znajduje się w dziale 5.4. Wartości przesunięć chemicznych oraz stałych sprzężenia



wybranych charakterystycznych kompleksów fosfanylofosfinidenowych są zebrane w tabeli 1.

Tabela 1. Wartości przesunięć chemicznych oraz stałych sprzężenia dla wybranych kompleksów fosfanylofosfinidenowych w widmie ^{31}P -NMR.

Kompleks	$\delta P_{\text{fosfiniden}} [\text{ppm}]$	$\delta P_{\text{fosfanyl}} [\text{ppm}]$	$^1J_{\text{P-P}} [\text{Hz}]$
 [51]	-38,8	77,5	615
 [42]	728,2	64,6	284
 [57]	140,1	140,1	296
 [60]	432,7	117,1	441
 [42, 51a]	17,7	62,5	454

Jak widać z powyższej tabeli wartości przesunięć chemicznych fosfanylowego atomu fosforu nie odbiegają od siebie w znaczący sposób i mieszczą się w zakresie ~60-140 ppm. W przypadku atomu fosfinidenowego różnice są znacznie większe. Warto zwrócić uwagę na korelację pomiędzy wielkością stałej sprzężenia a przesunięciem chemicznym fosfinidenowego atomu fosforu. Wartość przesunięcia chemicznego fosforu fosfinidenowego jest związana z rzędowością wiązania fosfor-metal – czym jest ona wyższa tym wyższy jest rząd wiązania. Wartość stałej sprzężenia jest powiązana z rzędowością wiązania fosfor-fosfor – czym wyższa jest stała sprzężenia tym wyższy jest udział wiązania podwójnego.

2.8. Modelowanie molekularne

Chemia jest nauką istniejącą w społecznej świadomości jako nauka w większości eksperymentalna. Słusznie. Przywołując słowa Richarda Feynmana „testem wszelkiej wiedzy jest eksperyment”⁶¹. Wykonanie eksperymentu jednak wymaga czasu, sprzętu, odczynników, cierpliwości, umiejętności, często szczęścia, a i tak nie jest to gwarantem jego powodzenia.

Dobrze skonstruowany model pozwala wyeliminować część wspomnianych wcześniej przeszkód, przede wszystkim wymaga mniej czasu i nie wymaga odczynników, a w dobie cztero, ośmio i szesnastordzeniowych komputerów noszonych w kieszeni, trudność ze zdobyciem odpowiedniego sprzętu obliczeniowego schodzi na dalszy plan.

Modelowanie molekularne to ogólne pojęcie zawierające w sobie wszystkie metody – teoretyczne i obliczeniowe pozwalające na utworzenie modelu bądź modelu właściwości interesującej nas cząsteczki bądź atomu. Najmniejszą częścią składową takiego modelu może być atom jak w przypadku mechaniki molekularnej, bądź elektrony jak w przypadku metod chemii kwantowej.

Częstym problemem z metodami obliczeniowymi jest wyraźny podział na chemików – eksperymentatorów oraz fizyków – obliczeniowców. Obydwie te grupy ludzi rozpatrują świat w innych kategoriach i na różnych poziomach teorii. Dla chemika, który większość czasu spędza w laboratorium przy sprzęcie laboratoryjnym znajomość całej teorii mechaniki kwantowej oraz umiejętność wyprowadzenia wszystkich twierdzeń na których opierają się współczesne metody obliczeniowe nie zawsze będzie przydatne. Z drugiej strony dla fizyków prawa używane np. w chemii organicznej mogą być zbyt ogólne i oparte na zbyt dużych uproszczeniach.

Przez długi czas było to ogromną barierą wejścia dla ludzi, dla których obliczenia miały być jedynie kolejnym narzędziem w laboratorium chemicznym. Na szczęście wraz z rosnącą mocą obliczeniową domowych komputerów i rozwojem graficznych interfejsów do popularnych pakietów obliczeniowych, chemia obliczeniowa trafia do coraz szerszego grona – w tym jako narzędzie dla eksperymentatorów. I tak jak nieznanie języka maszynowego nie przeszkadza większości ludzi w użytkowaniu komputerów, tak obliczenia stają się użytecznym narzędziem dla ludzi na co dzień operujących kolbami i probówkami.



2.8.1. Metody mechaniki molekularnej

W metodach mechaniki molekularnej stosuje się zasady mechaniki klasycznej. Każdy atom jest reprezentowany przez punkt materialny w przestrzeni posiadający promień, polaryzowalność oraz ładunek. Wiązania są traktowane jako sprężyny, o długości pozyskanej z pomiarów bądź dokładnych obliczeń. Czasami w zależności od wielkości układu można dokonywać dalszych uproszczeń np. traktując grupę metylową jako pojedynczy punkt.

Energię potencjalną układu minimalizuje się używając pola siłowego czyli funkcji wykorzystującej zestaw parametrów w celu opisanie tej energii. Parametry pola siłowego pozyskiwane są zarówno z eksperymentalnych pomiarów jak i wyników dokładnych obliczeń metodami chemii kwantowej.

Główną zaletą mechaniki molekularnej jest możliwość modelowania bardzo dużych układów składających się z nawet milionów atomów, dzięki czemu można modelować np. skomplikowane układy białkowe występujące w organizmach żywych. Wadą tych metod jest to, że przez to że są to metody półempiryczne, nadają się tylko do dobrze poznanych grup związków. Jeśli obiektem zainteresowań są układy jako całość mało zbadane, takie gdzie są duże różnice w długościach wiązań lub kątach pomiędzy tymi samymi atomami metody te stają się bardzo mało użyteczne, bo dążą do wyniku uśrednionego na podstawie niewielkiej ilości danych.

2.8.2. Metody mechaniki kwantowej – teoria funkcjonału gęstości elektronowej

Aby opisać daną cząsteczkę najdokładniej jak pozwala nam na to współczesna wiedza należy posłużyć się zasadami mechaniki kwantowej. W tym celu należy posłużyć się równaniem Schrödingera. Niestety ścisłe analityczne rozwiązanie tego równania jest możliwe jedynie dla bardzo prostych układów tj. wodoru i atomów wodoropodobnych. Jest to spowodowane tym, że każdy elektron w cząsteczce ma wpływ na każdy inny elektron i poziom skomplikowania takich układów jest ogromny.

Aby jednak posłużyć się wspomnianymi metodami do opisu cząsteczek o realnym laboratoryjnym znaczeniu można posłużyć się szeregiem metod, które opierają się na różnych uproszczeniach w celu rozwiązania przybliżonego równania Schrödingera.

Jedną z najpopularniejszych takich metod, zdobywającą z roku na rok coraz większe zainteresowanie jest Teoria Funkcjonału Gęstości Elektronowej (Density Functional Theory – DFT). Głównym założeniem tej metody jest to, że wszystkie



własności układu zależą od gęstości elektronowej. Gęstość elektronowa jest miarą prawdopodobieństwa odnalezienia elektronu w danym miejscu – czym większa jest gęstość elektronowa tym większe prawdopodobieństwo znalezienia elektronu.

Najważniejszym uproszczeniem stosowanym w DFT jest przybliżenie Borna-Oppenheimera. Zakłada ono, że jądra atomowe pozostają w spoczynku. Wynika to stąd, że elektron jest lżejszy od protonu około 1836 razy, w związku z czym elektrony są w stanie niemalże natychmiastowo odpowiedzieć na zmianę położenia jądra.

Drugim uproszczeniem na którym opierają się metody DFT to pominięcie wzajemnego oddziaływania ze sobą elektronów układu. Najpopularniejszą metodą realizacji DFT jest metoda Kohna-Shama, gdzie wzajemne oddziaływanie elektronów zastąpione jest elektronami nie oddziaływującymi ze sobą, natomiast oddziaływującymi z jądrami i efektywnym potencjałem, który dobiera się tak aby gęstość nieoddziaływujących elektronów była równa gęstości rzeczywistej układu.

2.8.3. Procedury chemii kwantowej⁶²

Aby obliczyć interesujące nas wielkości należy najpierw wybrać metodę jaką obliczenia będą wykonywane. Metodologię należy dobrać w zależności od rozmiaru liczonego układu, mocy obliczeniowej którą się dysponuje, a także od tego jakie właściwości będą obliczane. Niestety nie ma jednej metody, która pozwala na dużą dokładność pod każdym względem z zachowaniem małego kosztu obliczeniowego, dlatego wybranie bazy funkcyjnej oraz funkcjonału jest jednym z najważniejszych wyborów w projektowaniu eksperymentu obliczeniowego.

Głównym celem chemii kwantowej jest otrzymanie rozwiązania równania Schrödingera. Dodatkowo aby miało to jakąkolwiek praktyczną wartość musi być to rozwiązanie odpowiednio dokładne z zachowaniem relatywnie krótkiego czasu obliczeń, wbrew prostemu wydźwiękowi jest to zadanie które okazało się nadzwyczaj trudne.

W najpopularniejszych metodach, w tym w metodzie Kohna-Shama liczenie rozpoczyna się od policzenia wyznacznika Slatera dla jednoelektronowych $\chi_i(r,\omega)$ funkcji zwanych spinorbitalami – najprostszymi n -elektronowych funkcji spełniających zasadę antysymetryczności Pauliego. Każdy ze spinorbitali jest antysymetryzowanym iloczynem orbitalu molekularnego $\psi_i(r)$ i funkcji spinowej $\alpha(\omega)$ lub $\beta(\omega)$. $\psi_i(r)$ znajduje się za pomocą metody pola samouzgodnionego (SCF – self consistent field)

W metodzie SCF n -elektronowe równanie Schrödingera jest zastąpione układem n sprzężonych jednoelektronowych równań całkowo-różniczkowych. Równania te są wysoce nieliniowe i wymagają iteracyjnych technik obliczeniowych w celu ich rozwiązania.

Pierwsze orbitale molekularne są przybliżane z danych eksperymentalnych bądź zgadywane, następnie służą do obliczenia potencjału odczuwanego przez elektron w polu jąder i innych elektronów. Odpowiadające temu jednoelektronowe równanie Schrödingera jest następnie rozwiązywane aby obliczyć następne przybliżenie orbitali, proces ten jest powtarzany do momentu, gdy różnice pomiędzy kolejnymi przybliżeniami orbitali są poniżej założonego progu, wtedy mówimy o samouzgodnieniu. Najbardziej wymagające obliczeniowo jest obliczenie potencjału, który jest wyrażony za pomocą równań całkowych w wybranej bazie funkcyjnej.

Baza funkcyjna jest to zbiór funkcji służących do opisanie funkcji falowej, w celu wyrażenia cząstkowych równań w postaci równań algebraicznych, które z większą łatwością mogą być policzone za pomocą komputera. Można wyróżnić dwa główne rodzaje baz funkcyjnych: typu Slatera (STO – Slater Type Orbitals) oraz Gaussowskie (GTO – Gaussian Type Orbitals). Orbitale typu Slatera mają większy sens fizyczny i dość dokładnie oddają obszary blisko jądra atomowego, są one natomiast bardziej wymagające pod względem obliczeniowym. Każdą funkcję Slatera można jednak przybliżyć z pożądaną dokładnością za pomocą sumy odpowiedniej ilości funkcji Gaussowskich. Z tego powodu większość pakietów obliczeniowych używa baz funkcyjnych w postaci funkcji Gaussa, ponieważ komputery są w stanie szybciej policzyć łatwiejsze do obliczenia całki z funkcji Gaussa nawet jeśli jest ich znacznie więcej. W orbitalach STO bazy nazywa się poprzez ilość funkcji użytych do opisanie każdego walencyjnego orbitalu atomowego (np. DZ – double zeta – odpowiada dwóm funkcjom dla każdego walencyjnego orbitalu atomowego). W orbitalach GTO wielkość bazy określa się poprzez ilość funkcji Gaussa użytych do opisu pojedynczej funkcji bazy. Dodatkowo używa się tzw. funkcji polaryzacyjnych czyli dodatkowych orbitali pozwalających na większą asymetrię wokół jądra, ma to duży wpływ w dokładnym opisie wiązań chemicznych, gdyż często są one spolaryzowane.

Równania Kohna-Shama są dokładne – zakładają jedynie zmapowanie całkowicie oddziaływującego ze sobą układu na układ nie oddziaływujących ze sobą elektronów, który ma taką samą gęstość elektronową ze względu na zastosowanie efektywnego potencjału zwanego potencjałem korelacyjno-wymiennym. W tym miejscu pojawia się przybliżenie. Dokładna forma potencjału korelacyjno-wymiennego nie jest znana. Są dwie najpopularniejsze metody przybliżenia tego potencjału. Pierwszą z nich jest przybliżenie lokalnej gęstości (LDA - Local Density Approximation), które zakłada że energia korelacyjno-wymiennej w punkcie r jest równa energii korelacyjno-wymiennej jednorodnego gazu elektronowego, który posiada taką samą gęstość w punkcie r . Jest to duże uproszczenie, które pomija niejednorodności w gęstości elektronowej i metoda LDA znana jest z tego ze zawyża policzone energie. Drugą metodą jest uogólnione przybliżenie gradientowe (GGA –

General Gradient Approximation). W tej metodzie niejednorodności gęstości elektronowej są uwzględnione poprzez użycie gradientów gęstości elektronowej. W przeciwieństwie do metody LDA, GGA nie ma jednej unikalnej formy przez co istnieje wiele wariantów (np. BP86, PW91, BLYP, PBE itd.), które mają różne mocne i słabe strony w zależności od liczonego układu.

2.8.4. Amsterdam Density Functional (ADF)

W mojej pracy do obliczeń DFT posłużyłem się pakietem obliczeniowym ADF. Jest to program, który powstał w latach 70. XX wieku i jest rozwijany do dziś. Cechami wyróżniającymi go na tle reszty oprogramowania są: prosty i intuicyjny interfejs graficzny, bazy funkcyjne dla wszystkich atomów w układzie okresowym, dobra parallelizacja procesów obliczeniowych oraz użycie orbitali typu Slatera. Te ostatnie dzięki dokładnemu odwzorowaniu funkcji falowej, zwłaszcza w obrębie jądra atomowego (zachowujące się zgodnie z twierdzeniem Kato) mają wpływ na dokładne odwzorowanie właściwości NMR. Ponadto ADF doskonale sprawdza się do obliczeń układów zawierających metale przejściowe.

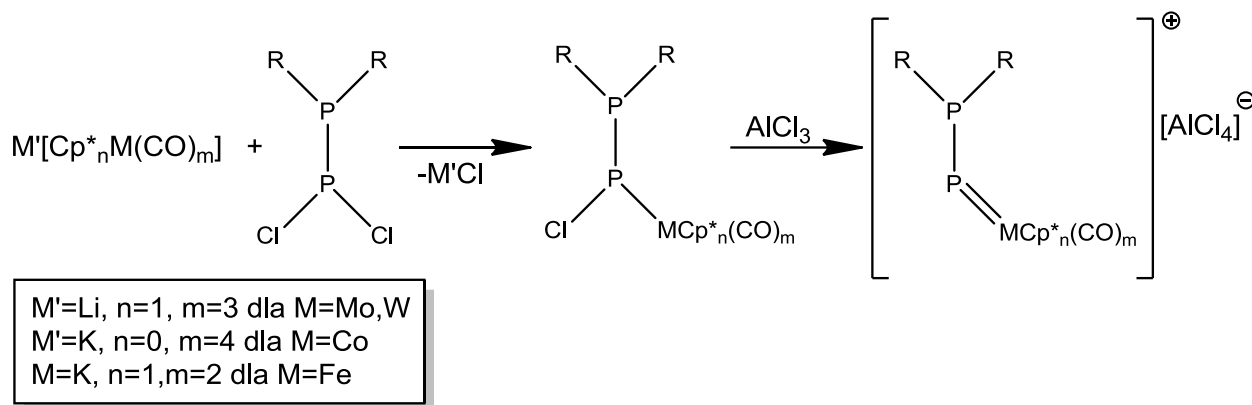
Do obliczeń wybrałem ADF, z powodu stosunkowo łagodnej krzywej uczenia – przejrzysty interfejs graficzny oraz duża ilość oficjalnych poradników i wsparcia pozwoliły na efektywne samodzielne kształcenie się w technikach obliczeniowych.

Techniki obliczeniowe pozwoliły mi poznać takie właściwości interesujących mnie związków, których nie byłbym w stanie ustalić eksperymentalnie. Wartości te często bardzo dokładnie tłumaczą zbadaną reaktywność i na jej podstawie pomagają w przewidywaniu reaktywności i własności związków. Wyjątkowo użytecznym narzędziem okazały się funkcje Fukui, dzięki którym mogłem poznać centra wrażliwe na ataki nukleofilowe i elektrofilowe w cząsteczce. Symulacja widm NMR jest cennym narzędziem wspomagającym eksperymenty NMR. Przykładowo potrafi z dobrym przybliżeniem podać rejon w którym należałoby się spodziewać sygnałów od oczekiwanego związku i daje informacje czy sygnały w widmie odpowiadają planowanemu efektowi syntezy czy też produktom ubocznym. Z kolei analiza orbitali molekularnych oraz Naturalnych Orbitali Wiążących (NBO) są doskonałymi narzędziami do wytłumaczenia różnych sposobów wiązania się liganda z centrum metalicznym.

3. Reaktywność podstawionych 1,1-dichlorodifosfanów względem anionowych kompleksów metali przejściowych zawierających ligandy karbonylowe.

3.1. Wstęp

Głównym celem była synteza nieotrzymanych dotychczas kompleksów fosfanylofosfinidenowych o charakterze elektrofilowym. W tym celu użyłem zmodyfikowanej metody grupy Carty'ego tj. reakcji dichlorowej pochodnej fosfanu z anionowym kompleksem metalu posiadającym przeciwjon litu lub potasu (rysunek 25). W metodzie tej zamiast $\text{Cl}_2\text{P-NR}_2$ posłużyłem się $\text{Cl}_2\text{P-PR}_2$. Jest to przedstawione na poniższym schemacie. Zakładałem, że podstawnik fosfanylowy powinien mieć stabilizujący wpływ na grupę fosfinidenową, podobne jak grupa amidowa. Dodatkowo jest to nowa metoda syntezy kompleksów metali z ligandem zawierającym wiązanie fosfor-fosfor.



Rysunek 55. Modyfikacja metody Carty'ego w celu otrzymania kompleksów z ligandem difosforowym.

W użytych do reakcji $\text{Li}[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3]$, $\text{Li}[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_3]$ i $\text{K}[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]$ atom metalu przejściowego występuje na 0 stopniu utlenienia lub -1 stopniu utlenienia ($\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$). Niski stopień utlenienia jest stabilizowany przez obecność ligandów karbonylkowych. Dodatkowymi ligandami są ligandy Cp^* , które powodują zmniejszenie reaktywności otrzymanych związków poprzez zmniejszenie elektrofilowości¹⁷ oraz zwiększenie zawady sterycznej. Reakcje zostały przeprowadzone pomiędzy wymienionymi związkami a $t\text{-Bu}_2\text{PPCl}_2$, oraz w dalszym etapie z innymi podstawionymi dichlodifosfanami ($i\text{-Pr}$, Ph).

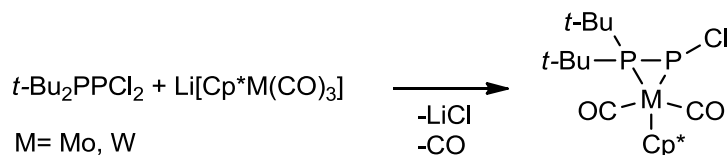
W pierwszym etapie spodziewałem się powstania kompleksu fosfanylofosfidowego. W celu przeprowadzenia takiego związku w kompleks fosfinidenowy planowałem przeprowadzić reakcję z nadmiarem AlCl_3 aby oderwać anion chlorkowy z fosforu fosfidowego (rysunek 55). Zarówno kompleksy fosfanylofosfidowe jak fosfanylofosfinidenowe tego rodzaju nie są znane.

Finalnie reaktywność difosforowego substratu okazała się bardzo różna od aminofosfanów użytych przez Carty'ego i wyniki reakcji były inne od

przewidywanych. W toku badań zrezygnowałem z używania substratu żelazowego, ponieważ we wstępnych reakcjach nie dawał obiecujących wyników. Występowały problemy z izolacją - sam substrat dobrze krystalizuje co uczyniło próby oddzielenia produktów w postaci krystalicznej bardzo uciążliwymi, ponadto produkty były prawdopodobnie paramagnetyczne przez co niemożliwe było również śledzenie reakcji za pomocą badań NMR. Najlepiej przebadłem reakcje z kompleksami wolframu i molibdenu co zostało opublikowane⁶³, reakcje z kompleksem kobaltu również dały interesujące wyniki. W tym rozdziale osobno omówię wyniki dla molibdenu i wolframu i osobno wyniki dla kobaltu.

3.2. Reakcje z kompleksami Mo i W⁶³

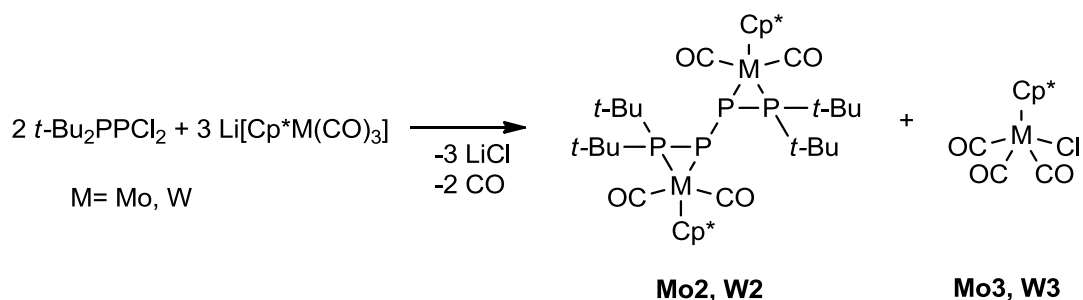
Roztwór $\text{Li}[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3]$ ⁶⁴ w THF wkraplałem w temperaturze -60°C do pentanowego roztworu $t\text{-Bu}_2\text{P-PCl}_2$ ⁶⁵ w stosunku molowym 1:1, mieszaninę pozostawiłem w tej temperaturze przez godzinę. Roztwór reakcyjny zmieniał barwę z ciemnobrązowej na czerwoną. Następnie roztwór ogrzałem do temperatury pokojowej i badałem przy pomocy NMR. W widmie fosforowym widoczny jest układ spinowy AX ($\delta = 133,2$ ppm oraz $63,8$ ppm, $^1J_{\text{P-P}} = -579\text{Hz}$), który odpowiada $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PCl-P-}t\text{-Bu}_2)]$, widoczne są również silne singlety od $t\text{-Bu}_2\text{PCl}$ oraz $t\text{-Bu}_2\text{PH}$ (Rysunek 56).



Rysunek 56. Powstawanie **Mo1** i **W1**.

Próba izolacji **Mo1** poprzez krystalizację z pentanu dała niewielką ilość pomarańczowo-czerwonych kryształów, które okazały się dimerami teoretycznego kompleksu fosfanylofosfinidowego – $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{P=P})]_2$ (**Mo2**) oraz niewielką ilość ciemnoczerwonego związku, który okazał się $[\text{Cp}^*(\text{CO})_3\text{MoCl}]$ **Mo3**.

Reakcję powtórzyłem, z tą różnicą, że stosunek molowy $\text{Li}[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3]$ do $t\text{-Bu}_2\text{P-PCl}_2$ wynosił 2:1. Na widmie $^{31}\text{P-NMR}$ pojawiły się sygnały należące do $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{P=P})]_2$ (**Mo2**) – układ spinowy AA'XX' ($\delta = 79,8$ ppm oraz $-139,4$ ppm). Roztwór odparowałem do sucha pod obniżonym ciśnieniem, a pozostałość ekstrahowałem pentanem i krystalizowałem. W pierwszym rzucie otrzymano duże ilości **Mo3**, po oddzieleniu roztworu, przy kolejnych krystalizacjach krystalizował **Mo2** jako mieszanina racemiczna RR/SS. Powstawanie **Mo2** można wytłumaczyć jako produkt reakcji redoks z $\text{Li}[\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_3]$ będącym reduktorem (Rysunek 57).



Rysunek 57. Schemat powstawania **Mo2** i **W2**.

Aby potwierdzić lub wykluczyć powstawanie przejściowego $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(t\text{-Bu}_2\text{P}=\text{P})]$ (**Mo4**) przeprowadziłem reakcję prowadzącą do **Mo2** w obecności difenyloacetylenu²³: Sporządziłem roztwór $t\text{-Bu}_2\text{P}(\text{Cl})_2$ i difenyloacetylenu w pentanie w stosunku molowym 1:1,4, a następnie dodałem równomolową ilość stałego $\text{Li}[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3]$. Reakcję prowadziłem w temperaturze -70°C . Mieszaninę reakcyjną ogrzałem do temperatury pokojowej i mieszałem przez noc. Próby krystalizacji dały jedynie difenyloacetylen oraz **Mo2**, natomiast nie utworzył się fosfiran. Sugeruje to, że dimer **Mo2** nie tworzy się poprzez przejściowy kompleks fosfinidowy **Mo4** lub, że **Mo4** nie reaguje wystarczająco szybko z PhCCPh . Wyniki obliczeń DFT wskazują na znaczący charakter rodnikowy $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(t\text{-Bu}_2\text{P}=\text{P})]$ i reakcja dimeryzacji pomiędzy rodnikami może być szybciej niż pomiędzy rodnikiem i alkinem.

Reakcje $\text{Li}[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_3]$ ⁶⁴ z $t\text{-Bu}_2\text{P}-\text{P}(\text{Cl})_2$ przypominają te dla molibdenowego analogu. $\text{Li}[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_3]$ reaguje z substratem fosforowym w niskiej temperaturze dając kompleks fosfanylofosfidowy **W1** widoczny w widmie ^{31}P -NMR jako układ spinowy AX ($\delta = 151,8\text{ppm}$ oraz $75,1\text{ppm}$, $J_{\text{P-P}} = -447\text{ Hz}$) poza nim widoczne są singlety przy $146,4\text{ppm}$ oraz $19,5\text{ ppm}$ odpowiadające kolejno $t\text{-Bu}_2\text{P}(\text{Cl})_2$ oraz $t\text{-Bu}_2\text{P}(\text{H})_2$. Tak jak w przypadku kompleksu molibdenu próba krystalizacji **W1** dała jedynie kryształy dimerycznego kompleksu **W2** i chlorowanego **W3**.

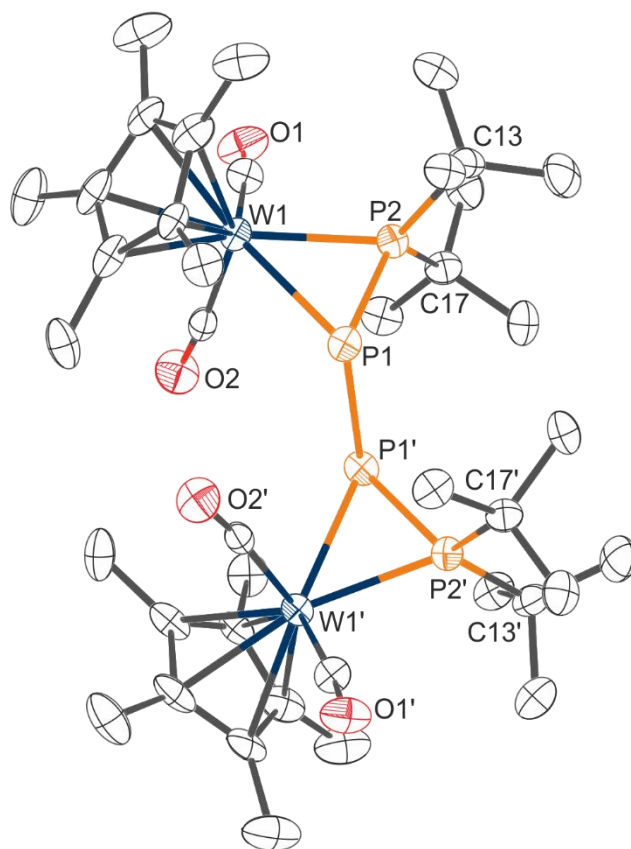
Reakcja $\text{Li}[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_3]$ z $t\text{-Bu}_2\text{P}-\text{P}(\text{Cl})_2$ w stosunku molowym 2:1 dała dimeryczny kompleks $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{P}=\text{P})]_2$ (**W2**) widoczny w ^{31}P -NMR jako układ spinowy AA'XX' ($\delta = 47,8\text{ppm}$ i $-171,9\text{ ppm}$, $J_{\text{A-X}} = -524\text{Hz}$, $J_{\text{X-X}} = -350\text{Hz}$) wraz z singletami ($\delta = 164,1\text{ ppm}$, $J_{\text{P-W}} = 256\text{Hz}$; $\delta = 54,9\text{ ppm}$, $J_{\text{P-W}} = 214\text{Hz}$, $J_{\text{P-H}} = 314\text{ Hz}$) oraz sygnałami pochodzącymi od kompleksu z grupą $t\text{-Bu}_2\text{P}-\text{PH}$ (układ spinowy AX, $\delta = 76,6\text{ ppm}$, $-101,9\text{ ppm}$, $J_{\text{P-P}} = -331,5\text{Hz}$, $J_{\text{P-H}} = 225,7\text{ Hz}$) sugerującymi rozszczepienie wiązania P-P biegnące jako reakcja uboczna.

W celu zbadania trwałości otrzymanego **Mo2**, przeprowadziłem próby rozerwania wiązania P-P w reakcjach silnymi zasadami, a także próby wymiany ligandów w reakcjach z fosfinami. Reakcje zostały wykonane w skali NMR – za

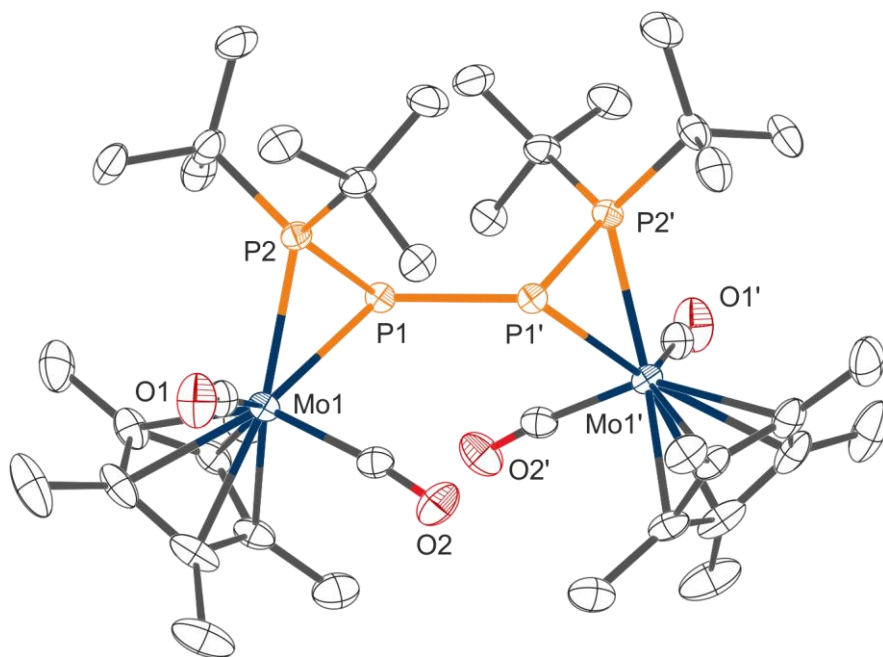
każdym razem użyto 0,025mmol **Mo2**, a reakcję prowadzono w 0,7cm³ THF-d₈. W reakcjach z fosfinami trzykrotny nadmiar molowy fosfiny – PMe₃ lub PPhMe₂ był wkraplany do roztworu **Mo2**. Badania reaktywności kompleksu **Mo2** prowadzono poprzez dodanie roztworu **Mo2** do roztworu drugiego reagenta. W zależności od odczynnika używano różnych stosunków molowych (reagent:**Mo2**): 1:1 LiPPh₂, 2:1 *t*-BuOLi, 2:1 *t*-Bu₂PLi, 1:1 *t*-BuLi, 1:1 K₂C₈. Próbki badano za pomocą NMR od razu po zmieszaniu dwóch odczynników i po 24h. W żadnej z prób nie pojawiły się nowe sygnały w widmie ³¹P-NMR, ani nie zmniejszyła się intensywność sygnałów pochodzących od **Mo2** co świadczy o braku reakcji, pomiędzy badanymi odczynnikami a otrzymanym kompleksem. Pomimo braku nowych związków jest to mocny dowód na trwałość kompleksów i ligandów tetrafosforowych.

Struktury w cieple stałym związków **Mo2**, **W2** oraz **W3** zostały ustalone przy pomocy analizy rentgenograficznej pojedynczego kryształu.

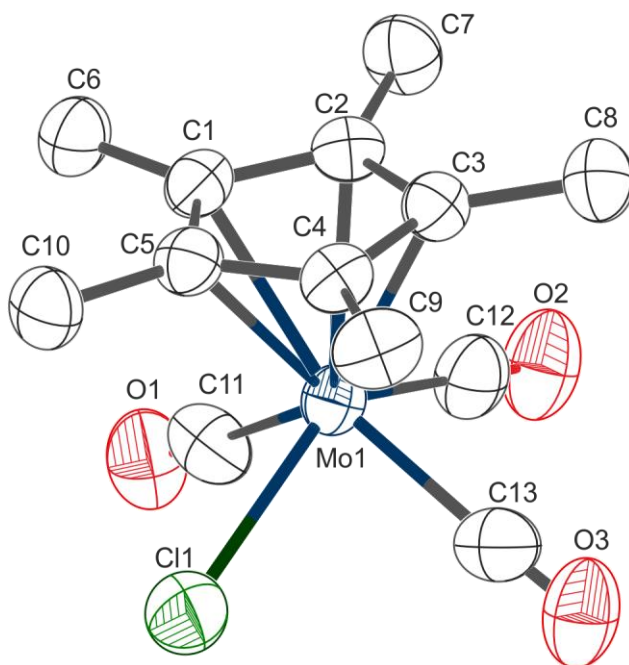
Grupy przestrzenne kompleksów **Mo2** i **W2** są te same a parametry komórki i geometrie bardzo zbliżone dlatego obydwie struktury będą opisywane razem. Obydwa związki można rozpatrywać jako dimery hipotetycznych kompleksów fosfanylofosfinidenowych [Cp*(OC)₂M(η²-*t*-Bu₂P=P)], jednak wiązania P-P' mają długości odpowiednio 2,2413Å (**Mo2**) oraz 2,267Å (**W2**) co odpowiada wiązaniom pojedynczym. Dla klasycznych kompleksów fosfinidenowych RP=M(CO)₅ dimeryzacja przebiega z utworzeniem wiązania podwójnego P=P⁶⁶. Długości wiązań P1-P2 wynoszą 2,1414 Å (**Mo2**) oraz 2,161 Å (**W2**), są to krótkie wiązania i leżą w zakresie typowym dla kompleksów z podwójnym wiązaniem P=P o koordynacji bocznej (dla porównania: ⁶⁶⁻⁶⁷), są jednak znacząco dłuższe niż w trwałych kompleksach nukleofilowych o koordynacji bocznej (dla porównania: ^{44, 51, 53b, 54}).



Rysunek 58. Struktura kompleksu **W2**, pokazująca także schemat numerowania atomów. Ważne długości wiązań(Å) oraz kąty(°): W1–P1 2,593(2), W1–P2 2,463(2), P1–P2 2,161(3), P1–P1 2,267(4), W1–P1–P2 61,62(8), W1–P1–P1 116,85(11), P1–P1–P2 107,84(13), P1–P2–C17 119,8(3), P1–P2–C13 110,6(3), C13–P2–C17 110,0(4), $\Sigma P1 = 286,31^\circ$, $\Sigma P2 = 340,4^\circ$.



Rysunek 59. Struktura kompleksu **Mo2**, Ważne długości wiązań(Å) oraz kąty(°): Mo1-P1 2,5731(6), Mo1-P2 2,4450(6), P1-P2 2,1414(9), P1-P1' 2,2413(12), Mo1-P1-P2 61,67(2), Mo1-P1-P1' 108,04(4), P1'-P1-P2 117,03(3), P1-P2-C15 119,94(8), P1-P2-C11 111,06(8), C11-P2-C15 109,95(11), $\Sigma P1 = 286,74$, $\Sigma P2 = 340,94$.



Rysunek 60. Struktura kompleksu **Mo3**, Ważne długości wiązań(Å) oraz kąty(°): Mo1-C1 2,368(4), Mo1-C2 2,316(4), Mo1-C3 2,299(4), Mo1-C4 2,325(4), Mo1-C5 2,382(4), Mo1-C11 2,068(6), Mo1-C12 2,025(6), Mo1-C13 2,073(7), Mo1-C11 2,5134(15), C1Mo11-C11 89,37(19), C1Mo11-C12 77,47(19), C1Mo11-C11 79,71(14).

Dla obydwu kompleksów są wyraźne różnice pomiędzy geometrią P1 a P2. Suma kątów wokół P1 wynosi 286,74° (**Mo2**) oraz 286,31° (**W2**). Wskazuje to na typowo piramidalną geometrię dla atomów P1. Suma kątów wokół P2 wynosi 340,94° (**Mo2**) oraz 340,4° (**W2**) co wskazuje na wypłaszczenie geometrii wokół tych atomów.

W literaturze znana jest reakcja $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ z $t\text{-Bu}_2\text{P-P=P(Me)t-Bu}_2$ dająca dimeryczny kompleks $[(\text{OC})_3\text{Co}(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{P=P})]_2$ jako racemiczną mieszaninę czterech diastereoizomerów⁶⁸. Zarówno struktury rentgenowskie jak i dane $^{31}\text{P-NMR}$ są bardzo zbliżone do omawianych kompleksów **Mo2** i **W2** ($t\text{-Bu}_2\text{P-P} = 2,1293 \text{ \AA}$, $\text{P-P} = 2,2290 \text{ \AA}$, $^{31}\text{P-NMR}$: układ spinowy AA'XX', $\delta = 103,7 \text{ ppm}$ i $-103,9 \text{ ppm}$, $J_{\text{A-X}} = -553,8 \text{ Hz}$, $J_{\text{X-X'}} = -292,7 \text{ Hz}$). Podobne sygnały $^{31}\text{P-NMR}$ (układ spinowy AA'XX', $\delta = 190,4 \text{ ppm}$ oraz $-75,1 \text{ ppm}$, $J_{\text{A-X}} = -550 \text{ Hz}$, $J_{\text{X-X'}} = -344 \text{ Hz}$) obserwowane były w przypadku reakcji $[\text{Cp}^t(\text{CO})_2\text{Mo}]_2$ z $t\text{-Bu}_2\text{P-P=P(Me)t-Bu}_2$ gdzie powstaje $[\text{Cp}^t\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{P=P})]_2$. Co więcej reakcja ta daje stabilny dwurdzeniowy kompleks fosfanylofosfinidenu $[\mu\text{-}(1,2\text{:}2\text{-}\eta\text{-}t\text{-Bu}_2\text{P=P})\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}^t\}]_2$ co pokazuje kolejny sposób ustabilizowania reaktywnych elektrofilowych związków.

Aby zbadać właściwości strukturalne i elektronowe otrzymanych związków przeprowadziłem obliczenia DFT używając pakietu Amsterdam Density Functional (ADF)⁶⁹, wersja 2014.06. Posłużyłem się hybrydowym funkcjonałem B3LYP⁷⁰. Efekty relatywistyczne zostały uwzględnione przy pomocy skalarnego regularnego przybliżenia zerowego rzędu (ZORA – Zeroth Order Regular Approximation)⁷¹. Wszystkie atomy zostały opisane przy pomocy bazy funkcyjnej w postaci funkcji Slatera, o trzykrotnie zwiększonej liczbie funkcji opisujących powłoki walencyjne i posiadającej dwie funkcje polaryzacyjne odpowiadające bazie TZ2P⁷² w programie ADF. Geometrie **Mo2** oraz $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{Cl})\text{Ni-Pr}_2)]$ zostały wzięte z eksperymentalnych danych krystalograficznych i zoptymalizowane, geometrie dla **Mo1** i **Mo4**, zostały skonstruowane z odpowiadających fragmentów **Mo2** i zoptymalizowane. Nie mogłem dla tych związków wyjść bezpośrednio ze struktury krystalicznej, ponieważ **Mo1** pomimo trwałości jest bardzo dobrze rozpuszczalny, przez co nie udało mi się go wyizolować, natomiast **Mo4** jest nietrwałym związkiem przejściowym.

Przeprowadziłem również symulację $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P-NMR}$ dla **Mo2**. W symulacji skupiłem się na odwzorowaniu układu spinowego, bez liczenia stałych przysłaniania. Na rysunkach poniżej zamieściłem nałożone widma eksperymentalne oraz obliczone. Odległość pomiędzy pikami na widmie eksperymentalnym jest również obliczona, natomiast przesunięcie całości widma, tak by odpowiadające sobie piki miały pokrycie w widmie eksperymentalnym zostało dopasowane ręcznie. Systemy spinowe były

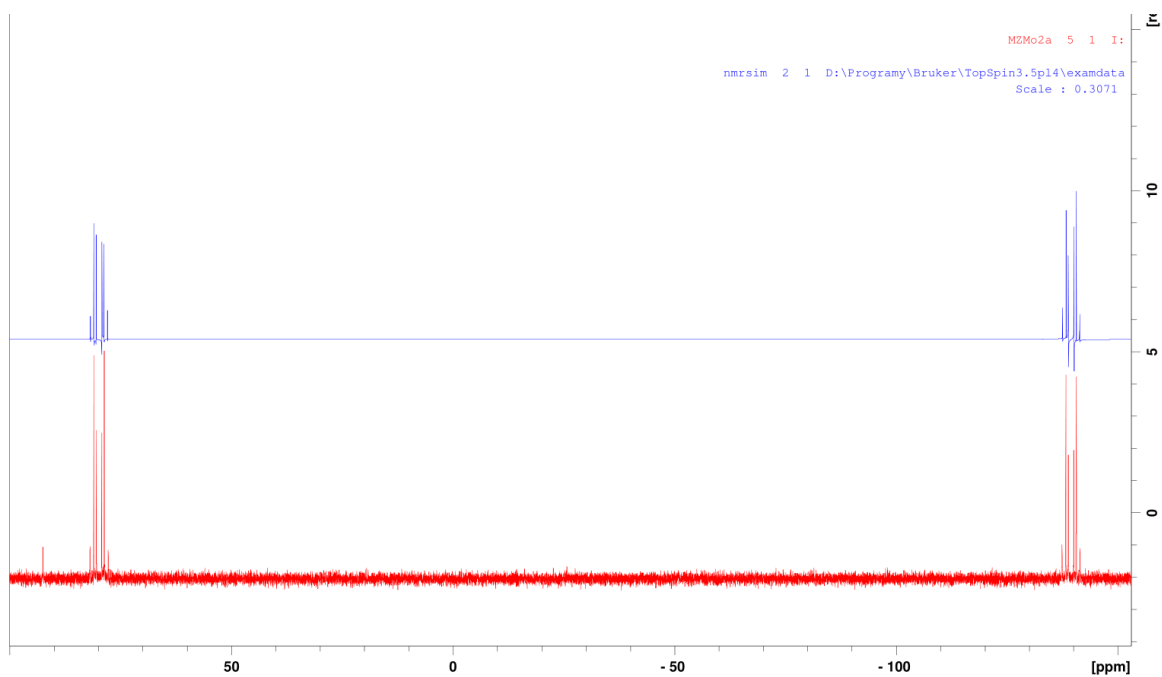
symulowane przy pomocy programu Bruker NMRsim z danych otrzymanych w wyniku obliczeń DFT. Poniżej skrypt opisujący system spinowy.

```
; tBu2P-P-P-PtBu2
;   a b c d
;   A X X'A'
#define SHIFT_1 79.8
#define SHIFT_2 -139.5

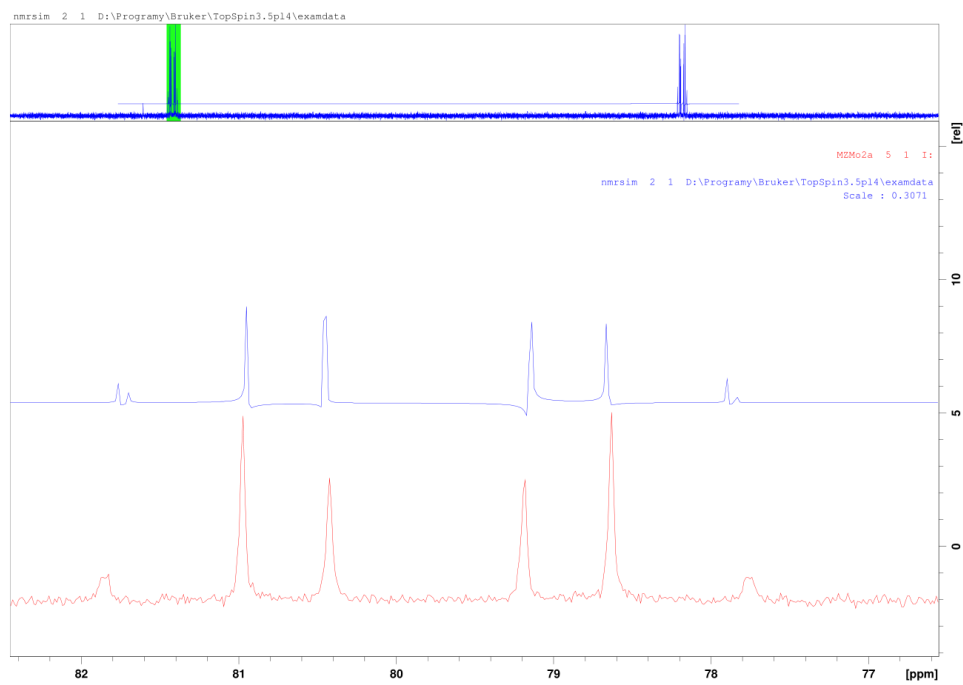
phosphor a SHIFT_1
phosphor d SHIFT_1
phosphor b SHIFT_2
phosphor c SHIFT_2

;
;   spin coupling Hz
;
couple a b -550.123 ;AX
couple a d -8.893 ;AX'
couple a c -5.104 ;AA'
couple b c -311.623 ;XX'
couple c d -550.123 ;A'X'
couple b d -5.104 ;XA'
```

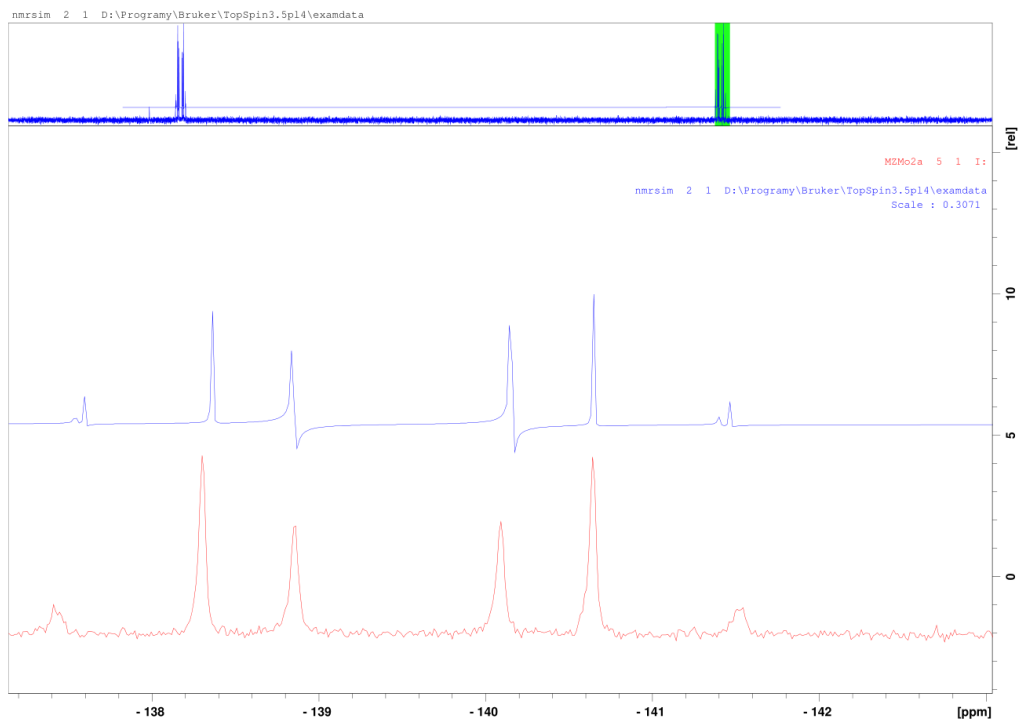
Do obliczenia tego widma posłużyłem się bezpośrednio strukturą krystalograficzną. Nie jest to zgodne ze sztuką, ponieważ energia policzona dla struktury wziętej bezpośrednio z danych krystalograficznych zawsze będzie zawyżona, głównie ze względu na długości wiązań z atomami wodoru. Dodatkowo związek w roztworze może mieć inną konformację niż w kryształach, a w obliczeniach nie posłużyłem się żadnym modelem uwzględniającym obecność rozpuszczalnika. Jednakże eksperyment został wykonany, a uderzająca zgodność z danymi eksperymentalnymi pozwala na ostrożne wyciągnięcie kilku wniosków. Najprawdopodobniej tak dobre odwzorowanie układu spinowego sugeruje, że **Mo2** posiada strukturę w roztworze bardzo zbliżoną do struktury w ciele stałym, ponadto potwierdza to również prawidłowe przypisanie sygnałów widocznych na widmie NMR do realnego związku.



Rysunek 61. Nałożone widma eksperymentalne (czerwone) i policzone metodami dft (niebieskie) dla Mo_2 .



Rysunek 62. Nałożone widma eksperymentalne (czerwone) i policzone metodami dft (niebieskie) dla Mo_2 . Zbliżenie na obszar 77-82ppm.

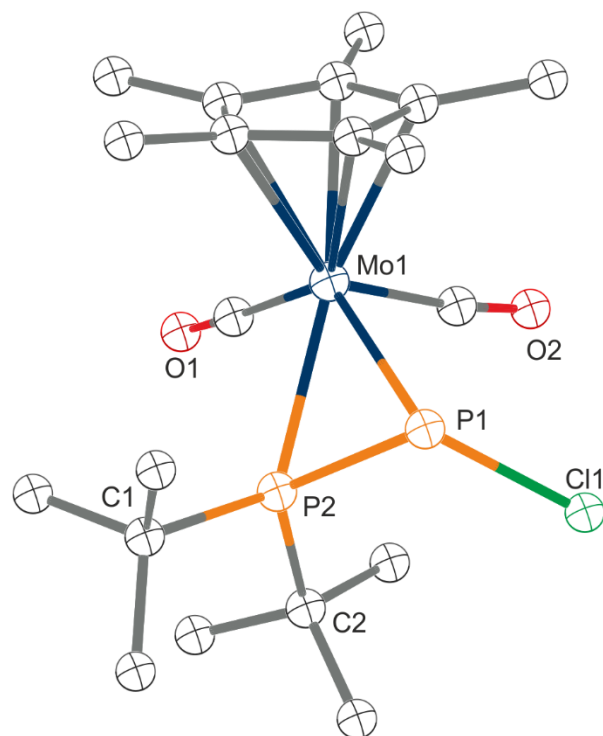


Rysunek 63. Nałożone widma eksperymentalne (czerwone) i policzone metodami dft (niebieskie) dla **Mo2**. Zbliżenie na obszar -143 - -137ppm.

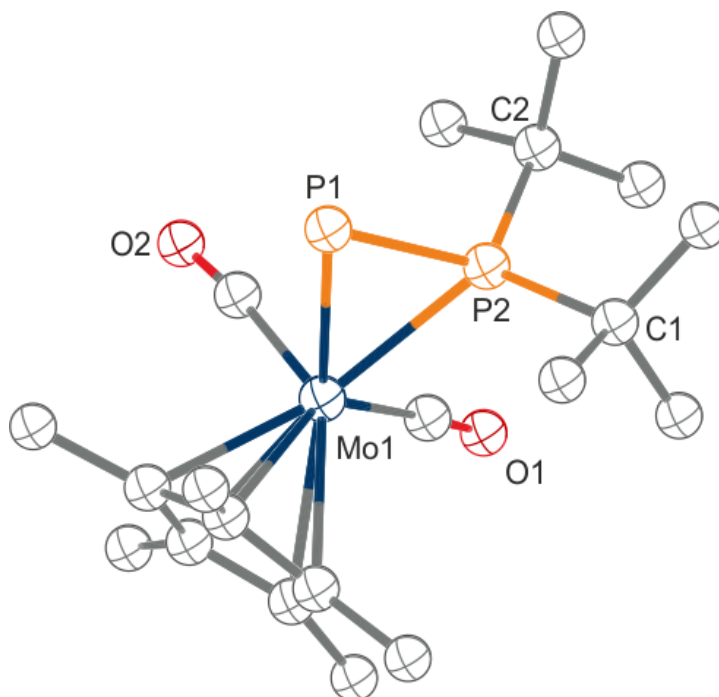
Tabela 2. Obliczone ładunki Hirshfelda dla kompleksów **Mo1**, **Mo2**, **Mo4** oraz $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{Cl})\text{Ni}-\text{Pr}_2)]$.

Kompleks	Mo	P1	P2	N	Cl
$[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{Cl})\text{Ni}-\text{Pr}_2)]$	0,325	0,159		-0,121	-0,163
Mo1	0,282	0,015	0,171		-0,146
Mo2	0,288	-0,025	0,186		
Mo4	0,300	-0,121	0,166		

Zoptymalizowana struktura **Mo1** widoczna jest na rysunku 64 kompleks ten posiada ligand fosfanylofosfidowy o koordynacji bocznej i skróconym wiązaniu P-P. Fosfanylowy atom fosforu jest w dużym stopniu spłaszczony (podobnie jak **Mo2** i **W2**). Wyniki te są w zgodzie z widmem NMR związku **Mo1** w roztworze. Obliczenia ładunków Hirshfelda dla atomów P1 i P2 w **Mo1** i **Mo2** pokazują, że ładunek dodatni ulokowany jest na atomie fosfanylowym (0,171 – **Mo1** oraz 0,186 dla **Mo2**), natomiast atom P1 posiada niewielki ładunek dodatni (0,015) dla **Mo1** oraz niewielki ładunek ujemny (-0,025) dla **Mo2**. Dodatkowo wskazuje to, że ligandy fosforowe w tych kompleksach mają struktury kationów fosfeniowych $t\text{-Bu}_2\text{P}^+=\text{P}-\text{Cl}$ i $t\text{-Bu}_2\text{P}^+=\text{P}-\text{P}=\text{P}^+t\text{-Bu}_2$.



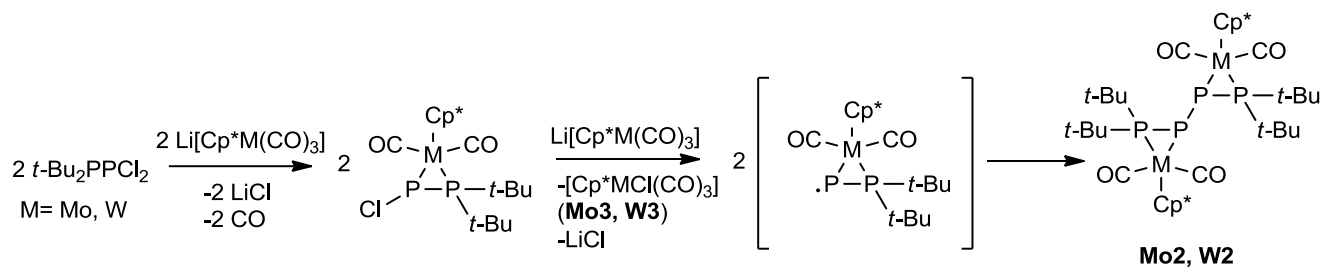
Rysunek 64. Zoptymalizowana metodami DFT struktura **Mo1**. Ważne długości wiązań (Å) oraz kąty (°): P1–P2 2,153; P1–Cl1 2,164; P1–Mo1 2,518; P2–Mo1 2,511; P2–C1 1,933; P2–C2 1,930; P2–P1–Cl1 110,28; Cl1–P2–P1 110,99; C2–P2–P1 118,11; Cl1–P2–C2 110,40.



Rysunek 65. Zoptymalizowana metodami DFT struktura **Mo4**. Ważne długości wiązań (Å) oraz kąty (°): P1-P2 2,103, P1-Mo1 2,515, P2-Mo1 2,528, P2-C1 1,929, P2-C2 1,924, C1-P2-P1 114,26, C2-P2-P1 116,14, C1-P2-C2 110,64.

Wyniki te znacznie odbiegają od znanych kompleksów aminofosfidowych $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{Cl})\text{Ni-Pr}_2)]$, gdzie policzony ładunek dla atomu fosforu wynosi 0,159.

W świetle wyników eksperymentalnych oraz obliczeń teoretycznych, kompleksy **Mo2** i **W2** powstają w wyniku redukcji kompleksu fosfanylofosfidowego $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_2(\text{PCl-P}t\text{-Bu}_2)]$ (**Mo1**, **W1**) nadmiarem substratu metalicznego $\text{Li}[\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_3]$. Prawdopodobnym produktem przejściowym w tej reakcji jest rodnik (**Mo4**, **W4**). Dimeryzacja nietrwałych rodników prowadzi do utworzenia kompleksów (**Mo2**, **W2**), które są wyjątkowo stabilne i mogą być izolowane z dobrymi wydajnościami (Rysunek 66). Bardzo duże znaczenie w poznaniu tego mechanizmu miały obliczenia DFT – analiza populacyjna Hirshfelda pozwoliła zaproponować strukturę kationów difosfeniowych dla ligandów tetrafosforowych i dalsze rozszyfrowanie reaktywności. Obliczenia pokazały również istotną różnicę w strukturze pomiędzy znanymi związkami Carty’ego a tymi otrzymanymi przeze mnie.



Rysunek 66. Mechanizm reakcji prowadzący do utworzenia dimerycznych kompleksów **Mo2** i **W2**.

3.3. Reaktywność 1,1-dichloro-2,2-di-tert-butylodifosfanu względem $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$.

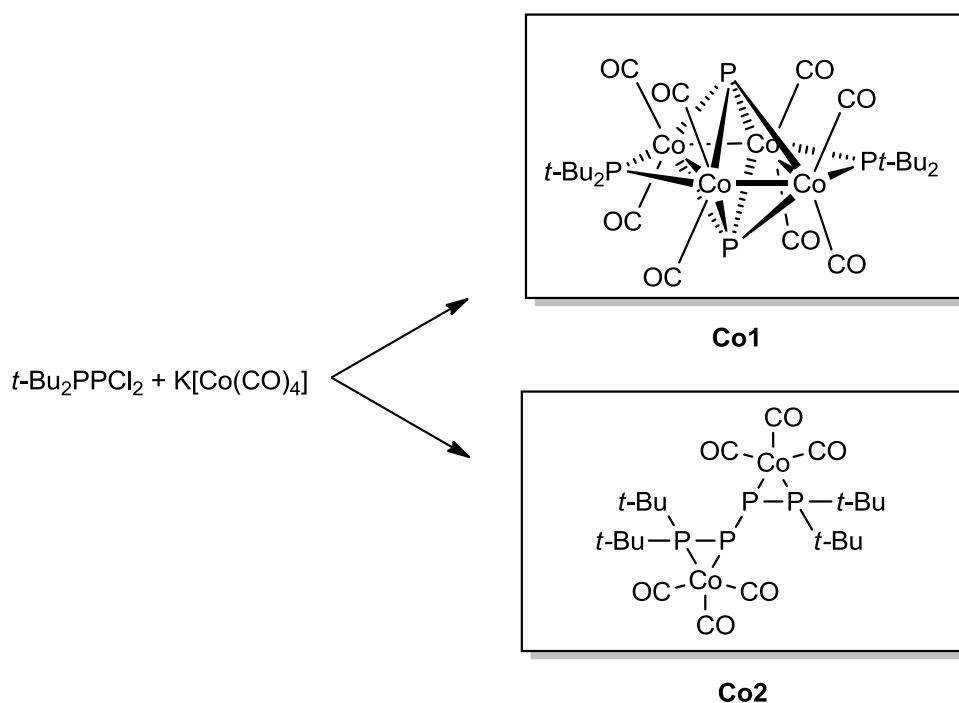
3.3.1. Wstęp

Carty z powodzeniem wykorzystał $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ jako substrat metaliczny do syntezy trwałych elektrofilowych kompleksów fosfinidowych²⁴. Znana jest również reakcja⁶⁸ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ z $t\text{-Bu}_2\text{P}=\text{P}(\text{Me})t\text{-Bu}_2$ który można traktować jako donor fosfinidenu $t\text{-Bu}_2\text{P}=\text{P}$. W jej wyniku powstają dwa izomery dimeru $\{[\text{Co}(\text{CO})_3](\eta^2\text{-P}=\text{P}t\text{-Bu}_2)\}_2$ posiadające w swej strukturze tetrafosforowe ugrupowanie $t\text{-Bu}_2\text{P}=\text{P}=\text{P}t\text{-Bu}_2$. Związki te mogą być traktowane jako dimery elektrofilowych rodnikowych kompleksów fosfanylofosfinidowych $[(\text{CO})_3\text{Co}(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{P}=\text{P})]$. Kolejnym produktem tej reakcji jest czterordzeniowy kompleks $[\text{Co}_4\text{P}_2(t\text{-Bu}_2\text{P})_2(\text{CO})_8]$ ⁶⁸. W swojej pracy przeprowadziłem reakcje $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ z $t\text{-Bu}_2\text{P}=\text{P}(\text{Cl})_2$ w obecności trzeciorzędowych fosfin, w celu otrzymania kompleksów kobaltu z ligandem $t\text{-Bu}_2\text{P}=\text{P}$. Reakcje przeprowadzono również bez obecności fosfanów, co dało wyniki zbliżone do opisanych poprzednio⁶⁸.

3.3.2. Reaktywność i badania NMR

Głównymi produktami reakcji $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ z $t\text{-Bu}_2\text{P}=\text{P}(\text{Cl})_2$ w obecności PMe_3 oraz PPhMe_2 są nierozpuszczalne klastery, których nie udało się scharakteryzować. Otrzymane i scharakteryzowane produkty udało się wyizolować z bardzo niską wydajnością i z kiepską powtarzalnością.

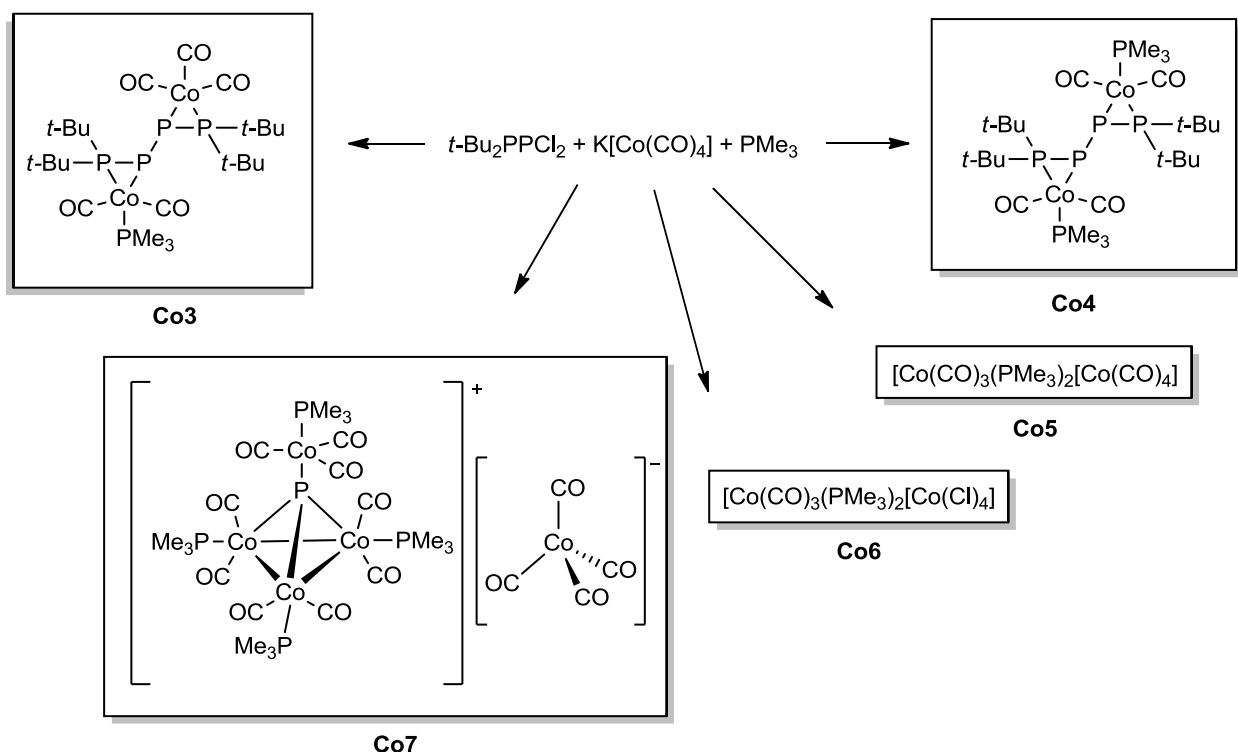
3.3.2.1. Reakcja $K[Co(CO)_4]$ z $t-Bu_2P-PCl_2$



Rysunek 67. Schemat reakcji $t-Bu_2P-PCl_2$ z $K[Co(CO)_4]$ wraz z wyizolowanymi produktami.

Roztwór substratu kobaltowego w THF wkroplono w temperaturze $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ do roztworu $t-Bu_2P-PCl_2$ w pentanie. Stosunek molowy substratów wynosił 1:1. Schemat tej reakcji przedstawiony jest na rysunku 67. Po wkropleniu całości substratu roztwór ogrzano do temperatury pokojowej. Mieszanina zmieniła kolor na czerwony, a następnie czarny. Po tygodniu w temperaturze pokojowej wyizolowałem czterordzeniowy kompleks $[Co_4P_2(t-Bu_2P)_2(CO)_8]$ **Co1**⁶⁸ oraz racemiczne RR,SS diastereoizomery dimeru **Co2** $[(CO)_3Co(\eta^2-t-Bu_2P-P)]_2$ ⁶⁸

3.3.2.2. Reakcja $K[Co(CO)_4]$ z $t-Bu_2P-PCl_2$ w obecności PMe_3 .

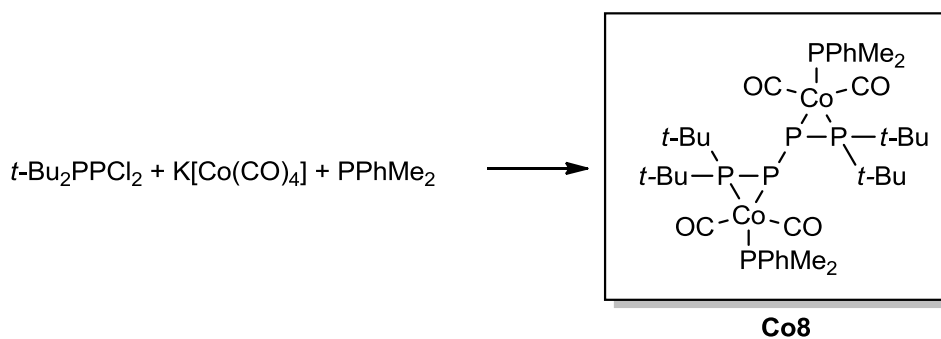


Rysunek 68. Schemat reakcji $t-Bu_2P-PCl_2$ z $K[Co(CO)_4]$ w obecności PMe_3 wraz z wyizolowanymi produktami.

Roztwór substratu kobaltowego w THF wkroplono w temperaturze $-50\text{ }^\circ\text{C}$ do roztworu $t-Bu_2P-PCl_2$ w pentanie. Schemat tej reakcji przedstawiony jest na rysunku 68. Stosunek molowy substratów wynosił 1:1. Po wkropleniu całości substratu roztwór ogrzano do temperatury pokojowej. Chwilę po ogrzaniu sporządzono próbkę do badań NMR. W widmie $^{31}\text{P-NMR}$ widoczny był jedynie singlet przy $\delta = 77,8\text{ ppm}$. Następnie dodano 6 ekwiwalentów PMe_3 . Po dwóch dniach w widmie $^{31}\text{P-NMR}$ widoczne było kilka związków: PMe_3 ($\delta = -62,6\text{ ppm}$, s), $t-Bu_2PH$ ($\delta = 19,6\text{ ppm}$, s), $[(Me_3P)(CO)_3Co]_2$ ($\delta = 26,3\text{ ppm}$, s), diastereoizomery RR,SS $[(CO)_2(PMe_3)Co(\eta^2-t-Bu_2P-P)]_2$ (**Co4**) ($\delta = 79,2\text{ ppm}$, m; $\delta = 16,46\text{ ppm}$, m; $\delta = -111,14\text{ ppm}$, m), diastereoizomery RS,SR $[(CO)_2(PMe_3)Co(\eta^2-t-Bu_2P-P)]_2$ (**Co4'**) ($\delta = 84,39\text{ ppm}$, m; $\delta = 14,03\text{ ppm}$, m; $\delta = -116,72\text{ ppm}$, m), $t-Bu_2P-P=PMe_3$ ($\delta = 29,9\text{ ppm}$, dd; $\delta = 11,9\text{ ppm}$, dd; $\delta = -180,4\text{ ppm}$, dd)[12]. Były również obecne niezidentyfikowane szerokie singlety przy $\delta = 50,9\text{ ppm}$ i $\delta = -3,0\text{ ppm}$, oraz niezidentyfikowany sygnał o układzie spinowym AX ($\delta = 40,88\text{ ppm}$ i $\delta = 9,95\text{ ppm}$, $^1J_{P-P} = 383,1\text{ Hz}$), który może odpowiadać kompleksowi z ligandem $t-Bu_2P-PCl$.

Powtórzyłem tę reakcję kilkakrotnie przy stosunku molowym $K[Co(CO)_4]: t\text{-Bu}_2P\text{-}P\text{-}Cl_2:PMe_3$ wynoszącym 1:1:4. Po ogrzaniu do temperatury pokojowej rozpuszczalnik został odparowany pod obniżonym ciśnieniem a stała pozostałość ekstrahowana pentanem. Po zateżeniu ekstraktu pentanowego i pozostawieniu w temperaturze $4^\circ C$ na tydzień otrzymano niewielką ilość czerwonych kryształów racemicznego RR/SS $[(CO)_2(PMe_3)Co(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2P\text{-}P\text{-}Pt\text{-}Bu_2)Co(CO)_3]$ (**Co3**). Z pozostałości po ekstrakcji ekstrahowano i krystalizowano w układzie THF/pentan. Po kilku dniach otrzymałem dużą ilość dużych czerwonych kryształów. Po dłuższym czasie przechowywania z roztworów w temperaturze pokojowej wyizolowałem również niewielkie ilości $[Co(CO)_3(PMe_3)_2]^+[Co(CO)_4]^-$ (**Co5**), $[Co(CO)_3(PMe_3)_2]^+[CoCl_4]^- \cdot THF$ (**Co6**), klastra kobaltowego (**Co7**), $[(CO)_3(PMe_3)Co]_2$ ⁷³ oraz $[Co(CO)_2(PMe_3)_2(Cl)]$ ^{73b, 74}. Rozpuszczenie krystalicznego **Co4** w THF- d_8 prowadzi do jego częściowego rozkładu. W widmie $^{31}P\text{-}NMR$ widoczne są dwa stereoisomery **Co4** (**Co4** : **Co4'** $\approx 1 : 0,54$). Stosunek molowy **Co4** do **Co4'** we wszystkich reakcjach jest podobny co wskazuje na równowagę w roztworze pomiędzy tymi dwoma izomerami.

3.3.2.3. Reakcja $K[Co(CO)_4]$ z $t\text{-Bu}_2P\text{-}P\text{-}Cl_2$ w obecności $PPhMe_2$.



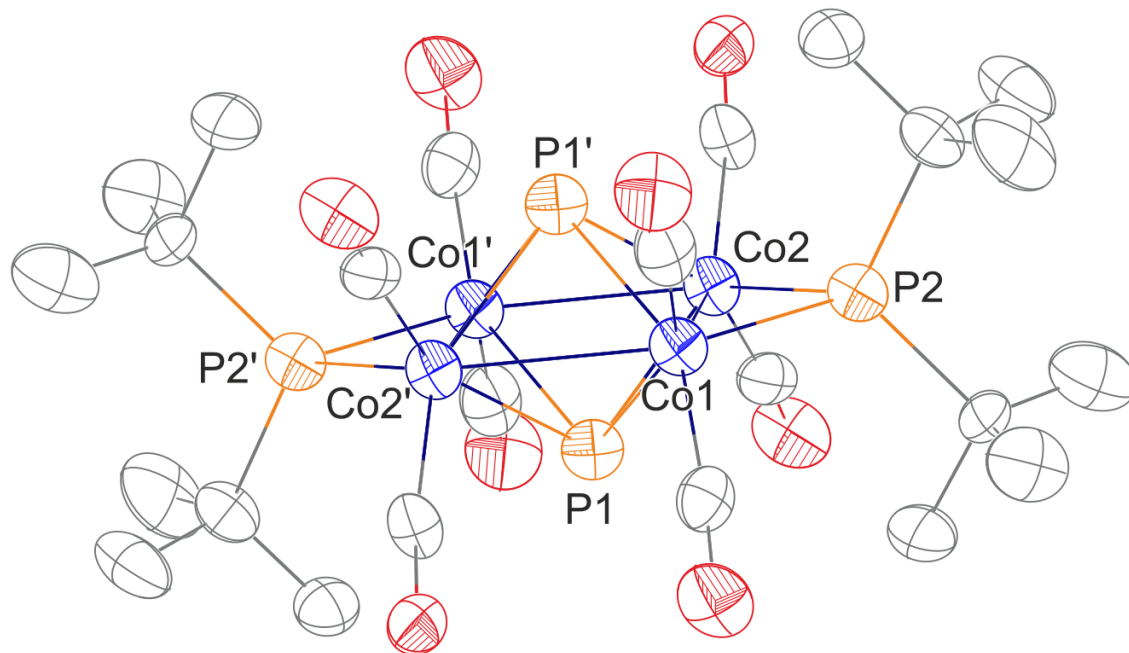
Rysunek 69. Schemat reakcji $t\text{-Bu}_2P\text{-}P\text{-}Cl_2$ z $K[Co(CO)_4]$ w obecności $PPhMe_2$ wraz z wyizolowanym produktem.

Reakcja przeprowadzona w podobny sposób w obecności $PPhMe_2$, przy stosunku molowym $K[Co(CO)_4]: t\text{-Bu}_2P\text{-}P\text{-}Cl_2:PPhMe_2$ wynoszącym 1:1:1 daje niewielkie ilości diastereoizomerów RR,SS $[(CO)_2(PPhMe_2)Co(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2P\text{-}P)]_2$ (**Co8**). Schemat tej reakcji przedstawiony jest na rysunku 69.

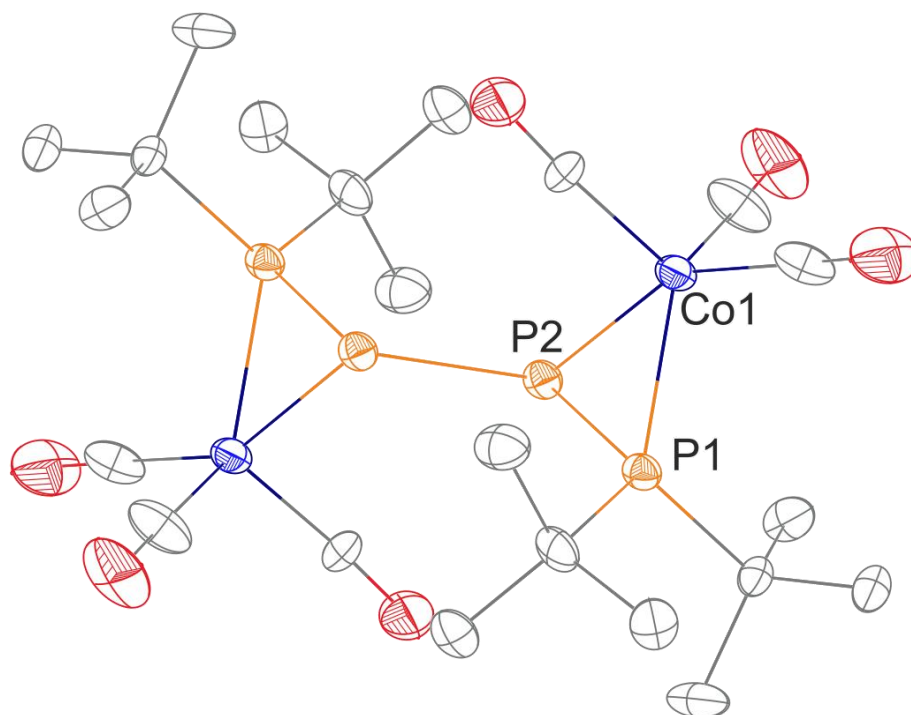
3.3.3. Mechanizm reakcji

Badane reakcje z substratem kobaltowym przypominają opisywane wcześniej reakcje z substratami molibdenowym oraz wolframowym, w których to głównymi wyizolowanymi produktami były **Mo2** i **W2**. Ich powstawanie tłumaczyłem przejściowymi kompleksami rodnikowymi **Mo4** i **W4**, które dimeryzując dawały opisane produkty.

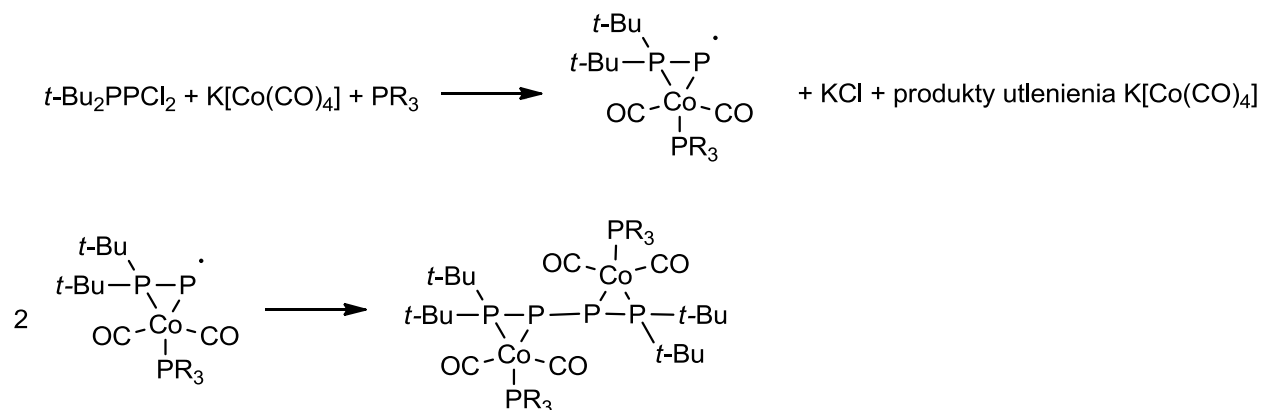
Wyizolowane produkty reakcji $K[Co(CO)_4]$ z $t\text{-Bu}_2\text{P-PCl}_2$ – **Co1** i **Co2** są takie same jak opisywane w literaturze produkty reakcji $[Co_2(CO)_8]$ z $t\text{-Bu}_2\text{P-P=P(Me)t-Bu}_2$ (**Co1**, **Co2** i **Co2'**)⁶⁸ (rysunki 70 i 71). Reakcję tę można traktować jako reakcję $[Co_2(CO)_8]$ z przejściowym $t\text{-Bu}_2\text{P-P}$, gdzie tworzy się rodnikowy kompleks $[(CO)_3Co(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{P-P})]$.



Rysunek 70. Struktura kompleksu **Co1**, otrzymanego wcześniej przez prof. Pikiesę.⁶⁸



Rysunek 71. Struktura kompleksu **Co2**, otrzymanego wcześniej przez prof. Pikiesę.⁶⁸



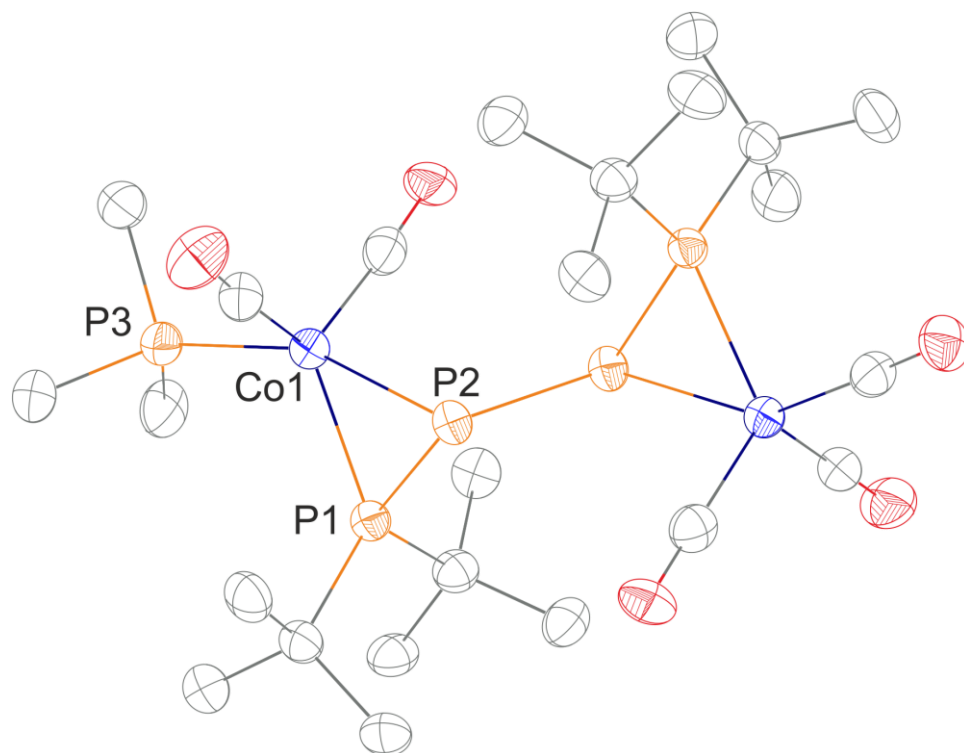
Rysunek 72. Sugerowany uproszczony mechanizm reakcji prowadzący do dimerycznych kompleksów kobaltu.

Biorąc pod uwagę utlenienie wyjściowego kompleksu $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$, które obserwowane jest w wyizolowanych związkach $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2(\text{Cl})]$, **Co5**, **Co6** i $[(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)\text{Co}]_2$, można przypuszczać, że $t\text{-Bu}_2\text{P}-\text{P}(\text{Cl})_2$ ulega redukcji pod wpływem $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ dając $t\text{-Bu}_2\text{P}-\text{P}$ oraz związki $\text{Co}(0)$ które reagują ze sobą, dając kompleksy rodnikowe, których dimeryzacja prowadzi do utworzenia związków **Co2**, **Co3**, **Co4** oraz **Co8**. Znana jest reakcja utworzenia związku **Co5** w wyniku dysproporcjonowania $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ z PMe_3 ⁷⁵. Tworzenie się przejściowego związku $t\text{-Bu}_2\text{P}-\text{P}$ jest podparte obecnością w mieszaninie poreakcyjnej $t\text{-Bu}_2\text{P}-\text{P}=\text{PMe}_3$, który to można traktować jako addukt elektrofilowego $t\text{-Bu}_2\text{P}-\text{P}$ z nukleofilowym PMe_3 ⁷⁶.

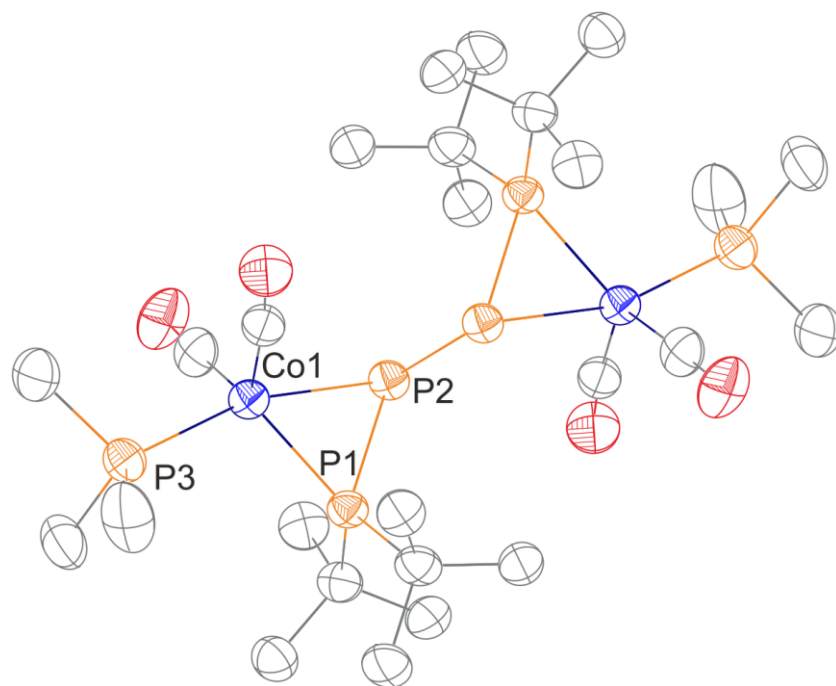
3.3.4. Opis struktur rentgenograficznych

Udało się wyizolować w postaci krystalicznej i zbadać strukturę w ciele stałym trzech dimerycznych związków kobaltu $[(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{Co}(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{P}-\text{P}-\text{P}-t\text{-Bu}_2)\text{Co}(\text{CO})_3]$ (**Co3**) (rysunek 73) $[(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{Co}(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{P}-\text{P})]_2$, (**Co4**) (rysunek 74) oraz $[(\text{CO})_2(\text{PPhMe}_2)\text{Co}(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{P}-\text{P})]_2$ (**Co8**) (rysunek 75). Związek **Co3** krystalizuje w postaci czerwonych igieł, dwa pozostałe w postaci czerwonych bloków. Te trzy związki mają podobną budowę przestrzenną i będą omawiane razem, a także porównane ze znanym związkiem $[(\text{CO})_3\text{Co}(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{P}-\text{P})]_2$ (**Co2**)⁶⁸.

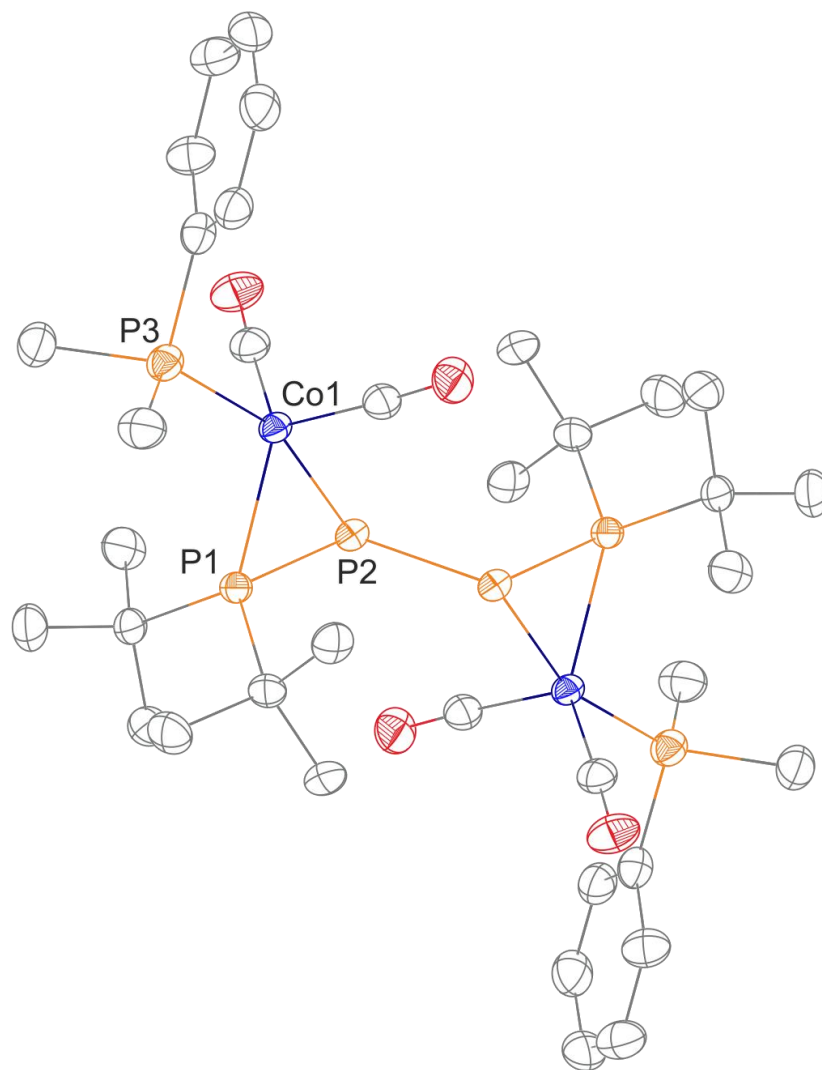




Rysunek 73. Struktura kompleksu **Co3**, pokazująca także schemat numerowania atomów. Ważne długości wiązań (Å) oraz kąty (°): Co1–P1 2,2123(8), Co1–P2 2,3262(9), P1–P2 2,1526(11), P1–P5 2,2195(10), P5–P4 2,1212(11), P5–Co2 2,3717(9), P4–Co2 2,1961(9), Co1–P3 2,1754(9) P1–Co1–P3 105,17(3) P1–Co1–P2 56,56(3) Co1–P1–P2 105,28(4), P2–P5–P4 106,36(4), P4–P5–Co2 66,62(3), P5–Co2–P4 55,18(3).



Rysunek 74. Struktura kompleksu **Co4**, pokazująca także schemat numerowania atomów. Ważne długości wiązań (Å) oraz kąty (°): P1–Co1 2,2041(14), P2–Co1 2,3365(13), P1–P2 2,1484(16) P2–P2 2,219, P3–Co1 2,1717(14) Co1–P1–P2 64,92(5), Co1–P2–P1 58,69(5), P1–Co1–P2 56,39(4), P1–Co1–P3 107,05(5), P1–P2–P2 105,318.



Rysunek 75. Struktura kompleksu **Co8**, pokazująca także schemat numerowania atomów. Ważne długości wiązań(Å) oraz kąty(°): Co1-P3 2,1721(7), Co1-P1 2,2109(7), Co1-P2 2,3332(7), P1-P2 2,1467(8), P2-P2 2,228, P3-Co1-P1 106,13(3), P1-Co1-P2 56,31(2), Co1-P2-P1 58,97(2), Co1-P1-P2 64,73(3), P1-P2-P2 105,616.

We wszystkich opisywanych kompleksach geometria wokół atomów kobaltu ma kształt zniekształconej bipiramidy trygonalnej. Podstawę piramidy wyznaczają grupy *t*-Bu₂P oraz dwa ligandy karbonylkowe, a wierzchołki PR₃ (**Co3**, **Co4**, **Co8**) lub CO (**Co2**, **Co3**) oraz atomy P2 (i P5 dla **Co3**) fosforu. W związkach **Co2**, **Co4** i **Co8** fragment *t*-Bu₂P1-P2-P2-P1*t*-Bu₂ łączy dwa centra metaliczne. Płaszczyzny wyznaczone przez atomy Co1-P1-P2 oraz Co1'-P1'-P2' są do siebie równoległe. Długości wiązań P2-P2 (lub P2-P5 dla **Co3**) wynoszą około 2,22 Å i leżą w przedziale charakterystycznym dla pojedynczego wiązania P-P. Wiązania P1-P2 (P4-P5 dla **Co3**) są krótkie i wynoszą około 2,12 Å, dla **Co3**, **Co4** i **Co8** wiązania P1-P2 wynoszą około 2,15 Å. Pokazuje to, że zastąpienie liganda CO trzeciorzędową fosfiną wydłuża wiązanie P1-P2. Długości wiązań *t*-Bu₂P-Co dla **Co3** (P4-Co2) wynoszą 2,1961 Å, a dla **Co2** 2,182 Å, są one krótsze niż w przypadku Co1-P1 **Co3** (2,2134 Å), **Co4** (2,2042 Å) i **Co8** (2,2108 Å). Zastąpienie

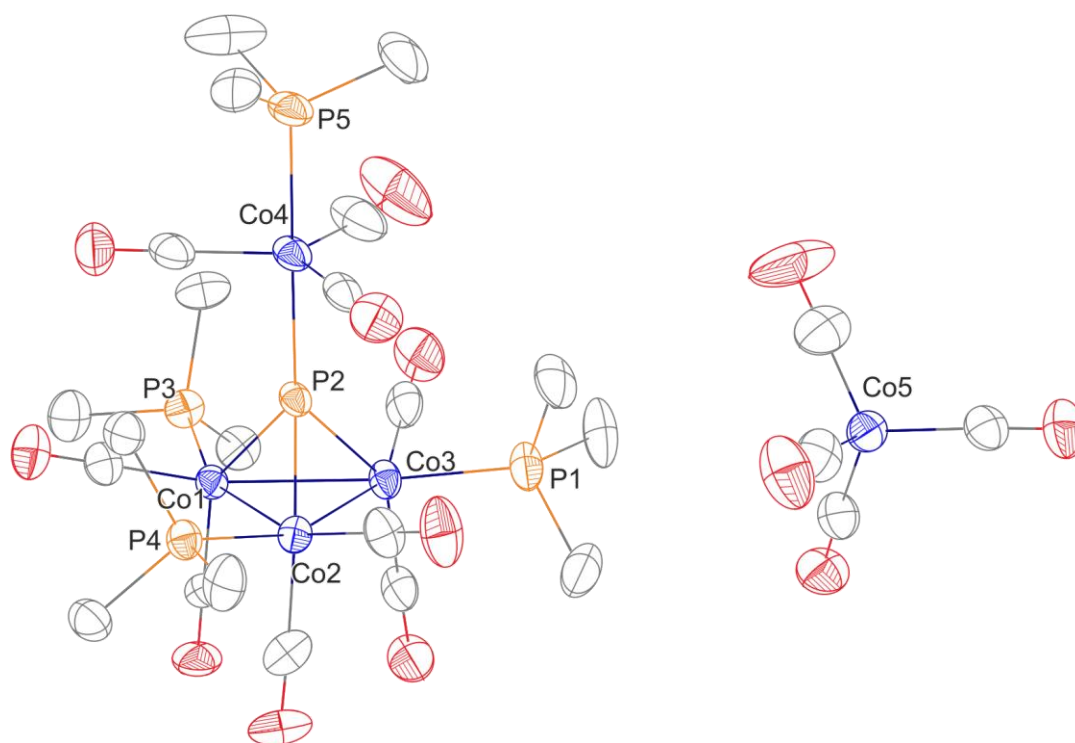


grupy CO trzeciorzędową fosfiną ma wyraźny wpływ na wydłużenie wiązania *t*-Bu₂P-Co podobnie jak w przypadku wiązania P1-P2. Długości wiązań P2-Co1 dla **Co2** oraz P5-Co2 dla **Co3** wynoszą około 2,37 Å, natomiast dla **Co3**, **Co4** i **Co8** długości wiązania P2-Co1 wynoszą około 2,33 Å. Świadczy to o tym, że wprowadzenie grupy PR₃ w miejsce CO skraca wiązanie Co-P. Geometria wokół atomów P2 (i P5 dla **Co3**) ma kształt piramidy trygonalnej. Geometria wokół atomów P1 (bądź P4 dla **Co3**) jest wyraźnie wypłaszczone, wprowadzenie liganda fosfinowego na miejsce liganda karbonylowego powoduje zmniejszenie planarności wokół tego atomu – suma kątów wokół P4 dla **Co3** $\Sigma = 344,56^\circ$, dla P1 w **Co2** $\Sigma = 342,42^\circ$, podczas gdy dla P1 w **Co3**, **Co4** i **Co8** $\Sigma \approx 335^\circ$.

Skrócenie wiązania Co1-P2, będącego w przybliżeniu w pozycji *trans* do liganda fosfanylowego (w związkach **Co3**, **Co4** i **Co8**) może być wytłumaczone różnicą w wielkości efektu *trans* pomiędzy podstawnikami PR₃ a CO. Wpływ efektu *trans* różnych ligandów w kompleksach o geometrii bipiramidy trygonalnej dla, w pewnym stopniu podobnych, kompleksów - [Rh(PP₃)L]⁰⁽⁺¹⁾ (PP₃ = P(CH₂CH₂PPh₂)₃)⁷⁷ był badany za pomocą spektroskopii ³¹P-NMR. Ligand CO zmniejsza wartość ¹J_{Rh-P} poprzez zmniejszenie oddziaływań π-redonorowych Rh→P, co osłabia wiązanie Rh-P. Przywoływane badania NMR są spójne z naszymi wynikami strukturalnymi – zastąpienie liganda CO, ligandem PR₃ o słabszych własnościach π-kwasowych zwiększa efekt redonacji Co→P2 i wpływa na wzmocnienie tego wiązania. Wpływ liganda fosfinowego w porównaniu do liganda karbonylowego zwiększa również gęstość elektronową w ligandzie *t*-Bu₂P-P co widoczne jest w wydłużeniu wiązania P1-P2 i zmniejszeniu planarności wokół atomów P1.

Klaster **Co7** krystalizuje jako [(μ₃-P-Co(CO)₃(PMe₃))₃]⁺[Co(CO)₄]⁻·THF w postaci czarnych blaszek (rysunek 76). Jest to pierwszy znany kompleks, w którym fragment [(μ₃-P-Co(CO)₃(PMe₃))] koordynuje μ₃ do trzech centr kobaltowych składających się z fragmentów Co(CO)₂(PMe₃), a nie z Co(CO)₃⁷⁸. Atomy Co1, Co2 i Co3 tworzą trójkąt równoboczny, i są połączone mostkująco μ₃ ligandem P-Co(CO)₃PMe₃. Średnia długość wiązania Co-Co wynosi 2,575 Å, a długość wiązania Co-P wynosi 2,153 Å. Wartości te znacznie odbiegają od tych dla znanych kompleksów [(μ₃-PPh){Co₃(CO)₉] (średnia długość Co-Co wynosi 2,717 Å, Co-P 2,128 Å)^{78b, 78c} oraz [(μ₃-PNi-Pr₂){Co₃(CO)₉] (średnia długość Co-Co wynosi 2,712 Å, Co-P 2,134 Å)^{78a}.

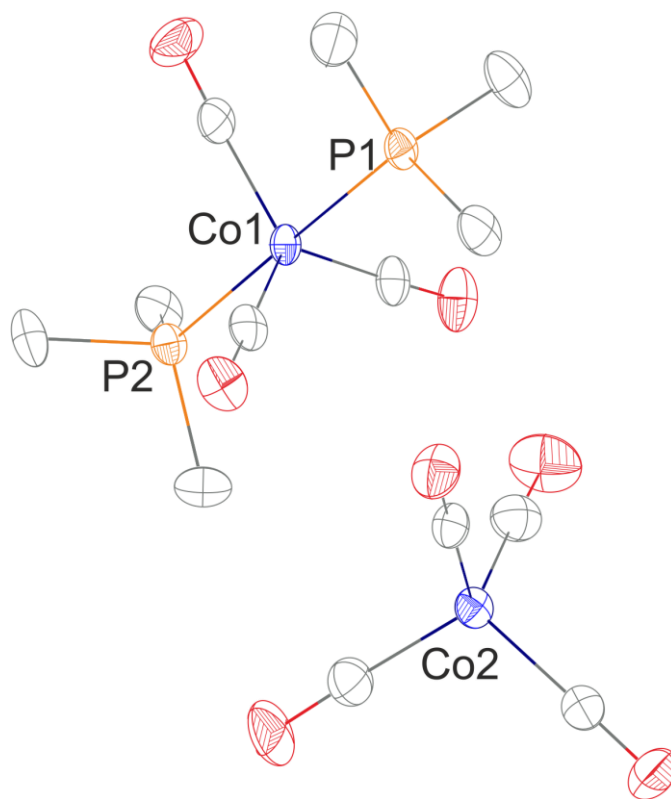




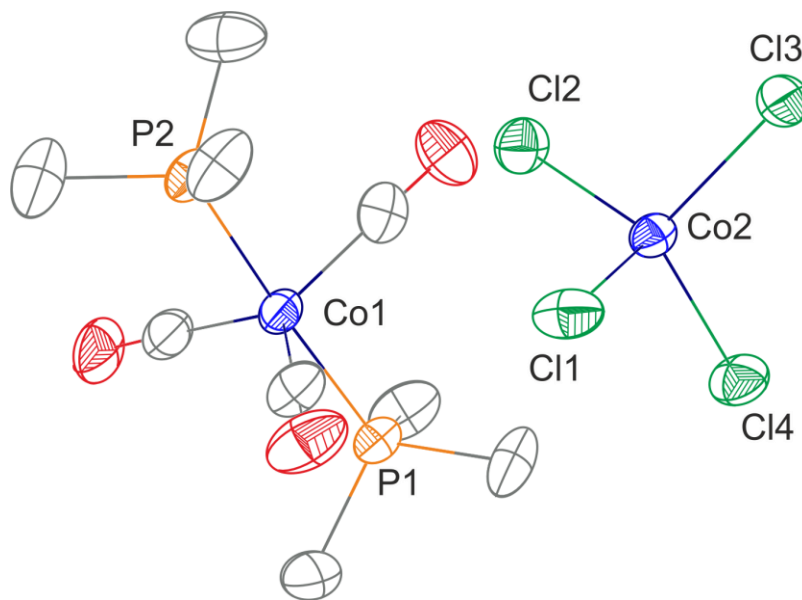
Rysunek 76. Struktura kompleksu **Co7**, pokazująca także schemat numerowania atomów. Ważne długości wiązań (Å) oraz kąty (°): Co1-Co2 2,5749(14), Co1-Co3 2,5742(13), Co2-Co3 2,5783(13), Co1-P2 2,1643(17), Co2-P2 2,147(2), Co3-P2 2,156(2), Co1-P3 2,214(2), Co3-P1 2,211(2), Co2-P4 2,212(2), Co4-P2 2,2508(19), Co4-P5 2,212(2), Co2-Co1-Co3 60,10(4), Co1-Co3-Co2 59,97(4), Co3-Co2-Co1 59,94(4), Co1-P2-Co3 73,14(6), Co2-P2-Co1 73,34(6), Co2-P2-Co2 73,61(7), P5-Co4-P2 179,4(1).

Związek $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_3]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (**Co5**) krystalizuje w postaci bezbarwnych bloków (rysunek 77), a $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_3]^+[\text{CoCl}_4]^- \cdot \text{THF}$ (**Co6**) w postaci zielonych blaszek (rysunek 78). **Co5** krystalizuje jako związek jonowy, odległość Co1-Co2 wynosząca 5,440 Å wyklucza tworzenie się par jonowych. Kation $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_3]^+$ przybiera geometrię zniekształconej bipiramidy trygonalnej, o podstawie wyznaczonej przez ligandy karbonylowe i wierzchołkach utworzonych z ligandów trimetylofosfanowych, kąt P1-Co-P2 wynosi $175,3^\circ$, podobnie do znanego związku $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_3]\text{PF}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ⁷⁹. Długość wiązania Co1-P1 jest zbliżona do Co1-P2 i wynosi średnio 2,220 Å, jest to wartość mniejsza niż w $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_3]^+$ ⁷⁹, różnica jest prawdopodobnie spowodowana różnicą w wielkości podstawników PMe_3 i PPh_3 . Długości wiązań Co1-C wynoszą średnio 1,79 Å, a C-O 1,14 Å, są to wartości bardzo zbliżone do $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_3]^+$ ⁷⁹ (odpowiednio 1,79 Å i 1,14 Å). Anion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ przyjmuje geometrię zniekształconego tetraedru, długości wiązań Co-C oraz C-O wynoszą średnio 1,77 Å i 1,15 Å i są niemalże identyczne jak te w $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{IMes})_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ ⁷⁹.





Rysunek 77. Struktura kompleksu **Co5**, pokazująca także schemat numerowania atomów. Ważne długości wiązań(Å) oraz kąty(°): P1-Co1 2,2150(9), Co1-P2 2,2070(9), P1-Co1-P2 175,30(4).



Rysunek 78. Struktura kompleksu **Co6**, pokazująca także schemat numerowania atomów. Ważne długości wiązań(Å) oraz kąty(°): P1-Co1 2,2069(17), P2-Co1 2,2241(17), P1-Co1-P2 176,89.

3.4. Próby otrzymania monomerycznych kompleksów

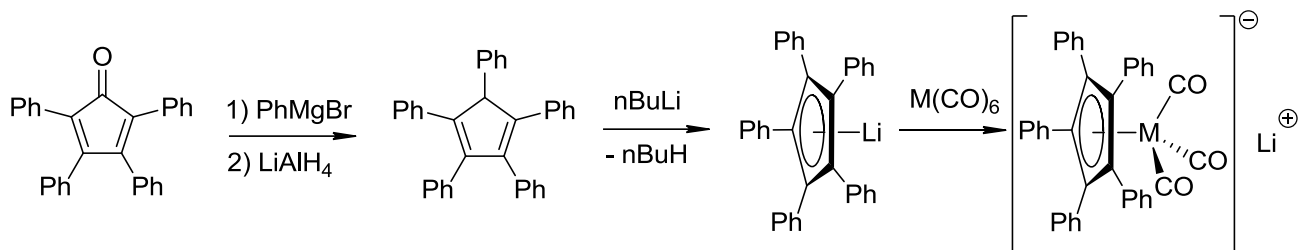
Jedną ze strategii, która miała pozwolić na otrzymanie kompleksu monomerycznego było zwiększanie zawady sterycznej. Zawadę steryczną mogłem zmieniać niejako z dwóch stron – modyfikując podstawnik cyklopentadienylowy na centrum metalicznym, lub modyfikując podstawniki R na fosfanylowym atomie fosforu w ligandzie R₂P-P.

Zwiększając podstawniki na ligandzie cyklopentadienylowym oprócz opracowanej przeze mnie metodyki mogłem dodatkowo posłużyć się również metodą syntezy liganda R₂P-P opartą na wynikach grupy Sterenberga. Proponowana modyfikacja ich metody polega na reakcji kompleksu chlorofosfidowego z R₂PLi by z wytworzeniem chlorku litu otrzymać kompleks fosfanylofosfidowy. Kompleks chlorofosfidowy powstaje z reakcji [Ph₅C₅Mo(CO)₃]Li z PCl₃. Przeprowadziłem reakcję [Ph₅C₅Mo(CO)₃]Li z PCl₃, a w drugim etapie działałem na otrzymany produkt roztworem *t*-Bu₂PLi.

Modyfikując podstawniki na fosfanylowym atomie fosforu wpływa się, poza zawadą steryczną, na właściwości elektronowe liganda. Oprócz obszernie opisywanego przeze mnie *t*-Bu₂PPCl₂, przeprowadziłem również reakcje substratów metalicznych z *i*-Pr₂PPCl₂, Ph₂PPCl₂ oraz (*i*-Pr₂N)₂PPCl₂.

3.5. Reakcje z substratami metalicznymi ze zwiększoną zawadą steryczną

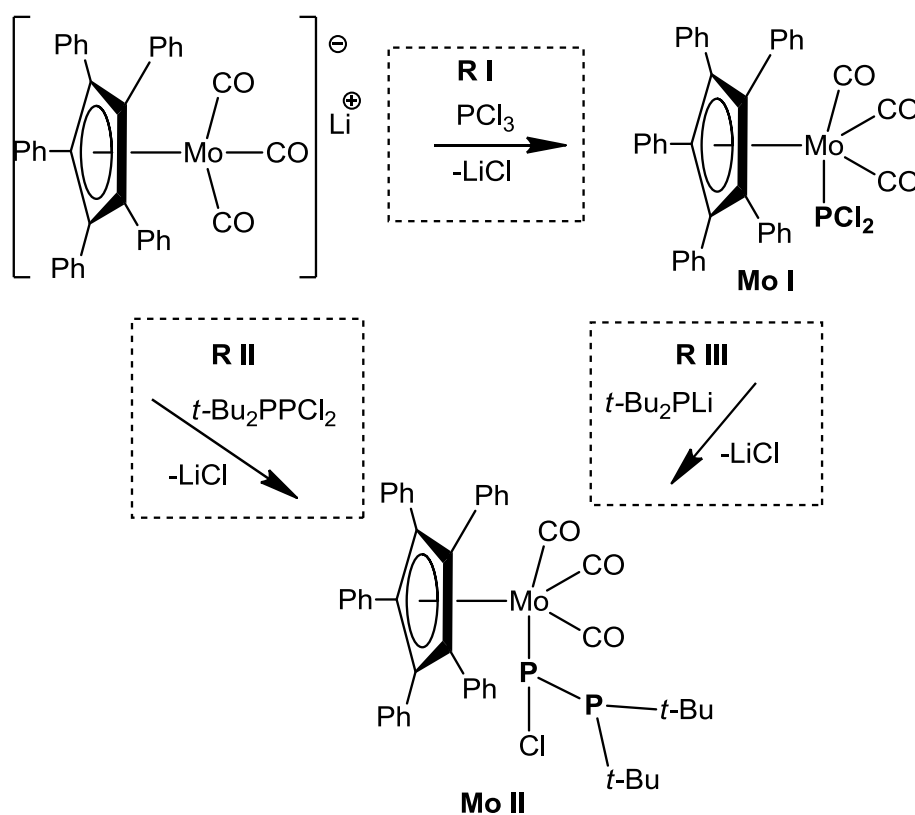
Badania układów posiadających zwiększoną zawadę steryczną rozpocząłem od syntezy odpowiednich substratów metalicznych. Pierwszym krokiem było otrzymanie Ph₅C₅H. W tym celu na roztwór tetrafenylocyklopentadienu działałem roztworem bromku fenylomagnezowego, a następnie otrzymany alkohol redukowałem glinowodorkiem litu. Otrzymany pentafenylocyklopentadien litowałem roztworem *n*-butylolitu. Ogrzewając tę litową pochodną z karbonylką molibdenu otrzymałem [Ph₅C₅Mo(CO)₃]Li – gotowy substrat do dalszych badań (rysunek 79). W przypadku [Cp⁺M(CO)₃]Li (M = Mo, W) syntezę rozpocząłem posiadając już Cp⁺Li, reagent ten w analogiczny sposób ogrzewałem z karbonylkami molibdenu bądź wolframu i używałem roztworów po reakcji do dalszych badań.



Rysunek 79. Schemat syntezy substratów metalicznych zawierających ligand pentafenylocyklopentadienylowy.

Decyzja o użyciu liganda pentafenylocyklopentadienylowego wynika z tego, że oprócz dużej zawady sterycznej jest on także stosunkowo łatwy do zsyntezowania z substratów komercyjnie dostępnych.

3.5.1. Reakcje z substratem zawierającym ligand pentafenylocyklopentadienylowy



Rysunek 80. Planowany przebieg reakcji z pentafenylocyklopentadienylowym kompleksem molibdenu i oczekiwane produkty reakcji.

Moim głównym celem było wyizolowanie kompleksu fosfanylofosfidowego, by w dalszych etapach przeprowadzić go w kompleks fosfanylofosfinidowy. Z

powodu braku powodzenia w izolacji takiego związku posiadającego ligand pentametylocyklopentadienylowy postanowiłem podjąć próby izolacji związku o większej zawadzie sterycznej wokół centrum metalicznego.

Izolacja kompleksu fosfanylofosfidowego miałyby znaczenie syntetyczne, ponieważ czysty substrat pozwoliłby na wyeliminowanie reakcji z niepożądanymi produktami ubocznymi – tym samym zwiększając szansę na wyizolowanie finalnego produktu. Chciałem również sprawdzić czy proponowana metoda prowadzi do izolowalnych kompleksów fosfanylofosfidowych.

Pierwszą metodą, którą się posłużyłem była używana i opisywana wcześniej metoda, gdzie dichlorodifosfan ulega reakcji z anionowym kompleksem metalu. Na rysunku 80 schemat tej reakcji oznaczyłem jako **R II**.

W podobnym czasie, gdy planowałem syntezę ukazała się publikacja Sterenberga²⁹, w której opisuje nową metodę otrzymywania kompleksów fosfidowych. W pierwszym etapie substrat metaliczny ulega reakcji z trichlorkiem fosforu(III), a następnie powstały kompleks dichlorofosfidowy ulega dalszej reakcji z fosfidolitem. Zaadaptowałem tę metodę do własnych celów. Planowany produkt miał być **Mo II** - ten sam co w przypadku **R II**, natomiast ze względu na izolację produktu pośredniego liczyłem na łatwiejsze wyizolowanie produktu fosfanylofosfidowego. Schemat tych reakcji na rysunku 80 oznaczyłem jako **R I** i **R III**.

W żadnej metodzie nie udało mi się otrzymać produktu w postaci krystalicznej. Związki z ligandem pentafenylocyklopentadienylowym mają bardzo ograniczoną rozpuszczalność we wszystkich używanych przeze mnie rozpuszczalnikach. Powoduje to, już na pierwszym etapie reakcji niskie stężenie substratu i ogranicza szybkość reakcji. Na niepowodzenie tej metody złożyło się kilka czynników, wspomniana powyżej niska rozpuszczalność dodatkowo jest powiązana z niską temperaturą, która oprócz obniżania szybkości reakcji również obniża rozpuszczalność substratów. Konieczność prowadzenia reakcji w niskich temperaturach wymuszona była nietrwałością substratu fosforowego, który w podwyższonej temperaturze tworzy amorficzne nierozpuszczalne osady.

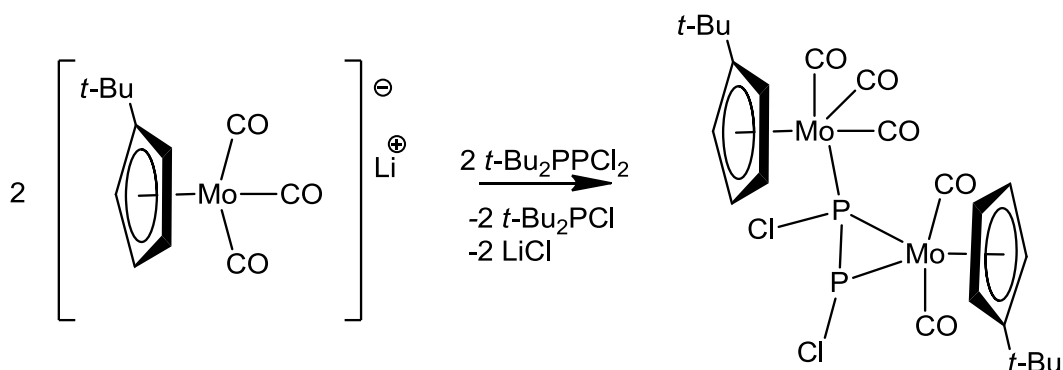
3.5.2. Reakcja z substratem zawierającym ligand tert-butylcyklopentadienylowym.

Kontynuując strategię zmiany zawady sterycznej przy ligandzie cyklopentadienylowym wykonałem reakcje z substratami posiadającymi ligand *tert*-butylcyklopentadienylowy. Wybór podyktowany był lepszą rozpuszczalnością powstających kompleksów w porównaniu do tych z ligandem pentafenylocyklopentadienylowym. Układy zawierające ligandy Cp^t mają też



tendencję do dobrej krystalizacji. Ponadto reakcje z tym związkiem mogą dać pogląd na wpływ zmiany zawady sterycznej na ligandzie cyklopentadienylowym na przebieg reakcji z dichloropodstawionymi difosfanami.

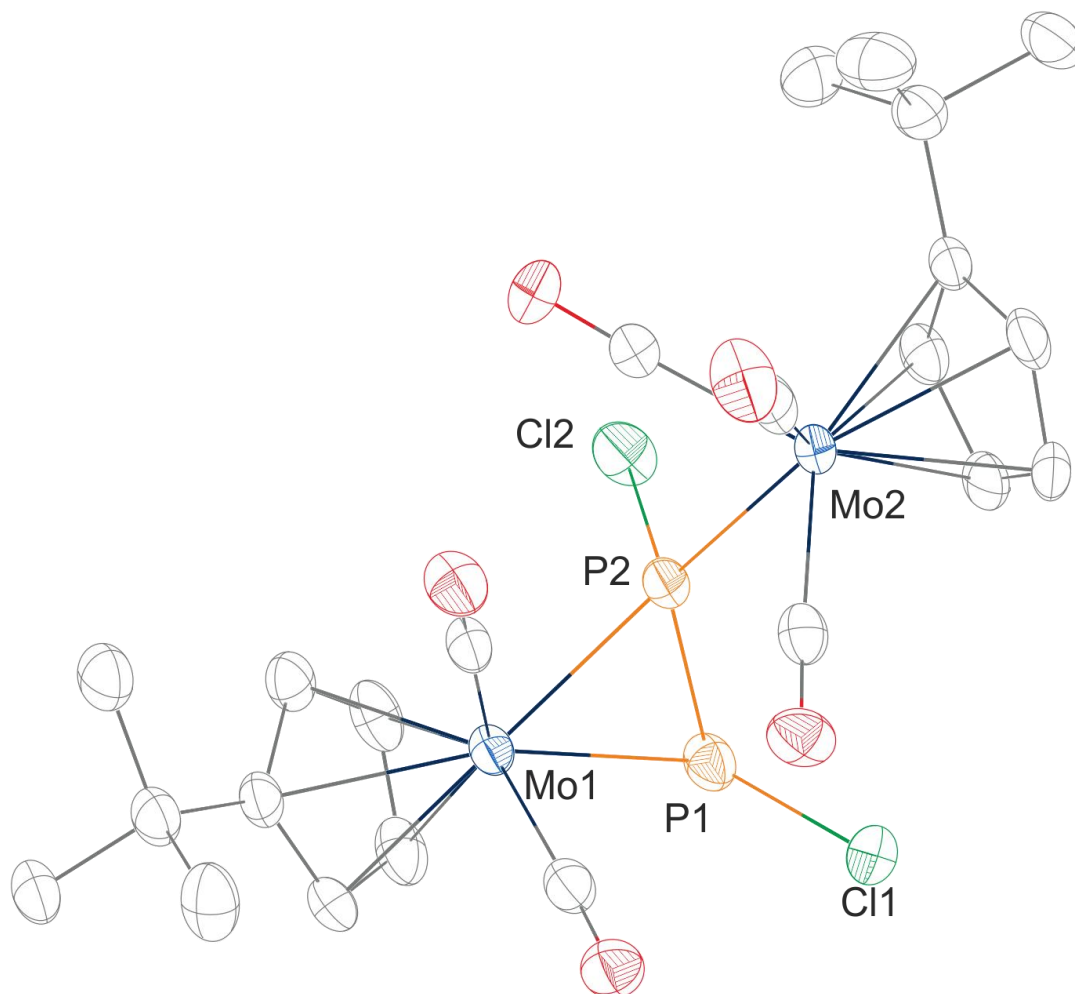
Reakcję tę prowadziłem zgodnie z przyjętą metodą – do roztworu $[\text{Cp}^t\text{M}(\text{CO})_3]\text{Li}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) w THF wkraplałem roztwór przygotowanego wcześniej $t\text{-Bu}_2\text{PPCl}_2$ w pentanie. Reakcja prowadzona była w temperaturze -70°C . Po dodaniu całości substratu, rozpuszczalniki zostały odparowane pod obniżonym ciśnieniem, a stała pozostałość ekstrahowana pentanem. Z ekstraktu pentanowego, z reakcji z substratem molibdenowym otrzymano niewielką ilość pomarańczowych kryształów związku **Mo5**. Drugi produkt reakcji – $t\text{-Bu}_2\text{PCL}$ został zidentyfikowany w mieszaninie poreakcyjnej przy pomocy spektroskopii ^{31}P -NMR. Obecność chlorofosfanu jako produktu reakcji jest zgodna z proponowanym przebiegiem reakcji przedstawionym na rysunku 81.



Rysunek 81. Proponowany przebieg reakcji, której produktem jest **Mo5**.

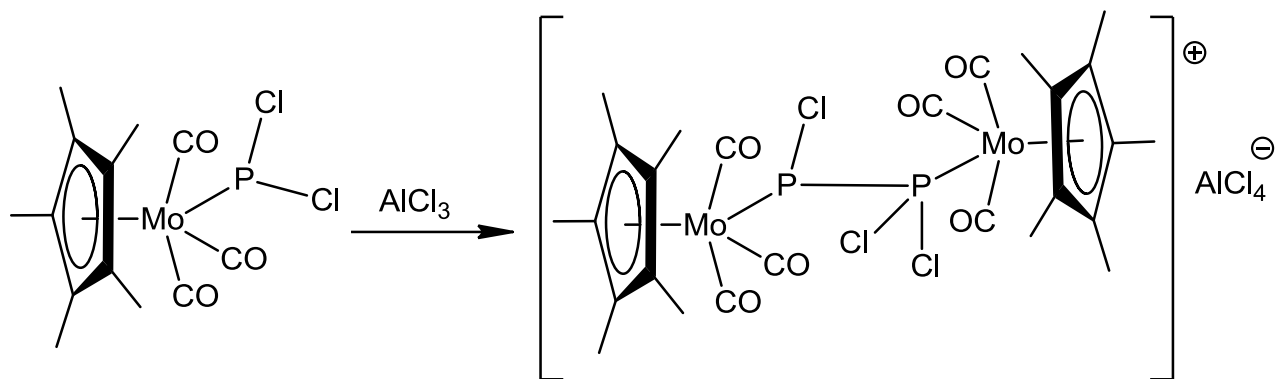
W wyniku tej reakcji otrzymano pomarańczowe kryształy, które poddano analizie rentgenowskiej i określono ich strukturę w ciele stałym. Struktura przedstawiona jest na rysunku 82. W kompleksie tym centra metaliczne posiadają koordynację zniekształconej piramidy tetragonalnej, gdzie podstawę wyznaczają ligandy karbonylowe i atomy fosforu a wierzchołek pierścienie cyklopentadienylowe. Ligand difosforowy wykazuje koordynację zarówno terminalną z centrum $\text{Mo}2$ jak i boczną z $\text{Mo}1$. Odległość pomiędzy atomami fosforu sugeruje udział podwójnego wiązania. Długość wiązań fosfor-metal wskazuje na to, że jest to kompleks difosfenowy ($\text{Cl-P}=\text{P-Cl}$). Koordynacja wokół atomu $\text{P}2$ ma kształt zniekształconego tetraedru, natomiast wokół $\text{P}1$ piramidy trygonalnej. Ze względu na oddziaływanie

atomu fosforu P2 z centrum metalicznym Mo1 doszło do odłączenia jednej cząsteczki CO z tego centrum.



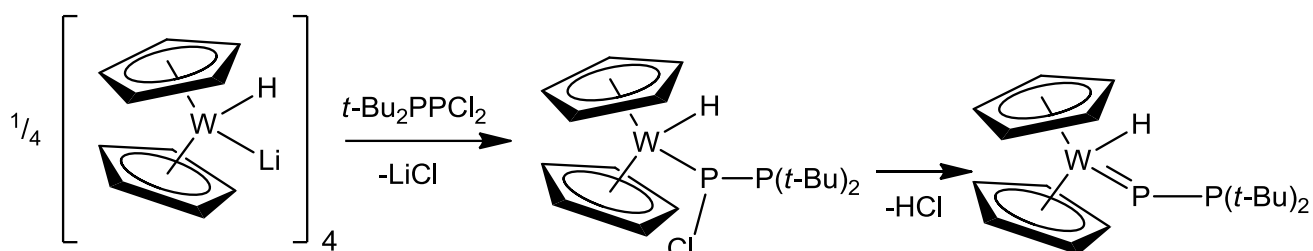
Rysunek 82. Struktura kompleksu **Mo5** atomy wodoru zostały pominięte. Wybrane długości wiązań (Å) P1-P2: 2,122; P1-Mo1: 2,508; P2-Mo1: 2,407; P2-Mo2: 2,511; P1-Cl1: 2,143; P2-Cl2: 2,122.

Związki tego typu nie są znane w literaturze, dotychczas jedynie zespół Sterenberga postuluje istnienie podobnego kompleksu na podstawie badań NMR. Postulowany związek jest jednak kationowy, a otrzymano go poprzez działanie na dichlorofosfidowy kompleks $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PCl}_2$ chlorkiem glinu co przedstawiono na rysunku 83.



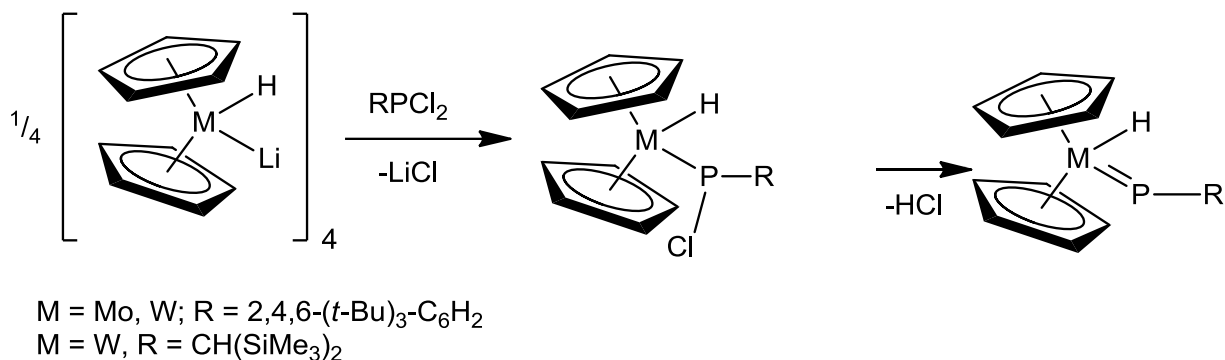
Rysunek 83. Reakcja kompleksu dichlorofosfidowego z chlorkiem glinu postulowana przez grupę Sterenberga.

3.5.3. Reakcje $t\text{-Bu}_2\text{P}(\text{Cl})_2$ z $[\text{WCp}_2\text{HLi}]_4$.



Rysunek 84. Schemat reakcji $t\text{-Bu}_2\text{P}(\text{Cl})_2$ z $[\text{WCp}_2\text{HLi}]_4$.

Po wykazaniu potencjalnej użyteczności metody reakcji dichlorodifosfanu z anionowymi kompleksami metali przejściowych do otrzymywania elektrofilowych kompleksów fosfinidowych, postanowiłem równolegle sprawdzić, czy analogiczną metodą można posłużyć się również w syntezie kompleksów nukleofilowych (rysunek 84). Jako substrat wybrany został $[\text{WCp}_2\text{HLi}]_4$ który posłużył również Lappertowi do otrzymania pierwszych trwałych kompleksów fosfinidowych³⁰ (rysunek 85).



Rysunek 85. Schemat reakcji, otrzymywania pierwszych stabilnych kompleksów fosfinidenowych.

Dużym problemem okazała się niska rozpuszczalność substratu metalicznego w używanych rozpuszczalnikach. Początkowo użyto eteru dietylowego, by móc łatwo odparować rozpuszczalnik w niskiej temperaturze – wymaganej dla stabilności substratu fosforowego. Niestety nie udało się otrzymać żadnych przydatnych wyników z tej reakcji – w widmie ^{31}P -NMR widoczne były jedynie sygnały od substratu fosforowego oraz produktów jego rozkładu. Reakcję powtórzono używając DME.

Z reakcji tych nie udało się pozyskać żadnych wyników. Największą trudność sprawiła niska reaktywność substratu wolframowego.

Aby przewyciężyć problemy z niską reaktywnością tego substratu próbowałem zmieniać rozpuszczalniki oraz temperaturę w której prowadzona była reakcja. Reakcje prowadzone były w niskiej temperaturze ($-40\text{ }^{\circ}C$) i ogrzewane do $0\text{ }^{\circ}C$. Zawsze wynik był taki sam – w niskiej temperaturze brak reakcji, w wyższej temperaturze następował rozkład substratu difosforowego z utworzeniem dużej ilości nierozpuszczalnych pomarańczowych produktów polifosforowych.

Powodem niepowodzenia przeprowadzanych syntez było to, że substrat wolframowy występuje w formie tetrameru i ma bardzo ograniczoną rozpuszczalność w testowanych rozpuszczalnikach, nawet w temperaturze pokojowej. Z kolei ze względu na substrat fosforowy, który jest wrażliwy zarówno na temperaturę jak i użyty rozpuszczalnik nie mogłem swobodnie zwiększać temperatury bądź zmieniać rozpuszczalników.

3.6. Podsumowanie

Podsumowując grupa $t-Bu_2P$, w przeciwieństwie do grupy $i-Pr_2N$ przyłączona do fosfinidenowego atomu fosforu nie stabilizuje kompleksu w wystarczającym stopniu by uzyskać trwałe kompleksy fosfinidenowe. Udowodniłem również, że dichlorodifosfany mogą być użytecznymi substratami w syntezie kompleksów metali



przejściowych zawierających ligandy polifosforowe, a otrzymane kompleksy tetrafosforowe **Mo2** i **W2** cechują się wyjątkową trwałością.

Substrat $K[Co(CO)_4]$ w obecności fosfin reaguje z dichlorodifosfanem dając podobne strukturalnie produkty **Co2**, **Co3**, **Co4** oraz **Co8** jednak mechanizm prowadzący do powstania tych związków jest inny. W przypadku kompleksów Mo i W z kompleksów chlorofosfidowych powstawały przejściowe kompleksy rodnikowe, które następnie dimeryzowały. W przypadku związków kobaltu wyjściowy substrat fosforowy ulega redukcji pod wpływem substratu kobaltowego z utworzeniem przejściowego fosfinidenu [$t\text{-Bu}_2\text{P}=\text{P}$], i rodnikowych kompleksów kobaltu(0), które ulegały dalszej dimeryzacji.

Przeprowadziłem również badania mające na celu zbadanie wpływu zawady sterycznej na ligandzie cyklopentadienylowym, czego efektem jest otrzymany związek **Mo5**. Niestety ze względu na problemy z rozpuszczalnością substratów metalicznych, w temperaturach na tyle niskich by zapewnić stabilność substratu fosforowego, pomimo wielu przeprowadzonych reakcji i ogromu włożonej pracy, eksperymenty te nie dały wielu wyników.

4. Reaktywność kompleksów Zr (IV) wobec litowych pochodnych difosfanów.

4.1. Wstęp

Chemia związków cyrkonu gwałtownie się rozwija, głównym tego powodem jest znaczenie cyrkonocenów jako katalizatorów w polimeryzacji olefin⁸⁰. Chemia fosfidowych kompleksów cyrkonu (IV) zawierających ligandy cyklopentadienylowe, lub pochodne ligandów cyklopentadienylowych jest dobrze rozwinięta. Reakcje metatezy dichlorku cyrkonocenu z R_2PLi (R – podstawnik o średniej lub dużej objętości) dają oczekiwane produkty podstawienia grup chloridowych grupami fosfidowymi – $[Cp_2Zr(PR_2)_2]$ ⁸¹. Dichlorek cyrkonocenu reaguje z litowymi pochodnymi pierwszorzędowych fosfin^{31a, 31b, 56, 82} lub litowymi pochodnymi trimetylosilylowanych^{43, 83} fosfin dając di- oraz monopodstawione kompleksy fosfidowe. Właściwości steryczne podstawników oraz warunki reakcji decydują o sposobie podstawienia. W przeciwieństwie do kompleksów fosfidowych, wszystkie wyizolowane kompleksy fosfinidowe zawierają jedynie jeden taki ligand.

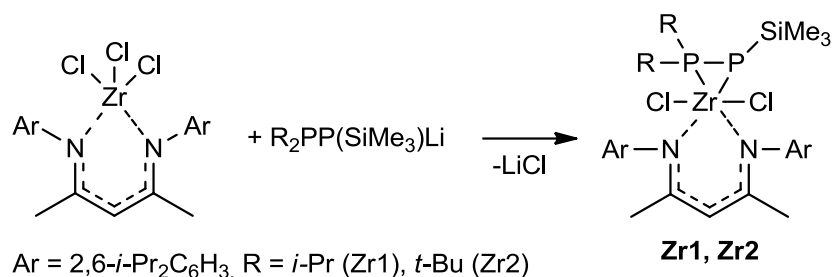
Kompleksy zawierające łatwo odchodzące grupy - atom wodoru bądź grupę trimetylosilylową stanowią dogodny substrat do trwałych kompleksów fosfinidowych cyrkonu(IV) poprzez reakcję eliminacji^{16-17, 20, 31a, 31b, 42, 84}. Wraz z rozwojem technologii katalitycznych rosło zainteresowanie katalizatorami o właściwościach, które mogą zostać precyzyjnie zaprojektowane. Zawierają one ligandy inne niż używane i bardzo dobrze poznane ligandy cyklopentadienylowe. Ligandy β -diketiminowe⁸⁵ mogą się sprawdzić w tej roli – są trwałe i łatwe do modyfikacji. Znane są kompleksy cyrkonu(IV) posiadające takie ligandy, które mają właściwości katalityczne w reakcjach polimeryzacji etenu i propenu⁸⁶.

Jest to jednak wciąż mało zbadana i opisana grupa związków. W literaturze brak jest doniesień o fosfidowych bądź fosfinidowych kompleksach cyrkonu z ligandami β -diketiminowymi. Dla tytanu(IV), znane są natomiast kompleksy karbenowe, nitrenowe oraz fosfinidowe, zawierające ligandy β -diketiminowe^{39, 87} jak i kleszczowe ligandy PNP⁸⁸.

4.2. Wyniki i dyskusja

Przeprowadziłem reakcje kompleksu cyrkonu $NacNacZrCl_3$ – będącego wyjściowym substratem większości opisywanych w tym dziale reakcji, z litowymi pochodnymi podstawionego difosfanu - $R_2P-P(SiMe_3)Li$. Reakcja była prowadzona w toluenie w stosunku molowym 1:1. Produktem tej reakcji były kompleksy fosfanylofosfidowe (rysunek 86).

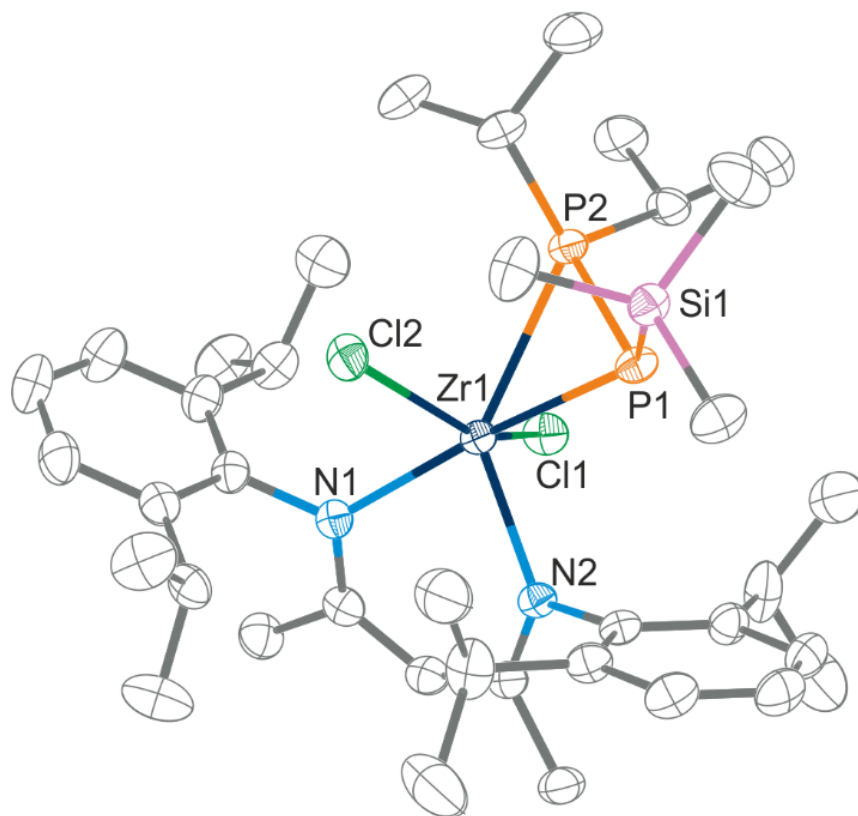




Rysunek 86. Syntezy kompleksów fosfanylofosfidowych **Zr1** i **Zr2**

Poprzez krystalizację w temperaturze -30°C z roztworu pentanowego udało się wyizolować z dobrą wydajnością kompleks $[\text{NaCpZrCl}_2(\eta^2\text{-}i\text{-Pr}_2\text{P-PSiMe}_3)]$ (**Zr1**) w postaci czerwonych kryształów. Pomimo ich wrażliwości na wilgoć i powietrze nie zaobserwowano by długie przechowywanie w warunkach gazu obojętnego wpływało negatywnie na ich trwałość w fazie stałej nawet w temperaturze pokojowej.

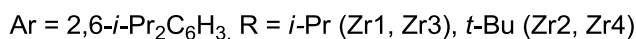
Otrzymane kryształy zbadałem za pomocą NMR. W tym celu sporządziłem świeży roztwór kryształów w benzenie deuterowanym, który był badany w krótkim czasie od sporządzenia (około kilku godzin) celem uniknięcia reakcji pod wpływem rozpuszczalnika. W widmie $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR roztworu **Zr1** w C_6D_6 widać dwa dublety o stałej sprzężenia $J_{\text{P-P}} = 432\text{Hz}$ - przy $\delta = 32,9\text{ ppm}$ i $-54,1\text{ ppm}$. Są to sygnały pochodzące kolejno: od fosfanylowej grupy *i*-Pr₂P oraz grupy fosfidowej PSiMe₃. Gdy porówna się te dane z jedynym znanym kompleksem cyrkonu(IV) posiadającym terminalny ligand fosfanylofosfidowy – t.j. $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}(i\text{-Pr}_2\text{P-PSiMe}_3\text{-}\kappa\text{P}^1)]$ (dwa dublety: $35,1\text{ ppm}$ (*i*-Pr₂P), $2,9\text{ ppm}$ (PSiMe₃), przy stałej sprzężenia $J_{\text{P-P}} = 427\text{ Hz}$)⁴³, widać podobieństwa. Wartości przesunięcia chemicznego atomów fosforu pochodzących od grup fosfanylowych są podobne dla obydwu tych związków. Wartości przesunięcia chemicznego atomów fosforu pochodzących z grupy fosfidowej różnią się – wartości dla związku **Zr1** przesunięte są w kierunku silnego pola co może sugerować pojedynczy charakter wiązania metal-fosfor. Dla związku $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}(i\text{-Pr}_2\text{P-PSiMe}_3\text{-}\kappa\text{P}^1)]$ widoczny jest udział wiązania podwójnego⁸⁹.



Rysunek 87. Struktura w ciele stałym związku **Zr1**, ukazująca schemat numerowania atomów. Elipsoidy termiczne przy 50% prawdopodobieństwie. Ważne długości wiązań(Å) i kąty(°): Zr-P1 2,6686(8), Zr-P2 2,6800(6), P1-P2 2,143(1), P1-Si 2,2564(9), Zr-N1 2,260(2), Zr-N2 2,217(2), Zr-Cl1 2,4303(7), Zr-Cl2 2,4348(6), P1-Zr-P2 47,24(2), Zr-P1-P2 66,66(3), Zr-P2-P1 66,10(3), Zr-P1-Si 133,77(4), N1-Zr-N2 84,31(8), Cl1-Zr-Cl2 144,21(3), N1-Zr-P1 164,03(6), N2-Zr-P2 132,47(6), $\Sigma P1 = 310,43^\circ$, $\Sigma P2 = 338,13^\circ$.

Kryształy **Zr1** nadawały się do przeprowadzenia analizy rentgenograficznej pojedynczego kryształu. Struktura związku w ciele stałym przedstawiona jest na rysunku 87. Geometria wokół atomu centralnego ma kształt zniekształconej bipiramidy trygonalnej. Podstawa piramidy wyznaczona jest przez Cl1, Cl2, oraz N2. Pierwszy wierzchołek stanowi N1 natomiast przeciwległy wierzchołek wyznaczony jest przez P1 i P2. Nigdy dotychczas nie opisano w literaturze kompleksu cyrkonu zawierającego ligand fosfanylofosfidowy o koordynacji η^2 . Ten sposób wiązania się liganda nie pozostaje bez wpływu na geometrię atomów fosforu. W tym związku odległość Zr-P1 jest znacząco dłuższa niż w kompleksie terminalnym [$\text{Cp}_2\text{ZrCl}(i\text{-Pr}_2\text{P-PSiMe}_3\text{-}\kappa\text{P}^1)$] (2,6686(8) vs. 2,583(1) Å) i sugeruje to pojedynczy charakter tego wiązania. Obserwacja ta jest w zgodzie z opisanymi wcześniej wynikami NMR. W związku **Zr1** zaobserwować można również skrócenie wiązania fosfor-fosfor w porównaniu do kompleksu terminalnego (2,143(1) vs. 2,187(2) Å). Zjawisko to uzasadnić można częściowo podwójnym charakterem tego wiązania.

Przygotowana wcześniej zatopiona rurka NMR z roztworem kryształów **Zr1** rozpuszczonych w C_6D_6 została ponownie zbadana po kilku tygodniach przechowywania w temperaturze pokojowej, aby zbadać trwałość tego związku w roztworze. W widmie $^{31}P\{^1H\}$ -NMR widać powstawanie jednego nowego związku **Zr3**, związek ten posiada w widmie dwa dublety - sygnał przy 412,1ppm odpowiadający niepodstawionemu atomowi fosforu oraz przy 93,2ppm pochodzący od grupy fosfanylowej. Stała sprzężenia wynosi 435Hz. W widmie 1H -NMR pojawił się nowy silny sygnał pochodzący od Me_3SiCl . Obserwacje te sugerują eliminację cząsteczki Me_3SiCl i powstawanie związku **Zr3** (rysunek 88).



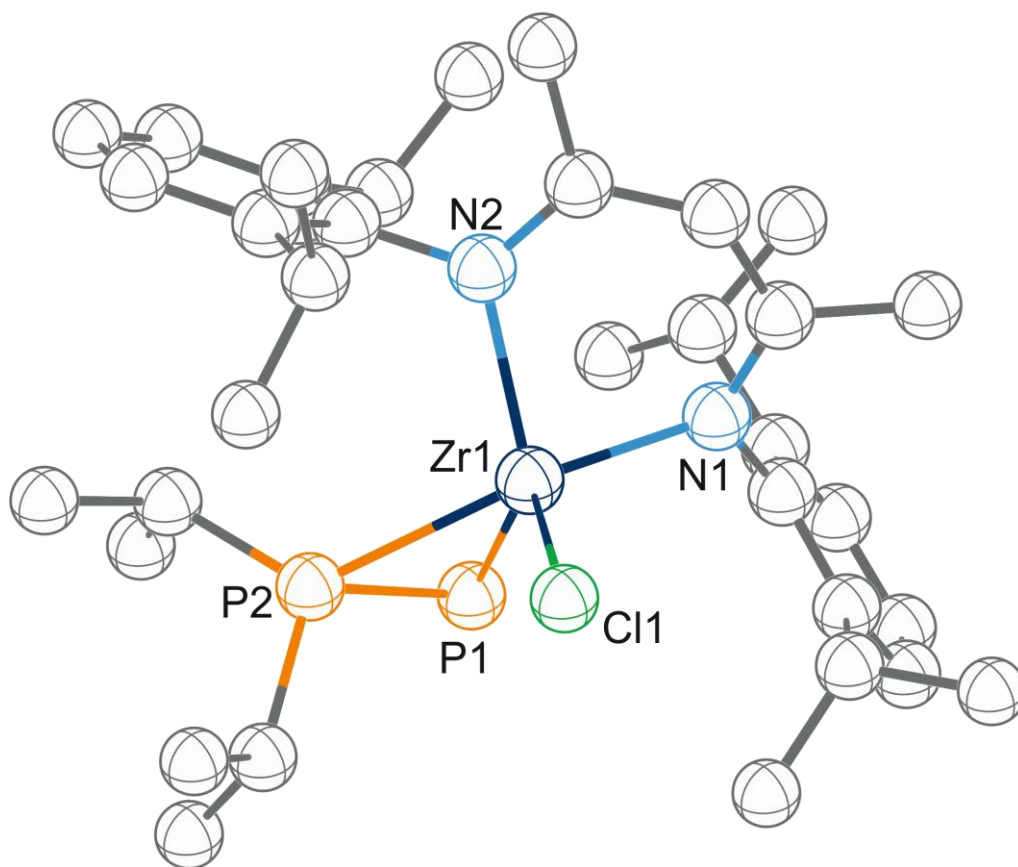
Rysunek 88. Przejście kompleksu fosfanylofosfidowego w fosfanylofosfinidenowy.

Na podstawie integracji sygnałów w 1H -NMR można było policzyć molowy stosunek **Zr1** do **Zr3** w roztworze. Wynosił on 8:5 i nie zmieniał się z czasem, co świadczy o osiągnięciu stanu równowagi. Jednocześnie również na podstawie integracji sygnałów w widmie protonowych zauważono, że ilość moli Me_3SiCl jest taka sama jak **Zr3**, co potwierdza proponowaną reakcję. Warto zaznaczyć, że podobna reakcja – eliminacja Me_3SiCl , nie zachodzi w przypadku kompleksu terminalnego $[Cp_2ZrCl(i-Pr_2P-PSiMe_3-\kappa P^1)]^{43}$.

Przeprowadziłem również obliczenia DFT w celu lepszego zrozumienia struktur oraz reaktywności opisywanych kompleksów cyrkonu z ligandem NacNac. Dokładne parametry, które posłużyły do obliczeń zawarte są w części eksperymentalnej. Dyskusja sposobów wiązania liganda fosfanylofosfinidenowego jest zawarta w dziale 5.3.3, w dziale tym zawarta jest również dokładna dyskusja dotycząca kompleksu **Zr4**. Do obliczeń wyjściowe geometrie dla **Zr1** i **Zr4** wzięto z eksperymentalnych danych krystalograficznych. Z zoptymalizowanych geometrii policzono ładunki Hirshfelda, rzędowości wiązań Mayera (MBO) oraz widma ^{31}P -NMR (stałe przysłaniania jak i stałe sprzężenia). Aby policzyć przesunięcia chemiczne ze stałych przysłaniania posłużyłem się wzorem $\delta_{obl} = \sigma_{obl} - \sigma_{ref}$, gdzie σ_{obl} jest obliczoną stałą przysłaniania, a $\sigma_{ref} = 255,9$ ppm jest referencyjną stałą przysłaniania, policzoną dla **Zr1** przy pomocy wzoru $\sigma_{ref} = 0.5(\delta_{exp_P1} + \delta_{exp_P2}) + 0.5(\sigma_{obl_P1} + \sigma_{obl_P2})$. Pierwsza część tego wzoru odpowiada za policzenie środka pomiędzy eksperymentalnymi sygnałami NMR związku **Zr1**, natomiast druga część odpowiada za policzenie środka pomiędzy obliczonymi sygnałami.

Obliczone ładunki Hirshfelda pokazują, że w związku **Zr1** wiązanie P-SiMe₃ jest wyraźnie spolaryzowane – ujemny ładunek (-0,110) znajduje się na atomie fosforu, natomiast dodatni (0,348) na atomie krzemu. Ta polaryzacja wiązania tłumaczy eliminację cząsteczki trimetylochlorosilanu z utworzeniem kompleksu fosfanylofosfinidenowego.

Według obliczeń DFT dla struktury kompleksu fosfanylofosfinidenowego **Zr3** najniższą energię ma kompleks, w którym ligand fosfanylofosfinidenowy ma koordynację boczną. Geometria ta jest przedstawiona na rysunku 89. Teoretyczne widma NMR uzyskane metodami DFT dla tej geometrii pokrywają się z wartościami eksperymentalnymi (tabela 3). Potwierdza to słuszność proponowanej konformacji.



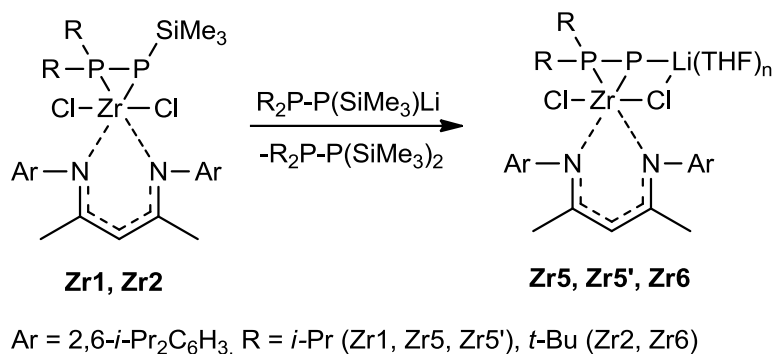
Rysunek 89. Zoptymalizowana metodami DFT struktura **Zr3** oraz ważne długości wiązań(Å) i kąty(°): Zr-P1 2,482, Zr-P2 2,601, P1-P2 2,138, Zr-N1 2,208, Zr-N2 2,207, Zr-Cl1 2,440, P1-Zr-P2 49,68, Zr-P1-P2 68,06, Zr-P2-P1 62,26, N1-Zr-N2 85,91, N1-Zr-P1 139,84, N2-Zr-P2 103,79, $\Sigma P2 = 333,24^\circ$.

Tabela 3. Eksperymentalne oraz obliczone wartości $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR dla kompleksów **Zr1** - **Zr6**.

Związek	Wartości eksperymentalne			Wartości obliczone		
	δ_{P1} [ppm]	δ_{P2} [ppm]	$^1J_{\text{P1P2}}$ [Hz]	δ_{P1} [ppm]	δ_{P2} [ppm]	$^1J_{\text{P1P2}}$ [Hz]
Zr1	-54,1	32,9	432	-46,7	25,7	-463
Zr3	412,1	93,2	435	514,8	65,7	-402
Zr5	267,2	49,7	436	287,5	72,9	-424
Zr5'	214,6	45,7	436			
Zr2	-58,7	6,3	465			
Zr4	432,7	117,1	441	447,5	129,6	-414
Zr6	283,2	76,2	443			

W celu przeprowadzenia otrzymanego kompleksu fosfanylofosfidowego w kompleks fosfanylofosfinidenowy zbadałem reaktywność kompleksu **Zr1** względem litowej pochodnej difosfanu diizopropylowego $i\text{-Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 3 \text{ THF}$. W wyniku reakcji równomolowych ilości **Zr1** z litowanym difosfanem powstają nowe kompleksy **Zr5** i **Zr5'**, wraz z $i\text{-Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)_2$ i niewielkimi ilościami $i\text{-Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ oraz $i\text{-Pr}_2\text{PH}$ – obserwowane za pomocą spektroskopii ^{31}P -NMR. Wyniki te jednoznacznie wskazują na to, że fosfanylofosfidolit działa jako odczynnik litujący. Co ciekawe reakcja ta zachodzi nawet w niedonorowym rozpuszczalniku jakim jest pentan.

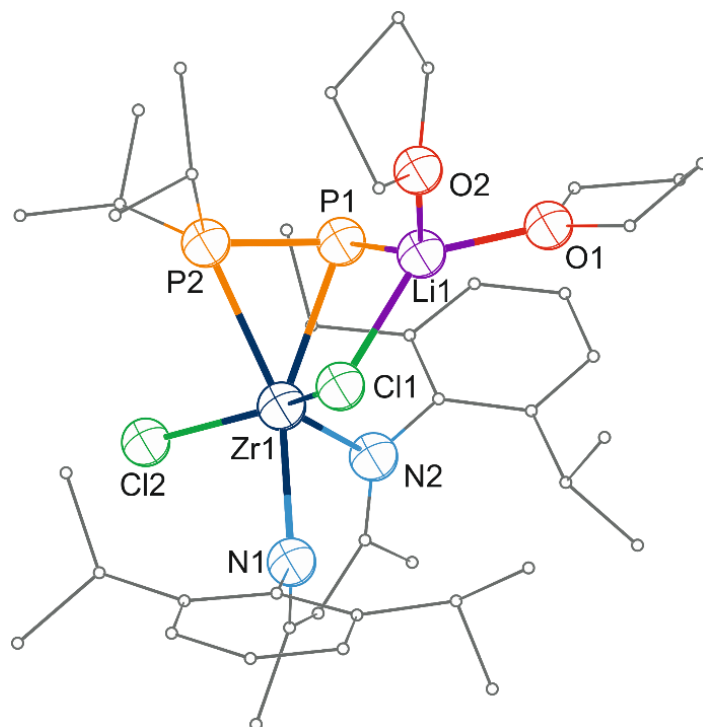
Początkowo pojawienie się nowych sygnałów zostało zinterpretowane jako powstawanie kompleksu fosfanylofosfinidenowego. Duża trudność w izolacji produktu świadcząca o bardzo dobrej rozpuszczalności oraz duża rozbieżność z obliczonymi wartościami przesunień chemicznych zasugerowały jednak, że powstaje inny związek – kompleks fosfanylofosfinidenoidowy. Proponowany przebieg reakcji pokazany jest na rysunku 90.



Rysunek 90. Synteza kompleksów fosfanylofosfinidenoidowych **Zr5**, **Zr5'** i **Zr6**.

W zależności od rozpuszczalnika użytego podczas reakcji, powstaje kompleks **Zr5** (pentan) bądź **Zr5'** (THF). Różnią się one jedynie przesunięciem chemicznym atomów fosforów przyłączonych do atomów litu (tabela 3). Sygnał fosforu P1 w związku **Zr5** jest przesunięty około 150ppm w stronę silnego pola w porównaniu do kompleksu fosfanylofosfinidenowego **Zr3**. Kompleksy cyrkonu posiadające grupę RPLi były wcześniej zidentyfikowane i opisane przez Stephana^{31a} i Protasiewicza⁹⁰.

Korzystając z metod DFT stworzyłem model postulowanego związku i zoptymalizowałem jego geometrię (rysunek 91) oraz przeprowadziłem symulację widma ³¹P{¹H}-NMR. Obliczone widmo ³¹P{¹H}-NMR związku **Zr5** jest w zgodzie z danymi eksperymentalnymi (tabela 3), co dodatkowo potwierdza prawidłową interpretację widm.

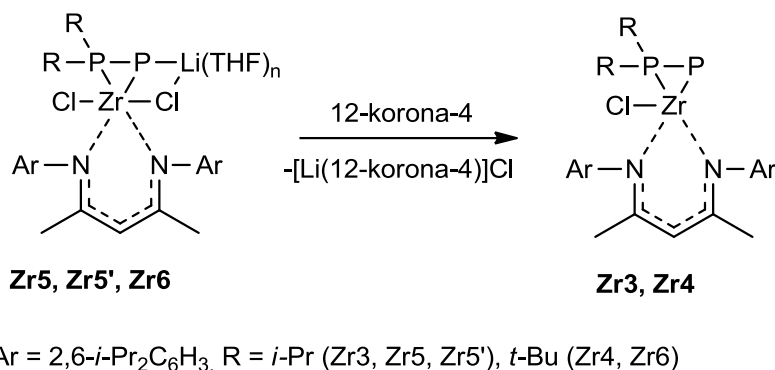


Rysunek 91. Zoptymalizowana metodami DFT struktura związku **Zr5**. Ważne długości wiązań (Å) oraz kąty (°): Zr-P1 2,600, Zr-P2 2,623, P1-P2 2,132, P1-Li 2,497, Zr-N1 2,336, Zr-N2 2,297, Zr-Cl1 2,558, Zr-Cl2 2,459, Cl1-Li 2,332, P1-Zr-P2 48,17, Zr-P1-P2 66,47, Zr-P2-P1 65,36, N1-Zr-N2 81,02, N1-Zr-P1 157,75, N2-Zr-P2 129,17, $\Sigma P1 = 244,5$, $\Sigma P2 = 335,7$.

Obliczenia DFT pokazują, że ligand difosforowy w kompleksie **Zr5** koordynuje do centrum metalicznego bocznie a atom P1 jest związany z atomem litu. Atom chloru Cl1 wiąże się mostkująco z atomem litu i tworzy pierścień Zr-P1-Li-Cl1. Długości wiązań Zr-P1, Zr-P2 i P1-P2 w związku **Zr5** są krótsze niż odpowiadające im wiązania w związku **Zr1**. Co więcej podobnie jak w przypadku **Zr1** geometria wokół atomu P2 jest spłaszczona. Kompleks **Zr5** dodatkowo jest stabilizowany dwiema cząsteczkami THF koordynującymi do atomu litu. Należy nadmienić, że ilość cząsteczek THF może się różnić w rzeczywistym związku, ponieważ ze względu na koszty obliczeniowe w modelu zostały umieszczone jedynie dwie cząsteczki rozpuszczalnika, nie były przeprowadzane eksperymenty obliczeniowe dla większej ilości cząsteczek THF. W przypadku, w którym sfera koordynacyjna wokół atomu litu odgrywałaby by dużą rolę, należałoby stworzyć kilka modeli, z różnymi ilościami cząsteczek rozpuszczalnika, zoptymalizować ich geometrie a następnie wybrać tą o najniższej energii. W tej pracy nie odgrywało to jednak kluczowej roli.

W celu otrzymania kompleksu fosfanylofosfinidenowego przeprowadziłem reakcję kompleksu cyrkonu **Zr1** z *i*-Pr₂P-P(SiMe₃)Li-3THF w obecności 12-korony-4 w THF. Rolą 12-korony-4 było silniejsze kompleksowanie przykoordynowanej cząsteczki chlorku litu i jej eliminację. Analizując widmo ³¹P{¹H}-NMR widać utworzenie się fosfanylofosfinidenowego kompleksu **Zr3**, razem z **Zr5'** oraz *i*-Pr₂P-P(SiMe₃)₂. Na

podstawie integracji odpowiednich sygnałów na widmie $^1\text{H-NMR}$ określono stosunek molowy powstających produktów i wynosił on 2:3:5. Obserwacje te potwierdzają słuszność przyjętej strategii i sugerują, że dodatek 12-korony-4 faktycznie powoduje eliminację chlorku litu z **Zr5'** poprzez silne kompleksowanie kationu litu i utworzenie $[\text{Li}(12\text{-korona-4})]\text{Cl}$ (rysunek 92).



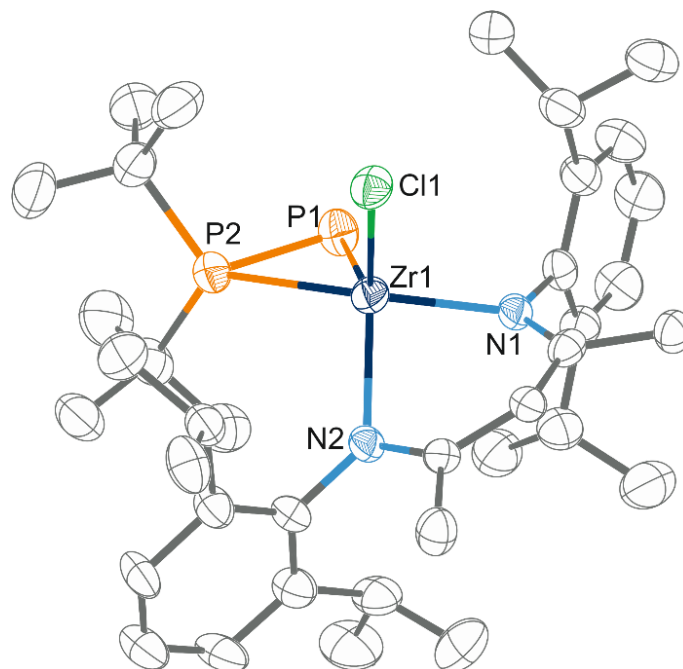
Rysunek 92. Reakcja kompleksu fosfanylofosfinidenoidowego z 12-koroną-4.

Reakcja *t*-Bu₂P-P(SiMe₃)Li·2.5THF z NaCNacZrCl₃ w toluenie (stosunek molowy 1:1) przebiegła podobnie jak *i*-Pr₂P-P(SiMe₃)Li·3THF, dając kompleks fosfanylofosfidowy **Zr2** (Rysunek 86). Kompleks ten reaguje dalej dając kompleks **Zr4**, z towarzyszącą reakcją eliminacji Me₃SiCl (Rysunek 88). W reakcjach z *t*-Bu₂P-P(SiMe₃)Li·2.5THF, udział rodnikowych reakcji ubocznych był większy i znaczące ilości *t*-Bu₂P-P(SiMe₃)H zostały również zidentyfikowane we wszystkich mieszaninach reakcyjnych.

Kompleks fosfanylofosfinidenoidowy **Zr6** powstał w reakcji *t*-Bu₂P-P(SiMe₃)Li·2.5THF z NaCNacZrCl₃ (DME, stosunek molowy 2:1, Rysunek 90). Ta sama reakcja w obecności dwukrotnej molowej ilości 12-korony-4 dała **Zr4** (Rysunek 92). Związki **Zr2**, **Zr4** oraz **Zr6** dały podobne wyniki badań $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR jak **Zr1**, **Zr3** i **Zr5** (Tabela 3).

Pomimo bardzo dobrej rozpuszczalności związków **Zr2**, **Zr4** oraz **Zr6** w węglowodorach udało się wyizolować w postaci krystalicznej kompleks **Zr4** z reakcji NaCNacZrCl₃ z *t*-Bu₂P-P(SiMe₃)Li·2.5THF i 12-koroną-4 (stosunek molowy 1:2:2) prowadzonej w DME. Krystalizacja z pentanu dała małe czerwone kryształy związku **Zr4**, który topił się powyżej temperatury -30°C, w związku z czym wszystkie operacje musiały być przeprowadzane poniżej tej temperatury. Aby przygotować kryształy do analizy rentgenograficznej opracowałem procedurę, która to umożliwiła. Pierwszym etapem było oddzielenie kryształów i przeniesienie ich do probówki Schlenka, umieszczonej w łaźni alkoholowej o temperaturze -50°C. W tak przygotowanym chłodzonym naczyniu Schlenka można było przenieść kryształy do pomieszczenia,

gdzie znajdował się sprzęt pomiarowy. Cztery stalowe bloki (o wymiarach ok. 6cm x 2cm x 2cm) zostały schłodzone w ciekłym azocie i umieszczone pod mikroskopem w taki sposób, by pozostało pomiędzy nimi okienko, które przepuszczało światło. Na tych blokach ułożono szkiełko mikroskopowe a na nie przeniesiono przygotowane wcześniej kryształy. Temperatura ciekłego azotu pozwoliła na manipulację kryształami bez konieczności przykrywania ich olejem. Po starannym wybraniu kryształu został on przeniesiony nad ciekłym azotem do dyfraktometru i dokonano pomiaru. Struktura **Zr4** przedstawiona jest na rysunku 93.



Rysunek 93. Struktura **Zr4**, pokazująca schemat numerowania atomów. Elipsoidy termiczne narysowane są przy 50% prawdopodobieństwie. Ważne długości wiązań (Å) oraz kąty (°): Zr-P1 2,456(2), Zr-P2 2,640(2), P1-P2 2,104(2), Zr-N1 2,159(5), Zr-N2 2,187(5), Zr-Cl1 2,424(1), P1-Zr-P2, Zr-P1-P2 70,27(6), Zr-P2-P1 61,12(6), N1-Zr-N2 90,1(2), N1-Zr-P1 88,1(1), N2-Zr-P2 104,7(1), $\Sigma P2 = 330,8$.

Warto zaznaczyć, że eksperymentalna struktura **Zr4** jest bardzo podobna do obliczonej metodami DFT **Zr3** (rysunek 89). Geometria wokół atomu cyrkonu w **Zr4** jest pseudotetraedryczna, z wierzchołkami wyznaczonymi przez wiązanie P1-P2, Cl1, N1 i N2. Jest to pierwszy kompleks cyrkonu w którym ligand fosfanylofosfinidenowy wykazuje koordynację boczną. Charakterystyczne cechy kompleksu **Zr4** to bardzo skrócone wiązania P1-P2 oraz Zr-P1.

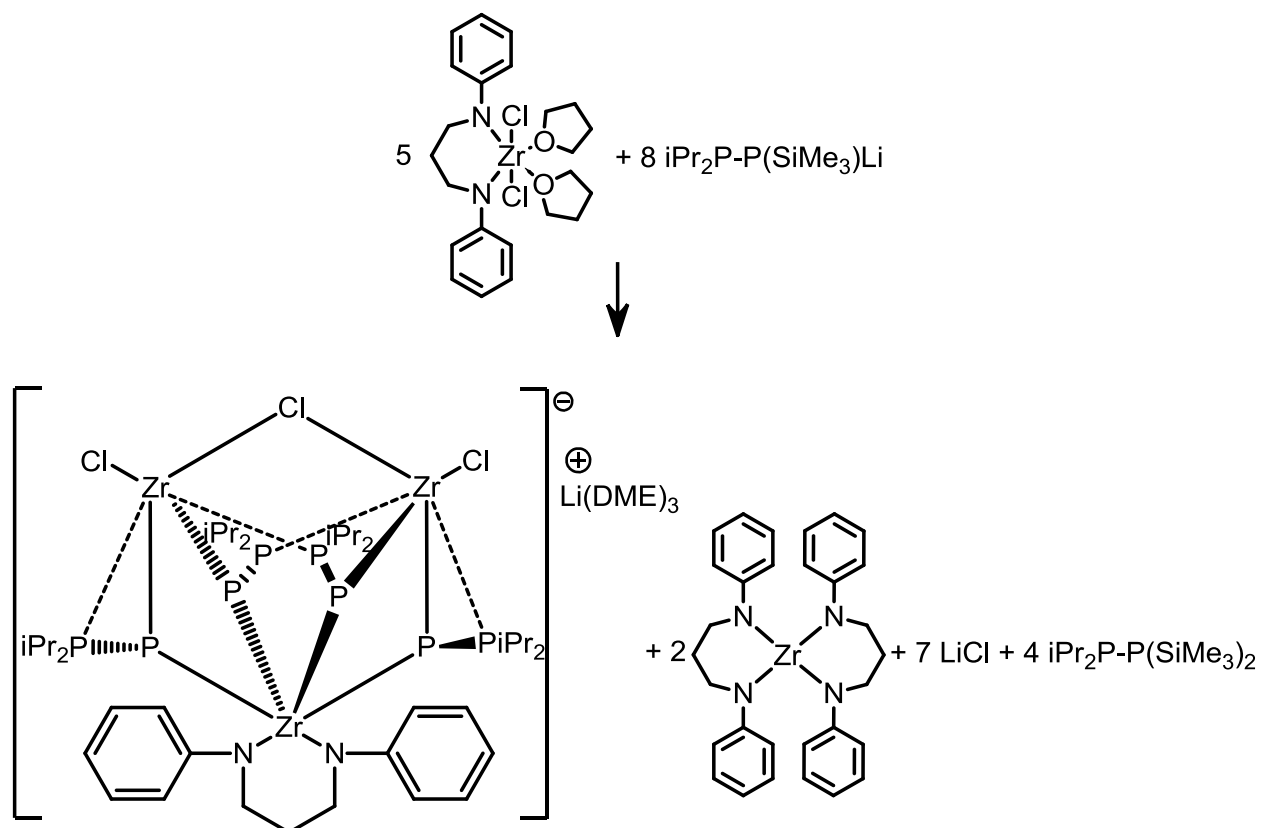
Długość wiązania P-P (2,1042(2)Å) jest niemalże identyczna jak w tytanowym analogu⁹¹, podobna do długości P-P w kompleksach molibdenu i wolframu^{44-46, 53a} zawierających ugrupowanie R₂P-P oraz ligandy imidowe, jednak dłuższa niż w fosfanylofosfinidenowych kompleksach platyny(0)^{51, 92}. Geometria wokół atomu P2 przypomina spłaszczony tetraedr.

Sposób wiązania się liganda fosforowego w kompleksie **Zr4** z centrum metalu, jego struktura elektronowa oraz porównanie z innymi kompleksami są dyskutowane szczegółowo w rozdziale 5.3.3.

Odległości Zr-N1 i Zr-N2 leżą w oczekiwanym dla kompleksów β -diketiminowych przedziale. Warto zaznaczyć jest to, że atom cyrkonu nie leży w płaszczyźnie z pierścieniem NacNac.

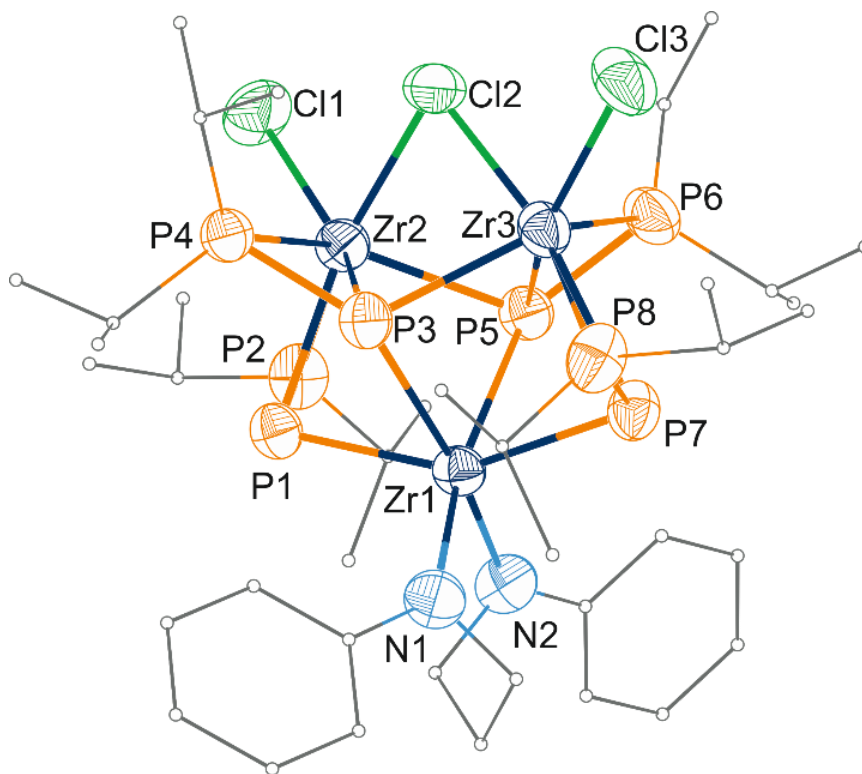
Oprócz badania kompleksów cyrkonu z ligandem β -diketiminowym przeprowadziłem również reakcje, gdzie wyjściowym substratem był diamidowy kompleks cyrkonu $[\{\text{PhN}(\text{CH}_2)_3\text{NPh}\}\text{ZrCl}_2]$. Posłużyłem się tym ligandem, aby zbadać jaki wpływ mają ligandy amidowe na trwałość kompleksów fosfanylofosfinidenowych. Wybrałem ligand diamidowy, aby ograniczyć ryzyko migrowania liganda, a także z powodu jego strukturalnego podobieństwa do liganda β -diketiminowego.

W wyniku reakcji $[\{\text{PhN}(\text{CH}_2)_3\text{NPh}\}\text{ZrCl}_2]$, z $\text{R}_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}\cdot 3\text{THF}$ ($\text{R} = i\text{-Pr}, t\text{-Bu}$) głównymi produktami reakcji są $[\{\text{PhN}(\text{CH}_2)_3\text{NPh}\}\text{Zr}_2]$ oraz nierozpuszczalne związki. Udało się jednak wyizolować trójrdzeniowy anionowy kompleks fosfanylofosfinidenowy **Zr7**, który powstał wraz z $i\text{-Pr}_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ i $[\{\text{PhN}(\text{CH}_2)_3\text{NPh}\}\text{Zr}_2]$ w reakcji $i\text{-Pr}_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}\cdot 3\text{THF}$ z $[\{\text{PhN}(\text{CH}_2)_3\text{NPh}\}\text{ZrCl}_2]$. Proponowany schemat reakcji przedstawiono na schemacie poniżej.



Rysunek 94. Synteza kompleksu fosfanylofosfinidowego Zr7.

Pojedyncze kryształy **Zr7** uzyskano z krystalizacji dyfuzyjnej w układzie toluen/pentan w temperaturze pokojowej. Wyizolowane kryształy były wyjątkowo wrażliwe na ślady wilgoci i rozkładały się przy próbie rozpuszczenia ich w C_6D_6 z utworzeniem nierozpuszczalnych produktów. Rysunek 95 przedstawia strukturę krystaliczną anionu.

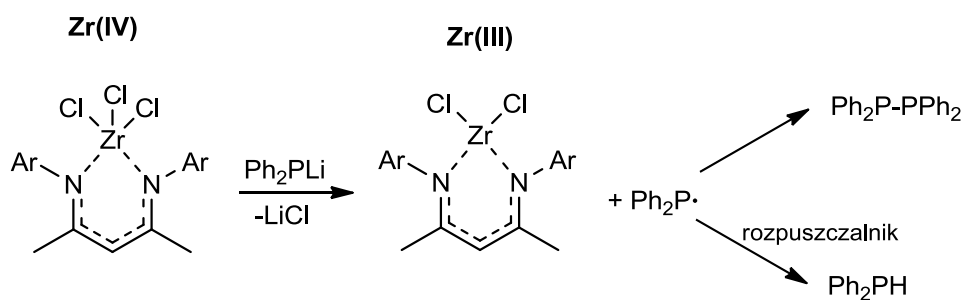


Rysunek 95. Struktura anionu **Zr7** ukazująca schemat numerowania atomów. Elipsoidy termiczne narysowane są przy 50% prawdopodobieństwie. Ważne długości wiązań (Å) oraz kąty (°): Zr1-P1 2,684(3), Zr1-P3 2,812(2), Zr1-P5 2,768(2), Zr1-P7 2,698(2), Zr1-N1 2,163(7), Zr1-N2 2,168(7), Zr2-P1 2,584(2), Zr2-P2 2,684(3), Zr2-P4 2,656(2), Zr2-P5 2,611(2), Zr2-Cl1 2,479(3), Zr2-Cl2 2,642(2), Zr3-P3 2,594(2), Zr3-P6 2,660(3), Zr3-P7 2,589(3), Zr3-P8 2,677(3), Zr3-Cl2 2,613(2), Zr3-Cl3 2,480(2), P1-P2 2,138(3), P3-P4 2,177(3), P5-P6 2,170(3), P7-P8 2,144(3), N1-Zr1-N2 86,8(3), $\Sigma P1 = 262,0^\circ$, $\Sigma P2 = 329,2^\circ$, $\Sigma P3 = 320,9^\circ$, $\Sigma P4 = 322,0^\circ$, $\Sigma P5 = 317,9^\circ$, $\Sigma P6 = 324,2^\circ$, $\Sigma P7 = 261,0^\circ$, $\Sigma P8 = 331,7^\circ$.

Atomy cyrkonu tworzą trójkąt o średniej odległości Zr-Zr wynoszącej 3,527Å. Atom Zr1 ma geometrię zniekształconego oktaedru, w którym atomy N1 i N2 ligandu diamidowego oraz cztery mostkujące atomy fosfinidowego fosforu (P1, P3, P5 i P7) tworzą wierzchołki. Atomy Zr2 i Zr3 mają geometrię zniekształconej bipiramidy trygonalnej, w której wierzchołki stanowią wiązanie P-P grup fosfanylofosfinidowych, atomy fosfanylowego fosforu pozostałych grup fosfanylofosfinidowych i dwa atomy chloru. Dwie grupy fosfanylofosfinidowe tworzą mostek pomiędzy dwoma atomami cyrkonu, natomiast dwie grupy fosfanylofosfinidowe łączą wszystkie trzy atomy cyrkonu. Odległość pomiędzy fosforem fosfanylowym a atomem metalu waha się od 2,656(2) do 2,684(3) Å co odpowiada pojedynczemu wiązaniu. Długość wiązania pomiędzy fosfinidowym atomem fosforu a atomem cyrkonu przyjmuje wartości od 2,584(2) do 2,812(2)Å. Geometrie wokół atomów fosforu mają kształt spłaszczonych tetraedrów, za wyjątkiem atomów P1 i P7, które mają kształt piramidalny. Długości wiązań P-P wynoszą od 2,138(3) do 2,177(3)Å co jest znacząco dłuższe niż odpowiadające wiązania w związku **Zr4**, jednak wciąż wskazujące na udział elektronów π w wiązaniu.

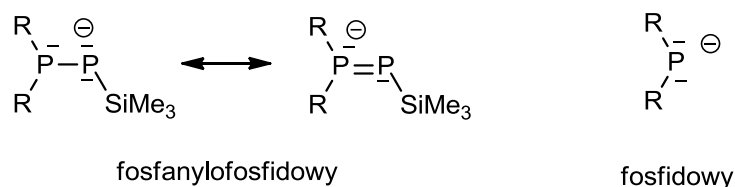
Aby porównać reaktywność litowych fosfanylofosfidów z litowymi fosfidami przeprowadziłem reakcje NaCNacZrCl_3 z R_2PLi . Okazało się, że reaktywność tych dwóch grup związków jest bardzo odmienna. W wyniku reakcji litowej pochodnej fosfanu R_2PLi ($\text{R} = t\text{-Bu, Cy, Ph}$) z NaCNacZrCl_3 prowadzonej zarówno w rozpuszczalniku donorowym – DME jak i niedonorowym toluenie nie powstały kompleksy fosfidowe. W mieszaninie poreakcyjnej na podstawie widm $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR stwierdzono obecność R_2PH oraz $\text{R}_2\text{P-PR}_2$.

Niespodziewana reaktywność spowodowana jest najprawdopodobniej tym, że fosfidy zadziały jako odczynniki redukujące. Substrat cyrkonowy uległ redukcji do związku cyrkonu (III) - NaCNacZrCl_2 . Wyjściowe kompleksy fosfidowe z kolei przeszły w rodniki, które na skutek reakcji dimeryzacji dawały widoczne w widmie NMR difosfany, bądź na skutek reakcji z rozpuszczalnikiem dawały fosfiny R_2PH (rysunek 96).



Rysunek 96. Reakcje NaCNacZrCl_3 z litowymi fosfidami.

Zarówno fosfanylofosfidy litowe jak i fosfidy litowe można traktować jako związki o dużym udziale wiązania jonowego, a w związku z tym ich reaktywność tłumaczyć odpowiednią budową anionu. Aniony fosfidowe oraz fosfanylofosfidowe mają znaczące różnice strukturalne, co może tłumaczyć obserwowaną różnicę w reaktywności tych dwóch grup związków. Gdy przeanalizuje się długość wiązania fosfor-fosfor w znanych litowych kompleksach fosfanylofosfidowych $\text{R}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot n\text{L}$ ($\text{R} = i\text{-Pr, } t\text{-Bu, } i\text{-Pr}_2\text{N, Ph}$; $\text{L} = \text{THF, DME, TMEDA, 12-korona-4}$) widać, że wiązanie to w stosunku do macierzystych difosfanów uległo istotnemu skróceniu⁹³. Jest to istotna przesłanka ku temu, by uważać, że wiązanie to ma częściowy udział podwójnego wiązania. Na podstawie tych obserwacji anion fosfanylofosfidowy można przedstawić za pomocą dwóch struktur rezonansowych (rysunek 97). Dwa atomy fosforu pozwalają na delokalizację wolnej pary elektronowej w cząsteczce tym samym delokalizując ujemny ładunek i osłabiając właściwości redukujące tej cząsteczki. Jest to istotna różnica w odniesieniu do monofosforowego analogu, gdzie gęstość elektronowa zlokalizowana jest na jednym atomie fosforu i przekłada się na silniejsze własności redukujące.



Rysunek 97. Porównanie struktur Lewisa anionów fosfanylofosfidowych oraz fosfidowych.

4.3. Wnioski

W wyniku reakcji litowanych difosfanów z β -diketiminowym kompleksem cyrkonu otrzymałem kompleksy fosfanylofosfidowe oraz fosfanylofosfinidowe. W obydwu przypadkach powstają kompleksy o bocznej koordynacji liganda difosforowego. W reakcji litowych pochodnych difosfanu z diamidowym substratem cyrkonu otrzymałem trójcentrowy kompleks fosfanylofosfinidowy o nietypowym sposobie wiązania liganda fosfanylofosfinidowego.

Po raz pierwszy zaobserwowano również bezpośrednie przejście kompleksu fosfanylofosfidowego w kompleks fosfanylofosfinidowy na skutek eliminacji cząsteczki trimetylochlorosilanu. Dodatkowo poprzez porównanie reaktywności litowanych difosfanów z litowanymi monofosfanami zauważono, że dodatkowa grupa fosfanylowa nie tylko wpływa na nowy sposób wiązania się liganda, ale także na reaktywność. Możliwość tworzenia podwójnego wiązania pomiędzy dwoma atomami fosforu pozwala na delokalizację obecnego ładunku i osłabienie właściwości redukujących w porównaniu do monofosforowych analogów.

Dodatkowo warto zwrócić uwagę jak ogromne znaczenie mają techniki obliczeniowe także w pracy laboratoryjnej – dzięki odpowiednim symulacjom widm NMR udało się stwierdzić obecność przejściowego kompleksu fosfanylofosfinidoidowego, a następnie zaprojektować eksperyment służący przeprowadzeniu go w kompleks fosfanylofosfinidowy i izolację w formie krystalicznej.

5. Sposób wiązania się liganda R_2PP z centrum metalicznym – obliczenia DFT

5.1. Wstęp.

Kompleksy fosfanylofosfinidowe mogą być traktowane jako podgrupa kompleksów fosfinidowych jednak różnią się zarówno strukturalnie jak i pod względem reaktywności. Oddziaływania orbitalne teoretycznego fosfanylofosfinidenu

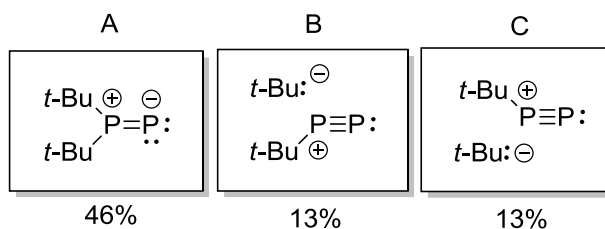
H₂P-P z różnymi centrami metalicznymi i o różnych sposobach wiązania były w przeszłości obliczane metodami EHT⁹⁴ (Extended Hückel Theory, rozszerzona teoria Hückla), jednakże ta teoria w dzisiejszych czasach znajduje użycie jedynie jako zgrubne przybliżenie.

Najbardziej charakterystyczną cechą kompleksów fosfanylofosfinidenowych jest ich preferencyjna boczna koordynacja do centrum metalicznego i krótkie wiązanie fosfor-fosfor w niektórych kompleksach. Co więcej kompleksy platyny z tym ligandem znacząco różnią się kompleksów innych metali przejściowych. Podobne różnice w sposobie wiązania występują w kompleksach z ligandami difosfanylofosfidowymi^{45, 95}. Właściwości te nie zostały wystarczająco omówione w literaturze, przez co kluczowym jest głębsze zbadanie sposobu wiązania liganda fosfanylofosfinidowego oraz wpływu kolidandów i centrum metalicznego na geometrię i reaktywność interesujących nas kompleksów.

Jako podsumowanie pracy eksperymentalnej wykonałem serię obliczeń w celu wyjaśnienia różnych sposobów wiązania liganda fosfanylofosfinidowego z centrum metalicznym. Celem było również ustalenie co wpływa na skrócenie wiązań P-P oraz P-M a także od czego zależy elektrofilowość lub nukleofilowość kompleksów z tym ligandem. Porównam również właściwości wolnego fosfanylofosfinidenu Bertranda^{7, 10} z *t*-Bu₂P-P oraz jego kompleksu z PR₃ (np. *t*-Bu₂P-P=Pt-Bu₂(Me)^{48, 76, 96}). Ponadto w porównaniu uwzględnię również obliczone właściwości fosfanylofosfinidenu postulowanego przez Franka Me₂Si(μ₂-NR)₂P-P, który dimeryzuje w nietypowy sposób⁹⁷.

5.2. Wolny fosfanylofosfiniden.

Poświęciłem szczególną uwagę *t*-Bu₂P-P, ponieważ jest on ligandem w większości kompleksów fosfanylofosfinidenowych^{42, 44, 51, 53, 57, 60, 98}. Moje obliczenia dla tego fosfinidenu wskazują, że w stanie podstawowym jest on singletowy, jednak różnica energii pomiędzy stanem singletowym a trypletowym wynosi zaledwie 10 kcal/mol. Najważniejszą cechą strukturalną tego związku jest płaska grupa fosfanylowa i krótkie wiązanie fosfor-fosfor (1,961 Å). NRT (Natural Resonance Theory, Teoria Naturalnego Rezonansu) przedstawia strukturę cząsteczki jako sumę struktur rezonansowych o różnych udziałach, pozwala to na wierne przedstawienie struktury cząsteczki w postaci kilku wzorów Lewisa. Obliczenia NRT wskazują trzy główne struktury rezonansowe przedstawione na rysunku poniżej. Udziały pozostałych struktur nie przekraczają 1% i nie są przedstawione.



Rysunek 98. Udział struktur rezonansowych w $t\text{-Bu}_2\text{P-P}$ na podstawie obliczeń NRT.

Największy udział (46%) ma struktura rezonansowa A, gdzie pomiędzy atomami fosforu występuje podwójne wiązanie, na fosfanylowym atomie fosforu (P_β) jest formalny ładunek dodatki, a na fosfinidenowym atomie fosforu (P_α) występuje formalny ładunek ujemny. Dwie pozostałe istotne struktury (obydwie po 13%) rezonansowe B oraz C posiadają potrójne wiązanie pomiędzy atomami fosforu. Dwa pozostałe omawiane fosfanylofosfinideny – Bertranda $(R_2N)_2P_\beta=P_\alpha$ (długość wiązania P-P 1,917 Å)^{7, 10} oraz Franka $\text{Me}_2\text{Si}(\mu_2\text{-N}t\text{-Bu})_2P_\beta=P_\alpha$ (długość wiązania P-P 1.931 Å) wykazują podobieństwa strukturalne. Obydwa posiadają ujemnie naładowany fosfinidenowy atom fosforu oraz dodatnio naładowany fosfanylowy atom fosforu (tabela 4).

Tabela 4. Ładunki Hirshfelda na atomach fosforu w omawianych kompleksach fosfanylofosfinidenowych.

związek	ładunek Hirshfelda P1	ładunek Hirshfelda P2
$(R_2N)_2P_\beta=P_\alpha$	-0,23	0,21
$\text{Me}_2\text{Si}(\mu_2\text{-N}t\text{-Bu})_2P_\beta=P_\alpha$	-0,21	0,24
$t\text{-Bu}_2P_\beta\text{-P}_\alpha$	-0,16	0,19

Wartości skondensowanych funkcji Fukui (f_k^- odpowiada właściwościom nukleofilowym, f_k^+ elektrofilowym) sugerują, że wszystkie te związki powinny mieć właściwości amfifilowe (tabela 5). Właściwości wolnego fosfinidenu Bertranda są bez wątpliwości elektrofilowe co zostało potwierdzone eksperymentalnie¹⁰.

Tabela 5. Wartości skondensowanych Funkcji Fukui dla opisywanych kompleksów.

związek	f _k ⁻ P1	f _k ⁺ P1	f _k ⁻ P2	f _k ⁺ P2
$(R_2N)_2P_\beta=P_\alpha$	0,35	0,26		
$\text{Me}_2\text{Si}(\mu_2\text{-N}t\text{-Bu})_2P_\beta=P_\alpha$	0,37	0,19	0,11	0,07
$t\text{-Bu}_2P_\beta\text{-P}_\alpha$	0,41	0,39	0,12	0,17

Właściwości $t\text{-Bu}_2\text{P-P}$ nie można zbadać bezpośrednio, natomiast właściwości jego adduktu $t\text{-Bu}_2\text{P-P}=\text{Pt-Bu}_2(\text{Me})$ są elektrofilowe⁵⁴. Bez obecności żadnych czynników wyłapujących, $t\text{-Bu}_2\text{P-P}$ utworzony poprzez termiczny rozkład wspomnianego fosfanylofosfinidenofosforanu tworzy difosfen $t\text{-Bu}_2\text{P-P}=\text{P-Pt-Bu}_2$, co jest spójne z właściwościami amfifilowymi atomów P1. Wytworzony difosfen dalej dimeryzuje z utworzeniem cyklicznego $\text{P}_4(\text{Pt-Bu}_2)_4$, jednak difosfen można uchwycić w reakcji z 2,3-dimetylobutadienem. Produktem tej reakcji jest 1,2-bis(di-*tert*-butylofosfino)-4,5-dimetylo-1,2-difosfacykloheks-4-en. W obecności alkenów $t\text{-Bu}_2\text{P-P}$ tworzy fosfirany. Właściwości elektrofilowe opisywanego fosfinidenofosforanu są bardzo widoczne w reakcji transfosfinacji⁷⁶ przedstawionej poniżej. Obserwując równowagę tej reakcji można zauważyć, że addukty z bardziej nukleofilową fosfiną są w roztworze w przeważającym stosunku.



Rysunek 99. Reakcja transfosfinacji fosfanylofosfinidenofosforanu z fosfinami.

Skondensowane funkcje Fukui nie tłumaczą nietypowej dimeryzacji $\text{Me}_2\text{Si}(\mu_2\text{-N}t\text{-Bu})_2\text{P}_\beta=\text{P}_\alpha$, sugerując się ich wartościami reaktywność P2 powinna być znacznie niższa niż P1 podobnie jak w przypadku $t\text{-Bu}_2\text{P-P}$, więc powinien powstawać dimer typu głowa-głowa tak jak ma to miejsce w przypadku $t\text{-Bu}_2\text{P-P}$. Sugeruje to, że obserwowana dimeryzacja typu głowa-ogon może być spowodowana termodynamiką reakcji.

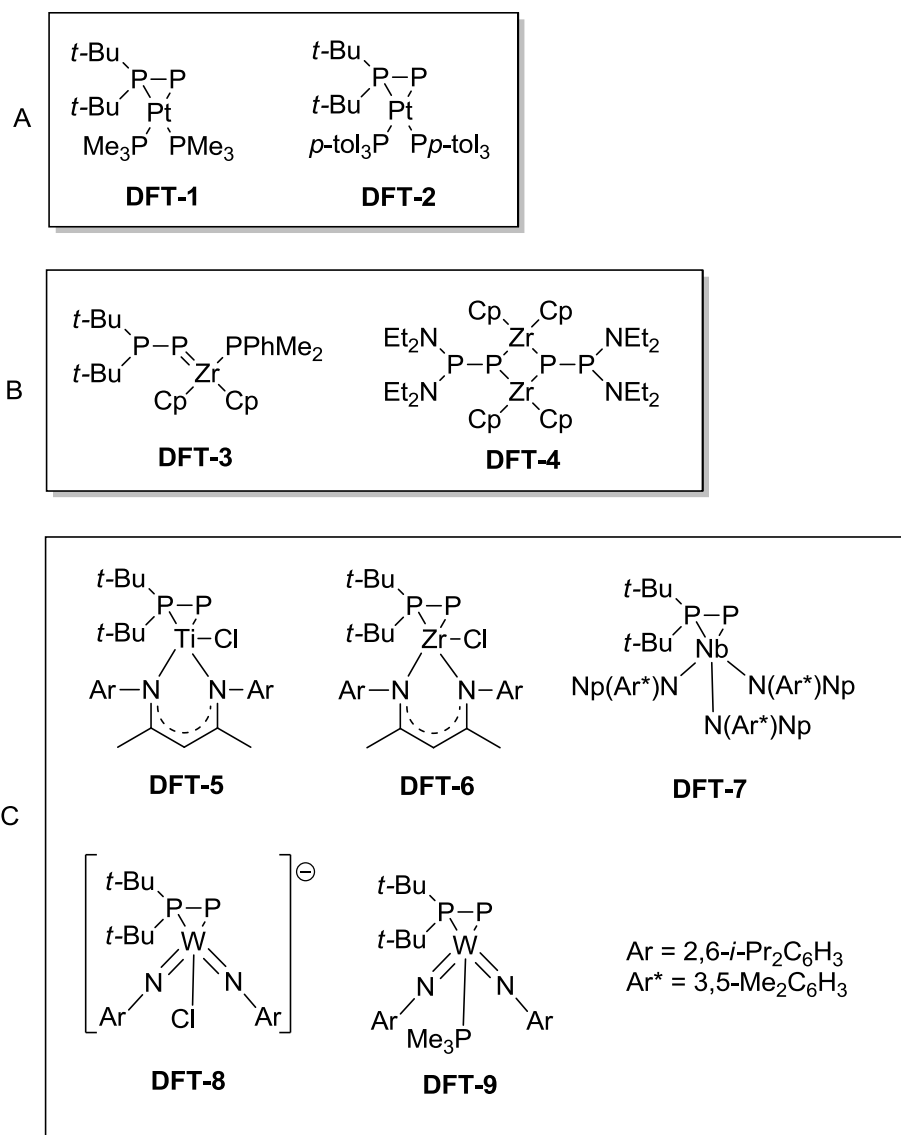
5.3. Kompleksy fosfanylofosfinidenowe.

Do obliczeń wybrałem najbardziej reprezentatywne kompleksy z ligandem $\text{R}_2\text{P-P}$. Można je podzielić na trzy grupy na podstawie ich cech strukturalnych (rysunek 100):

- A. Kompleksy platyny o koordynacji bocznej – charakterystycznymi cechami są krótkie wiązanie P-P oraz krótsza odległość pomiędzy P_β (fosfanylowy)-M niż pomiędzy P_α (fosfinidenowy)-M. Wszystkie znane kompleksy fosfanylofosfinidenowe platyny(0) mają te właściwości i należą do tej grupy. Do badań teoretycznych posłużyłem się kompleksem **DFT-2**⁵¹ jako reprezentatywnym dla tej grupy. Dodatkowo wprowadziłem również uproszczony model – związek **DFT-1**, gdzie ligandy para-toluilofosfinowe zostały zastąpione trimetylofosfinowymi. Uprościło to obliczenia i uwidocznilo niektóre opisywane cechy.
- B. Kompleksy cyrkonu o budowie mostkującej i terminalnej – są znane tylko dwa kompleksy tego typu – terminalny kompleks cyrkonu (IV) **DFT-3**⁴² i

dimeryczny kompleks cyrkonu(IV) **DFT-4**⁵⁷. Cechami wspólnymi tych związków są długie wiązanie P-P oraz brak koordynacji grupy fosfanylowej do metalu.

- C. Kompleksy metali przejściowych o koordynacji bocznej – pomimo pozornego podobieństwa do związków z grupy A, różnią się tym, że odległość P_{β} -M jest dłuższa niż odległość P_{α} -M. Grupa ta jest najbardziej zróżnicowana pod względem występujących metali: tytan (IV) **DFT-5**^{98a}, otrzymany przez zmniejszenie związku cyrkonu (IV) **DFT-6**⁶⁰ (jego synteza opisana jest wcześniej w rozdziale 4 i ma on tam symbol **Zr4**), niob (VI) **DFT-7**^{98b}, wolfram (VI) **DFT-8**^{44, 53a}. Kompleks **DFT-9** jest wyjątkowym przypadkiem, ponieważ łączy w sobie cechy grup A i C.



Rysunek 100. Opisywane w tym dziale kompleksy.



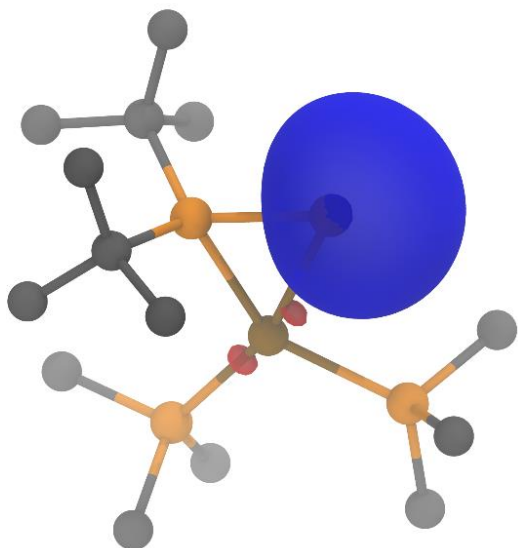
Najważniejsze długości wiązań opisywanych kompleksów są przedstawione w tabeli poniżej. Zoptymalizowane geometrie są zgodne z danymi eksperymentalnymi, takiej samej dokładności spodziewam się dla kompleksu **DFT-1**, dla którego brakuje danych krystalograficznych.

Tabela 6. Porównanie eksperymentalnych (Eksp.) i zoptymalizowanych (Opt.) długości(Å) najważniejszych wiązań w omawianych kompleksach.

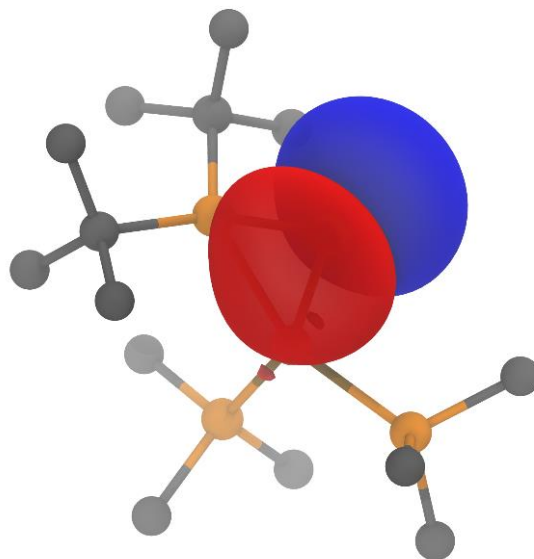
Kompleks	<i>P-P</i>		<i>M-P_α(fosfiniden)</i>		<i>M-P_β(fosfanyl)</i>	
	Eksp.	Opt.	Eksp.	Opt.	Eksp.	Opt.
DFT-1		2,085		2,452		2,331
DFT-2	2,062(2)	2,085	2,4088(18)	2,453	2,3059(17)	2,330
DFT-3	2,20(4)	2,231	2,488(3)	2,478		
DFT-4	2,214(3)	2,264	2,612(2) 2,598(2)	2,633 2,624		
DFT-5	2,1022(8)	2,120	2,3160(7)	2,336	2,5590(7)	2,549
DFT-6	2,104(2)	2,130	2,456(2)	2,484	2,640(2)	2,639
DFT-7	2,0888(15)	2,106	2,4149(12)	2,428	2,6126(11)	2,617
DFT-8	2,1065(17)	2,144	2,4056(11)	2,392	2,5713(11)	2,644

5.3.1. Kompleksy platyny o koordynacji bocznej (A).

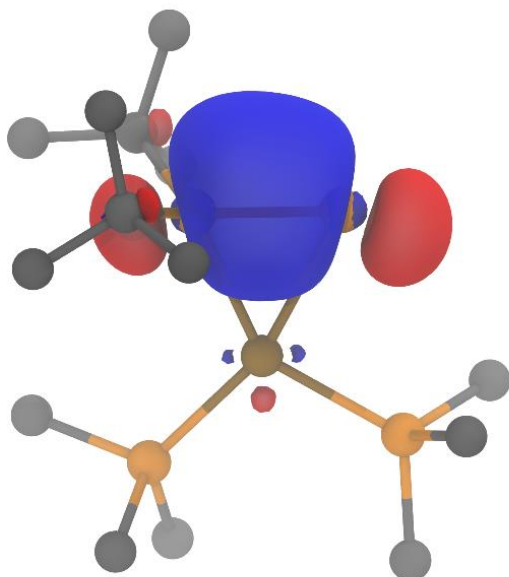
Budowa elektronowa kompleksu DFT-1 została zbadana przy pomocy obliczeń NBO (Natural Bonding Orbitals, naturalne orbitale wiążące). Najważniejsze orbitale NBO przedstawione są na rysunkach 101-104.



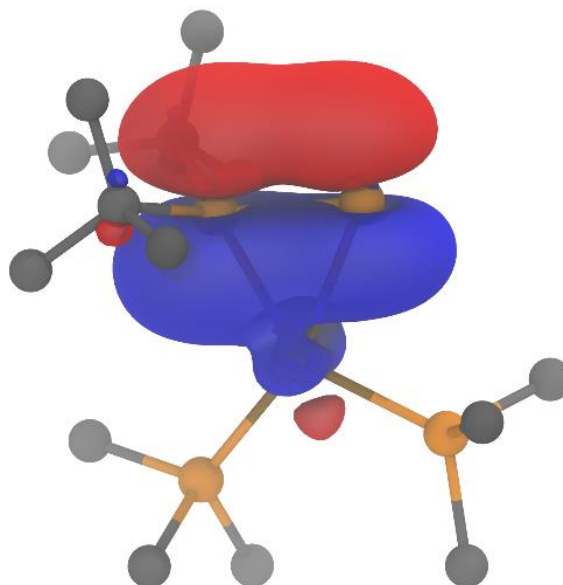
Rysunek 101. Wizualizacja NBO odpowiadającego wolnej parze elektronowej typu s na fosfanylowym atomie fosforu w związku DFT-1.



Rysunek 102. Wizualizacja NBO odpowiadającego wolnej parze elektronowej typu p na fosfanylowym atomie fosforu w związku DFT-1.



Rysunek 103. Wizualizacja NBO odpowiadającego wiązaniu $\sigma(PP)$ w związku DFT-1.



Rysunek 104. Wizualizacja NBO odpowiadającego wiązaniu $\pi(PP)$ w związku DFT-1.

Wyniki te jasno wskazują na podwójny charakter wiązania pomiędzy atomami fosforu w ligandzie fosfanylofosfinidenowym. Udziały atomów P_{α} i P_{β} w tworzeniu wiązania $\sigma(P-P)$ są zbliżone (56,45% i 43,55%), natomiast w tworzeniu

wiązania $\pi(P-P)$ większy udział ma fosfor fosfanylowy (33,70% i 66,30%). Ta obserwacja w połączeniu z brakiem σ -donacji od fosfanylowego atomu fosforu do atomu platyny sugeruje, że para elektronowa typu p tego atomu fosforu przede wszystkim bierze udział w tworzeniu wiązania $\pi(P-P)$. Wielokrotny charakter wiązania fosfor-fosfor jest potwierdzony również za pomocą rzędowości wiązań Mayera i Wiberga (odpowiednio 1,199 oraz 1,429, tabela poniżej).

Tabela 7. Rzędowości wiązań Mayera i Wiberga w opisywanych kompleksach.

Kompleks	$P-P$		$M-P_{\alpha}(\text{fosfiniden})$		$M-P_{\beta}(\text{fosfanyl})$	
	Mayer	Wiberg	Mayer	Wiberg	Mayer	Wiberg
DFT-1	1,199	1,4293	0,9632	0,464	0,9575	0,4425
DFT-2	1,203	1,412	0,9504	0,4482	0,964	0,4407
DFT-3	0,89059	0,9899	1,637	1,5285		
DFT-4	0,8071	0,901	1,048	0,9457		
			0,91438	0,9243		
DFT-5	0,9414	1,0902	1,6018	1,4874	0,82011	0,6325
DFT-6	0,97543	1,1014	1,5348	1,341	0,8898	0,6156
DFT-7	1,0013	1,1068	1,4898	1,4169	0,80654	0,6064
DFT-8	0,9873	1,0889	1,3332	1,1765	0,8009	0,4327
DFT-9	1,076	1,2326	1,17	0,852	0,928	0,6448

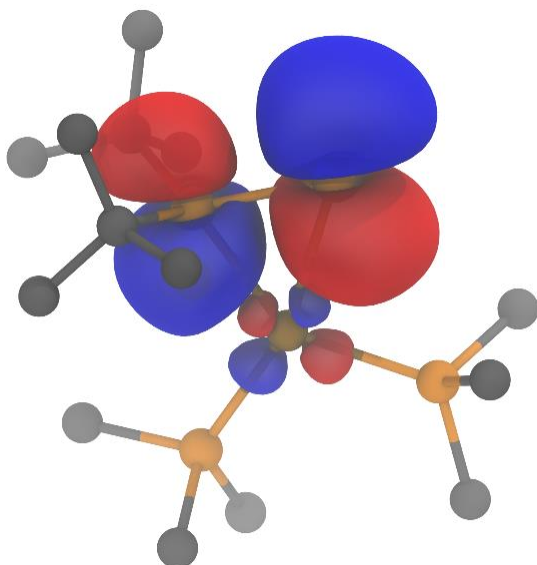
Analogicznie jak w przypadku wolnego fosfanylofosfinidenu, wiązanie fosfor-fosfor jest wyraźnie spolaryzowane z ładunkiem dodatnim na fosfanylowym atomie fosforu i ujemnym na fosfinidenowym (tabela poniżej). Drugim podobieństwem do wolnego fosfinidenu jest obecność dwóch wolnych par elektronowych na fosfinidenowym atomie fosforu, z czego jedna jest typu s a druga p.

Tabela 8. Zestawienie wybranych ładunków Hirshfelda i NPA dla opisywanych kompleksów.

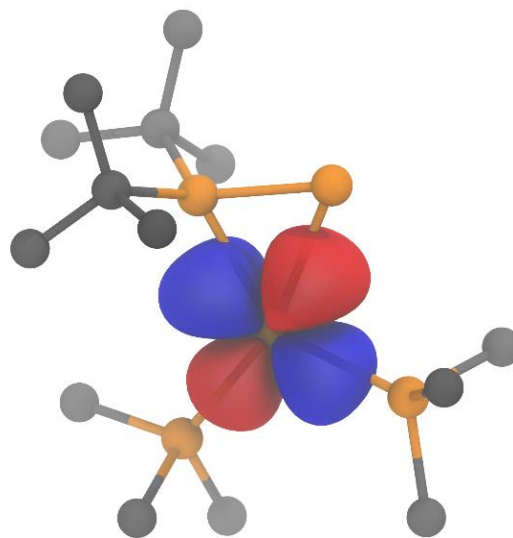
Kompleks	$M(\text{metal})$		$P_{\alpha}(\text{fosfiniden})$		$P_{\beta}(\text{fosfanyl})$	
	Hirshfeld	NPA	Hirshfeld	NPA	Hirshfeld	NPA
DFT-1	-0,012	-0,04878	-0,239	-0,54711	0,147	0,50803

DFT-2	0,027	-0,01857	-0,207	-0,48508	0,152	0,53236
DFT-3	0,309	1,0268	-0,187	-0,46021	0,097	0,35461
DFT-4	0,384	1,29306	-0,181	-0,55986	0,192	0,87317
DFT-5	0,3315	0,69627	-0,1454	-0,22407	0,1308	0,47833
DFT-6	0,4559	1,45797	-0,1964	-0,51704	0,1153	0,33887
DFT-7	0,619	1,51044	-0,164	-0,34346	0,126	0,44414
DFT-8	0,408	1,05747	-0,177	-0,369	0,124	0,42842
DFT-9	0,356	0,93162	-0,211	-0,48413	0,159	0,56937

Z obliczeń wynika, że oddziaływania pomiędzy ligandem fosfanylofosfinidowym a centrum metalicznym składają się z donacji π (PP) (rysunek 104) na orbital d(Pt) (rysunek 106), oraz redonacji orbitalu d(Pt) na orbital antywiązący π^* (PP) (rysunek 105). Niepełne obsadzenie orbitalu π (PP) (1,67 elektronu) sugeruje donację na pusty orbital s platyny, z kolei wysokie obsadzenie orbitalu π^* (PP) (0,67 elektronu) w połączeniu z obniżonym obsadzeniem orbitalu d(Pt) o tej samej symetrii (1,59) odpowiada redonacji. Ponadto skrócenie długości wiązania P-P może być również tłumaczone nakładaniem się orbitali typu p wolnych par elektronowych fosforu fosfinidowego z pustymi orbitalami antywiązącymi P-C, jest to zgodne z obserwowanymi zwiększonymi obsadzeniami tych orbitali (0,20 i 0,21 elektronu).

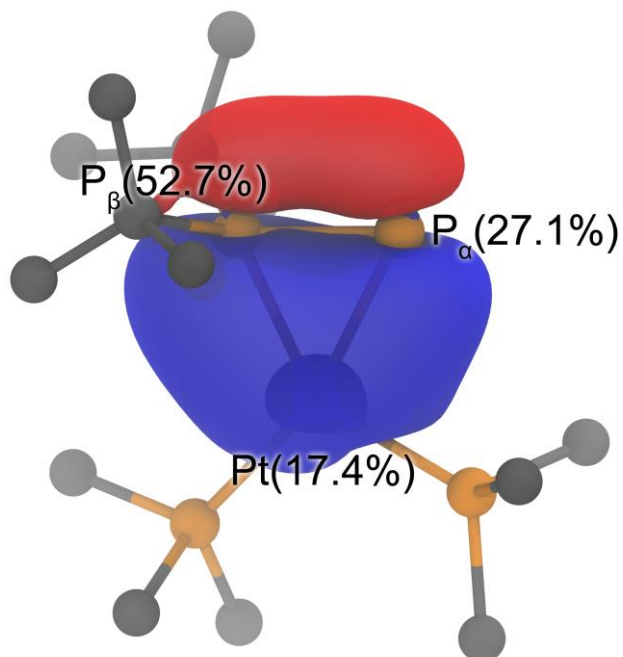


Rysunek 105. Wizualizacja NBO $\pi^*(PP)$ w związku DFT-1.

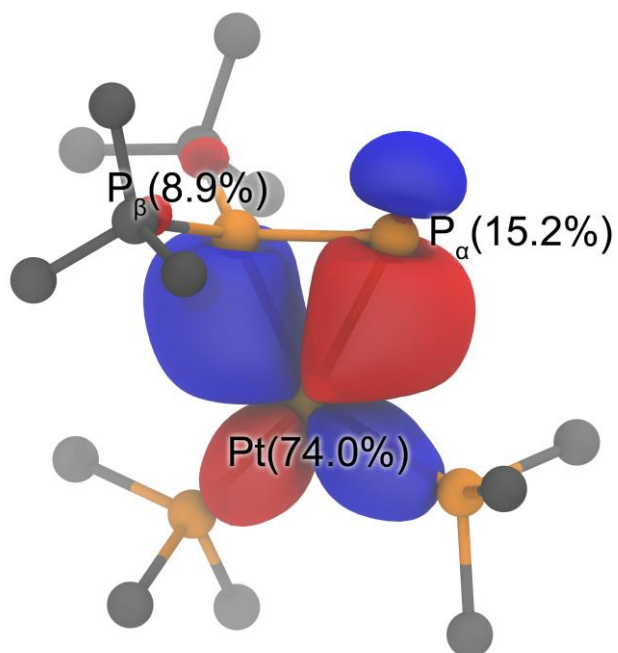


Rysunek 106. Wizualizacja NBO orbitalu d o tej samej symetrii co $\pi^*(PP)$ w związku DFT-1.

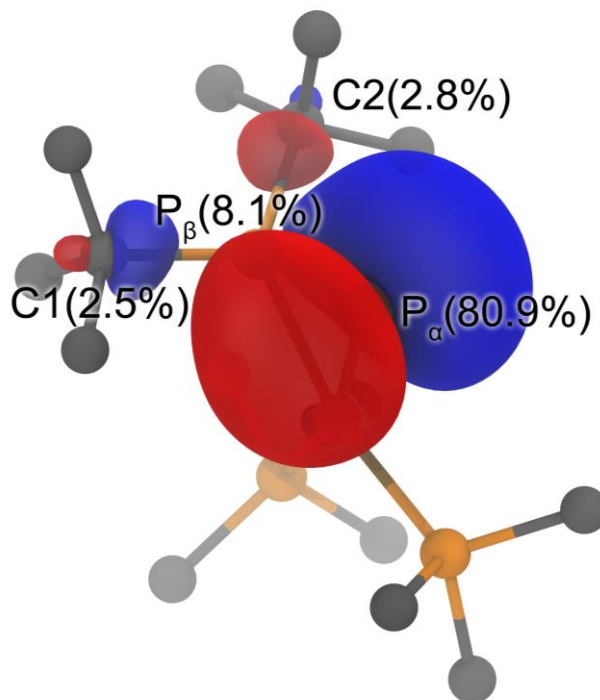
Analiza NLMO (Natural Localized Molecular Orbitals, naturalne zlokalizowane orbitale molekularne) potwierdza te wyniki. NLMO odpowiadające donacji $\pi(PP) \rightarrow d(Pt)$ jest w większości ulokowane na ligandzie fosfanylofosfinidenowym ze znaczącymi udziałami P_β (52,7%) i P_α (27,1%). Widoczna jest również znacząca delokalizacja od Pt (17,4%) (rysunek 107). NLMO odpowiadające redonacji $d(Pt) \rightarrow \pi^*(PP)$ jest skupione wokół atomu platyny, natomiast w tym wypadku większy udział ma fosfor fosfinidenowy, a nie fosfanylowy (rysunek 108). Analiza NLMO odpowiadającego wolnej parze typu p atomu fosfinidenowego pokazuje interakcję z wiązaniem $P_\beta-C$, większość tego orbitalu składa się z elektronów atomu fosfinidenowego (80,9%) z udziałami atomu fosfanylowego (8,1%) i węgla związanych z P_β (2,5% i 2,8% rysunek 109).



Rysunek 107. Wizualizacja NLMO odpowiadających donacji $\pi(PP) \rightarrow s(Pt)$.

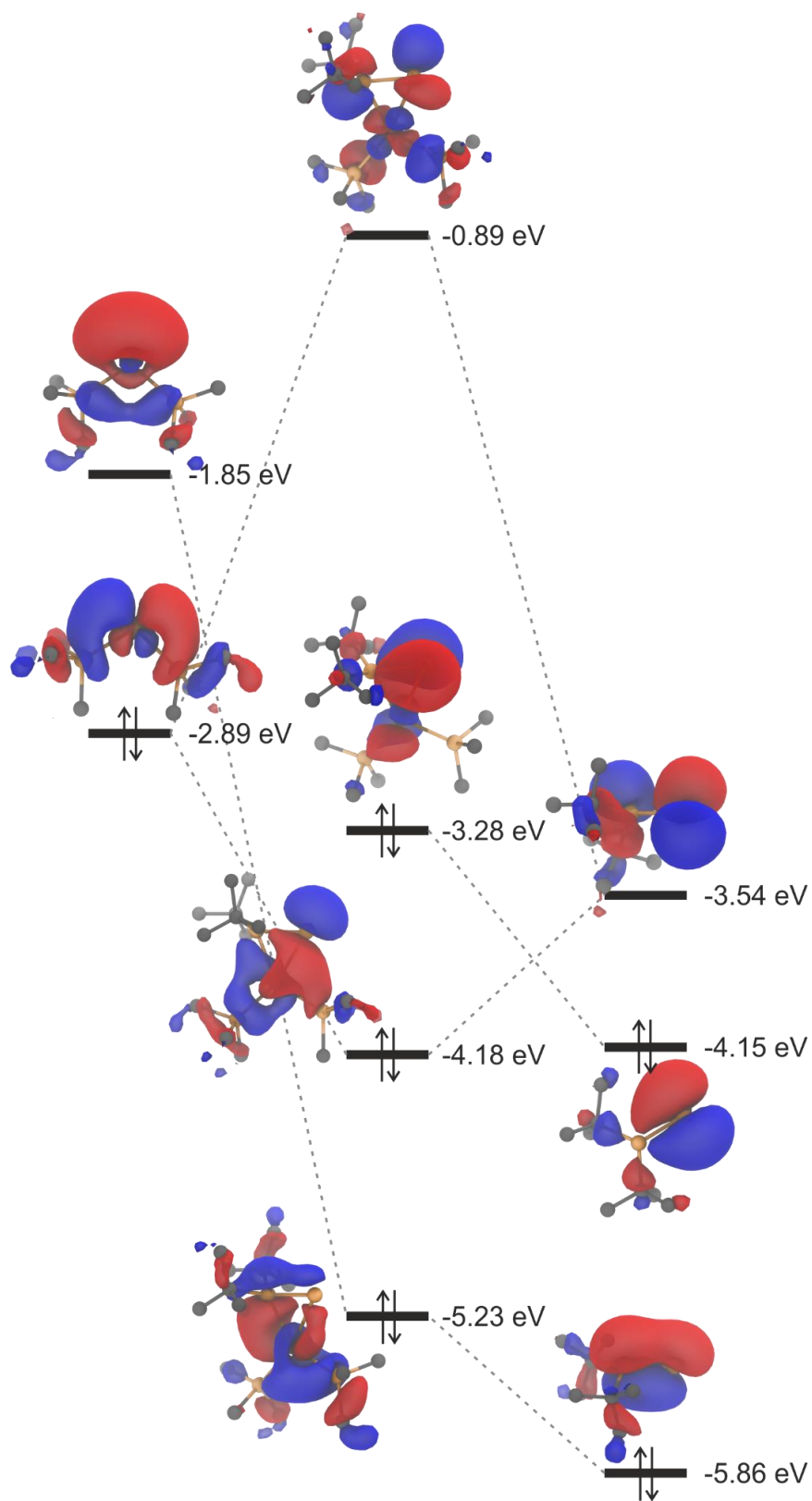


Rysunek 108. Wizualizacja NLMO odpowiadających redonacji $d(Pt) \rightarrow \pi^*(PP)$.



Rysunek 109. Wizualizacja NLMO odpowiadających interakcji wolnej pary P_{α} z $\sigma^*(PC)$.

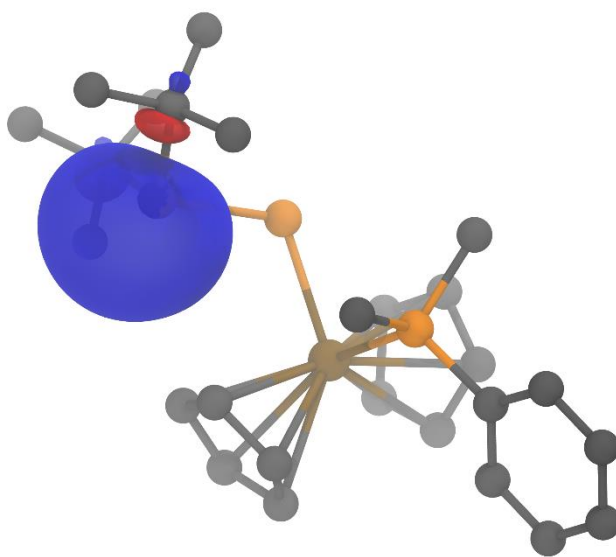
Pełniejszemu zrozumieniu interakcji metal-ligand pomaga analiza fragmentów. Fragmenty utworzone zostały z liganda fosfanylofosfinidowego oraz pozostałej części cząsteczki (atomu platyny z ligandami fosfinowymi) (rysunek 110). Wyniki analizy fragmentów pokrywają się z analizą NBO. Według obliczeń dla obydwu fragmentów stanem podstawowym jest stan singletowy. Orbital LUMO fragmentu $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2]$ oddziałuje z orbitalem HOMO-1 fragmentu $t\text{-Bu}_2\text{PP}$, które odpowiada orbitalowi $\pi(\text{PP})$. Oddziaływanie to jest tożsame z donacją $\pi(\text{PP}) \rightarrow s(\text{Pt})$. Orbital HOMO fragmentu $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2]$ oddziałuje z orbitalem LUMO fragmentu fosfanylofosfinidowego, któremu odpowiada $\pi^*(\text{PP})$. Oddziaływanie to pokazuje redonację $d(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{PP})$. Orbital HOMO fragmentu $t\text{-Bu}_2\text{PP}$ można przypisać wolnej parze elektronowej na fosfinidowym atomie fosforu.



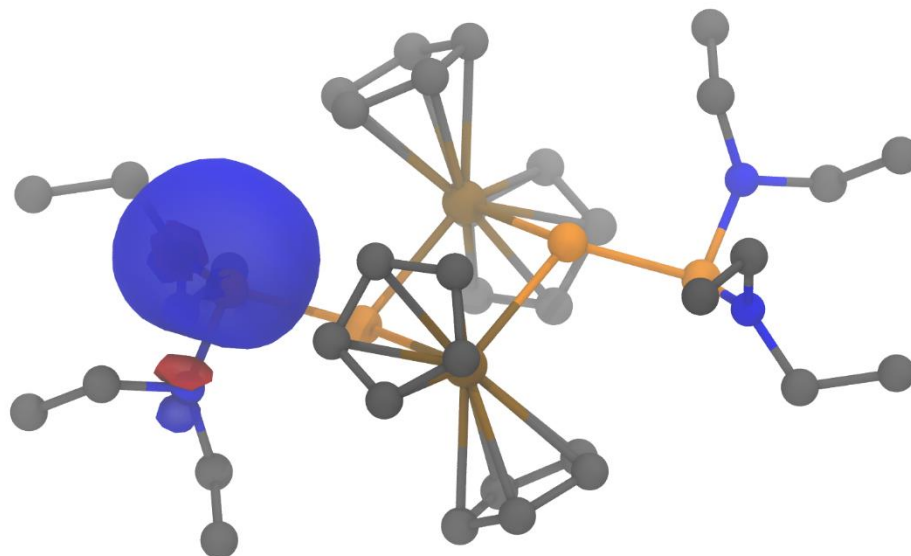
Rysunek 110. Diagram interakcji pomiędzy fragmentem Pt(PMe₃)₂ oraz t-Bu₂P-P w kompleksie DFT-1

5.3.2. Terminalne i mostkowe kompleksy cyrkonu (B)

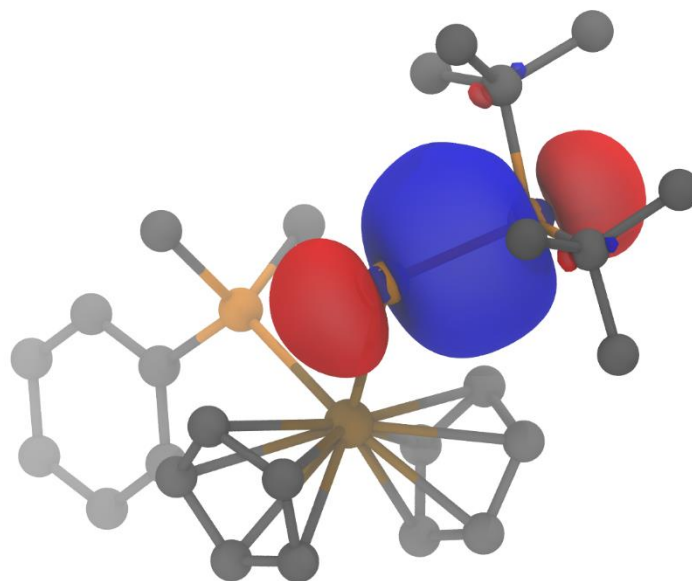
W przeciwieństwie do opisywanych powyżej kompleksów platyny, kompleksy DFT-3 i DFT-4 wykazują znaczące różnice w budowie liganda w porównaniu do wolnego fosfanylofosfinidenu. Prócz tego, sam sposób wiązania metal-ligand jest inny niż w kompleksach platyny. Analizy NBO oraz NLMO wskazują, że wolna para elektronowa znajdująca się na fosfanylowym atomie fosforu, nie koordynuje do atomu metalu (rysunki 111 i 112). Para ta nie oddziałuje również z fosfinidowym atomem fosforu co miało miejsce w przypadku kompleksów platyny. Wiązanie fosfor-fosfor w opisywanych związkach ma charakter pojedynczy (rysunki 113 oraz 114), potwierdza się to również z obliczonymi rzędowościami wiązań Mayera i Wiberga (tabela 7). Podobnie jak w przypadku związków DFT-1 i DFT-2 wiązanie to jest spolaryzowane, z ładunkiem dodatnim znajdującym się na fosfanylowym atomie fosforu i ujemnym na atomie fosfinidowym (tabela 8).



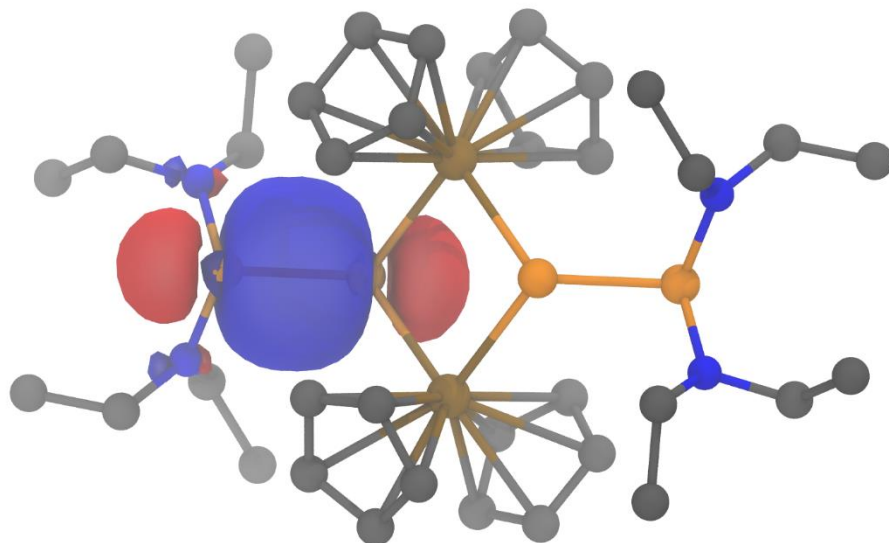
Rysunek 111. Wizualizacja NBO odpowiadającego wolnej parze elektronowej na fosfanylowym atomie fosforu w związku DFT-3.



Rysunek 112. Wizualizacja NBO odpowiadającego wolnej parze elektronowej na fosfanylowym atomie fosforu w związku DFT-4.

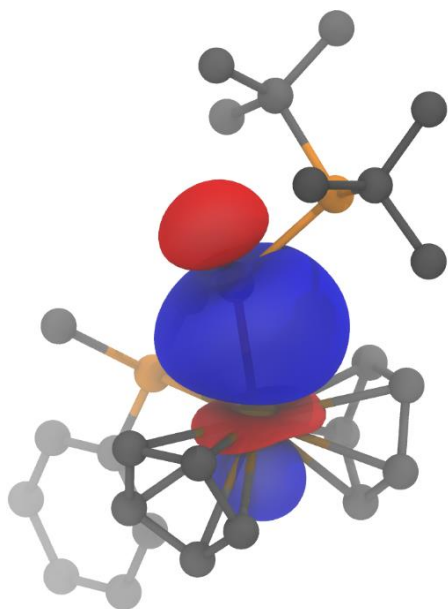


Rysunek 113. Wizualizacja NBO odpowiadającego wiązaniu $\sigma(PP)$ w związku DFT-3.

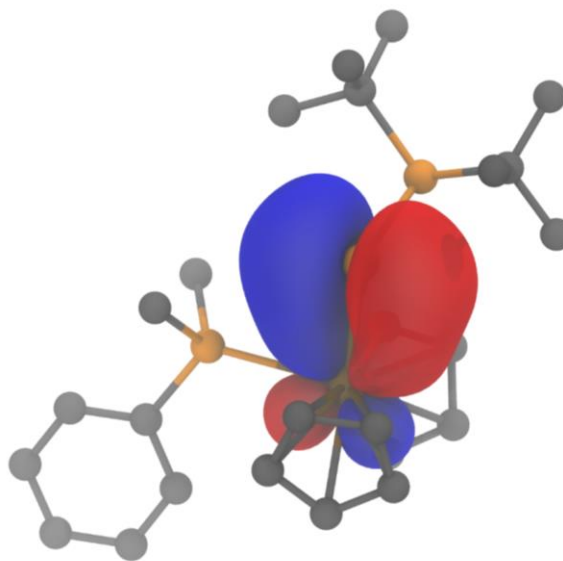


Rysunek 114. Wizualizacja NBO odpowiadającego wiązaniu $\sigma(PP)$ w związku DFT-4.

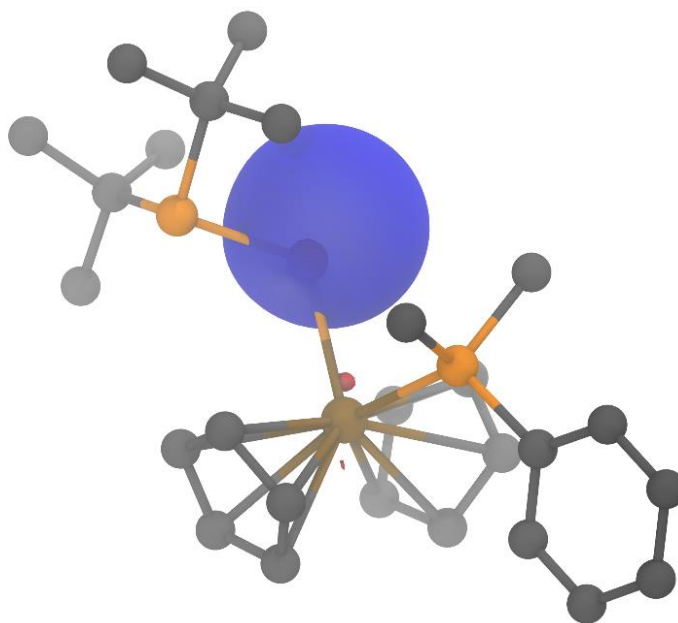
Kompleksy NBO-3 i NBO-4 różnią się pomiędzy sobą w sposobie wiązania liganda do atomu metalu. W związku NBO-3 atom fosfinidenu tworzy wiązania $\sigma(PZr)$ oraz $\pi(PZr)$, na tym atomie znajduje się również wolna para elektronowa (rysunki 115-117). Z kolei w związku NBO-4 fosfinidenu atom fosforu wiąże się z dwoma atomami cyrkonu poprzez dwa wiązania σ oraz jedno wiązanie π . Analiza NLMO wskazuje na delokalizację wiązania $\pi(PZr)$ pomiędzy atomami $Zr1-P_{\alpha}-Zr2$ (rysunek 119). Rzędowości wiązania Mayera i Wiberga dla P-Zr wskazują podwójny charakter tego wiązania dla związku DFT-3, co jest w zgodzie z małą długością tego wiązania. W związku DFT-4 rzędowości Mayera i Wiberga sugerują charakter raczej pojedynczego wiązania, natomiast długości tych wiązań wskazują na udział podwójnego wiązania, co pokrywa się z obliczoną delokalizacją wiązania $\pi(PZr)$. W przeciwieństwie do związku DFT-3 nie występuje wolna para elektronowa na fosfinidenu atomie fosforu. Zarówno w DFT-3 jak i w DFT-4 udziały atomów fosfinidenu są największe w tworzeniu NLMO odpowiadających wiązaniom P-Zr (rysunki 118 i 119).



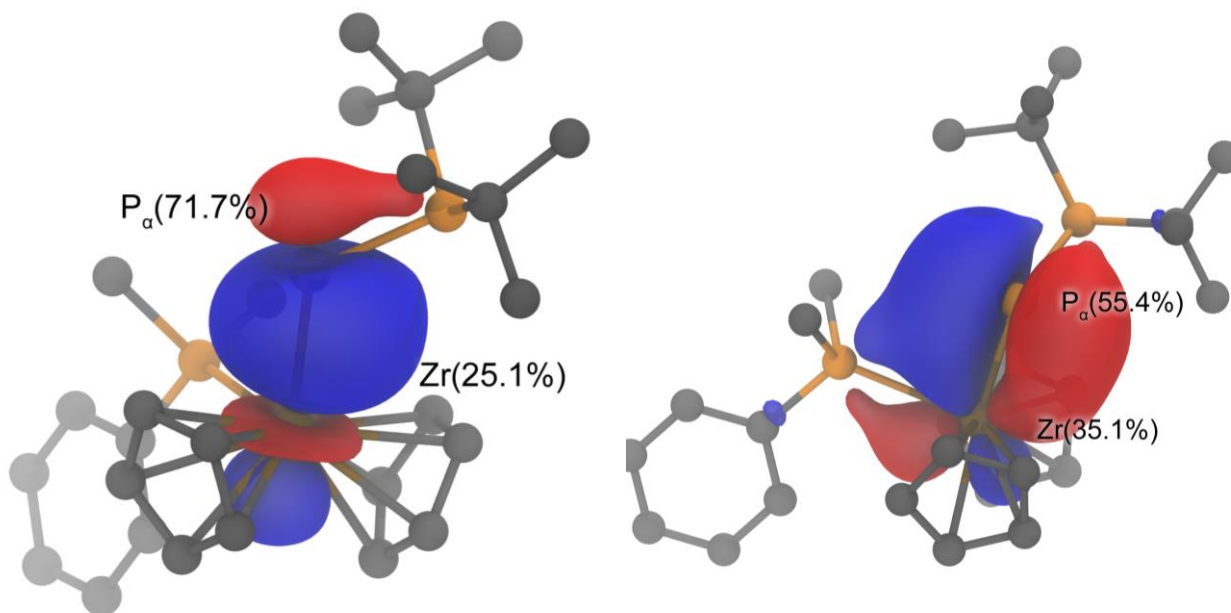
Rysunek 115. Wizualizacja NBO odpowiadającego σ (PZr) w związku DFT-3.



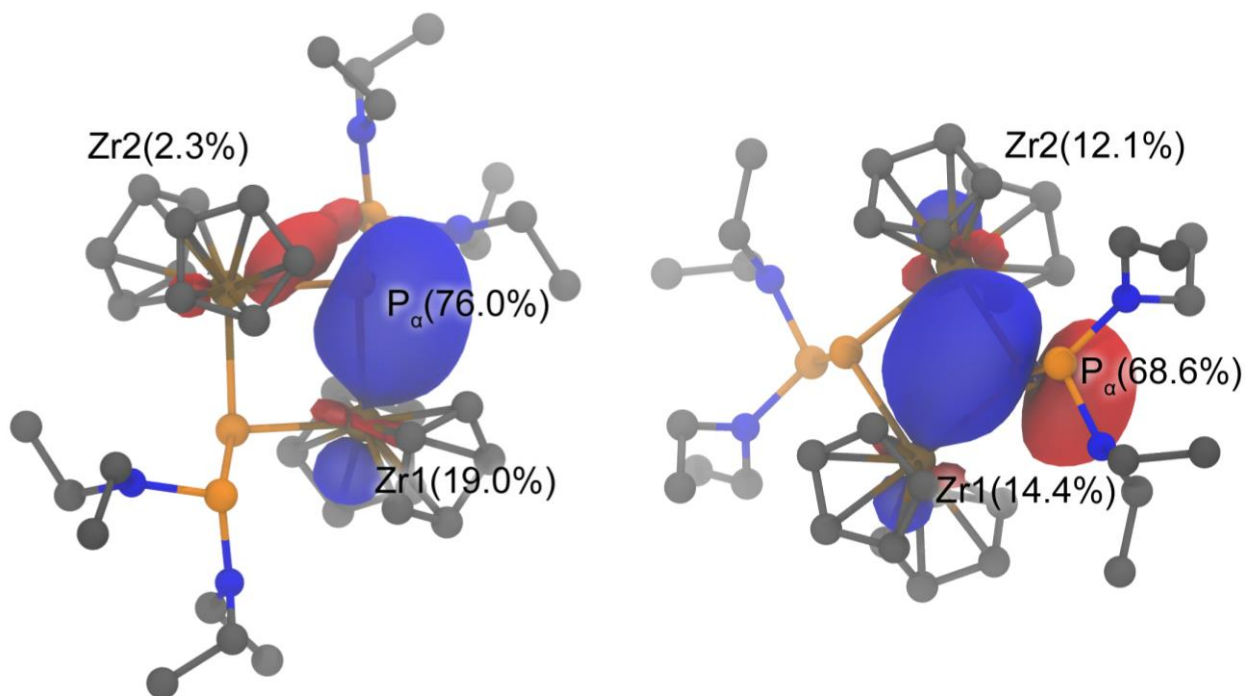
Rysunek 116. Wizualizacja NBO odpowiadającego π (PZr) w związku DFT-3.



Rysunek 117. Wizualizacja NBO odpowiadającego wolnej parze elektronowej na fosfinidenowym atomie fosforu w związku DFT-3.



Rysunek 118. Wizualizacje NLMO odpowiadające (po lewej) wiązaniu σ (PZr) oraz (po prawej) π (PZr) w związku DFT-3. Udziały atomów w nawiasach.



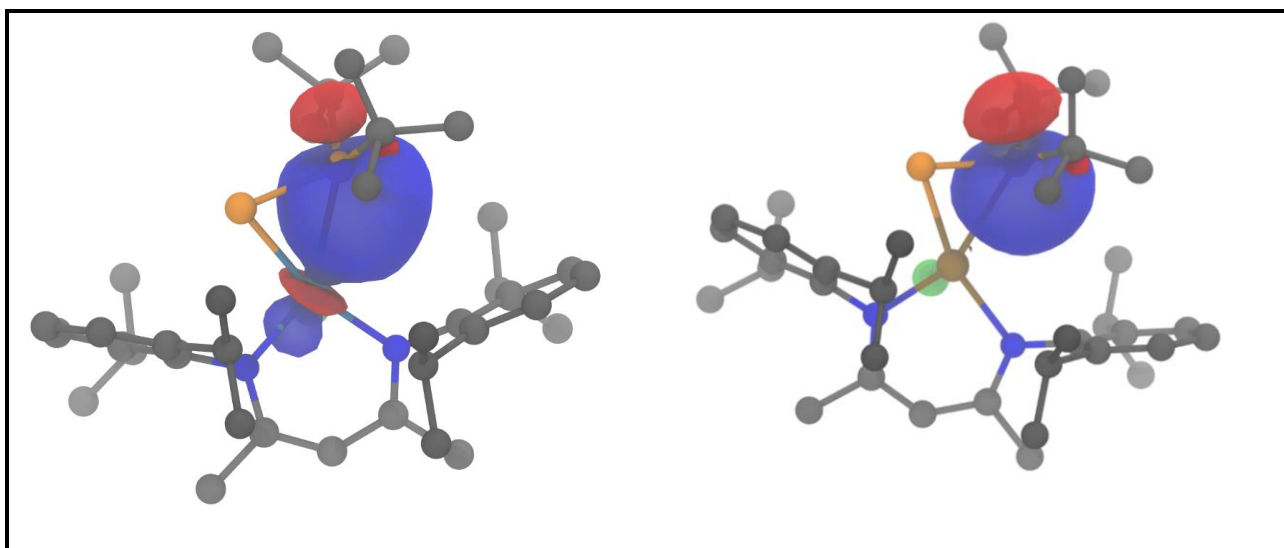
Rysunek 119. Wizualizacje NLMO odpowiadające (po lewej) wiązaniu σ (PZr) oraz (po prawej) π (PZr) w związku DFT-4. Udziały atomów w nawiasach.

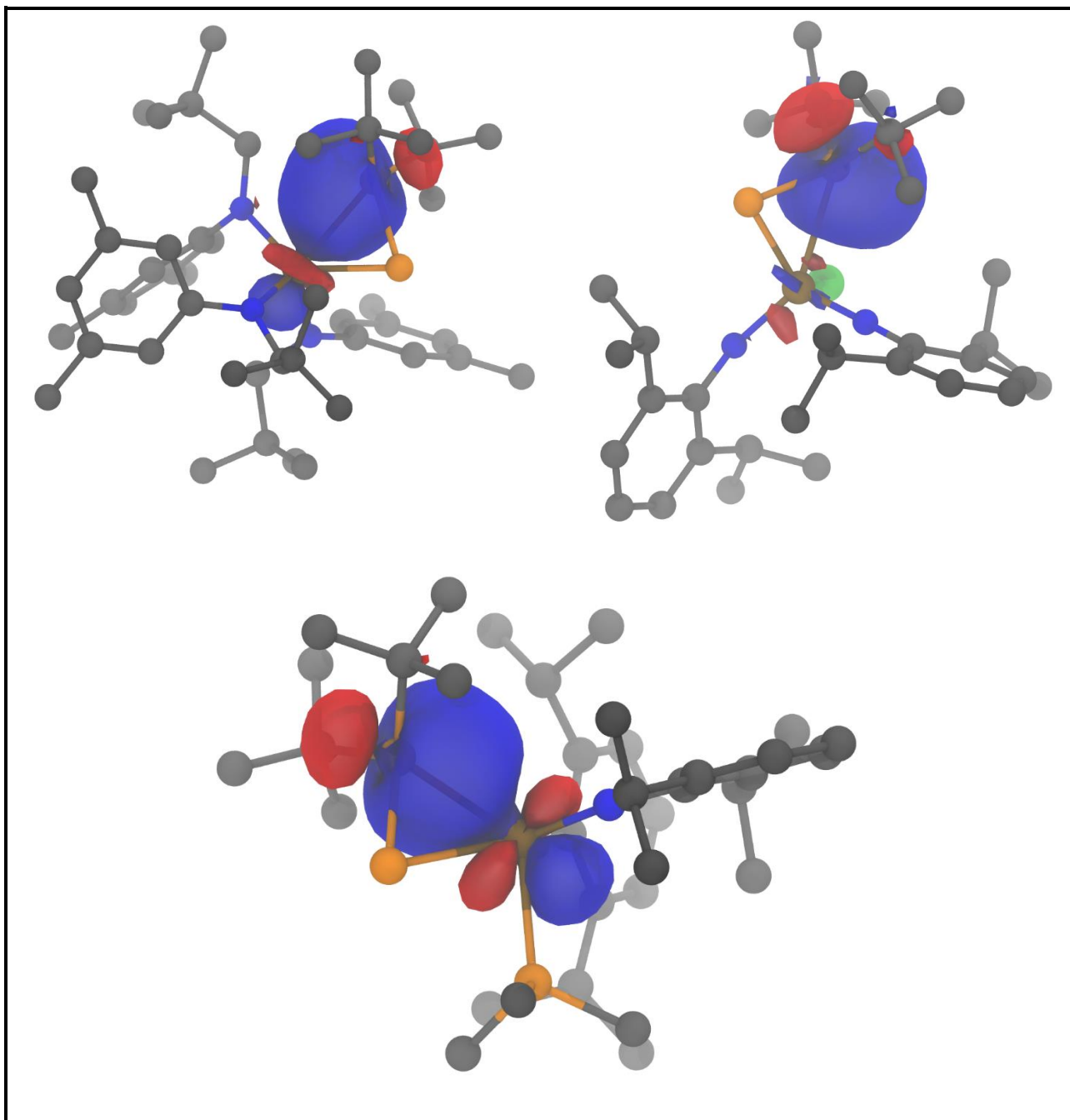
Analiza fragmentu *t*-Bu₂P-P w geometrii takiej jaka występuje w cząsteczce DFT-3 wskazuje na trypletowy stan w stanie podstawowym. Oddziaływania

pomiędzy trypletowym fragmentem $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PPhMe}_2)$ i trypletowym $t\text{-Bu}_2\text{P-P}$ wynikają z nakładania się pojedynczo obsadzonych orbitali typu p fosfinidowego atomu fosforu z pojedynczo obsadzonymi orbitalami typu d cyrkonu co skutkuje wytworzeniem wiązania wielokrotnego. Podobne oddziaływania orbitalne były postulowane dla kompleksów fosfinidowych¹⁷. Obliczenia wskazują, że otrzymane dotychczas kompleksy metali przejściowych posiadające ligand fosfanylofosfinidowy^{42, 57} oraz fosfanylofosfidowy^{43, 99} o koordynacji terminalnej, mają taką koordynację ze względów sterycznych. Pozycja liganda difosforowego względem ligandów cyklopentadienylowych zawsze jest ułożona w taki sposób, że grupa fosfanylowa znajduje się nad jednym z pierścieni cyklopentadienylowych. Jest to związane z opisywanymi powyżej oddziaływaniami orbitalnymi – oddziaływania orbitalne wymuszają taką orientację przestrzenną liganda difosforowego, że oddziaływanie fosforu fosfanylowego z atomem metalu jest uniemożliwione przez obecność liganda cyklopentadienylowego.

5.3.3. Kompleksy Ti, Zr, Nb, Mo, W o koordynacji bocznej liganda fosfanylofosfinidowego (C)

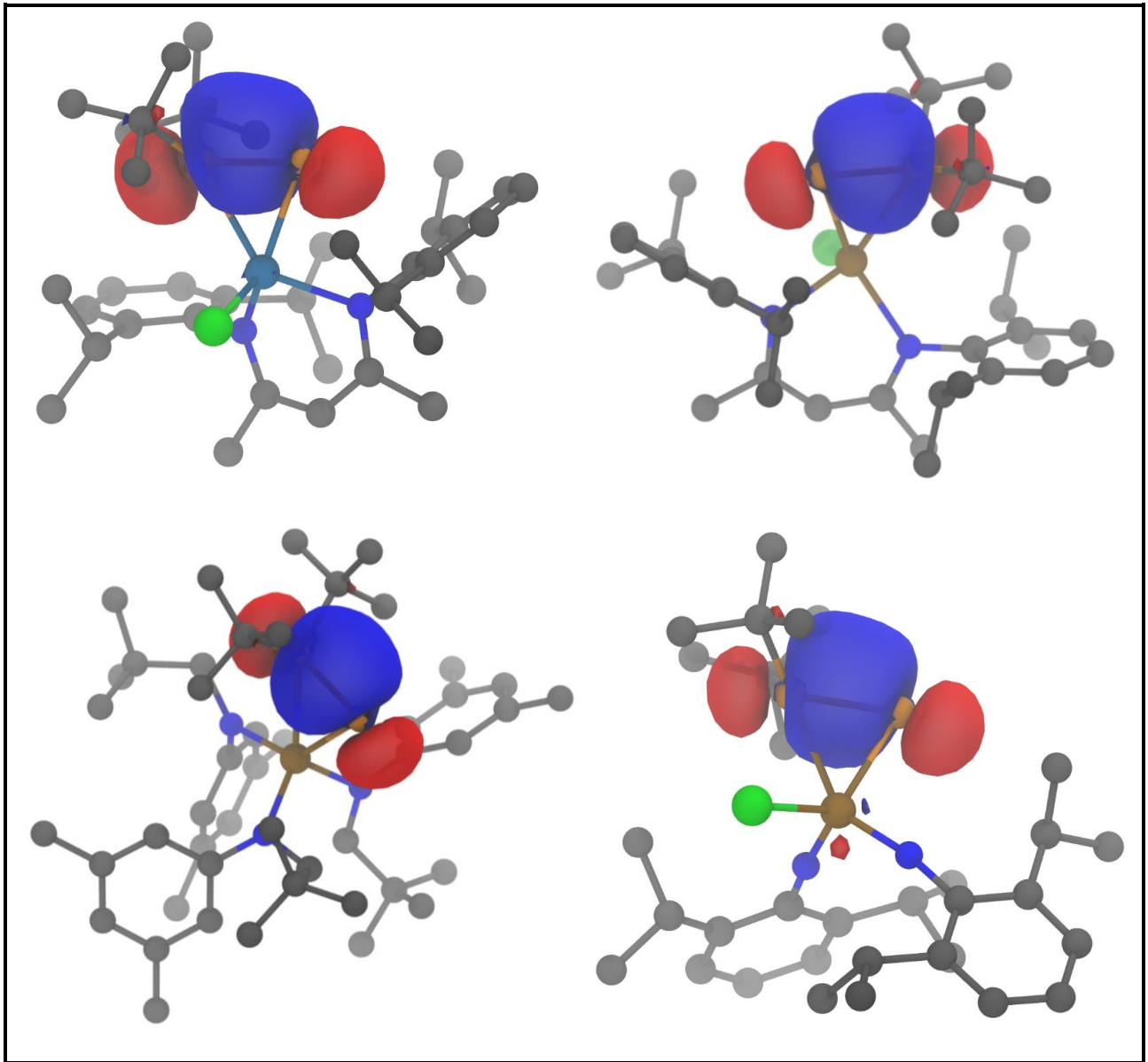
Pomimo podobnego sposobu koordynacji co w przypadku kompleksów platyny, kompleksy DFT-5-9 są jedynie pozornie do nich podobne. Na podstawie obliczeń widać, że te dwie grupy różnią się sposobem wiązania metal-fosfanylofosfinid. W przypadku kompleksów z grupy C, wolna para elektronowa fosfanylowego atomu fosforu nie bierze udziału w tworzeniu podwójnego wiązania P-P, jak działa się to w związkach z grupy A, ale tworzy wiązanie $\sigma(\text{P}_\beta\text{-M})$ (rysunek 120).

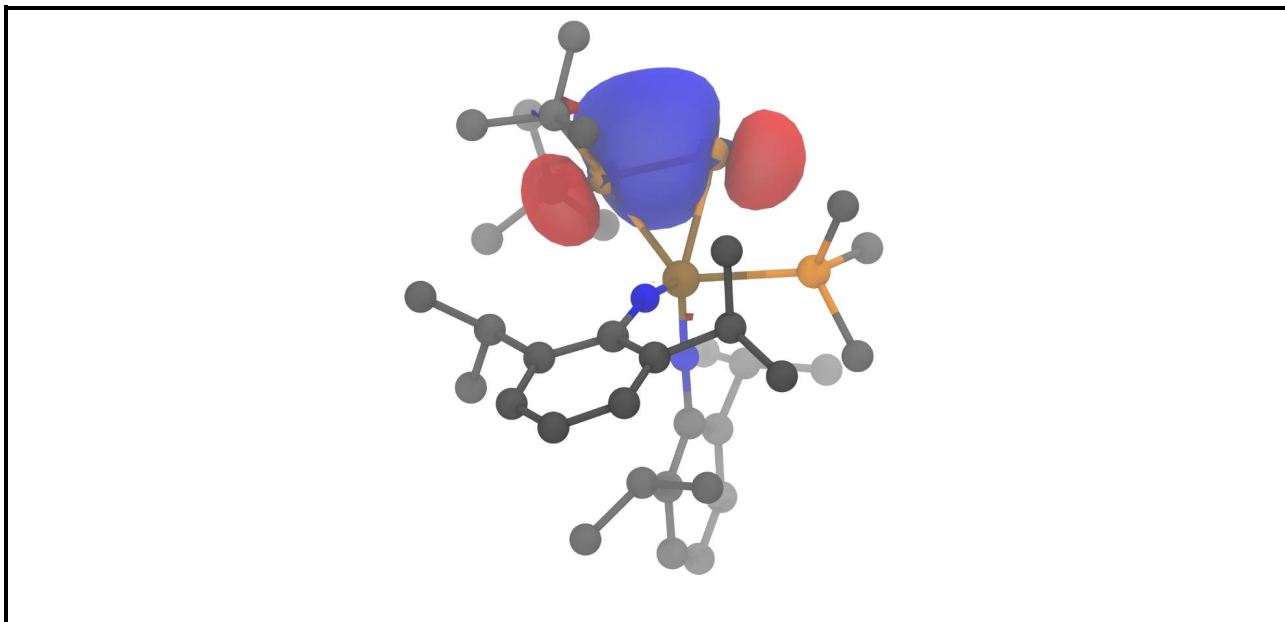




Rysunek 120. Wizualizacja NBO odpowiadającego wiązaniu $\sigma(P-P)$. Od góry: DFT-5, DFT-6, DFT-7, DFT-8 i DFT-9.

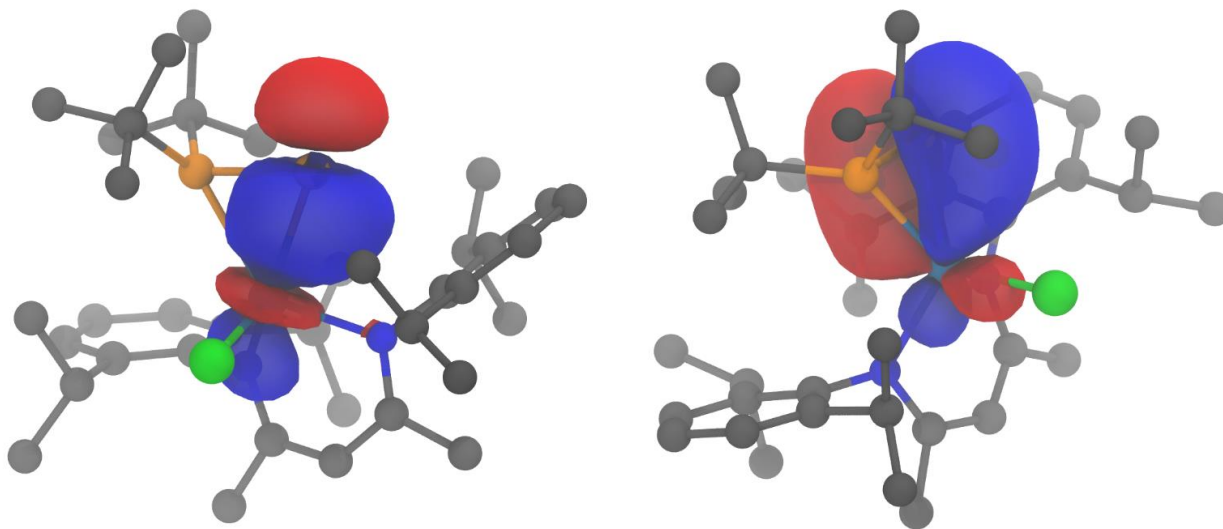
Ponadto, w przeciwieństwie do kompleksów platyny, wiązanie fosfor-fosfor w związkach grupy C ma pojedynczy charakter (rysunek 121). Obserwacja ta ma poparcie w rzędowościach Mayera, które wynoszą od 0,94 do 1,00 (tabela 7).



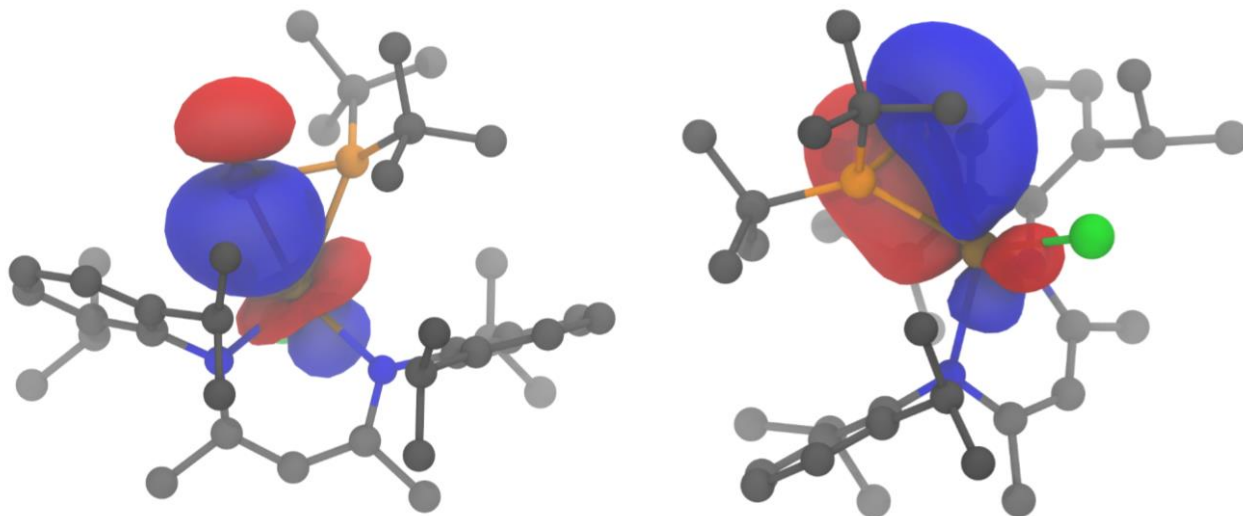


Rysunek 121. Wizualizacja NBO odpowiadającego wiązaniu $\sigma(PP)$. Od góry: DFT-5, DFT-6, DFT-7, DFT-8 i DFT-9.

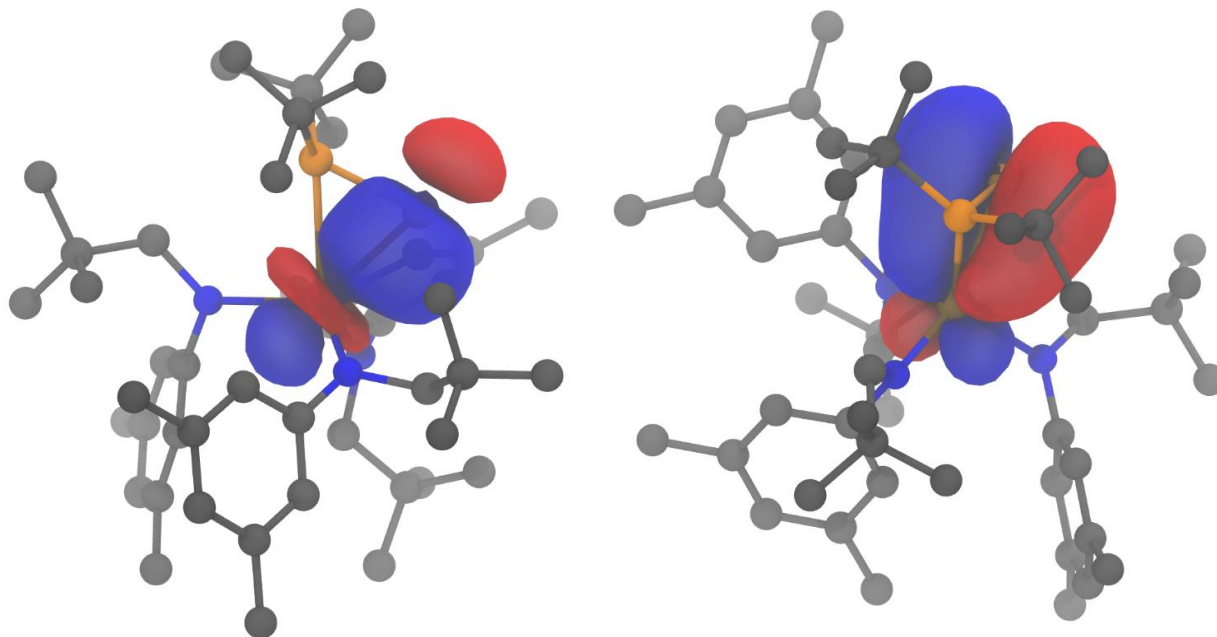
Dodatkowo w kompleksach DFT-5 – DFT-8, podobnie jak w przypadku kompleksu DFT-3, fosfinidowy atom fosforu jest związany z metalem poprzez wiązania $\sigma(P_{\alpha}-M)$ oraz $\pi(P_{\alpha}-M)$ powstałe z nałożenia dwóch orbitali typu p fosfinidowego atomu fosforu z dwoma orbitalami typu d metalu (rysunki 122-125).



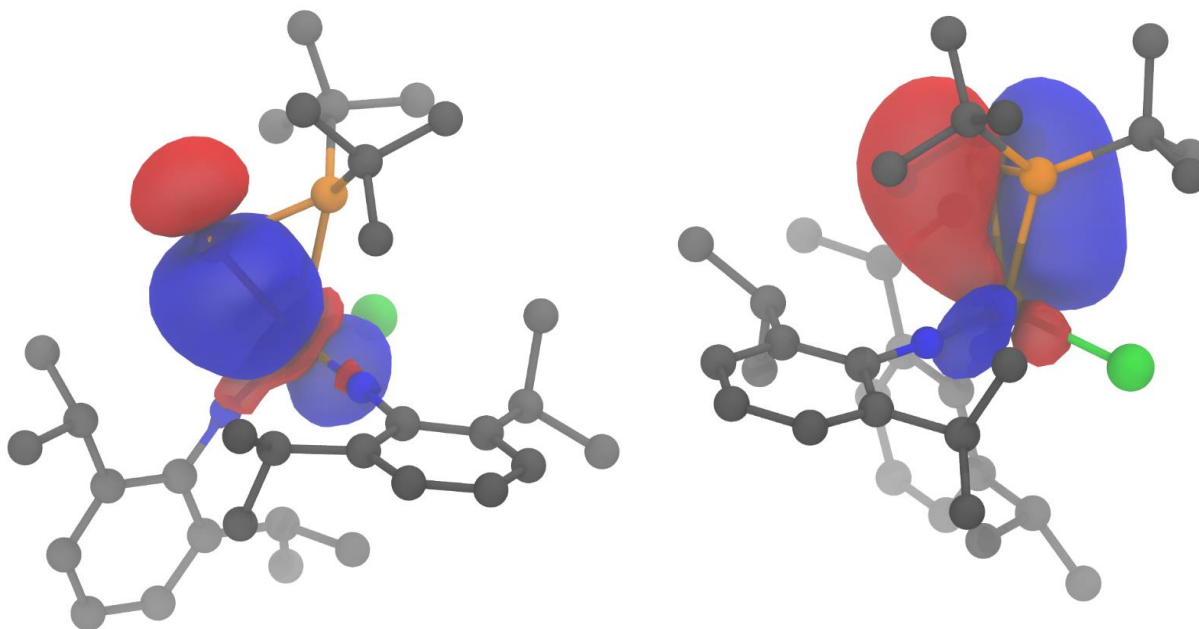
Rysunek 122. Wizualizacja NBO odpowiadających za $\sigma(P_{\alpha}-M)$ (po lewej) i $\pi(P_{\alpha}-M)$ (po prawej) w związku DFT-5.



Rysunek 123. Wizualizacja NBO odpowiadających za $\sigma(P\alpha-M)$ (po lewej) i $\pi(P\alpha-M)$ (po prawej) w związku DFT-6.

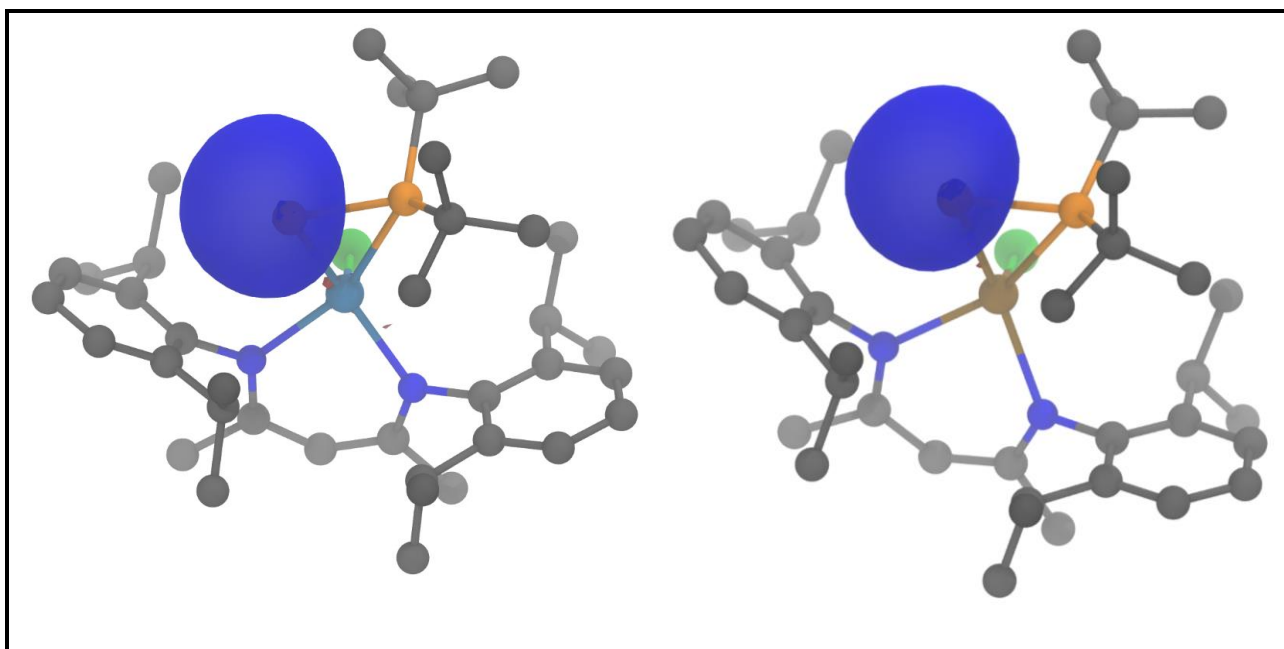


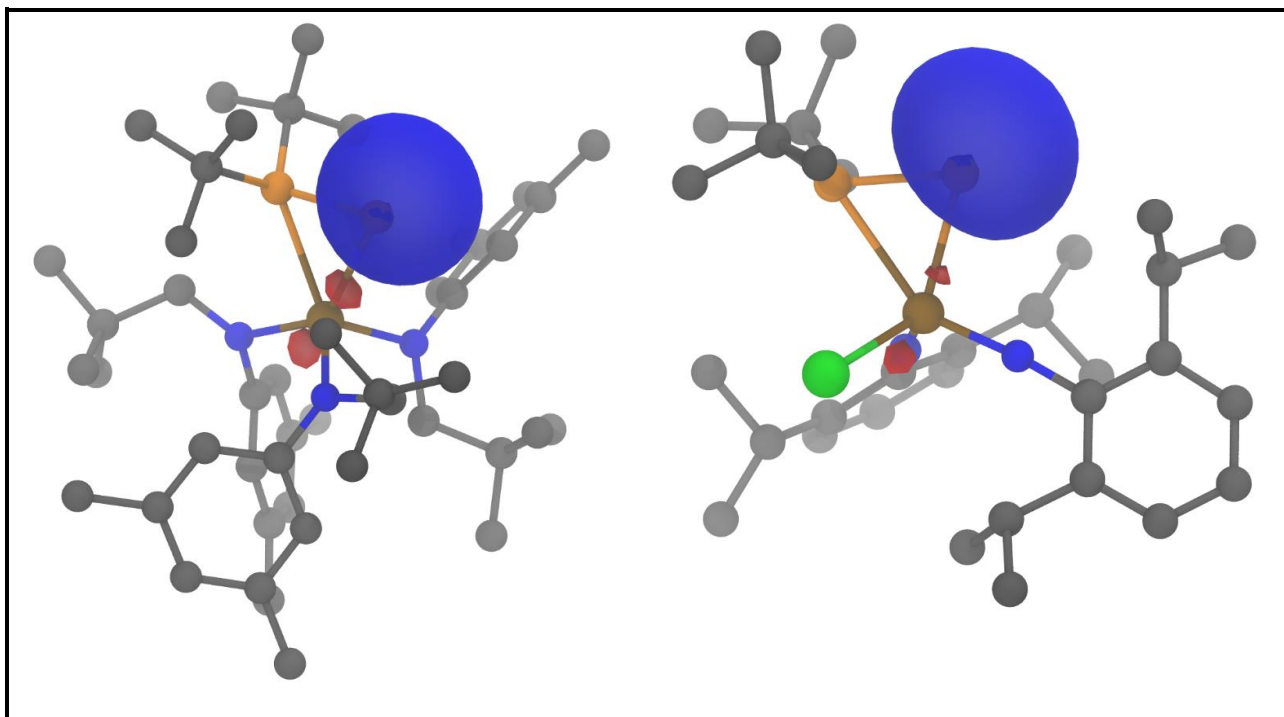
Rysunek 124. Wizualizacja NBO odpowiadających za $\sigma(P\alpha-M)$ (po lewej) i $\pi(P\alpha-M)$ (po prawej) w związku DFT-7.



Rysunek 125. Wizualizacja NBO odpowiadających za $\sigma(P\alpha-M)$ (po lewej) i $\pi(P\alpha-M)$ (po prawej) w związku DFT-8.

Obliczona rzędowość wiązań Mayera dla tych związków potwierdza ich wielokrotny charakter i wynosi od 1,33 do 1,6 (tabela 7). Kompleksy te posiadają jedną wolną parę elektronową na fosfinidenowym atomie fosforu (rysunek 126) co upodabnia je do terminalnego kompleksu DFT-3 i jest kolejną cechą różnicującą od kompleksów platyny, które to posiadają dwie wolne pary na fosfinidenowym atomie fosforu.



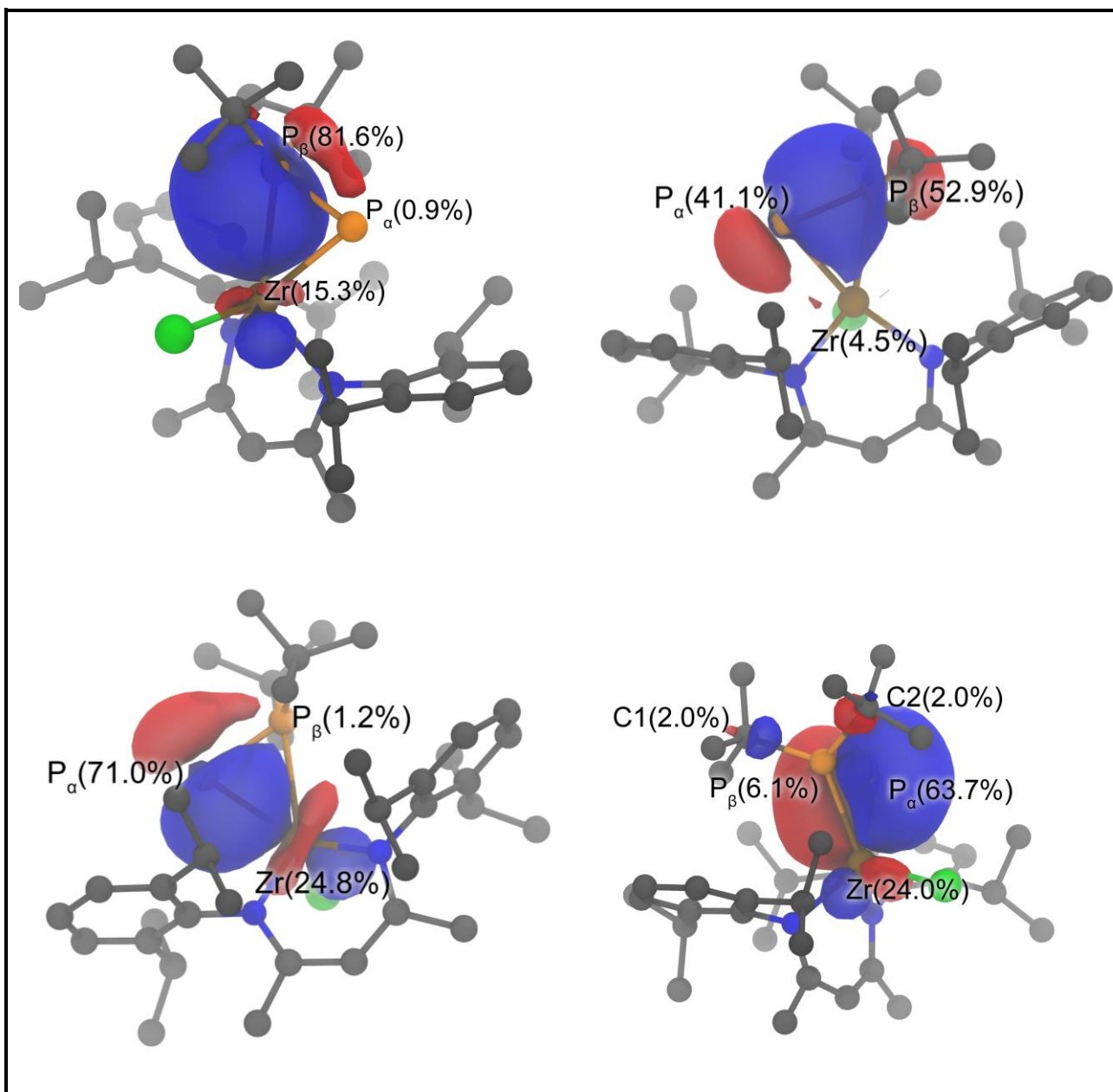


Rysunek 126. Wizualizacja NBO odpowiadających wolnej parze elektronowej na fosfinidenowym atomie fosforu, od góry DFT-5, DFT-6, DFT-7, DFT8.

Wspólną cechą wszystkich omawianych kompleksów jest polaryzacja wiązania P-P liganda difosforowego, z ładunkiem dodatnim ulokowanym na fosfanylowym atomie fosforu i ujemnym na fosfinidenowym atomie fosforu. Najważniejsze NLMO opisujące oddziaływania metal-ligand zostały przedstawione na rysunku 127 na przykładzie reprezentatywnego otrzymanego przeze mnie kompleksu DFT-6.

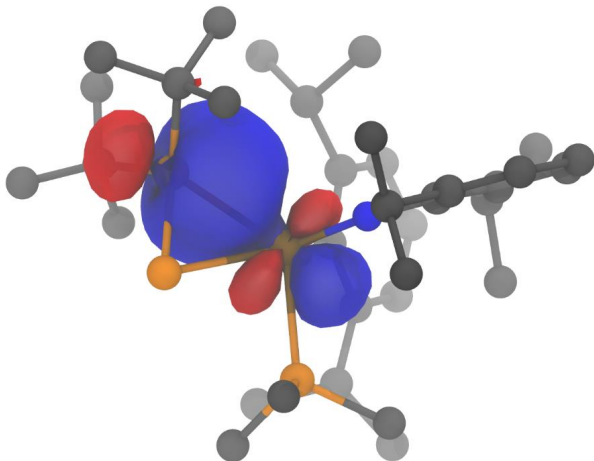
Obliczenia DFT wskazują dodatni ładunek na fosfanylowym atomie fosforu oraz ładunek ujemny na atomie fosfinidenowym, co potwierdza nukleofilowe właściwości kompleksu DFT-6. Obliczone rzędowości wiązań Mayera (MBO) dla P_{α} - P_{β} oraz Zr- P_{α} wynoszą odpowiednio 0,975 i 1,53. Te wyniki potwierdzają to, że pomimo długości wiązań, wiązanie Zr- P_{α} ma charakter podwójnego wiązania, natomiast P_{α} - P_{β} pojedynczy. Jest to bardzo dobrze widoczne również w NLMO odpowiadającym oddziaływaniom $\sigma(P_{\beta}M)$, $\sigma(PP)$, $\sigma(P_{\alpha}M)$ oraz $\pi(P_{\alpha}M)$ (rysunek 127). W prawym dolnym rogu tego rysunku przedstawione jest wiązanie π fosfor-metal, gdzie większość (63,7%) udziałów atomów pochodzi od fosfinidenowego atomu fosforu, udział atomowy fosforu fosfanylowego jest niewielki i wynosi 6,1% - co również uzasadnia pojedynczy charakter wiązania fosfor-fosfor i podwójny wiązania fosfor-metal.



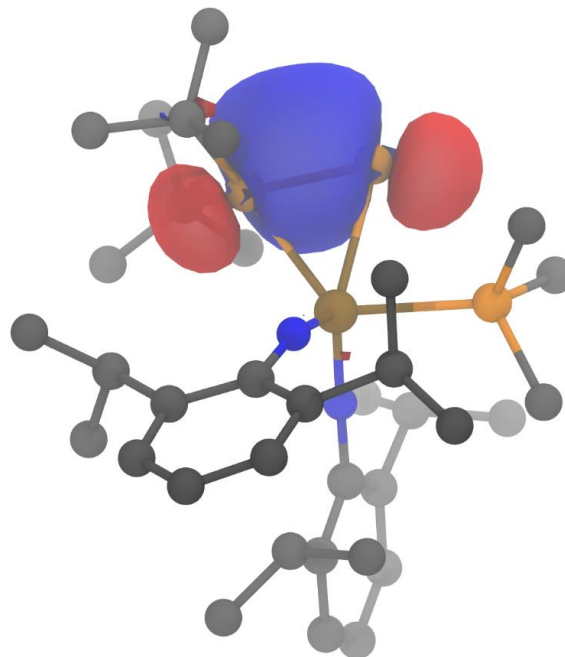


Rysunek 127. Wizualizacje NLMO związku DFT-6 odpowiadających odpowiednio: $\sigma(P_{\beta}M)$, $\sigma(PP)$, $\sigma(P_{\alpha}M)$ oraz $\pi(P_{\alpha}M)$. Udziały atomowe są w nawiasach.

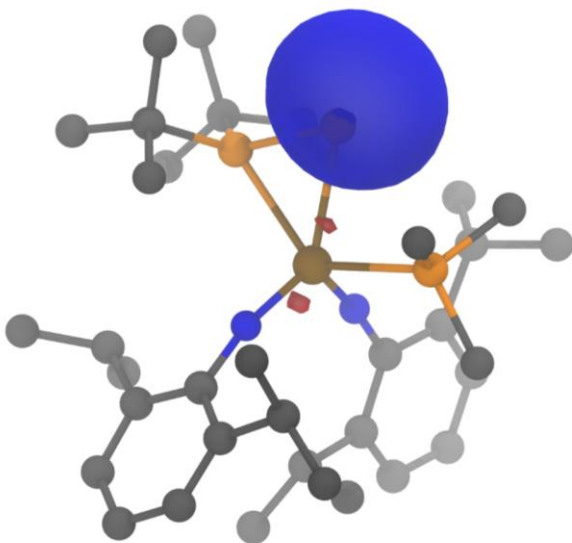
Kompleks DFT-9 wykazuje te same schematy oddziaływań jak opisywane powyżej kompleksy DFT-5 – DFT-8, jednak pod kilkoma względami różni się od nich. Obliczenia NBO i NLMO sugerują silniejszą donację $\sigma(P_{\beta}-M)$ i słabsze oddziaływania $\pi(P_{\alpha}-M)$ w porównaniu do opisywanych wcześniej związków (rysunki 128-132, tabela 9).



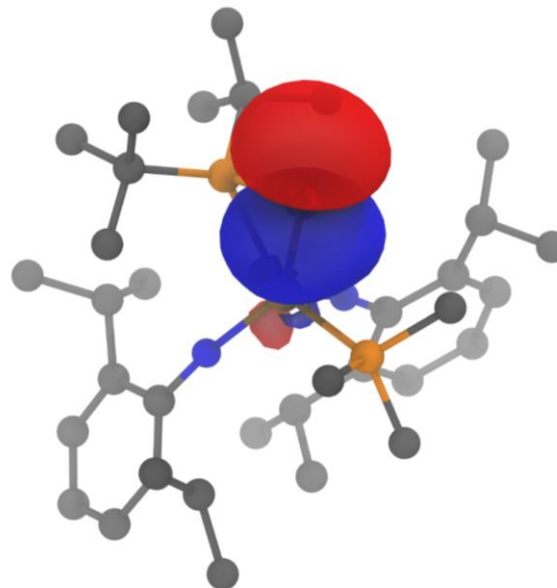
Rysunek 128. Wizualizacja NBO odpowiadającego $\sigma(\text{P}\beta\text{W})$ w związku DFT-9.



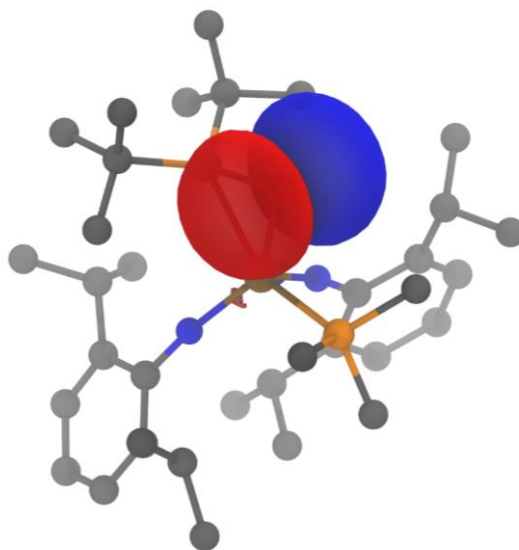
Rysunek 129. Wizualizacja NBO odpowiadającego $\sigma(\text{PP})$ w związku DFT-9.



Rysunek 130. Wizualizacja NBO odpowiadającego wolnej parze elektronowej na fosfinidenowym atomie fosforu w związku DFT-9.



Rysunek 131. Wizualizacja NBO odpowiadającego $\sigma(\text{P}\alpha\text{W})$ w związku DFT-9.



Rysunek 132. Wizualizacja NBO odpowiadającego $\pi(P_\alpha W)$ w związku DFT-9.

Opisywane różnice strukturalne mają swoje odzwierciedlenie w odległościach pomiędzy atomami fosforu a atomem wolframu – odległość pomiędzy fosfanylowym atomem fosforu a metalem jest krótsza niż w przypadku fosforu fosfinidowego. Rzędowości wiązań Mayera wskazują wyższy rząd wiązania P-P (1,08) i niższy rząd wiązania P_α -M niż w związkach DFT-5 – DFT-8 (tabela 7).

Tabela 9. Udział procentowy wybranych atomów w tworzeniu NLMO odpowiadających $\sigma(P_\beta M)$, $\sigma(PP)$, $\sigma(P_\alpha M)$ i $\pi(P_\alpha M)$ dla związków DFT-5, DFT-6, DFT-7, DFT-8, DFT-9.

Kompleks	$\sigma(P_\beta M)$			$\sigma(PP)$			$\sigma(P_\alpha M)$			$\pi(P_\alpha M)$				
	P_α	P_β	M	P_α	P_β	M	P_α	P_β	M	P_α	P_β	C1	C2	M
DFT-5	1,4	74,1	22,1	41,3	52,7	4,2	57,6	1,9	37,8	57,8	4,6	1,5	1,5	32,7
DFT-6	0,9	81,6	15,3	41,1	52,9	4,5	71,0	1,2	24,8	63,7	6,1	2,0	2,0	24,0
DFT-7	0,8	75,2	21,4	43,4	52,8	2,0	64,6	1,6	31,0	56,0	4,9	1,6	1,6	33,0
DFT-8	0,7	80,4	12,7	42,6	53,0	1,9	55,8	1,4	40,2	61,0	4,4	1,6	1,2	28,5
DFT-9	0,3	59,3	37,5	43,0	53,8	1,0	56,6	5,3	26,7	69,8	6,4	2,5	1,8	12,5

Krótkie wiązanie P-P (tabela 6) wydaje się zaprzeczać obliczeniom, które wskazują na pojedynczy charakter tego wiązania. Jednak analiza NBO oraz NLMO tych związków tłumaczy, skąd bierze się ta pozorna sprzeczność. NLMO

odpowiadające wiązaniu $\pi(P_{\alpha}M)$ posiada, oprócz dużego udziału atomu fosfinidenowego oraz metalu, w znaczący (4,4-6,4%) udział atomu fosfanylowego, oraz węgli przyłączonych do tegoż fosforu (sumarycznie 2,8-4,3%). Widoczna jest również delokalizacja NLMO odpowiadającego wiązaniu $\pi(P_{\alpha}M)$ wzdłuż wiązania P-P (rysunek 127, prawy dolny róg). Zauważyć można także zwiększone obsadzenie (0,28-0,35) NBO odpowiadających $\sigma^*(P_{\beta}C)$. Uwzględniając wszystkie te informacje, skrócenie wiązania P-P w związkach DFT-5 – DFT-9 można tłumaczyć jako efekt β -hiperkoniugacji, będącej następstwem oddziaływania orbitalu $\pi(P_{\alpha}M)$ z $\sigma^*(P_{\beta}C)$.

Analiza fragmentów kompleksu DFT-8 raz jeszcze potwierdza podobieństwo sposobu wiązania liganda fosfanylofosfinidenowego do atomu metalu pomiędzy metalami z grupy C a kompleksem DFT-3. Fragment *t*-Bu₂P-P o geometrii występującej w kompleksie DFT-8 w stanie podstawowym ma konfigurację trypletową, inaczej niż w kompleksach platyny, w których to ligand fosfanylofosfinidenowy ma singletowy stan spinowy.

5.4. *Widma ³¹P-NMR i właściwości kompleksów fosfanylofosfinidenowych w kontekście badań DFT.*

Dane ³¹P-NMR opisywanych przeze mnie kompleksów są zebrane w tabeli 10. Podczas analizy tych wartości, można zauważyć, że przesunięcie chemiczne fosfinidenowego atomu fosforu w dużej mierze zależy od siły oddziaływań $M=P_{\alpha}$. Na przesunięcie w kierunku słabego pola największy wpływ ma oddziaływanie π -donorowe wolnej pary elektronowej fosforu z centrum metalicznym. W literaturze znana jest zależność pomiędzy rzędowością wiązania metal-fosfor kompleksów fosfinidenowych, a przesunięciem chemicznym ⁸⁹.

Ta korelacja widoczna jest również dla kompleksów fosfanylofosfinidenowych. Kompleks DFT-3, wykazuje silne przesunięcie fosfinidenowego atomu fosforu w kierunku niskiego pola (728ppm) i wysoką rzędowość wiązania Mayera (1,64) co pokrywa się z obecnością wiązań wielokrotnych w tym kompleksie. Przesunięcie fosfinidenowego atomu fosforu w kierunku niskiego pola w związku DFT-4 można tłumaczyć niewielkim oddziaływaniem typu π – atom fosforu tworzy dwa wiązania σ z dwoma atomami cyrkonu, przez co pozostała wolna para elektronowa oddziałuje w mniejszym stopniu z atomami metalu. Dla kompleksów DFT-5 – DFT-9 widoczna jest wyraźna korelacja pomiędzy rzędowością Mayera wiązania $M-P_{\alpha}$ a przesunięciem chemicznym atomu P_{α} . Siła oddziaływań typu π w wiązaniu $M=P_{\alpha}$ maleje w kolejności DFT-5>DFT-6>DFT-7>DFT-8>DFT-9. W tej samej kolejności maleją wartości przesunięć chemicznych fosfinidenowego atomu fosforu (844>433>406>18>-30 ppm) oraz wartości rzędowości wiązań Mayera (1,60>1,53>1,49>1,33>1,17).

Ponadto w przypadku kompleksów DFT-8 i DFT-9 oddziaływania π -donorowe $M=P_\alpha$ są osłabione co jest odzwierciedlone w niskich wartościach MBO wiązania metal-fosfor fosfinidenowy oraz sygnałom w widmie NMR odpowiadającym atomowi P_α przesuniętym w stronę silnego pola. Spostrzeżenia te są w zgodzie z zaproponowanym modelem wiązania i pokazują ważną rolę oddziaływań typu π w wiązaniu $M=P_\alpha$.

Tabela 10. Porównanie wybranych wartości ^{31}P -NMR dla związków DFT-2 - DFT-9.

Kompleks	δP_α [ppm]	δP_β [ppm]	$^1J_{P-P}$ [Hz]
DFT-2	-38,8	77,5	615
DFT-3	728,2	64,6	284
DFT-4	140,1	140,1	296
DFT-5	843,8	143,6	458
DFT-6	432,7	117,1	441
DFT-7	405,5	80,6	425
DFT-8	17,7	62,5	454
DFT-9	-29,6	53,3	529

W przypadku kompleksów platyny ligand fosfanylofosfinidenowy wiąże się do centrum metalicznego poprzez oddziaływanie donorowo-akceptorowe pomiędzy podwójnym wiązaniem fosfor-fosfor i orbitalami d metalu. W związkach tych ligand $R_2P=P$ ma strukturę zbliżoną do wolnego singletowego fosfanylofosfinidenu. Jest to doskonale widoczne, gdy porówna się wyniki NMR wolnego fosfinidenu Bertranda⁷ z tymi dla kompleksów platyny $[\{\eta^2-P=P(NR_2)_2\}Pt(R'_3P)_2]$ ($R= Et, i-Pr$; $R'_3= Et_3, Et_2Ph, EtPh_2, p-tol_3$)⁵¹. Zarówno wolny fosfanylofosfiniden jak i kompleks platyny mają podobne widma ^{31}P -NMR. W obydwu przypadkach jest układ spinowy AX, fosfor fosfinidenowy ma przesunięcie 80ppm w wolnym fosfanylofosfinidenu i 71-111ppm w skompleksowanym, z kolei fosfor fosfanylowy ma przesunięcie 200ppm w wolnym fosfinidenu i -63-(-145)ppm w skompleksowanym. Stała sprzężenia dla kompleksów platyny wynosi 662-671 Hz. Zauważalnie niższa wartość stałej sprzężenia niż w wolnym fosfanylofosfinidenu (884 Hz) ma związek z wydłużeniem wiązania P-P, które to spowodowane jest utworzeniem kompleksu i donorowaniem na orbital $\pi^*(P=P)$.

Tabela 11. Skondensowane funkcje Fukui f_k^- i f_k^+ dla wybranych atomów w kompleksach DFT-1 - DFT-9.

Kompleks	$M(\text{metal})$		$P_\alpha(\text{fosfinidenowy})$		$P_\beta(\text{fosfanylowy})$	
	f_k^-	f_k^+	f_k^-	f_k^+	f_k^-	f_k^+
DFT-1	0,066	0,005	0,268	0,048	0,036	0,011
DFT-2	0,054	-0,002	0,240	0,039	0,031	0,010
DFT-3	0,048	0,046	0,155	0,070	0,110	0,020
DFT-4	0,009	0,068	0,066	0,041	0,038	0,016
DFT-5	0,052	0,076	0,195	0,095	0,033	0,027
DFT-6	0,065	0,056	0,203	0,062	0,033	0,022
DFT-7	0,025	0,075	0,131	0,099	0,025	0,022
DFT-8	0,022	0,060	0,110	0,083	0,034	0,021
DFT-9	0,014	0,070	0,180	0,054	0,024	0,021

W celu ustalenia właściwości nukleofilowych bądź elektrofilowych opisywanych kompleksów, obliczyłem wartości skondensowanych funkcji Fukui dla związków DFT-1 – DFT-9 (tabela 11). Na podstawie tych obliczeń wszystkie opisywane związki za wyjątkiem DFT-4 wykazują wyraźne właściwości nukleofilowe. Nukleofilowe centrum znajduje się na fosfinidenowym atomie fosforu we wszystkich związkach, jedynie w związku DFT-3 występuje drugie centrum – na fosfanylowym atomie fosforu – tam gdzie jest dostępna wolna para elektronowa. Najwyższe wartości f_k^- dla fosfinidenowego atomu fosforu występują dla związków platyny co sugeruje, że są one najsilniejszymi nukleofilami spośród wszystkich tu opisywanych. Jest to w zgodzie ze strukturą elektronową liganda R_2P-P , gdzie dwie wolne pary elektronowe znajdują się na atomach P_α . Najsłabszym nukleofilem z opisywanych związków jest kompleks DFT-4, pokrywa się to z brakiem wolnej pary elektronowej na atomie P_α tego związku.

Wyniki moich obliczeń są zgodne z eksperymentalnymi dowodami nukleofilowych własności kompleksów fosfanylofosfinidenowych. Kompleksy $[(R_3P)_2Pt(1,2-\eta-t-Bu_2P=P)]$ ($R_3P = \frac{1}{2} dppe, Ph_3P$) oraz kompleks DFT-8 reagują z $M(CO)_5$ dając dwurdzeniowe fosfanylofosfinidenowe kompleksy $[(R_3P)_2Pt(1,2-\eta-t-Bu_2P=P-M(CO)_5)]$ ($M = Cr, W$)¹⁰⁰ lub $[(2,6-i-Pr_2C_6H_3N)_2(Cl)W(1,2-\eta-t-Bu_2P=P-M(CO)_5)Li_3DME]$ ($M = Cr, Mo, W$)^{53b}. W przeciwieństwie do kompleksów platyny, powstające kompleksy wolframu mają ograniczoną trwałość w roztworze i dysocjują z powrotem do DFT-8 i $[(OC)_5M \cdot L]$, co jest w zgodzie z wynikami obliczeń funkcji Fukui, potwierdzającymi silniejsze właściwości nukleofilowe kompleksów platyny w porównaniu z kompleksem wolframu. Widoczne są również steryczne efekty spowodowane udziałem wolnej pary elektronowej na fosfinidenowym atomie fosforu, w związku $[(R_3P)_2Pt(1,2-\eta-t-Bu_2P=P-M(CO)_5)]$, co jest spójne z wynikami obliczeń i tym, że ligand R_2P-P w wyjściowym związku miał dwie wolne pary elektronowe, z czego jedną o takim przestrzennym ułożeniu jak w powstającym addukcie. W przypadku kompleksów $[(2,6-i-Pr_2C_6H_3N)_2(Cl)W(1,2-\eta-t-Bu_2P=P-M(CO)_5)Li_3DME]$ ($M = Cr, Mo, W$) nie jest ten efekt tak widoczny, ponieważ tylko jedna wolna para jest dostępna w związku DFT-8.

Związek DFT-8 w reakcjach z $GaCl_3$ oraz $AlCl_3$ daje addukty $[(2,6-i-Pr_2C_6H_3N)_2(Cl)W(1,2-\eta-t-Bu_2P=P-MCl_3)Li_3DME]$ ($M = Al, Ga$)^{53b}, a w reakcji z jodkiem metylu daje kompleks fosfanylofosfidowy z ligandem $t-Bu_2P-PMe$ ^{53b}. Co więcej w reakcjach z Ph_2PCl , Ph_2PBr i $PhPCl_2$ powstają kompleksy z nowymi ligandami polifosforowymi $t-Bu_2P-P-PPh_2$ i $t-Bu_2P-P-P(Ph)-Pt-Bu_2$.^{53a} Co ciekawe kompleksy platyny oraz kompleks DFT-8 nie reagują ze związkami boru takimi jak $Et_3B \cdot THF$ czy $H_3B \cdot THF$ ^{53b}. Uzasadnić to można za pomocą teorii HSAB. Centrum nukleofilowe jest ulokowane na fosfinidenowym atomie fosforu, natomiast ma charakter miękkiego nukleofila (tabela 12), co wyjaśnia brak reakcji z twardymi kwasami jak $Et_3B \cdot THF$ czy $H_3B \cdot THF$ i reagowanie z miękkimi kwasami takimi jak $GaCl_3$.

Tabela 12. Wybrane zlokalizowane miękkości dla f_k^- i f_k^+ w kompleksach DFT-1 - DFT-9.

Kompleks	$M(metal)$		$P_\alpha(fosfiniden)$		$P_\beta(fosfanyl)$	
	f_k^- miękkość	f_k^+ miękkość	f_k^- miękkość	f_k^+ miękkość	f_k^- miękkość	f_k^+ miękkość
DFT-1	0,752	0,057	3,055	0,545	0,410	0,125
DFT-2	1,042	-0,038	4,611	0,746	0,598	0,191
DFT-3	0,847	0,815	2,736	1,240	1,941	0,354

<i>DFT-4</i>	0,252	1,914	1,851	1,137	1,066	0,444
<i>DFT-5</i>	0,956	1,387	3,568	1,733	0,607	0,493
<i>DFT-6</i>	1,057	0,915	3,302	1,014	0,537	0,360
<i>DFT-7</i>	0,301	0,902	1,575	1,191	0,301	0,265
<i>DFT-8</i>	0,295	0,809	1,487	1,119	0,455	0,283
<i>DFT-9</i>	0,215	1,070	2,751	0,826	0,369	0,321

5.5. Podsumowanie

W porównaniu do kompleksów fosfinidenowych, kompleksy fosfanylofosfinidowe wykazują znacznie większe zróżnicowanie w sposobie wiązania się liganda z metalem. Podwójne wiązanie metal-fosfor występujące w nukleofilowych kompleksach fosfinidenowych występuje jedynie w przypadku, gdy ligand R_2P-P ma koordynację terminalną, bądź mostkującą. Większość kompleksów fosfanylofosfinidowych ma tendencję do koordynacji bocznej, z powodu dodatkowej wiążącej grupy fosfanylowej. Koligandy, takie jak cyklopentadienyl na centrum metalu mogą zapobiec takiej koordynacji, z powodów sterycznych. Wśród kompleksów o koordynacji bocznej także występują znaczące różnice w sposobie wiązania się liganda do atomu metalu. W przypadku kompleksów platyny(0), bogatych w elektrony, ligand fosfanylofosfinidowy przyjmuje w kompleksie geometrię zbliżoną do tej, jaką miałby wolny singletowy fosfanylofosfinid. Z tego powodu kompleksy te są dobrymi modelami do badania grupy fosfanylofosfinidowej, ponieważ jedyny wyizolowany wolny fosfanylofosfinid zawiera duże przestrzennie grupy obniżające reaktywność samego centrum fosfinidowego. W przypadku tych kompleksów platyny, oddziaływania metal-ligand przypominają te obserwowane w kompleksach etylenowych. Sposób wiązania w pozostałych kompleksach fosfanylofosfinidowych znacznie się różni od tego obserwowanego w kompleksach platyny. Najbardziej charakterystycznymi cechami strukturalnymi są udział podwójnego wiązania metal-fosfor fosfinidowego oraz σ -donacja grupy fosfanylowej do metalu.

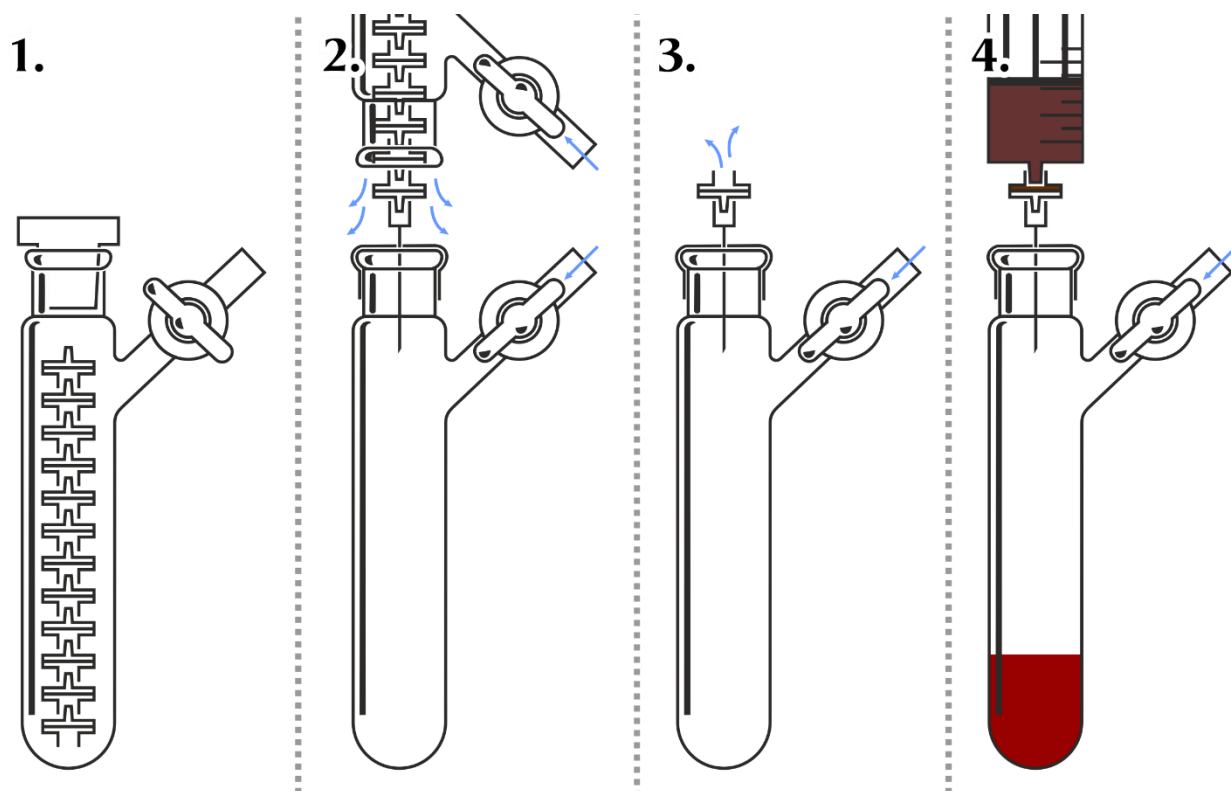


6. Część doświadczalna.

6.1. Przygotowanie odczynników, rozpuszczalników i opis użytych technik.

Wszystkie użyte rozpuszczalniki były absolutnie bezwodne i odtlenione. THF, DME, Et₂O, toluen oraz pentan były przygotowane poprzez dodanie do nich sodu i benzofenonu, ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną do momentu powstania granatowego zabarwienia na skutek utworzenia ketylu benzofenonu a następnie oddestylowanie rozpuszczalnika. EtOH był osuszony poprzez ogrzewanie z metalicznym magnezem z niewielką ilością jodu, a następnie oddestylowany¹⁰¹.

Do klarowania niektórych roztworów nastawianych do krystalizacji posłużono się polietylenowymi filtrami strzykawkowymi z materiałem porowatym wykonanym z włókna szklanego. Nie znalazłem doniesień literaturowych dotyczących używania takich filtrów w warunkach beztlenowych, więc samodzielnie opracowałem metodę przedstawioną na poniższym schemacie. Wpierw naczynie Schlenka z parunastoma filtrami jest przez długi czas ewakuowane, po czym filtry przetrzymywane są w atmosferze argonu (1). Na szlif naczynia, do którego do którego przesącza się roztwór nakłada się septum, w które wbija się igłę, po czym przy przeciwprądzie argonu na igłę nakłada się jeden filtr strzykawkowy obracając naczynie z filtrami (2). W tak przygotowanym filtrze cały czas przepływa argon nie dopuszczając do dostania się powietrza (3). Następnie na filtr nakłada się strzykawkę do której wcześniej naciągnięto zawiesinę i wstrzykuje się zawartość.



Rysunek 133. Schemat sączenia przy użyciu filtrów strzykawkowych.

Syntezy prowadzone były w atmosferze argonu z użyciem techniki Schlenka. Ciśnienie w linii próżniowej wynosiło poniżej 10^{-2} mmHg. Odczynniki używane do syntez były czystości cz.d.a. Substraty LiCp, LiCp*, LiCp[†] oraz WCl₄(DME), *t*-Bu₂PP(SiMe₃)Li, (*i*-Pr₂N)₂PCl oraz ¹Pr₂PP(SiMe₃)Li otrzymałem gotowe od dr hab. inż. Rafała Grubby, Ph₂PLi otrzymałem od mgr inż. Kingi Kaniewskiej.

Do pomiarów widm magnetycznego rezonansu jądrowego użyto aparatów Unity 500 plus (500 MHz) w Międzyuczelnianym Laboratorium NMR na Politechnice Gdańskiej, Bruker Avance 600 (600 MHz) na Wydziale Chemicznym Uniwersytetu w Kaiserslautern oraz Bruker Avance III HD 400 MHz w Laboratorium Badań Strukturalnych w Katedrze Chemii Nieorganicznej Politechniki Gdańskiej. Skład mieszanin reakcyjnych obliczono na podstawie integracji sygnałów R₂P w widmach ³¹P{¹H}-NMR.

Analizy elementarne zostały przeprowadzone na Uniwersytecie w Kaiserslautern, który dysponuje aparatem Perkin-Elmer 2400 CHN Elemental Analyzer Elementar vario Micro cube.

Analizy strukturalne przeprowadzone zostały na dyfraktometrze czterokołowym KUMA KM4 Xcalibur wyposażonym w goniometr z geometrią kappa oraz detektor CCD pracujący przy długości fali $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ na Politechnice Gdańskiej oraz dyfraktometrze Oxford Diffraction, Xcalibur Sapphire3, Gemini Ultra wyposażonym w lampę molibdenową pracującym przy tej samej długości na Uniwersytecie w Kaiserslautern.

6.2. *Obliczenia DFT*

Wszystkie obliczenia zostały przeprowadzone używając pakietu Amsterdam Density Functional (ADF)⁶⁹, wersje 2014.06 oraz 2016.101. Posłużono się hybrydowym funkcjonalem BLYP (Becke^{70a} dla części wymiennej i Lee, Young, Parr^{70b} dla części korelacyjnej) oraz w niektórych zaznaczonych wypadkach B3LYP⁷⁰ (Becke 3 parametrowy dla części wymiennej i Lee, Young, Parr dla części korelacyjnej) uwzględniające korekcję oddziaływań dyspersyjnych Grimme'a z dodatkowymi funkcjami tłumiącymi Becke'go i Johnson'a(-D3BJ)¹⁰². Efekty relatywistyczne zostały uwzględnione przy pomocy skalarnego regularnego przybliżenia zerowego rzędu (ZORA – Zeroth Order Regular Approximation)⁷¹. Wszystkie atomy zostały opisane przy pomocy bazy funkcyjnej w postaci funkcji Slatera, o trzykrotnie zwiększonej liczbie funkcji opisujących powłoki walencyjne i posiadającej dwie funkcje polaryzacyjne odpowiadające bazie TZ2P⁷² w programie ADF. Wybór funkcjonala i bazy podyktowany był doświadczeniem naszej grupy. Użyte ustawienia dobrze odwzorowują interesujące nas cząsteczki zachowując przy tym rozsądny koszt obliczeniowy.

Początkowe geometrie dla tych związków dla których było to możliwe były brane z eksperymentalnych danych krystalograficznych i dalej optymalizowane w celu znalezienia geometrii o najmniejszej energii. Dla związków dla których nie istniały dane z pomiarów XRD używany był największy wspólny fragment pomiędzy interesującą mnie geometrią a geometrią związku dla którego znane są dane eksperymentalne a następnie optymalizowany. Dla niektórych związków geometrie były optymalizowane wielokrotnie – dla różnych stanów spinowych i różnych ładunków.

Następnie używając zoptymalizowanych geometrii dalsze interesujące mnie obliczenia były wykonywane – analiza Naturalnych Orbitali Wiążących (NBO), analiza fragmentów, analiza populacyjna Hirshfelda¹⁰³, rzędowości wiązań Mayera¹⁰⁴ oraz analiza skondensowanych funkcji Fukui¹⁰⁵.

Analiza Naturalnych Orbitali Wiążących (NBO, wersja 6.0)¹⁰⁶ była przeprowadzona dla wybranych opisywanych związków, obliczenia uwzględniały Naturalne Zlokalizowane Orbitale Molekularne (Natural Localized Molecular Orbitals

– NLMO)¹⁰⁷ oraz Naturalną Analizę Populacyjną (Natural Population Analysis – NPA)¹⁰⁸. Dla wolnego fosfanylofosfinidenu struktury Teorii Naturalnego Rezonansu (Natural Resonance Theory – NRT)¹⁰⁹ zostały policzone aby pokazać delokalizację elektronów jako sumę struktur rezonansowych.

Aby zbadać sposób wiązania liganda fosfanylofosfinidenu do metalu została użyta analiza fragmentów. W pierwszej kolejności cząsteczka została podzielona na dwa fragmenty – jeden składający się z liganda fosfanylofosfinidenu a drugi stanowiący resztę cząsteczki. Aby mieć wgląd w siłę wiązania i jego rodzaj posłużyłem się metodą ETS (Extended Transition State) aby dokonać analizy rozkładu energii pomiędzy dwoma fragmentami tj. wyrazić energię oddziaływania dwóch fragmentów jako sumy oddziaływań elektrostatycznych, odpychania Pauliego i oddziaływań orbitalnych¹¹⁰.

Aby znaleźć reaktywne centra w reakcjach ataku nukleofilowego bądź elektrofilowego posłużyłem się funkcjami Fukui – f^+ dla ataku nukleofilowego oraz f^- dla ataku elektrofilowego. Skondensowane funkcje Fukui lokalizowane używając analizy populacyjnej Hirshfelda zostały policzone aby przypisać właściwości nukleofilowe bądź elektrofilowe ilościowo dla konkretnych atomów. Dla dalszej klasyfikacji tych atomów w teorii HSAB¹¹¹ policzona została lokalna miękkość czyli miękkość całej cząsteczki (definiowana jako odwrotność różnicy energii pomiędzy orbitalami HOMO i LUMO¹¹²), przemnożona przez skondensowaną funkcję Fukui dla danego atomu.

Aby zsumować ładunki wybranych fragmentów, wylistować rzędowości Mayera oraz narysować struktury NRT z plików wyjściowych ADF napisałem proste skrypty w Pythonie (wersja 2.7) aby przyspieszyć zbieranie danych, kod zamieszczony jest poniżej.

```

import re
caloscPliku = ''
try:
    inputFile = str(raw_input('Podaj nazwe pliku'))
    print inputFile
    with open(inputFile, 'r') as file:
        for line in file:
            caloscPliku += line
    summaryHirshfeld = caloscPliku.split(' H I R S H F E L D   C H A R G E   A
N A L Y S I S')[1].split('Sum of these charges (accuracy NumInt/Tails)')[0]
    summaryNPA = caloscPliku.split(' Summary of Natural Population
Analysis:')[1].split('=====')[0]
    tableHirshfeld = []
    tableNPA = []
    listaAtomow = []
    uzyteNumery = []
    sumaLadunkowHirshfeld = 0
    sumaLadunkowNPA = 0
    for i,line in enumerate(summaryHirshfeld.splitlines()):
        if i>0:
            tableHirshfeld.append(line.split())
    for i,line in enumerate(summaryNPA.splitlines()):
        if (i>0 and i-5<100):
            tableNPA.append(line.split())
        elif i-5>99:
            row = line.split()
            try:
                firstVals = re.split(r'(\d+)',row[0])
                fixedRow = firstVals[0:2] + row[1:len(row)]
                print fixedRow
                tableNPA.append(fixedRow)
            except:
                pass
    while(1):
        x = None
        try:
            x = int(input('numer atomu\n')) + 9 #pierwsze kilka linii to opisy
            if x not in (uzyteNumery):
                sumaLadunkowHirshfeld += float(tableHirshfeld[x][2])
                sumaLadunkowNPA += float(tableNPA[x-5][2])
                listaAtomow.append(tableHirshfeld[x][1])
                uzyteNumery.append(x)
                print tableHirshfeld[x], tableNPA[x-5]
                print "Suma ladunkow hirshfelda: %s | Suma ladunkow NPA: %s" %
(sumaLadunkowHirshfeld, sumaLadunkowNPA)
                wzorSumaryczny = ''
                for atom in set(listaAtomow):
                    wzorSumaryczny += str(atom)+str(listaAtomow.count(atom))
                print wzorSumaryczny
            else:
                print 'Wpisales juz ten atom'
        except:
            print 'Nieprawidlowy numer atomu!'
    except:
        print 'zla nazwa pliku'

```

Skrypt 1. Sumowanie ładunków Hirshfelda i NPA na podstawie numerów atomów podanych przez użytkownika.



```

import re

from openpyxl import Workbook # wymaga openpyxl do dzialania
from openpyxl.styles import Alignment

zawartoscPliku = ''
try:
    inputFile = str(raw_input('podaj nazwe pliku'))
    print inputFile
    with open(inputFile, 'r') as file:
        for line in file:
            zawartoscPliku += line
        energia = re.search('(B O N D I(.\n)*S F O)',zawartoscPliku).group(0)
        etsnocv = re.search('(ETS-NOCV-decomposition:(.\n)*END OF ETS-
NOCV)',zawartoscPliku).group(0)

        #####
        jednostka = 3 # 0 hartree, 1 eV, 2 kcal/mol, 3 kJ/mol
        #####

        #parsowanie wszystkich energii i przypisywanie ich do zmiennych
        totalPauli = float(re.findall('Total Pauli
Repulsion:\s*(\S*)\s*(\S*)\s*(\S*)\s*(\S*)', energia)[0][jednostka])
        totalElectrostatic = float(re.findall('Electrostatic
Interaction:\s*(\S*)\s*(\S*)\s*(\S*)\s*(\S*)', energia)[0][jednostka])
        totalSteric = float(re.findall('Total Steric
Interaction:\s*(\S*)\s*(\S*)\s*(\S*)\s*(\S*)', energia)[0][jednostka]) # Pauli
+ Electrostatic
        totalOrbital = float(re.findall('Total Orbital
Interactions:\s*(\S*)\s*(\S*)\s*(\S*)\s*(\S*)', energia)[0][jednostka])
        totalBonding = float(re.findall('Total Bonding
Energy:\s*(\S*)\s*(\S*)\s*(\S*)\s*(\S*)', energia)[0][jednostka]) # Steric +
Orbital

        eigenValuesPairs = re.findall('1. Eigenvalue .*s*((\S|\s)*?)2\.\
Orbital',etsnocv)[0][0].splitlines()
        for i,value in enumerate(eigenValuesPairs):
            eigenValuesPairs[i] = value.strip().split()
        eigenValuesPairs = filter(None, eigenValuesPairs)

        orbitalInteractionEnergy = re.findall('3. Orbital Interaction Energy
.*s*((\S|\s)*?)===',etsnocv)[0][0].splitlines()
        for i,value in enumerate(orbitalInteractionEnergy):
            orbitalInteractionEnergy[i] = value.strip().split()
        orbitalInteractionEnergy = filter(None, orbitalInteractionEnergy)
        for i,value in enumerate(orbitalInteractionEnergy):
            if len(value)<2:
                print value[0].split('-')[1]
                orbitalInteractionEnergy[i] = [value[0].split('-')[0], '-
'+value[0].split('-')[1]]
            print orbitalInteractionEnergy[i]
        print orbitalInteractionEnergy
        wb = Workbook()
        ws = wb.active
        ws.column_dimensions['A'].width = 40
        jednostkaSymbol = ''
        jednostkaPrzelicznik = 1

```

```

if jednostka == 0:
    jednostkaSymbol = '[hartree]'
    jednostkaPrzelicznik = 0.00159362
elif jednostka == 1:
    jednostkaSymbol = '[eV]'
    jednostkaPrzelicznik = 0.0433634
elif jednostka == 2:
    jednostkaSymbol = '[kcal/mol]'
    jednostkaPrzelicznik = 1
elif jednostka == 3:
    jednostkaSymbol = '[kJ/mol]'
    jednostkaPrzelicznik = 4.184

ws['A1'] = 'totalPauli' + jednostkaSymbol
ws['A2'] = 'totalElectrostatic' + jednostkaSymbol
ws['A3'] = 'totalSteric' + jednostkaSymbol
ws['A4'] = 'totalOrbital' + jednostkaSymbol
ws['A5'] = 'totalBonding' + jednostkaSymbol
ws['B1'] = totalPauli
ws['B2'] = totalElectrostatic
ws['B3'] = totalSteric
ws['B4'] = totalOrbital
ws['B5'] = totalBonding
ws['A6'] = 'etsnocv: eigenValuesPairs'
for i, pair in enumerate(eigenValuesPairs):
    ws['A'+str(7+i)] = pair[0] + " - " + pair[2]
    ws['A'+str(7+i)].alignment = Alignment(horizontal='center')
    ws['B'+str(7+i)] = float(pair[1])
ws['A'+str(7+len(eigenValuesPairs))] = 'etsnocv: orbitalInteractionEnergy'
+ jednostkaSymbol
for i, energy in enumerate(orbitalInteractionEnergy):
    ws['A' + str(8+len(eigenValuesPairs)+i)] = int(energy[0])
    ws['B' + str(8+len(eigenValuesPairs)+i)] =
float(energy[1])*jednostkaPrzelicznik #z kcal/mol na kj/mol
wb.save(inputFile+'.xlsx')
except:
    print 'zla nazwa pliku'

```

Skrypt 2. Ekstrahowanie składowych energii z analizy ETS+NOCV do pliku Microsoft Excel'a.

```

from rdkit import Chem #wymaga rdkit, uzyta wersja 2016.09.4

from rdkit.Chem import Draw, AllChem
import re

inputAll = ''
try:
    inputFile = str(raw_input('podaj nazwe pliku'))
    print inputFile
    with open(inputFile, 'r') as file:
        for line in file:
            inputAll += line
    listaAtomow = re.findall('Natural Atomic
Valencies:(.|\s)*?)\$NRTSTR',inputAll)[0][0]
    listaWszystkichWiazanNBO =
re.findall('\$NRTSTR(.|\s)*?)\$END',inputAll)[0][0] #goly string
    listaWszystkichWiazan =
re.findall('STR\s*!\sWgt[^\d]*(.*)\s*LONE(.*)END\s*BOND(.|\s)*?)END',listaWszystkichWiazanNBO) #podzielony na konformery
    wszystkieKonformery = []
    for konformerIteracja, listaWiazan in enumerate(listaWszystkichWiazan):
        print 'tworzenie konformeru %s' % (konformerIteracja+1,)
        m2 = Chem.RWMol()
        procenty = listaWiazan[0]
        wolnePary = listaWiazan[1]
        wiazania = listaWiazan[2]
        for i, line in enumerate(listaAtomow.splitlines()):
            if i>4:
                try:
                    m2.AddAtom(Chem.Atom(line.split()[1]))
                except :
                    pass
        m2.SetProp("_Procent",procenty)
        j = 0
        for i, wiazanie in enumerate(wiazania.split()): #nbo uzywa [S]ingle,
[D]ouble, [T]riple
            if j == 0:
                if wiazanie == 'S':
                    rzad = 1
                elif wiazanie == 'D':
                    rzad = 2
                elif wiazanie == 'T':
                    rzad = 3
                j+=1
            elif j == 1:
                wiazanie1 = int(wiazanie) -1
                j+=1
            elif j == 2:
                wiazanie2 = int(wiazanie) -1
                m2.AddBond(wiazanie1, wiazanie2, Chem.BondType(rzad))
                j = 0
        for i, para in enumerate(wolnePary.split()):
            if i%2 == 0:
                aktualnyAtom = para
            else:
                for j in xrange(int(para)):

```

```

        m2.AddAtom(Chem.Atom('*')) #biblioteka nie zna wolnych
par, wiec tu jest dodawane jako gwiazdka
        m2.AddBond(len(m2.GetAtoms())-1, int(aktualnyAtom)-1,
Chem.BondType(1)) #dodaje pojedyncze wiazanie aktualnego atomu do ostatnio
utworzonej pary

    Chem.Cleanup(m2)
    Chem.SanitizeMol(m2)
    AllChem.Compute2DCoords(m2)
    atomsToRemove = []
    for atom in m2.GetAtoms(): #usuwanie wodorow
        atom.SetFormalCharge(0)
        atom.SetNoImplicit(1)
        if atom.GetAtomicNum() == 1:
            atomsToRemove.append(atom.GetIdx())
    for atom in reversed(atomsToRemove): #od konca, zeby nie zmieniac
kolejnosci wszystkich atomow
        m2.RemoveAtom(atom)

    Chem.RemoveHs(m2)
    wszystkieKonformery.append(m2)

    p = Chem.MolFromSmarts('P~P(C(C)(C)(C))(C(C)(C)(C))')
    AllChem.Compute2DCoords(p)

    for i in wszystkieKonformery:
        AllChem.GenerateDepictionMatching2DStructure(i, p)

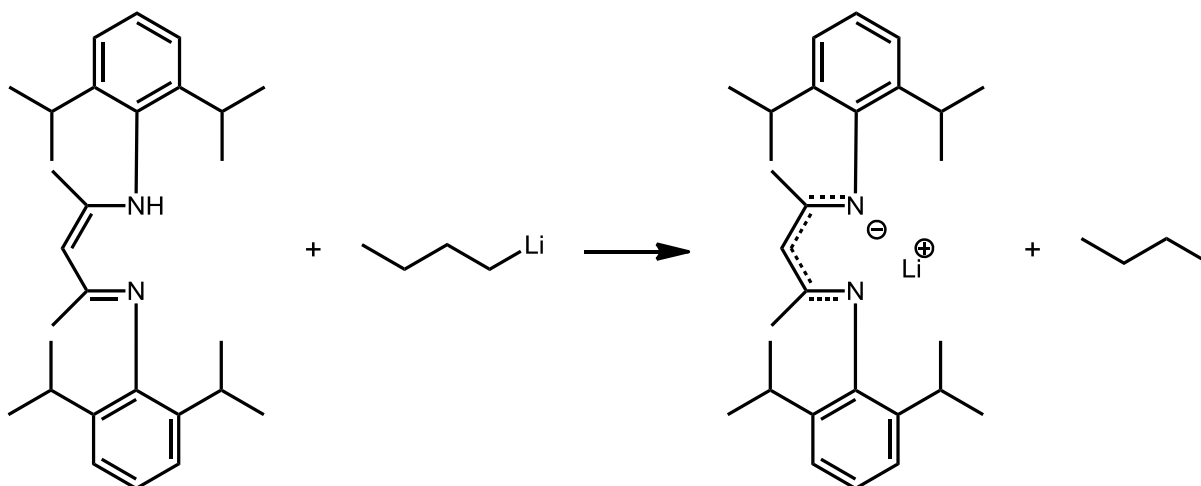
img=Draw.MolsToGridImage(wszystkieKonformery,molsPerRow=4,subImgSize=(300,300)
,legends=[x.GetProp("_Procent") for x in wszystkieKonformery])
    img.save(inputFile+'.png')
except:
    print 'zla nazwa pliku'

```

Skrypt 3. Rysowanie struktur rezonansowych na podstawie pliku wyjściowego NBO z obliczeniami NRT.

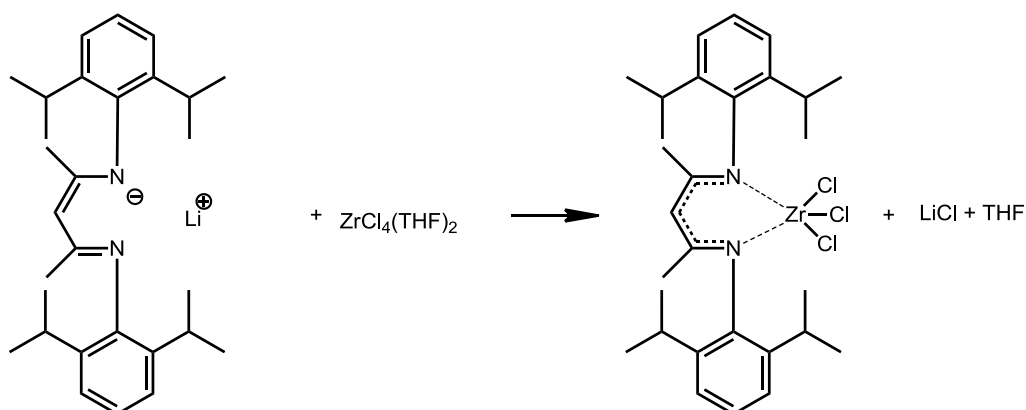
6.3. Przygotowanie substratów.

6.3.1. Synteza $\text{Dipp}_2\text{NacNaLi}(\text{THF})^{13}$



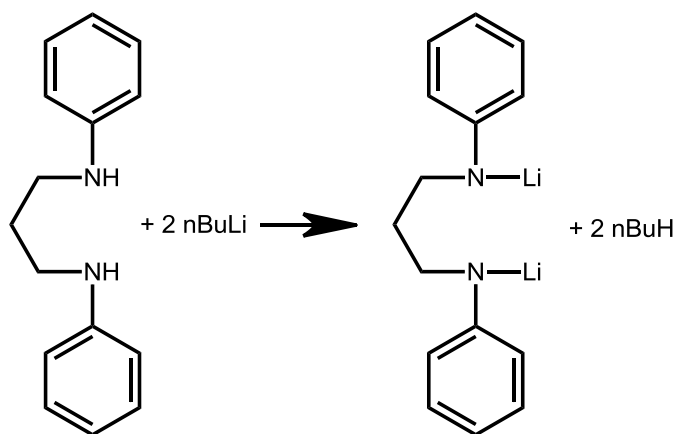
Do 8,3 g (19,8 mmol) Dipp₂NacNacH w 100 cm³ THF wdroplono 8 cm³ 2,5 M nBuLi. Roztwór był intensywnie mieszany, a reakcja prowadzona była w temperaturze 0°C. Po wdropleniu całości nBuLi roztwór doprowadzono do temperatury pokojowej i mieszano przez noc. Próby krystalizacji z THF dawały zanieczyszczony produkt, więc odparowano rozpuszczalnik i krystalizowano z eteru naftowego w temperaturze -30°C otrzymując 4,56 g (10,7 mmol, wydajność 54%, wydajność literaturowa 73%) krystalicznego produktu. Czystość produktu potwierdzono za pomocą ¹H-NMR. Dane literaturowe (C₆D₆): δ 7,2-7,1 (m, 6H, C₆H₃), 5,01 (s, 1H, γ-CH), 3,42 (sept, 4H, CHMe₂), 2,7 (t, 4H, OCH₂CH₂), 1,91 (s, 6H, Me), 1,27 (d, 12H, CHMe₂), 1,20 (d, 12H, CHMe₂), 0,87 (t, 4H, OCH₂CH₂).

6.3.2. Synteza Dipp₂NacNacZrCl₃^{86a}



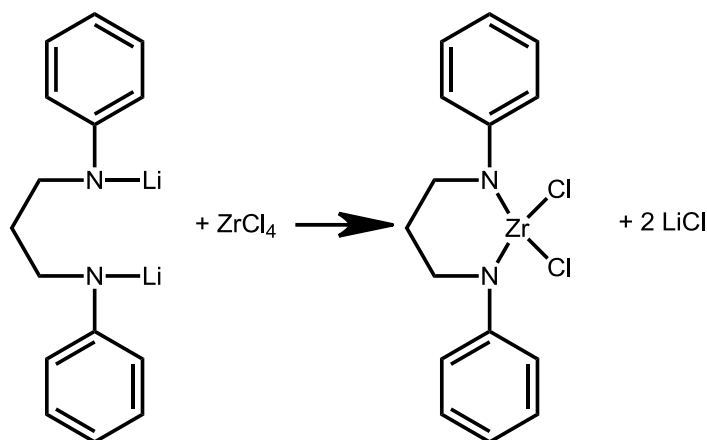
Do intensywnie mieszanej zawiesiny 3,95g $ZrCl_4(THF)_2$ w 20 cm³ toluenu wkroplono 4,1 g (9,65 mmol) $Dipp_2NaLi(THF)$ w 25 cm³ toluenu. Reakcja prowadzona była w temperaturze pokojowej. Mieszano przez dwa dni, po czym przesączono wytrącony chlorek litu używając nuczy filtracyjnej otrzymując klarowny pomarańczowy roztwór. Zateżono do 30 cm³ objętości, nawarstwiono 40 cm³ eteru naftowego i krystalizowano najpierw w temperaturze pokojowej a następnie w -30°C. Otrzymano kryształy przemieszane z oleistą cieczą, oddzielono je i rekrystalizowano z takiego samego układu. Z roztworu wypadła oleista ciecz, którą oddzielono, a roztwór odparowano do sucha otrzymując żółte kryształy z niewielką ilością oleistej cieczy. Przemyczo zimnym eterem naftowym i wysuszono. Otrzymano 3,21 g (5,21 mmol, wydajność 54%, wydajność literaturowa 49%) produktu. Czystość produktu potwierdzono za pomocą ¹H-NMR. Dane literaturowe (C_6D_6): δ 7,15 (m, 6H, $C_6H_3(CH(CH_3)_2)$), 5,43 (s, 1H, $CH_3C-(NAr)CHC(NAr)CH_3$), 3,90 (m, 4H, THF), 3,58 (sept, 4H, $C_6H_3CH(CH_3)_2$), 1,65 (s, 6H, $CH_3C(NAr)CHC(NAr)CH_3$), 1,54(d, 6H, $C_6H_3CH(CH_3)_2$), 1,10 (d, 6H, $C_6H_3CH(CH_3)_2$), 1,05 (m, 4H, THF).

6.3.3. Synteza $Li_2[PhN(CH_2)_3NPh]^{14}$



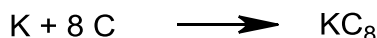
Do 15 cm³ (16,99 g) $PhNH(CH_2)_3NHPh$ w ok. 200 cm³ benzenu wkroplono 68 cm³ 2,5M $nBuLi$ (170mmol, 12% nadmiar). Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej intensywnie mieszając. Podczas wkraplania wytrącał się biały osad. Po wkropleniu całości mieszano przez dwa dni i odsączono wytrącony produkt. Otrzymano 16,22 g (wydajność 91,58%, wydajność literaturowa 93%) pylistego białego produktu. Czystość produktu potwierdzono za pomocą ¹H-NMR. Dane literaturowe (THF-d₈): δ 6,76 (t, 4H, Ph), 6,28 (d, 4H, Ph), 5,92 (t, 2H, Ph), 3,04 (t, 4H, NCH_2), 1,94 (m, 2H, CH_2).

6.3.4. Synteza $[\text{PhN}(\text{CH}_2)_3\text{NPh}]\text{ZrCl}_2$ ¹¹⁵



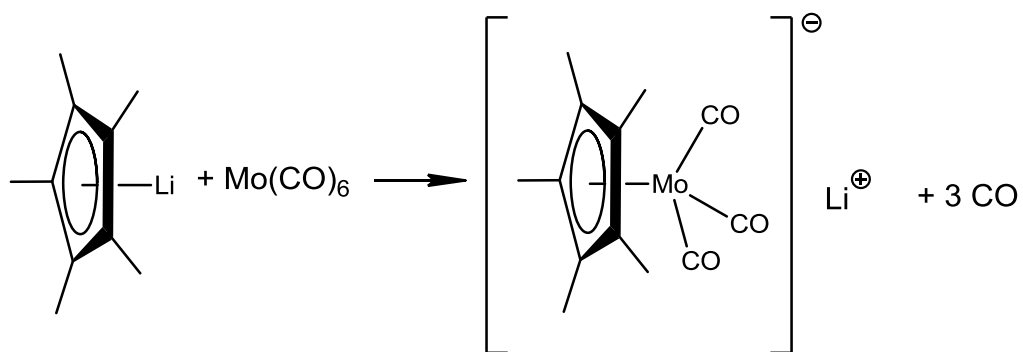
Zmieszano w kolbie stałe ZrCl_4 (8,19 g) z $\text{Li}_2[\text{PhN}(\text{CH}_2)_3\text{NPh}]$ (8,02 g). Kolbę zanurzano w ciekłym azocie i przekondensowano do niej 400 cm^3 mieszaniny 1:1 THF:Et₂O. Po przeniesieniu całości rozpuszczalników ogrzano do temperatury 0°C i mieszano 3 godziny, następnie ogrzano do temperatury pokojowej i mieszano przez noc. Następnego dnia odparowano rozpuszczalniki pod obniżonym ciśnieniem, dodano 250 cm^3 toluenu i przesączono. Przesącz zatężono do połowy objętości, nawarstwiono około 200 cm^3 eteru naftowego i krystalizowano w -30°C . W sumie otrzymano 7,5 g (19,4 mmol, 6,07 g w pierwszej krystalizacji i 1,43 g w drugiej, wydajność 57,6%, wydajność literaturowa 86%) żółtych kryształów. Czystość produktu potwierdzono za pomocą $^1\text{H-NMR}$. Dane literaturowe (C_6D_6): δ 7,45 (d, 4H, Ph), 7,20 (t, 4H, Ph), 6,83 (t, 2H, Ph), 4,03 (t, 4H, CH_2N), 3,71 (s, THF), 1,88 (m, 2H, CH_2), 1,03 (s, 8H, THF).

6.3.5. Synteza KC_8 ¹¹⁶



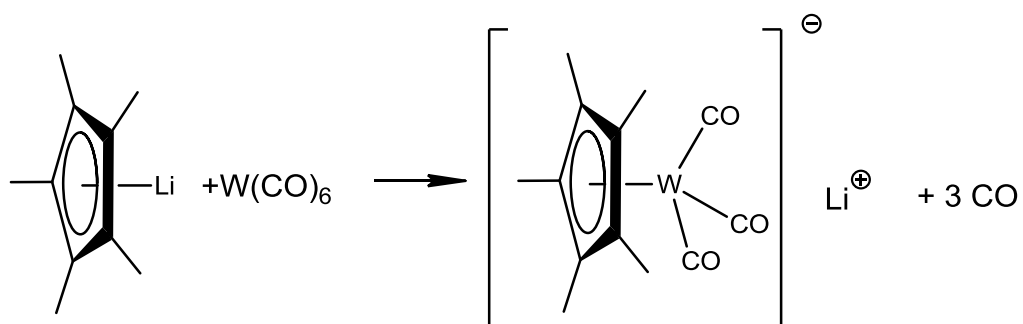
Do 2,18 g potasu dodano 5,23 g grafitu. Ogrzewano do temperatury około 100°C jednocześnie mieszając i rozbijając grudki. Po 20 minutach całość miała złoty kolor i była jednolita. Proszek był silnie piroforyczny. Założono wydajność 100%.

6.3.6. Synteza $\text{Li}[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3]$ ^{64a, 64b}



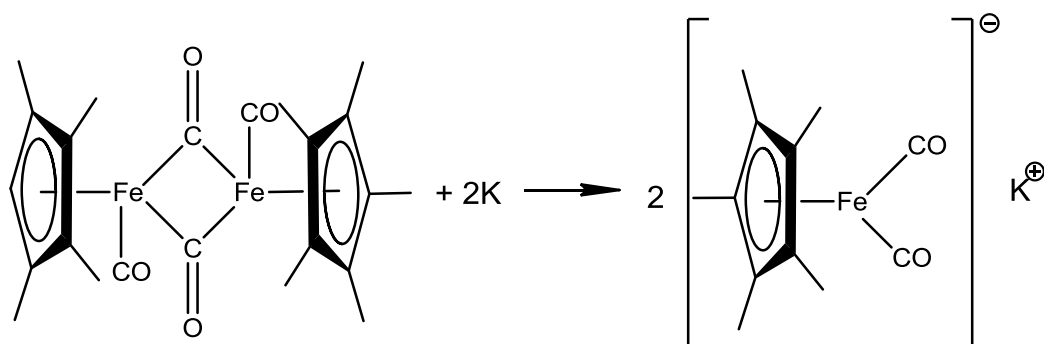
Do zawiesiny 1,55 g (10,9 mmol) Cp*Li w 100cm³ THF dodano 2,88 g (10,9 mmol) Mo(CO)₆ w 9 cm³ THF. Ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 16 h, po tym czasie roztwór stał się klarowny. Otrzymany roztwór używano bez dalszego oczyszczania.

6.3.7. Synteza Li[Cp*W(CO)₃]^{64a, 64b}



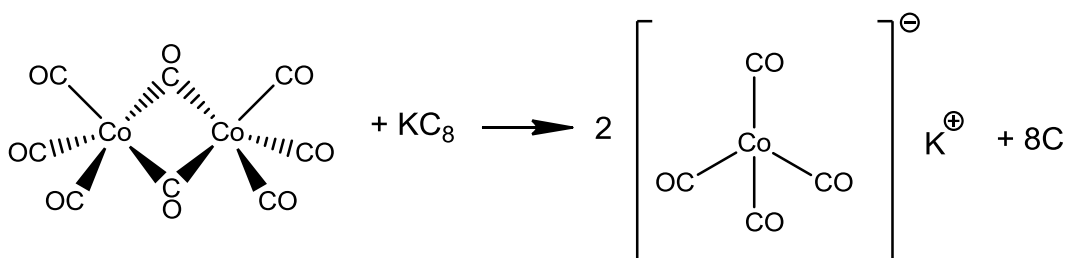
Do zawiesiny 1,40 g (9,9 mmol) Cp*Li w 90 cm³ THF dodano 3,49 g (9,9 mmol) W(CO)₆ w 9 cm³ THF. Ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 36 h, po tym czasie roztwór stał się klarowny. Otrzymany roztwór używano bez dalszego oczyszczania.

6.3.8. Synteza K[Cp*Fe(CO)₂]^{117,118}



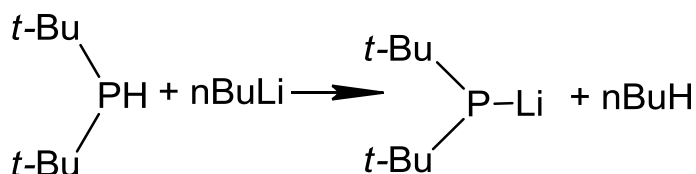
Do stopu sól/potas składającego się z 0,92 g sodu i 4,69 g potasu w 100 cm³ THF dodawano zawiesinę 4,94 g (10 mmol) [Cp*Fe(CO)₂]₂ w 60 cm³ THF i mieszano przez noc. Następnie przesączono przez watę szklaną i odparowano rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem otrzymując 4,89 g (17 mmol, wydajność 85%, wydajność literaturowa 85%) czerwonych kryształów.

6.3.9. Synteza K[Co(CO)₄]¹¹⁹



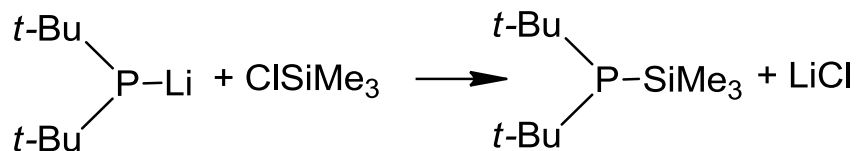
Mieszaninę 3,42 g Co₂(CO)₈ i 3,08 g KC₈ w 175 cm³ THF mieszano przez 45 minut. Po tym czasie odsączono grafit i nieprzereagowany KC₈ otrzymując żółty roztwór. Otrzymany roztwór używano bez dalszego oczyszczania.

6.3.10. Synteza *t*-Bu₂PLi



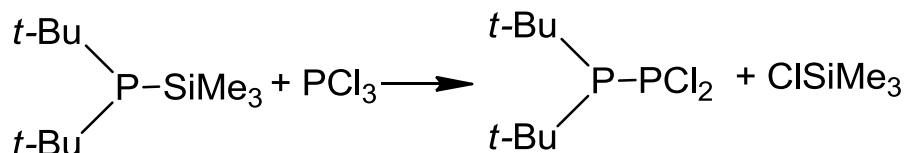
Do 5 g *t*-Bu₂PH (34,2 mmol) w 70 cm³ pentanu dodano 18,3 cm³ 2,5 M roztworu *n*BuLi. Reakcję prowadzono w temperaturze -50°C. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę ogrzano do temperatury pokojowej i mieszano przez noc. Powstały biały osad odsączono i przemyto pentanem. Otrzymano 4,1 g (26,9 mmol, wydajność 79%) gotowego produktu. Syntezę powtórzono otrzymując za drugim razem 4,2 g (27,6 mmol, wydajność 81%) produktu.

6.3.11. Synteza $t\text{-Bu}_2\text{PSiMe}_3$



Do 3,2 g (29,46 mmol) ClSiMe_3 w 50 cm^3 THF wkroplono 3,48 g (22,87 mmol) $t\text{-Bu}_2\text{PLi}$ w 50 cm^3 THF. Reakcję prowadzono w temperaturze -30°C . Po wkropleniu całości ogrzano do temperatury pokojowej i mieszano przez noc. Następnego dnia odparowano rozpuszczalnik i nieprzereagowany ClSiMe_3 pod obniżonym ciśnieniem, dodano 40 cm^3 pentanu i przesączono. Osad przemyto 20 cm^3 pentanu. Następnie odparowano pentan pod obniżonym ciśnieniem otrzymując 3,64 g (16,67 mmol, wydajność 73%) $t\text{-Bu}_2\text{PSiMe}_3$. Reakcję powtarzano dwukrotnie otrzymując zbliżone wydajności. Czystość potwierdzono za pomocą $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta -3,1$ (s, $t\text{-Bu}_2\text{PSiMe}_3$).

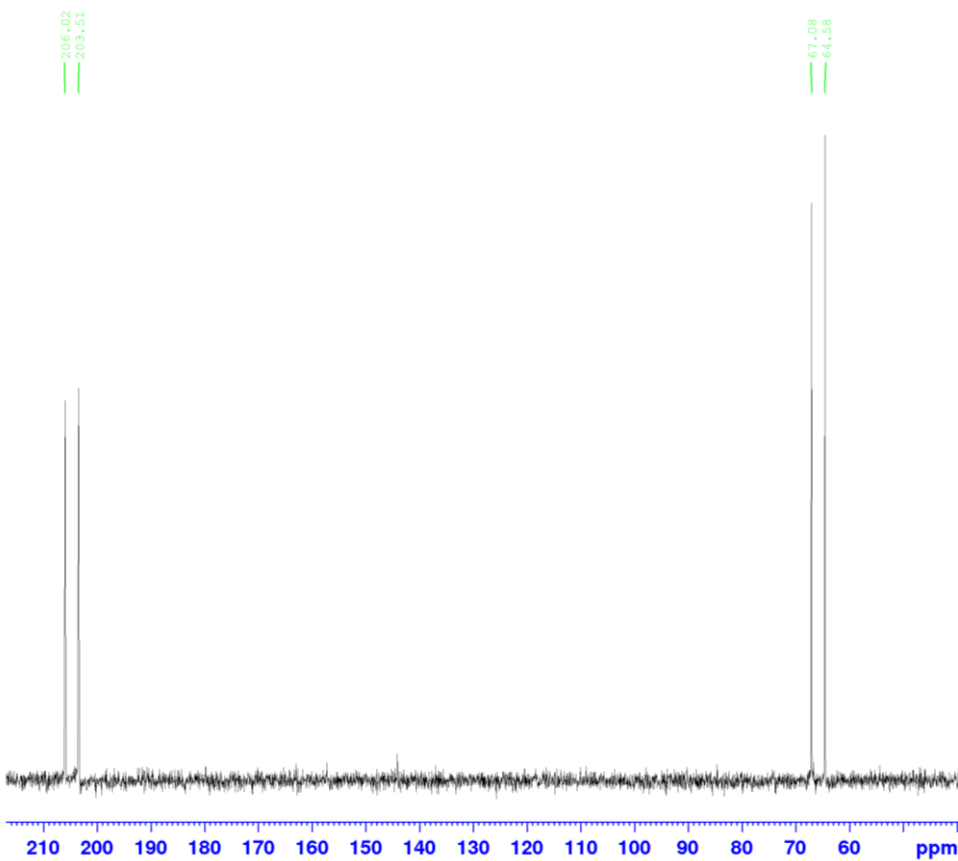
6.3.12. Synteza $t\text{-Bu}_2\text{PPCl}_2$ ⁶⁵



Do $0,73\text{ cm}^3$ PCl_3 w 13 cm^3 pentanu wkroplono 1,82 g $t\text{-Bu}_2\text{PSiMe}_3$ w 13 cm^3 pentanu. Reakcję prowadzono w -70°C intensywnie mieszając. Po wkropleniu całości pozostawiono przez noc w temperaturze -70°C i użyto do reakcji następnego dnia.

$t\text{-Bu}_2\text{PPCl}_2$: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: δ 204,8 (d, $^1J_{\text{PP}} = 406$ Hz, PCl_2); 65,8 (d, $^1J_{\text{PP}} = 406$ Hz, $t\text{-Bu}_2\text{P}$).

31P {1H}



```

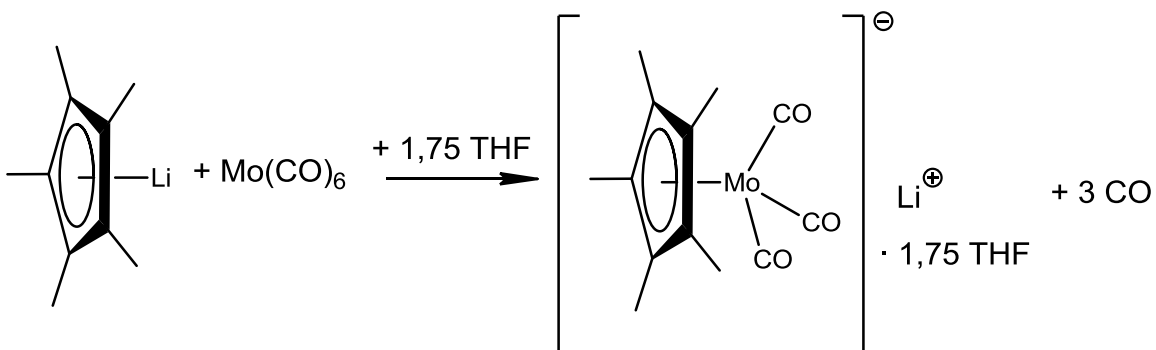
Current Data Parameters
NAME      M2_tBuPPCl2
EXPNO     10
PROCNO    1

F2 - Acquisition Parameters
Date_     20160928
Time      12.46 h
INSTRUM   spect
PROBHD    Z116098_0441 (
PULPROG   zgpg30
TD         65536
SOLVENT   C6D6
NS         128
DS         4
SWH        238095.234 Hz
FIDRES     3.633045 Hz
AQ         0.1376256 sec
RG         199.71
DW         2.100 usec
DE         6.50 usec
TE         297.7 K
D1         2.00000000 sec
D11        0.03000000 sec
TDO        1
SFO1       162.0322833 MHz
NUC1       31P
P1          8.00 usec
PLW1       50.19300079 W
SFO2       400.1716007 MHz
NUC2       1H
CPDPRG[2] waltz16
PCPD2      90.00 usec
PLW2       16.66200066 W
PLW12      0.20504589 W
PLW13      0.10276900 W

F2 - Processing parameters
SI          32768
SF          161.9917853 MHz
WDW         EM
SSB         0
LB          1.00 Hz
GB          0
PC          1.40
    
```

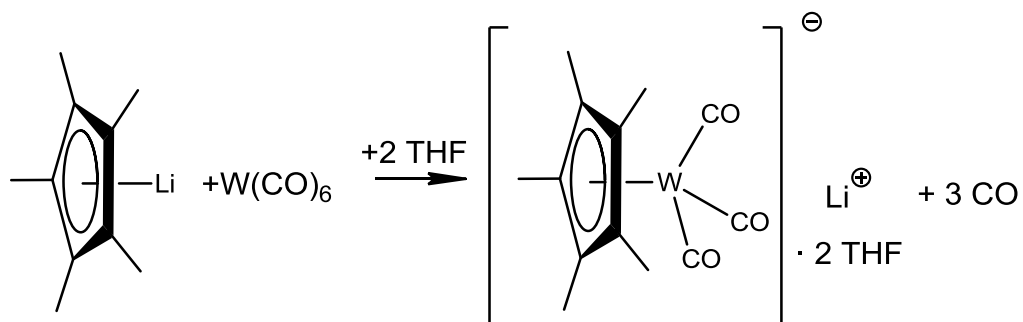
Rysunek 134. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ $t\text{-Bu}_2\text{PPCl}_2$.

6.3.13. Modyfikacja syntezy $\text{Li}[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3]$ pozwalająca na otrzymanie produktu w postaci stałej.^{64a, 64b}



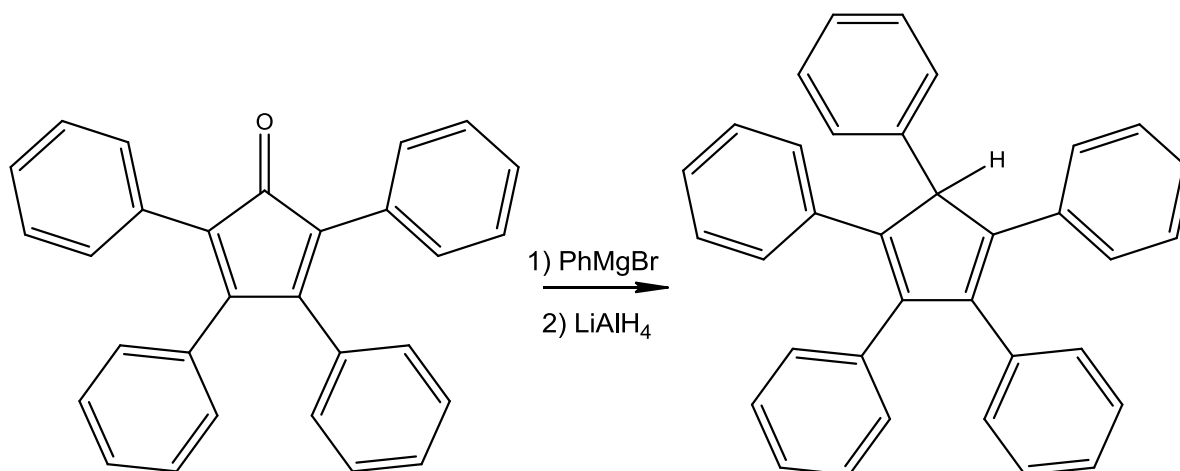
Do zawiesiny 0,62 g (4,4 mmol) Cp*Li w 50 cm³ THF dodano 1,16 g (10,9 mmol) Mo(CO)₆ w 5 cm³ THF. Ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 16 h, po tym czasie roztwór stał się klarowny. Odparowano rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem po czym rozpuszczono pozostałość w 5 cm³ Et₂O i wstawiono do temperatury -50°C. Po nocy wytrąciły się jasnobrązowe kryształy, oddzielono je a następnie do ługu pokryształacyjnego dodano 15 cm³ eteru naftowego i pozostawiono na noc w temperaturze -50°C. Kryształy oddzielono, otrzymano z dwóch krystalizacji w sumie 1,44g Li[Cp*Mo(CO)₃] · 1,75 THF [3,1 mmol, wydajność 70%]

6.3.14. Modyfikacja syntezy Li[Cp*W(CO)₃] · 2THF pozwalająca na otrzymanie produktu w postaci stałej. ^{64a, 64b}



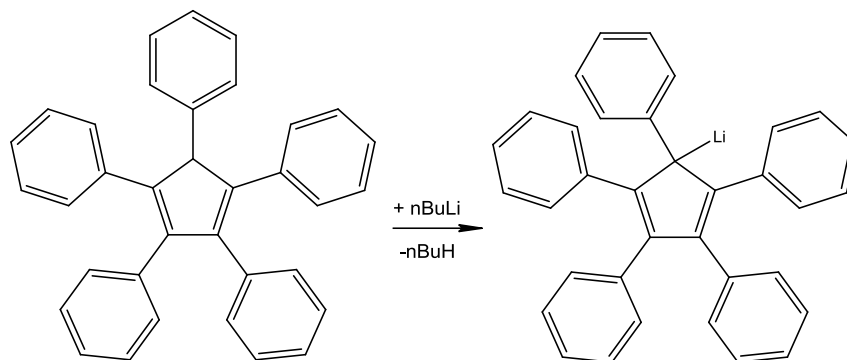
Do zawiesiny 1,42 g (10 mmol) Cp*Li w 100 cm³ THF dodano 3,51 g (10 mmol) W(CO)₆ w 10 cm³ THF. Ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 36 h, po tym czasie roztwór stał się klarowny. Odparowano rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem i dodano 40 cm³ Et₂O. Zawiesinę przesączono, a osad odrzucono. Eter odparowano pod obniżonym ciśnieniem, a oleistą pozostałość odmyto eterem naftowym. Wyszuszone i zważono. Otrzymano 2,72g Li[Cp*W(CO)₃] · 2THF w postaci żółtego pyłu [7,35 mmol, wydajność 74%].

6.3.15. Synteza Ph_5C_5H .¹²⁰



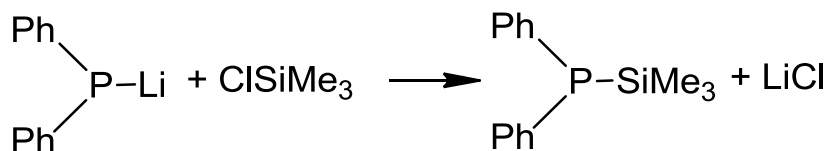
Roztwór 7,36 g (4,92 cm³, 46,9 mmol) PhBr w 40 cm³ THF wkropiono do zawiesiny 1 g Mg (41,2 mmol) w 10 cm³ THF i mieszano. Po godzinie dodano 10 g (26 mmol) tetrafenylocyklopentadienonu w 40 cm³ THF. Mieszano przez następane dwie godziny i dodano porcjami 2,5g LiAlH₄. Po kolejnych dwóch godzinach mieszania gaszono nasyconym roztworem NH₄Cl do czasu braku widocznej reakcji, wystudowano, dodano 200 cm³ CH₂Cl₂ i ogrzano do temperatury około 40°C. Przesączono pod obniżonym ciśnieniem (operacje prowadzono już bez atmosfery gazu obojętnego) a osad na sączku przemyto gorącym CH₂Cl₂, warstwy organiczne połączono i odparowano rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem otrzymując woskowate ciało stałe. Odmyto je 50 cm³ wody destylowanej i wysuszono pod obniżonym ciśnieniem przez 2 dni. Otrzymano 8 g produktu (17,9 mmol, wydajność 69% względem tetrafenylocyklopentadienonu). Czystość produktu potwierdzono za pomocą ¹H-NMR. Dane literaturowe (CDCl₃): δ 7,23 (m, 25H, Ph), 5,08 (s, 1H, CHPh).

6.3.16. Synteza Ph_5C_5Li .¹²¹



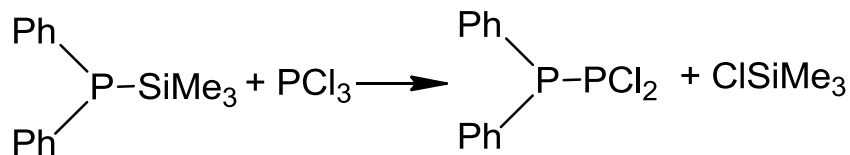
Do zawiesiny 8 g Ph_5C_5H w 500 cm^3 toluenu dodano 8 cm^3 2,5M roztworu $n\text{-BuLi}$ w temperaturze 0°C . Po wkropleniu całości ogrzano do temperatury pokojowej i mieszano przez dwa dni. Po tym czasie odparowano rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem przemyto dwukrotnie eterem naftowym i wysuszono. Otrzymano 5,8 g produktu (12,8mmol, wydajność 72%).

6.3.17. Synteza Ph_2PSiMe_3 .



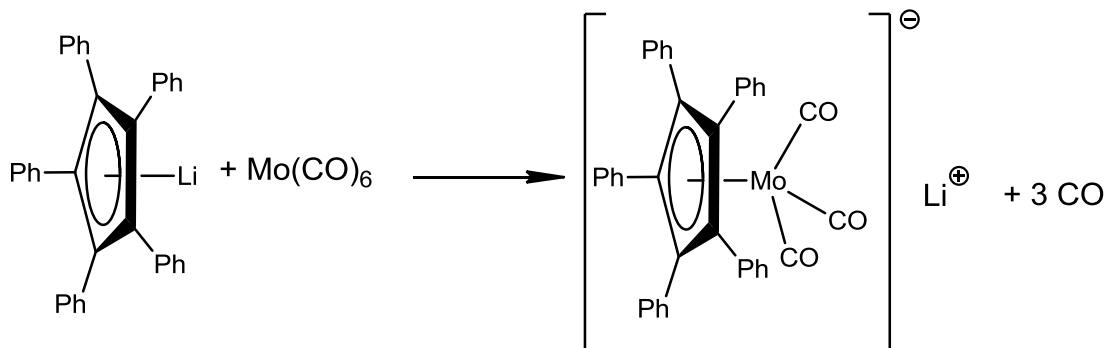
Do $0,63\text{ cm}^3$ $ClSiMe_3$ (5 mmol) w 10 cm^3 THF wkroplono 0,97 g (5 mmol) Ph_2PLi w 10 cm^3 THF. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej. Zaobserwowano zmianę koloru roztworu z czerwonego po jasnoróżowy, dodano kroplami roztworu $ClSiMe_3$ do całkowitego odbarwienia roztworu. Odparowano rozpuszczalnik a oleistą pozostałość z chlorkiem litu zawieszono w pentanie, przesączono, a przesącz odparowano pod obniżonym ciśnieniem otrzymując 0,96g produktu (3,71 mmol, wydajność 74%). Czystość potwierdzono za pomocą $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: δ -57,1 (s, Ph_2PSiMe_3).

6.3.18. Synteza $\text{Ph}_2\text{P}\text{PCl}_2$.



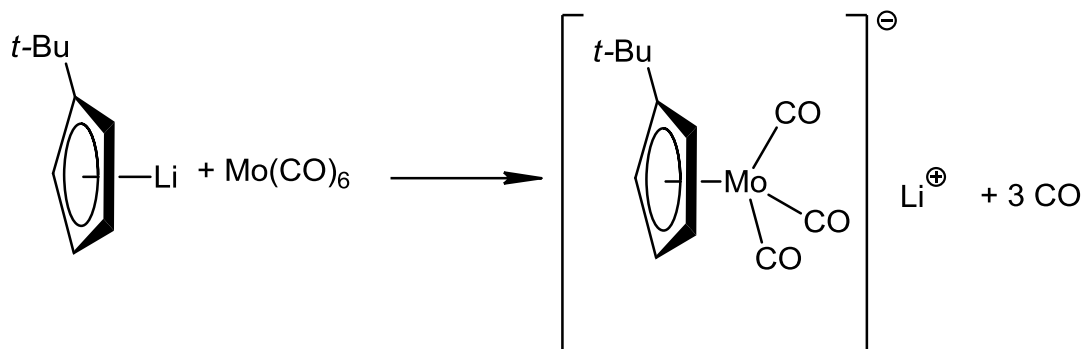
Do 0,5 mmol (0,043 cm³) PCl_3 w 5 cm³ pentanu wkroplono 0,5 mmol (0,129 g) $\text{Ph}_2\text{PSiMe}_3$ w 5 cm³ pentanu. Reakcję prowadzono w temperaturze -70°C , po wkropleniu całości pozostawiono na noc w temperaturze -70°C i użyto do reakcji następnego dnia.

6.3.19. Synteza $[\text{Ph}_5\text{C}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]\text{Li}$.¹²¹



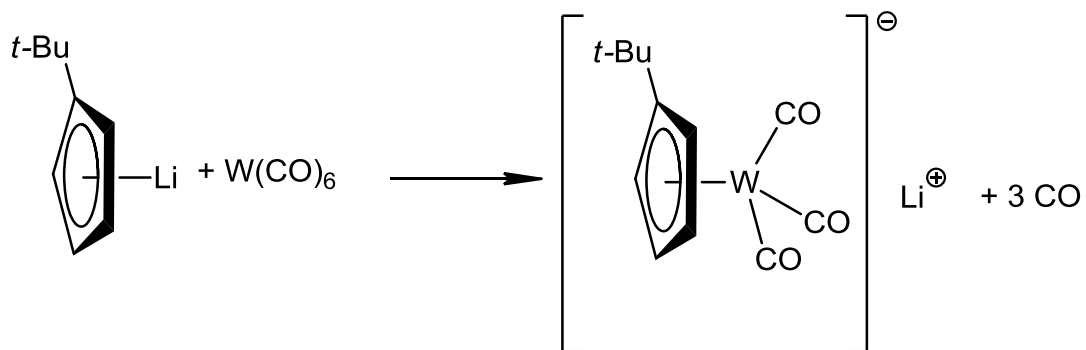
Mieszaninę 4,8 mmol (2,16 g) $\text{Ph}_5\text{C}_5\text{Li}$ oraz 4,8 mmol (1,26 g) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ w 80 cm³ DME ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 16h. Następnie odparowano rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem a osad przemyto pentanem. Otrzymano 2,47 g bładozielonego proszku [3,79 mmol, wydajność 79%].

6.3.20. Synteza $[\text{Cp}^t\text{Mo}(\text{CO})_3]\text{Li}$.



Do 3,55 mmol (455 mg) Cp^tLi w 30 cm^3 THF dodano 3,55 mmol (0,94 g) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 16h. Roztwór używano do dalszych reakcji zakładając konwersję 100%.

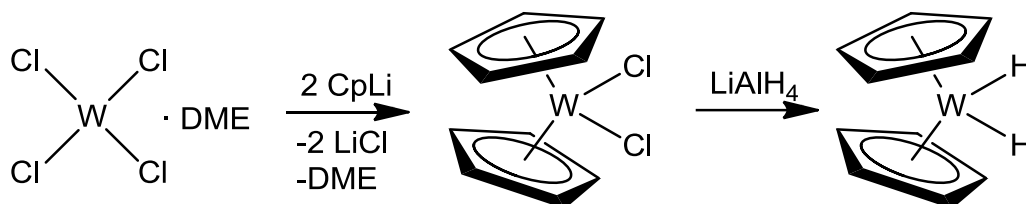
6.3.21. Synteza $[\text{Cp}^t\text{W}(\text{CO})_3]\text{Li}$.



Do 3,55 mmol (455 mg) Cp^tLi w 30 cm^3 THF dodano 3,55 mmol (1,25 g) $\text{W}(\text{CO})_6$ i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 36h. Roztwór używano do dalszych reakcji zakładając konwersję 100%.

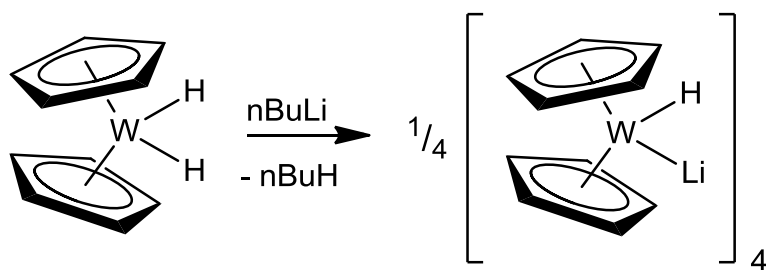


6.3.22. Synteza WCp_2H_2 .¹²²



Do 8,514 g $WCl_4(DME)$ z 2,95 g $CpLi$ dodano $120 \text{ cm}^3 \text{ Et}_2\text{O}$ i mieszano przez noc. Rozpuszczalnik odparowano pod obniżonym ciśnieniem i przemyto 150 cm^3 suchego $EtOH$ a następnie trzema porcjami po $15 \text{ cm}^3 \text{ Et}_2\text{O}$ i wysuszono pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymany szary proszek zawieszono w $150 \text{ cm}^3 \text{ Et}_2\text{O}$ i dodawano porcjami 6,08g $LiAlH_4$, mieszano przez noc, przesączono i przemyto osad Et_2O . Warstwy organiczne połączono i dodano $200 \text{ cm}^3 \text{ Et}_2\text{O}$ nasyconego wodą, a następnie samą wodą do czasu braku widocznej reakcji. Fazę eterową oddzielono i odparowano rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem. Stałą pozostałość sublimowano w temperaturze 120°C i ciśnieniu 0,1-0,01 torr. Otrzymano 0,55g (1,7 mmol, wydajność 8%) krystalicznego produktu.

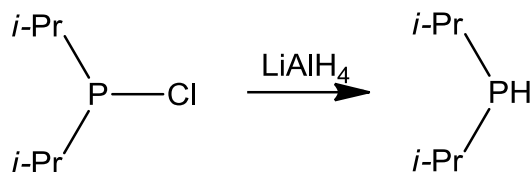
6.3.23. Synteza $(WCp_2HLi)_4$.¹²³



Do 0,55 g Cp_2WH_2 w 100 cm^3 toluenie dodano $0,82 \text{ cm}^3$ 2,5M roztworu $n\text{-BuLi}$ w heksanie. Mieszano przez 2h i przesączono, a osad przemyto tolueniem. Otrzymano 0,46 g (0,36 mmol, wydajność 84%) produktu w postaci żółtego proszku.

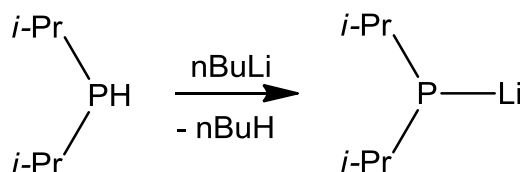


6.3.24. Synteza $i\text{-Pr}_2\text{PH}$.^{124, 125}



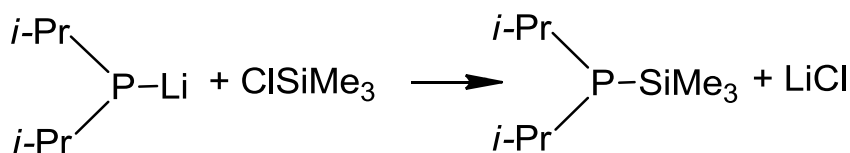
Do 3,46 g LiAlH_4 (91 mmol) w 220 cm^3 Et_2O w temperaturze 0°C wdroplono 17,29 g (110 mmol) $i\text{-Pr}_2\text{PCl}$ w 90 cm^3 Et_2O . Ogrzano do temperatury pokojowej i mieszano przez noc. Następnie dodano porcjami: $3,5 \text{ cm}^3$ wody, $3,5 \text{ cm}^3$ 15% roztworu NH_4Cl w wodzie i $10,5 \text{ cm}^3$ wody (dzięki takiemu sposobowi neutralizacji nieprzereagowanego glinowodoru otrzymany osad jest zbity i łatwy do sączenia), przesączono a osad przemyto Et_2O . Warstwy organiczne połączono i oddestylowano rozpuszczalnik. Oleistą pozostałość destylowano zbierając frakcję wrzącą w 118°C . Otrzymano 8,16g czystego produktu (69mmol, wydajność 63%).

6.3.25. Synteza $i\text{-Pr}_2\text{PLi}$.¹²⁶



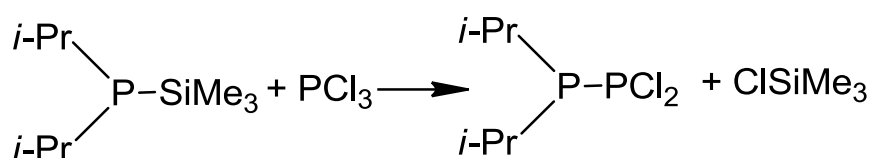
Do 8,16 g (69 mmol) $i\text{-Pr}_2\text{PH}$ w 100 cm^3 eteru naftowego wdroplono 32 cm^3 2,5M (80 mmol) roztworu $n\text{-BuLi}$ w heksanie. Mieszano przez trzy dni, przesączono i przemyto osad eterem naftowym. Osad wysuszono pod obniżonym ciśnieniem otrzymując 7,58 g (61 mmol, wydajność 89%) czystego produktu w postaci białego pyłu. Czystość potwierdzono za pomocą $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: $\delta -1,22$ (s, $i\text{-Pr}_2\text{PLi}$).

6.3.26. Synteza $i\text{-Pr}_2\text{PSiMe}_3$



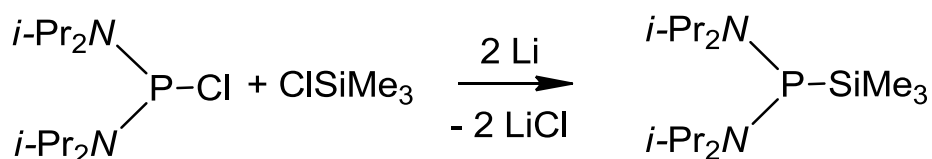
Do 3,02 g (24,33 mmol) $i\text{-Pr}_2\text{PLi}$ w 30 cm^3 THF wkroplono 3,59 g (33,09 mmol) ClSiMe_3 w 30 cm^3 THF. Reakcję prowadzono w temperaturze -70°C . Po wkropleniu całości ogrzano do temperatury pokojowej i mieszano przez noc. Następnego dnia odparowano rozpuszczalnik i nieprzereagowany ClSiMe_3 pod obniżonym ciśnieniem, dodano 30 cm^3 pentanu i przesączono. Osad przemyto 10 cm^3 pentanu i zutylizowano. Następnie warstwy pentanowe połączono, odparowano pentan pod obniżonym ciśnieniem otrzymując 4,03 g (21,16 mmol, wydajność 87%) $i\text{-Pr}_2\text{PSiMe}_3$.

6.3.27. Synteza $i\text{-Pr}_2\text{PPCl}_2$.



Do 0,5 mmol ($0,043\text{ cm}^3$) PCl_3 w 5 cm^3 pentanu wkroplono 0,5 mmol (0,095g) $i\text{-Pr}_2\text{PSiMe}_3$ w 5 cm^3 pentanu. Reakcję prowadzono w temperaturze -70°C , po wkropleniu całości pozostawiono na noc w temperaturze -70°C i użyto do reakcji następnego dnia.

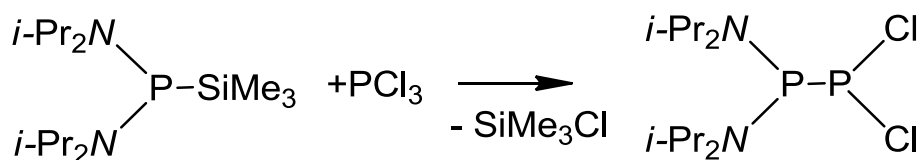
6.3.28. Synteza $(i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{PSiMe}_3$ ¹²⁷



Do roztworu 13,39g (50mmol) $(i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{PCL}$ w 150 cm^3 THF ochłodzonego do 0°C wkroplono zawiesinę składającą 0,8g rozdrobnionych płatków metalicznego litu oraz 6g ClSiMe_3 w 35 cm^3 THF. Ogrzano do temperatury pokojowej i mieszano przez 12h, po czym odparowano rozpuszczalniki pod obniżonym ciśnieniem. Do pozostałości dodano 75 cm^3 eteru dietylowego i przesączono po czym zatężono pod obniżonym ciśnieniem do połowy objętości i krystalizowano w temperaturze -30°C . Otrzymano 13,76g dużych kryształów, które jednak po analizie $^1\text{H-NMR}$ okazały się głównym produktem (80%) przemieszany z nieprzereagowanym substratem. Próby rozdzielania tych związków poprzez sublimację nie przynosiły sukcesu, obydwie związki sublimowały podobnie przez co resublimat także miał czystość zaledwie 80%. Według obliczeń na podstawie integracji pików grup izopropylowych w widmie NMR w produkcie pozostało 9,26mmola nieprzereagowanego substratu. Całość

zanieczyszczony produkt rozpuszczono w 60 cm³ THF, ochłodzono do 0°C i wkroplono mieszaninę 0,14g metalicznego litu z 1,00g ClSiMe₃ w 10cm³ THF. Ogrzano do temperatury pokojowej i mieszano przez noc, po czym odparowano rozpuszczalniki pod obniżonym ciśnieniem. Do pozostałości dodano 30 cm³ eteru dietylowego, przesączono i zatężono do połowy objętości pod obniżonym ciśnieniem. Pozostawiono do krystalizacji w -30°C. Otrzymano 12,90g (42,4 mmol wydajność 84%, literaturowa: 50,5%) czystego (>95%) produktu. Czystość potwierdzono za pomocą ³¹P{¹H}-NMR: δ 36,4 (s, (i-Pr₂N)₂PSiMe₃).

6.3.29. Synteza (i-Pr₂N)₂P-PCl₂¹²⁷

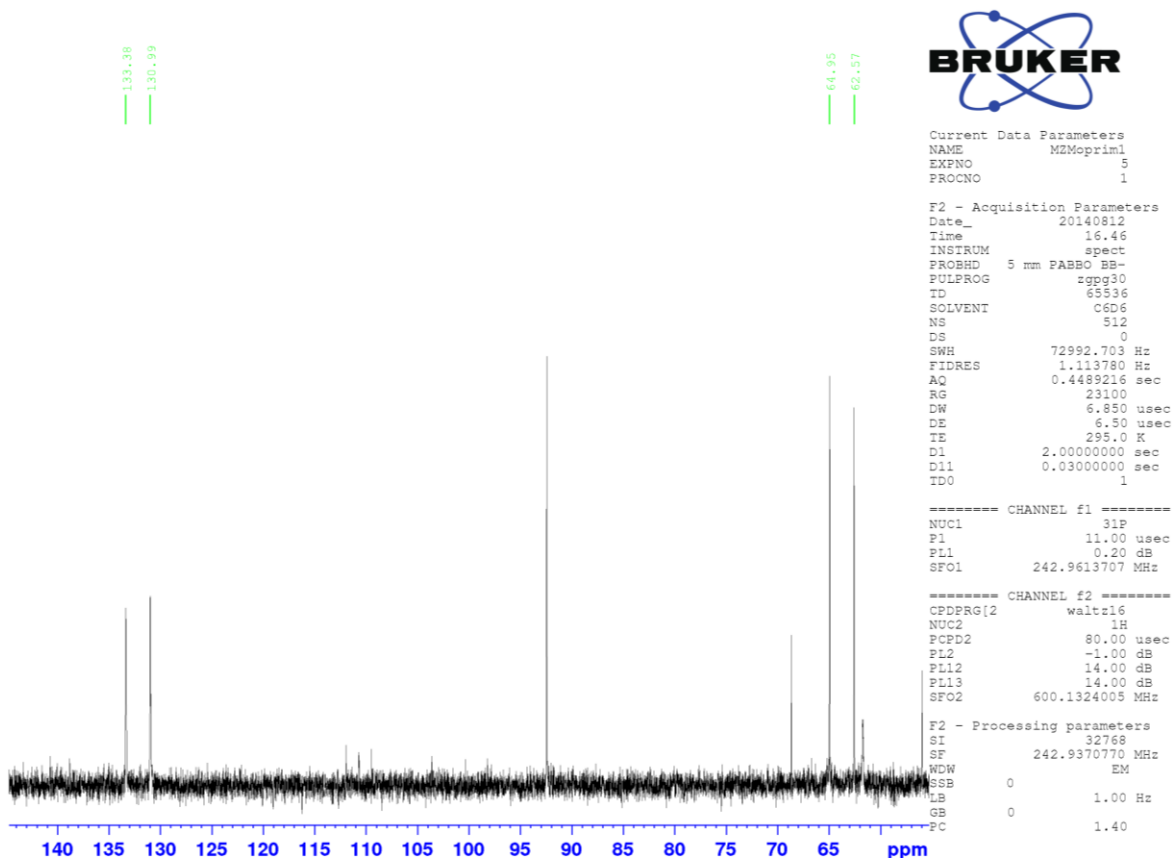


Do 1mmol PCl₃ w 0,25 cm³ eteru dietylowego dodano 1mmol (i-Pr₂N)₂PSiMe₃ w 0,75 cm³ pentanu w temperaturze -70°C. Mieszano przez kilka minut po czym ogrzano do -30°C i odparowano rozpuszczalniki pod obniżonym ciśnieniem zachowując niską temperaturę. Po odpędzeniu całości rozpuszczalników pozostawiono jeszcze przez 1h pod obniżonym ciśnieniem aby pozbyć się nieprzereagowanego PCl₃ oraz powstałego SiMe₃Cl. Założono konwersję 100% i przechowywano w temperaturze -50°C. Czystość potwierdzono za pomocą ³¹P{¹H}-NMR: δ 193 (d, J_{PP}=210Hz, PCl₂), 83 (d, J_{PP}=210Hz, (i-Pr₂N)₂P).

6.3.30. Reakcja [Cp*Mo(CO)₃]Li z t-Bu₂P-PCl₂ (stosunek molowy 1:1). Synteza [Cp*Mo(CO)₃{η²-t-Bu₂P-P(Cl)}] (Mo1).

Do 10 cm³ 0,1M roztworu t-Bu₂P-PCl₂ (1mmol) w pentanie wkroplono 10 cm³ 0,1M roztworu [Cp*Mo(CO)₃]Li (1mmol) w THF w temperaturze -70°C. W trakcie wkraplania kolor roztworu zmieniał się z ciemnobrązowego w czerwony. Roztwór następnie ogrzano do temperatury pokojowej i zatężono do połowy objętości pod obniżonym ciśnieniem. Z tego roztworu sporządzono próbki do badań ³¹P{¹H}, ³¹P oraz ¹H NMR. W roztworze zidentyfikowano **Mo1**. W następnej kolejności całość rozpuszczalnika odparowano pod obniżonym ciśnieniem a pozostałość ekstrahowano 10 cm³ pentanu. Ekstrakt pentanowy został w następnej kolejności zatężony do połowy objętości pod obniżonym ciśnieniem i pozostawiony do krystalizacji w temperaturze -30 °C. Po kilku dniach otrzymano niewielką ilość pomarańczowych kryształów **Mo2**. W widmie ³¹P{¹H}-NMR widoczne są **Mo1**, t-Bu₂PH, t-Bu₂PCl.

Mo1: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: δ 133,2 (d, $^1J_{\text{PP}} = 579$ Hz, PCl); 63,8 (d, $^1J_{\text{PP}}=579$ Hz, *t*-Bu₂P);



Rysunek 135. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mieszaniny, w zakresie w którym widoczny jest związek **Mo1**.

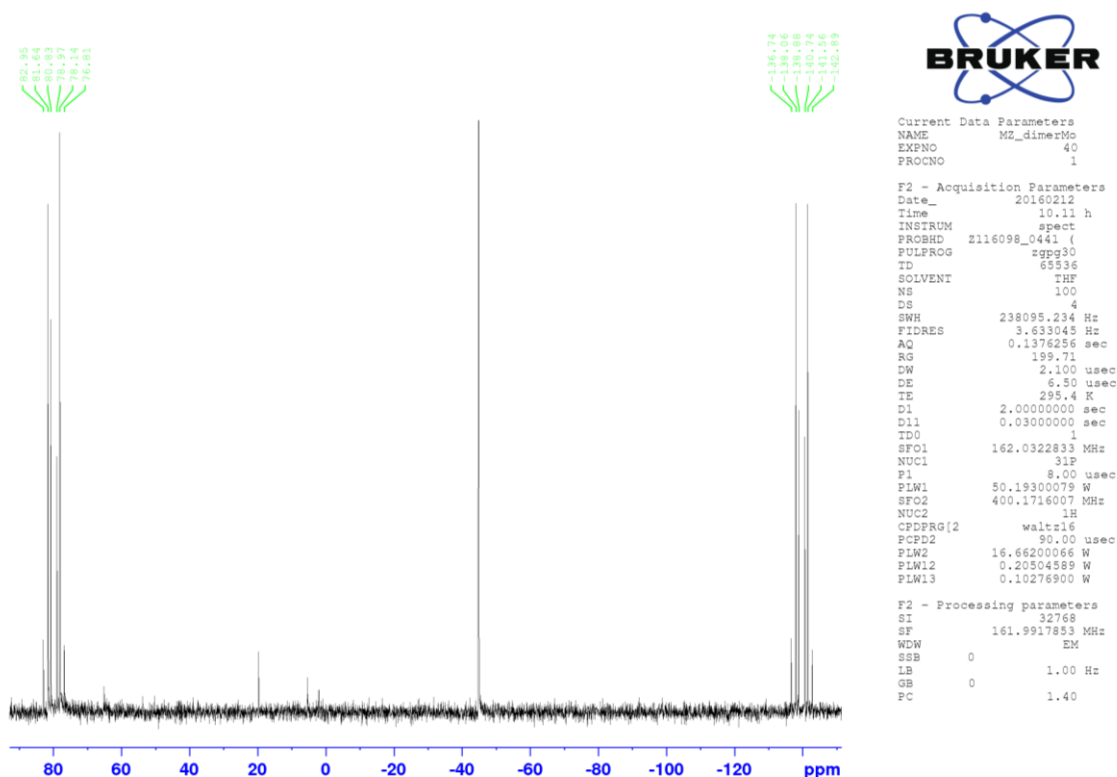
6.3.31. Reakcja $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3]\text{Li}$ z $t\text{-Bu}_2\text{P-PCl}_2$ (stosunek molowy 2:1). Synteza $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2\{\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{P-P}\}]_2$ (**Mo2**).

Do 10 cm³ 0,1M roztworu *t*-Bu₂P-PCl₂ (1mmol) w pentanie wdroplono 20 cm³ 0,1M roztworu $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3]\text{Li}$ (1mmol) w THF w temperaturze -70°C. W trakcie wkraplania kolor roztworu zmieniał się z ciemnobrązowego w czerwony. Roztwór następnie ogrzano do temperatury pokojowej i zatężono do połowy objętości pod obniżonym ciśnieniem. Z tego roztworu sporządzono próbki do badań $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{31}P oraz ^1H NMR. W następnej kolejności całość rozpuszczalnika odparowano pod obniżonym ciśnieniem a pozostałość ekstrahowano 10 cm³ pentanu. Ekstrakt pentanowy został w następnej kolejności zatężony do połowy objętości pod obniżonym ciśnieniem, przesączony i pozostawiony w temperaturze pokojowej. Po kilku dniach utworzył się czarny osad **Mo3**. Roztwór przesączony i nastawiono do krystalizacji w -30 °C. Po 24h



otrzymano pomarańczowe kryształy $\text{Mo}_2 \cdot 0,5 \text{C}_5\text{H}_{12}$ (190mg, wydajność 41%). Analiza elementarna: C = 52,73%, H = 7,28%, obliczona dla $\text{C}_{40}\text{H}_{66}\text{Mo}_2\text{O}_4\text{P}_4 \cdot 0,5(\text{C}_5\text{H}_{12})$: C = 53,02%, H = 7,54%.

Mo2: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (system spinowy AA'XX'): δ 79,8 (A, *t*-Bu₂P); -139,5 (X, P); $^1\text{J}_{\text{AX}} = 558$, $^2\text{J}_{\text{AX}'} = 11\text{Hz}$, $^3\text{J}_{\text{AA}'} = 3\text{ Hz}$, $^1\text{J}_{\text{XX}'} = 348\text{ Hz}$, ^1H : δ 1,94 (s, 30H, (CH₃)₅C₅), 1,83 (d, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 14,3\text{ Hz}$, 18H, (CH₃)₃C), 1,04 (d, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 14,5\text{ Hz}$, 18H, (CH₃)₃C).



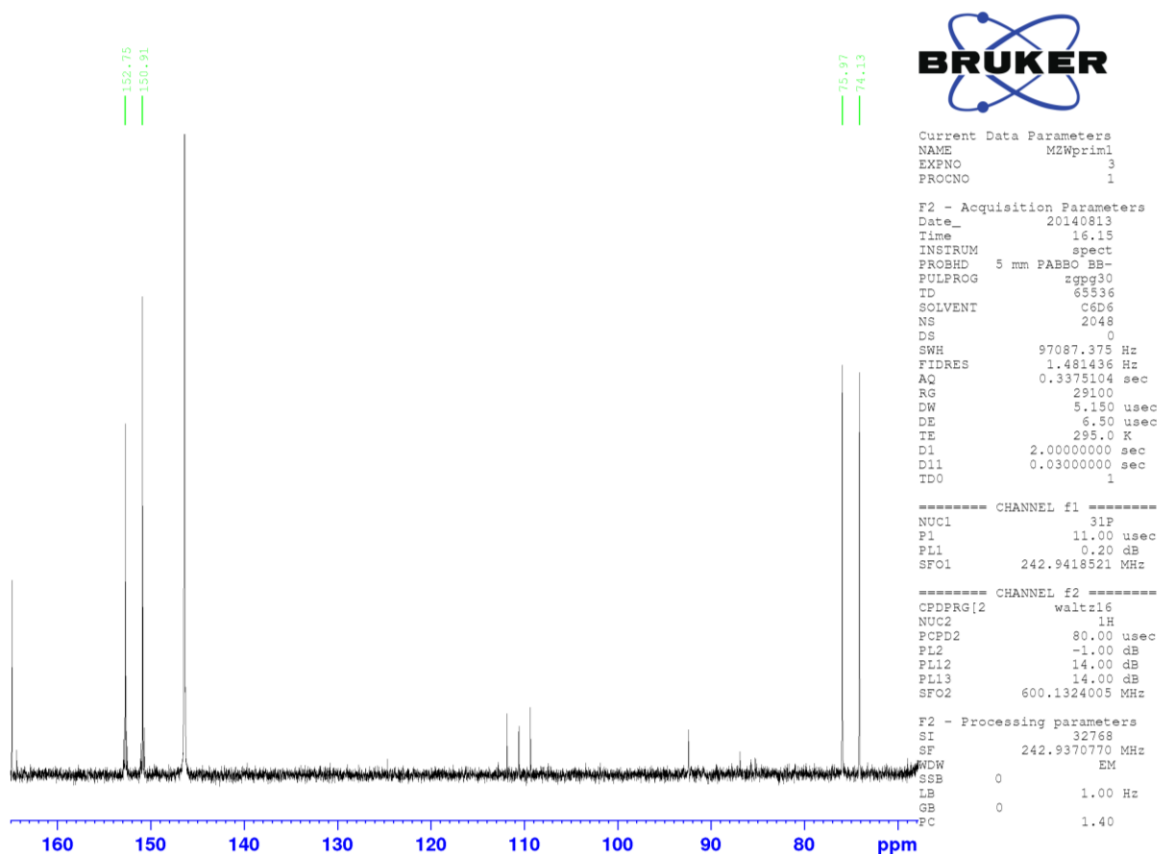
Rysunek 136. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ związku **Mo1**.

6.3.32. Reakcja $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_3]\text{Li}$ z *t*-Bu₂P-PCl₂ (stosunek molowy 1:1). Synteza $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_3\{\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{P-P}(\text{Cl})\}]$ (**W1**).

Do 10 cm³ 0,1M roztworu *t*-Bu₂P-PCl₂ (1mmol) w pentanie wkroplono 10 cm³ 0,1M roztworu $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_3]\text{Li}$ (1mmol) w THF w temperaturze -70°C. W trakcie wkraplania kolor roztworu zmieniał się z ciemnobrązowego w czerwony. Roztwór następnie ogrzano do temperatury pokojowej i zatężono do połowy objętości pod obniżonym ciśnieniem. Z tego roztworu sporządzono próbki do badań $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{31}P oraz ^1H NMR. W następnej kolejności całość rozpuszczalnika odparowano pod obniżonym ciśnieniem a pozostałość ekstrahowano 10 cm³ pentanu. Ekstrakt pentanowy został w następnej kolejności zatężony do połowy objętości pod obniżonym ciśnieniem,

przesączone i pozostawione do krystalizacji w temperaturze $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Po kilku dniach otrzymano niewielką ilość pomarańczowych kryształów **W2**. W widmie $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR widoczne są **W1**, $t\text{-Bu}_2\text{PH}$, $t\text{-Bu}_2\text{PCL}$.

W1: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: δ 151,8 (d, $^1J_{\text{PP}} = 447\text{ Hz}$, PCL); 75,1 (d, $^1J_{\text{PP}}=447\text{ Hz}$, $t\text{-Bu}_2\text{P}$);



Rysunek 137. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mieszaniny, w zakresie w którym widoczny jest związek **W1**.

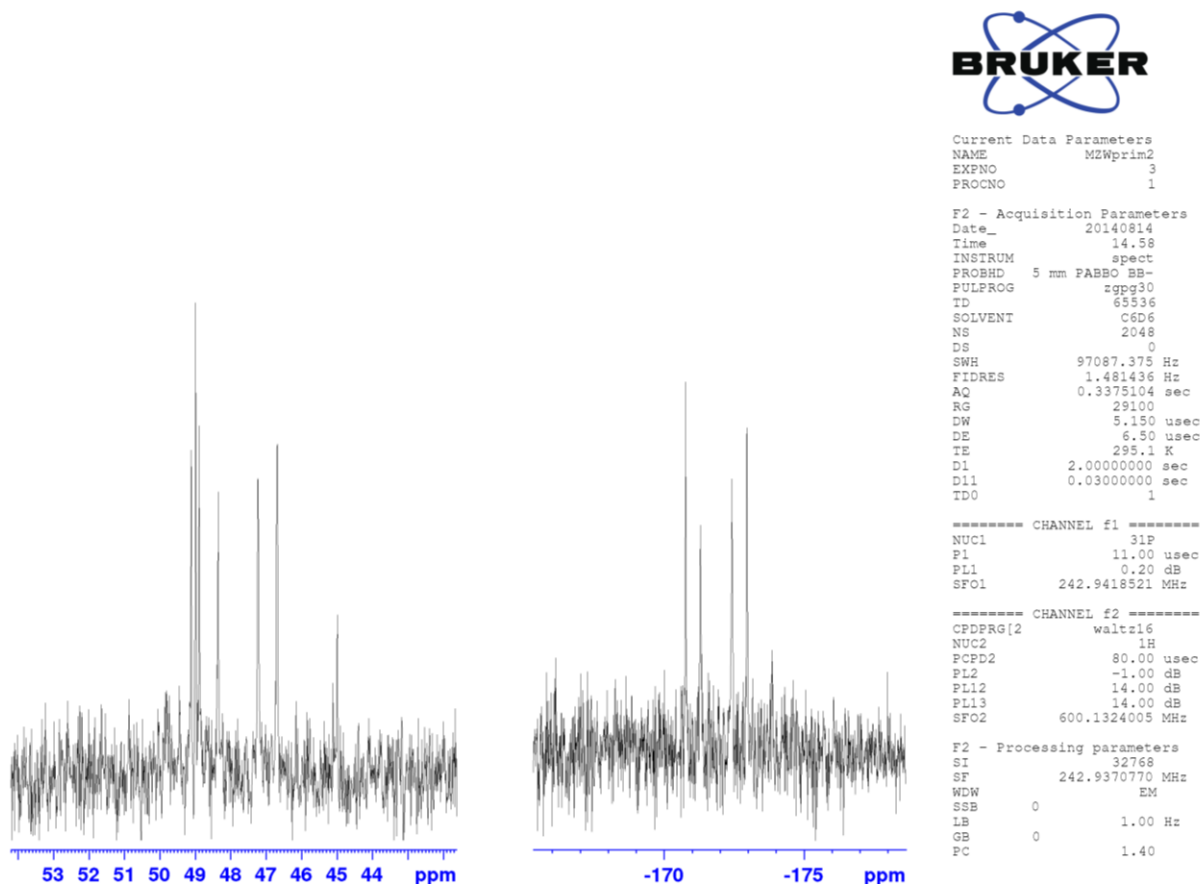
6.3.33. Reakcja $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_3]\text{Li}$ z $t\text{-Bu}_2\text{P-PCl}_2$ (stosunek molowy 2:1). Synteza $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2\{\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{P-P}\}]_2$ (**W2**).

Do 10 cm^3 0,1M roztworu $t\text{-Bu}_2\text{P-PCl}_2$ (1mmol) w pentanie wdroplono 20 cm^3 0,1M roztworu $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_3]\text{Li}$ (1mmol) w THF w temperaturze $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. W trakcie wkrapiania kolor roztworu zmieniał się z ciemnobrązowego w czerwony. Roztwór następnie ogrzano do temperatury pokojowej i zatężono do połowy objętości pod obniżonym ciśnieniem. Z tego roztworu sporządzono próbki do badań $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{31}P oraz ^1H NMR. W następnej kolejności całość rozpuszczalnika odparowano pod obniżonym ciśnieniem a pozostałość ekstrahowano 10 cm^3 pentanu. Ekstrakt pentanowy został w następnej kolejności zatężony do połowy objętości pod obniżonym ciśnieniem,



przesączony i pozostawiony w temperaturze pokojowej. Po kilku dniach utworzył się czarny osad **W3**. Roztwór przesączono i nastawiono do krystalizacji w -30 °C. Po 24h otrzymano pomarańczowe kryształy **W2** (390mg, wydajność 71%). Analiza elementarna: C = 42,81%, H = 5,89%, obliczona dla C₄₀H₆₆W₂O₄P₄ : C = 43,58%, H = 6,03%.

W2: ³¹P{¹H} (system spinowy AA'XX'): δ 47,8 (A, *t*-Bu₂P); -171,9 (X, P); ¹J_{AX} = 524, ²J_{AX'} = 9Hz, ³J_{AA'} = 3 Hz, ¹J_{XX'} = 350 Hz, ¹H: δ 2,00 (s, 30H, (CH₃)₅C₅), 1,87 (d, ³J_{PH} = 15,5 Hz, 18H, (CH₃)₃C), 1,07 (d, ³J_{PH} = 14,7 Hz, 18H, (CH₃)₃C).



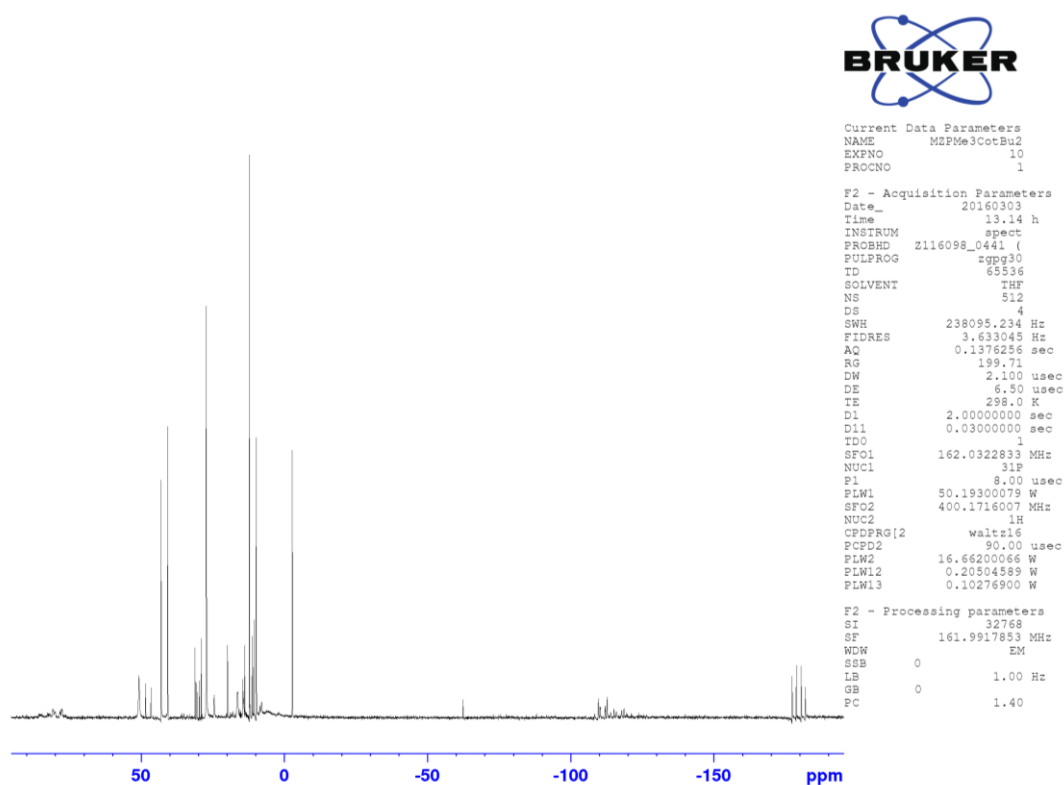
Rysunek 138. Widmo ³¹P{¹H} mieszaniny, w zakresach w których widoczny jest związek **W2**.

6.3.34. Reakcja *t*-Bu₂P-PCl₂ z K[Co(CO)₄] w obecności PMe₃ w stosunku molowym 1:1

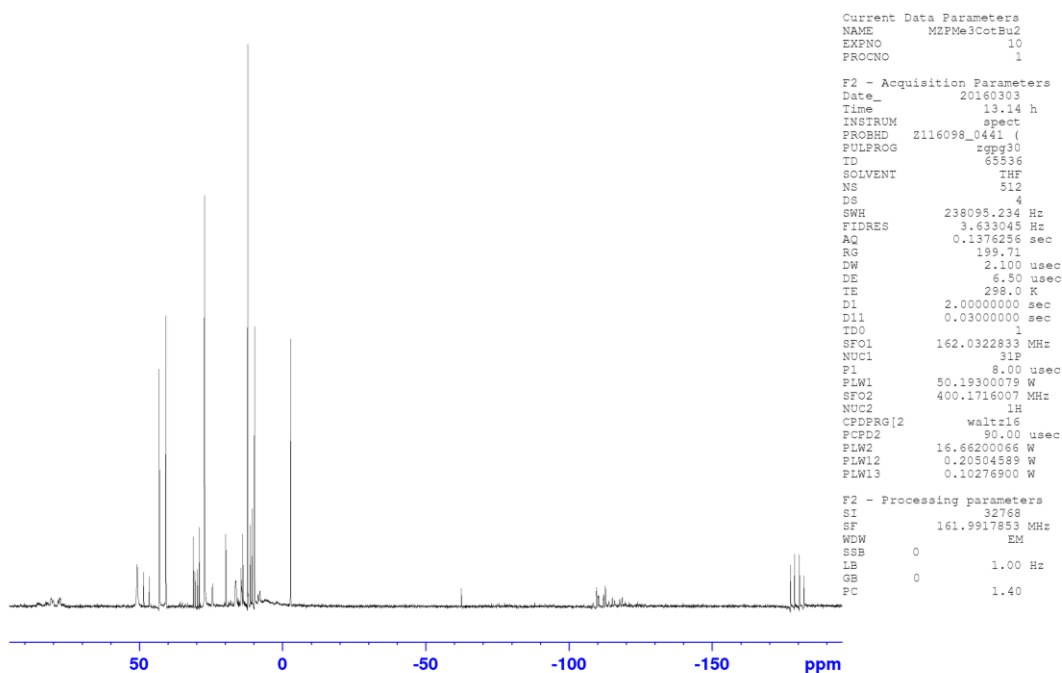
Do roztworu *t*-Bu₂P-PCl₂ (0,5 mmol, 143mg) w 9 mL pentanu dodano K[Co(CO)₄] (0,5mmol w 8,75 mL THF). Reakcja prowadzona była w temperaturze -50 °C. Po wkropleniu całości ogrzano roztwór do temperatury pokojowej i wkroplono PMe₃ (2 mmol, 152mg), następnie odparowano do sucha i ekstrahowano 10 mL

pentanu, a pozostały osad rozpuszczono w 5 mL THF. Roztwór pentanowy zatężono do połowy objętości pod obniżonym ciśnieniem i pozostawiono do krystalizacji w temperaturze 4 °C. Otrzymano niewielką ilość małych czerwonych kryształów. Po pomiarach rentgenograficznych okazały się one $[(\text{Me}_3\text{P})\text{Co}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{P-P})](\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{P-P})\text{Co}(\text{CO})_3$ (**Co3**). Pozostały roztwór THF nawarstwiono 5 mL pentanu i pozostawiono do krystalizacji w temperaturze 4 °C. Otrzymano duże czerwone kryształy $(\text{Me}_3\text{P})\text{Co}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{P-P})_2$ (**Co4**).

Co4: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ($\delta = 79,2$ ppm, m; $\delta = 16,46$ ppm, m; $\delta = -111,14$ ppm, m) **Co4':** $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ($\delta = 84,39$ ppm, m; $\delta = 14,03$ ppm, m; $\delta = -116,72$ ppm, m), $t\text{-Bu}_2\text{P-P}=\text{PMe}_3$: ($\delta = 29,9$ ppm, dd, $\delta = 11,9$ ppm, dd, $\delta = -180,4$ ppm, dd).



Rysunek 139. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mieszaniny, na której widoczne są **Co4**, **Co4'** oraz $t\text{-Bu}_2\text{P-P}=\text{PMe}_3$.



Rysunek 140. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ z wyizolowanych kryształów Co_4 .

6.3.35. Reakcja $t\text{-Bu}_2\text{P-PCl}_2$ z $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ w obecności PMe_3 w stosunku molowym 2:1

Do roztworu $t\text{-Bu}_2\text{P-PCl}_2$ (0,5 mmol, 143mg) w 9 mL pentanu dodano $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (1mmol w 17,5 mL THF). Reakcja prowadzona była w temperaturze -50°C . Po wkropleniu całości roztwór ogrzano do temperatury pokojowej i dodano PMe_3 (3 mmol, 228mg). Roztwór zatężono do połowy objętości pod obniżonym ciśnieniem i nastawiono do krystalizacji w temperaturze -30°C . Otrzymano drobne czerwone kryształy związku Co_4 .

6.3.36. Reakcja $t\text{-Bu}_2\text{P-PCl}_2$ z $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ w obecności PPhMe_2 w stosunku molowym 1:1

Do roztworu $t\text{-Bu}_2\text{P-PCl}_2$ (0,5 mmol, 143mg) w 9 mL pentanu dodano $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (0,5mmol w 8,75 mL THF). Reakcja prowadzona była w temperaturze -50°C . Po wkropleniu całości ogrzano roztwór do temperatury pokojowej i wkroplono PPhMe_2 (0,5 mmol,). Mieszano przez noc po czym odparowano rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem i ekstrahowano pozostałość 10 mL pentanu. Ekstrakt pentanowy zatężono do połowy objętości i pozostawiono do krystalizacji w temperaturze -30°C . Otrzymano drobne czerwone kryształy $[(\text{Me}_2\text{PPh})\text{Co}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{P-P})]_2$ (**Co8**).



6.3.37. Reakcja $t\text{-Bu}_2\text{PPCl}_2$ z $[\text{Cp}_2\text{WHLi}]_4$

Roztwór 0,5 mmol $t\text{-Bu}_2\text{PPCl}_2$ w 9 cm^3 pentanu odparowano do sucha pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze $-40\text{ }^\circ\text{C}$ celem pozbycia się Me_3SiCl obecnego w mieszaninie reakcyjnej. Następnie pozostałość rozpuszczono w 10 cm^3 pentanu. Do tak przygotowanego roztworu wkroplono 0,125 mmol $(\text{Cp}_2\text{WHLi})_4$ w 8 cm^3 Et_2O w $-40\text{ }^\circ\text{C}$. Ogrzano do temperatury pokojowej, odparowano rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem a pozostałość ekstrahowano toluenem, ekstrakt zatężono i zostawiono do krystalizacji w $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Próby krystalizacji zakończyły się niepowodzeniem.

6.3.38. Reakcja $t\text{-Bu}_2\text{PPCl}_2$ z $[\text{Cp}_2\text{WHLi}]_4$.

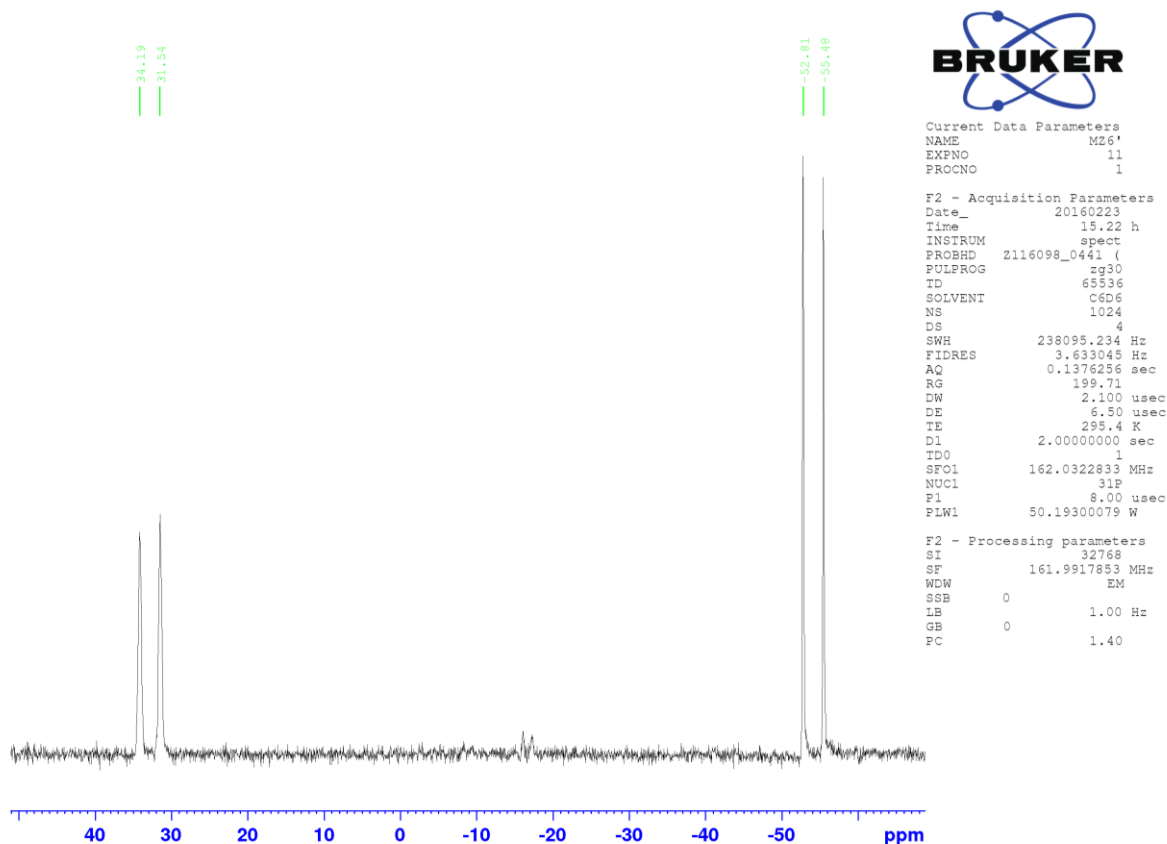
Roztwór $t\text{-Bu}_2\text{PPCl}_2$ przygotowano jak w poprzedniej reakcji. Do roztworu difosfanu wkroplono roztwór 0,125 mmol $(\text{Cp}_2\text{WHLi})_4$ w 15 cm^3 DME. Reakcję prowadzono w temperaturze $-60\text{ }^\circ\text{C}$, po zakończeniu wkraplania pozostawiono na noc w temperaturze $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Następnego dnia odparowano rozpuszczalniki pod obniżonym ciśnieniem i ekstrahowano 10 cm^3 THF. Ekstrakt zatężono do 3 cm^3 i sklarowano używając filtra strzykawkowego. Nastawiono do krystalizacji w $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Próby krystalizacji zakończyły się niepowodzeniem.

6.3.39. Reakcja $[\text{NacNacZrCl}_3]$ z $i\text{-Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}\cdot 3\text{THF}$ w toluenie (stosunek molowy 1:1). Synteza $[\text{NacNacZrCl}_2(\eta^2\text{-}i\text{-Pr}_2\text{P-PSiMe}_3)]$ (Zr1)

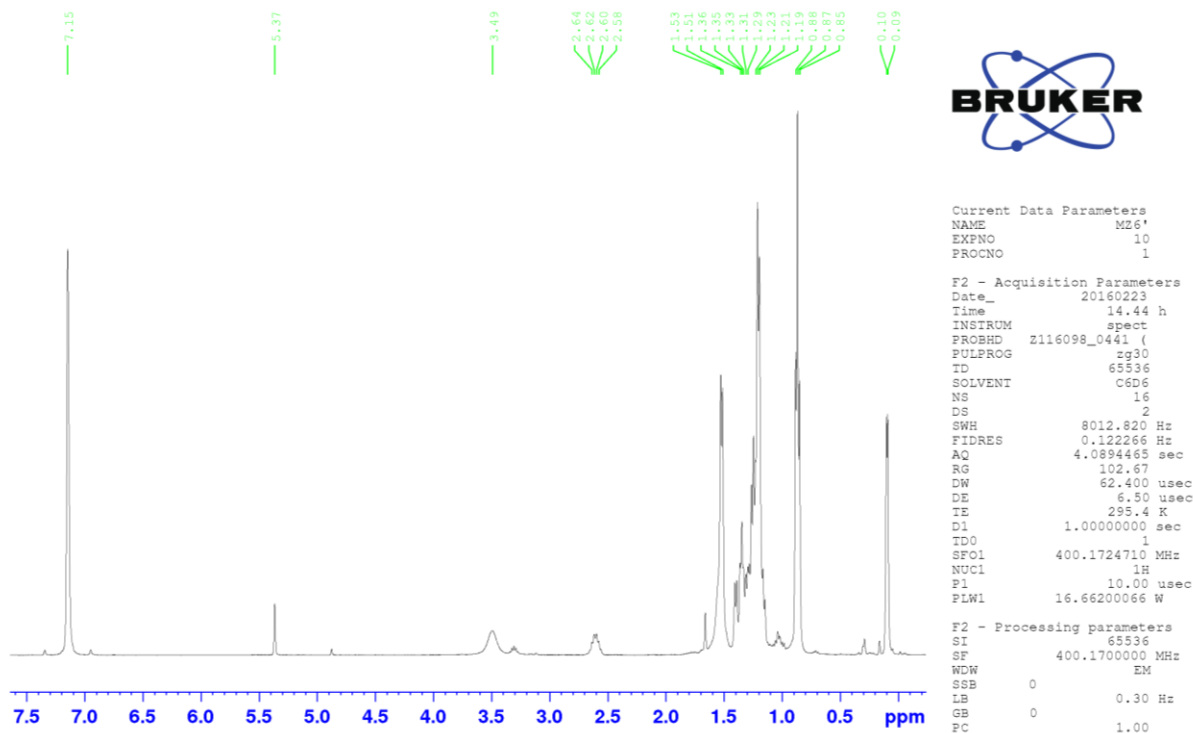
Roztwór $i\text{-Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}\cdot 3\text{THF}$ (167 mg, 0.375 mmol) w 2 mL toluenu wkroplono do roztworu $[\text{NacNacZrCl}_3\cdot 0.42\text{DME}]$ (245 mg, 0.375 mmol) w 2 mL toluenu w temperaturze $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Podczas reakcji kolor mieszaniny zmieniał się z żółtego w czerwony. Po wkropleniu całości ogrzano mieszaninę do temperatury pokojowej po czym zatężono do połowy objętości pod obniżonym ciśnieniem, z tej mieszaniny pobrano sporządzono próbkę i wykonano widma $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{31}P , oraz ^1H NMR. W następnej kolejności rozpuszczalnik odparowano pod obniżonym ciśnieniem, a pozostałość ekstrahowano 10 mL pentanu. Ekstrakt pentanowy zatężono do 3 mL i nastawiono do krystalizacji w temperaturze $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Po kilku dniach urosły kryształy **Zr1**·pentan. Wyizolowane kryształy tracą pentan pod obniżonym ciśnieniem, po trzymaniau wydzielonych kryształów pod obniżonym ciśnieniem otrzymano 250 mg związku **Zr1** (wydajność 76%). Analiza elementarna: zmierzono %, C = 57.09, H = 8.05, N = 3.43 obliczone. % dla $\text{C}_{43}\text{H}_{76}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{SiZr}$, C = 56.97, H = 8.05, N = 3.50.

Zr1-pentan: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): δ 32.9 (d, $^1J_{\text{PP}} = 431.9$ Hz, *i*-Pr₂P), -54.1 (d, $^1J_{\text{PP}} = 431.9$ Hz, PSiMe₃); ^1H NMR (C_6D_6): δ 7.10-7.18 (m, 6H, C₆H₃CH(CH₃)₂, nałożony z sygnałami rozpuszczalnika), 5.36 (s, 1H, CH₃C(NAr)CHC(NAr)CH₃), 3.49 (m, 4 H, C₆H₃CH(CH₃)₂), 2.62 (dsept, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 8.2$ Hz, 2H, PCH(CH₃)₂), 1.53 (s, 6 H, CH₃C(NAr)CHC(NAr)CH₃, nałożone), 1.52 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 12H, C₆H₃CH(CH₃)₂), 1.35 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 18.0$ Hz, 6H, PCH(CH₃)₂), 1.28 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 18.0$ Hz, 6H, PCH(CH₃)₂), 1.23 (m, CH₃(CH₂)₃CH₃, pentan), 1.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 12H, C₆H₃(CH(CH₃)₂); 0.87 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, CH₃(CH₂)₃CH₃, pentan), 0.09 (d, $^3J_{\text{PH}} = 4.0$ Hz, 9H, PSi(CH₃)₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): δ 166.0 (CH₃C(NAr)CHC(NAr)CH₃), 142.4, 142.0, 126.6, 125.5, 124.2, 123.2 (C₆H₃CH(CH₃)₂), 103.8 (CH₃C(NAr)CHC(NAr)CH₃) 34.1 (CH₃(CH₂)₃CH₃, pentan), 29.9 (m, PCH(CH₃)₂), 28.7 (C₆H₃CH(CH₃)₂), 26.4, 24.3 (C₆H₃CH(CH₃)₂), 24.3 (CH₃C(NAr)CHC(NAr)CH₃), 24.1, 23.1 (PCH(CH₃)₂), 22.4 (CH₃(CH₂)₂CH₃, pentan), 13.9 (CH₃(CH₂)₂CH₃, pentan), 3.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.7$ Hz, PSi(CH₃)₃).



Rysunek 141. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ Zr1.



Rysunek 142. Widmo ^1H Zr1 pentan.

Rozkład związku **Zr1-pentan** w roztworze C_6D_6 był monitorowany za pomocą spektroskopii NMR przez kilka tygodni. 30 mg of krystalicznego **1a-pentan** zostało rozpuszczone w 0.7 mL of C_6D_6 i zatopione w rurce NMR. Roztwór był badany za pomocą ^{31}P i ^1H , ^{13}C , ^{31}P HMBC, ^{13}C HMQC oraz ^{13}C HMBC NMR. Wyniki badań $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR, ^1H -NMR ^{13}C -NMR po tygodniu w temperaturze pokojowej: **Zr1** (44%), **Zr3** (28%), Me_3SiCl (28%) i $t\text{-Bu}_2\text{PH}$ (widziany już wcześniej w świeżosporządzonym roztworze **Zr1-pentan**).

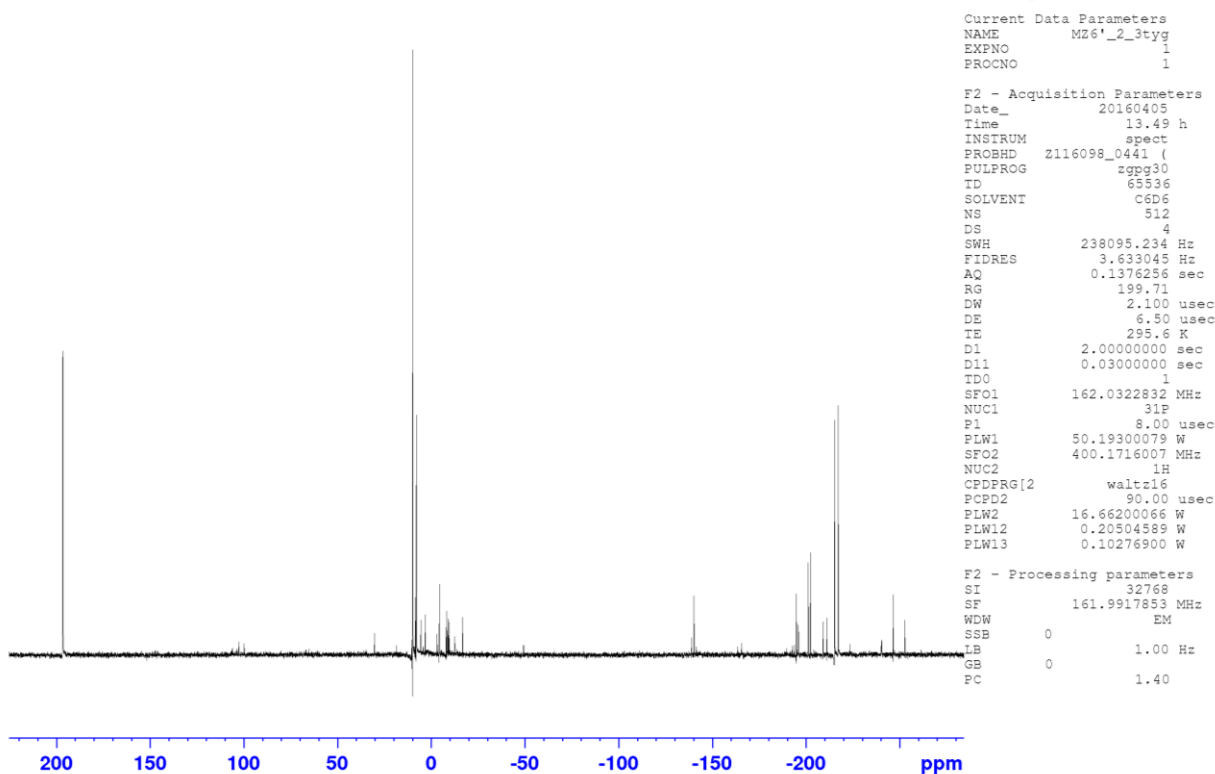
2a: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: δ 412.1 (d, $^1J_{\text{PP}} = 435.4$ Hz, P); 93.2 (d, $^1J_{\text{PP}} = 435.4$ Hz, $i\text{-Pr}_2\text{P}$).

^1H NMR (C_6D_6): δ 7.15 (m, 6H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, nałożony z sygnałami rozpuszczalnika), 4.86 (s, 1H, $\text{CH}_3\text{C}(\text{NAr})\text{CHC}(\text{NAr})\text{CH}_3$), 3.32, (sept, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 2 H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.30 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 2 H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.90 (dsept, $^3J_{\text{HH}} = 3.3$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 7.0$ Hz, 2H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.69 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 6H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.66 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{C}(\text{NAr})\text{CHC}(\text{NAr})\text{CH}_3$), 1.21 (m, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.17 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{C}(\text{NAr})\text{CHC}(\text{NAr})\text{CH}_3$), 1.15 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 6H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.95 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 15.0$ Hz, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.03 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12H, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): δ 161.2 ($\text{CH}_3\text{C}(\text{NAr})\text{CHC}(\text{NAr})\text{CH}_3$), 145.7, 140.9, 127.0, 124.4 ($\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 94.0 ($\text{CH}_3\text{C}(\text{NAr})\text{CHC}(\text{NAr})\text{CH}_3$), 28.8 ($\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 11.0$ Hz, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 24.4, 21.0 ($\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 24.6, 23.4 ($\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.3, 20.4 ($\text{CH}_3\text{C}(\text{NAr})\text{CHC}(\text{NAr})\text{CH}_3$).



31P{1H}



Rysunek 143. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ Zr1 pentan po 3 tygodniach.

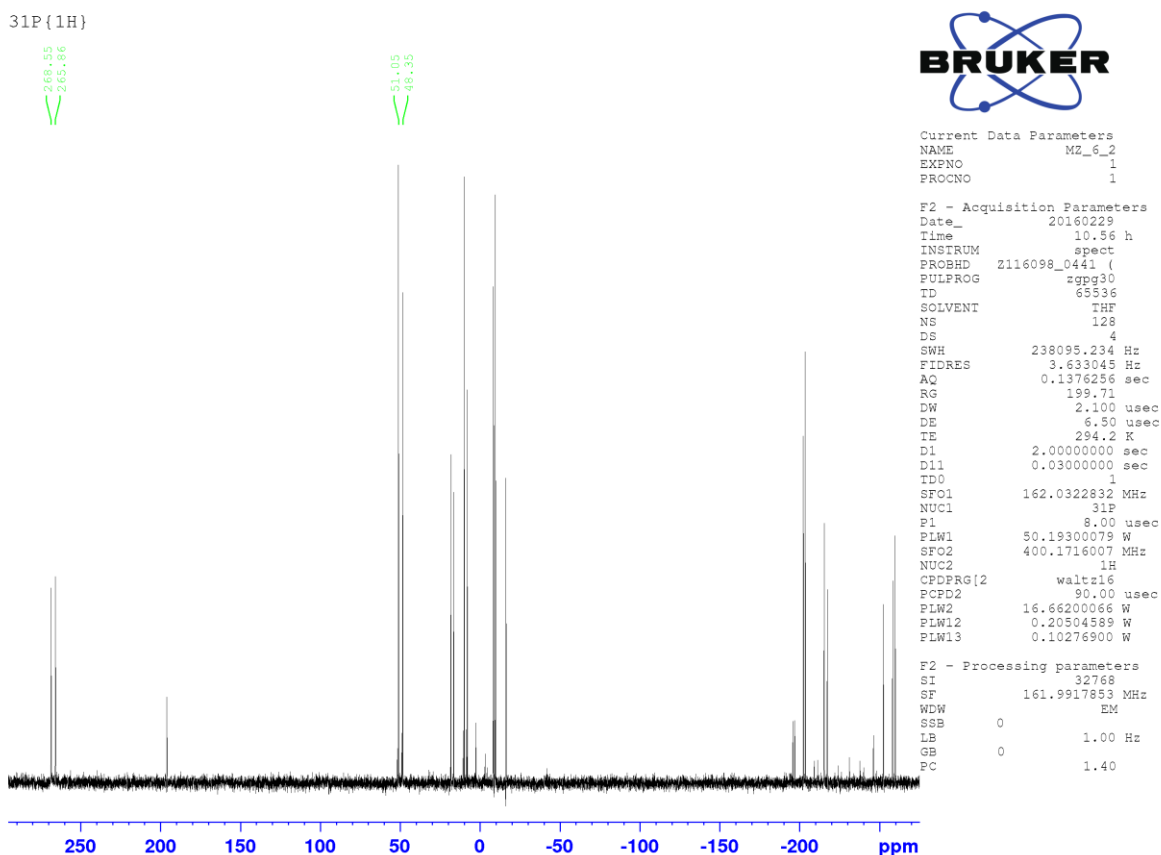
6.3.40. Reakcja $[\text{NacNacZrCl}(\eta^2\text{-}i\text{-Pr}_2\text{P-P-SiMe}_3)]$ (Zr1) z $i\text{-Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}\cdot 3\text{THF}$

Roztwór $i\text{-Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}\cdot 3\text{THF}$ (43 mg, 0.097 mmol) w 2 mL pentanu został wkroplony do roztworu kryształów $[\text{NacNacZrCl}(\eta^2\text{-}i\text{-Pr}_2\text{P-P-SiMe}_3)]$ (Zr1) (80 mg, 0.092 mmol) w 3 mL pentanu w $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Po wkropleniu całości mieszaninę ogrzano do temperatury pokojowej, po czym rozpuszczalnik odparowano pod obniżonym ciśnieniem, a pozostałość rozpuszczono w 1 mL C_6D_6 i roztwór badano za pomocą $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{31}P , oraz ^1H NMR.

Skład mieszaniny reakcyjnej na podstawie widm $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Zr5 (29%), $i\text{-Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)_2$ (24%), $i\text{-Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ (12%), $i\text{-Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ (29%), $i\text{-Pr}_2\text{PH}$ (6%).

Zr5: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: δ 267.2 (d, $^1J_{\text{PP}} = 436.0$ Hz, PLi); 49.7 (d, $^1J_{\text{PP}} = 436.0$ Hz, $i\text{-Pr}_2\text{P}$).





Rysunek 144. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ reakcji w wyniku której powstaje Zr5.

6.3.41. Reakcja $[\text{NacNacZrCl}_2(\eta^2\text{-}i\text{-Pr}_2\text{P-PSiMe}_3)]$ (Zr1) z $i\text{-Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 3\text{THF}$ i 12-korony-4.

Mieszaninę $i\text{-Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 3\text{THF}$ (55 mg, 0.124 mmol) oraz 12-korony-4 (22,6 μL , 0.130 mmol) w 1 mL of THF wkroplono do roztworu $[\text{NacNacZrCl}_2(\eta^2\text{-}i\text{-Pr}_2\text{P-PSiMe}_3)]$ (Zr1) (102 mg, 0.117 mmol) w 1,5 mL THF w temperaturze -30°C . Po wkropleniu całości mieszaninę ogrzano do temperatury pokojowej a rozpuszczalnik usunięto pod obniżonym ciśnieniem. Pozostałość rozpuszczono w 1 mL C_6D_6 i roztwór badano za pomocą $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{31}P , oraz ^1H NMR.

Skład mieszaniny reakcyjnej na podstawie widm $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Zr3 (13%), Zr5' (21%), $i\text{-Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)_2$ (34%), $i\text{-Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ (9%), $i\text{-Pr}_2\text{PH}$ (11%), $i\text{-PrPcl}_2$ (12%).

Zr5': $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: δ 214.6 (d, $^1J_{\text{PP}} = 436.0$ Hz, PLi); 45.7 (d, $^1J_{\text{PP}} = 436.0$ Hz, $i\text{-Pr}_2\text{P}$).

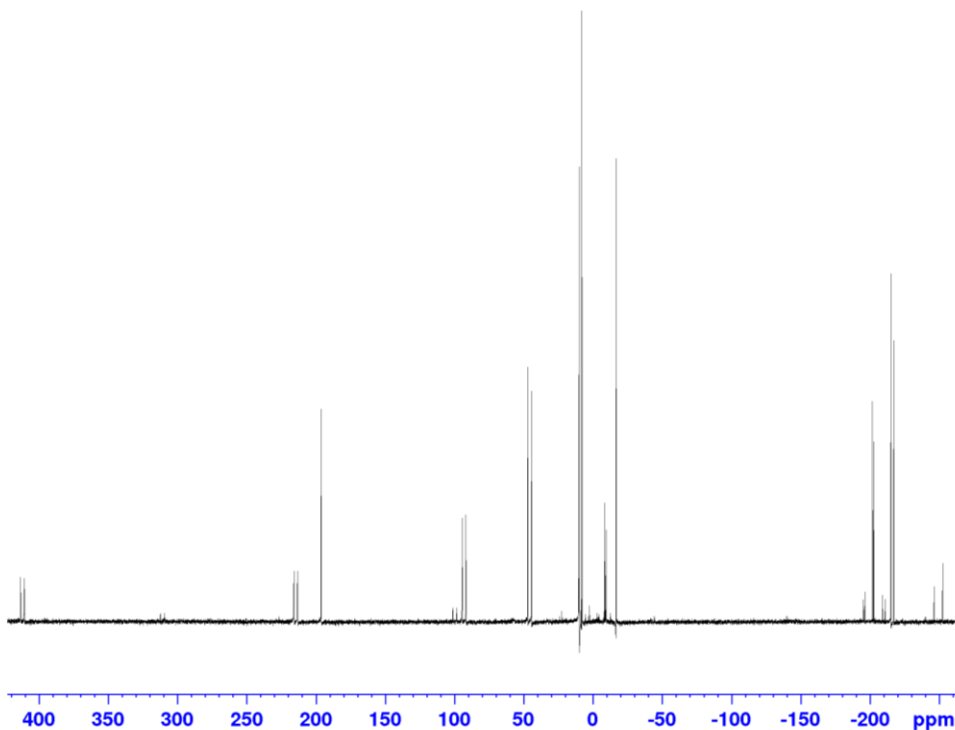
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$



Current Data Parameters
 NAME M26'_2korona
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20160406
 Time 14.26 h
 INSTRUM spect
 PROBHD z116098_0441 ()
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT c6d6
 NS 512
 DS 4
 SWH 238095.234 Hz
 FIDRES 3.633045 Hz
 AQ 0.1376256 sec
 RG 199.71
 DW 2.100 usec
 DE 6.50 usec
 TE 296.7 K
 D1 2.00000000 sec
 D11 0.03000000 sec
 TD0 1
 SFO1 162.0322832 MHz
 NUC1 ^{31}P
 P1 8.00 usec
 PLW1 50.19300079 W
 SFO2 400.1716007 MHz
 NUC2 ^1H
 CPDPRG[2] waltz16
 PCPD2 90.00 usec
 PLW2 16.66200066 W
 PLW12 0.20504589 W
 PLW13 0.10276900 W

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 161.9917853 MHz
 WDN EM
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40



Rysunek 145. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ reakcji przeprowadzonej w obecności 12-korony-4.

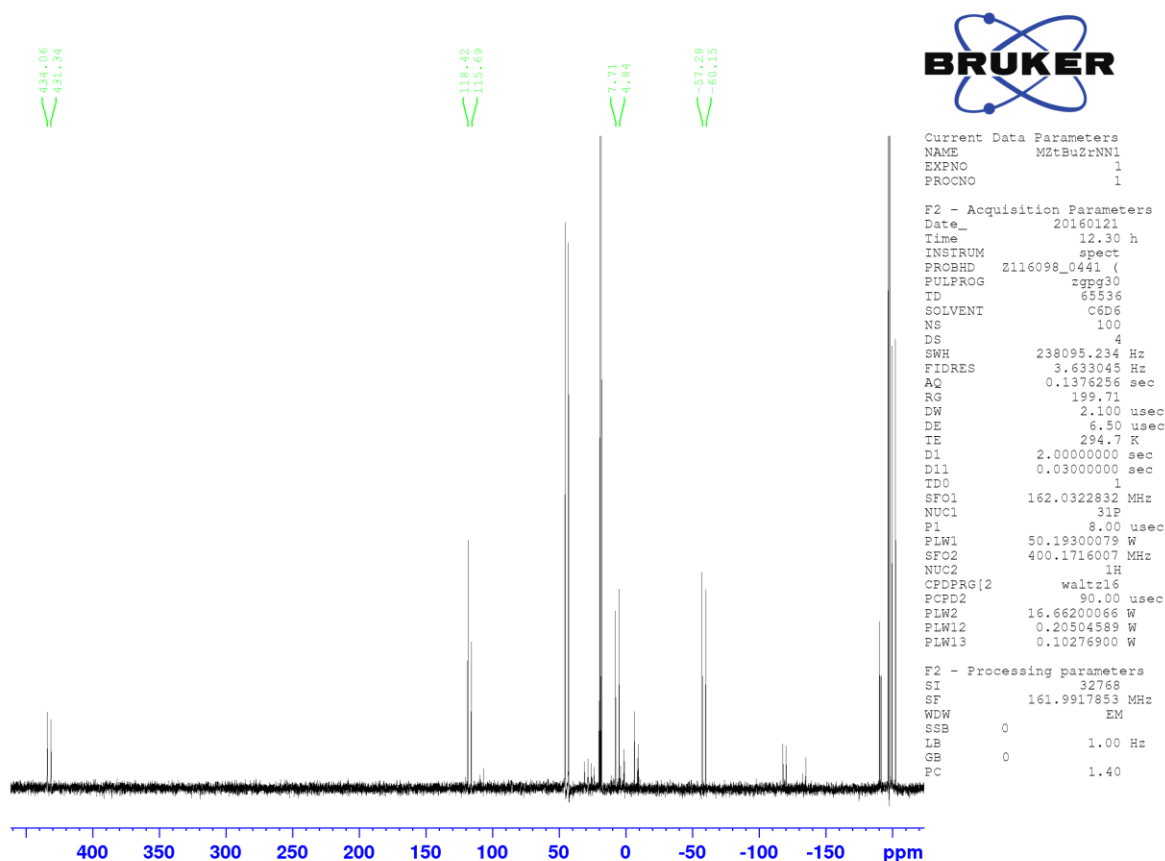
6.3.42. Reakcja $[\text{NacNacZrCl}_3]$ z $t\text{-Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}\cdot 2.5\text{THF}$ w toluenie (stosunek molowy 1:1). Powstawanie $[\text{NacNacZrCl}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{P-PSiMe}_3)]$ (Zr2).

Roztwór $t\text{-Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}\cdot 2.5\text{THF}$ (164 mg, 0.375 mmol) w 2 mL of toluenu wkropiono do roztworu $[\text{NacNacZrCl}_3\cdot 0.42\text{DME}]$ (245 mg, 0.375 mmol) w 2 mL toluenu w temperaturze $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Podczas wkraplania kolor mieszaniny zmienił się z żółtego w czerwony. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę ogrzano do temperatury pokojowej i zatężono do połowy objętości pod obniżonym ciśnieniem. Mieszaninę badano za pomocą $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{31}P , oraz ^1H NMR.

Skład mieszaniny reakcyjnej na podstawie widm $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Zr2 (13%), Zr4 (11%), $t\text{-Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$ (33%), $t\text{-Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ (43%).

Zr2: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: δ 6.3 (d, $^1J_{\text{PP}} = 465.0$ Hz, $t\text{-Bu}_2\text{P}$); -58.71 (d, $^1J_{\text{PP}} = 465.0$ Hz, P-SiMe₃).

Zr4: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: δ 432.7 (d, $^1J_{\text{PP}} = 441.0$ Hz, P); 117.1 (d, $^1J_{\text{PP}} = 441.0$ Hz, $t\text{-Bu}_2\text{P}$).



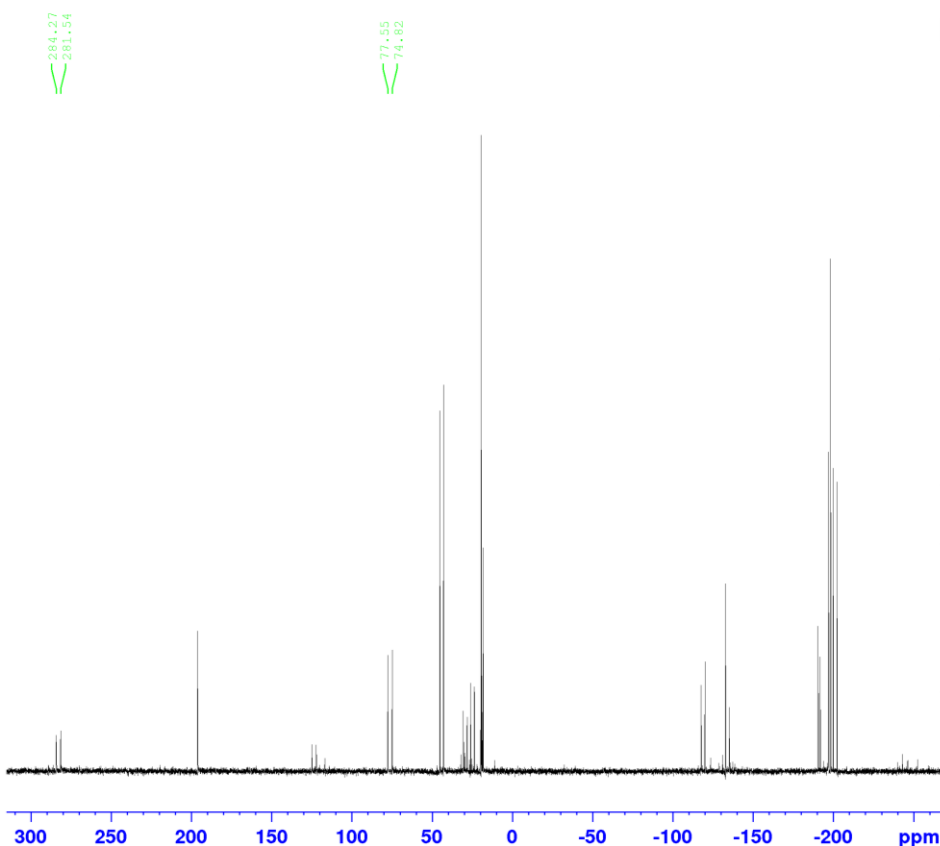
Rysunek 146. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ reakcji w wyniku której powstaje Zr2 i Zr4.

6.3.43. Reakcja $[\text{NacNacZrCl}_3]$ z $t\text{-Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 2.5\text{THF}$ w DME (stosunek molowy 1 : 2). Powstanie $[\text{NacNacZrCl}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{P-PLi})]$ (Zr6).

Roztwór $t\text{-Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 2.5\text{THF}$ (327 mg, 0.750 mmol) w 2 mL of DME został wkroplony do zawiesiny $[\text{NacNacZrCl}_3 \cdot 0.42\text{DME}]$ (245 mg, 0.375 mmol) w 2 mL DME w temperaturze $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Podczas reakcji kolor mieszaniny zmienił się z żółtego na czerwony. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę ogrzano do temperatury pokojowej i zatężono do połowy objętości pod obniżonym ciśnieniem. Roztwór badano za pomocą $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{31}P , and ^1H NMR.

Skład mieszaniny reakcyjnej na podstawie widm $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Zr6 (15%), $t\text{-Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)_2$ (30%), $t\text{-Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ (7%), $t\text{-Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ (48%).

Zr6: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: δ 283.2 (d, $^1J_{\text{PP}} = 443.2$ Hz, PLi); 76.2 (d, $^1J_{\text{PP}} = 443.2$ Hz, $t\text{-Bu}_2\text{P}$).



```

Current Data Parameters
NAME           MztBuZrNN
EXPNO          10
PROCNO         1

F2 - Acquisition Parameters
Date_          20160121
Time           11.45 h
INSTRUM        spect
PROBHD         Z116098_0441 (
PULPROG        zgpg30
ID             65536
SOLVENT        C6D6
NS             100
DS             4
SWH            238095.234 Hz
FIDRES         3.633045 Hz
AQ            0.1376256 sec
RG            199.71
DW            2.100 usec
DE            6.50 usec
TE            294.6 K
D1            2.00000000 sec
D11           0.03000000 sec
TD0           1
SF01          162.0322832 MHz
NUC1          31P
P1            8.00 usec
PLW1          50.19300079 W
SF02          400.1716007 MHz
NUC2          1H
CPDPRG[2]     waltz16
PCPD2         90.00 usec
PLW2          16.66200066 W
PLW12         0.20504589 W
PLW13         0.10276900 W

F2 - Processing parameters
SI            32768
SF            161.9917853 MHz
WDW           EM
SSB           0
LB            1.00 Hz
GB            0
PC            1.40

```

Rysunek 147. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ reakcji w wyniku której powstaje **Zr6**.

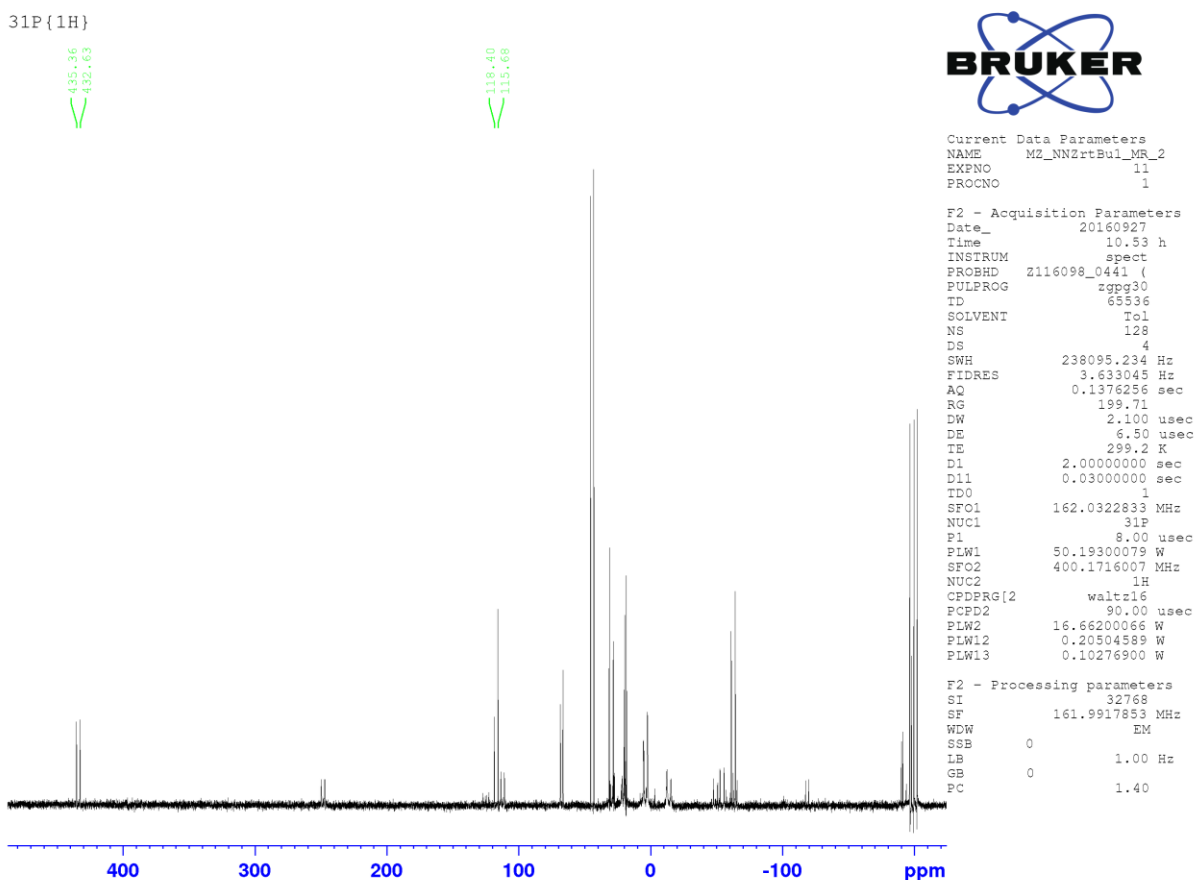
6.3.44. Reakcja $[\text{NacNacZrCl}_3]$ z $t\text{-Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 2.5\text{THF}$ oraz 12-koroną-4.

Synteza $[\text{NacNacZrCl}(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{P-P})]$ (**Zr4**).

Mieszaninę $t\text{-Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 2.5\text{THF}$ (436 mg, 1 mmol) oraz 12-koronę-4 (160 μL , 1 mmol) w 3 mL THF wkroplono do roztworu $[\text{NacNacZrCl}_3 \cdot 0.42\text{DME}]$ (325 mg, 0.5 mmol) w 7 mL THF w temperaturze -30°C . Podczas wkraplania kolor mieszaniny zmieniał się z żółtej na czerwoną. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę ogrzano do temperatury pokojowej i zatężono do połowy objętości pod obniżonym ciśnieniem. Na ten roztwór nawarstwiono 5 mL pentanu. Po kilku tygodniach małe czerwone kryształy **Zr4**-pentan wypadły z roztworu (ok. 30-50 mg, wydajność ok. 10%). Kryształy te topią się powyżej -30°C .

Wyniki badań $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ługu krystalizacyjnego: **Zr4** (7%), $t\text{-Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)_2$ (52%), $t\text{-Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ (39%), $t\text{-BuPCL}_2$ (2%).

Zr4: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: δ 432.7 (d, $^1J_{\text{PP}} = 441.0$ Hz, P); 117.1 (d, $^1J_{\text{PP}} = 441.0$ Hz, $t\text{-Bu}_2\text{P}$).



Rysunek 148. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ reakcji w wyniku której powstaje Zr6.

6.3.45. Reakcja $[(\text{PhN}(\text{CH}_2)_3\text{NPh})\text{ZrCl}_2]$ z $i\text{-Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}\cdot 3\text{THF}$ w DME (stosunek molowy 1:1). Synteza $[\{(\text{PhN}(\text{CH}_2)_3\text{NPh})\text{Zr}\}(\text{ZrCl})_2(\mu\text{-Cl})(\eta^2\text{-}i\text{-Pr}_2\text{P-P})_4][\text{Li}(\text{DME})_3]$ ($\text{Zr}_7\cdot[\text{Li}(\text{DME})_3]$)

Roztwór $i\text{-Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}\cdot 3\text{THF}$ (167 mg, 0.375 mmol) w 2 mL DME został wkroplony do roztworu $[(\text{PhN}(\text{CH}_2)_3\text{NPh})\text{ZrCl}_2]$ (145 mg, 0.375 mmol) w 2 mL DME w temperaturze $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Po wkropleniu całości mieszaninę ogrzano do temperatury pokojowej i odparowano rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem. Pozostałość rozpuszczono w 3 mL of toluenu. Następnie 3 mL pentanu nawarstwiono na roztwór toluenowy. Po kilku dniach w temperaturze pokojowej niewielka ilość czarnych kryształów $\text{Zr}_7\cdot[\text{Li}(\text{DME})_3]$ wypadła z roztworu (60 mg; wydajność 35%). Analiza elementarna: zmierzono %, C = 39.85, H = 6.35, N = 0.83 obliczono. % dla $\text{C}_{47}\text{H}_{92}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{P}_8\text{O}_4\text{LiZr}_3$, C = 40.78, H = 6.70, N = 2.02 ($4\cdot[\text{Li}(\text{DME})_3]$ z utratą jednej cząsteczki DME).

6.3.46. Reakcja [NacNacZrCl₃] z Ph₂PLi.

Roztwór Ph₂PLi (96 mg, 0.5 mmol) w 3 mL DME został wkroplony do roztworu [NacNacZrCl₃ · 0.42DME] (325 mg, 0.5 mmol) w 7 mL DME w temperaturze –30 °C. Po wkropleniu całości mieszaninę ogrzano do temperatury pokojowej i odparowano do połowy objętości pod obniżonym ciśnieniem. Mieszaninę badano za pomocą ³¹P{¹H}, ³¹P, oraz ¹H NMR.

Wyniki badań ³¹P{¹H}-NMR mieszaniny reakcyjnej: Ph₂PH, Ph₂P-PPh₂.

7. Podsumowanie

Tematyka mojej rozprawy doktorskiej skupia się wokół kompleksów metali przejściowych zawierających ligandy difosforowe – ligandy fosfanylofosfinidowe oraz fosfanylofosfidowe. W trakcie trwania doktoratu otrzymałem i wyizolowałem szereg kompleksów metali przejściowych zawierających powyższe grupy oraz inne ligandy fosforowe. Ponieważ są to związki wyjątkowo wrażliwe na hydrolizę i utlenianie większość reakcji była przeprowadzona w atmosferze argonu z zastosowaniem techniki Schlenka. Dodatkowo podczas trwania studiów doktoranckich zainteresowałem się technikami obliczeniowymi – głównie teorią funkcjonału gęstości, dzięki czemu mogłem badać interesujące mnie własności związków również teoretycznie.

W mojej pracy doktorskiej można wyróżnić trzy obszary badań. Pierwszym obszarem moich badań były kompleksy fosfanylofosfidowe i fosfanylofosfinidowe o charakterze elektrofilowym. Użyty prekursor ligandów fosforowych okazał się skutecznym substratem do syntezy układów zawierających ligandy fosforowe, Stwierdziłem, że nietrwałe kompleksy fosfanylofosfinidowe dimeryzowały z utworzeniem nowych dwurdzeniowych kompleksów. Podobną reaktywność zaobserwowałem dla kompleksów wolframu, molibdenu i kobaltu.

Drugim obszarem badań była synteza fosfanylofosfinidowych i fosfanylofosfidowych kompleksów cyrkonu posiadających ligandy azotowe – diamidowe bądź β -diketiminowe. W wyniku reakcji litowych pochodnych podstawionych difosfanów z kompleksami cyrkonu posiadającymi ligandy chloridowe otrzymałem kompleksy zarówno fosfanylofosfidowe jak i fosfanylofosfinidowe o bocznej koordynacji liganda do centrum metalicznego. Dodatkowo w reakcji litowanych pochodnych difosfanu z substratem cyrkonowym posiadającym ligand diamidowy otrzymałem trójcentrowy kompleks fosfanylofosfinidowy. Ponadto po raz pierwszy udało się zaobserwować swobodne przejście kompleksu fosfanylofosfidowego w kompleks fosfanylofosfinidowy z wytworzeniem cząsteczki trimetylochlorosilanu.

Trzecim obszarem badań były badania DFT podsumowujące aktualny stan wiedzy na temat kompleksów fosfanylofosfinidowych, a także tłumaczące właściwości fosfinidenu zarówno skompleksowanego jak i wolnego. Za pomocą tych badań udało się wyjaśnić różne sposoby wiązania liganda R_2PP do centrum metalu – okazało się, że wspomniany ligand ma tendencję do koordynacji bocznej, koordynacja terminalna w niektórych związkach jest spowodowana zawadą steryczną koligandów obecnych na atomie metalu. Dodatkowo na podstawie obliczeń zauważono, że duży wpływ na charakter liganda ma także rodzaj metalu – kompleksy platyny (0)

stabilizują ligand w geometrii i strukturze elektronowej bardzo zbliżonej do tej, w jakiej powinien występować wolny fosfanylofosfiniden – na wzór kompleksów etylenowych. To czyni je dobrymi związkami modelowymi do badania reaktywności fosfanylofosfinidenów, które to w wolnej formie są trwałe jedynie jeśli posiadają ogromne grupy stabilizujące. Inne związki zawierające ligand fosfanylofosfinidenowy znacznie się różnią od związków platyny – posiadają podwójne wiązanie metal=fosfor fosfinidenowy oraz wiązanie σ -donorowe od atomu fosfanylowego do atomu metalu.

8. Wykaz osiągnięć naukowych i zawodowych.

8.1. Publikacje

- M. Zauliczny, R. Grubba, Ł. Ponikiewski, J. Pikies, *Acta Crystallographica* **2013**, E69, m72.
- R. Grubba, M. Zauliczny, Ł. Ponikiewski, J. Pikies, *Dalton Transactions* **2016**, 45, 4961-4964
- M. Zauliczny, R. Grubba, Ł. Ponikiewski, J. Pikies, *Polyhedron* **2017**, 123, 353-360
- Ł. Ponikiewski, A. Ziółkowska, M. Zauliczny, J. Pikies, *Polyhedron* **2017**, 137, 182-187

8.2. Konferencje naukowe

- Sesja posterowa na 56. Zjeździe Naukowym Polskiego Towarzystwa Chemicznego I Stowarzyszenia Inżynierów I Techników Przemysłu Chemicznego, Siedlce, 16-20 września 2013. „Kompleksy cyrkonu zawierające ligandy diamidowe”, M. Zauliczny, R. Grubba, J. Pikies, numer abstraktu S02P24, strona 234.
- Wystąpienie ustne na 11-th European Workshop on Phosphorus Chemistry, Sofia, Bułgaria 24-26 marca 2014. „Reactions of amido- and imido- complexes of zirconium(IV) with lithium derivatives of diphosphanes”, M. Zauliczny, R. Grubba, J. Pikies, numer abstraktu O24, strona 27.
- Wystąpienie ustne na XV International Seminar of PhD Students on Organometallic and Coordination Chemistry, Świeradów Zdrój 5-9 kwietnia 2014. „Transition metal complexes with R₂P-P ligands”, M. Zauliczny, R. Grubba, Ł. Ponikiewski, J. Pikies, numer abstraktu OP2, strona 30.
- Wystąpienie na 20th International Conference on Phosphorus Chemistry, Dublin, Irlandia 28 lipca – 2 sierpnia 2014. „Transition metal complexes with new diphosphorous ligands”, R. Grubba, K. Kaniewska, A. Ordyszewska, A. Wiśniewska, M. Zauliczny, Ł. Ponikiewski, J. Pikies, nr abstraktu 249, strona 17.
- Wystąpienie ustne oraz sesja posterowa podczas 12-th European Workshop on Phosphorus Chemistry, Kassel, Niemcy, 16-18 marca 2015. „Electrophilic diphosphane complexes of transition metals”, M. Zauliczny, R. Grubba, Ł. Ponikiewski, J. Pikies, numer abstraktu FL02, strona 18.

8.3. Projekty i granty badawcze

- Laureat „Diamantowego Grantu” Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa wyższego DI2012 017242 „Elektrofilowe kompleksy z ligandem R₂PP – nowe związki niskowalencyjnego fosforu”.



- Udział w projekcie Harmonia 2012/06/M/ST5/00472 „Nowe ligandy zawierające wiązanie P-P – synteza i badania strukturalne”, w Katedrze Chemii Nieorganicznej Politechniki Gdańskiej finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, w latach 2012-2014.
- Udział w projekcie NN 204 271 535 „Reakcje pochodnych litowych difosfanów $R_2P-P(SiMe_3)Li$ z kompleksami żelazowców i chromowców”, w Katedrze Chemii Nieorganicznej Politechniki Gdańskiej finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, w latach 2010-2011.
- Udział w projekcie realizowanym wspólnie z innymi europejskimi ośrodkami naukowymi należącymi do sieci naukowej PhoSciNet (European Phosphorus Sciences Network) COST Action CM0802.

8.4. *Praktyki i staże*

- Odbycie praktyk w Karlsruher Institut für Technologie na Wydziale Chemii Nieorganicznej, pracując w zespole profesora Hansgeorga Schnöckel’a. Wrzesień-październik 2011.
- Odbycie praktyk w Technische Universität Kaiserslautern na Wydziale Chemii Nieorganicznej, pracując w zespole profesora Hans-Jörga Krüger’a. Lipiec-sierpień 2014.

9. Literatura

1. Dillon, K. B.; Mathey, F.; Nixon, J. F., *Phosphorus: The Carbon Copy: From Organophosphorus to Phospha-organic Chemistry*. Wiley: 1998.
2. Schmidt, U., Formation, Detection, and Reactions of Phosphinidenes (Phosphanediyls). *Angewandte Chemie International Edition in English* **1975**, *14* (8), 523-528.
3. Streubel, R.; Niecke, E.; Paetzold, P., Azaphosphaboriridine und Azadiphosphiridine durch Phosphandiyl-Transfer. *Chemische Berichte* **1991**, *124* (4), 765-767.
4. Li, X.; Lei, D.; Chiang, M. Y.; Gaspar, P. P., General approaches to phosphinidenes via retroadditions. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114* (22), 8526-8531.
5. Yoshifuji, M.; Sato, T.; Inamoto, N., Wavelength- and Temperature-dependent Photolysis of a Diphosphene. Generation of 2,4,6-Tri-*t*-butylphenylphosphinidene and *E/Z* Isomerization. *Chemistry Letters* **1988**, *17* (10), 1735-1738.
6. Cowley, A. H.; Gabbai, F.; Schluter, R.; Atwood, D., New approaches to the generation of phosphinidenes. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114* (8), 3142-3144.
7. Liu, L.; Ruiz, David A.; Munz, D.; Bertrand, G., A Singlet Phosphinidene Stable at Room Temperature. *Chem* **2016**, *1* (1), 147-153.
8. Hirai, K.; Itoh, T.; Tomioka, H., Persistent Triplet Carbenes. *Chemical Reviews* **2009**, *109* (8), 3275-3332.
9. (a) Abrams, M. B.; Scott, B. L.; Baker, R. T., Sterically Tunable Phosphenium Cations: Synthesis and Characterization of Bis(arylamino)phosphenium Ions, Phosphinophosphenium Adducts, and the First Well-Defined Rhodium Phosphenium Complexes. *Organometallics* **2000**, *19* (24), 4944-4956; (b) Caputo, C. A.; Price, J. T.; Jennings, M. C.; McDonald, R.; Jones, N. D., N-Heterocyclic phosphenium cations: syntheses and cycloaddition reactions. *Dalton Transactions* **2008**, (26), 3461-3469.
10. Hansmann, M. M.; Jassar, R.; Bertrand, G., Singlet (Phosphino)phosphinidenes are Electrophilic. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (27), 8356-8359.
11. Vogler, A.; Kunkely, H., Excited state properties of transition metal phosphine complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **2002**, *230* (1-2), 243-251.
12. Crabtree, R. H., *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*. Wiley: 2005.
13. Waterman, R., Metal-phosphido and -phosphinidene complexes in P-E bond-forming reactions. *Dalton Transactions* **2009**, (1), 18-26.
14. Baker, R. T.; Calabrese, J. c.; Glassman, T. E., Unsaturated, PCy₂-bridged Re-M heterobimetallics (M = rhodium, iridium, palladium; Cy = cyclohexyl): metal-metal bond isomerism, reversible phosphorus-hydrogen bond activation and cooperative reactivity. *Organometallics* **1988**, *7* (8), 1889-1891.
15. Rosenberg, L., Metal complexes of planar PR₂ ligands: Examining the carbene analogy. *Coordination Chemistry Reviews* **2012**, *256* (5), 606-626.
16. Aktaş, H.; Slootweg, J. C.; Lammertsma, K., Nucleophilic Phosphinidene Complexes: Access and Applicability. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49* (12), 2102-2113.
17. Ehlers, A. W.; Baerends, E. J.; Lammertsma, K., Nucleophilic or Electrophilic Phosphinidene Complexes MLnPH; What Makes the Difference? *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124* (11), 2831-2838.
18. Marinetti, A.; Mathey, F.; Fischer, J.; Mitschler, A., Stabilization of 7-phosphanorbondnadienes by complexation; X-ray crystal structure of 2,3-bis(methoxycarbonyl)-

5,6-dimethyl-7-phenyl-7-phosphanorbornadiene(pentacarbonyl)-chromium. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1982**, (12), 667-668.

19. Bohra, R.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Leung, W.-P., Synthetic and structural studies on some bis(cyclopentadienyl)molybdenum and -tungsten complexes containing doubly bonded tin or phosphorus. *Polyhedron* **1989**, 8 (13-14), 1884.

20. Lammertsma, K., Phosphinidenes. In *New Aspects in Phosphorus Chemistry III*, Majoral, J.-P., Ed. Springer Berlin Heidelberg: 2003; Vol. 229, pp 95-119.

21. Sterenberg, B. T.; Udachin, K. A.; Carty, A. J., Electrophilic "Fischer Type" Phosphinidene Complexes of Molybdenum, Tungsten, and Ruthenium. *Organometallics* **2001**, 20 (13), 2657-2659.

22. (a) Svava, J.; Mathey, F., Electrophilic insertion of terminal phosphinidene complexes into the carbon-hydrogen bonds of ferrocene. *Organometallics* **1986**, 5 (6), 1159-1161; (b) Mathey, F., The Development of a Carbene-like Chemistry with Terminal Phosphinidene Complexes. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1987**, 26 (4), 275-286; (c) Lammertsma, K.; Chand, P.; Yang, S. W.; Hung, J. T., The reactivity of a terminal phosphinidene complex toward styrenes. *Organometallics* **1988**, 7 (8), 1875-1876; (d) Lammertsma, K.; Hung, J. T.; Chand, P.; Gray, G. M., Addition of a terminal phosphinidene complex to a conjugated diene. Thermal rearrangement of a vinylphosphirane to a 1,4-adduct. *The Journal of Organic Chemistry* **1992**, 57 (24), 6557-6560; (e) Hung, J. T.; Chand, P.; Fronczek, F. R.; Watkins, S. F.; Lammertsma, K., Addition of a terminal phosphinidene complex to norbornadiene. *Organometallics* **1993**, 12 (4), 1401-1405; (f) Hung, J. T.; Lammertsma, K., Addition of a terminal phosphinidene complex to cyclohexadienes. *The Journal of Organic Chemistry* **1993**, 58 (7), 1800-1803; (g) Hung, J. T.; Yang, S. W.; Gray, G. M.; Lammertsma, K., Synthesis of 1-phosphaspiro[2.n]alkanes by addition of terminal phosphinidene complexes to exocyclic olefins. *The Journal of Organic Chemistry* **1993**, 58 (24), 6786-6790; (h) Hung, J.-T.; Yang, S.-W.; Chand, P.; Gray, G. M.; Lammertsma, K., Olefin Reactivities toward the Ph-P-W(CO)₅ Phosphinidene. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, 116 (24), 10966-10971.

23. Wit, J. B. M.; van Eijkel, G. T.; Schakel, M.; Lammertsma, K., The Electrophilic Phosphinidene Complex $iPr_2N-P=Fe(CO)_4$ Trapped by Alkynes. *Tetrahedron* **2000**, 56 (1), 137-141.

24. Sánchez-Nieves, J.; Sterenberg, B. T.; Udachin, K. A.; Carty, A. J., A Thermally Stable and Sterically Unprotected Terminal Electrophilic Phosphinidene Complex of Cobalt and Its Conversion to an η^1 -Phosphirene. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125 (9), 2404-2405.

25. Sánchez-Nieves, J.; Sterenberg, B. T.; Udachin, K. A.; Carty, A. J., The reactivity of terminal chloroaminophosphido ligands towards metal carbonyl complexes. Formation of μ_2 - and μ_3 -phosphinidene clusters. *Inorganica Chimica Acta* **2003**, 350, 486-494.

26. Sterenberg, B. T.; Udachin, K. A.; Carty, A. J., Terminal Aminophosphinidene Complexes of Iron, Ruthenium, and Osmium. *Organometallics* **2003**, 22 (19), 3927-3932.

27. (a) Lang, H.; Eberle, U.; Leise, M.; Zsolnai, L., Synthese und Reaktionsverhalten von (R)(C₅Me₅) P-Co(CO)₃. *Journal of Organometallic Chemistry* **1996**, 519 (1), 137-145; (b) Lang, H.; Orama, O., ein neutraler Phosphenium-ion-Komplex mit Phosphor-Cobalt-Mehrfachbindung. *Journal of Organometallic Chemistry* **1989**, 371 (3), C48-C50.

28. Orpen, A. G.; Brammer, L.; Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Taylor, R., Supplement. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 2. Organometallic compounds and co-ordination complexes of the d- and f-block metals. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1989**, (12), S1-S83.

29. Rajagopalan, R. A.; Jayaraman, A.; Sterenberg, B. T., Reactivity of a dichlorophosphido complex. Nucleophilic substitution reactions at metal coordinated phosphorus. *Journal of Organometallic Chemistry* **2014**, *761*, 84-92.
30. Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Leung, W.-P., The first stable transition metal (molybdenum or tungsten) complexes having a metal-phosphorus(III) double bond: the phosphorus analogues of metal aryl- and alkyl-imides; X-ray structure of $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(=\text{PAr})]$ (Ar = $\text{C}_6\text{H}_2\text{But}_3\text{-2,4,6}$). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1987**, (17), 1282-1283.
31. (a) Hou, Z.; Breen, T. L.; Stephan, D. W., Formation and reactivity of the early metal phosphides and phosphinidenes $\text{Cp}^*_2\text{Zr:PR}$, $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\text{PR})_2$, and $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\text{PR})_3$. *Organometallics* **1993**, *12* (8), 3158-3167; (b) Hou, Z.; Stephan, D. W., Generation and reactivity of the first mononuclear early metal phosphinidene complex, $\text{Cp}^*_2\text{Zr:P}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6})$. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114* (25), 10088-10089; (c) Ho, J.; Hou, Z.; Drake, R. J.; Stephan, D. W., Phosphorus-hydrogen and cyclopentadienyl carbon-hydrogen activation en route to homo- and heterobinuclear zirconocene phosphide and phosphinidene complexes. *Organometallics* **1993**, *12* (8), 3145-3157; (d) Ho, J.; Stephan, D. W., Synthesis of zirconocene phosphinidenes and phosphides via phosphorus-hydrogen activation. *Organometallics* **1991**, *10* (9), 3001-3003.
32. (a) Ho, J.; Rousseau, R.; Stephan, D. W., Synthesis, Structure, and Bonding in Zirconocene Primary Phosphido (PHR-), Phosphinidene ($\text{PR}^2\text{-}$), and Phosphide ($\text{P}^3\text{-}$) Derivatives. *Organometallics* **1994**, *13* (5), 1918-1926; (b) Breen, T. L.; Stephan, D. W., Phosphinidene Transfer Reactions of the Terminal Phosphinidene Complex $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{:PC}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-}t\text{-Bu}_3)(\text{PMe}_3)$. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117* (48), 11914-11921.
33. Bonanno, J. B.; Wolczanski, P. T.; Lobkovsky, E. B., Arsinidene, Phosphinidene, and Imide Formation via 1,2-H₂-Elimination from $(\text{silox})_3\text{HTaEHP}$ (E = N, P, As): Structures of $(\text{silox})_3\text{Ta:EHP}$ (E = P, As). *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116* (24), 11159-11160.
34. Niecke, E.; Hein, J.; Nieger, M., Reactions of chloro((tri-2,4,6-*tert*-butylphenyl)imino)phosphane with anionic transition-metal complexes: stable metalloiminophosphanes and evidence for terminal aminophosphinidene complexes. *Organometallics* **1989**, *8* (9), 2290-2291.
35. Cowley, A. H.; Pellerin, B.; Atwood, J. L.; Bott, S. G., Cleavage of a phosphorus-carbon double bond and formation of a linear terminal phosphinidene complex. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112* (18), 6734-6735.
36. (a) Termaten, A. T.; Schakel, M.; Ehlers, A. W.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Lammertsma, K., N-Heterocyclic Carbene Functionalized Iridium Phosphinidene Complex $[\text{Cp}^*(\text{NHC})\text{Ir}=\text{PMe}_3^*]$: Comparison of Phosphinidene, Imido, and Carbene Complexes. *Chemistry – A European Journal* **2003**, *9* (15), 3577-3582; (b) Termaten, A. T.; Nijbacker, T.; Schakel, M.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Lammertsma, K., Synthesis of Novel Terminal Iridium Phosphinidene Complexes. *Organometallics* **2002**, *21* (15), 3196-3202.
37. Cummins, C. C.; Schrock, R. R.; Davis, W. M., Phosphinidenetantalum(V) Complexes of the Type $[(\text{N}_3\text{N})\text{Ta}=\text{PR}]$ as Phospha-Wittig Reagents. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1993**, *32* (5), 756-759.
38. Stephan, D. W., Zirconium – Phosphorus Chemistry: Strategies in Syntheses, Reactivity, Catalysis, and Utility. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39* (2), 314-329.
39. Basuli, F.; Watson, L. A.; Huffman, J. C.; Mindiola, D. J., Phosphaazaallene and phosphinylimide complexes stemming from a terminal and four-coordinate titanium phosphinidene. *Dalton Transactions* **2003**, (22), 4228-4229.

40. Breen, T. L.; Stephan, D. W., Synthesis and Reactivity of Phosphametallacycles: Sterically Induced Epimerizations and Retrocycloadditions. *Organometallics* **1996**, *15* (26), 5729-5737.
41. Waterman, R.; Hillhouse, G. L., Group Transfer from Nickel Imido, Phosphinidene, and Carbene Complexes to Ethylene with Formation of Aziridine, Phosphirane, and Cyclopropane Products. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (44), 13350-13351.
42. Pikies, J.; Baum, E.; Matern, E.; Chojnacki, J.; Grubba, R.; Robaszkiewicz, A., A new synthetic entry to phosphinophosphinidene complexes. Synthesis and structural characterisation of the first side-on bonded and the first terminally bonded phosphinophosphinidene zirconium complexes $[\mu-(1,2:2-\eta^4\text{Bu}_2\text{P}=\text{P})\{\text{Zr}(\text{Cl})\text{Cp}_2\}_2]$ and $[\{\text{Zr}(\text{PPhMe}_2)\text{Cp}_2\}(\eta^1\text{-P-P}^t\text{Bu}_2)]$. *Chemical Communications* **2004**, (21), 2478-2479.
43. Grubba, R.; Wiśniewska, A.; Baranowska, K.; Matern, E.; Pikies, J., General route for the synthesis of terminal phosphanylphosphido complexes of Zr(IV) and Hf(IV): Structural investigations of the first zirconium complex with a phosphanylphosphido ligand. *Polyhedron* **2011**, *30* (7), 1238-1243.
44. Grubba, R.; Baranowska, K.; Chojnacki, J.; Pikies, J., Access to Side-On Bonded Tungsten Phosphanylphosphinidene Complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, *2012* (20), 3263-3265.
45. Grubba, R.; Wiśniewska, A.; Ponikiewski, Ł.; Caporali, M.; Peruzzini, M.; Pikies, J., Reactivity of Diimido Complexes of Molybdenum and Tungsten towards Lithium Derivatives of Diphosphanes and Triphosphanes. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, *2014* (10), 1811-1817.
46. Fox, A. R.; Clough, C. R.; Piro, N. A.; Cummins, C. C., A Terminal Nitride-to-Phosphide Conversion Sequence Followed by Tungsten Phosphide Functionalization Using a Diphenylphosphenium Synthone. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46* (6), 973-976.
47. Figueroa, J. S.; Cummins, C. C., A niobaziridine hydride system for white phosphorus or dinitrogen activation and N- or P-atom transfer. *Dalton Transactions* **2006**, (18), 2161-2168.
48. Matern, E.; Fritz, G.; Pikies, J., Der thermische Zerfall des $t\text{Bu}_2\text{P-P-P}(\text{Me})t\text{Bu}_2$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1997**, *623* (11), 1769-1773.
49. Krautscheid, H.; Matern, E.; Kovacs, I.; Fritz, G.; Pikies, J., Komplexchemie P-reicher Phosphane und Silylphosphane. XIV. Phosphinophosphiniden $t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P}$ als Ligand in den Pt-Komplexen $[\eta^2\text{-}\{t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ und $[\eta^2\text{-}\{t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PEtPh}_2)_2]$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1997**, *623* (12), 1917-1924.
50. Kovacs, I.; Matern, E.; Fritz, G., Zum Einfluß der Substituenten $\text{R} = \text{Ph}, \text{NEt}_2, \text{iPr}$ und $t\text{Bu}$ in Triphosphanen, $(\text{R}_2\text{P})_2\text{P-SiMe}_3$, und Phosphiden, $\text{Li}(\text{THF})_2[(\text{R}_2\text{P})_2\text{P}]$, auf die Bildung und Eigenschaften von Phosphinophosphiniden-Phosphoranen. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1996**, *622* (6), 935-941.
51. Domanska-Babul, W.; Chojnacki, J.; Matern, E.; Pikies, J., Reactions of $\text{R}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ with $[(\text{R}'_3\text{P})_2\text{PtCl}_2]$. A general and efficient entry to phosphanylphosphinidene complexes of platinum. Syntheses and structures of $[(\eta^2\text{-P}=\text{P}^i\text{Pr}_2)\text{Pt}(p\text{-Tol}_3\text{P})_2]$, $[(\eta^2\text{-P}=\text{P}^t\text{Bu}_2)\text{Pt}(p\text{-Tol}_3\text{P})_2]$, $[\{\eta^2\text{-P}=\text{P}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2\}\text{Pt}(p\text{-Tol}_3\text{P})_2]$ and $[\{\text{Et}_2\text{PhP}\}_2\text{Pt}_2\text{P}_2]$. *Dalton Transactions* **2009**, (1), 146-151.
52. (a) Krautscheid, H.; Matern, E.; Fritz, G.; Pikies, J., Einfluß der Chelatbildner dppe und dppp auf die Bildung und die Eigenschaften der Pt-Komplexe des $t\text{Bu}_2\text{P-P}$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1998**, *624* (3), 501-505; (b) Krautscheid, H.; Matern, E.; Pikies, J.; Fritz, G., Bildung und Struktur des $[\{\eta^2\text{-}t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{P}^t\text{Bu}_2)(\text{PPh}_3)]$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2000**, *626* (10), 2133-2135.

53. (a) Grubba, R.; Ordyszewska, A.; Kaniewska, K.; Ponikiewski, Ł.; Chojnacki, J.; Gudat, D.; Pikies, J., Reactivity of Phosphanylphosphinidene Complex of Tungsten(VI) toward Phosphines: A New Method of Synthesis of catena-Polyphosphorus Ligands. *Inorganic Chemistry* **2015**, *54* (17), 8380-8387; (b) Grubba, R.; Ordyszewska, A.; Ponikiewski, L.; Gudat, D.; Pikies, J., An investigation on the chemistry of the $R_2P=P$ ligand: reactions of a phosphanylphosphinidene complex of tungsten(vi) with electrophilic reagents. *Dalton Transactions* **2016**, *45* (5), 2172-2179.
54. Olkowska-Oetzel, J.; Pikies, J., Review: Chemistry of the phosphinophosphinidene $tBu_2P=P$, a novel π -electron ligand. *Applied Organometallic Chemistry* **2003**, *17* (1), 28-35.
55. Krautscheid, H.; Matern, E.; Olkowska-Oetzel, J.; Pikies, J.; Fritz, G., Bildung und Struktur von $[\mu-(1,2:2-\eta-tBu_2P-P)\{Mo(CO)_2cp'\}_2]$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2001**, *627* (7), 1505-1507.
56. Kurz, S.; Hey-Hawkins, E., Synthese und kristallstruktur von $CpO_2Zr\{P(2,4,6-Me_3C_6H_2)P(2,4,6-Me_3C_6H_2)\}$ ($CpO = \eta^5-C_5Me_4Et$). Erste röntgenstrukturanalytische untersuchung eines zirkonocen-diphosphen-komplexes. *Journal of Organometallic Chemistry* **1993**, *462* (1), 203-207.
57. Grubba, R.; Wisniewska, A.; Baranowska, K.; Matern, E.; Pikies, J., Syntheses and structures of the first terminal phosphanylphosphido complex of hafnium $[Cp_2Hf(Cl)\{\eta^1-(Me_3Si)P-P(NEt_2)_2\}]$ and the first zirconocene-phosphanylphosphinidene dimer $[Cp_2Zr\{\mu^2-P-P(NEt_2)_2\}_2ZrCp_2]$. *Dalton Transactions* **2011**, *40* (9), 2017-2024.
58. Driess, M.; Aust, J.; Merz, K., From Dinuclear Zirconium(+3)-Phosphido Complexes $\{[Cp_2ZrP(H)R]_2\}$ to the First Neutral Zirconocene-Phosphinidene Dimers $[(Cp_2ZrPR)_2]$ by P-H Dehydrogenation. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2005**, *2005* (5), 866-871.
59. Ho, J.; Drake, R. J.; Stephan, D. W., $[Cp_2Zr(\mu-PPh)]_2[(THF)_3Li]_2(\mu-N_2)$: a remarkable salt of a zirconocene phosphinidene dianion and lithium dication containing side-bound dinitrogen. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115* (9), 3792-3793.
60. Zauliczny, M.; Grubba, R.; Ponikiewski, Ł.; Pikies, J., Phosphanylphosphido and phosphanylphosphinidene complexes of zirconium(IV) supported by bidentate N,N ligands. *Polyhedron* **2017**, *123*, 353-360.
61. Feynman, R. P.; Leighton, R. B.; Sands, M. L., *The Feynman Lectures on Physics*. Addison-Wesley: 1963.
62. Gill, P. M. W., Molecular integrals Over Gaussian Basis Functions. In *Advances in Quantum Chemistry*, Sabin, J. R.; Zerner, M. C., Eds. Academic Press: 1994; Vol. 25, pp 141-205.
63. Grubba, R.; Zauliczny, M.; Ponikiewski, L.; Pikies, J., The reactivity of 1,1-dichloro-2,2-di-tert-butyldiphosphane towards lithiated metal carbonyls: a new entry to phosphanylphosphinidene dimers. *Dalton Transactions* **2016**, *45* (12), 4961-4964.
64. (a) Lindsell, W. E.; McCullough, K. J.; Planck, S., Binuclear Binuclear complexes of rhodium or copper with pentamethylcyclopentadienyltricarbonyltungsten. Crystal structure of $(\eta^5-C_5Me_5)(CO)W(\mu-CO)_2Rh(PPh_3)_2$. *Journal of Organometallic Chemistry* **1995**, *491* (1-2), 275-281; (b) Ameer, S. F.; Hund, H.-U.; Salzer, A., New heterodimetallic cyclopentadienyl carbonyl complexes: crystal structure of $(C_5Me_4Et)(\mu-CO)_3Ru(C_5Me_5)$. *Journal of Organometallic Chemistry* **1996**, *520* (1-2), 79-84.
65. Fritz, G.; Vaahs, T.; Härer, J., Bildung und Reaktionen silylierter Diphosphane. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1987**, *552* (9), 11-17.
66. Marinetti, A.; Charrier, C.; Mathey, F.; Fischer, J., A kinetic study of the generation of terminal phosphinidene complexes from 7-phosphanorbornadiene complexes. X-ray crystal structure analysis of the dimers of terminal phosphinidene complexes. *Organometallics* **1985**, *4* (12), 2134-2138.

67. Dillon, K. B.; Gibson, V. C.; Howard, J. A. K.; Sequeira, L. J.; Jing Wen, Y., Bis(imido) molybdenum(IV) complexes containing η^2 -diphosphene ligands. *Polyhedron* **1996**, *15* (23), 4173-4177.
68. Krautscheid, H.; Matern, E.; Fritz, G.; Pikies, J., $[\text{Co}_4\text{P}_2(\text{PtBu}_2)_2(\text{CO})_8]$ und $[\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_2\text{P}_4\text{tBu}_4]$ aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{tBu}_2\text{P}=\text{P}(\text{Me})\text{tBu}_2$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2000**, *626* (5), 1087-1090.
69. Fonseca Guerra, C.; Snijders, G. J.; te Velde, G.; Baerends, J. E., Towards an order-N DFT method. *Theoretical Chemistry Accounts* **1998**, *99* (6), 391-403.
70. (a) Becke, A. D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A* **1988**, *38* (6), 3098-3100; (b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B* **1988**, *37* (2), 785-789; (c) Becke, A. D., A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98* (2), 1372-1377; (d) Becke, A. D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98* (7), 5648-5652.
71. (a) van Lenthe, E.; Baerends, E.-J.; Snijders, J. G., Relativistic regular two-component Hamiltonians. *The Journal of chemical physics* **1993**, *99* (6), 4597-4610; (b) van Lenthe, E.; Baerends, E.-J.; Snijders, J. G., Relativistic total energy using regular approximations. *The Journal of chemical physics* **1994**, *101* (11), 9783-9792; (c) van Lenthe, E.; Ehlers, A.; Baerends, E.-J., Geometry optimizations in the zero order regular approximation for relativistic effects. *The Journal of chemical physics* **1999**, *110* (18), 8943-8953.
72. Van Lenthe, E.; Baerends, E. J., Optimized Slater-type basis sets for the elements 1-118. *Journal of computational chemistry* **2003**, *24* (9), 1142-1156.
73. (a) Clark, T. J.; Jaska, C. A.; Turak, A.; Lough, A. J.; Lu, Z.-H.; Manners, I., Transition Metal-Catalyzed Dissociation of Phosphine-Gallane Adducts: Isolation of Mechanistic Model Complexes and Heterogeneous Catalyst Poisoning Studies. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46* (18), 7394-7402; (b) Jones, R. A.; Seeberger, M. H.; Stuart, A. L.; Whittlesey, B. R.; Wright, T. C., Structures of bis[tricarbonyl(trimethylphosphine)cobalt] (1) and dicarbonylchlorobis(trimethylphosphine)cobalt (2). *Acta Crystallographica Section C* **1986**, *42* (4), 399-402.
74. Klein, H. F.; Karsch, H. H., Tris(trimethylphosphine)cobalt(I) halides. Preparation and properties. *Inorganic Chemistry* **1975**, *14* (3), 473-477.
75. (a) Samir Arabi, M.; Maisonnat, A.; Attali, S.; Poilblanc, R., Tervalent phosphorus derivatives of cobalt carbonyls: IV. Comparison of the reactions of phosphites and phosphines with dicobalt octacarbonyl. *Journal of Organometallic Chemistry* **1974**, *67* (1), 109-118; (b) Attali, S.; Poilblanc, R., Trivalent phosphorus derivatives of cobalt carbonyls. II. Synthesis and physico-chemical studies of new cations in the hypothetical pentacarbonyl cobalt(I) series. *Inorganica Chimica Acta* **1972**, *6* (Supplement C), 475-479.
76. Matern, E.; Olkowska-Oetzel, J.; Pikies, J.; Fritz, G., Die Reaktionen von $\text{tBu}_2\text{P}=\text{P}(\text{Me})\text{tBu}_2$ und $(\text{Me}_3\text{Si})\text{tBuP}=\text{P}(\text{Me})\text{tBu}_2$ mit PR_3 . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2001**, *627* (8), 1767-1770.
77. Gambaro, J. J.; Hohman, W. H.; Meek, D. W., Syntheses and characterization of trigonal-bipyramidal rhodium(I) complexes of tris(2-(diphenylphosphino)ethyl)phosphine and determination of a spectroscopic trans-influence series by phosphorus-31{proton} NMR spectroscopy. *Inorganic Chemistry* **1989**, *28* (22), 4154-4159.
78. (a) King, R. B.; Fu, W. K.; Holt, E. M., (Dialkylamido)phosphorus metal carbonyls. 2. Bis(diisopropylamino)phosphido and (diisopropylamino)phosphinidene metal carbonyl complexes from reactions of manganese and cobalt carbonyls with

bis(diisopropylamino)phosphine. *Inorganic Chemistry* **1986**, 25 (14), 2390-2394; (b) Beurich, H.; Richter, F.; Vahrenkamp, H., Vergleich der molekularen Strukturen und Kristallpackungen von $[\mu_3\text{-Phenylphosphiniden-nonacarbonyl-triangulo-tricobalt}]$ und $[\mu_3\text{-Phenylphosphiniden-nonacarbonyl-triangulo-dicobalteisen}]$. *Acta Crystallographica Section B* **1982**, 38 (12), 3012-3016; (c) Beurich, H.; Madach, T.; Richter, F.; Vahrenkamp, H., Experiments on the HOMO-LUMO Nature of Metal-Metal Bonds. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1979**, 18 (9), 690-691.

79. MacNeil, J. H.; Chiverton, A. C.; Fortier, S.; Baird, M. C.; Hynes, R. C.; Williams, A. J.; Preston, K. F.; Ziegler, T., An x-ray crystallographic and single-crystal EPR investigation of the cationic, iron-centered radical tricarbonylbis(triphenylphosphine)iron(I), $\{\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)^{2+}\}$. A theoretical examination of the structural preferences of five-coordinated seventeen-electron complexes. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, 113 (26), 9834-9842.

80. (a) Alt, H. G.; Köppl, A., Effect of the Nature of Metallocene Complexes of Group IV Metals on Their Performance in Catalytic Ethylene and Propylene Polymerization. *Chemical Reviews* **2000**, 100 (4), 1205-1222; (b) Coates, G. W., Precise Control of Polyolefin Stereochemistry Using Single-Site Metal Catalysts. *Chemical Reviews* **2000**, 100 (4), 1223-1252.

81. (a) Wade, S. R.; Wallbridge, M. G. H.; Willey, G. R., Transition metal-phosphide chemistry: synthesis of $[\text{M}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{PR}_2)_2]$ ($\text{M} = \text{Zr}$, $\text{R} = \text{Ph}$; $\text{M} = \text{Hf}$, $\text{R} = \text{Ph}$ or cyclo-C₆H₁₁) and $[\{\text{M}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{PR}_2)_2\}]$ ($\text{M} = \text{Ti}$, $\text{R} = \text{Ph}$ or Me ; $\text{M} = \text{Zr}$ or Hf , $\text{R} = \text{Me}$), and their reactions with protic and halogen-containing species. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1983**, (12), 2555-2559; (b) Dick, D. G.; Stephan, D. W., Structure and magnetic properties of $[\text{Cp}_2\text{M}(\mu\text{-PEt}_2)]_2$ ($\text{M} = \text{Ti}$, Zr). *Canadian Journal of Chemistry* **1991**, 69 (7), 1146-1152.

82. (a) Driess, M.; Aust, J.; Merz, K., P-H Activation By Zirconium Amido Complexes: From New Phosphanidozirconium Complexes to the First Zr₂P₆ Cluster with the $[\text{RP-P-PR}]_3$ -Ligand $[\text{R} = \text{Me}_2(\text{iPrMe}_2\text{C})\text{Si}]$. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2002**, 2002 (11), 2961-2964; (b) Hey, E.; Weller, F., Die Reaktion von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(1,2,3-triphenyltriphosphan-1,3-diyl)zirconium(IV), , mit Diazoessigsäureethylester ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$). *Chemische Berichte* **1988**, 121 (6), 1207-1211; (c) Fromm, K.; Baum, G.; Hey-Hawkins, E., Synthese und Molekülstruktur von meso-(1,2,3-Tricyclohexyltriphosphan-1,3-diyl)zirconocen(IV), Cp_2 ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\text{Cy} = \text{C}_6\text{H}_{11}$). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1992**, 615 (9), 35-38; (d) Hey-Hawkins, E.; Kurz, S., PH-funktionelle ZirconocenPhosphido-Komplexe—Synthese von $\text{Cp}_2\text{ZrPH}(2,4,6\text{-tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2)(\text{X})$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$, $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{PH}(2,4,6\text{-tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2)$) und Molekülstruktur von $\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{PH}(2,4,6\text{-tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2)\}_2$. *Journal of Organometallic Chemistry* **1994**, 479 (1), 125-133.

83. (a) Weber, L.; Meine, G.; Boese, R.; Augart, N., Transition-metal-substituted diphosphenes. 8. Synthesis structure, and reactivity of mononuclear complexes of zirconium and hafnium containing the bis(trimethylsilyl)phosphide ligand. *Organometallics* **1987**, 6 (12), 2484-2488; (b) Hey-Hawkins, E.; Lappert, M. F.; Atwood, J. L.; Bott, S. G., Bis(trimethylsilyl)phosphido complexes. Part 3. Syntheses, structures and reactions of [bis(trimethylsilyl)phosphido]-zirconocene(IV) complexes and the X-ray structure of $\{\text{AlMe}_2[\mu\text{-P}(\text{SiMe}_3)_2]\}_2$. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1991**, (S), 939-948; (c) Hey, E.; Lappert, M. F.; Atwood, J. L.; Bott, S. G., Insertion of diphenyldiazomethane into $[\text{ZrCp}_2(\text{Cl})\text{PR}_2]$ ($\text{Cp} = \eta\text{-C}_5\text{H}_5$, $\text{R} = \text{SiMe}_3$); X-ray structures of $[\text{ZrCp}_2(\text{PR}_2)\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ OR Me) and $[\text{ZrCp}_2(\text{Cl})\{\text{N}(\text{CPh}_2)\text{NPR}_2\}]$. *Polyhedron* **1988**, 7 (19-20), 2083-2086.

84. (a) Mathey, F., Developing the chemistry of monovalent phosphorus. *Dalton Transactions* **2007**, (19), 1861-1868; (b) Fermin, M. C.; Stephan, D. W., Catalytic Oligomerization of Primary Phosphines by the Anionic Zirconocene Trihydride: $[\text{Cp}^*\text{ZrH}_3]$. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117 (50), 12645-12646; (c) Urnezisus, E.; Lam, K.-

- C.; Rheingold, A. L.; Protasiewicz, J. D., Triphosphane formation from the terminal zirconium phosphinidene complex $[\text{Cp}_2\text{Zr-PDmp}(\text{PMe}_3)]$ ($\text{Dmp}=2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$) and crystal structure of $\text{DmpP}(\text{PPh}_2)_2$. *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, 630 (2), 193-197; (d) Kilgore, U. J.; Fan, H.; Pink, M.; Urnezis, E.; Protasiewicz, J. D.; Mindiola, D. J., Phosphinidene group-transfer with a phospho-Wittig reagent: a new entry to transition metal phosphorus multiple bonds. *Chemical Communications* **2009**, (30), 4521-4523.
85. Bourget-Merle, L.; Lappert, M. F.; Severn, J. R., The Chemistry of β -Diketiminatometal Complexes. *Chemical Reviews* **2002**, 102 (9), 3031-3066.
86. (a) Kakaliou, L.; Scanlon; Qian, B.; Baek, S. W.; Smith, M. R.; Motry, D. H., Five- and Six-Coordinate Group 4 Compounds Stabilized by β -Ketimate and Diketimate Ligands: Syntheses and Comparisons between Solid-State and Solution Structures. *Inorganic Chemistry* **1999**, 38 (26), 5964-5977; (b) Vollmerhaus, R.; Rahim, M.; Tomaszewski, R.; Xin, S.; Taylor, N. J.; Collins, S., Ethylene Polymerization Using β -Diketimine Complexes of Zirconium. *Organometallics* **2000**, 19 (11), 2161-2169; (c) Rahim, M.; Taylor, N. J.; Xin, S.; Collins, S., Synthesis and Structure of Acyclic Bis(ketenimine) Complexes of Zirconium. *Organometallics* **1998**, 17 (7), 1315-1323; (d) Gong, S.; Ma, H.; Huang, J., Zirconium complexes with versatile β -diketimate ligands: Synthesis, structure, and ethylene polymerization. *Journal of Organometallic Chemistry* **2008**, 693 (23), 3509-3518.
87. (a) Basuli, F.; Tomaszewski, J.; Huffman, J. C.; Mindiola, D. J., Four-Coordinate Phosphinidene Complexes of Titanium Prepared by α -H-Migration: Phospha-Staudinger and Phosphaalkene-Insertion Reactions. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125 (34), 10170-10171; (b) Zhao, G.; Basuli, F.; Kilgore, U. J.; Fan, H.; Aneetha, H.; Huffman, J. C.; Wu, G.; Mindiola, D. J., Neutral and Zwitterionic Low-Coordinate Titanium Complexes Bearing the Terminal Phosphinidene Functionality. Structural, Spectroscopic, Theoretical, and Catalytic Studies Addressing the Ti-P Multiple Bond. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128 (41), 13575-13585.
88. Bailey, B. C.; Huffman, J. C.; Mindiola, D. J.; Weng, W.; Ozerov, O. V., Remarkably Stable Titanium Complexes Containing Terminal Alkylidene, Phosphinidene, and Imide Functionalities. *Organometallics* **2005**, 24 (7), 1390-1393.
89. Kühn, O., *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy: A Concise Introduction for the Synthetic Organic and Organometallic Chemist*. Springer Berlin Heidelberg: 2008.
90. Urn \acute{z} ius, E.; Klippenstein, S. J.; Protasiewicz, J. D., Sterically promoted zirconium-phosphorus π -bonding: structural investigations of $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\{\text{P}(\text{H})\text{Dmp}\}]$ and $[\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{P}(\text{H})\text{Dmp}\}_2]$ ($\text{Dmp}=2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$). *Inorganica Chimica Acta* **2000**, 297 (1-2), 181-190.
91. (a) Ponikiewski, Ł.; Pikies, J., In *International Conference on Phosphorus Chemistry*, Dublin, 2014; (b) Ponikiewski, Ł.; Ziółkowska, A.; Pikies, J., In *58th Conference of Polish Chemical Society*, Gdańsk, 2015.
92. Fritz, G.; Scheer, P., Silylphosphanes: Developments in Phosphorus Chemistry. *Chemical Reviews* **2000**, 100 (9), 3341-3402.
93. (a) Domańska-Babul, W.; Baranowska, K.; Grubba, R.; Matern, E.; Pikies, J., Syntheses and crystal structures of lithium derivatives of diphosphanes $\text{R}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}_3\text{L}$, $\text{R}=\text{Ph}$, $i\text{Pr}$ and $i\text{Pr}_2\text{N}$, $\text{L}=\text{THF}$ or DME . *Polyhedron* **2007**, 26 (18), 5491-5496; (b) Sattler, E.; Matern, E.; Rothenberger, A.; Okrut, A.; Bombicz, P.; Fernández, I.; Kovács, I., From Neutral to Ionic Species: Syntheses and X-ray Crystallographic and Multinuclear NMR Spectroscopic Studies of $\text{Li}\cdots\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{-PtBu}_2$ and Its Solvent Complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, 2014 (1), 221-232.
94. Trinquier, G.; Bertrand, G., Binding phosphinidenes to transition-metal fragments. *Inorganic Chemistry* **1985**, 24 (23), 3842-3856.

95. Wiśniewska, A.; Baranowska, K.; Grubba, R.; Matern, E.; Pikies, J., Reactions of Lithium Salts of Triphosphanes $t\text{Bu}_2\text{P-PLi-PtBu}_2$ and $t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P(NEt}_2)_2$ with Metal Complexes $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{MCl}_2]$ ($\text{M} = \text{Ni, Pd, Pt, R}_3\text{P} = \text{Et}_3\text{P, pTol}_3\text{P, Ph}_2\text{EtP, iPr}_3\text{P}$). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2010**, 636 (8), 1549-1556.
96. Fritz, G.; Vaahs, T.; Fleischer, H.; Matern, E., $t\text{Bu}_2\text{P-P-PtBu}_2$. LiBr and the Formation of $t\text{Bu}_2\text{P}$. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1989**, 28 (3), 315-316.
97. Breuers, V.; Lehmann, C. W.; Frank, W., Unusual Bonding and Properties in Main Group Element Chemistry: Rational Synthesis, Characterization, and Experimental Electron Density Determination of Mixed-Valent Tetraphosphetes. *Chemistry – A European Journal* **2015**, 21 (12), 4596-4606.
98. (a) Ponikiewski, Ł.; Ziólkowska, A.; Pikies, J., Reactions of Lithiated Diphosphanes $\text{R}_2\text{P-P(SiMe}_3)_2\text{Li}$ ($\text{R} = t\text{Bu}$ and $i\text{Pr}$) with $[\text{MeNacnacTiCl}_2\cdot\text{THF}]$ and $[\text{MeNacnacTiCl}_3]$. Formation and Structure of Titanium(III) and Titanium(IV) β -Diketiminato Complexes Bearing the Side-on Phosphanylphosphido and Phosphanylphosphinidene Functionalities. *Inorganic Chemistry* **2017**, 56 (3), 1094-1103; (b) Figueroa, J. S.; Cummins, C. C., Diorganophosphanylphosphinidenes as Complexed Ligands: Synthesis via an Anionic Terminal Phosphide of Niobium. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, 43 (8), 984-988.
99. (a) Grubba, R.; Baranowska, K.; Gudat, D.; Pikies, J., Reactions of Lithiated Diphosphanes $\text{R}_2\text{P-P(SiMe}_3)_2\text{Li}$ ($\text{R} = t\text{Bu, iPr, iPr}_2\text{N, Et}_2\text{N}$) with $[\text{Cp}_2\text{WCl}_2]$. Syntheses and Structures of the First Terminal Phosphanylphosphido Complexes of Tungsten(IV). *Organometallics* **2011**, 30 (24), 6655-6660; (b) Kruczyński, T.; Grubba, R.; Baranowska, K.; Pikies, J., Syntheses and structures of the first terminal phosphanylphosphido complexes of molybdenum(IV). *Polyhedron* **2012**, 39 (1), 25-30.
100. Krautscheid, H.; Matern, E.; Fritz, G.; Pikies, J., Reaktionen des $[\eta^2\text{-}\{P\text{-PtBu}_2\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ und $[\eta^2\text{-}\{P\text{-PtBu}_2\}\text{Pt}(\text{dppe})]$ mit Metallcarbonylen. Bildung von $[\eta^2\text{-}\{(\text{CO})_5\text{M}\cdot\text{P-PtBu}_2\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Cr, W}$) und $[\eta^2\text{-}\{(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{P-PtBu}_2\}\text{Pt}(\text{dppe})]$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1998**, 624 (10), 1617-1621.
101. Vogel, A. I.; Furniss, B. S., *Vogel's textbook of practical organic chemistry*. Longman: 1989.
102. Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L., Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal of Computational Chemistry* **2011**, 32 (7), 1456-1465.
103. Hirshfeld, F. L., Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theoretica chimica acta* **1977**, 44 (2), 129-138.
104. Mayer, I., Charge, bond order and valence in the AB initio SCF theory. *Chemical Physics Letters* **1983**, 97 (3), 270-274.
105. Parr, R. G.; Yang, W., Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity. *Journal of the American Chemical Society* **1984**, 106 (14), 4049-4050.
106. E. D. Glendening, J., K. Badenhop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, and F. Weinhold *NBO 6.0*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin: 2013.
107. Reed, A. E.; Weinhold, F., Natural localized molecular orbitals. *The Journal of Chemical Physics* **1985**, 83 (4), 1736-1740.
108. Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F., Natural population analysis. *The Journal of Chemical Physics* **1985**, 83 (2), 735-746.
109. Glendening, E. D.; Weinhold, F., Natural resonance theory: I. General formalism. *Journal of Computational Chemistry* **1998**, 19 (6), 593-609.
110. Mitoraj, M. P.; Michalak, A.; Ziegler, T., A Combined Charge and Energy Decomposition Scheme for Bond Analysis. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2009**, 5 (4), 962-975.

111. Pearson, R. G., Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of the American Chemical Society* **1963**, 85 (22), 3533-3539.
112. (a) Parr, R. G.; Pearson, R. G., Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, 105 (26), 7512-7516; (b) Pearson, R. G., Chemical hardness and density functional theory. *Journal of Chemical Sciences* **2005**, 117 (5), 369-377.
113. Stender, M.; Wright, R. J.; Eichler, B. E.; Prust, J.; Olmstead, M. M.; Roesky, H. W.; Power, P. P., The synthesis and structure of lithium derivatives of the sterically encumbered β -diketiminate ligand $[(2,6\text{-Pr}^i_2\text{H}_3\text{C}_6)\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}]_2\text{CH}$], and a modified synthesis of the aminoimine precursor. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2001**, (23), 3465-3469.
114. Zhang, X.; Zhu, Q.; Guzei, I. A.; Jordan, R. F., General Synthesis of Racemic Me₂Si-Bridged Bis(indenyl) Zirconocene Complexes. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122 (33), 8093-8094.
115. LoCoco, M. D.; Zhang, X.; Jordan, R. F., Chelate-Controlled Synthesis of Racemic ansa-Zirconocenes. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126 (46), 15231-15244.
116. Bergbreiter, D. E.; Killough, J. M., Reactions of potassium-graphite. *Journal of the American Chemical Society* **1978**, 100 (7), 2126-2134.
117. Iwata, M.; Okazaki, M.; Tobita, H., Insertion of Pyridine into an Iron-Silicon Bond and Photochemical Conversion of the Insertion Product $\text{Cp}^*(\text{OC})\text{Fe}\{\eta^3(\text{C},\text{C},\text{C})\text{-C}_5\text{H}_5\text{NSiMe}_2\text{NPh}_2\}$ to a Sandwich Compound. *Organometallics* **2006**, 25 (26), 6115-6124.
118. Catheline, D.; Astruc, D., Piano-stool (pentamethylcyclopentadienyl)iron complexes: syntheses and simple coordination chemistry. *Organometallics* **1984**, 3 (7), 1094-1100.
119. Sánchez-Nieves, J.; Sterenberg, B.; Udachin, K.; Carty, A., The Synthesis and Reactivity of New μ -2- and μ -3-Aminophosphinidene Cobalt Complexes. *Journal of Cluster Science* **2004**, 15 (2), 151-162.
120. Martín-Matute, B.; Edin, M.; Bogár, K.; Kaynak, F. B.; Bäckvall, J.-E., Combined Ruthenium(II) and Lipase Catalysis for Efficient Dynamic Kinetic Resolution of Secondary Alcohols. Insight into the Racemization Mechanism. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127 (24), 8817-8825.
121. Slocum, D. W.; Duraj, S.; Matusz, M.; Cmarik, J. L.; Simpson, K. M.; Owen, D. A., Models for Highly Phenylated Transition Metal-Containing Polymers: Derivatives of the Pentaphenylcyclopentadienyl Ligand. In *Metal-Containing Polymeric Systems*, Sheats, J.; Carraher, C., Jr.; Pittman, C., Jr., Eds. Springer US: 1985; pp 59-68.
122. Persson, C.; Andersson, C., $\text{WCl}_4(\text{DME})$: a facile entry into bis(cyclopentadienyl) complexes of tungsten(IV). Synthesis of bis(cyclopentadienyl)tungsten dihydride. *Organometallics* **1993**, 12 (6), 2370-2371.
123. Francis, B. R.; Green, M. L. H.; Luong-thi, T.; Moser, G. A., Preparation and reactions of cyclo-tetra- μ -lithio-tetrakis[bis(η -cyclo-pentadienyl)hydrido-molybdenum] and -tungsten] and some bis(η -cyclopentadienyl) derivatives of molybdenum and tungsten. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1976**, (14), 1339-1345.
124. Zhu, K.; Achord, P. D.; Zhang, X.; Krogh-Jespersen, K.; Goldman, A. S., Highly Effective Pincer-Ligated Iridium Catalysts for Alkane Dehydrogenation. DFT Calculations of Relevant Thermodynamic, Kinetic, and Spectroscopic Properties. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126 (40), 13044-13053.
125. Ho, T.-L.; Fieser, M.; Fieser, L.; Danheiser, R.; Roush, W.; Fieser, L. F.; Fieser, M.; Ho, T.-L., Lithium aluminum hydride. In *Fieser and Fieser's Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Inc.: 2006.

126. Fryzuk, M. D.; Carter, A.; Westerhaus, A., Synthesis and stereochemistry of reactive mono(amido phosphine) derivatives of zirconium(IV) and hafnium(IV). X-ray crystal structures of fac-HfCl₃[N(SiMe₂CH₂PMe₂)₂] and mer-ZrCl₃[N(SiMe₂CH₂P(CHMe₂)₂)₂]. *Inorganic Chemistry* **1985**, 24 (5), 642-648.
127. Bender, H. R. G.; Niecke, E.; Nieger, M.; Westermann, H., Synthese, Struktur und Reaktivität von Bis(dialkylamino)diphosphanen. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1994**, 620 (7), 1194-1202.