

Politechnika Gdańska  
Wydział Chemiczny  
Katedra Chemii Nieorganicznej

Rozprawa doktorska

*REAKCJE CHLORKÓW CYRKONOCENÓW Z POCHODNYMI LITOWYMI  
DIFOSFANÓW  $R_2PP(SiMe_3)Li$  ( $R = {}^tBu, {}^iPr, {}^iPr_2N, Et_2N$ )*

Agnieszka Łapczuk - Krygier

Promotor: prof. dr hab. inż. Jerzy Pikies

Gdańsk 2011

*Badania finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach  
projektu badawczego N N204 145038*

Najserdeczniejsze podziękowania pragnę złożyć  
Prof. dr hab. inż. Jerzemu Pikiesowi  
za poświęcony mi czas i nieocenioną pomoc  
w opracowaniu niniejszej pracy.  
Dziękuję również wszystkim koleżankom, kolegom i pracownikom  
z Katedry Chemii Nieorganicznej Politechniki Gdańskiej  
za pomoc i życzliwość.  
Szczególne podziękowania składam zaś Najbliższym,  
bez wsparcia których ta praca nigdy by nie powstała.

## Spis treści

1. Wstęp.....	6
2. Cel i zakres pracy.....	7
<b>Część teoretyczna.....</b>	<b>8</b>
3. Ligand fosfanylofosfinidenowy .....	9
4. Ligand cyklopentadienylowy .....	21
<b>Badania własne .....</b>	<b>27</b>
5. Reaktywność dichlorocykonocenów .....	29
5.1. Reakcje z udziałem $[\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2]$ .....	29
Kompleksy fosfanylofosfidowe $[\text{R}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Ind}_2]$ .....	29
Struktura $[(2-\eta-(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\{\text{Zr}(\text{Cl})\text{Ind}_2]$ .....	35
Struktura $[(2-\eta-(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\{\text{Zr}(\text{Cl})\text{Ind}_2]$ .....	36
Struktura $[(2-\eta-t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\{\text{Zr}(\text{Cl})\text{Ind}_2]$ .....	38
Reakcje $[\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2]$ z $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ .....	39
Reakcje $[\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2]$ z $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ .....	40
Reakcje $[\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2]$ z $i\text{Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ .....	40
Reakcje $[\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2]$ z $t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ .....	41
5.2. Reakcje z udziałem $[\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2]$ .....	43
Kompleksy polifosforowe .....	43
Struktura $[(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP})_2\text{P}_2\text{ZrCp}^*\text{Cp}]$ .....	48
Struktura $[(t\text{Bu}_2\text{PP})_2\text{P}_2\text{ZrCp}^*\text{Cp}]$ .....	49
Struktura $[(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}]_2\text{P}_2]$ .....	50
Reakcje $[\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2]$ z $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ .....	51
Struktura $[\{[(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}](\text{Et}_2\text{NP})_2\text{PZrCp}_2\text{O}\}]$ .....	54
Reakcje $[\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2]$ z $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ .....	55
Reakcje $[\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2]$ z $i\text{Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ .....	56
Struktura $[\{(\eta^2-i\text{Pr}_2\text{P})_2\text{P}\}\text{Li}\{(\eta^2-i\text{Pr}_2\text{P})_2\text{PLiTHF}\}]$ .....	57
Reakcje $[\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2]$ z $t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ .....	59
5.3. Reakcje z udziałem $[\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3]$ .....	60
5.4. Reakcje z udziałem $[(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{ZrCl}_2]$ .....	61
Reakcje $[(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{ZrCl}_2]$ z $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ .....	61
Reakcje $[(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{ZrCl}_2]$ z $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ .....	62
Struktura $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{Zr}(\text{Cl})-\text{O}-(\text{Cl})\text{Zr}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2]$ .....	63
Reakcje $[(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{ZrCl}_2]$ z $i\text{Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ .....	64
Reakcje $[(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{ZrCl}_2]$ z $t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ .....	65
5.5. Reakcje z udziałem $[(\text{Cp}^{\text{SiMe}_3})_2\text{ZrCl}_2]$ .....	65
5.6. Reakcje z udziałem $[(\text{Cp}^{\text{tBu}})_2\text{ZrCl}_2]$ .....	66
5.7. Reakcje z udziałem $[\text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_2]$ .....	66
5.8. Reakcje z udziałem $[\text{Flu}_2\text{ZrCl}_2]$ .....	66
Struktura $[\text{Flu}_2\text{CpZrCl}]$ .....	67
5.9. Reakcje z udziałem $[\text{ZrCl}_4\cdot 2\text{THF}]$ .....	68

<b>Część doświadczalna .....</b>	<b>69</b>
6. Technika pracy.....	70
6.1 Przygotowanie rozpuszczalników .....	71
6.2 Synteza substratów .....	72
7. Syntezy kompleksów .....	80
7.1 Syntezy z udziałem soli $(Et_2N)_2 P-P(SiMe_3)Li$ .....	80
I. Syntezy z udziałem $[(Cp^{Me})_2ZrCl_2]$ .....	80
II. Syntezy z udziałem $[Cp^*CpZrCl_2]$ .....	82
III. Syntezy z udziałem $[ZrCl_4 \cdot 2THF]$ .....	88
IV. Syntezy z udziałem $[Ind_2ZrCl_2]$ .....	89
V. Syntezy z udziałem $[(Cp^{SiMe_3})_2ZrCl_2]$ .....	94
VI. Syntezy z udziałem $[Flu_2ZrCl_2]$ .....	95
7.2 Syntezy z udziałem soli $(iPr_2N)_2 P-P(SiMe_3)Li$ .....	96
I. Syntezy z udziałem $[(Cp^{Me})_2ZrCl_2]$ .....	96
II. Syntezy z udziałem $[Cp^*CpZrCl_2]$ .....	101
III. Syntezy z udziałem $[Ind_2ZrCl_2]$ .....	106
IV. Syntezy z udziałem $Cp^*ZrCl_3$ .....	108
V. Syntezy z udziałem $[(Cp^{SiMe_3})_2ZrCl_2]$ .....	109
VI. Syntezy z udziałem $[(Cp^{tBu})_2ZrCl_2]$ .....	109
7.3 Syntezy z udziałem soli $iPr_2 P-P(SiMe_3)Li$ .....	111
I. Syntezy z udziałem $[(Cp^{Me})_2ZrCl_2]$ .....	111
II. Syntezy z udziałem $[Cp^*CpZrCl_2]$ .....	115
III. Syntezy z udziałem $[ZrCl_4]$ .....	118
IV. Syntezy z udziałem $[Ind_2ZrCl_2]$ .....	119
7.4 Syntezy z udziałem soli $tBu_2P-P(SiMe_3)Li$ .....	121
I. Syntezy z udziałem $[(Cp^{Me})_2ZrCl_2]$ .....	121
II. Syntezy z udziałem $[Cp^*CpZrCl_2]$ .....	122
III. Syntezy z udziałem $[ZrCl_4]$ .....	130
IV. Syntezy z udziałem $[Ind_2ZrCl_2]$ .....	131
7.5 Reakcje wobec $P_4$ .....	135
8. Podsumowanie .....	136
9. Aparatura .....	138
10. Wykaz skrótów i symboli .....	139
11. Dokumentacja wyników .....	140
13. Dane krystalograficzne .....	143
14. Literatura .....	146

## 1. Wstęp

Badania, prowadzone w Katedrze Chemii Nieorganicznej Politechniki Gdańskiej od lat skupiają się wokół chemii liganda fosfanylofosfinidenowego  $R_2PP$ . Jest to jeszcze słabo poznana część chemii. Opracowano nową i najefektywniejszą dotąd metodę otrzymywania kompleksów metali przejściowych z ligandem fosfanylofosfinidenowym – zastosowanie jako prekursorów pochodnych litowych difosfanów.

Praca jest kontynuacją i rozszerzeniem badań, prowadzonych poprzednio przez dr R. Grubbę oraz dr A. Wiśniewską, obejmujących reakcje dichlorometalocenów  $[Cp_2ZrCl_2]$ ,  $[Cp_2HfCl_2]$  z litowymi pochodnymi difosfanów  $[R_2P-P(SiMe_3)Li]$  [1,2]. Badania te zaowocowały otrzymaniem różnego typu kompleksów zawierających ligand fosfanylofosfinidenowy. W niniejszej pracy rozszerzono badania o dichlorocyrcokonoceny z różnymi podstawnikami w pierścieniu cyklopentadienylowym, aby zbadać wpływ efektu sterycznego i elektronowego tych podstawników na reaktywność substratów cyrkonowych w reakcjach z pochodnymi difosfanów oraz na rodzaj powstałych produktów.

## 2. Cel i zakres pracy

Przedmiotem pracy było zbadanie reaktywności dichlorocykonocenów z różnymi podstawnikami w pierścieniu cyklopentadienylowym wobec pochodnych litowych difosfanów, używanych jako prekursora liganda fosfanylofosfinidowego.

Badania miały na celu wyjaśnienie wpływu zawady sterycznej oraz efektów elektronowych podstawników na reaktywność substratów cyrkonowych w tych reakcjach oraz na rodzaj powstałych produktów.

Zakres pracy obejmował:

1. otrzymanie substratów:
  - 1.1. prekursora liganda fosfanylofosfinidowego - pochodnych litowych difosfanów:  $R_2P-P(SiMe_3)Li$ , gdzie  $R=iPr, iPr_2N, tBu, Et_2N$ ;
  - 1.2. dichlorocykonocenów:  $[(Cp^{Me})_2ZrCl_2]$ ,  $[Cp^*CpZrCl_2]$ ,  $[Cp^*_2ZrCl_2]$ ,  $[Cp^*ZrCl_3]$ ,  $[Ind_2ZrCl_2]$ ,  $[(Cp^{SiMe_3})_2ZrCl_2]$  oraz  $[Flu_2ZrCl_2]$ ;
2. zbadanie reaktywności soli litowych difosfanów  $[R_2P-P(SiMe_3)Li]$  wobec tych dichlorocykonocenów  $[(Cp^{Me})_2ZrCl_2]$ ,  $[Cp^*CpZrCl_2]$ ,  $[Cp^*_2ZrCl_2]$ ,  $[Cp^*ZrCl_3]$ ,  $[Ind_2ZrCl_2]$ ,  $[(Cp^{SiMe_3})_2ZrCl_2]$ ,  $[(Cp^{tBu})_2ZrCl_2]$ ,  $[Flu_2ZrCl_2]$  oraz  $ZrCl_4 \cdot 2THF$ ;
3. określenie składu mieszanin reakcyjnych przy pomocy widm magnetycznego rezonansu jądrowego  $^{31}P$ ,  $^{31}P\{^1H\}$ ,  $^1H$  NMR oraz wyizolowanie produktów reakcji w postaci krystalicznej i zbadanie struktury otrzymanych kompleksów za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej.

# **Część teoretyczna**



### 3. Ligand fosfanylofosfinidenowy

#### Wstęp

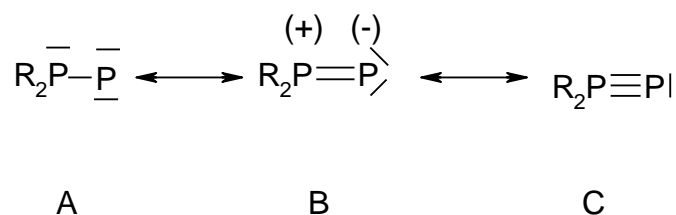
Historia chemii fosfanylofosfinidenów jest stosunkowo krótka, sięga roku 1985, kiedy to Trinqueier i Bertrand badali teoretyczne właściwości struktury  $H_2P-P$ . Autorzy opisali także właściwości koordynacyjne tego ligandu wobec różnych centrów metalicznych [3]. Cztery lata później, w 1989 roku, prof. Fritz dokonał pierwszych badań insercji grupy  ${}^tBu_2P-P$  do wiązań podwójnych i do układów dienowych [4].

Kolejnym krokiem w rozwoju tej dziedziny chemii była zmiana prekursora liganda fosfanylofosfinidenowego. Zespół profesora Pikiesa zastąpił stosowane dotąd fosfanofosfinidenofosforany [5] pochodnymi litowymi difosfanów. Pozwoliło to na rozszerzenie badań na kompleksy liganda  $R_2PP$  z grupami:  $R = {}^iPr$ ,  ${}^iPr_2N$  oraz  $Et_2N$ , dla których odpowiedni fosfanylofosfinidenofosforany są trudne do otrzymania albo nie istnieją.

#### Właściwości liganda fosfanylofosfinidenowego

Fosfanylofosfinideny to klasa fosforoorganicznych ligandów  $\pi$  – elektronowych o wzorze ogólnym  $R_2P-P$ . Pierwsze otrzymane kompleksy fosfanylofosfinidenowe zawierały w swojej strukturze grupy *tert*butylowe:  ${}^tBu_2P-P$ . Nie udało się wyizolować, ani udowodnić występowania fosfanylofosfinidenu  ${}^tBu_2P-P$  w stanie wolnym, ani jako związku przejściowego [6]. Przeprowadzono natomiast obliczenia dla hipotetycznej wolnej cząsteczki  ${}^tBu_2P-P$ . Z obliczeń tych wynika, że wiązanie fosfor-fosfor w tej cząsteczce jest krótsze niż wiązanie podwójne  $P=P$  w difosfenach. Wiązanie to jest wiązaniem polarnym.

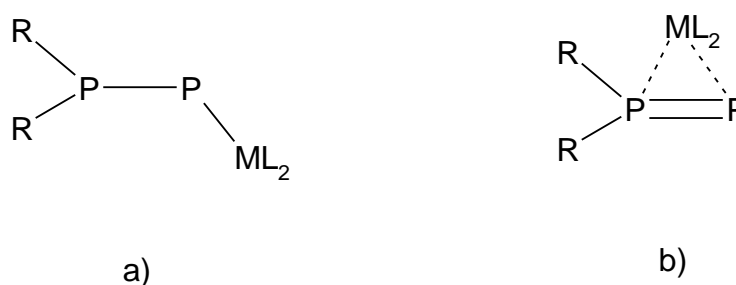
Strukturę fosfanylofosfinidenu można przedstawić za pomocą wzorów mezomerycznych:



Rysunek 1 Wzory mezomeryczne liganda  $R_2PP$

Większość otrzymanych dotychczas kompleksów ma strukturę liganda odpowiadającą formie B. Rozważania teoretyczne również wskazują na to, że to forma B najlepiej opisuje strukturę wolnego liganda  $R_2P-P$ . W reakcji trimeryzacji i tetrameryzacji podczas termicznego rozkładu  ${}^tBu_2P-P=P(X){}^tBu_2$  oraz w kompleksach terminalnych ligand  ${}^tBu_2P-P$  wykazuje cechy zgodne ze wzorem Lewisa A. Nie znaleziono dotychczas kompleksów z ligandem  $R_2P-P$  o wzorze Lewisa C.

Konsekwencją właściwości elektronowych liganda  $R_2PP$  jest istnienie dwóch typów koordynacji fosfanylofosfinidenu: terminalna  $\eta^1$  lub boczna  $\eta^2$  (Rysunek 2)



**Rysunek 2** Typy koordynacji liganda fosfanylofosfinidenu: **a)** terminalna, **b)** boczna

### Metody syntezy kompleksów fosfanylofosfinidenu

Istnieje kilka metod otrzymywania kompleksów metali przejściowych z ligandem fosfanylofosfinidenu :

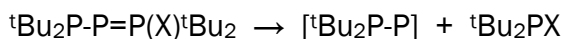
- z użyciem fosfanylofosfinidenufosforanów
- przez fosforki metali
- z użyciem pochodnych litowych difosfanów

### Fosfanylofosfinidenufosforany

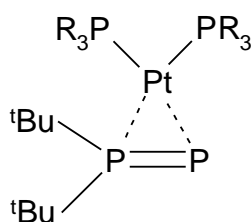
Pierwsze kompleksy z ligandem fosfanylofosfinidenu otrzymano przez zastosowanie fosfanylofosfinidenufosforanów  $R_2P-P=PX_2$  jako prekursorów. Stosowano głównie  ${}^tBu_2P-P=P(Br){}^tBu_2$  oraz  ${}^tBu_2P-P=P(Me){}^tBu_2$ . Podstawową wadą tej metody jest ograniczenie dostępności fosfanylofosfinidenufosforanów o grupach  $R \neq {}^tBu$ .

Fosfanylofosfinidenufosforany otrzymuje się w wyniku reakcji trifosfanu  ${}^tBu_2P-PLi-P{}^tBu_2$  z odczynnikami bromującymi lub metylującymi.

Generowanie  $R_2PP$  następuje na skutek termicznego rozkładu fosfanylofosfinidenofosforanu. Często reakcje generowania  $R_2PP$  zachodzą pod wpływem kompleksów metali przejściowych już w niskich temperaturach.



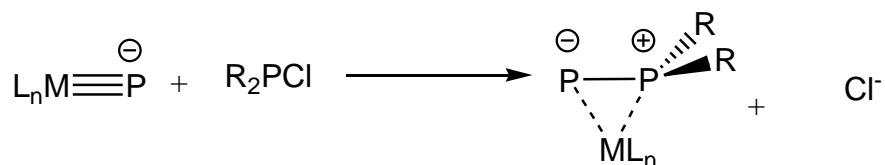
Dzięki zastosowaniu tej metody otrzymano szereg kompleksów platyny  $[(\eta^2-{}^t\text{Bu}_2\text{P-P})\text{Pt}(\text{PR}_3)_2]$  (Rysunek 3). Podjęto także próby otrzymania kompleksów niklu i palladu.



Rysunek 3 Struktura Lewis'a kompleksów  $[(\eta^2-{}^t\text{Bu}_2\text{P-P})\text{Pt}(\text{PR}_3)_2]$

### Fosforki metali

Kolejną metodę otrzymywania kompleksów fosfanylofosfinidenowych zaproponował Cummins [7]. Metoda polega na utworzeniu wiązania P-P w reakcji kompleksów fosforkowych metali z dużymi ligandami ochronnymi  $[\text{L}_n\text{MP}]$  z chlorofosfanem  $\text{R}_2\text{PCl}$ .

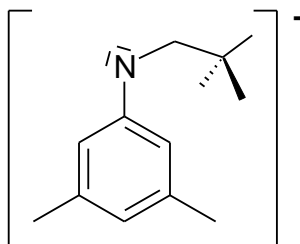


Rysunek 4 Schemat otrzymywania kompleksów fosfanylofosfinidenowych z wykorzystaniem fosforków

Fosforek metalu otrzymuje się przez reakcje kompleksu metalu z białym fosforem  $\text{P}_4$ . Następuje utworzenie dwurdzeniowego kompleksu z ligandem  $\text{P}_2$ , który

w następnym etapie jest redukowany do fosforu przy użyciu amalgamatu sodu. Główną wadą tej metody jest wielostopniowa procedura.

Metoda jest wykorzystywana głównie do syntezy kompleksów wolframu i niobu. Najczęściej wykorzystywane chlorofosfany to:  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  oraz  ${}^t\text{Bu}_2\text{PCl}$ . Ligand L to pochodna aminowa z grupami alkilową i arylową, o dużej zawadzie przestrzennej (Rysunek 5).



Rysunek 5 Wzór Lewisa liganda L (zapis anionowy)

### Pochodne litowe difosfanów

Pochodne litowe difosfanów są najefektywniejszymi z dotąd poznanych prekursorów liganda fosfanylofosfinidenowego. Sole te otrzymuje się w wyniku reakcji odpowiedniego chlorofosfanu  $\text{R}_2\text{PCl}$  z solą litową tris(trimetylosililo)fosfanu i następnie przeprowadzenie otrzymanego difosfanu w litową pochodną. Z przeprowadzonych badań wynika, że metoda ta daje dobre wyniki w przypadku soli z grupami:  ${}^t\text{Bu}$ ,  ${}^i\text{Pr}$ ,  ${}^i\text{Pr}_2\text{N}$ ,  $\text{Et}_2\text{N}$ . Trudnością okazało się otrzymanie  $\text{Ph}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ . W wyniku syntezy powstają, oprócz głównego produktu, związki powstałe w skutek rozszczepienia wiązania P-P:  $\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2$  i  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{Li}$ . Rozerwanie wiązania P-P następuje najprawdopodobniej w wyniku reakcji nukleofilowego podstawienia na atomie fosforu.

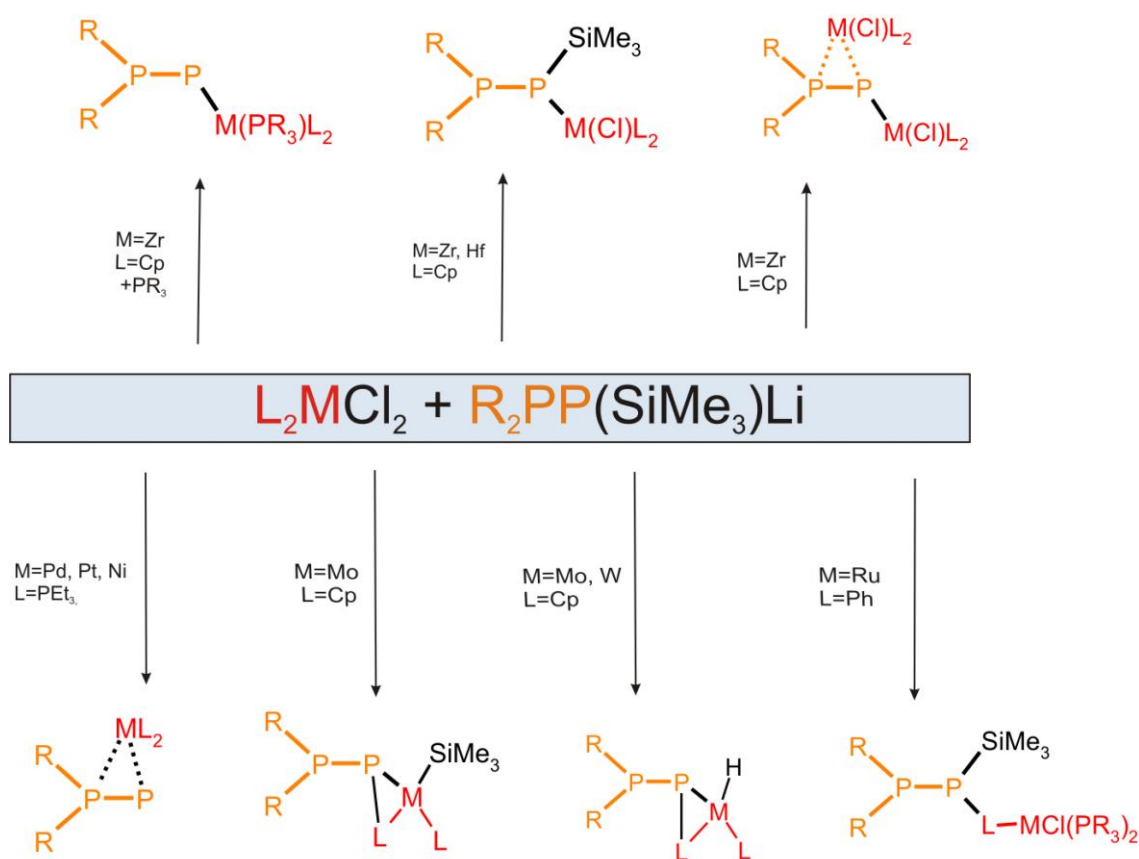
Obecnie trwają prace nad otrzymaniem nowych prekursorów liganda fosfanylofosfinidenowego: pochodnych litowych difosfanów z różnymi grupami alkilowymi i aryłowymi  $\text{R}'\text{R}''\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  (gdzie  $\text{R}'=\text{Ph}$  i  $\text{R}''=2,6\text{-}{}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3$ ). Użycie większych grup stwarza możliwość otrzymania kompleksów stabilnych w temperaturze pokojowej i mniej wrażliwych na działanie tlenu i wody.

Pochodne litowe difosfanów są używane jako prekursory liganda fosfanylofosfinidenowego w reakcjach z fosfanowymi bądź cyklopentadienylowymi kompleksami takich metali jak platyna, pallad, nikiel, cyrkon, hafn, molibden czy wolfram.

## Reaktywność pochodnych litowych difosfanów

Badania nad reaktywnością pochodnych litowych difosfanów wobec związków metali przejściowych  $[L_2MCl_2]$  ukazały różnorodność możliwych reakcji i różnorodne produkty powstające w tego typu reakcjach. Rodzaj otrzymanego produktu zależy przede wszystkim od atomu metalu w związku metaloorganicznym, a także w dużej mierze, od warunków reakcji (od rodzaju użytego rozpuszczalnika oraz stosunku molowego substratów). Grupa R, w pochodnej litowej difosfanu, decyduje przede wszystkim o właściwościach powstałego produktu: jego strukturze, trwałości oraz zdolności do krystalizacji.

Na schemacie (Schemat 1) przedstawiono główne kierunki reakcji związków metaloorganicznych z pochodnymi litowymi difosfanów.



Schemat 1 Główne kierunki reakcji  $L_2MCl_2$  z  $R_2PP(SiMe_3)Li$

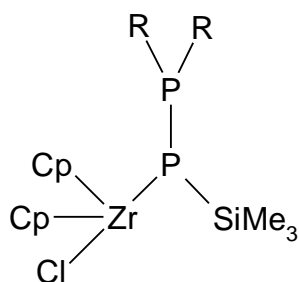
#### IV grupa układu okresowego (Ti, Zr, Hf)

Badania nad reaktywnością dichlorometalocenów doprowadziły do uzyskania szczególnie ciekawych wyników. Na rodzaj produktu, w pierwszej kolejności, wpływa atom metalu.

W reakcjach dichlorotytanocenów z pochodnymi litowymi difosfanów nie wyizolowano kompleksów metalicznych zawierających ligand fosforoorganiczny. Zaobserwowano powstawanie dimerów  $R_2PP(SiMe_3)P(SiMe_3)PR_2$  oraz redukcję Ti(IV) do Ti(III). Udowodniono rodnikowy mechanizm reakcji [8].

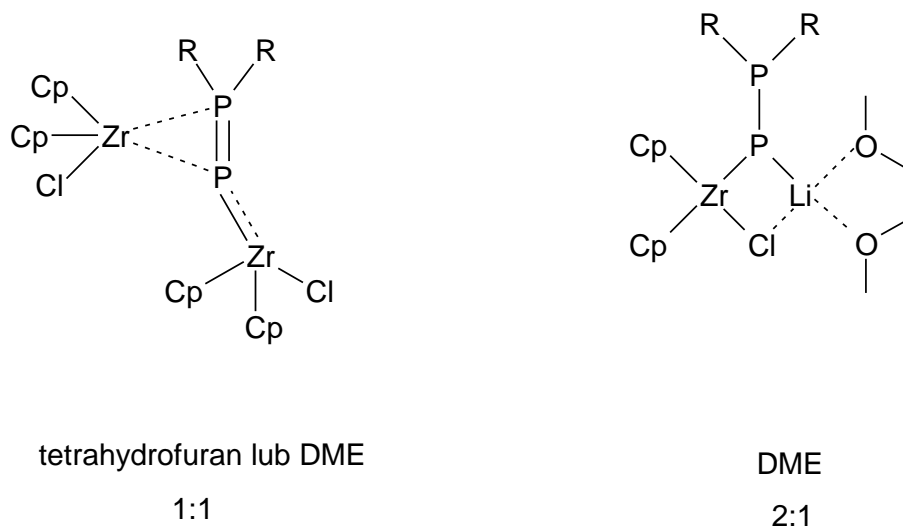
Reakcje ze związkami cyrkonu zaowocowały otrzymaniem kompleksów o różnorodnej strukturze, w zależności od warunków prowadzenia reakcji.

W wyniku badań realizowanych przez R. Grubbę [1] stwierdzono, że w reakcjach soli litowych difosfanów z dichlorocytrkonocenami w toluenie lub pentanie powstają przede wszystkim kompleksy fosfanylofosfidowe (Rysunek 6).



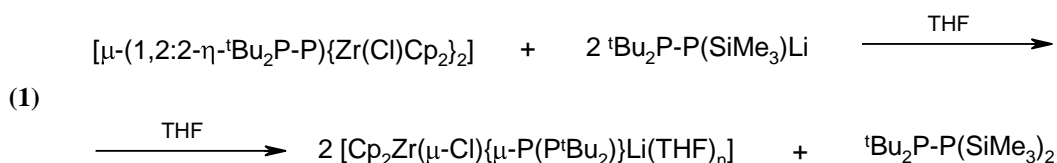
**Rysunek 6** Wzór Lewisa kompleksów fosfanylofosfidowych  $[R_2PP(SiMe_3)Zr(Cl)Cp_2]$

Jeżeli w reakcji użyto, jako rozpuszczalnika THF lub DME to reakcja biegnie w kierunku dwurdzeniowego kompleksu  $[\mu-(1,2:2-\eta^tBu_2P-P)\{Zr(Cl)Cp_2\}_2]$  [9] lub  $[Cp_2Zr(\mu-Cl)\{\mu-P(P^tBu_2)\}Li(DME)]$  w zależności od stosunku molowego reagentów. Wzory Lewisa obu kompleksów przedstawiono na rysunku (Rysunek 7).

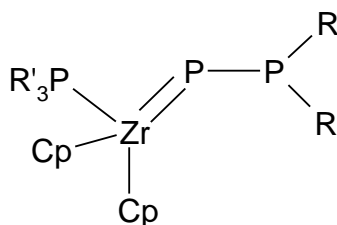


Rysunek 7 Wzory Lewisa kompleksów cyrkonu

Przeprowadzono eksperyment w którym udowodniono, że pod wpływem nadmiaru pochodnej litowej kompleks dwurdzeniowy  $[\mu-(1,2:2-\eta^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P})\{\text{Zr}(\text{Cl})\text{Cp}_2\}_2]$  przechodzi w kompleks  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-Cl})\{\mu\text{-P}(\text{P}^t\text{Bu}_2)\}\text{Li}(\text{DME})]$  [1]



W reakcji  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$  z  $^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  w DME w obecności trzeciorzędowego fosfanu otrzymano pierwszy kompleks metalu przejściowego, w którym ligand  $\text{R}_2\text{P}-\text{P}$  wykazuje wyłącznie koordynację  $\eta^1$   $[\{\text{Zr}(\text{PPhMe}_2)\text{Cp}_2\}(\eta^1\text{P}-\text{P}^t\text{Bu}_2)]$  (Rysunek 8).

Rysunek 8 Wzór Lewisa terminalnych kompleksów fosfanylofosfinidowych  $[\{\text{Zr}(\text{PR}'_3)\text{Cp}_2\}(\eta^1\text{P}-\text{PR}_2)]$ 

W tego typu reakcjach otrzymano także, lecz nie wyizolowano w postaci krystalicznej, kompleksy terminalne z innymi grupami R, przy czym stwierdzono, że

na trwałość kompleksów typu  $[\{Zr(PR'_3)Cp_2\}(\eta^1P-PR_2)]$  ma wpływ wielkości grup R i  $PR'_3$ . Kompleksy są tym stabilniejsze im większa jest zawada steryczna grupy R i mniejsza grupa  $PR'_3$ . Syntezę tego typu związków przeprowadzono z zastosowaniem nadmiaru fosfanów trzeciorzędowych ( $PR'_3 = PMe_3, PPhMe_2, PPhEt_2, PPh_2Et$ ).

Zaobserwowano, że reaktywność hafnocenów jest dużo mniejsza niż analogicznych związków cyrkonu. Baker i współpracownicy [10] stwierdzili, że w reakcjach otrzymywania kompleksów difosfidowych typu  $[Cp_2M(PEt_2)_2]$  reakcja dla związków cyrkonu zachodzi w temperaturze  $-80^\circ C$ , natomiast dla związków hafnu konieczne jest ogrzanie mieszaniny reakcyjnej do  $80^\circ C$ . Podobne wnioski wyciągnięto na podstawie naszych badań prowadzonych nad reaktywnością dichlorohafnocenów wobec pochodnych litowych difosfanów.

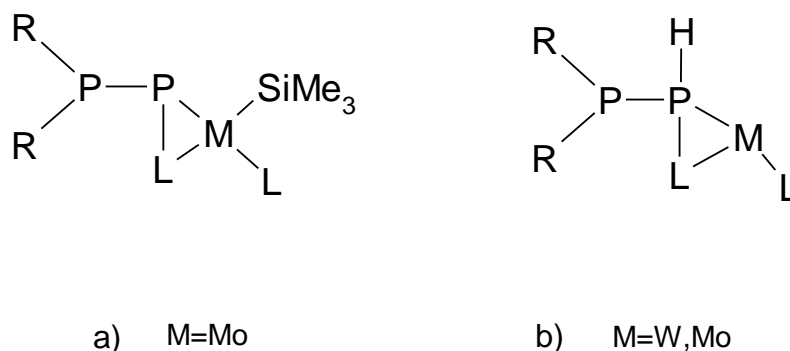
Badania prowadzone przez A. Wiśniewską [2] udowodniły niską reaktywność dichlorohafnocenów  $[Cp_2HfCl_2]$  i  $[(Cp^{Me})_2HfCl_2]$  wobec pochodnych litowych difosfanów oraz brak reaktywności  $[Cp^*_2HfCl_2]$  wobec tych odczynników. Podobnie jak w przypadku dichlorocykonoocenów, w reakcjach prowadzonych w toluenie, głównym produktem reakcji są kompleksy fosfanylofosfidowe  $[R_2PP(SiMe_3)M(Cl)L_2]$ .

## VI grupa układu okresowego (Mo, W)

Związki wolframu [11] i molibdenu [12] w reakcjach z pochodnymi litowymi difosfanów również tworzą nietypowe kompleksy fosfanylofosfidowe. W tym typie kompleksów niezwykle ciekawe jest utworzenie wiązania między atomem fosforu a węglem z pierścienia cyklopentadienylowego. Atom wodoru z pierścienia migruje do atomu metalu.

Niezależnie od użytego rozpuszczalnika, w reakcjach pochodnych litowych difosfanów z  $[Cp_2WCl_2]$ , powstaje ten sam kompleks:  $[(R_2PPCp)WCpCl]$ . W przypadku kompleksów molibdenu rozpuszczalnik ma decydujący wpływ na strukturę powstałego produktu. W reakcjach prowadzonych w toluenie powstaje kompleks z grupą trimetylosililową przy atomie metalu (Rysunek 9a)

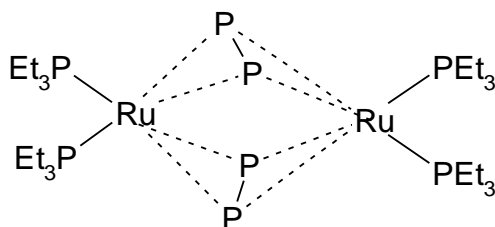




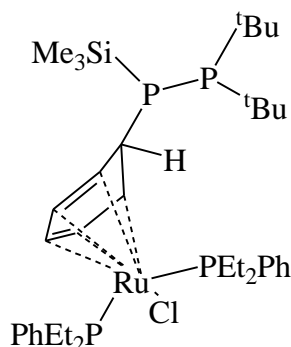
Rysunek 9 Struktury kompleksów wolframu i molibdenu

### VIII grupa układu okresowego (Ru)

Reakcje kompleksów rutenu  $[(\text{PhRuCl}_2)_2]$  prowadzone w toluenie w obecności trzeciorzędowego fosfanu  $\text{PPhEt}_2$  prowadzą do otrzymania kompleksów, w których centra metaliczne są połączone ze sobą dwoma difosforowymi mostkami [13]. Produktami ubocznymi w tych reakcjach są symetryczne difosfany  $\text{R}_2\text{PPR}_2$  oraz fosfany  $\text{R}_3\text{P}$ , co jest potwierdzeniem rozszczepiania wiązania P-P w prekursorze  $\text{R}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  i najbardziej prawdopodobnym źródłem difosforowego mostka.

Rysunek 10 Wzór strukturalny  $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Ru}]_2\text{P}_2$ 

Reakcja prowadzona w THF prowadzi do powstania kompleksów w których ligand fosfanylofosfidowy jest połączony za pomocą terminalnego atomu fosforu do atomu węgla w pierścieniu benzenowym (L).

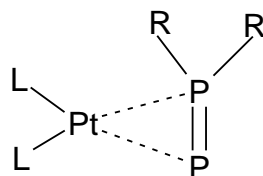


**Rysunek 11** Wzór strukturalny kompleksu  $[\{\eta^5\text{-}(\text{tBu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{C}_6\text{H}_5)\}\text{RuCl}(\text{PEt}_2\text{Ph})_2]$

Planowane są także badania nad reaktywnością kompleksów żelaza wobec prekursorów  $\text{R}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ .

#### X grupa układu okresowego (Ni, Pd, Pt)

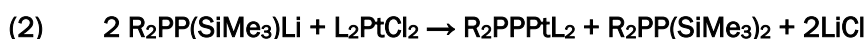
Pierwszymi eksperymentami nad reaktywnością prekursora liganda fosfanylofosfinidowego wobec kompleksów platynowców  $\text{L}_2\text{MCl}_2$  (gdzie  $\text{L}=\text{PEt}_3$ ,  $\text{PEt}_2\text{Ph}$ ,  $\text{PEtPh}_2$ ,  $\text{P}(\text{p-Tol})_3$ ) były prace prof. Pikiesa ( $\text{M}=\text{Pt}$  [14],  $\text{M}=\text{Ni}$ ,  $\text{M}=\text{Pd}$  [15]). Dowiedziono, że w wyniku reakcji  $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2]$  wobec litowej pochodnej difosfanu  $\text{tBu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  powstaje kompleks:  $[\eta^2\text{-}\{\text{tBu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ . Na tej podstawie dr Domańska - Babul [16, 17] opracowała metodę syntezy kompleksów fosfanylofosfinidowych platyny  $[\eta^2\text{-}\{\text{R}_2\text{P-P}\}\text{PtL}_2]$  (Rysunek 12). W wyniku reakcji fosfanowych kompleksów platyny  $[\text{L}_2\text{PtCl}_2]$  (gdzie  $\text{L}=\text{PEt}_3$ ,  $\text{PEt}_2\text{Ph}$ ,  $\text{PEtPh}_2$ ,  $\text{P}(\text{p-Tol})_3$ ) z pochodnymi litowymi difosfanów wyizolowano pierwsze kompleksy fosfanylofosfinidowe zawierające grupy R, inne niż tertbutylowa.



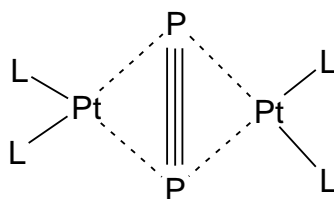
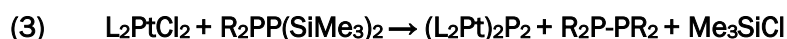
**Rysunek 12** Kompleks fosfanylofosfinidowy platyny  $[\eta^2\text{-}\{\text{R}_2\text{P-P}\}\text{PtL}_2]$

Najlepsze rezultaty osiągnięto prowadząc reakcję w stosunku molowym reagentów 2:1, w temperaturze  $-40^{\circ}\text{C}$  przy czym roztwór soli litowej difosfanu w THF wkraplano do zawiesiny związku platyny w THF.

Na podstawie widm NMR  $^{31}\text{P}$  stwierdzono, że oprócz difosfanu  $\text{R}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$  powstaje także  $(\text{L}_2\text{Pt})_2\text{P}_2$  (dla  $\text{L}=\text{PEt}_2\text{Ph}$ ,  $\text{PEtPh}_2$ ) oraz symetryczny difosfan  $\text{R}_2\text{PPR}_2$ . Świadczy to o rozerwaniu w trakcie reakcji wiązania P-P w fragmencie  $\text{R}_2\text{PP}$ . W oparciu o badanie reaktywności difosfanów wobec fosfanowych kompleksów platyny ustalono, że najprawdopodobniej w pierwszym etapie powstaje difosfan:

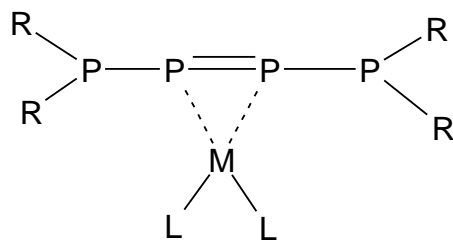


a w dalszej kolejności, w wyniku następczej reakcji difosfanu z fosfanowym kompleksem platyny, kompleksy typu  $(\text{L}_2\text{Pt})_2\text{P}_2$



Rysunek 13 Wzór Lewisa kompleksu  $[(\text{L}_2\text{Pt})_2\text{P}_2]$

Reakcja  $[\text{L}_2\text{PtCl}_2]$  z difosfanami  $\text{R}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$  zachodzi zgodnie z równaniem (3). W przypadku reakcji z zastosowaniem kompleksów niklu [16] wpływ na rodzaj powstałych produktów mają także warunki prowadzenia reakcji. W przypadku gdy związek niklu jest wkraplany do roztworu pochodnej litowej difosfanu w temperaturze pokojowej powstają kompleksy fosfanylofosfinidenowe  $[\eta^2\text{-}\{\text{R}_2\text{P-P}\}\text{NiL}_2]$ , analogiczne do kompleksów platyny (Rysunek 12). Jeżeli reakcja prowadzona jest w temperaturze  $-40^{\circ}\text{C}$ , a pochodna difosfanu jest wkraplana do roztworu związku metalu to głównym produktem reakcji jest kompleks  $[\{\eta^2\text{-}\text{R}_2\text{P-P}=\text{P-PR}_2\}\text{NiL}_2]$  (Rysunek 14), a także  $[(\text{L}_2\text{Ni})_2\text{P}_2]$  analogiczny do kompleksów platyny (Rysunek 13).



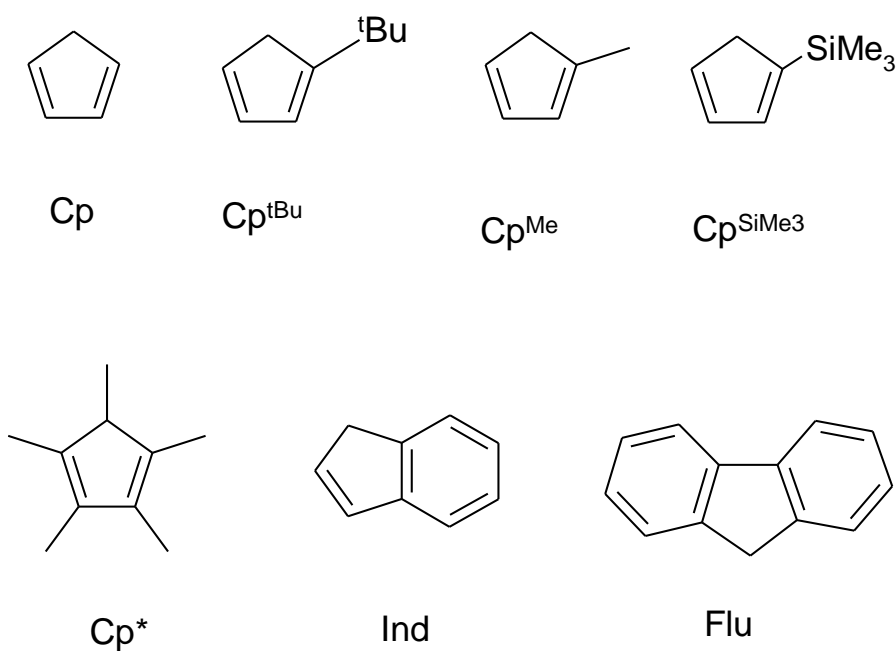
**Rysunek 14** Wzór Lewisa kompleksu  $[\{\eta^2\text{-R}_2\text{P-P=P-PR}_2\}\text{NiL}_2]$

Podobnie reagują fosfanowe kompleksy palladu [16]. W wyniku reakcji z pochodnymi litowymi otrzymano głównie kompleksy przedstawione na rysunkach 11 i 12. Dla kompleksów w których centrum metalicznym była platyna rodzaj grupy L nie odgrywał większej roli. Natomiast w przypadku kompleksów niklu i palladu zaobserwowano, że przebieg reakcji w znacznym stopniu zależy od grupy L.

## 4. Ligand cyklopentadienylowy

W 1951 roku rozpoczęła się nowa era chemii metaloorganicznej - po raz pierwszy zsyntetyzowano ferrocen - związek w którym atom żelaza jest bezpośrednio związany z grupami cyklopentadienylowymi [18].

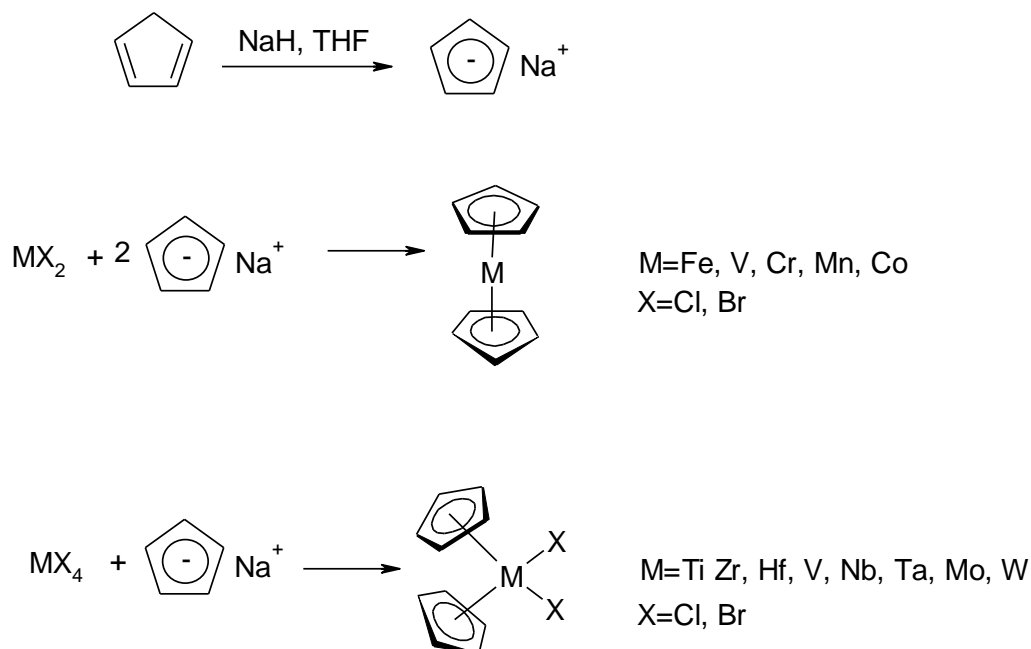
Anion cyklopentadienylowy to jeden z najpopularniejszych ligandów w chemii metaloorganicznej. Ponad 80% znanych związków metaloorganicznych, zawierających metale przejściowe, posiada ligand zawierający pierścień cyklopentadienylowy (oznaczany w skrócie symbolem Cp;  $\text{Cp}=\text{C}_5\text{H}_5$ ) [19]. Do ligandów cyklopentadienylowych zalicza się też wszelkie pochodne cyklopent-1,3-dienu, w którym jest zachowany charakterystyczny dla niego płaski układ cykliczny. Większość pierścieni podstawiona jest prostymi grupami alkilowymi lub aryłowymi. Jako przykłady można wymienić grupy: pentametylocyklopentadienylową (oznaczaną symbolem  $\text{Cp}^*$ ), metylocyklopentadienylową ( $\text{Cp}^{\text{Me}}$ ), trimetylosililocyklopentadienylową ( $\text{Cp}^{\text{SiMe}_3}$ ), tertbutylocyklopentadienylową ( $\text{Cp}^{\text{tBu}}$ ), indenyłową (Ind) oraz fluorenyłową (Flu). Wzory przykładowych grup cyklopentadienylowych zostały przedstawione na rysunku (Rysunek 15).



Rysunek 15 Pochodne cyklopent-1,3-dienu

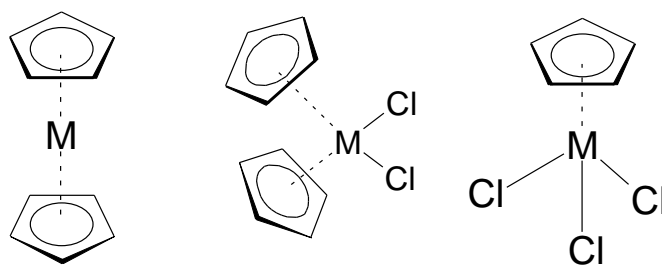
### Otrzymywanie metalocenów

Metaloceny otrzymuje się w wyniku reakcji halogenku metalu przejściowego z solą litową bądź sodową cyklopentadienu.



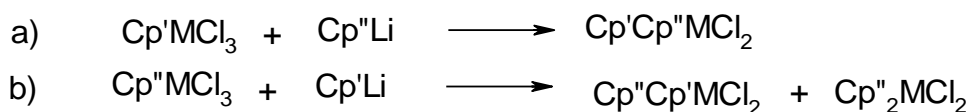
**Schemat 2** Schemat otrzymywania chlorków metalocenów

W zależności od stopnia utlenienia metalu powstają kompleksy „sandwichowe” lub „bent”. W kompleksach sandwichowych, czyli związkach metalu na II stopniu utlenienia z ligandem cyklopentadienylowym, pierścienie Cp tworzą równoległe względem siebie płaszczyzny, stąd angielska nazwa kompleksu: sandwich (ang. kanapka). W wyniku reakcji z chlorkami metali z grupy tytanowców na IV stopniu utlenienia, powstają kompleksy typu „bent” (ang. zgięte). Podstawieniu ulegają tylko dwa atomy chloru. Obecność dwóch ligandów chlorkowych powoduje, że ligandy wokół atomu centralnego przybierają geometrię pseudotetraedyczną. Kompleksy półsandwichowe powstają, kiedy tylko jeden atom chloru zastąpiony zostaje przez ligand cyklopentadienylowy.



Rysunek 16 Kompleksy metalocenowe

Metalloceny mieszane, czyli posiadające dwie różne grupy z pierścieniem cyklopentadienylowym można otrzymać dwoma drogami (Schemat 3), które często dają różne rezultaty. W przypadku gdy ligand Cp' jest większy niż podstawnik Cp'' w pierwszej kolejności wprowadzamy większy ligand do związku, a następnie mniejszy (reakcja a). W przeciwnym wypadku oprócz głównego produktu [Cp''Cp'MCl<sub>2</sub>] możemy otrzymać znaczne ilości produktu ubocznego [Cp''<sub>2</sub>MCl<sub>2</sub>] (reakcja b).[22]



Schemat 3 Otrzymywanie mieszanych chlorków metalocenów

Siła wiązania Cp-M maleje w kolejności: C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub> > C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H > C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>H<sub>2</sub> > C<sub>5</sub>Me<sub>2</sub>H<sub>3</sub> > C<sub>5</sub>MeH<sub>4</sub> > C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> > indenyl > fluorenyl [22]. Jest to najprawdopodobniej spowodowane efektami elektrodonorowymi grup metylowych i elektronowoakceptorowymi pierścienia fenylowego, co ma wpływ na gęstość elektronową pierścienia cyklopentadienylowego.

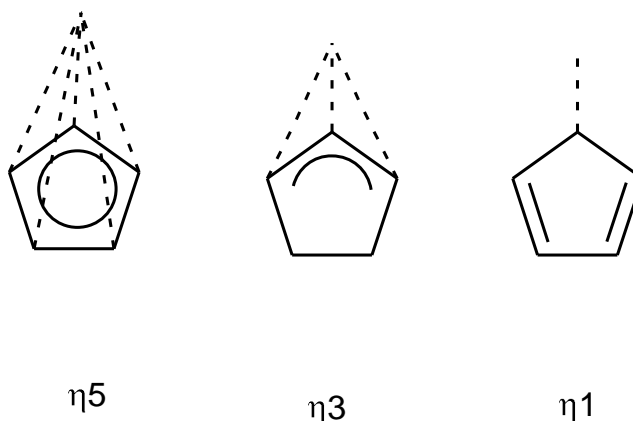
### Właściwości metalocenów

Anion cyklopentadienylowy jest ligandem aromatycznym, chociaż sama cząsteczka cyklopent-1,3-dienu nie spełnia reguły aromatyczności Hückla. Cyklopentadien jest jednym z najbardziej kwasowych węglowodorów, utrata jonu wodorowego H<sup>+</sup> powoduje powstanie szczególnie trwałego anionu. W cząsteczce

cyklopentadienu atom węgla z nasyconej grupy  $\text{CH}_2$  posiada hybrydyzację  $\text{sp}^3$ . W wyniku usunięcia protonu atom węgla zyskuje hybrydyzację  $\text{sp}^2$  (trygonalną). Każdy atom węgla jest połączony za pomocą wiązań  $\sigma$  z dwoma innymi atomami węgla i jednym atomem wodoru. Pozostałe elektrony obsadzają orbitale  $\pi$  - tworzą chmurę elektronów nad i pod płaszczyznę pierścienia cyklopentadienylowego. Pierścień jest pięciokątem foremnym. Kąty między atomami węgla wynoszą  $108^\circ$ . Długość wiązań C-C w pierścieniu wynosi ok. 140 pm.[20]

Wiązanie Cp-M powstaje wskutek nakładania się zdelokalizowanych orbitali  $\pi$  liganda z nieobsadzonymi orbitalami s, p i d metalu centralnego. Ligand Cp łączy się z atomem metalu najczęściej przez wszystkie pięć atomów węgla (koordynacja typu  $\eta^5$ ).

W niektórych przypadkach ligand cyklopentadienylowy posiada zdolność „poślizgu”, polegającą na chwilowej lub trwałej zmianie liczby dostarczanych elektronów do układu. Wtedy z metalem wiążą się trzy lub jeden atom węgla. Taka łatwa zmiana haptyczności pozwala przystosować ligand cyklopentadienylowy do wymagań sterycznych i elektronowych atomu centralnego [19].

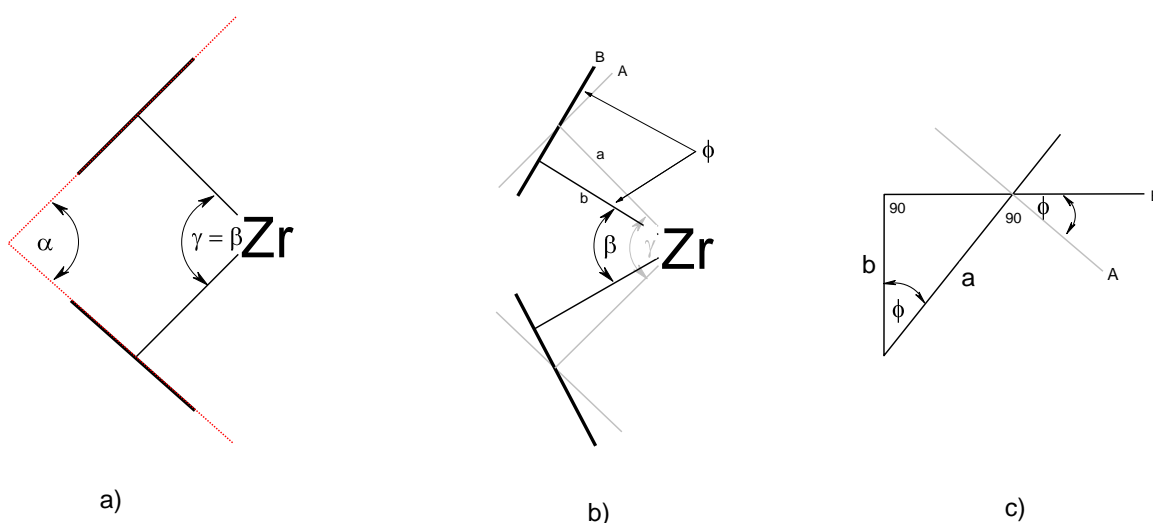


**Rysunek 17** Rodzaje koordynacji pierścienia cyklopentadienylowego

W kompleksach typu „bent” znaczenie dla ich reaktywności ma nie tylko wartość kąta  $\gamma$ :  $\text{L}_{\text{Centr1}}-\text{M}-\text{L}_{\text{Centr2}}$  (gdzie  $\text{L}_{\text{Centr}}$  to środek geometryczny pierścienia cyklopentadienylowego), a także kąt nachylenia samych pierścieni cyklopentadienylowych czyli odchylenie od idealnej koordynacji  $\eta^5$ .



W przypadku idealnej koordynacji  $\eta^5$  pierścienie cyklopentadienylowe leżą na płaszczyźnie (A) - prostopadłej do utworzonej przez atom cyrkonu i środek geometryczny pierścienia ( $L_{\text{centr}} - \text{Zr}$ ), a długości wiązań C-Zr są takie same (Rysunek 18a). Jednak nie zawsze mamy do czynienia z koordynacją  $\eta^5$ , czasem możemy obserwować odchylenia od tego typu koordynacji lub nawet częściowy udział koordynacji  $\eta^3 - \eta^2$ . Długości wiązań C-Zr są różne, a pierścień cyklopentadienylowy jest nachylony pod kątem  $\theta$  (Rysunek 18b).



**Rysunek 18** Kąty nachylenia pierścieni cyklopentadienylowych a) koordynacja  $\eta^5$ , b) koordynacja  $\eta^3 - \eta^2$ , c) schemat

- $\alpha$  – kąt między płaszczyznami pierścieni cyklopentadienylowych
- $\beta$  – kąt między wektorami normalnymi płaszczyzn pierścieni
- $\gamma$  – kąt nachylenia pierścieni cyklopentadienylowych ( $L_{\text{centr}} - \text{Zr} - L_{\text{centr}}$ )
- $\theta$  – odchylenie pierścienia od pierścienia idealnego
- a – odległość Zr –  $L_{\text{centr}}$
- b – odległość Zr – płaszczyzna B

Jeżeli związek jest symetryczny i oba pierścienie są nachylone pod tym samym kątem to kąt  $\theta$  jest równy połowie różnicy między kątami  $\beta$  i  $\gamma$ . W przypadku niesymetrycznych związków kąt  $\theta$  wyznaczany jest na podstawie podstawowych funkcji trygonometrycznych.

**Tabela 1** Wartości kątów  $\beta$ ,  $\gamma$  i  $\theta$  w wybranych chlorkach cyrkonocenów [°]

Związek	$\gamma$ $L_{\text{Centr1-Zr}} - L_{\text{Centr2}}$	$\beta$	$\theta_1$	$\theta_2$
[Ind <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> ]	128,27	116,96	4,20	4,85
[(Cp <sup>Me</sup> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> ]	129,26	125,69	1,72	1,72
[Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> ] <sup>a)</sup>	129,57	126,62/126,47	0/1,72	1,73/1,73
[Cp* <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> ]	130,01	126,75	0	2,44
[Cp* <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> ]	130,88	135,19	2,41	2,41
[(Cp <sup>tBu</sup> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> ]	128,66	125,79	2,98	2,98
[(Cp <sup>SiMe<sub>3</sub></sup> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> ]	129,07	127,61	0	0
[Flu <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> ]	129,73	124,2	11,64	6,16

a) cząsteczka zawiera dwie cząsteczki w komórce elementarnej

W tabeli (Tabela 1) zestawiałam wartości kątów  $\gamma$ ,  $\beta$  oraz  $\theta$ . We wszystkich związkach, za wyjątkiem [Cp\*<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] kąt  $\beta$  jest mniejszy niż kąt  $\gamma$ , oznacza to, że w tym kompleksie pierścienie cyklopentadienylowe odchylone są w przeciwnym kierunku (w stronę atomów chloru). Powoduje to zmniejszenie dostępności atomów chloru, co zmniejsza przy tym reaktywność tego cyrkonocenu w reakcjach podstawienia atomów chloru.

### Zastosowanie metalocenów

Od lat 50. ubiegłego wieku były znane katalityczne właściwości [Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>] w reakcji polimeryzacji etylenu. Obecnie katalizatory zawierające metaloceny zdominowały homogeniczną polimeryzację etylenu i propylenu Zieglera – Natty.

Prawdziwy przełom w syntezie asymetrycznej nastąpił, gdy odkryto niezwykle cenne właściwości katalityczne mostkowanego chiralnego bis(indenylowego) kompleksu cyrkonu lub hafnu z metyloalumoksanem (MAO) jako kokatalizatorem [21]. Efekt steryczny i elektronowy podstawników cyklopentadienylowych wpływa istotnie na właściwości katalityczne tych kompleksów [22].

Najnowsze badania przedstawiają cytotoksyczne właściwości cyrkonocenów i możliwość ich zastosowania jako leków przeciwnowotworowych [23,24].

# **Badania własne**

Głównym celem mojej pracy było zbadanie reaktywności podstawionych w pierścieniu cyklopentadienylovym pochodnych dichlorocykonocenów wobec pochodnych litowych difosfanów i ustalenie wpływu podstawników w pierścieniu cyklopentadienylovym na reaktywność odpowiedniego dichlorometalocenu wobec pochodnych litowych difosfanów na rodzaj powstałych produktów..

Badanie reaktywności związków cyrkonu(IV) wobec soli litowych difosfanów przeprowadziłam według ustalonego schematu: reakcje prowadziłam w temperaturze  $-40^{\circ}\text{C}$ , wkraplając do pochodnej litowej difosfanu dichlorocykonocen. Używałam rozpuszczalników o różnych właściwościach donorowych (toluen, THF, DME). Zmieniałam także stosunek molowy substratów (1:1, 2:1). W kilku przypadkach odstąpiłam od schematu postępowania, zmieniając temperaturę reakcji lub kolejność wprowadzania reagentów. Ważną wskazówką o postępie reakcji była zmiana barwy mieszaniny reakcyjnej. Zazwyczaj mieszanina reakcyjna przyjmowała ciemnoczerwoną bądź ciemnofioletową barwę.

Mieszaniny poreakcyjne zostały poddane analizie metodą NMR, a w przypadku wyizolowania produktów w odpowiedniej postaci, rentgenowskiej analizie strukturalnej pojedynczego kryształu.

W rozdziale „Badania własne” opisałam reaktywność dichlorocykonocenów wobec poszczególnych pochodnych litowych difosfanów, zamieściłam struktury krystalograficzne związków, które nie zostały dotąd opisane w literaturze, a także szczegółową analizę widm NMR mieszanin reakcyjnych oraz wyciągnięte na tej podstawie wnioski.

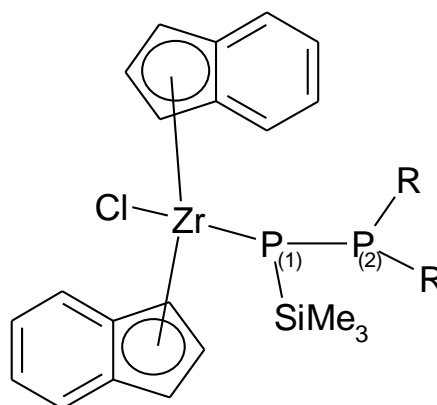
## 5.Reaktywność dichlorocyrkonocenów

### 5.1. Reakcje z udziałem $[\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2]$

Głównym produktem reakcji  $[\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2]$  z pochodnymi litowymi difosfanów prowadzonych w toluenie i pentanie są kompleksy fosfanylofosfidowe  $[\text{R}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Ind}_2]$ , które dokładniej omówiłam poniżej. Szczegółową interpretację widm NMR mieszanin reakcyjnych z każdą ze zbadanych pochodnych difosfanów przedstawiłam w kolejnych rozdziałach.

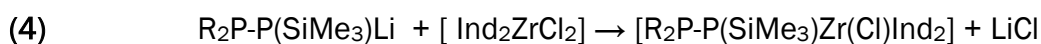
#### Kompleksy fosfanylofosfidowe $[\text{R}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Ind}_2]$

W wyniku reakcji bisindenylodichlorocyrkonocenu(IV)  $[\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2]$  z pochodnymi litowymi difosfanów otrzymałam głównie kompleksy fosfanylofosfidowe o wzorze ogólnym:  $[\text{R}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Ind}_2]$  (Rysunek 19).



Rysunek 19 Wzór Lewisa kompleksów fosfanylofosfidowych

Reakcja, w której powstają kompleksy fosfanylofosfidowe, zachodzi w toluenie lub pentanie. W przypadku użycia THF, jako rozpuszczalnika, nie zaobserwowałam powstawania tego typu kompleksów. Zauważyłam także, że właściwe jest użycie nadmiaru stechiometrycznego pochodnej litowej difosfanu. Mimo że stechiometria reakcji sugeruje równomolową ilość substratów (reakcja (4) to w przypadku stosunku molowego 1:1 można zaobserwować znaczną ilość nie przereagowanego substratu  $[\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2]$  (żółty osad). Wydajność reakcji jest rzędu 30%.



Na podstawie analizy widm NMR  $^{31}\text{P}$  otrzymanych kompleksów oraz mieszanin reakcyjnych przypisałam wartości przesunięć chemicznych i stałych sprzężenia dla poszczególnych atomów fosforu. Dane zestawiałam (Tabela 2) z wartościami dla znanych kompleksów fosfanylofosfidowych [1,2].

**Tabela 2** Dane NMR  $^{31}\text{P}$  dla kompleksów fosfanylofosfidowych.

związek	P1 [ppm]	P2 [ppm]	$J_{\text{P1-P2}}$ [Hz]	źródło
(1) $[(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Ind}_2]$	-47,7	125,8	250,93	a)
(2) $[(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Ind}_2]$	59,8	111,19	541,9	a)
(3) $[^i\text{Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Ind}_2]$	-1,83	38,92	419,8	b)
$[^i\text{Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Cp}_2]$	2,2	35,1	428,2	[1]
$[^i\text{Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Hf}(\text{Cl})\text{Cp}_2]$	-26,03	35,77	422,6	[2]
(4) $[^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Ind}_2]$	9,25	67,44	522,13	b)
$[^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Cp}_2]$	-3,0	68,2	520,3	[1]
$[^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Hf}(\text{Cl})\text{Cp}_2]$	-44,51	67,48	511,5	[2]

a) na podstawie widma  $^{31}\text{P}$  NMR z roztworu monokryształów

b) na podstawie widma  $^{31}\text{P}$  NMR z mieszaniny poreakcyjnej

Otrzymane wyniki wyraźnie wskazują, że stała sprzężenia  $^1J_{\text{P-P}}$  jest zależna od wielkości podstawników przy fosforze fosfidowym. Im grupy R w ligandzie  $\text{R}_2\text{PP}$  są większe tym stała sprzężenia  $^1J_{\text{P-P}}$  jest większa. Wydaje się, że na wielkość stałej sprzężenia  $^1J_{\text{P-P}}$  ma mały wpływ rodzaj atomu związanego z fosforem fosfidowym (N lub C). Stała sprzężenia w związkach (2) i (4) jest bardzo zbliżona.

Podobny wpływ na stałe sprzężenia w zależności od wielkości podstawników obserwowano dla difosfanów i tłumaczono wpływem wielkości podstawników na udział poszczególnych konformerów w danym difosfanie. Zgodnie z E. Niecke [25] wielkość stałej sprzężenia  $^1J_{\text{P-P}}$  zależy od ustawienia wolnych par elektronowych atomu fosforu względem siebie. Dla związków z wolnymi parami elektronowymi fosforu w konformacji antiperiplanarnej stała sprzężenia  $^1J_{\text{P-P}}$  jest mała (dla (1)  $^1J_{\text{P-P}}=250,9\text{Hz}$ ) dla związków w których wolne pary elektronowe atomów fosforu znajdują się wobec siebie w konformacji antyklinalnej stałe sprzężenia  $^1J_{\text{P-P}}$  są znacznie większe (dla (2)  $^1J_{\text{P-P}}=541,9\text{Hz}$ , dla (4)  $^1J_{\text{P-P}}=522,13\text{Hz}$ ).

Wartości przesunięcia chemicznego atomu fosforu P2 dla kompleksów z grupami aminowymi są przesunięte w kierunku niskich wartości pola. Wartości przesunięcia chemicznego dla atomów P1 dla tego typu kompleksów są wyraźnie przesunięte w kierunku wysokich wartości pola.

### Porównanie geometrii kompleksów fosfanylofosfidowych

W tabelach (Tabela 3 oraz Tabela 4) zebrałam wybrane długości wiązań oraz wartości kątów dla otrzymanych przeze mnie kompleksów fosfanylofosfidowych oraz porównałam te dane do znanych kompleksów tego typu [1,2].

**Tabela 3** Długości wybranych wiązań [pm]

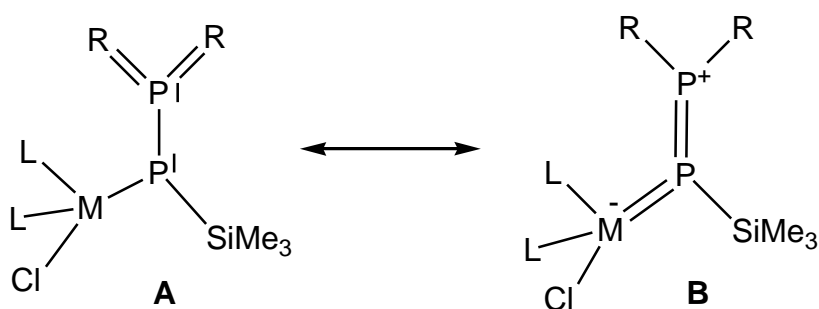
$R_2PP(SiMe_3)M(Cl)L_2$		M=Zr				M=Hf	
		L=Ind			L=Cp		
		Et <sub>2</sub> N związek (1)	<sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> N związek (2)	<sup>t</sup> Bu związek (4)	<sup>i</sup> Pr	Et <sub>2</sub> N <sup>a)</sup>	<sup>i</sup> Pr
P2	P1	222,73(8)	225,9(2)	220,1(1)	218,59(14)	224,7(8)/222,7(9)	218,5(1)
R1	P2	171,5(3)	171,8(3)	189,7(3)	187,1(4)	169(2)/170(2)	188,0(4)
R2	P2	169,9(3)	169,2(3)	190,8(4)	187,9(4)	178(2)/170(2)	188,5(3)
L <sub>Centr</sub>	M	225,1	222,46	223,7	220,4	217,0/220,6	219,4
L <sub>Centr</sub>	M	223,2	225,1	223,1	221,3	220,4/220,8	218,6
Cl1	M	241,83(9)	243,9(1)	243,39(8)	247,55(10)	242,9(8)/241,0(7)	244,83(9)
P1	M	265,51(9)	262,8(1)	265,1(1)	258,35(11)	264,5(5)/263,2(6)	256,81 (9)
Si1	P1	227,3(1)	226,3(3)	226,0(1)	225,36(14)	225(1)/228(1)	225,2(1)

<sup>a)</sup> związek zawiera dwie cząsteczki w komórce elementarnej

**Tabela 4** Wartości wybranych kątów [°]

$R_2PP(SiMe_3)M(Cl)L_2$			M=Zr				M=Hf	
			L=Ind			L=Cp		
			Et <sub>2</sub> N związek (1)	<sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> N związek (2)	<sup>t</sup> Bu związek (4)	<sup>i</sup> Pr	Et <sub>2</sub> N	<sup>i</sup> Pr
L <sub>Centr</sub>	M	L <sub>Centr</sub>	128,82	126,61	128,12	130,11	128,70/129,61	130,06
M	P1	P2	108,15(4)	142,28(6)	138,82(5)	117,58(5)	112,5(3)/115,7(3)	117,16(4)
Cl1	M	P1	100,05(3)	98,69(9)	94,96(3)	100,52(4)	96,1(2)/97,0(2)	100,30(3)
M	P1	Si1	112,27(4)	111,34(4)	114,36(5)	119,63(5)	110,9(3)/115,8(3)	119,37(4)
P2	P1	Si1	100,71(4)	97,55(3)	93,75(5)	111,17(6)	99,1(3)/98,5(3)	110,80(5)
R1	P2	R2	110,3(1)	104,7(2)	110,7(2)	102,78(19)	113(1)/112(1)	102,4(2)
		Σ <sub>i</sub> P1	321,13	351,17	346,93	348,37	330,0	347,33
		Σ <sub>i</sub> P2	311,93	318,5	326,5	313,1	318,6/316,1	313,1
		Σ <sub>i</sub> N	354,2	359,6	-	-	358/357	-
		Σ <sub>i</sub> N	359,4	358,9	-	-	352/360	-

Analizując długości wiązań w poszczególnych kompleksach fosfanylofosfidowych ustaliłam, że w przypadku związków z grupami aminowymi ( $R=iPr_2N$ ,  $Et_2N$ ) wiązanie P1-P2 jest wyraźnie dłuższe niż w przypadku związków z grupami alkilowymi ( $R=tBu$ ,  $iPr$ ). Jeżeli porównamy wielkość kąta M-P1-P2 z sumą kątów wokół fosfidowego atomu fosforu P1 to dla wszystkich znanych kompleksów fosfanylofosfidowych cyrkonu(IV) i hafnu(IV) (Tabela 4) możemy stwierdzić, że większym wartościom tego kąta zawsze odpowiada wyższa wartość sumy kątów wokół atomu P1 zatem coraz bardziej płaska geometria wokół atomu P1, niezależnie czy grupa R jest aminowa czy alkilowa. Zatem nie tylko czynniki elektronowe ale i steryczne mają duży wpływ na stopień planarności wokół atomu fosforu P1. Na tej podstawie zaproponowałam dwa wzory rezonansowe dla tego typu kompleksów (Rysunek 20). W kompleksach z grupami aminowymi przeważa udział struktury A.



**Rysunek 20** Wzory rezonansowe dla kompleksów fosfanylofosfidowych.

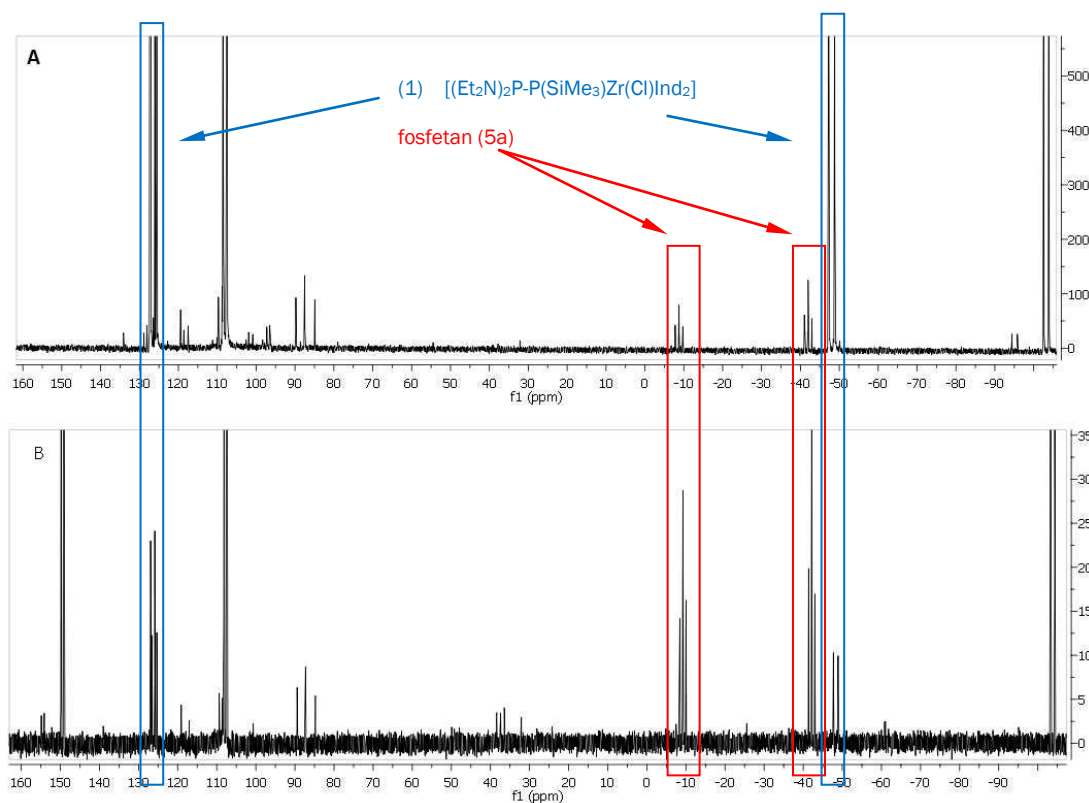
Zaskoczył mnie fakt, że związki (2) i (4) mają zbliżoną geometrię. Kąt M-P1-P2 w związkach (2) i (4) jest zbliżony, a jednocześnie jest znacznie większy niż w innych znanych kompleksach fosfanylofosfidowych z grupami alkilowymi. Wydaje się, że efekt steryczny grupy  $R_2P$  jest bardzo istotny.

Długości wiązań między atomem cyrkonu a poszczególnymi atomami węgla w pierścieniu indenylowym wynoszą od 248pm do 267pm. Różnice długości, obserwowane także w substracie  $[Ind_2ZrCl_2]$  spowodowane są niewielkim odchyleniem pierścienia od płaszczyzny prostopadłej do linii łączącej atom cyrkonu ze środkiem geometrycznym pierścienia. Ponieważ odchylenie jest niewielkie (od  $0,79^\circ$  do  $3,5^\circ$ ) można uznać, że mamy do czynienia z koordynacją typu  $\eta^5$ .



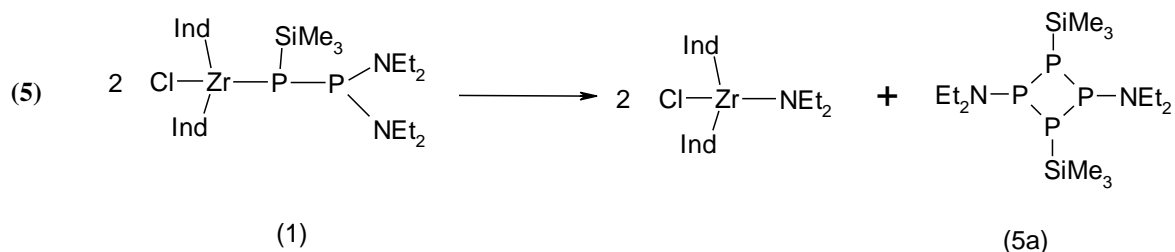
### Trwałość kompleksów fosfanylofosfidowych $[R_2P-P(SiMe_3)Zr(Cl)Ind_2]$

Kompleksy z grupami aminowymi ( $R=iPr_2N$ ,  $Et_2N$ ) są stosunkowo trwałe, w porównaniu do wcześniej otrzymanych kompleksów tego typu. W postaci krystalicznej nie zmieniają barwy przy kontakcie z powietrzem i wilgocią w ciągu co najmniej kilkunastu minut. Po ogrzewaniu próbki w rurce NMR ( $50^\circ C$ , 6h) zawierającej mieszaninę reakcyjną nie zaobserwowałam zmiany koloru próbki, a w widmie NMR obecne są tylko niewiele większe ilości fosfetanów (Rysunek 21). Natomiast ogrzewanie próbki zawierającej roztwór sporządzony z kryształów kompleksu fosfanylofosfidowego (1) prowadzi do rozkładu tego kompleksu i utworzenia fosfetanu (5a). Dowodzi to większej trwałości kompleksu (1) w mieszaninie reakcyjnej. Kompleks fosfanylofosfidowy hafnu  $[(Et_2N)_2P-P(SiMe_3)Hf(Cl)Cp_2]$  ulegał przegrupowaniu do fosfetanu już w temperaturze pokojowej.

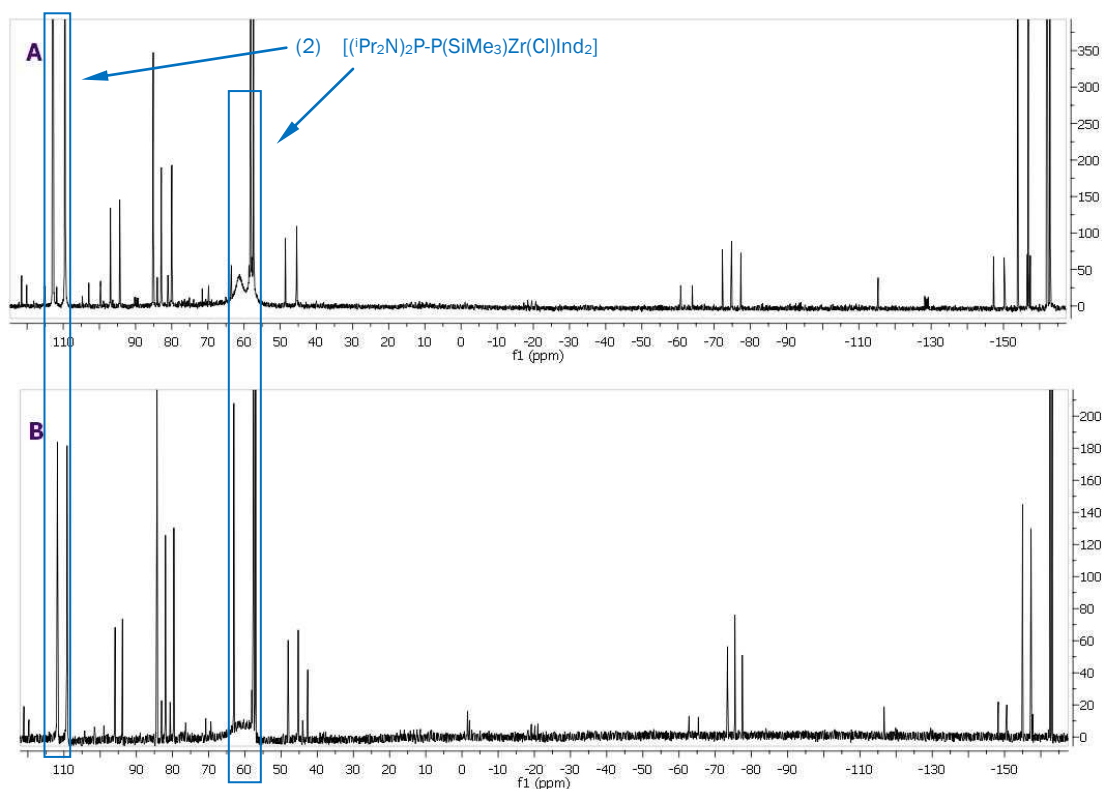


**Rysunek 21** Widmo  $^{31}P\{^1H\}$  NMR mieszaniny reakcyjnej  $[(Et_2N)_2PP(SiMe_3)Li] + [Ind_2ZrCl_2]$ , 2:1, toluen A) przed ogrzaniem, B) po ogrzaniu.

Dr Wiśniewska w swoich badaniach [2, 28] udowodniła, że mechanizm powstawania fosfetanu (5a) jest przegrupowaniem kompleksu fosfanylofosfidowego i przebiega według reakcji (5)



W przypadku kompleksu fosfanylofosfidowego (2) nie zaobserwowałam rozkładu kompleksu w kierunku tworzenia fosfetanu zarówno podczas ogrzewania mieszaniny reakcyjnej (Rysunek 22), jak i roztworu kryształów tego związku. Wynika to z większej zawady sterycznej podstawników indenylowych w porównaniu z cyklopentadienyłowymi i trudnością w powstawaniu  $[\text{Ind}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{N}(\text{Pr})_2]$



Rysunek 22 Widmo  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR mieszaniny reakcyjnej  $[(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}] + [\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2]$ , 2:1, toluen A) przed ogrzaniem, B) po ogrzaniu.

Odpowiednie fosfety powstają znacznie trudniej niż dla podobnych pochodnych cyrkonu(IV) i hafnu(IV) z podstawnikami cyklopentadienylowymi. Jest to z pewnością związane z większą zawadą steryczną podstawników indenylowych niż podstawników cyklopentadienylowych.

Kompleks fosfanylofosfidowy z grupami <sup>t</sup>Bu jest najmniej trwały. W ciągu kilku sekund kontaktu z powietrzem zmienia barwę na jasnozieloną i rozpada się na drobny proszek. Przy próbie zatopienia rurki NMR roztwór po rozmrożeniu natychmiast się odbarwia, a w widmie <sup>31</sup>P NMR obecne są sygnały: <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>PH oraz <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>PP(SiMe<sub>3</sub>)H. Rozkład związku następuje niezależnie od użytego rozpuszczalnika: deuterowany benzen lub toluen, przy czym w toluenie odbarwienie próbki postępuje dużo wolniej.

### Struktury krystalograficzne kompleksów fosfanylofosfidowych

Poniżej zamieściłam opisy i rysunki struktur krystalograficznych kompleksów fosfanylofosfidowych, które nie zostały dotąd opisane w literaturze. Tabele ze szczegółowymi danymi krystalograficznymi umieściłam w rozdziale 13.

#### Struktura [(2-η-(Et<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P-P-(SiMe<sub>3</sub>){Zr(Cl)Ind<sub>2</sub>}]

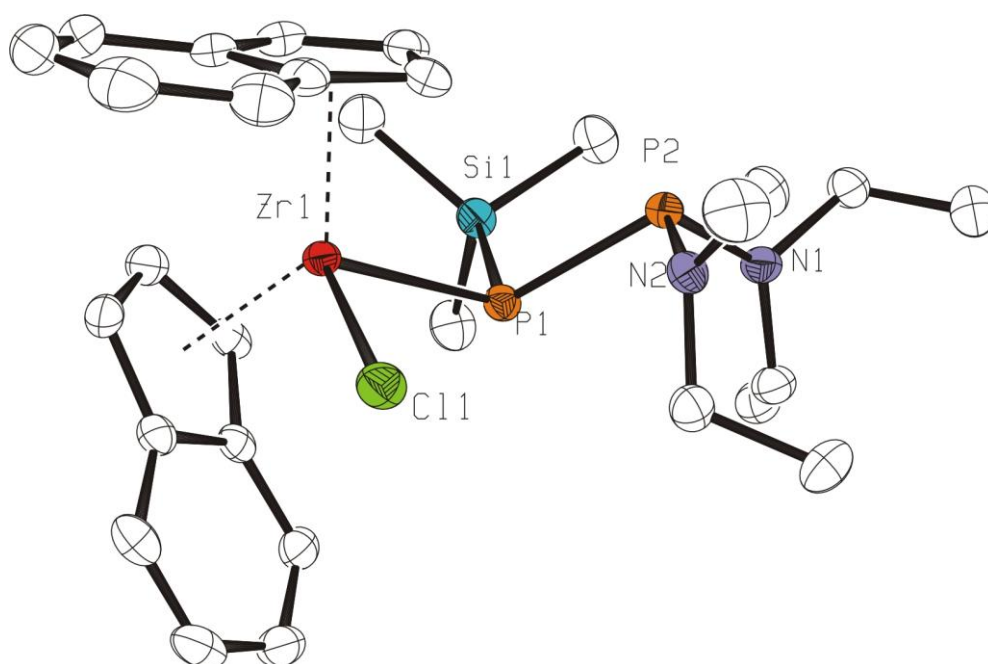
*[Chlorido-di(η<sup>5</sup>-indenyl)-(1,1-bis(dietylamino)-2-trimethylsilyldiphosane-κP<sup>2</sup>)-zirconium(IV)]*

Kompleks fosfanylofosfidowy z grupami Et<sub>2</sub>N otrzymałam w wyniku reakcji [(Et<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P-P(SiMe<sub>3</sub>)Li] z [Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] w stosunku molowym substratów 2:1. Reakcja była prowadzona w toluenie. Związek krystalizuje w układzie trójskośnym w postaci drobnych, czerwonych kryształów.

Pojedyncza cząsteczka zawiera w swojej budowie dwa atomy fosforu: pierwszy połączony jest z dwoma grupami Et<sub>2</sub>N, natomiast drugi jest związany z grupą SiMe<sub>3</sub> oraz atomem cyrkonu. Przy centrum metalicznym obecne są dwie grupy indenylowe. Strukturę otrzymanego kompleksu przedstawia Rysunek 23.

Odległość między atomami fosforu wynosi 222,7pm i odpowiada długości pojedynczego wiązania P-P. W kompleksie hafnu [(Et<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P-P(SiMe<sub>3</sub>)]Hf(Cl)Cp<sub>2</sub>] odległość P-P jest nieco krótsza. Wiązanie M-P o długości 265,5pm jest trochę dłuższe niż w analogicznym kompleksie hafnu (264,51pm) [2] Długość ta wskazuje

że wiązanie Zr-P1 w otrzymanym związku ma charakter wiązania pojedynczego. Kąt  $\text{Ind}_{\text{Centr}(1)}\text{-Zr-Ind}_{\text{Centr}(2)}$  wynosi  $128,82^\circ$  i jest mniejszy niż analogiczny kąt w substracie  $[\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2]$ . Suma kątów wokół atomu P1 wynosi  $321,13^\circ$  co świadczy o piramidalnej geometrii wokół tego atomu. Suma kątów wokół P2 wynosi  $311,93^\circ$ , co także świadczy o piramidalnej geometrii wokół atomu P2. Sumy kątów wokół atomu azotu wynoszą  $354,2^\circ$  i  $359,4^\circ$  co wskazuje na prawie planarną geometrię wokół atomów azotu.



**Rysunek 23** Struktura cząsteczki  $[(2-\eta-(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P-P-SiMe}_3)\{\text{Zr}(\text{Cl})\text{Ind}_2\}]$  (pominięto atomy wodoru).

### Struktura $[(2-\eta-(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\{\text{Zr}(\text{Cl})\text{Ind}_2\}]$

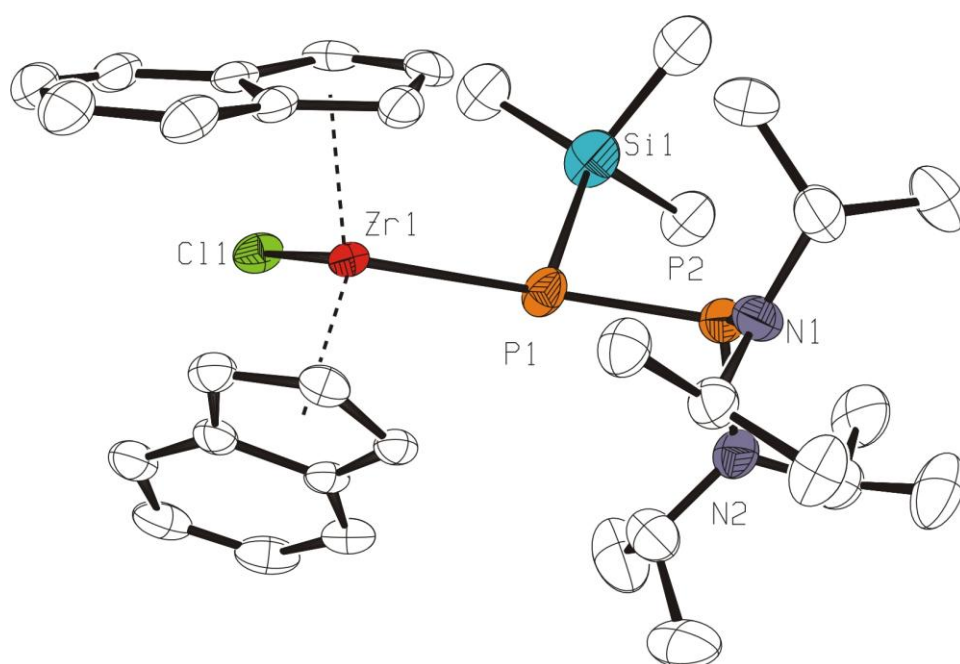
*[Chlorido-di( $\eta^5$ -indenyl)-(1,1-bis(diisopropylamino)-2-trimethylsilyldiphosane- $\kappa\text{P}^2$ )-zirconium(IV)]*

$[(2-\eta-(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\{\text{Zr}(\text{Cl})\text{Ind}_2\}]$  powstał w wyniku reakcji soli litowej difosfanu  $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  z  $[\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2]$  w toluenie, w stosunku molowym substratów 2:1. Związek krystalizuje w postaci grubych, czarnych igieł w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej  $\text{P} 2_1/c$ .

Pojedyncza cząsteczka zawiera w swojej strukturze dwa atomy fosforu. Jeden z nich połączony jest z dwoma grupami  $i\text{Pr}_2\text{N}$ , natomiast drugi związany z grupą  $\text{SiMe}_3$  oraz atomem cyrkonu. Strukturę otrzymanego kompleksu przedstawia Rysunek 24

Odległość między atomami fosforu wynosi 225,9 pm i odpowiada długości wiązania pojedynczego P-P. Wiązanie Zr-P ma długość 262,8 pm. Wartość ta wskazuje, że to wiązanie ma pojedynczy charakter wiązania. Odległość między atomem cyrkonu a chloru wynosi 243,9 pm. Kąt  $\text{Ind}_{\text{Centr}}(1)\text{-Zr-Ind}_{\text{Centr}}(2)$  wynosi  $126,61^\circ$  i jest mniejszy niż w substracie oraz w analogicznym związku z grupami  $\text{Et}_2\text{N}$ . Kąt  $\text{Cl-Zr-P}$  wynosi  $97,55^\circ$ .

Suma kątów przy atomie fosforu P1 wynosi  $351,17^\circ$ , co wskazuje na duży stopień planarności tego atomu. Suma kątów przy atomie P2 wynosi  $318,5^\circ$ , świadczy o piramidalnej geometrii wokół tego atomu. Fosfor P1 wykazuje prawie planarną geometrię mimo że do atomu fosforu P2 przyłączone są grupy aminowe -  $i\text{Pr}_2\text{N}$ . Sumy kątów przy atomach azotu wynoszą  $359,6^\circ$  i  $358,9^\circ$ .



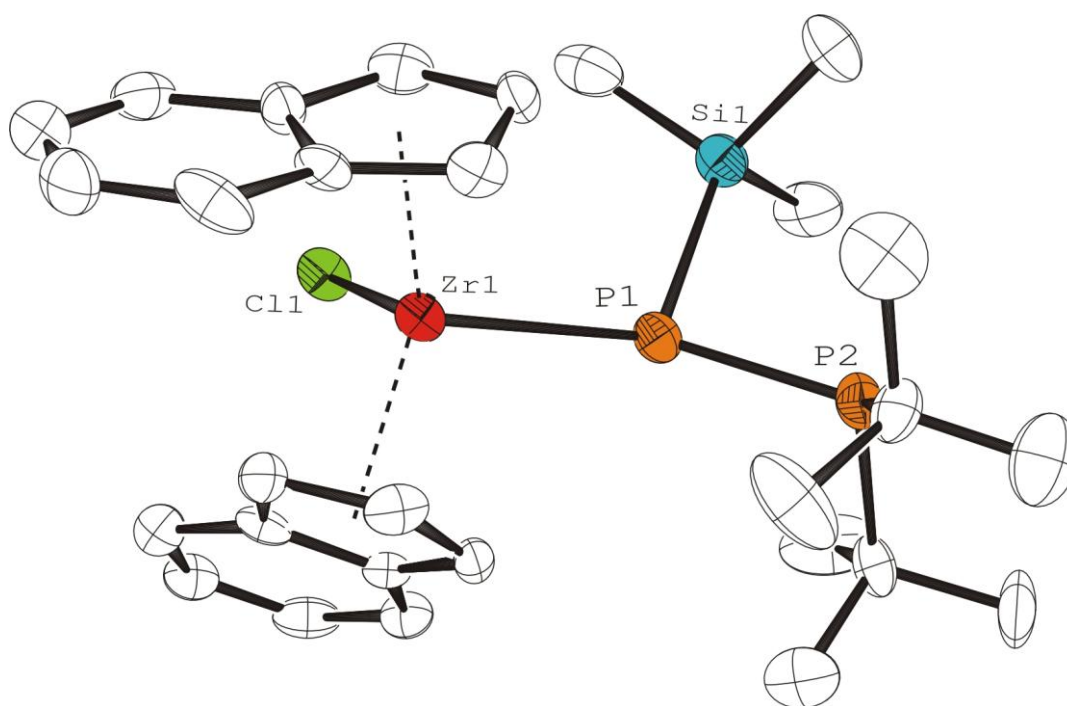
**Rysunek 24** Struktura cząsteczki  $[(2-\eta-(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\{\text{Zr}(\text{Cl})\text{Ind}_2])$  (pominięto atomy wodoru)

### Struktura [(2- $\eta$ -<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>P-P(SiMe<sub>3</sub>){Zr(Cl)Ind<sub>2</sub>}]

[Chlorido-di( $\eta^5$ -indenyl)-(1,1-ditertbutyl-2-trimetylsilyldiphosane- $\kappa P^2$ )-zirconium(IV)]

Monokryształy kompleksu fosfanylofosfidowego z grupami *tert*butylowymi otrzymałam w wyniku krystalizacji mieszaniny poreakcyjnej [Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] z <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>PP(SiMe<sub>3</sub>)Li, gdzie jako rozpuszczalnik użyłam pentan. Na podstawie widm <sup>31</sup>P NMR mogę stwierdzić, że kompleks ten powstaje również w reakcjach prowadzonych w toluenie, jednak w tym przypadku nie udało mi się wyizolować produktu w postaci monokrystalicznej.

Odległość P1-P2 w tym związku jest stosunkowo krótka. Może to świadczyć o częściowym udziale podwójnego wiązania w tym związku. Geometria wokół atomu P1 wykazuje duży stopień planarności. Długość wiązania Zr-P1 (265,1(1)pm) jest stosunkowo duża. Jest to prawdopodobnie spowodowane oddziaływaniem sterycznym dużych grup *tert*butylowych przy fosforze fosfanylowym. Dla kompleksu [iPr<sub>2</sub>PP(SiMe<sub>3</sub>)Zr(Cl)Cp<sub>2</sub>] to wiązanie ma długość 258,1pm, co wskazuje na pewien udział wiązania podwójnego dla wiązania P1-Zr w dyskutowanym kompleksie.

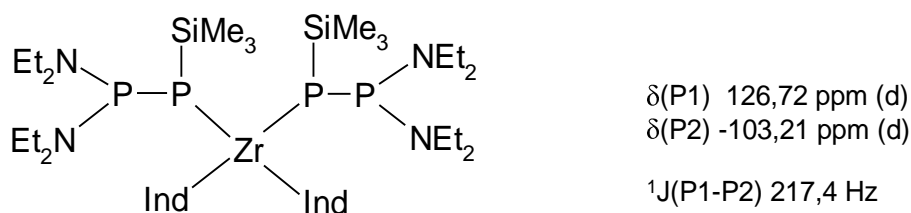


Rysunek 25 Struktura cząsteczki [(2-  $\eta$ -<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>P-P(SiMe<sub>3</sub>){Zr(Cl)Ind<sub>2</sub>}] Pominięto atomy wodoru.

### Reakcje $[\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2]$ z $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$

Najlepsze wyniki uzyskałam dla reakcji  $[\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2]$  z  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ . Mieszaniny reakcyjne z wszystkimi przebadanymi pochodnymi szybko przybierają ciemnoczerwoną barwę, co jest pośrednim dowodem na dużą reaktywność tego dichlorocykronocenu wobec  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ .

W reakcjach prowadzonych w toluenie głównym produktem reakcji jest kompleks fosfidowy (1). Obecne są także sygnały prawdopodobnie od  $[\{(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{ZrInd}_2]$  (Rysunek 26), a także sygnały należące do fosfetanu (5a). Po ogrzaniu próbki widoczne są sygnały należące do difosfanu oraz  $[\{(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{ZrInd}_2]$ , a także sygnały pochodzące od fosfetanu (5a). Obecne są także słabe sygnały kompleksu fosfidowego (1).



**Rysunek 26** Wzór Lewisa  $[\{(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{ZrInd}_2]$

W widmach reakcji prowadzonych w THF głównymi produktami reakcji są difosfan  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)_2$ ,  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$  oraz fosfetan (5a). Zaobserwowałam także znaczną ilość dubletów o stałej sprzężenia ok. 41-42Hz.

W widmie mieszaniny reakcyjnej  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  z trzeciorzędowym fosfanem  $\text{PPhMe}_2$  zaobserwowałam głównie sygnały należące do difosfanu

$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)_2$ ,  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ , oraz  $\text{P}(\text{Et}_2\text{N})_3$ . Nie stwierdziłam obecności sygnałów należących do fosfetanów, kompleksu fosfidowego. Brak jakichkolwiek sygnałów powyżej 200ppm świadczy o nieobecności terminalnych kompleksów fosfinidenowych w mieszaninie reakcyjnej.

Przeprowadziłam również reakcję przy równomolowej ilości obu substratów. Zaobserwowałam, że nie cała ilość  $[\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2]$  przereagowała. Z mieszaniny reakcyjnej nie udało mi się wyizolować kompleksu fosfanylofosfidowego.

### Reakcje $[\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2]$ z $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$

Głównym produktem reakcji  $[\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2]$  wobec pochodnej litowej difosfanu z grupami  $i\text{Pr}_2\text{N}$  są difosfany  $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  oraz  $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$ . W mieszaninie reakcyjnej, gdzie jako rozpuszczalnik był użyty toluen główne sygnały pochodzą od kompleksu fosfidowego (2). Zaobserwowałam także sygnały nieznanego związku: (101,3 ppm (d), -62,3ppm(d)  $J=522,9\text{Hz}$ ). W THF nie zaobserwowałam powstawania obu związków. Po ogrzaniu próbki (5h,  $50^\circ\text{C}$ ), w widmie NMR sygnały tych związków nadal są widoczne. Natomiast, niezależnie od rozpuszczalnika użytego w reakcji, zaobserwowałam sygnały pochodzące od symetrycznego difosfanu  $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$  i trifosfanu  $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{P}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$ .

W reakcji prowadzonej w obecności fosfanu trzeciorzędowego  $\text{PPhMe}_2$  głównym produktem reakcji są difosfany:  $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  oraz  $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$ , a także powstałe w wyniku rozerwania wiązania P-P:  $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PH}$  i  $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$ . Zaobserwowałam też słabe sygnały od trifosfanów:  $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$ ,  $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P-PH-P}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$  [30]. Brak sygnałów powyżej 200ppm świadczy o tym, że reakcja nie biegnie w kierunku powstawania kompleksów terminalnych.

Podobny przebieg miała reakcja prowadzona bez dodatku fosfanu trzeciorzędowego. Głównym produktem reakcji prowadzonej w THF (2:1) są difosfany  $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  oraz  $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$ , a także powstałe w wyniku rozerwania wiązania P-P:  $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PH}$  i  $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$ . Silniejsze, niż we wcześniejszej reakcji, są sygnały pochodzące od trifosfanu  $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$ . Nie zidentyfikowałam sygnałów należących do  $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P-PH-P}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$ .

### Reakcje $[\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2]$ z $i\text{Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$

W reakcjach prowadzonych w toluenie głównym produktem reakcji był difosfan  $i\text{Pr}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$ , a także  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ . Zidentyfikowałam też sygnały należące do kompleksu fosfanylofosfidowego (4)  $[i\text{Pr}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Ind}_2]$ , jednak liczne próby



krystalizacji tego związku nie przyniosły efektów. W mieszaninie reakcyjnej obecne są także sygnały od trifosfanów  ${}^i\text{Pr}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{P}^i\text{Pr}_2$  oraz  ${}^i\text{Pr}_2\text{PPHP}^i\text{Pr}_2$  a także difosfanu  ${}^i\text{Pr}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ .

Przeprowadziłam także reakcje w THF: Głównymi produktami reakcji widocznymi w widmie NMR były trifosfany:  ${}^i\text{Pr}_2\text{PPHP}^i\text{Pr}_2$ ,  ${}^i\text{Pr}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{P}^i\text{Pr}_2$ , fosfan  ${}^i\text{Pr}_2\text{PH}$  oraz difosfan  ${}^i\text{Pr}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$ .

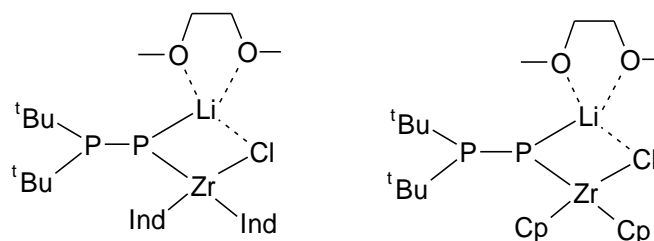
W reakcjach z dodatkiem fosfanu trzeciorzędowego, oprócz sygnałów fosfanów, obecnych w reakcjach prowadzonych bez dodatku fosfiny, obserwowałam sygnały polifosforowego związku o nieokreślonej strukturze. Nie zaobserwowałam powstawania terminalnych kompleksów fosfanylofosfidenowych.

### Reakcje $[\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2]$ z ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$

Głównymi produktami reakcji  $[\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2]$  z  ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ , niezależnie od użytego rozpuszczalnika są difosfany:  ${}^t\text{Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$  oraz  ${}^t\text{Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ , Widoczne są także sygnały  ${}^t\text{BuPH}$  oraz pojedynczy sygnał jednofosforowego związku  ${}^t\text{Bu}_2\text{PSiMe}_3$  oraz trifosfanu  ${}^t\text{Bu}_2\text{PPHP}^t\text{Bu}_2$ .

W reakcjach, gdzie jako rozpuszczalnik użyty był toluen, zidentyfikowałam sygnały pochodzące od kompleksu fosfanylofosfidowego (4). Mimo licznych prób krystalizacji nie udało mi się wyizolować monokryształów tego związku. Dopiero zmiana rozpuszczalnika w których prowadzona była reakcja, na pentan (stosunek molowy substratów 1:1) zakończyła się sukcesem. W widmie obecne są także sygnały dwóch związków, którym nie przypisałam struktury.

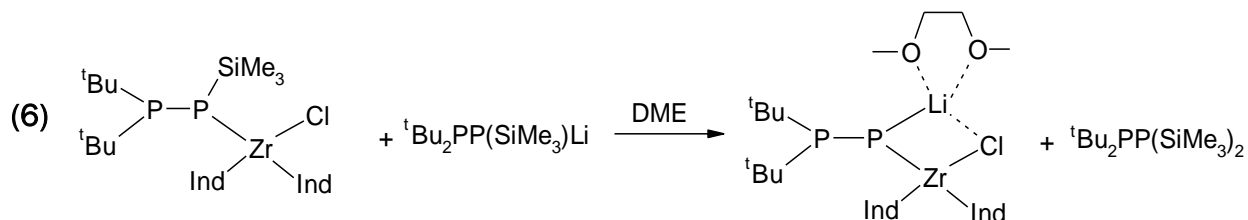
W reakcjach prowadzonych w rozpuszczalnikach donorowych sygnały pochodzące od kompleksu fosfanylofosfidowego nie są obecne, natomiast zidentyfikowałam sygnały pochodzące najprawdopodobniej od związku (6a)  $[\text{Ind}_2\text{Zr}(\mu\text{-Cl})\{\mu\text{-P}({}^t\text{Bu}_2)\}\text{Li}(\text{DME})]$ . Jest to związek analogiczny do otrzymanego przez dr Grubbę w reakcji  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$  z  $[{}^t\text{Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2\text{Li}]$  (w stosunku molowym 2:1) w THF lub DME [1] (Rysunek 27). Sygnałom tego związku, w reakcji z użyciem THF, towarzyszą sygnały od związku (6b). W widmie mieszaniny reakcyjnej w DME z dodatkiem fosfanu trzeciorzędowego obecne są jedynie sygnały kompleksu (6a).



6a	$\delta(\text{P1})$ 349,10 ppm (d) $\delta(\text{P2})$ 74,64 ppm (d) $^1\text{J}(\text{P1-P2})$ 453,1 Hz	$\delta(\text{P1})$ 465,0 ppm (d) $\delta(\text{P2})$ 72,1 ppm (d) $^1\text{J}(\text{P1-P2})$ -333,2 Hz
6b	$\delta(\text{P1})$ 353,10 ppm (d) $\delta(\text{P2})$ 73,12 ppm (d) $^1\text{J}(\text{P1-P2})$ 451,4 Hz	$\delta(\text{P1})$ 558,5 ppm (d) $\delta(\text{P2})$ 72,4 ppm (d) $^1\text{J}(\text{P1-P2})$ -331,0 Hz

**Rysunek 27** Prawdopodobna struktura  $[\text{Ind}_2\text{Zr}(\mu\text{-Cl})\{\mu\text{-P}(\text{P}^t\text{Bu}_2)\}\text{Li}(\text{DME})]$  oraz dane  $^{31}\text{P}$  NMR. porównanie do analogicznych kompleksów.

Kompleks najprawdopodobniej powstaje w wyniku reakcji (6) litowania kompleksu fosfanylofosfidowego przedstawionej poniżej.



W reakcjach z dodatkiem fosfanu trzeciorzędowego powstaje związek (11) o nieznannej strukturze ( $27,39\text{ppm}(\text{d})$ ,  $J=235,9\text{Hz}$ ,  $-176,41\text{ppm}(\text{dd})$   $J=235,8\text{Hz}$ ,  $J=526,9\text{Hz}$ ). Dane NMR wskazują na koordynację typu  $\eta^2$ , w tym kompleksie. Stosunkowa duża stała sprzężenia świadczy o udziale wiązania wielokrotnego P-P.

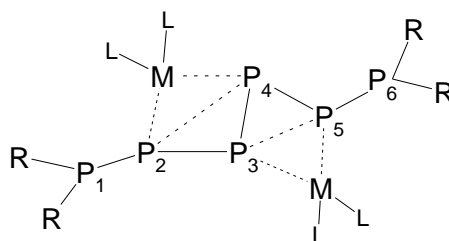
## 5.2. Reakcje z udziałem $[\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2]$

Reaktywność  $[\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2]$  wobec litowych pochodnych difosfanów jest znacznie mniejsza niż  $[\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2]$ , produkty reakcji są łatworozpuszczalne, a okres krystalizacji bywa bardzo długi.

Wśród produktów reakcji wyróżniłam dwie grupy związków: kompleksy polifosforowe oraz fosfetany, które dokładniej opisałam poniżej. W dalszej części pracy zamieściłam szczegółowe wyniki interpretacji widm NMR.

### Kompleksy polifosforowe

W wyniku reakcji soli litowych difosfanów z  $[\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2]$  otrzymałam niezwykle ciekawe, sześcioposforowe kompleksy. Wyizolowałam dwa związki o takim samym szkielecie. Logicznym uzupełnieniem dla tych związków jest kompleks otrzymany w wyniku reakcji  $(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  z  $[\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3]$  – związek (7)  $[(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}]_2\text{P}_2$ , zawierający jedynie szkielet fosforowy, a także otrzymany przez dr Wiśniewską [2] w wyniku prac nad związkami hafnu – posiadający dwa centra metaliczne  $[(^i\text{Pr}_2\text{PPHfCp}_2)_2\text{P}_2]$ . Na rysunku (Rysunek 28) przedstawiłam ogólny wzór Lewisa tego typu kompleksów.

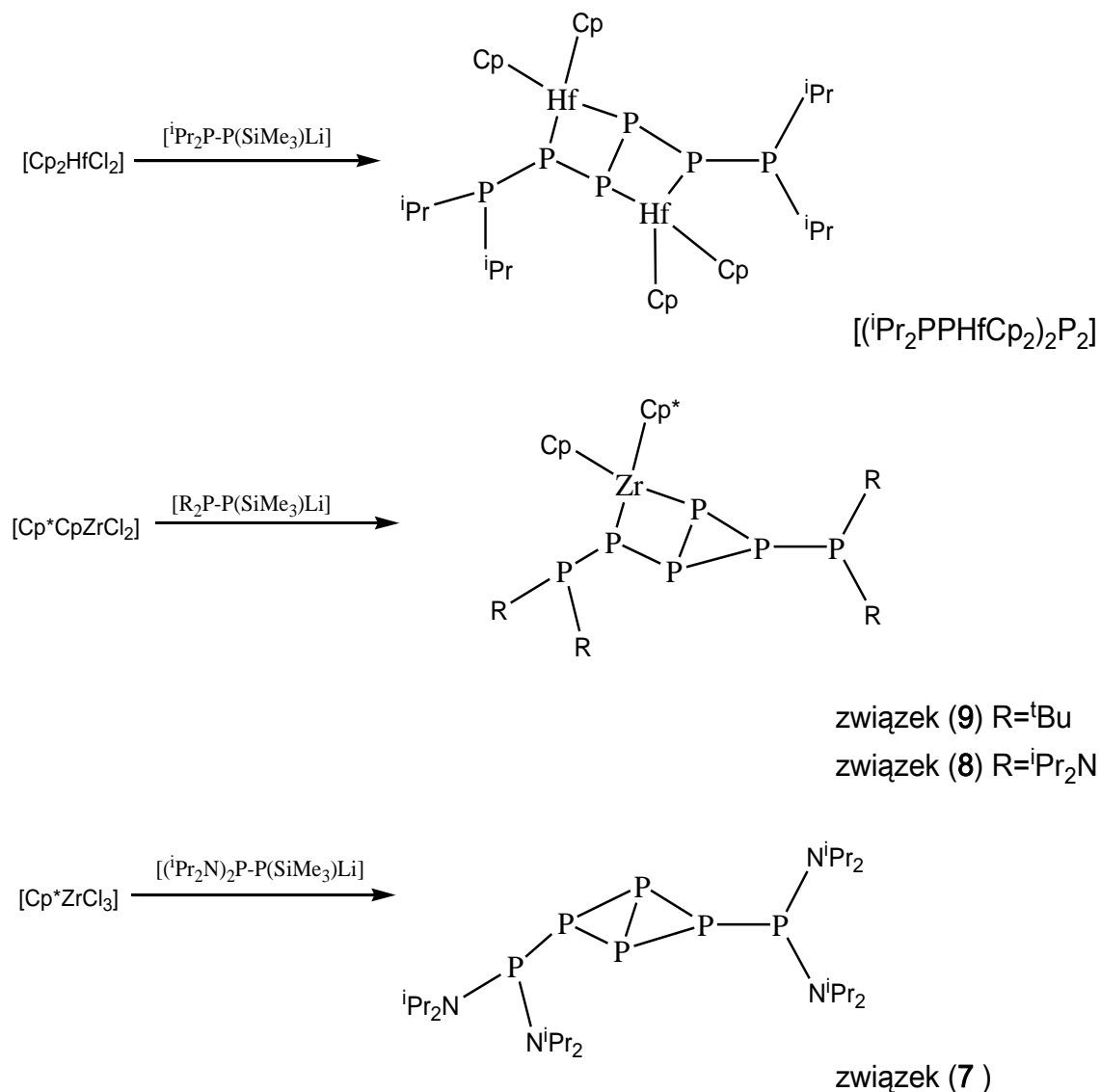


Rysunek 28 Wzór Lewisa kompleksów polifosforowych (7-9)

W budowie szkieletu możemy wyróżnić dwie grupy fosfanylofosfinidenowe  $[\text{R}_2\text{PP}]$  połączone ze sobą za pomocą dwufosforowego mostka. Pozostałe kompleksy  $[(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}]_2\text{P}_2\text{ZrCp}^*\text{Cp}$  (8) i  $[(^t\text{Bu}_2\text{PP})_2\text{P}_2\text{ZrCp}^*\text{Cp}]$  (9) posiadają przykoordinowane jedno centrum metaliczne  $[\text{ZrCpCp}^*]$ .

Związki tego typu powstają w wyniku reakcji pochodnej litowej difosfanu  $\text{R}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  z metaloceniem w toluenie. Rodzaj użytego substratu ma wpływ na ilość przykoordinowanych centrów metalicznych  $[\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3]$  – brak atomu metalu;  $[\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2]$  – jeden atom metalu;  $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$  – dwa atomy metalu. Na rysunku

(Rysunek 29) przedstawiłam schematy powstawania poszczególnych związków polifosforowych.

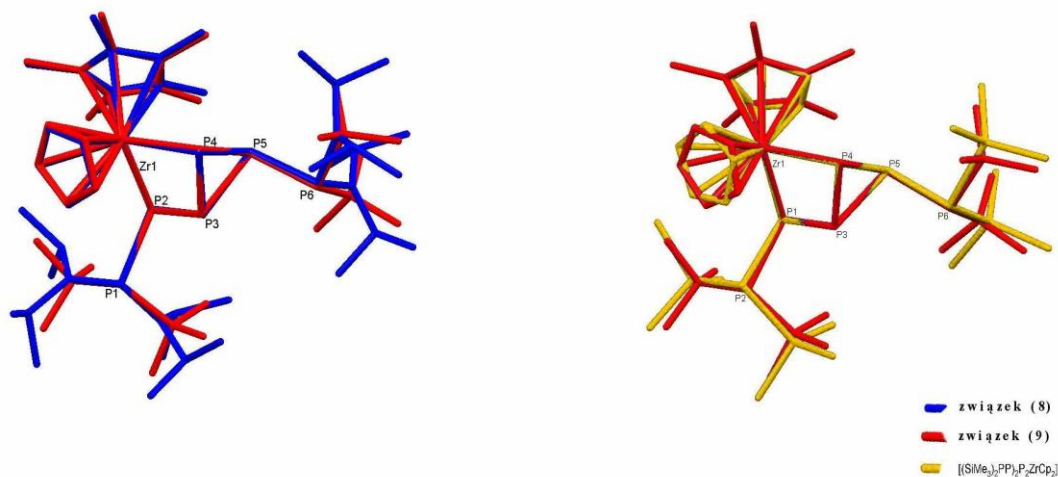


Rysunek 29 Schemat powstawania związków polifosforowych (7-9)

Najprawdopodobniej pierwszym etapem powstawania kompleksów polifosforowych jest utworzenie kompleksu fosfanylofosfidowego – tak jak ma to miejsce w przypadku reakcji z innymi metalocenami. Następnie dwie cząsteczki kompleksu fosfanlofosfidowego łączą się za pomocą mostka dwufosforowego. Ponieważ w widmach mieszanin reakcyjnych niejednokrotnie obserwowałam sygnały należące do fosfanów  $\text{R}_2\text{PH}$ ,  $\text{R}_3\text{P}$ , oraz symetrycznych difosfanów  $\text{R}_2\text{PPR}_2$  świadczących o rozerwaniu wiązania P-P w prekursorach liganda

fosfanylofosfidenowego, mogą przypuszczać, że jest to źródło pochodzenia dwufosforowego mostku. W przypadku kompleksu hafnu otrzymanego przez dr Wiśniewską reakcja nie zachodzi dalej, natomiast w związkach cyrkonu następuje odłączenie jednego centrum metalicznego (związek (8) oraz (9)) lub obu – związek (7).

Studiując literaturę znalazłam kompleks o identycznym szkieletcie polifosforowym:  $[(\text{SiMe}_3)_2\text{PP})_2\text{P}_2\text{ZrCp}_2]$  [26], zawierający grupy  $\text{SiMe}_3$  przy atomach fosforu, oraz dwie grupy cyklopentadienylowe przy atomie cyrkonu. Rysunek 30 przedstawia nałożone na siebie cząsteczki związków (8), (9) oraz  $[(\text{SiMe}_3)_2\text{PP})_2\text{P}_2\text{ZrCp}_2]$ . Wyraźnie widać, że układ polifosforowy w tych związkach jest identyczny. Ponadto zauważyłam, że kąt nachylenia grup cyklopentadienylowych w  $[(\text{SiMe}_3)_2\text{PP})_2\text{P}_2\text{ZrCp}_2]$  jest nieznacznie większy niż w związkach (8) i (9), mimo że obecność dwóch grup Cp powinna powodować mniejszą zawadę steryczną i tym samym mniejszy kąt nachylenia, niż grupy  $\text{Cp}^*$  oraz Cp.



Rysunek 30 Struktury kompleksów (8) oraz (9)

W tabelce (Tabela 5) zestawiałam wartości długości wiązań i wybranych kątów omawianych kompleksów. Dla porównania zestawiałam też odpowiednie wartości długości wiązań i kątów dla związku opisywanego w literaturze  $[(\text{SiMe}_3)_2\text{PP})_2\text{P}_2\text{ZrCp}_2]$ .

Tabela 5 Wartości długości wiązań oraz kątów w opisywanych kompleksach

	R= <sup>t</sup> Bu (9)	R= <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> N (8)	R= <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> N (7)	[( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> PPHfCp <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> ]		[(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PP) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> ZrCp <sub>2</sub> ]
<b>Długości wybranych wiązań [pm]</b>						
P <sub>1</sub> -P <sub>2</sub>	223,7(2)	226,4(1)	224,6(2)	221,7(4)		221,8(5)
P <sub>5</sub> -P <sub>6</sub>	223,0(2)	224,3(1)	224,3(2)	221,3(4)		221,0(6)
P <sub>2</sub> -P <sub>3</sub>	223,3(2)	224,2(1)	221,5(3)	224,4(3)		224,1(5)
P <sub>2</sub> -P <sub>4</sub>	-	-	221,2(2)	-		-
P <sub>3</sub> -P <sub>4</sub>	222,4(2)	223,7(1)	215,8(3)	226,2(4)		221,1(4)
P <sub>3</sub> -P <sub>5</sub>	220,5(2)	221,0(1)	220,8(2)	-		221,9(6)
P <sub>4</sub> -P <sub>5</sub>	219,5(2)	219,2(1)	221,4(3)	224,4(4)		221,0(5)
M-P	264,2(2)	262,45(8)	-	263,4(3)	263,6(3)	2,633(4) 2,607(4)
	262,1(2)	263,05(7)		262,3(3)	262,4(2)	
<b>Wartości wybranych kątów [°]</b>						
Cp-M-Cp*	130,66	130,29	-	129,34	128,66	131,33
P <sub>2</sub> -M-P <sub>4</sub>	90,35	90,90	-	89,20(8)	88,09(8)	91,0(1)
P <sub>1</sub> -P <sub>2</sub> -P <sub>3</sub>	96,42	92,79	95,93	98,8(2)		96,3(2)
P <sub>3</sub> -P <sub>5</sub> -P <sub>6</sub>	97,16	98,18	96,14	93,9(1)		97,3(2)
P <sub>3</sub> -P <sub>5</sub> -P <sub>4</sub>	60,73	61,08	58,43	-		59,9(1)
P <sub>3</sub> -P <sub>2</sub> -P <sub>4</sub>	-	-	58,34	-		-

Mimo, że struktury związków (7-9) są analogiczne do opisanego w literaturze [(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PP)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>ZrCp<sub>2</sub>] ich droga powstawania jest zupełnie inna. E. Hey-Hawkins i współpracownicy [26] otrzymali ten kompleks w wyniku reakcji [Cp<sub>2</sub>Zr(PR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] z białym fosforem P<sub>4</sub>. W widmie NMR mieszanin reakcyjnych, z których wyizolowałam związki 7-9 nie są obecne sygnały od [Cp\*<sub>2</sub>Zr(PR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. Mechanizm reakcji podany przez E. Hey-Hawkins, skłonił mnie do zastanowienia się jaki będzie wynik reakcji otrzymanych przeze mnie kompleksów z białym fosforem.

### Reaktywność kompleksów fosfanylofosfidowych wobec P<sub>4</sub>

Postanowiłam zbadać reaktywność otrzymanych przeze mnie kompleksów wobec białego fosforu P<sub>4</sub> oraz określić w jakim kierunku będą reakcje i czy mogę spodziewać się sześciofosforowych kompleksów, analogicznych do związków 7-9.

Przeprowadziłam dwa rodzaje reakcji: z wyizolowanym kompleksem fosfanylofosfidowym (1) oraz z mieszaninami poreakcyjnymi ([L<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] + R<sub>2</sub>PP(SiMe<sub>3</sub>)Li; L = Cp\*, Cp, Ind, Cp<sup>Me</sup>; R = Et<sub>2</sub>N, <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>N, <sup>i</sup>Pr, <sup>t</sup>Bu ).

W przypadku gdy do rozpuszczonego kompleksu fosfidowego dodałam  $P_4$  zaobserwowałam wyraźną zmianę barwy mieszaniny reakcyjnej (odbarwienie z ciemnoczerwonego do jasnożółtego) oraz wytrącenie się beżowego osadu, który ulega samozapłonowi pod wpływem kontaktu z powietrzem. Temperatura topnienia osadu wynosi ponad  $400^\circ\text{C}$ , co wskazuje, że jest to produkt zawierający najprawdopodobniej atomy metalu. W celu dalszej identyfikacji otrzymanego osadu przeprowadzono jego mikroanalizę oraz spektrometrię masową. Mikroanaliza wykazała niską zawartość węgla, azotu oraz wodoru, zatem otrzymany związek jest prawdopodobnie fosfidem  $Zr_L P_M$  o nieznannej strukturze.

W reakcjach gdzie do mieszaniny poreakcyjnej ( $R_2P-P(SiMe_3)Li + L_2ZrCl_2$ ) dodałam biały fosfor otrzymałam również białe kryształy o różnym kształcie (rozgałęzione igiełki oraz płaskie kwadraty). Substancja ulega samozapłonowi pod wpływem kontaktu z powietrzem. Rentgenowska analiza strukturalna wykazała, że są to kryształy jednego związku, jednak struktury krystalicznej nie udało się rozwiązać.

### **Struktury krystalograficzne kompleksów polifosforowych**

Poniżej zamieściłam opisy i rysunki struktur krystalograficznych kompleksów polifosforowych, które nie zostały dotąd opisane w literaturze. Tabele ze szczegółowymi danymi krystalograficznymi umieściłam w Rozdziale 13.

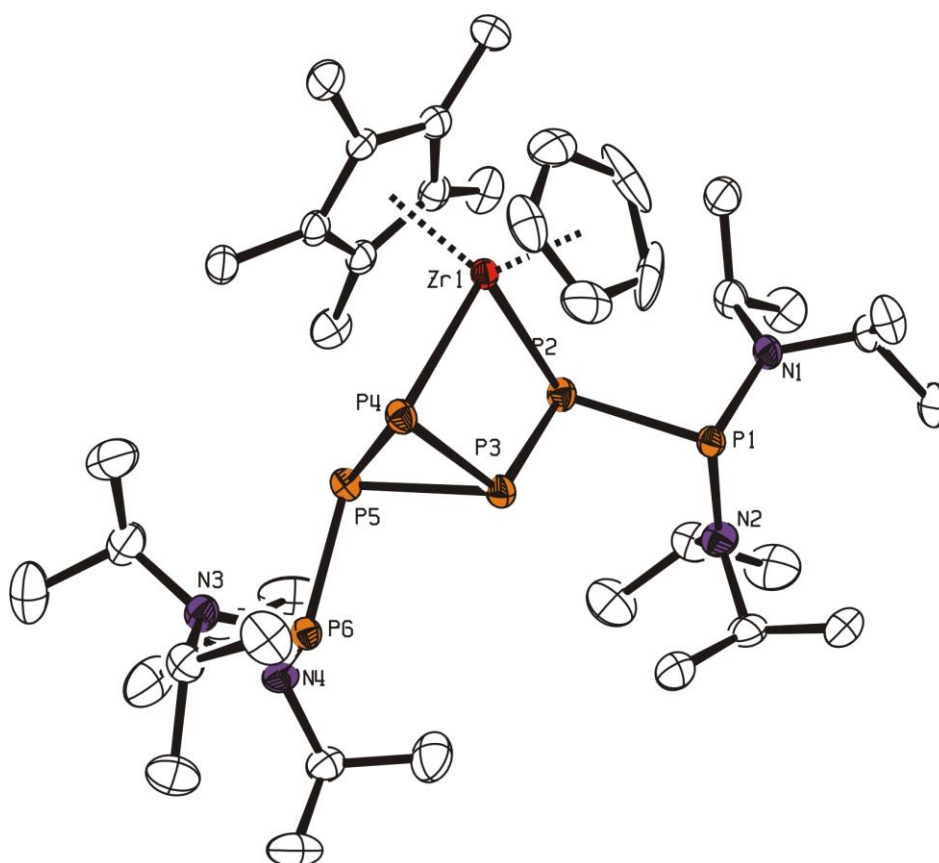
Związki te krystalizują w postaci niewielkich, czerwonych kryształów. Czas krystalizacji jest bardzo długi: w niektórych przypadkach wynosi nawet kilka miesięcy.

**Struktura  $[(iPr_2N)_2PP)_2P_2ZrCp^*Cp]$** 

Związek powstał w wyniku reakcji  $(iPr_2N)_2P-P(SiMe_3)Li$  z  $[Cp^*CpZrCl_2]$  w stosunku molowym substratów 2:1. Reakcję prowadziłam w THF. Krystalizowałam z DME w temperaturze  $-22^\circ C$ .

$[(iPr_2N)_2PP)_2P_2ZrCp^*Cp]$  krystalizuje w układzie trójskośnym w grupie przestrzennej P-1 z dwoma cząsteczkami w komórce elementarnej.

Kąt  $L_{Centr1}-Zr-L_{Centr2}$  wynosi  $130,05^\circ$  i jest porównywalny do analogicznego kąta w  $[CpCp^*ZrCl_2]$  ( $130,01^\circ$ ). Odległość między atomem cyrkonu i atomami fosforu wynosi  $262,45pm$  i  $263,05pm$ . Odległości między atomami fosforu wynoszą od  $219,2pm$  do  $226,4pm$  i odpowiadają długością wiązaniom pojedynczym (Tabela 5). Strukturę otrzymanego kompleksu przedstawia Rysunek 31



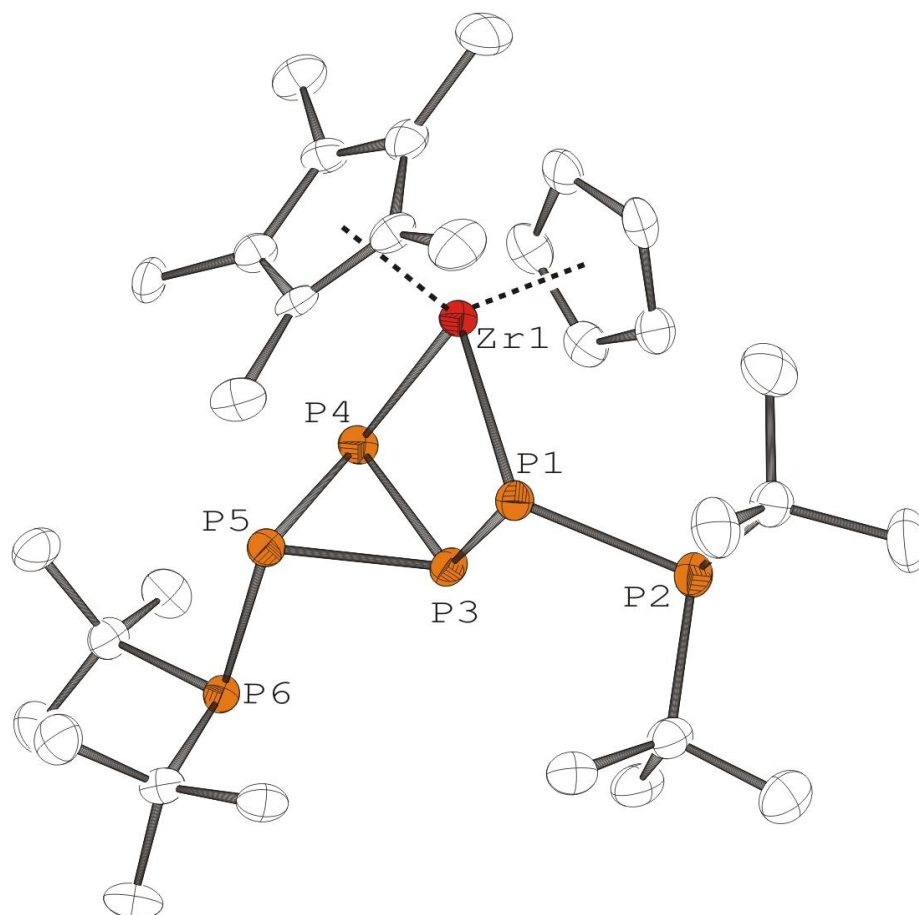
**Rysunek 31** Struktura cząsteczki  $[(iPr_2N)_2PP)_2P_2ZrCp^*Cp]$  . Pominięto atomy wodoru.



**Struktura [(<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>PP)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>ZrCp\*<sub>2</sub>Cp]**

W wyniku reakcji <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>PPSiMe<sub>3</sub>Li z [Cp\*<sub>2</sub>CpZrCl<sub>2</sub>] w toluenie, przy stosunku molowym substratów 2:1, po kilku miesiącach krystalizacji, otrzymałam bardzo małe, czerwone kryształy. Analiza metodą RAS wykazała, że jest to kompleks [(<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>PP)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>ZrCp\*<sub>2</sub>Cp] (9) Strukturę kompleksu przedstawia Rysunek 32.

Szkielet fosforowy jest identyczny jak dla związku (8), długości wiązań P-P wynoszą od 219,5pm do 223,3pm i odpowiadają długości wiązania pojedynczego. Kąt między grupami cyklopentadienylowymi wynosi 130,66° i jest porównywalny z tym samym kątem w substracie [Cp\*<sub>2</sub>CpZrCl<sub>2</sub>].

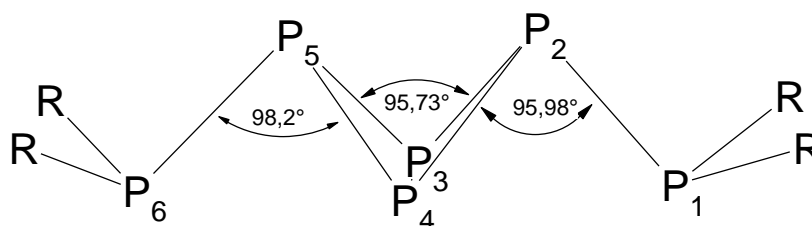


**Rysunek 32** Struktura cząsteczki (<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>PP)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>ZrCp\*<sub>2</sub>Cp. Elipsoidy 50%. Pominięto atomy wodoru.

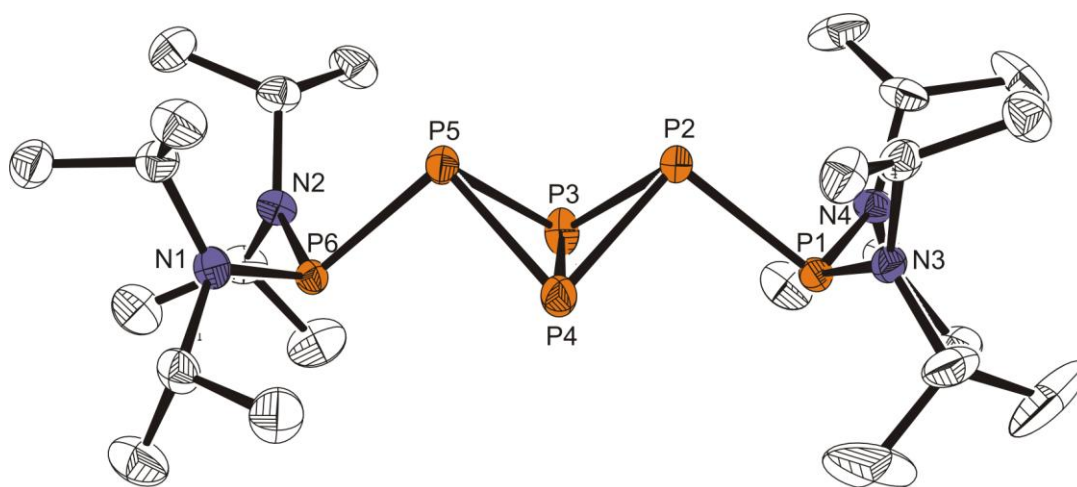
Struktura  $[(iPr_2N)_2PP]_2P_2$ 

W wyniku reakcji  $(iPr_2N)_2PPSiMe_3Li$  z  $[Cp^*ZrCl_3]$  w THF, przy stosunku molowym substratów 2:1, otrzymałam brązowe kryształy, które poddałam analizie metodą RAS. Otrzymałam związek  $[(iPr_2N)_2PP]_2P_2$  zawierający sześć atomów fosforu. Strukturę otrzymanego kompleksu przedstawia Rysunek 34.

Związek krystalizuje w układzie  $P 2_1/c$ . Długości wiązań między atomami fosforu odpowiadają długością wiązań pojedynczych (od 220,8pm do 224,6pm), za wyjątkiem wiązania między atomami P3–P4. Wiązanie to jest skrócone (215,8pm) co może świadczyć o udziale wiązania podwójnego. Związek ma budowę "motylkową" - atomy fosforu P2, P3, P4 oraz P5, P3, P4 znajdują się na płaszczyznach tworzących kąt  $95,73^\circ$ . Wartości pozostałych kątów przedstawia Rysunek 33



Rysunek 33 Wartości wybranych kątów.

Rysunek 34 Struktura cząsteczki  $[(iPr_2N)_2PP]_2P_2$ . Pominięto atomy wodoru.

## Reakcje $[\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2]$ z $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$

Zdecydowana większość przebadanych mieszanin reakcyjnych charakteryzowała się ciemną, intensywną barwą (od brązowej do czerwonej – w zależności od użytych substratów). Najczęściej barwa roztworu utrzymywała się lub ciemniała z czasem. Ewentualne odbarwienie się próbki mogłoby świadczyć o rozkładzie produktów reakcji – co można by było potwierdzić za pomocą widm NMR.

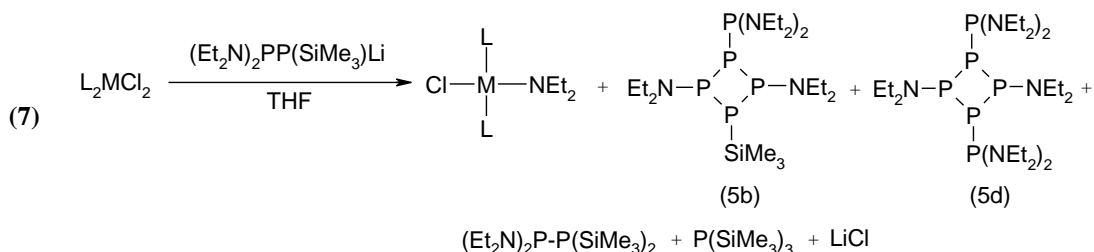
Reakcje  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  z  $[\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2]$  w THF przebiegały z charakterystycznym odbarwieniem próbki. W mieszaninie nie stwierdzono produktów hydrolizy. Na początku wkrapiania substratu mieszanina przybierała ciemnoczerwony kolor, a po kilku sekundach odbarwiała się do pomarańczowej. W przypadku kiedy rozpuszczalnikiem był toluen nie następowało szybkie odbarwienie mieszaniny reakcyjnej. Zauważyłam także, że jeśli do mieszaniny reakcyjnej w toluenie (ciemnoczerwona barwa) dodałam niewielką ilość THF – nastąpiło odbarwienie roztworu (jasnopomarańczowy). Eksperyment potwierdza decydujący wpływ rozpuszczalnika na przebieg reakcji. Jak wcześniej zaobserwowano w reakcjach pochodnych difosfanów  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  z  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ ,  $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$ ,  $[\text{CpZrCl}_3]$  chętnie tworzą się fosfety (Rysunek 35) [1, 2, 27, 28].



Rysunek 35 Wzór ogólny fosfetanów 5a-d

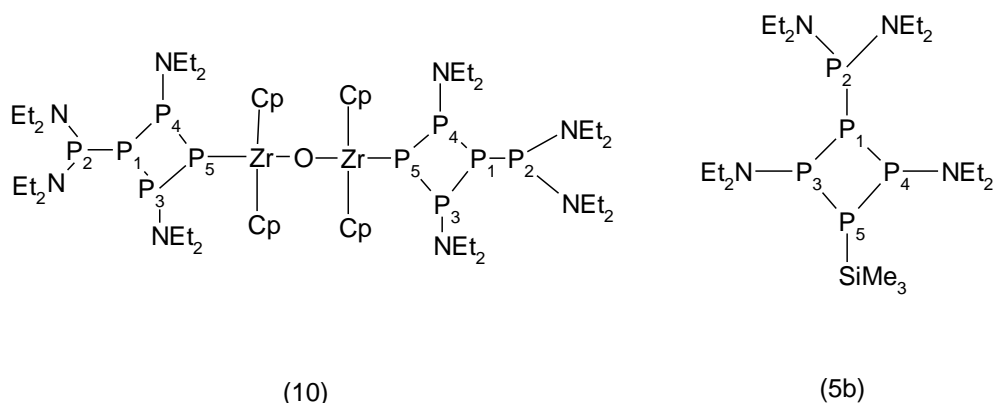
Bazując na wcześniejszych badaniach mogłam wyciągnąć pewne wnioski. Początkowa ciemnoczerwona barwa mieszaniny reakcyjnej, może potwierdzić powstawanie kompleksu fosfanylofosfinidowego, bądź fosfanylofosfidowego w pierwszym etapie. Odbarwienie mieszaniny reakcyjnej sugeruje przegrupowanie do bezbarwnych fosfetanów i utworzenie wyizolowanego przeze mnie w postaci monokrystalicznej związku  $\{[(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}](\text{Et}_2\text{NP})_2\text{PZrCp}_2\text{O}\}$  (związek 10).

Udowodniono, że fosfetan 5a powstaje w wyniku przegrupowania kompleksu fosfanylofosfidowego (reakcja(5), strona 34), a fosfetany 5b i 5d powstają w wyniku reakcji (7) o nieznanym mechanizmie:



W wyniku reakcji w THF udało mi się wyizolować w postaci monokrystalicznej związek (10). Na rysunku (

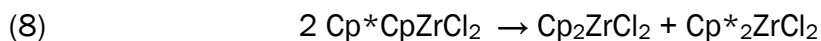
**Rysunek 36)** umieściłam wzór Lewisa związku oraz dane NMR, które przyporządkowałam odpowiednim atomom fosforu na podstawie analizy widma NMR mieszaniny poreakcyjnej. Wykonałam także widmo wyizolowanych kryształów (10) jednak związek uległ rozkładowi. Związek ma budowę podobną do fosfetanu (5b).



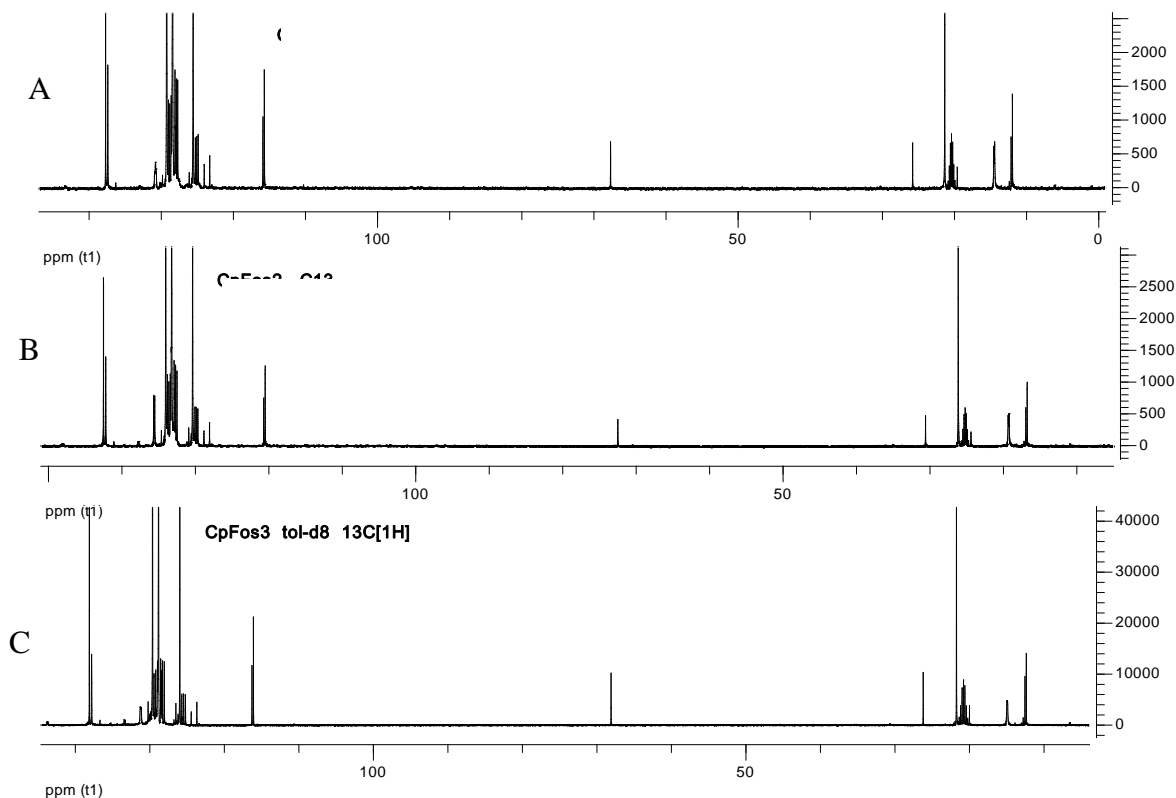
**Rysunek 36** Wzory Lewisa związku (10) oraz fosfetanu (5c).

Odbarwienie mieszaniny reakcyjnej może być spowodowane powstawaniem, w pierwszym etapie fosfetanu (5b), litowaniem powstałego fosfetanu za pomocą  $(Et_2N)_2PP(SiMe_3)Li$ , a następnie przyłączeniu do centrum metalicznego - atomu cyrkonu z grupami cyklopentadienyłowymi.

Nie udało mi się wyjaśnić dlaczego związek ma w swojej budowie dwie grupy cyklopentadienyłowe podczas gdy do reakcji został użyty cyrkonocen z mieszanymi grupami  $[Cp^*CpZrCl_2]$ . Może to być spowodowane śladowymi ilościami  $[Cp_2ZrCl_2]$  w substracie, bądź przegrupowaniem substratu wg reakcji (8)

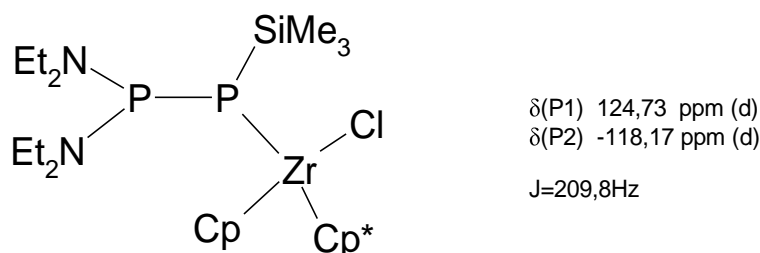


Z mieszanin reakcyjnych wielokrotnie izolowałam  $[\text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_2]$ . W celu sprawdzenia czy w mieszaninie reakcyjnej zachodzi reakcja dysproporcjonowania przeprowadziłam reakcję  $[\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2]$  z  $\text{PPhMe}_2$ . Wykonałam widma NMR mieszaniny reakcyjnej bezpośrednio po przeprowadzeniu reakcji (widmo A), po ogrzewaniu przez 5h (widmo B) oraz tydzień później (widmo C). Wyniki jednak nie udowodniły jednoznacznie, że reakcja (1) zachodzi w mieszaninie reakcyjnej.



**Rysunek 37** Widma NMR  $^{13}\text{C}$  mieszaniny reakcyjnej przed i po ogrzewaniu

W reakcji  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  z  $[\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2]$ , w której jako rozpuszczalnika użyłam toluenu (stosunek molowy substratów 1:1), odbarwienie mieszaniny reakcyjnej następuje jedynie po dłuższym czasie i nie jest ono tak wyraźne jak w przypadku użycia THF. Wykonałam widmo NMR tej samej próbki w odstępie kilku tygodni. W reakcjach tych głównym produktem jest difosfan  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$  oraz kompleks fosfanylofosfidowy (Rysunek 38). Obecne są także sygnały od dwufosforowego związku (ppm -170.83 (d) ppm 96.55 (d)  $J=121.2\text{Hz}$ ). W widmie NMR wykonanym po kilku tygodniach nie stwierdziłam obecności tego związku. Sygnały kompleksu fosfanylofosfidowego są wyraźne, pojawiły się również wyraźne sygnały fosfetanu (5a).



**Rysunek 38** Wzór Lewisa i dane  $^{31}\text{P}$  NMR kompleksu fosfanylofosfidowego.

W przypadku reakcji prowadzonych w rozpuszczalnikach donorowych (THF, DME) głównymi produktami reakcji są difosfan, trifosfan  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{P}(\text{NEt}_2)_2$  oraz fosfany  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PH}$  i  $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}$ . W reakcji prowadzonej przy dwukrotnym nadmiarze pochodnej litowej obecny jest także związek (ppm 151,9 (d) ppm 131,0 (d)  $J=269,04\text{Hz}$ ), który jest widoczny w widmie mieszaniny po kilku tygodniach.

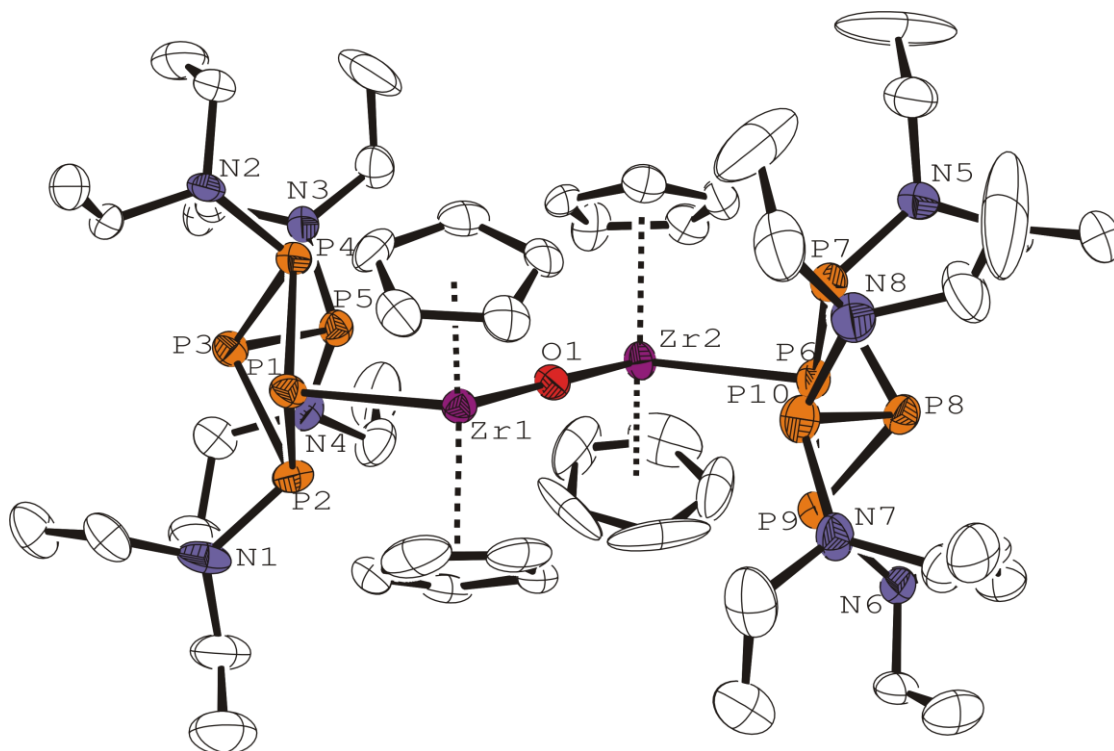
W widmie mieszaniny reakcyjnej (THF) ogrzewanej przez 5 godzin do temperatury  $50^\circ\text{C}$  zaobserwowałam obecność niewielkich ilości pochodnej litowej difosfanu  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$

### Struktura $[[[(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}][(\text{Et}_2\text{NP})_2\text{PZrCp}_2]\text{O}]$

W wyniku reakcji  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PPSiMe}_3\text{Li}$  z  $[\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2]$  w THF, przy stosunku molowym substratów: 2:1 otrzymałam kompleks  $[[[(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}][(\text{Et}_2\text{NP})_2\text{PZrCp}_2]\text{O}]$  (związek 10) zawierający dziesięć atomów fosforu oraz mostek tlenowy między atomami cyrkonu. Ten sam związek otrzymałam w wyniku analogicznej reakcji prowadzonej bez ogrzewania. Zauważyłam, że w przypadku niższej temperatury, powstałego produktu jest mniej i wolniej krystalizował. Kompleks krystalizuje w postaci drobnych kryształów o pomarańczowej barwie.

Otrzymany związek posiada dwa centra metaliczne,  $\text{ZrCp}_2$ , połączone mostkiem tlenowym. Atomy cyrkonu (Zr1, Zr2), tlenu (O1) oraz fosforu (P1, P3, P5, P6, P8, P10) znajdują się w jednej płaszczyźnie. Kąt: Zr1-O1-Zr2 jest zbliżony do kąta półpełnego. Płaszczyzny utworzone przez atomy azotu (N5, N6, N7, N8) oraz (N1, N2, N3, N4) są do siebie równoległe. Tworzą kąty proste z płaszczyznami (Zr1,O1,

Zr2, P1, P3, P5, P6, P8, P10) oraz (P2, P4, P7, P9). Strukturę otrzymanego kompleksu przedstawia Rysunek 39.



**Rysunek 39** Struktura cząsteczki  $[(Et_2N)_2PP](Et_2NP)_2PZrCp_2O$  (związek 10). Pominięto atomy wodoru. Elipsoidy termiczne 50%.

**Tabela 6** Długości wybranych wiązań oraz wartości wybranych kątów w związku (10).

Wartości wybranych kątów [°]				Długości wybranych wiązań [pm]					
Zr1	O1	Zr2	179,3(3)	Zr1	O1	196,0(4)	Zr2	O1	195,5(4)
Zr1	P1	P4	107,52(9)	Zr1	P1	265,2(2)	Zr2	P6	266,2(2)
Zr1	P1	P2	110,15(9)	P1	P2	221,0(2)	P6	P7	220,8(3)
Zr2	P6	P7	109,03(9)	P1	P4	220,3(3)	P6	P9	220,5(3)
Zr2	P6	P9	108,58(9)	P3	P2	223,8(3)	P8	P7	223,6(3)
				P3	P4	224,5(3)	P9	P8	224,7(3)
				P3	P5	222,2(3)	P8	P10	222,8(3)

### Reakcje $[Cp^*CpZrCl_2]$ z $(iPr_2N)_2P-P(SiMe_3)Li$

W wyniku reakcji soli litowych difosfanów z  $[Cp^*CpZrCl_2]$  otrzymałam sześćofosforowe kompleksy, których właściwości, budowę oraz prawdopodobny mechanizm powstawania omówiłam szczegółowo we wcześniejszej części pracy (str. 43).

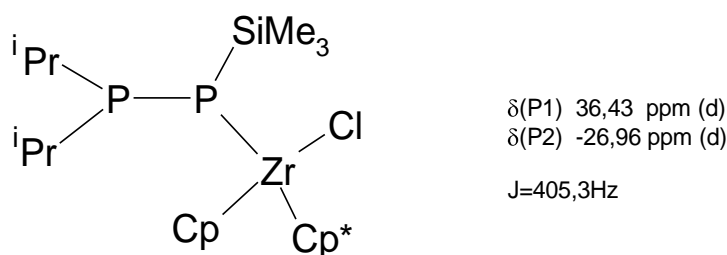
Na podstawie analizy widm NMR  $^{31}\text{P}$  mogę stwierdzić, że powstałe kompleksy nie są głównym produktem tego typu reakcji, co potwierdza również niska wydajność reakcji. Głównymi produktami reakcji, niezależnie od rozpuszczalnika, w którym była prowadzona reakcja, są difosfany:  $(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ ,  $(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$  oraz  $(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$  oraz fosfan  $(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PH}$ .

Zmiana barwy mieszaniny reakcyjnej, a także obecność w widmie NMR sygnałów od difosfanów  $(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$  i  $(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PH}$  świadczy o przereagowaniu substratów. Brak sygnałów od cyrkonowych kompleksów może sugerować powstawanie związków niewidocznych w widmach NMR. Wielokrotne próby krystalizacji nie przyniosły pozytywnych efektów. Chciałabym zaznaczyć, że kompleksy Zr(III), które w formie monomerycznej są paramagnetyczne, mogą być niewidoczne w widmie NMR, co dodatkowo utrudnia interpretację widma

### Reakcje $[\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2]$ z $^i\text{Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$

W reakcjach  $^i\text{Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  z  $[\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2]$  głównymi produktami były difosfany  $^i\text{Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)_2$  oraz  $^i\text{Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ , a także fosfany i trifosfany. W reakcji prowadzonej w toluenie, przy nadmiarze  $^i\text{Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  zaobserwowałam sygnały od tego związku świadczące o niecałkowitym przereagowaniu substratu.

W widmie  $^{31}\text{P}$  NMR mieszanin reakcyjnych prowadzonych w toluenie zidentyfikowałam sygnały należące do kompleksu fosfanylofosfidowego  $[^i\text{Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Cp}^*\text{Cp}]$  (Rysunek 40). Związek ten powstaje również w reakcji prowadzonej w THF (stosunek molowy substratów: 1:1).



**Rysunek 40** Wzór Lewisa oraz dane  $^{31}\text{P}$  NMR dla kompleksu fosfanylofosfidowego  $[^i\text{Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Cp}^*\text{Cp}]$

W reakcji prowadzonej w toluenie zaobserwowałam również sygnały od dwufosforowego związku o zbliżonej stałej sprzężenia jak kompleks fosfanylofosfidowy ( $J=409,5\text{Hz}$ ,  $-94,56\text{ppm}$  (d),  $31,86\text{ppm}$  (d)), nie przypisałam jednak temu związkowi żadnej struktury.



Odmienne widmo  $^{31}\text{P}$  NMR otrzymałam dla reakcji z dodatkiem fosfanu trzeciorzędowego  $\text{PPhMe}_2$ . Głównym produktem reakcji jest fosfan  $i\text{Pr}_2\text{PH}$ , w widmie są widoczne sygnały od kilku kompleksów fosforowych o nieustalonej strukturze. Nie zaobserwowałam sygnałów powyżej 300ppm, co świadczy o braku terminalnych kompleksów fosfanylofosfidenowych w mieszaninie poreakcyjnej.

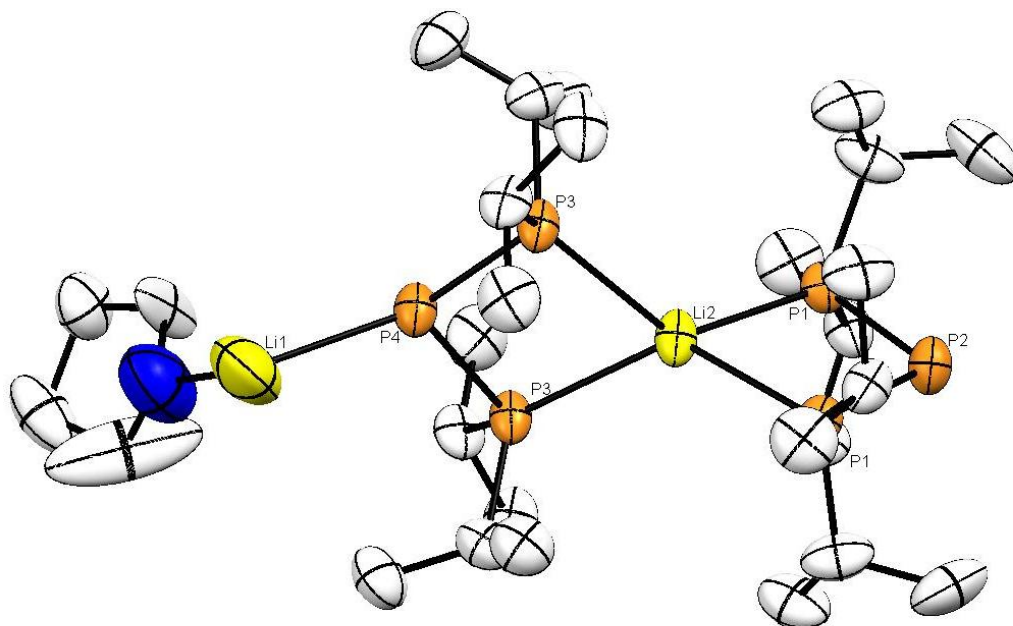
W postaci monokrystalicznej udało mi się uzyskać jedynie trifosfan  $[[\{\{\eta^2\text{-}i\text{Pr}_2\text{P}\}_2\text{P}\}\text{Li}\}_2\{\{\eta^2\text{-}i\text{Pr}_2\text{P}\}_2\text{Li}_2\}\text{THF}_4]_2$  (związek 12), którego strukturę krystaliczną opisałam poniżej.

### Struktura $[[\{\{\eta^2\text{-}i\text{Pr}_2\text{P}\}_2\text{P}\}\text{Li}\}_2\{\{\eta^2\text{-}i\text{Pr}_2\text{P}\}_2\text{PLiTHF}\}_2]$

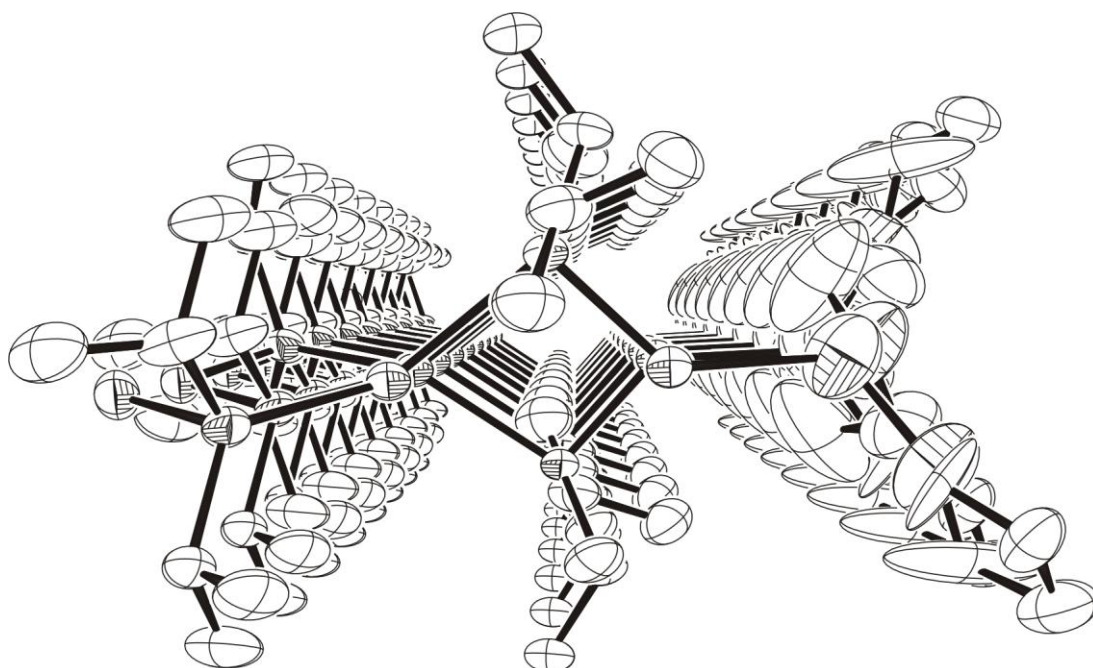
Związek  $[[\{\{\eta^2\text{-}i\text{Pr}_2\text{P}\}_2\text{P}\}\text{Li}\}_2\{\{\eta^2\text{-}i\text{Pr}_2\text{P}\}_2\text{PLiTHF}\}_2]$  powstał w wyniku reakcji soli litowej  $i\text{Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  z  $[\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2]$  w THF, w stosunku molowym substratów 2:1. Związek wykryłam z pentanu, w  $-22^\circ\text{C}$  w postaci czarnych kryształów.

Związek krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej  $C_2$  z jedną cząsteczką w komórce elementarnej. Strukturę otrzymanego kompleksu przedstawiają rysunki: Rysunek 41, Rysunek 42

Bardzo ciekawe jest ułożenie cząsteczek w kryształach. Atomy fosforów i litu tworzą pierścienie, których płaszczyzny są do siebie prostopadłe. Cząsteczki są tak ułożone, że tworzą prostopadłe do siebie kanały. Długość wiązań P-P wynosi 216,5(3)pm (krótkie wiązanie). Atomy fosforu tworzą kąt  $93,7^\circ$ .



Rysunek 41 Struktura fragmentu cząsteczki  $[[(\eta^2\text{-}i\text{-Pr}_2\text{P})_2\text{P}]\text{Li}]\{(\eta^2\text{-}i\text{-Pr}_2\text{P})_2\text{PLiTHF}\}$ . Pominięto atomy wodoru.



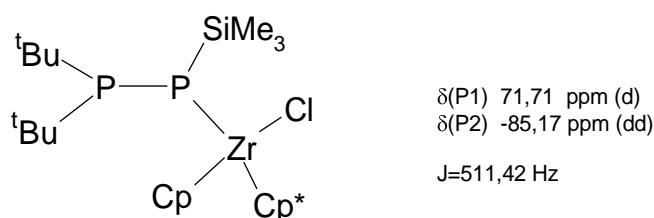
Rysunek 42 Upakowanie cząsteczek w kryształach.

### Reakcje $[\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2]$ z ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$

Z mieszaniny reakcyjnej (toluen, 2:1) wyizolowałam monokryształy polifosforowego związku (10), którego budowę i właściwości omówiłam szerzej w poprzednim rozdziale (strona 43). W postaci monokrystalicznej wyizolowałam także izotetrafosfan  $\text{P}({}^t\text{Bu}_2)_3$  opisany wcześniej w literaturze [29].

Na podstawie analizy widm NMR  ${}^{31}\text{P}$  mogę stwierdzić, że głównymi sygnałami w widmie mieszaniny reakcyjnej  $[\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2]$  z  ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  w THF są difosfany  ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)_2$  oraz  ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ . W widmie obecne są także sygnały należące do fosfanu  ${}^t\text{Bu}_2\text{PH}$ . Ponadto w widmie mieszaniny reakcyjnej prowadzonej w THF zaobserwowałam sygnały prawdopodobnie dwufosforowego związku o nieznannej strukturze. Związek był obecny w reakcjach prowadzonych zarówno z nadmiarem pochodnej litowej difosfanu, jak i z użyciem równomolowych ilości substratów. W widmie  ${}^{31}\text{P}$  NMR mieszaniny reakcyjnej (THF, 1:1) obecne są także sygnały innych kompleksów, nie potrafię przypisać im żadnej struktury.

W widmie  ${}^{31}\text{P}$  NMR mieszaniny reakcyjnej (toluen, 1:1 oraz 2:1) zaobserwowałam sygnały polifosforowego związku. Nie potrafię jednak przyporządkować struktury temu związkowi. Zidentyfikowałam także sygnały należące do kompleksu fosfanylofosfidowego  $[{}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Cp}^*\text{Cp}]$  (Rysunek 43).



**Rysunek 43** Struktura oraz dane  ${}^{31}\text{P}$  NMR dla kompleksu fosfanylofosfidowego  $[{}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Cp}^*\text{Cp}]$

W widmie mieszaniny reakcyjnej obecny jest także jeden sygnał (tryplet) o stałej sprzężenia  $J=500,73\text{Hz}$ , jednak drugiej części sygnału nie znalazłam w widmie.

W reakcjach, w których użyłam dwukrotnego nadmiaru pochodnej litowej difosfanu zaobserwowałam niecałkowite przereagowanie substratu (obecność w widmie NMR sygnałów  ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ ). Wielokrotnie izolowałam z mieszaniny reakcyjnej  $[\text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_2]$  w reakcjach z równomolowym stosunkiem reagentów.

Kilkakrotnie otrzymałam monokryształy kompleksów będących dimerami pochodnej litowej difosfanu ze związaną cząstką rozpuszczalnika:  $[(^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot \text{DME})_2]$  oraz  $[(^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot \text{THF})_2]$ , co potwierdza niecałkowite przereagowanie substratów.

### Podsumowanie

Reaktywność  $[\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2]$  wobec pochodnych litowych difosfanów  $\text{R}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  jest zdecydowanie mniejsza niż reaktywność dichlorocykonocenu z grupami indenylowymi. Główne produkty reakcji prowadzonych w toluenie to kompleksy fosfanylofosfidowe, a w sprzyjających warunkach mogą powstawać kompleksy polifosforowe. Reakcje prowadzone w THF idą w kierunku tworzenia kompleksów fosfetanów. Produkty reakcji są łatworozpuszczalne. Identyfikacją kompleksów fosfanylofosfidowych przeprowadziłam na podstawie analizy widm NMR (Tabela 7).

Tabela 7 Dane NMR  $^{31}\text{P}$  dla kompleksów fosfanylofosfidowych

związek	P1 [ppm]	P2 [ppm]	$J_{\text{P1-P2}}$ [Hz]
$[(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Cp}^*\text{Cp}]$	-118,17	124,73	209,8
$[(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Cp}^*\text{Cp}]$	10,36	115,68	537,29
$[^i\text{Pr}_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Cp}^*\text{Cp}]$	-26,96	36,43	405,3
$[^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Cp}^*\text{Cp}]$	-85,17	71,71	511,42

## 5.3. Reakcje z udziałem $[\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3]$

### Reakcje z $[\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3]$ z $[(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}]$

Przeprowadziłam reakcję  $[\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3]$  z  $[(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PPSiMe}_3\text{Li}]$ , wyraźna zmiany barwy mieszaniny reakcyjnej (z bezbarwnej na ciemnobrązową) oraz widma NMR dowodzą reaktywności monocyrkonocenu wobec soli litowej z grupami indenylowymi.

W widmie  $^{31}\text{P}$  NMR mieszaniny reakcyjnej obecne są sygnały difosfanu:  $(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$  - jako głównego produktu reakcji. Widoczne są także sygnały od związków:  $(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{P}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$ ,  $(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$ ,  $(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ . A także liczne multiplety w zakresie od 20 ppm do -20 ppm będące najprawdopodobniej

sygnałami wyższego rzędu pochodzącymi od wielofosforowego związku  $[(iPr_2N)_2PP)_2P_2]$  (7).

Wyizolowałam w postaci monokrystalicznej związek (7), którego właściwości oraz budowę opisałam w rozdziale poświęconym kompleksom polifosforowym (strona 43).

#### 5.4. Reakcje z udziałem $[(Cp^{Me})_2ZrCl_2]$

Na podstawie przeprowadzonych przeze mnie eksperymentów mogę stwierdzić, że  $[(Cp^{Me})_2ZrCl_2]$  reaguje z pochodnymi litowymi difosfanów, powstają jednak łatwo rozpuszczalne związki, których krystalizacja okazała się niemożliwa. Szczegółową analizę widm  $^{31}P$  NMR zamieściłam poniżej.

##### Reakcje $[(Cp^{Me})_2ZrCl_2]$ z $(Et_2N)_2P-P(SiMe_3)Li$

W wyniku reakcji  $(Et_2N)_2P-P(SiMe_3)Li$  z  $[(Cp^{Me})_2ZrCl_2]$  w THF w roztworze poreakcyjnym obserwuję głównie difosfan  $(Et_2N)_2P-P(SiMe_3)_2$ . Zidentyfikowałam także sygnały należące do fosfetanów (5a) oraz (5b). Struktury fosfetanów przedstawiłam we wcześniejszym rozdziale (Rysunek 35, strona 51).

Obecne są także sygnały fosfanów:  $(Et_2N)_2PH$  i  $(Et_2N)_3P$  oraz symetrycznego difosfanu  $(Et_2N)_2PP(NEt_2)_2$  świadczące o rozerwaniu wiązania PP w pochodnej litowej difosfanu.

W przypadku reakcji w DME głównym produktem reakcji jest difosfan  $(Et_2N)_2P-P(SiMe_3)_2$ . Obecny jest również polifosforowy związek (89.67 ppm (dt)  $J=179.30Hz$ ,  $J=179.22Hz$ ,  $J=42.7Hz$ , -59.16 ppm (dt)  $J=203.5Hz$   $J=42.63Hz$  22.19 ppm (dd)  $J=179.5Hz$ ,  $J=203.8Hz$ ), któremu nie przypisałam struktury. Związek ten powstaje zarówno w reakcji w obecności fosfanów trzeciorzędowych jak i bez. Nie powstaje w reakcji w której jako rozpuszczalnik użyłam THF.

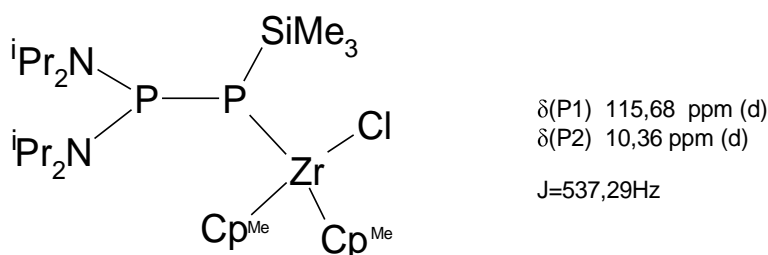
W obecności fosfanu trzeciorzędowego  $PPhMe_2$  stwierdziłam powstawanie fosfetanu (5b). Fosfetan (5a) nie powstaje w reakcjach kiedy, jako rozpuszczalnik, został użyty DME. Nie zaobserwowałam powstawania terminalnych kompleksów fosfanylofosfinidenowych, które w przypadku reakcji z  $[Cp_2ZrCl_2]$  były głównym produktem reakcji.

### Reakcje $[(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{ZrCl}_2]$ z $(\text{iPr}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$

Analiza widm NMR pozwoliła zaobserwować w mieszaninach poreakcyjnych wiele sygnałów należących do polifosforowych kompleksów, jednak, ze względu na ich dużą rozpuszczalność, nie udało mi się wyizolować, w postaci monokrystalicznej, żadnych produktów reakcji. Otrzymałam w postaci krystalicznej  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{-O-(Cl)Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2]$ .

Niezależnie od użytego w reakcji rozpuszczalnika głównymi produktami reakcji był difosfany: symetryczny  $(\text{iPr}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{N}^{\text{iPr}}_2)$  oraz:  $(\text{iPr}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)_2$  i  $(\text{iPr}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ . Obecne były także sygnały od fosfanu  $(\text{iPr}_2\text{N})_2\text{PH}$ . Zidentyfikowałam także sygnały pochodzące od związku:  $(\text{iPr}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{N}^{\text{iPr}}_2)_2$  [30].

W widmie reakcji prowadzonych w THF (Stosunek molowy substratów 1:1) przypisałam sygnały należące przypuszczalnie do kompleksu fosfidowego (Rysunek 44).



**Rysunek 44** Struktura oraz dane  $^{31}\text{P}$  NMR dla kompleksu fosfanylofosfidowego  $[(\text{iPr}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})(\text{Cp}^{\text{Me}})_2]$

W reakcjach prowadzonych w THF przy nadmiarze pochodnej difosfanu nie zaobserwowałam sygnałów od kompleksu fosfanylofosfidowego, natomiast zanotowałam obecność dwufosforowego kompleksu (66,28ppm(d), -126,7(d)  $J=150,4\text{Hz}$ ), któremu nie przypisałam struktury. Obecny jest także polifosforowy kompleks (-99,87ppm (dd)  $J=63,2\text{Hz}$ , 279,8Hz, 125,17ppm(ddd)  $J=35,3\text{Hz}$ ,  $J=63,3\text{Hz}$ ,  $J=373,7\text{Hz}$ ).

W widmie reakcji prowadzone w DME, zarówno w obecności fosfanu trzeciorzędowego, jak i jego braku, obecne są sygnały od dwufosforowego związku (-145,75ppm(d), 65,46ppm(d)  $J=144\text{Hz}$ ). Dodatek trzeciorzędowego fosfanu nie zmienia znacząco składu mieszaniny reakcyjnej.

**Struktura  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{-O-(Cl)Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2]$** 

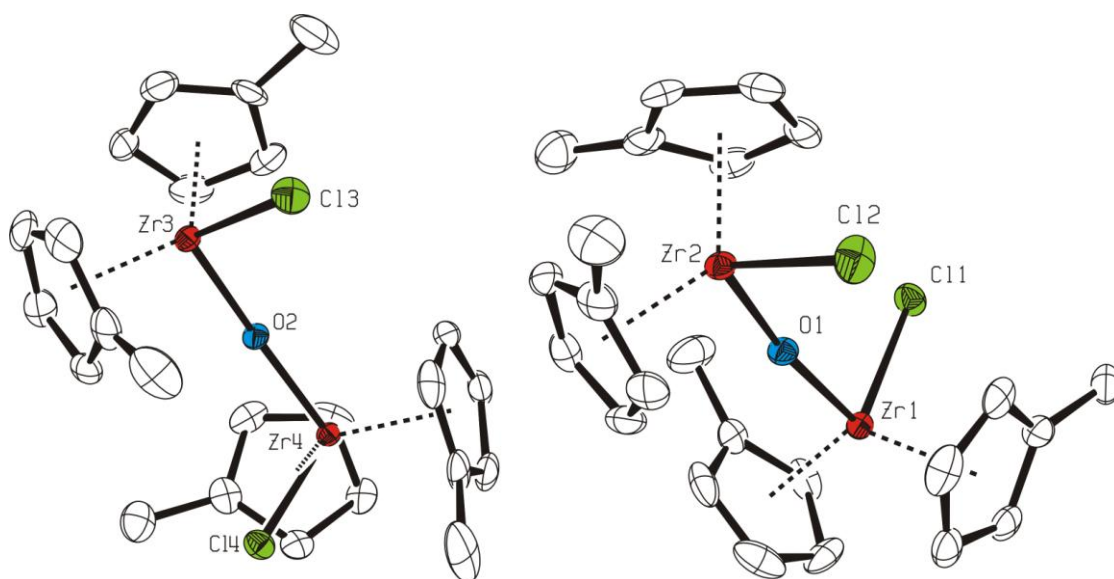
Dichlorido-1 $\kappa$ Cl,2 $\kappa$ Cl-tetrakis-[1,1,2,2, $(\eta^5)$ -methylcyclopentadienyl] $\mu_2$ -oxido-1:2 $\kappa^2$ O:O-dizirconium(IV)]

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{-O-(Cl)Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2]$  wyizolowałam trzykrotnie. Po raz pierwszy, jako produkt uboczny w reakcji soli litowej  $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  z  $[(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{ZrCl}_2]$  w stosunku molowym substratów 2:1, przy nadmiarze soli litowej. Reakcja była prowadzona w obecności DME jako rozpuszczalnika. Monokryształy związku otrzymałam w wyniku rekrytalizacji osadu. Krytalizację prowadziłam przez nawarstwienie pentanu na roztwór w DME. Związek został wyizolowany także w reakcji gdzie jako rozpuszczalnik został użyty toluen.

Kompleks wyizolowany został także w reakcji soli litowej  $i\text{Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  z  $[(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{ZrCl}_2]$  w stosunku molowym substratów 2:1, przy nadmiarze soli litowej. Jako rozpuszczalnik używałam THF. Krytalizację prowadziłam w toluenie.

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{-O-(Cl)Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2]$  krytalizuje w układzie rombowym w grupie przestrzennej  $P 2_1/c$  z czterema cząsteczkami w komórce elementarnej. Związek posiada dwie niezależne cząsteczki w komórce elementarnej.

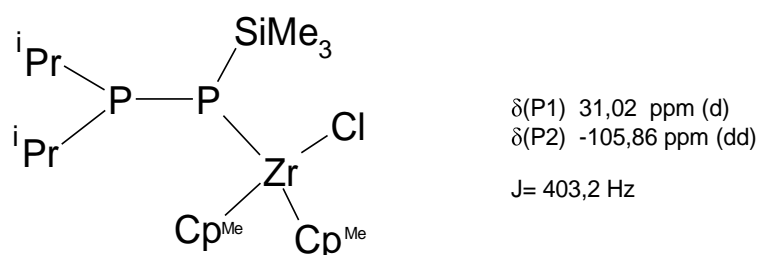
Wszystkie atomy cyrkonu przyjmują geometrię pseudotetraedryczną. Podobną strukturę wykazują inne związki, różniące się tylko podstawnikami w grupie cyklopentadienylowej:  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{-O-(Cl)Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$  [31] oraz  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Si}^t\text{BuMe}_2)_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{-O-(Cl)Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Si}^t\text{BuMe}_2)_2]$  [32]. Kąt  $L_{\text{Centr}1}\text{-Zr-L}_{\text{Centr}2}$ , gdzie  $L_{\text{Centr}}$  jest środkiem symetrii pierścienia cyklopentadienylowego, wynosi  $129,5^\circ$  i jest porównywalne do wartości tego kąta w substracie  $[(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{ZrCl}_2]$  ( $129,57^\circ$ ). Odległości między atomami cyrkonu a atomem tlenu wynoszą od 194,9 do 195,8 pm. Długość wiązania Zr-Cl wynosi średnio 247pm. Strukturę otrzymanego kompleksu przedstawia Rysunek 45.



**Rysunek 45** Struktura cząsteczki  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{Zr}(\text{Cl})-\text{O}-(\text{Cl})\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2]$   
Pominięto atomy wodoru.

#### Reakcje $[(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{ZrCl}_2]$ z ${}^i\text{Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$

Z widma  ${}^{31}\text{P}$  NMR mieszaniny reakcyjnej  ${}^i\text{Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  z  $[(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{ZrCl}_2]$  w toluenie zidentyfikowałam sygnały należące do kompleksu fosfanylofosfidowego (Rysunek 46). Kompleks ten nie powstaje w reakcjach prowadzonych w rozpuszczalnikach o właściwościach donorowych.



**Rysunek 46** Struktura oraz dane  ${}^{31}\text{P}$  NMR dla kompleksu fosfanylofosfidowego  $[({}^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})(\text{Cp}^{\text{Me}})_2]$



Ponadto w widmie tej mieszaniny reakcyjnej obecne są także sygnały od difosfanu  $i\text{Pr}_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$  oraz  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ . Widmo reakcji prowadzonej w THF bogate jest w sygnały należące do fosfanów, difosfanów a także trifosfanów, obecne są także sygnały od związku (34,13ppm(d), -11,58ppm(d),  $J=421,5\text{Hz}$ ), któremu nie przypisałam struktury.

Przy dodatku fosfanu trzeciorzędowego  $\text{PPhMe}_2$  w widmie mieszaniny poreakcyjnej pojawił się szeroki dublet ( $J=294,6\text{Hz}$ ), a także sygnały od dwóch związków (15,10ppm(d), -55,73ppm(d)  $J=254,5$  i 123,8(t), 9,47ppm(d),  $J=258,5\text{Hz}$ ), którym nie udało mi się przyporządkować struktury.

### Reakcje $[(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{ZrCl}_2]$ z $t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$

Na podstawie analizy widma  $^{31}\text{P}$  NMR mieszaniny reakcyjnej prowadzonej w DME z dodatkiem fosfanu trzeciorzędowego mogę stwierdzić, że główne sygnały pochodzą od difosfanów  $t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$  i  $t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ , a także od fosfanu  $t\text{Bu}_2\text{PH}$ . Ponadto zaobserwowałam sygnały należące od dwufosforowego kompleksu ( $J=414,3\text{Hz}$ ,  $J_{\text{P-H}}=219,1\text{Hz}$ ), któremu nie przypisałam wzoru Lewisa.

## 5.5. Reakcje z udziałem $[(\text{Cp}^{\text{SiMe}_3})_2\text{ZrCl}_2]$

Głównym sygnałem  $^{31}\text{P}$  NMR w mieszaninie poreakcyjnej  $[(\text{Cp}^{\text{SiMe}_3})_2\text{ZrCl}_2]$  z  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  jest difosfan  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$ . W widmie  $^{31}\text{P}$  NMR widoczne są także sygnały od fosfetanu (5a) i fosfanu  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PH}$ . Zaobserwowałam także sygnały od dwu- i jednofosforowych związków, którym nie przypisałam struktury. Skład mieszaniny reakcyjnej nie zmienia się znacząco w zależności od użytego rozpuszczalnika (toluen, THF).

Na podstawie zmiany barwy mieszaniny (czarnofioletowa) i analizy widm NMR mogę wywnioskować, że  $[(\text{Cp}^{\text{SiMe}_3})_2\text{ZrCl}_2]$  reaguje z pochodną litową difosfanu. W widmie nie stwierdziłam obecności sygnałów od substratu – pochodnej litowej difosfanu  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ . Krystalizacja produktów reakcji nie przyniosła jednak oczekiwanych efektów – krystalizował jedynie cyrkonocen.

Podobne wyniki uzyskałam w reakcjach  $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  z  $[(\text{Cp}^{\text{SiMe}_3})_2\text{ZrCl}_2]$ , reakcja prowadzona w toluenie, przy nadmiarze difosfanu przybrała intensywny,

fioletowy kolor jednak we wszystkich próbach krystalizacji krystalizował jedynie  $[(\text{Cp}^{\text{SiMe}_3})_2\text{ZrCl}_2]$ .

## 5.6 Reakcje z udziałem $[(\text{Cp}^{\text{tBu}})_2\text{ZrCl}_2]$

Przeprowadziłam tylko kilka reakcji z  $[(\text{Cp}^{\text{tBu}})_2\text{ZrCl}_2]$  z  $(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ , roztwory przybrały intensywną, ciemnofioletową barwę, jednak wszystkie próby krystalizacji zaowocowały otrzymaniem monokryształów substratu  $[(\text{Cp}^{\text{tBu}})_2\text{ZrCl}_2]$ , mimo użycia nadmiaru pochodnej litowej difosfanu  $(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ , co może świadczyć o ograniczonej reaktywności tego związku wobec pochodnych litowych difosfanów.

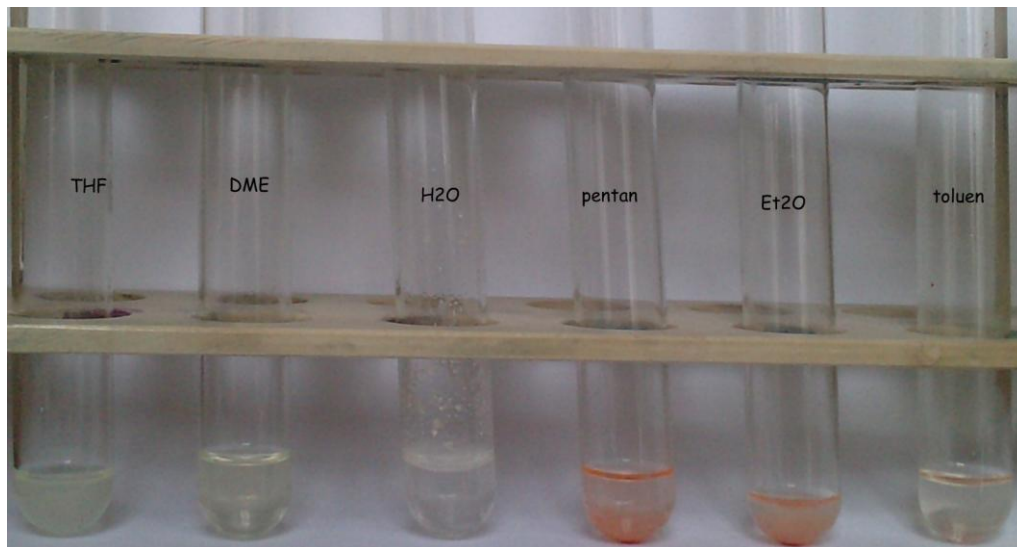
## 5.7 Reakcje z udziałem $[\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2]$

Ponieważ w wyniku reakcji  $[\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2]$  z pochodnymi litowymi difosfanów często izolowałam  $[\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2]$ , postanowiłam potwierdzić, czy moje przypuszczenia odnośnie bardzo niskiej reaktywności tego związku są słuszne. Przeprowadziłam reakcje  $[\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2]$  wobec  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ , oraz  $^i\text{Pr}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  – mieszaniny reakcyjne w obu przypadkach nie zmieniły barwy, dlatego ogrzewałam je w łaźni wodnej przez kilkanaście godzin. Po tym czasie (barwa roztworu nie zmieniła się) wykonałam widmo  $^{31}\text{P}$ . W mieszaninie poreakcyjnej z reakcji  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  stwierdziłam sygnały pochodzące od difosfanu  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$ , mieszanina reakcyjna pochodnej z grupami  $^i\text{Pr}$  zawierała mieszaninę wielu produktów – najprawdopodobniej pochodzących od wielogodzinnego ogrzewania roztworów.

## 5.8 Reakcje z udziałem $[\text{Flu}_2\text{ZrCl}_2]$

$[\text{Flu}_2\text{ZrCl}_2]$  nie jest trwały w rozpuszczalnikach organicznych. Jeden z ligandów fluorenylowych jest związany z atomem cyrkonu za pomocą koordynacji  $\eta^5$ , drugi natomiast dużo słabszym wiązaniem  $\eta^3$ , dlatego pod wpływem rozpuszczalnika ligand ten chętnie odłącza się od atomu metalu [33]. Przeprowadzone przeze mnie próby wykazały, że największą stabilność związek ten posiada w pentanie oraz eterze dietylowym – tworzy zawieszinę pomarańczowego ciała stałego. W przypadku

innych rozpuszczalników  $[\text{Flu}_2\text{ZrCl}_2]$  rozpuszcza się całkowicie (klarowny roztwór) lub powoduje wytrącenie się białego osadu (najprawdopodobniej jest to nierozpuszczalny  $[\text{FluH}]$  powstały w wyniku  $[\text{Flu}_2\text{ZrCl}_2]$  cyrkonocenu pod wpływem rozpuszczalnika.



**Rysunek 47** Rozpuszczalność  $[\text{Flu}_2\text{ZrCl}_2]$  w różnych rozpuszczalnikach.

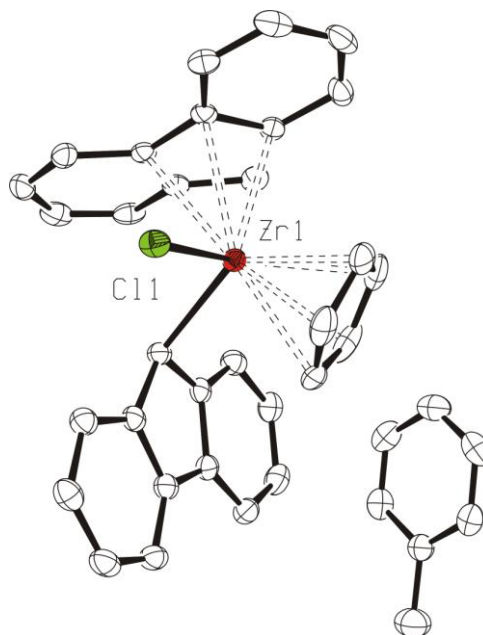
Przeprowadziłam reakcje  $[\text{Flu}_2\text{ZrCl}_2]$  z pochodnymi litowymi difosfanów, po wkropleniu zawiesiny cyrkonocenu w pentanie do roztworu soli mieszanina reakcyjna pozostawała bezbarwna, a pomarańczowy osad  $[\text{Flu}_2\text{ZrCl}_2]$  stopniowo znikał. W wyniku krystalizacji udało się wyizolować jedynie bezbarwne kryształy w postaci igieł  $[\text{FluH}]$ . Ponieważ za rozpad związku odpowiedzialność ponosi najprawdopodobniej słabsze wiązanie Zr-Flu o koordynacji typu  $\eta^3$  postanowiłam dobrać tak substrat, żeby wszystkie ligandy posiadały koordynację typu  $\eta^5$ . Znaleziony w literaturze związek  $[\text{FluCpZrCl}_2]$  wydawał się do celu idealny. jednak próby syntezy tego związku zaowocowały otrzymaniem kompleksu  $[\text{Flu}_2\text{CpZrCl}]$  - nieopisanego dotąd w literaturze. Mimo zmian warunków reakcji nie udało mi się otrzymać  $[\text{FluCpZrCl}_2]$ .

### Struktura $[\text{Flu}_2\text{CpZrCl}]$

*Chlorido( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-[(4a,4b,8a,9,9a- $\eta$ )-fluorenyl](fluorenyl- $\kappa\text{C}^9$ )zirconium(IV) toluene solvate*

Otrzymany przeze mnie kompleks  $[\text{Flu}_2\text{CpZrCl}]$  w swojej strukturze posiada ligandy o różnych typach koordynacji liganda fluorenylowego:  $\eta^5$  oraz  $\eta^1$ , ligand Cp jest związany z atomem cyrkonu koordynacją  $\eta^5$ . Struktura związku została

przedstawiłam na rysunku. Kompleks krystalizuje w postaci pomarańczowych kryształów.



Rysunek 48 Struktura  $[\text{Flu}_2\text{CpZrCl}]$ , pominięto atomy wodoru

## 5.9 Reakcje z udziałem $[\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}]$

Mieszanki reakcyjne zazwyczaj zmieniały barwę po wkropleniu  $[\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}]$ , jednak barwa nie była tak intensywna jak w przypadku dichlorocykonocenów.

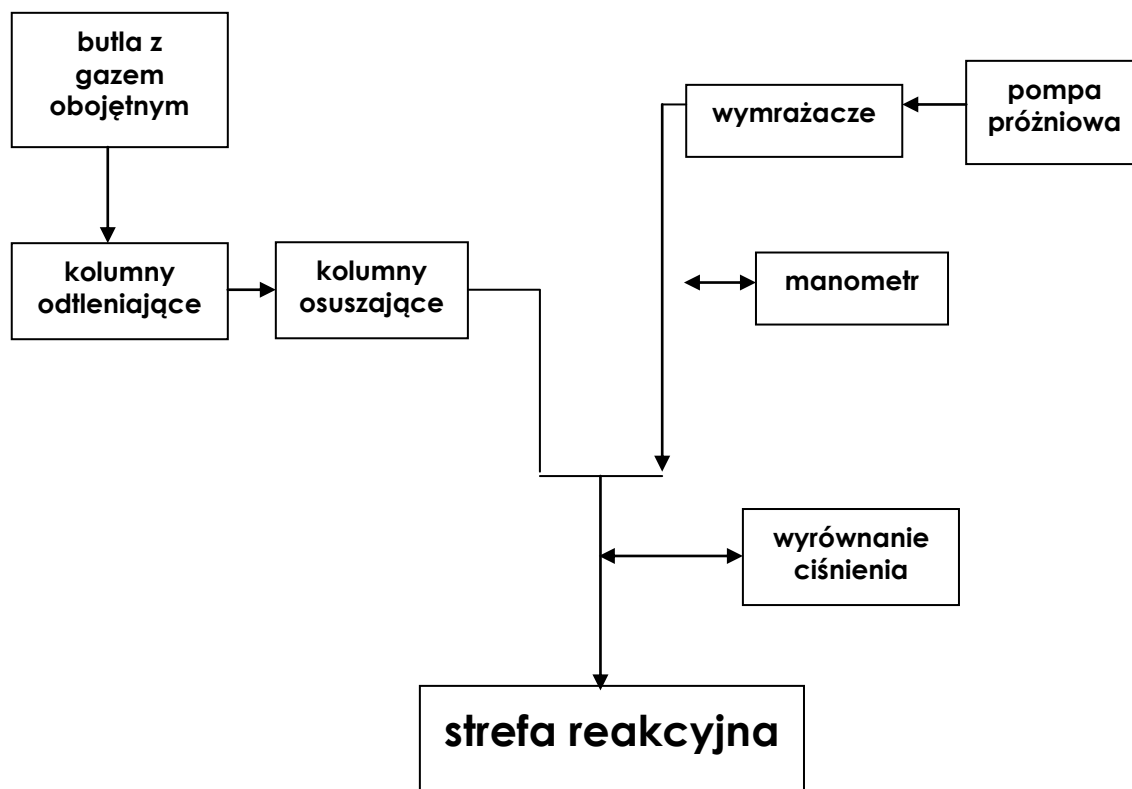
Przeprowadziłam reakcje  $[\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}]$  z  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PPSiMe}_3\text{Li}$  używając, jako rozpuszczalnika, DME. Reakcje prowadziłam w obecności fosfanu trzeciorzędowego, jak i jego braku. Głównym produktem obu reakcji był difosfan  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ . Na podstawie widma NMR stwierdziłam także obecność fosfetanów (5a) oraz (5b). Wniosek mój jest także poparty przez fakt, że mieszanina reakcyjna jest prawie bezbarwna.

W przypadku reakcji  $[\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}]$  z pochodną litową difosfanów  ${}^i\text{Pr}_2\text{PPSiMe}_3\text{Li}$  w widmie mieszanin poreakcyjnych obecne były także sygnały od dwufosforowych kompleksów, jednak nie udało mi się przypisać im żadnej struktury.

**Część doświadczalna**

## 6. Technika pracy

Zarówno substraty jaki otrzymane przeze mnie kompleksy metaloorganiczne, są związkami wrażliwymi na działanie wody i powietrza. Ze względu na to, że łatwo ulegają utlenieniu i hydrolizie, ważne jest zapewnienie odpowiednich warunków przeprowadzanych doświadczeń. Beztlenowe i bezwodne warunki uzyskałam za pomocą linii próżniowej. Instalacja jest wyposażona w rotacyjną pompę olejową (ciśnienie ok. 0,001 mmHg), wymrażacze gazów, manometr rtęciowy, rtęciowe wyrównanie ciśnienia, zawory, a także ma możliwość doprowadzenia gazu obojętnego do strefy reakcyjnej (argonu lub azotu). Gaz obojętny (o czystości 99,95%) jest odtleniany na kolumnach wypełnionych gąbczastą miedzią oraz osuszany na kolumnach ze stężonym kwasem siarkowym(VI) i dodatkowo osuszany na kolumnach wypełnionych pięciotlenkiem fosforu. Szczelność aparatury została zapewniona przez zastosowanie odpowiednich smarów: apiezonu oraz smarów silikonowych i teflonowych. Wszystkie doświadczenia były przeprowadzane w naczyniach typu Schlenka.

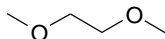
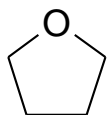


Schemat 4 Schemat instalacji próżniowej

## 6.1 Przygotowanie rozpuszczalników

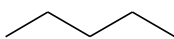
Rozpuszczalniki stosowane do syntez wymagały wcześniejszego oczyszczenia, osuszenia oraz odtlenienia. Sposób postępowania z poszczególnymi rozpuszczalnikami przedstawiłam poniżej [34, 35].

### THF, DME



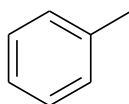
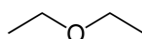
Oczyszczanie wstępne THF, oraz DME prowadziłam przez ogrzewanie rozpuszczalnika z KOH, aż do ciemnego zabarwienia roztworu, i destylację. Aby ostatecznie osuszyć i odtlenić rozpuszczalnik ogrzewałam go z potasem i benzofenonem. O odpowiednim stopniu osuszenia świadczyło utrzymujące się granatowe zabarwienie roztworu. Ostatnim etapem była destylacja rozpuszczalnika.

### eter naftowy, pentan



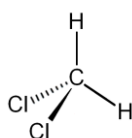
W celu oczyszczenia eteru naftowego intensywnie mieszałam go ze stężonym  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Następnie rozdzieliłam warstwy eteru i kwasu. Warstwę eteru zneutralizowałam stężonym roztworem KOH. Wstępne osuszanie prowadziłam za pomocą  $\text{MgSO}_4$ , a następnie ogrzewałam rozpuszczalnik wraz z sodem i benzofenonem oraz z niewielką ilością diglymu, aż do uzyskania utrzymującego się niebieskiego zabarwienia i oddestylowałam rozpuszczalnik.

### eter dietylowy, toluen



Osuszanie i odtlenianie zarówno eteru dietylowego jak i toluenu prowadziłam przez ogrzewanie z sodem i benzofenonem, aż do uzyskania ciemnofioletowej barwy mieszaniny. Ostatnim etapem było oddestylowanie rozpuszczalnika.

### dichlorometan



Osuszanie chlorku metylenu prowadziłam przez ogrzewanie z  $\text{P}_2\text{O}_5$ , a następnie, destylację rozpuszczalnika

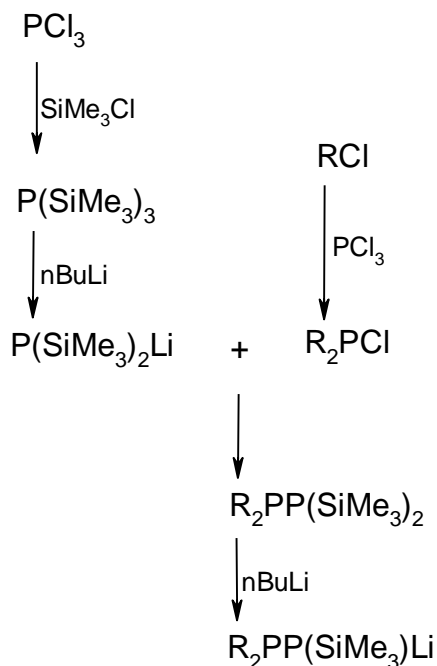
## 6.2 Synteza substratów

Syntezę substratów, niezbędnych do dalszych etapów mojej pracy, podzieliłam na dwa etapy:

- synteza pochodnych litowych difosfanów;
- synteza wyjściowych kompleksów metali przejściowych.

### Synteza pochodnych litowych difosfanów

Sposób otrzymywania pochodnych litowych difosfanów została opracowana oraz zoptymalizowana przez zespół profesora Pikiesa. W pracach doktorskich dr Grubby [1] oraz dr Domanskiej-Babul [16] zostały dokładnie opisane syntezy tych związków dlatego ograniczyłam się jedynie do ogólnego przedstawienia metody.



**Schemat 5** Metoda otrzymywania pochodnych litowych difosfanów

(R= Et<sub>2</sub>N, <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>N, <sup>t</sup>Bu, <sup>i</sup>Pr)

Synteza pochodnych litowych difosfanów (Schemat 5) poprzedzona była otrzymaniem P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, a następnie jego litowej pochodnej. Kolejny etapem była reakcja z odpowiednim chlorofosfanem oraz otrzymanie litowej pochodnej difosfanu. Przeprowadziłam syntezę soli litowych: (<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P-P(SiMe<sub>3</sub>)Li oraz <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>P-P(SiMe<sub>3</sub>)Li. Związki: (Et<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P-P(SiMe<sub>3</sub>)Li oraz <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>P-P(SiMe<sub>3</sub>)Li otrzymałam od dr Ponikiewskiego oraz dr Gubby.



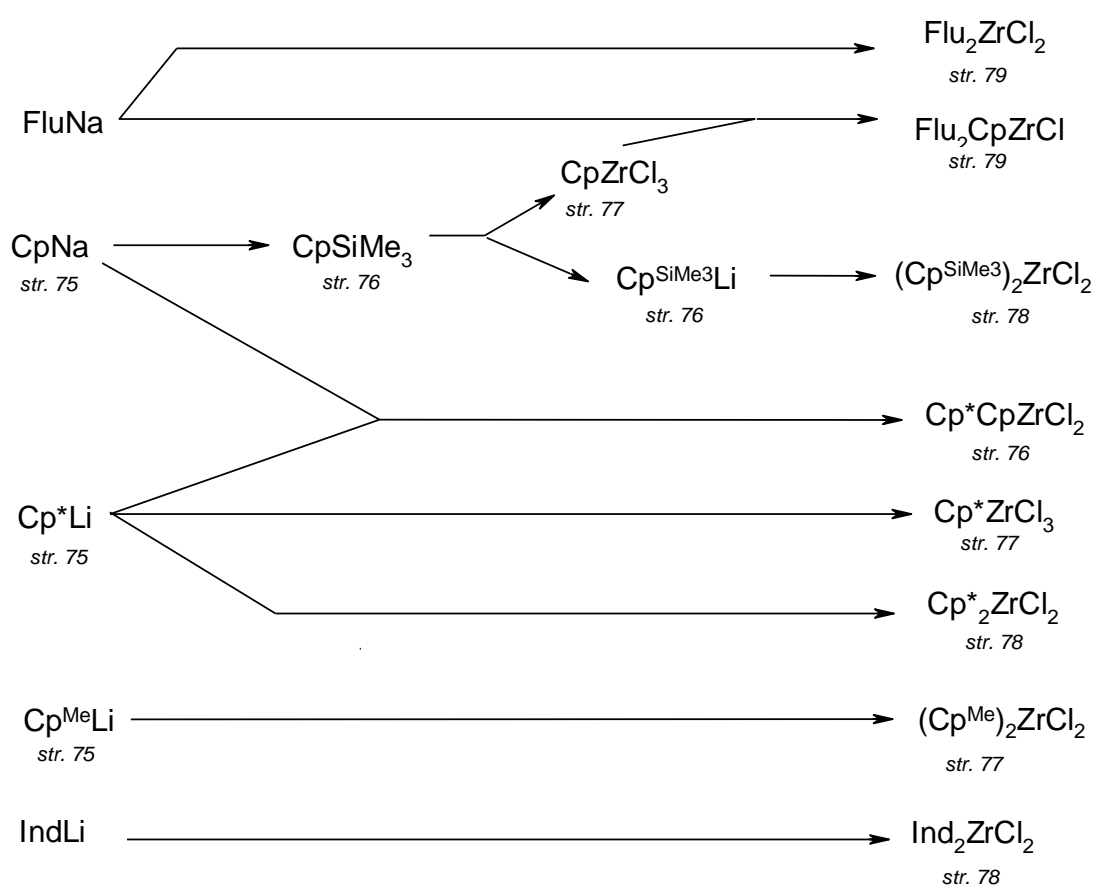
W tabeli (Tabela 8) zamieściłam dane NMR  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  oraz  $^1\text{H}$  chlorofosfanów, difosfanów i ich pochodnych litowych, a także odnośniki literaturowe.

**Tabela 8:** Dane NMR  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  oraz  $^1\text{H}$ .

	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$^1\text{H}$ NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	literatura:
$\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$	(P1)= -251 ppm(s)		[36]
$\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{Li}$	(P1)= -297 ppm(s)	(SiMe <sub>3</sub> ) : 0,51 (d), $^3\text{J}(\text{P-H})$ 3,6 Hz	
$^i\text{Pr}_2\text{PCI}$	(P1)= 133,03 ppm (s)	(CH): 1,96 (m) (CH <sub>3</sub> ): 1,15 (d)	
$^i\text{Pr}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$	(P1)= 10,7 ppm (d) (P2)= - 215,53 ppm (d) $^1\text{J}(\text{P-P})$ = 316,52Hz	(CH) : 2,1 (dseptet); J = 2,3 Hz i 6,8 Hz (CH) = 1,98 (dseptet); J = 2,3 Hz i 6,8 Hz (CH <sub>3</sub> ) = 1,11 (dd); J = 6,8 Hz i 11,7 Hz (CH <sub>3</sub> ) = 1,05 (dd); J = 7,0 Hz i 15,3 Hz (Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )= 0,298 (s)	[37]
$^i\text{Pr}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$	(P1)= 16,64 ppm (d) (P2)= - 256,76 ppm (d) $^1\text{J}(\text{P-P})$ = 263,42 Hz	(CH) = 1,91 (m) (CH <sub>3</sub> ) = 1,30 (d); J = 6,9 Hz (CH <sub>3</sub> ) = 1,27 (d); J = 6,9 Hz (Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) = 0,56 (s)	[38] [39] [40]
$(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PCI}$	(P1)= 135,0 ppm (s)	(CH)= 3,52 (m) (CH <sub>3</sub> )= 1,12 (dd);	
$(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$	(P1)= 80,89 ppm (d) (P2)= - 156,09 ppm (d) $^1\text{J}(\text{P-P})$ = 470,3Hz	(CH)= 3,37 (m) (CH <sub>3</sub> )= 1,23 d (CH <sub>3</sub> Si)= 0,44	[37]
$(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$	(P1) = 86,6 ppm(d) (P2) = -196,5 ppm(d) $^1\text{J}(\text{P1-P2})$ = 311,6 Hz	(CH) = 3,37 (dseptet), J = 9,6 Hz i 6,7Hz (CH <sub>3</sub> ) = 1,26 (d), J = 6,6 Hz (CH <sub>3</sub> ) = 1,19 (d), J = 6,8 Hz (Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) = 0,27 (dd), J = 1,1 Hz i 3,3 Hz	[38] [41]
$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PCI}$	(P1) = 154,09 ppm(s)	(CH <sub>2</sub> ) = 3,0 (m) (CH <sub>3</sub> ) = 0,94 (t)	
$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)_2$	(P1) = 107,7 ppm(d); (P2) = -186,1 ppm(d) $^1\text{J}(\text{P1-P2})$ = -278,7 Hz	(CH <sub>2</sub> ) = 3,22 (m) (CH <sub>3</sub> ) = 0,98 (t); J = 7,2 Hz (SiMe <sub>3</sub> ) = 0,36 (d); $^3\text{J}(\text{P-H})$ = 3,8 Hz	[39]
$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$	(P1) = 145,8 ppm(d); (P2) = -207,0 ppm(d); $^1\text{J}(\text{P1-P2})$ = 265,6 Hz	(CH <sub>2</sub> ) = 3,3 (m); (CH <sub>3</sub> ) = 1,16 (t); J = 7,0 Hz; (SiMe <sub>3</sub> ) = 0,61 (d); J = 3,5 Hz	
$^t\text{Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$	(P1) = 45,0 ppm(d) (P2) = -199,0 ppm(d) $^1\text{J}(\text{P1-P2})$ = -398,0 Hz	(CH <sub>3</sub> ) = 1,27 (d); $^3\text{J}(\text{P-H})$ = 11,9 Hz; (SiMe <sub>3</sub> ) = 0,36 (d); $^3\text{J}(\text{P-H})$ = 3,4 Hz	[9] [42]
$^t\text{Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$	(P1) = 48,1 ppm(d) (P2) = -245,3ppm (d) $^1\text{J}(\text{P1-P2})$ = 278,7 Hz	(CH <sub>3</sub> ) = 1,41 (d); $^3\text{J}(\text{P-H})$ = 10,3 Hz; (SiMe <sub>3</sub> ) = 0,55 (s)	

## Synteza związków metaloorganicznych

Dichlorocyrcokonoceny otrzymywałam według metod zawartych w literaturze, często modyfikując przepisy aby zoptymalizować proces. Wszystkie substraty, za wyjątkiem  $[(Cp^{tBu})_2ZrCl_2]$ , zostały otrzymane przeze mnie. Poniżej zamieściłam schemat zaplanowanych reakcji.

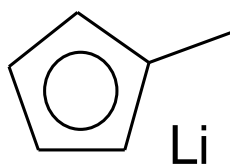


**Schemat 6** Schemat otrzymywania substratów cyrkonowych

**cyklopentadienylosód [CpNa] [43]**

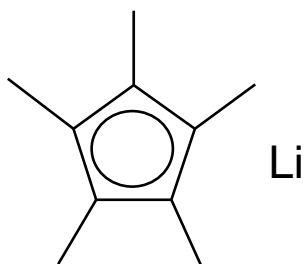
Cyklopentadienylosód otrzymuje się przez krakowanie dimeru cyklopentadienu, a następnie reakcji monomeru z metalicznym sodem. Syntezę przeprowadziłam dwoma metodami. W pierwszej sól umieszczony był w odbieralniku do którego odprowadzany był oddestylowany monomer cyklopentadienu. W drugiej metodzie sól (14,62g, 0,72mola) znajdował się bezpośrednio w kolbie, w której następowała piroliza dimeru. Druga metoda jest bardziej efektywna i pozwala na otrzymanie produktu o lepszej jakości. W ostatnim etapie odsączyłam osad, przemyłam eterem naftowym i wysuszyłam.

Otrzymałam 63,67g (0,71mola) produktu (wydajność 99%).

**metylocyklopentadienylolit [Cp<sup>Me</sup>Li][44]**

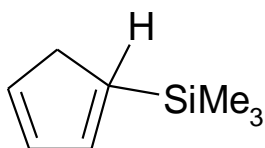
Syntezę Cp<sup>Me</sup>Li prowadziłam analogicznie do syntezy CpNa: w pierwszym etapie skrakowałam dimer, który następnie oddestylowałam (30cm<sup>3</sup>, 0,17mola) do kolby z nBuLi (120cm<sup>3</sup>, 1,6M) oraz eterem naftowym. Po zakończeniu reakcji osad odsączyłam i przemyłam eterem i wysuszyłam pod zmniejszonym ciśnieniem.

Otrzymałam 11,8g ( 0,13 mola) produktu (wydajność 80%).

**1,2,3,4,5-pentametylocyklopentadienylolit [Cp\*Li][45]**

Synteza Cp\*Li składa się z kilku etapów, w pierwszym otrzymałam 2,3,5,6-tetrahydro-2,3,5,6-tetrametylo-γ-piron w wyniku reakcji acetaldehydu z aldehydem octowym, następnie poddałam go reakcji dehydratacji do 2,3,4,5-tetrametylocyklopent-2-enonu za pomocą kwasu p-toluenosulfonowego, a w dalszej kolejności otrzymałam 1,2,3,4,5-pentametylocyklopentadien przy użyciu związku Grignarda. Ostatnim etapem było otrzymanie litowej pochodnej za pomocą nBuLi.

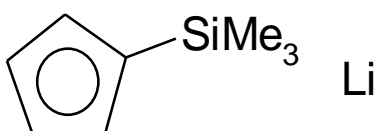
Otrzymałam 37,1 g produktu (wydajność poszczególnych etapów: od 43% do 74%)

**trimetylosillilocyklopentadien [CpSiMe<sub>3</sub>H] [46]**

Do roztworu CpNa (42,19g, 0,48mola) w THF wkropiłam SiMe<sub>3</sub>Cl (60cm<sup>3</sup>, 0,48mola) (30 minut, temperatura pokojowa), mieszanie kontynuowałam przez 4 godziny. Po tym czasie do mieszaniny reakcyjnej dodałam wody oraz eteru dietylowego.

Warstwę eterową zatężyłam, a następnie poddałam destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (30 mmHg, 58 °C).

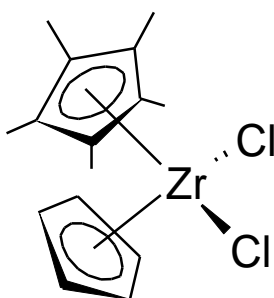
Otrzymałam 23,4g (0,17mola) produktu (wydajność 35%).

**trimetylosillilocyklopentadienolit [Cp<sup>SiMe<sub>3</sub></sup>Li] [47]**

Do roztworu CpSiMe<sub>3</sub>H (13,67g, 0,1mola) w eterze naftowym w temperaturze ok. -5 °C wkropiłam nBuLi (61 cm<sup>3</sup>, 1,6M). Kontynuowałam mieszanie przez 12

godzin, następnie odparowałam rozpuszczalnik i lotne produkty reakcji pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość (biały osad) wysuszyłam.

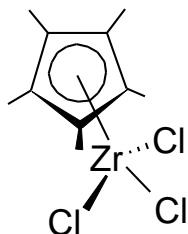
Otrzymałam 14,6g (0,1mola) produktu (wydajność 98%).

**cyklopentadienylopentametylocyklopentadienylocyrkonocen [Cp\*<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] [48]**

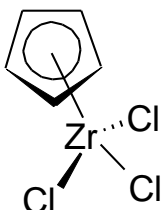
Mieszaninę ZrCl<sub>4</sub> i Cp\*Li w toluenie ogrzewałam do wrzenia przez 48 godzin. Mieszanina reakcyjna przybrała żółtozłoty kolor. Po tym czasie do mieszaniny reakcyjnej dodałam roztwór CpNa w toluenie. Kontynuowałam grzanie przez kolejne 48 godzin, cały czas mieszając zawartość kolby.

Po zakończeniu ogrzewania odparowałam rozpuszczalnik i dodałam chlorek metylenu z 4M HCl. Warstwę wodną przemyłam trzykrotnie chlorkiem metylenu i oddzieliłam od fazy organicznej. Warstwę organiczną suszyłam za pomocą MgSO<sub>4</sub>. Następnie zatężyłam roztwór i dodałam ok. 5cm<sup>3</sup> eteru naftowego. Temperatura krystalizacji wynosiła -70°C. Otrzymany produkt dokładnie wysuszyłam pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 50°C, przez kilka godzin.

Otrzymałam 4g [Cp\*<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] (wydajność: ok. 25%)

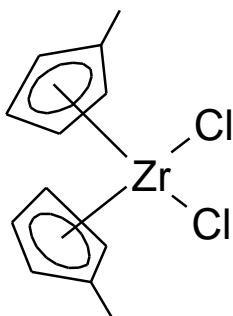
**pentametylocyklopentadienylotrchlorocykonocen [Cp\*ZrCl<sub>3</sub>][48]**

Pierwszy etap otrzymywania [Cp\*ZrCl<sub>3</sub>] jest taki sam jak otrzymywania [Cp\*ZrCl<sub>2</sub>]: mieszaninę ZrCl<sub>4</sub> i Cp\*Li ogrzewałam w toluenie przez 48 godzin. Następnie odparowałam rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, a sucha pozostałość poddałam sublimacji (210 °C, 0,01 mmHg, 3 dni).

**cyklopentadienylotrchlorocykonocen [CpZrCl<sub>3</sub>DME][49]**

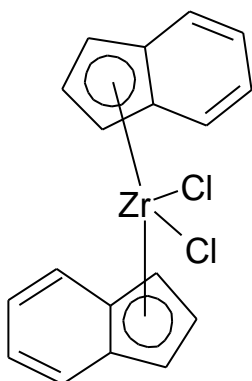
Zawiesinę ZrCl<sub>4</sub> w chlorku metylenu ochłodziłam do ok. -5 °C i rozpoczęłam wkraplanie dimetylosulfidu, który wcześniej osuszyłam (LiAlH<sub>4</sub>, destylacja). Do przezroczystego roztworu wkropiłam Cp<sup>SiMe<sub>3</sub></sup>, po zakończeniu wkraplania doprowadziłam mieszaninę reakcyjną do temperatury pokojowej i kontynuowałam mieszanie przez 2 godziny. Następnie dodałam DME, a roztwór znacznie zatężył. Biały osad odsączyłam i przemyłam dwukrotnie DME, a następnie osuszyłam.

Otrzymałam 15,36g produktu (wydajność 64%).

**bis(metylocyklopentadieno)chlorocykonocen [(Cp<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>][47]**

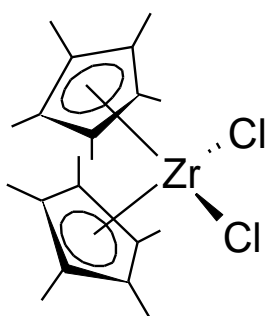
Sól litową Cp<sup>Me</sup>Li rozpuściłam w THF i ochłodziłam w łaźni do 0 °C. Wkropiłam roztwór ZrCl<sub>4</sub> w THF. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę reakcyjną doprowadziłam do temperatury pokojowej i kontynuowałam mieszanie przez 48 godzin. Następnie odparowałam rozpuszczalnik i lotne produkty reakcji pod zmniejszonym ciśnieniem. Suchą pozostałość rozpuściłam w gorącym toluenie i odsączyłam powstały chlorek litu. Do przesącza dodałam pentan i pozostawiłam do krystalizacji w -70 °C. Otrzymane kryształy oddzieliłam od roztworu w -70 °C. Analiza rentgenograficzna potwierdziła, że produktem reakcji jest (Cp<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>. Otrzymany produkt poddałam analizie NMR: <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H.

Otrzymałam 3,14g produktu (wydajność 65%).

**bisindenylodichlorocykonocen [Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] [50]**

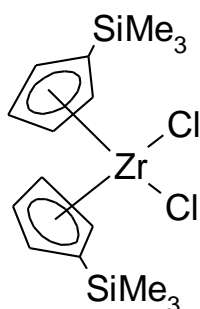
Do świeżo przedestylowanego indenu w THF wkropliłam MeLi (1,6M w Et<sub>2</sub>O). Reakcję prowadziłam w łaźni chłodzącej (-80 °C) cały czas intensywnie mieszając. Po doprowadzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej wkropliłam ZrCl<sub>4</sub> w THF. Mieszanina przybrała ciemnoczerwony kolor. Usunęłam rozpuszczalniki i lotne produkty reakcji pod zmniejszonym ciśnieniem. Suchą pozostałość przemyłam kilkakrotnie Et<sub>2</sub>O, a pozostały osad ekstrahowałam za pomocą CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Następnie odparowałam rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, a osad przemyłam kilkoma porcjami Et<sub>2</sub>O oraz pentanu.

Otrzymałam 5,5g produktu (wydajność 50%).

**bis(pentametylocyklopentadieno)chlorocykonocen [Cp\*<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] [51,52]**

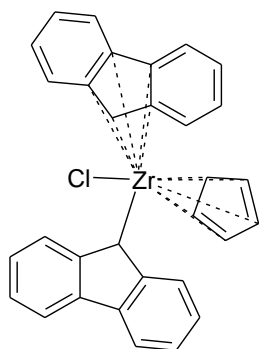
W kolbce umieściłam Cp\*Li oraz DME, następnie rozpoczęłam wkraplanie zawiesiny ZrCl<sub>4</sub> w DME. Mieszaninę reakcyjną ogrzewałam przez 12h godzin nie przerywając mieszania. Po zakończeniu ogrzewania odparowałam rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, a do suchej pozostałości dodałam mieszaninę 2:1 CHCl<sub>3</sub> oraz 6M HCl. Warstwę wodną przemyłam kilkakrotnie chloroformem. Połączone warstwy organiczne przemywam wodą i osuszyłam za pomocą MgSO<sub>4</sub>.

Otrzymałam 1,0g produktu (wydajność 58%).

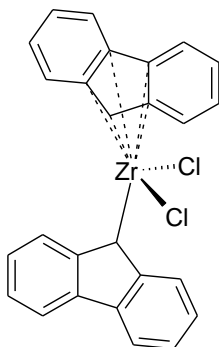
**bis(trimetylisililocyklopentadieno)chlorocykonocen [(Cp<sup>SiMe<sub>3</sub></sup>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] [45]**

Cp<sup>SiMe<sub>3</sub></sup>Li (14,69g, mola) rozpuściłam w THF, ochłodziłam do -10 °C i wkropliłam zawiesinę ZrCl<sub>4</sub>(12,63g, 0,55mola) w thf. W trakcie postępu reakcji wytrącił się białozółty osad, który następnie rozpuścił się. Po zakończeniu reakcji odparowałam rozpuszczalnik, a pozostałość rozpuściłam w gorącym toluenie, oddzieliłam osad, a przesącz zatężyłam i krystalizowałam z niewielką ilością pentanu.

Otrzymałam 5,51g (0,012mola) produktu (25% wydajność).

**bisfluorenylocyklopentadienylochlorocykonocen [Flu<sub>2</sub>CpZrCl] [53]**

Do rozpuszczonego w Et<sub>2</sub>O fluorenylu (FluH) wkropliłam nBuLi (1,6M w heksanie) w temperaturze pokojowej. Mieszanina przybrała żółtą barwę. Po zakończeniu reakcji dodałam CpZrCl<sub>3</sub>•DME – mieszaninę reakcyjną pozostawiłam na noc kontynuując mieszanie. Następnie odparowałam rozpuszczalniki i lotne produkty reakcji, a suchą pozostałość rozpuściłam w toluenu i przesączyłam przez warstwę MgSO<sub>4</sub>. Przesącz zateżyłam i poddałam krystalizacji w temperaturze -22 °C.

**bisfluorenylobischlorocykonocen [Flu<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] [54]**

Do rozpuszczonego FluH w DME dodałam drobnopokrojony sól. Roztwór przybrał pomarańczowy kolor. Po zakończeniu reakcji oddzieliłam nieprzereagowany sól, a roztwór wkropliłam do zawiesiny ZrCl<sub>4</sub> w DME, kontynuowałam mieszanie przez 1 godzinę. Następnie dodałam nadmiar eteru dietylowego. Wytrącony osad oddzieliłam i przemyłam 10% HCl, wodą i alkoholem etylowym i osuszyłam pod ciśnieniem 10<sup>-3</sup>mmHg.

Otrzymałam 2,74g produktu (wydajność: 16%)

## 7. Syntezy kompleksów

### 7.1 Syntezy z udziałem soli $(Et_2N)_2P-P(SiMe_3)Li$

#### I. Syntezy z udziałem $[(Cp^{Me})_2ZrCl_2]$

##### a) Stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- THF

$(Cp^{Me})_2ZrCl_2$  0,212g ( $6,6 \cdot 10^{-4}$  mola);  $(Et_2N)_2PP(SiMe_3)Li$  0,336g ( $11,7 \cdot 10^{-4}$  mola)

Do ochłodzonego roztworu soli litowej w THF wkropliłam roztwór  $[(Cp^{Me})_2ZrCl_2]$ . Mieszanina reakcyjna natychmiast przybrała czerwone zabarwienie. Po kilku dniach w zaciemnionym miejscu roztwór zmienił barwę na pomarańczowy. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. Następnie usunęłam rozpuszczalnik, a pozostałość rozpuściłam w pentanie w celu oddzielenia powstałego chlorku litu. Krystalizowałam w temperaturze  $+4^\circ C$ , otrzymałam pomarańczowe kryształy, zbyt drobne do analizy rentgenograficznej.

Dane NMR:  $^{31}P\{^1H\}$ NMR (THF,  $C_6D_6$ ):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
$(Et_2N)_2PP(SiMe_3)_2$	107.87 (d) -186.39 (d)	J=150.7Hz
	236,97 (s)	
$(Et_2N)_3P$	119.39 (s)	
$P(SiMe_3)_3$	-250.78 (s)	
fosfetan (5a)	-43,16 (m) -10,23 (m)	J=159,37Hz
	109.07 (d) -181.24 (d)	J=154.5Hz
fosfetan (5b)	102.84 (m) 9,82 (m)	$J_{P1-P2} = -164.80$ Hz; $J_{P1-P3} = 57.3$ Hz;
	-78,88 (m) -3,88 (m)	$J_{P1-P5} = -168.15$ Hz; $J_{P2-P3} = -157.9$ Hz;
		$J_{P2-P5} = 213.25$ Hz; $J_{P3-P5} = 33.15$ Hz.
$(Et_2N)_2PH$	78.31 (s)	
$(Et_2N)_2P-P(NEt_2)_2$	89.74 (s)	
	100.70 (s)	
	229,38 (s)	
	242,65 (s)	

##### b) Stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- DME, obecność fosfanów trzeciorzędowych

$(Cp^{Me})_2ZrCl_2$  0,209g ( $653 \cdot 10^{-4}$  mola);  $(Et_2N)_2PP(SiMe_3)Li$  0,353g ( $12,3 \cdot 10^{-4}$  mola)  
*PPhMe<sub>2</sub>* 0,25ml

Do ochłodzonego roztworu soli litowej w DME wkropliłam *PPhMe<sub>2</sub>*, a następnie roztwór  $[(Cp^{Me})_2ZrCl_2]$  w DME. Mieszanina reakcyjna od razu przybrała czerwoną barwę,



po zakończeniu wkraplania kolor mieszaniny był ciemnomalinowy. Po doprowadzeniu do temperatury pokojowej roztwór ponownie zmienił barwę: na ciemnopomarańczową. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. Następnie usunęłam rozpuszczalnik, a pozostałość rozpuściłam w pentanie w celu oddzielenia powstałego chlorku litu. W wyniku krystalizacji w temperaturze  $-20^{\circ}\text{C}$  otrzymałam pomarańczowe kryształy zbyt drobne do analizy rentgenograficznej.

Dane NMR:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (DME,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
<b>PPhMe<sub>2</sub></b>	45,39 (s)	
<b>(Et<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>PP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	107.82 (d) -186.57 (d)	J=149.9Hz
<b>P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	-250.75 (s)	
	109.00 (d) -181.46 (d)	J=153.5Hz
	244,67 (s)	
	89.67 (dt)	J = 179.30Hz, J=179.22Hz, J=42.63 Hz
	-59.16 (dt)	J=42.7Hz, J=203.5Hz
	22.19 (dd)	J=179.5Hz, J=203.8Hz
<b>fosfetan (5b)</b>	102.84 (m) 9,82 (m)	J <sub>P1-P2</sub> = -164.80 Hz; J <sub>P1-P3</sub> = 57.3 Hz;
	-78,88 (m) -3,88 (m)	J <sub>P1-P5</sub> = -168.15 Hz, J <sub>P2-P3</sub> = -157.9 Hz;
		J <sub>P2-P5</sub> = 213.25 Hz; J <sub>P3-P5</sub> = 33.15 Hz.
<b>(Et<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>PH</b>	78.56 (s)	
<b>(Et<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>P</b>	119.14 (s)	

### c) Stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- DME

**(Cp<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>** 0,195g ( $6,1 \cdot 10^{-4}$  mola); **(Et<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>PP(SiMe<sub>3</sub>)Li** 0,331g ( $11,6 \cdot 10^{-4}$  mola)

Do ochłodzonego roztworu soli litowej w DME wkropliłam roztwór [(Cp<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] w DME. Mieszanina reakcyjna od razu przybrała ciemnomalinowe zabarwienie, po doprowadzeniu do temperatury pokojowej roztwór zmienił barwę na ciemnopomarańczową. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. Następnie usunęłam rozpuszczalnik, a pozostałość rozpuściłam w pentanie i przesączyłam w celu oddzielenia powstałego chlorku litu. Krystalizacja w temperaturze  $+4^{\circ}\text{C}$ ,  $-20^{\circ}\text{C}$  oraz  $-70^{\circ}\text{C}$  z pentanu nie przyniosła rezultatów.

Dane NMR:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (DME,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$ $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$	106.60 (d) -187.80 (d)	$J=149.9\text{Hz}$
	-251.89 (s)	
	107.78 (d) -182.64	$J=152.5\text{Hz}$
	245,78 (s)	
	89.67 (dt)	$J = 179.30\text{Hz}, J=179.22\text{Hz}, J=42.63\text{ Hz}$
	-59.16 (dt)	$J=42.7\text{Hz}, J=203.5\text{Hz}$
	22.19 (dd)	$J=179.5\text{Hz}, J=203.8\text{Hz}$
fosfetan (5b)	102.84 (m) 9,82 (m)	$J_{\text{P1-P2}} = -164.80\text{ Hz}; J_{\text{P1-P3}} = 57.3\text{ Hz};$
	-78,88 (m) -3,88 (m)	$J_{\text{P1-P5}} = -168.15\text{ Hz}, J_{\text{P2-P3}} = -157.9\text{ Hz};$ $J_{\text{P2-P5}} = 213.25\text{ Hz}; J_{\text{P3-P5}} = 33.15\text{ Hz}.$

## II. Syntezy z udziałem $[\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2]$

### a) Stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- toluen

$\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2$  0,233g ( $6,3 \cdot 10^{-4}\text{mola}$ );  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  0,356g ( $12,4 \cdot 10^{-4}\text{mola}$ )

Do oziębionego roztworu soli litowej w toluenie wkropliłam zawiesinę  $[\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2]$  w toluenie. Mieszanina w pierwszej chwili zabarwiła się na ciemnoczerwony kolor. Próbkę doprowadziłam do temperatury pokojowej i pozostawiłam w zacienionym miejscu na noc. Mieszanina reakcyjna zmieniła kolor na ciemnopomarańczowy. Następnie usunęłam rozpuszczalnik, a pozostałość rozpuściłam w pentanie w celu oddzielenia powstałego chlorku litu. W wyniku krystalizacji w temperaturze  $+4^\circ\text{C}$  z pomarańczowego roztworu wytrącił się beżowy osad.

### b) Stosunek molowy substratów 1:1, rozpuszczalnik- toluen

$\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2$  0,169g ( $4,6 \cdot 10^{-4}\text{mola}$ );  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  0,126g ( $4,4 \cdot 10^{-4}\text{mola}$ )

Do oziębionego roztworu soli litowej w toluenie wkropliłam zawiesinę  $[\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2]$  w toluenie. Mieszanina w pierwszej chwili zabarwiła się na ciemnoczerwony kolor. Po kilkunastu minutach próbka jest tylko trochę jaśniejsza, nie obserwuję wyraźnej zmiany barwy, tak jak w przypadku użycia THF jako rozpuszczalnika. Próbkę doprowadziłam do temperatury pokojowej i pozostawiłam w zacienionym miejscu na noc. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. Następnie usunęłam rozpuszczalnik, a pozostałość rozpuściłam w pentanie w celu oddzielenia powstałego

chlorku litu. W wyniku krystalizacji w temperaturze +4°C otrzymałam drobne, pomarańczowe kryształy, które nie nadawały się do RAS.

Dane NMR:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (toluen,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

Widmo wykonane bezpośrednio po wykonaniu reakcji (zakres -150ppm do -150ppm)

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$	107.78 (d) 149.43 (d)	J=149.5Hz
$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Cp}^*\text{Cp}$	124.73 (d) -118.17 (d)	J=209.8Hz
	-170.83 (d) 96.55 (d)	J=121.2Hz
$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}-\text{P}(\text{NEt}_2)_2$	88.38 (s)	
	108.99 (d) 154.47 (d)	J=154.0Hz
$(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}$	119.09 (s)	

Widmo wykonane kilka tygodni po przeprowadzeniu reakcji:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$	107.97(d) -186.34(d)	J=150.2Hz
$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Cp}^*\text{Cp}$	125.03 (d) -117.83 (d)	J=210.5Hz
fosfetan (5a)	-43,16 (m) -10,23 (m)	J=159,37Hz
	109.18 (d) -181.27 (d)	J=153.9Hz
$(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}$	119.33 (s)	
$\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$	-250.94 (s)	
$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}-\text{P}(\text{NEt}_2)_2$	88.58 (s)	

### c) Stosunek molowy substratów 1:1, rozpuszczalnik- THF

$\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2$  0,245g ( $6,6 \cdot 10^{-4}$  mola);  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  0,188g ( $6,6 \cdot 10^{-4}$  mola)

Do oziębionego roztworu soli litowej w THF wkropliłam zawiesinę  $[\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2]$  w THF. Mieszanina w pierwszej chwili zmieniła barwę na ciemnoczerwoną, a następnie odbarwiła się do pomarańczowej. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. Następnie usunęłam rozpuszczalnik, a pozostałość rozpuściłam w pentanie w celu oddzielenia powstałego chlorku litu. W wyniku krystalizacji w temperaturze +4°C otrzymałam drobne kryształy nienadające się do analizy rentgenograficznej. W wyniku krystalizacji w niższej temperaturze otrzymałam pomarańczowe kryształy, które także nie nadawały się do analizy RAS. Kryształy oddzieliłam od roztworu i rozpuściłam w DME. W wyniku krystalizacji w temperaturze +4°C przesącza (pentan) wytrącił się puszysty osad, który oddzieliłam od roztworu.

Dane NMR:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

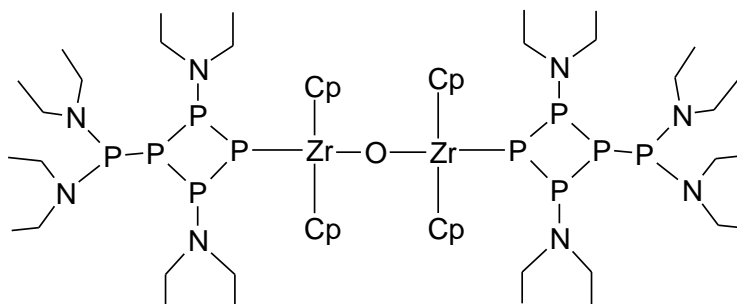
W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$	106.72 (d) -187.97 (d) 107.93 (d) -182.81 (d)	J=150.8Hz J=153.7Hz
$\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$	-252.35 (s)	
$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{P}(\text{NEt}_2)_2$	109.21 (d) -119.70 (t)	J=176.6Hz
$(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}$	118.19 (s)	
$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PH}$	77.10 (s)	

#### d) stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- THF

$\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2$  0,147g ( $4,1 \cdot 10^{-4}$  mola);  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  0,249g ( $9,7 \cdot 10^{-4}$  mola)

Do oziębionego roztworu soli litowej w THF wkropliłam zawiesinę  $[\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2]$  w THF. Mieszanina w pierwszej chwili zmieniła barwę na ciemnoczerwoną, a następnie odbarwiła się do pomarańczowej. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. Następnie usunęłam rozpuszczalnik, a pozostałość rozpuściłam w pentanie w celu oddzielenia powstałego chlorku litu. W wyniku krystalizacji w temperaturze  $+4^\circ\text{C}$  otrzymałam pomarańczowe kryształy. Analiza rentgenograficzna wykazała, że jest to związek  $[[[(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}][(\text{Et}_2\text{NP})_2\text{PZrCp}_2]\text{O}]$ . Jego strukturę przedstawia rysunek (Rysunek 49).



Rysunek 49 Wzór Lewisa  $[[[(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}][(\text{Et}_2\text{NP})_2\text{PZrCp}_2]\text{O}]$

Dane NMR:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

Widmo wykonane bezpośrednio po wykonaniu reakcji (zakres -150ppm do -150ppm)

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$	107.78 (d) 149.43 (d) <sup>*)</sup> 151,9 (d) 131,0 (d) 108.99 (d) 154.47 (d)	J=149.5Hz J=269,04Hz J=154.0Hz

<sup>\*)</sup> zawinięcie widma

Widmo wykonane kilka tygodni po przeprowadzeniu reakcji:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PP(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	107.78 (d) -186.67 (d)	J=150.3Hz
P(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-251.04 (s)	
(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PP(SiMe <sub>3</sub> )P(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	109.00 (d) -181.52 (d)	J=154.2Hz
	110.32 (d) -118.28 (t)	J=177.2Hz
	-204.90 (d) 152.24 (d)	J=268.7Hz
(Et <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> P	119.28 (s)	
(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> P-P(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	144.20 (d) -114.69 (t)	J=272.5Hz
	88.50 (s)	
[[Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PP](Et <sub>2</sub> NP) <sub>2</sub> PZrCp <sub>2</sub> O <sup>*</sup> ]	104.08 (dd)	J = 188.04, 30.10 Hz
	9.96 (d)	J = 48.96 Hz
	7.64 (d)	J = 45.83 Hz
	23.42 (dd)	J = 184.87, 23.51 Hz

<sup>\*</sup>) widmo wyższego rzędu

### e) Stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- DME

**Cp<sup>\*</sup>CpZrCl<sub>2</sub>** 0,196g ( $5,3 \cdot 10^{-4}$  mola); **(Et<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>PP(SiMe<sub>3</sub>)Li** 0,308g ( $10,8 \cdot 10^{-4}$  mola)

Do oziębionego roztworu soli litowej w DME wkropliłam zawiesinę [Cp<sup>\*</sup>CpZrCl<sub>2</sub>] w DME. Mieszanka w pierwszej chwili zmieniła barwę na ciemnoczerwoną, a następnie zmieniła kolor na pomarańczowy. Wytrącił się beżowy osad. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. Następnie usunęłam rozpuszczalnik, a pozostałość rozpuściłam w pentanie w celu oddzielenia powstałego chlorku litu. Krystalizację prowadziłam w pentanie w temperaturze +4°C. Otrzymałam jedynie pomarańczowy, drobny osad, który nie nadawał się do analizy rentgenograficznej.

Dane NMR: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}NMR (DME, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PP(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	106.69 (d) -188.07 (d)	J=149.5Hz
P(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-252.13 (s)	
	-246.03 (s)	
(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PP(SiMe <sub>3</sub> )P(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	107.86 (d) -182.92 (d)	J=153.4Hz
(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> P-P(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	109.20 (d) -119.77 (t)	J=176.5Hz
(Et <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> P	87.26 (s)	
(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PH	118.05 (s)	
	77.13 (s)	
fosfetan (5d)	-20,04 (m)	<sup>1</sup> J <sub>P1-P2</sub> = -164.89 Hz;
	108.80 (m)	<sup>1</sup> J <sub>P1-P5</sub> = -152.15 Hz;
	7.54 (m)	<sup>2</sup> J <sub>P2-P5</sub> 209.85 Hz;
	102.90 (dd)	J=29.9Hz, J=184.2Hz
	22.35 (ddd)	J=22.8Hz, J=186.6Hz
	114.58 (dd)	J=184.2Hz, J = 274.96 Hz
	-87.45 (t) -130.10 (t)	J=244-249Hz

f) Stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- DME, w obecności fosfanów trzeciorzędowych

$Cp^*CpZrCl_2$  0,203g ( $5,5 \cdot 10^{-4}$  mola);  $(Et_2N)_2PP(SiMe_3)Li$  0,323g ( $11,3 \cdot 10^{-4}$  mola)  
*PPhMe*<sub>2</sub> 0,25ml

Pochodną litową rozpuściłam w ok. 3 cm<sup>3</sup> DME, wkropliłam fosfinę *PPhMe*<sub>2</sub>, następnie ochłodziłam roztwór do -70°C i wkropliłam roztwór [ $Cp^*CpZrCl_2$ ] w DME. Mieszanina przybrała kolor ciemnoczerwony. Po doprowadzeniu do temperatury pokojowej mieszanina zmieniła barwę na ciemnopomarańczową. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. Następnie odparowałam rozpuszczalnik z mieszaniny reakcyjnej, do suchej pozostałości dodałam pentan. W wyniku krystalizacji otrzymałam pomarańczowe kryształy. Analiza RAS wykazała, że jest to  $Cp^*_2ZrCl_2$ . Kryształy oddzieliłam od roztworu, a przesącz zatężyłam i ponownie poddałam procesowi krystalizacji. Otrzymałam pomarańczowe kryształy, które nie nadawały się do analizy RAS.

Dane NMR: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}NMR (THF, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	δ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
<i>PPhMe</i> <sub>2</sub>	-46.58 (s)	
$(Et_2N)_2PP(SiMe_3)_2$	106.64 (d) -187.70 (d)	J=150.1Hz
$P(SiMe_3)_3$	-251.76 (s)	
	109.34 (d) -182.55 (d)	J=154.3Hz
	-245.66 (s)	
$(Et_2N)_3P$	118.05 (s)	
$(Et_2N)_2PH$	77.13 (s)	
$(Et_2N)_2PP(SiMe_3)P(NEt_2)_2$	109.20 (d) -119.77 (t)	J=176.5Hz
$(Et_2N)_2P-P(NEt_2)_2$	87.26 (s)	

g) Stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- THF

$Cp^*CpZrCl_2$  0,125g ( $3,4 \cdot 10^{-4}$  mola);  $(Et_2N)_2PP(SiMe_3)Li \cdot 2THF$  0,294g ( $6,8 \cdot 10^{-4}$  mola)

Sól litową rozpuściłam w ok. 3 cm<sup>3</sup> THF, następnie ochłodziłam roztwór do -40°C i wkropliłam roztwór [ $Cp^*CpZrCl_2$ ] w THF. Od pierwszych kropeł roztwór przybrał barwę czerwoną, a następnie szybko zmienił na jasnopomarańczową. Pozostawiłam mieszaninę w zaciemnionym miejscu. Mieszaninę krystalizowałam z pentanu w -70°C. Po kilku tygodniach wykrystalizowało kilka małych, pomarańczowych kryształów. Analiza rentgenograficzna wykazała, że jest to związek (10) o wzorze  $\{[(Et_2N)_2PP](Et_2NP)_2PZrCp_2\}O$  przedstawionym na rysunku (Rysunek 49).

### h) Stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- THF, temperatura = 50°C

$Cp^*CpZrCl_2$  0,13g ( $3,6 \cdot 10^{-4}$  mola);  $(Et_2N)_2PP(SiMe_3)Li \cdot 2THF$  0,316g ( $7,2 \cdot 10^{-4}$  mola)

Sól litową rozpuściłam w ok. 3 cm<sup>3</sup> THF, następnie ochłodziłam roztwór do -40°C i wkropliłam roztwór  $Cp^*CpZrCl_2$  w THF. Od pierwszych kropeł roztwór przybrał barwę czerwoną, następnie zmienił na pomarańczową. Następnie ogrzewam mieszaninę reakcyjną do 50°C przez 4 godziny, w tym czasie mieszanina nie zmieniła barwy. Pozostałam mieszaninę w zaciemnionym miejscu. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR.

Krystalizowałam z pentanu w -70°C. Otrzymałam małe, jasnopomarańczowe kryształy. Na podstawie analizy rentgenograficznej potwierdziłam, że jest to związek  $\{[(Et_2N)_2PP](Et_2NP)_2PZrCp_2\}O$  (Rysunek 49). Zaobserwowałam, że w tej reakcji produkt wykrył się szybciej i w większej ilości niż produkt analogicznej reakcji bez ogrzewania.

Dane NMR:  $^{31}P\{^1H\}$ NMR (THF, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
$(Et_2N)_2PP(SiMe_3)_2$	106.75 (d) -187.84 (d)	J=150.1Hz
$P(SiMe_3)_3$	-252,25 (s)	
	-246,04 (s)	
$(Et_2N)_2PP(SiMe_3)P(NEt_2)_2$	107.96 (d) -182.70 (d)	J=154.0Hz
	-119.52 (t) 109.26 (d)	J=176.8Hz
	-29.65 (td) 72.07 (dt)	J=5.7Hz, J=307.9Hz, J=307.9Hz
	-129.82 (q)	J=131.3Hz
	-19.62 (dd)	J=164.3Hz, J=321.2Hz
	-19.61 (dd)	J = 316.27, 161.49 Hz
$(Et_2N)_3P$	118.05 (s)	
$(Et_2N)_2PH$	77.13 (s)	
$(Et_2N)_2PP(SiMe_3)Li$	151.13 (d) -205.92 (d)	J=268.1Hz

### i) Stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- toluen / THF,

$Cp^*CpZrCl_2$  0,200g ( $11,3 \cdot 10^{-4}$  mola);  $(Et_2N)_2PP(SiMe_3)Li$  0,324g ( $11,3 \cdot 10^{-4}$  mola)

Do pochodnej litowej difosfanu rozpuszczonej w ok. 3 cm<sup>3</sup> toluenu dodałam roztwór  $Cp^*CpZrCl_2$  w toluenie. Mieszanina reakcyjna przybrała czarno-czerwone zabarwienie. Następnie dodałam ok. 2cm<sup>3</sup> THF. Mieszanina reakcyjna zmieniła barwę na pomarańczową. W kolejnym etapie odparowałam rozpuszczalnik, do suchej

pozostałości dodałam pentan. Beżowy osad, który się wytrącił oddzieliłam od roztworu a próbkę poddałam krystalizacji w  $-20^{\circ}\text{C}$ . Nie wyizolowałam zdefiniowanych produktów.

### III. Syntezy z udziałem $[\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}]$

#### a) Stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- DME;

$\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$  0,214g ( $5,7 \cdot 10^{-4}$  mola);  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  0,300g ( $10,5 \cdot 10^{-4}$  mola)

Sól litową rozpuściłam w ok. 3 cm<sup>3</sup> DME, następnie ochłodziłam roztwór do  $-70^{\circ}\text{C}$  i wkropliłam roztwór  $[\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}]$  w DME. Mieszanina nie zmieniła barwy. Odstawiłam mieszaninę w zaciemnione miejsce, po kilku dniach zmieniła barwę na jasnopomarańczową. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. Krystalizacja z toluenu.  $-70^{\circ}\text{C}$  nie przyniosła oczekiwanych rezultatów.

Dane NMR:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (DME,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$	106.68 (d)-188.01 (d)	J=149.7Hz
$\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$	-252.15 (s)	
	-246.04 (s)	
$(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}$	118.07 (s)	
$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}-\text{P}(\text{NEt}_2)_2$	107.86 (d) -182.88 (d)	J=154.2Hz
	88.36 (s)	
	86.21 (s)	
fosfetan (5b)	102.84 (m) 9,82 (m)	$J_{\text{P1-P2}} = -164.80$ Hz; $J_{\text{P1-P3}} = 57.3$ Hz;
	-78,88 (m) -3,88 (m)	$J_{\text{P1-P5}} = -168.15$ Hz, $J_{\text{P2-P3}} = -157.9$ Hz;
		$J_{\text{P2-P5}} = 213.25$ Hz; $J_{\text{P3-P5}} = 33.15$ Hz.

#### b) Stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- DME; obecność fosfanów trzeciorzędowych

$\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$  0,153g ( $4,1 \cdot 10^{-4}$  mola);  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  0,254g ( $8,9 \cdot 10^{-4}$  mola)  
 $\text{PPhMe}_2$  0,25ml

Sól litową rozpuściłam w ok. 3 cm<sup>3</sup> DME, wkropliłam fosfinę  $\text{PPhMe}_2$ , następnie ochłodziłam roztwór do  $-70^{\circ}\text{C}$  i wkropliłam roztwór  $[\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}]$  w DME. Podczas wkraplania mieszanina nie zmieniła barwy, dopiero po doprowadzeniu do temperatury pokojowej zmieniła barwę z jasnożółtej na pomarańczową. Mieszaninę reakcyjną



poddałam analizie NMR. W wyniku krystalizacji z toluenu w  $-22^{\circ}\text{C}$  otrzymałam drobne, pomarańczowe kryształy.

Dane NMR:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (DME,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

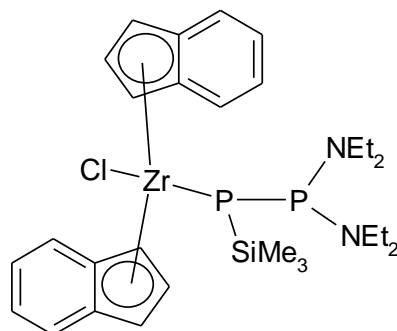
	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
<b>PPhMe<sub>2</sub></b>	-45.26 (s)	
<b>(Et<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>PP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	107.81 (d) -186.49 (d)	J=150.1Hz
	-146.03 (d)	J=135.1Hz
<b>P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	-250.81 (s)	
	22.60 (s)	
	89.53 (s)	
<b>(Et<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P-P(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b>	87.36 (s)	
	-181.40 (d)	J=153.9Hz
<b>(Et<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>P</b>	119.17 (s)	
<b>fosfetan (5a)</b>	-43,16 (m) -10,23 (m)	J=159,37Hz
	102.84 (m) 9,82 (m)	$J_{\text{P1-P2}} = -164.80 \text{ Hz}; J_{\text{P1-P3}} = 57.3 \text{ Hz};$
<b>fosfetan (5b)</b>	-78,88 (m) -3,88 (m)	$J_{\text{P1-P5}} = -168.15 \text{ Hz}, J_{\text{P2-P3}} = -157.9 \text{ Hz};$
		$J_{\text{P2-P5}} = 213.25 \text{ Hz}; J_{\text{P3-P5}} = 33.15 \text{ Hz}.$

#### IV. Syntezy z udziałem $[\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2]$

a) Stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- toluen;

$\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$  0,214g ( $5,4 \cdot 10^{-4}$  mola);  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  0,309g ( $8,0 \cdot 10^{-4}$  mola)

Sól litową rozpuściłam w ok. 3 cm<sup>3</sup> toluenie, następnie ochłodziłam roztwór do  $-40^{\circ}\text{C}$  i wkropliłam zawiesinę  $[\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2]$  w toluenie. Mieszanina nie zmieniła koloru. Ogrzałam mieszaninę reakcyjną do temperatury pokojowej, w miarę wzrostu temperatury osad rozpuszczał się a roztwór przybrał najpierw jasnoczerwoną barwę, a następnie czarnoczerwoną. Próbkę zostawiam na noc w zaciemnionym miejscu. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. Następnie odparowałam rozpuszczalnik i lotne produkty reakcji, a suchą pozostałość rozpuściłam w pentanie. Oddzieliłam osad chlorku litu, a roztwór poddałam krystalizacji w temperaturze  $4^{\circ}\text{C}$ . Otrzymałam produkt w postaci małych, czerwonych kryształów, które nie nadawały się do analizy rentgenograficznej. Oddzielony przesącz zateżyłam i podałam krystalizacji w temperaturze  $-22^{\circ}\text{C}$ . Otrzymałam czerwone kryształy. Analiza rentgenograficzna wykazała, że powstał kompleks fosfanylofosfidowy, którego wzór Lewisa przedstawiłam na rysunku (Rysunek 50).

Rysunek 50 Wzór Lewisa [2-η-(Et<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P-P-SiMe<sub>3</sub>]{Zr(Cl)Ind<sub>2</sub>}

Dane NMR: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}NMR (toluen, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	δ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PP(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	108.03 (d), -186.15 (d)	J=150.6Hz
(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> P-P(SiMe <sub>3</sub> ){Zr(Cl)Ind <sub>2</sub> }	-48.04 (d) 126.37 (d)	J=250.2Hz
{(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> P-P(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ZrInd <sub>2</sub> }	126.72 (d) -103.21 (d)	J=217.4Hz
	-181.06 (d) 109.23 (d)	J=154.4Hz
fosfetan (5a)	-43,16 (m) -10,23 (m)	J=159,37Hz
P(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-250.65 (s)	
(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> P-P(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	87.39 (s)	

Dane NMR: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}NMR (toluen, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) monokryształów [(Et<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P-P-SiMe<sub>3</sub>]{Zr(Cl)Ind<sub>2</sub>}:

(Et<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P-P-SiMe<sub>3</sub>}{Zr(Cl)Ind<sub>2</sub>} -48.04 (d) 126.37 (d) J=250.2Hz

#### Mikroanaliza:

wartość teoretyczna C<sub>29</sub>H<sub>43</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>SiClZr (636.384): C 54.734, H 6.811, N 4.402

otrzymałam: C 55.18, H 6.85, N 4.14%

#### Stabilność termiczna związku:

Mieszaninę poreakcyjną ogrzewałam przez 5 godzin w temperaturze około 50°C.

Próbka nie zmieniła barwy (pozostała czarnoczerwona).

Dane NMR: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}NMR (toluen, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): zakres od -150pp do +150ppm

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	δ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PP(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	107.77 (d) 149.45 (d) <sup>*)</sup>	J=149.8Hz
{(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> P-P(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ZrInd <sub>2</sub> }	-103.79 (d) 126.38 (d)	J=216.3Hz
fosfetan (5a)	-43,16 (m) -10,23 (m)	J=159,37Hz
(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> P-P-SiMe <sub>3</sub> }{Zr(Cl)Ind <sub>2</sub> }	-48.31 (d) 125.94 (d)	J=245.9Hz
(Et <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> P	119.08 (s)	
(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> P-P(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	87.39 (s)	

<sup>\*)</sup> zawinięcie się widma

Rurkę NMR, zawierająca roztwór kryształów kompleksu fosfanylofosfidowego, ogrzewałam do 50 °C przez 5 godzin.

Dane NMR:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (toluen,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): zakres od -150pp do +150ppm

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
fosfetan (5a)	-43,16 (m) -10,23 (m)	J=159,37Hz
$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$	107.77 (d) 149.45 (d)	J=149.8Hz
$(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}$	119.08 (s)	
$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}-\text{P}(\text{NEt}_2)_2$	87.39 (s)	

#### b) Stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- THF

$\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$  0,200g ( $5,1 \cdot 10^{-4}$  mola);  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  0,336g ( $11,7 \cdot 10^{-4}$  mola)

Do oziębionego do -40°C roztworu soli litowej w THF wkraplałam zawiesinę [ $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ ] w THF. Mieszanina reakcyjna natychmiast zmienia barwę na ciemnoczerwoną. Barwa roztworu nie zmienia się po ogrzaniu mieszaniny do temperatury pokojowej. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. Następnie odparowałam rozpuszczalnik i lotne produkty reakcji, a suchą pozostałość rozpuściłam w toluenie. Oddzieliłam osad chlorku litu. W wyniku krystalizacji w temperaturze -22°C otrzymałam brązowy osad, który oddzieliłam od roztworu, zateżyłam roztwór i kontynuowałam krystalizację w 4°C. Otrzymałam pomarańczowe kryształy, które nie nadawały się do analizy RAS.

Dane NMR:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$	107.83 (d) 186.45 (d)	J=150.6Hz
$\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$	-250.75 (s)	
$(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}$	109.04 (d) -181.29 (d)	J=154.5Hz
$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}-\text{P}(\text{NEt}_2)_2$	119.36 (s)	
	89.73 (s)	
	37.05 (dd)	J=188.8Hz, J=204.8Hz
	25.82 (dd)	J=180.8Hz, J=203.6Hz
	-56.20 (td)	J=41.3Hz, J=203.6Hz
	92.47 (td)	J=41.5Hz, J=180.8Hz
	154.79 (d)	J=41.7Hz
	-61.34 (d)	J=42.5Hz

c) Stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- DME , obecność fosfanów trzeciorzędowych

*Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>* 0,2370g ( $6,0 \cdot 10^{-4}$  mola); *(Et<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>PP(SiMe<sub>3</sub>)Li* 0,382g ( $13,3 \cdot 10^{-4}$  mola) *PPhMe<sub>2</sub>* 0,6ml

Do oziębionego do -40°C roztworu soli litowej w DME wkraplam PPhMe<sub>2</sub>, a następnie zawiesinę [Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] w DME. Mieszanina reakcyjna natychmiast zmienia barwę na czerwoną. Barwa roztworu ciemnieje po ogrzaniu mieszaniny do temperatury pokojowej. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. Mieszanina reakcyjna po kilku dniach w temperaturze pokojowej przybiera granatowe zabarwienie. W wyniku krystalizacji w temperaturze +4°C otrzymałam czarne, bardzo twarde kryształy, które nie nadawały się do analizy RAS (nie rozpraszały).

Dane NMR: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}NMR (DME, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	δ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
PPhMe <sub>2</sub>	-46.43 (s)	
(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PP(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	106.73 (d) -187.50 (d)	J=150.0Hz
	107.90 (d) -182.37 (d)	J=154.5Hz
P(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-251.56 (s)	
(Et <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> P	118.10 (s)	

d) Stosunek molowy substratów 1:1, rozpuszczalnik- toluen

*Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>* 0,396g ( $10,0 \cdot 10^{-4}$  mola); *(Et<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>PP(SiMe<sub>3</sub>)Li* 0,289g ( $10,0 \cdot 10^{-4}$  mola)

Do [Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] wkropliłam roztwór soli litowej w toluenie. Mieszanina przybrała ciemnoczerwoną barwę, osad dichlorocykonocenu uległ tylko częściowemu rozpuszczeniu. Pozostawiłam mieszaninę reakcyjną na noc kontynuując mieszanie. Większość osadu uległa rozpuszczeniu, jednak można zaobserwować niecałkowite przereagowanie substratu [Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>]. Odparowałam rozpuszczalnik, a suchą pozostałość rozpuściłam w pentanie, oddzieliłam powstały osad, a przesącz poddałam krystalizacji.

Otrzymałam 0,170g [(Et<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P-P(SiMe<sub>3</sub>){Zr(Cl)Ind<sub>2</sub>}], w postaci monokryształów (wydajność ok. 30%).

**e) stosunek molowy substratów 3:1, rozpuszczalnik- toluen**

*Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>* 0,110g ( $2,8 \cdot 10^{-4}$  mola); (*Et<sub>2</sub>N*)<sub>2</sub>*PP(SiMe<sub>3</sub>)Li* 0,291g ( $10,2 \cdot 10^{-4}$  mola)

*Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>* 0,104g ( $2,6 \cdot 10^{-4}$  mola); (*Et<sub>2</sub>N*)<sub>2</sub>*PP(SiMe<sub>3</sub>)Li* 0,176g ( $6,15 \cdot 10^{-4}$  mola)

Do [*Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>*] dodałam stężony roztwór soli litowej w toluenie. Mieszanina reakcyjna przybrała ciemnoczerwoną barwę, osad [*Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>*] uległ rozpuszczeniu. Pozostawiłam mieszaninę reakcyjną na noc, w tym czasie wytrąciła się spora ilość żółtawego osadu. Odparowałam rozpuszczalnik i lotne produkty reakcji, a suchą pozostałość rozpuściłam w pentanie i oddzieliłam powstały osad. W wyniku krystalizacji w różnych temperaturach otrzymałam czerwonopomarańczowy olej.

Reakcję powtórzyłam. W wyniku krystalizacji otrzymałam czerwone kryształy [*Et<sub>2</sub>N*)<sub>2</sub>*P-P(SiMe<sub>3</sub>)Zr(Cl)Ind<sub>2</sub>*], które oddzieliłam od roztworu, przesącz poddałam ponownej krystalizacji. Otrzymałam bezbarwne igły – nietrwale w temperaturze pokojowej i łatwo ulegające rozpuszczeniu w parafinie.

**f) stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- THF**

(*Et<sub>2</sub>N*)<sub>2</sub>*P-P(SiMe<sub>3</sub>)Zr(Cl)Ind<sub>2</sub>* 0,145g ( $2,5 \cdot 10^{-4}$  mola); (*Et<sub>2</sub>N*)<sub>2</sub>*PP(SiMe<sub>3</sub>)Li* 0,123g ( $10,2 \cdot 10^{-4}$  mola)

Do rozpuszczonej w THF i ochłodzonej (-40 °C) pochodnej litowej difosfanu wkraplałam czarnoczerwony roztwór kompleksu fosfanylofosfidowego. Z powodu ciemnej barwy roztworu nie zauważyłam znaczącej zmiany zabarwienia w trakcie wkraplania, jak i podczas ogrzewania mieszaniny do temperatury pokojowej. Pozostawiłam mieszaninę w zacienionym miejscu, po kilkunastu godzinach zaobserwowałam zmianę barwy na brązowoczerwoną. Przygotowuję próbkę NMR z części mieszaniny, z pozostałej części odparowałam rozpuszczalnik, a do powstałego, pomarańczowego oleju, nierozpuszczalnego w pentanie) dodałam toluen i nawarstwiłam pentan. Krystalizacja nie przyniosła oczekiwanych efektów.

## V. Syntezy z udziałem $[(\text{Cp}^{\text{SiMe}_3})_2\text{ZrCl}_2]$

### a) stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- toluen

$(\text{Cp}^{\text{SiMe}_3})_2\text{ZrCl}_2$  0,165g ( $3,7 \cdot 10^{-4}$  mola);  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  0,216g ( $7,5 \cdot 10^{-4}$  mola);

Do zawiesiny pochodnej litowej w pentanie ochłodzonego do  $-40^\circ\text{C}$  wkropiłam roztwór cyrkonocenu. Mieszanina reakcyjna przybrała malinowe zabarwienie. Po doprowadzeniu do temperatury pokojowej mieszanina przybrała czarnofioletowe zabarwienie, zawiesina stała się klarowna. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. Następnie odparowałam rozpuszczalnik i lotne produkty reakcji, suchą pozostałość rozpuściłam w pentanie i odsączyłam biały osad, który wytrącił się w trakcie rozpuszczania. W wyniku krystalizacji w temperaturze  $-20^\circ\text{C}$  otrzymałam bezbarwne kryształy substratu  $[(\text{Cp}^{\text{SiMe}_3})_2\text{ZrCl}_2]$ .

Dane NMR:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (toluen,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$	106.67 (d) -187.76 (d)	J=149.92 Hz
	109.07 (d) -182.69 (d)	J=153.81 Hz
$\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$	-252.36 (s)	
	-129.84 (d) -171.86 (d)	J = 121.81 Hz
	128.54 (d) -110.32 (d)	J = 220.94 Hz
fosfetan (5a)	-43,16 (m) -10,23 (m)	J=159,37Hz
	-119.69 (t)	J = 176.14
	87.08 (d)	J = 265.16 Hz
	129.28 (d) -53.56 (d)	J = 236.62 Hz
	129.45 (s)	
	133.66 (s)	
	98.79 (dd)	J = 562.97, 150.50 Hz
$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PH}$	78.31 (s)	

### b) stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- THF

$(\text{Cp}^{\text{SiMe}_3})_2\text{ZrCl}_2$  0,211g ( $4,8 \cdot 10^{-4}$  mola);  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  0,276g ( $9,65 \cdot 10^{-4}$  mola);

Roztwór cyrkonocenu w THF wkropiłam do roztworu pochodnej litowej difosfanu (temperatura pokojowa, mieszanina reakcyjna przybrała ciemnofioletowe zabarwienie. Pozostawiłam mieszaninę na noc w zacienionym miejscu – mieszanina przybrała ciemnopomarańczową barwę. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. Odparowałam rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem i suchą pozostałość rozpuściłam w pentanie.

Dane NMR:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (toluen,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$	106.56 (d) -187.97 (d)	J=149.92 Hz
	109.07 (d) -182.86 (d)	J=153.81 Hz
$\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$	-252.36 (s)	
	-120.01 (d), -172.26 (d)	J = 121.81 Hz
	87.21 (d)	J = 270.23 Hz
	133.66 (s)	
	-119.69 (t)	J = 176.14
	117.74 (d)	J = 172.85 Hz
$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PH}$	101.67 (dd)	J = 199.48, 173.24 Hz
	78.31 (s)	

### c) stosunek molowy substratów 1:1, rozpuszczalnik- pentan

$(\text{Cp}^{\text{SiMe}_3})_2\text{ZrCl}_2$  0,206g ( $4,7 \cdot 10^{-4}$  mola);  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  0,139g ( $4,8 \cdot 10^{-4}$  mola);

Do zawiesiny pochodnej litowej difosfanu w pentanie ( $-40^\circ\text{C}$ ) wkropliłam zawiesinę cyrkonocenu. W pierwszym momencie roztwór przybrał różowoliljową barwę, zaobserwowałam wytrącenie się znacznej ilości białego osadu. Po doprowadzeniu do temperatury pokojowej mieszanina zmieniła barwę na ciemnofioletową. Oddzieliłam biały osad od roztworu, a przesącz poddałam krystalizacji w temperaturze pokojowej. Po kilkunastu godzinach z roztworu ponownie wytrącił się jasny osad. Po oddzieleniu osadu mieszaninę krystalizowałam w  $-22^\circ\text{C}$ . Otrzymałam bezbarwne kryształy substratu.

## VI. Syntezy z udziałem $[\text{Flu}_2\text{ZrCl}_2]$

### a) stosunek molowy substratów 1:1, rozpuszczalnik- pentan;

$\text{Flu}_2\text{ZrCl}_2$  0,214g ( $5,4 \cdot 10^{-4}$  mola);  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  0,309g ( $8,0 \cdot 10^{-4}$  mola)

Zawiesinę  $[\text{Flu}_2\text{ZrCl}_2]$  w pentanie wkrapiam do roztworu soli litowej. Mieszanina reakcyjna pozostała bezbarwna. Pozostawiłam mieszaninę w zaciemnionym miejscu na noc, pomarańczowy osad  $[\text{Flu}_2\text{ZrCl}_2]$  rozpuścił się, wytrącił się biały osad. Przesączyłam mieszaninę reakcyjną. W wyniku krystalizacji w temperaturze pokojowej otrzymałam bezbarwne kryształy w kształcie igieł. Rentgenowska analiza strukturalna wykazała, że jest to FluH.

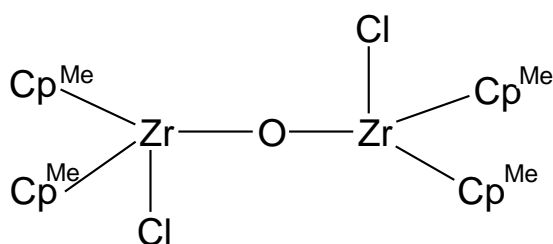
## 7.2 Syntezy z udziałem soli $(iPr_2N)_2P-P(SiMe_3)Li$

### I. Syntezy z udziałem $[(Cp^{Me})_2ZrCl_2]$

a) stosunek molowy substratów 1:1, rozpuszczalnik- toluen

$(Cp^{Me})_2ZrCl_2$  0,219g ( $6,8 \cdot 10^{-4}$  mola);  $(iPr_2N)_2PP(SiMe_3)Li \cdot 2,5THF$  0,358g ( $6,8 \cdot 10^{-4}$  mola)

Do roztworu soli difosfanu w toluenie wkropiłam roztwór związku cyrkonu. Mieszanina reakcyjna została ochłodzona do  $-70^\circ C$  i, przez cały czas trwania reakcji, była intensywnie mieszana. Mieszanina reakcyjna, po rozpoczęciu wkraplania, zmieniła barwę na ciemnoczerwoną. Po kilku dniach w zaciemnionym miejscu wytrącił się szaroróżowy osad. Mieszaninę poddałam analizie NMR. Następnie usunęłam rozpuszczalnik, a pozostałość rozpuściłam w pentanie w celu oddzielenia powstałego chlorku litu. Mieszaninę krystalizowałam w temperaturze  $+4^\circ C$ . Otrzymałam, drobnokrystaliczny, ciemnobrązowy produkt, który nie nadawał się do RAS. W wyniku krystalizacji z toluenu w temperaturze  $-22^\circ C$  otrzymałam bezbarwne kryształy w postaci igieł. Rentgenowska analiza strukturalna wykazała, że jest to związek:  $[(\eta^5-C_5H_5)_2Zr(Cl)-O-(Cl)Zr(\eta^5-C_5H_5)_2]$ , którego wzór przedstawiłam na rysunku (Rysunek 51).



Rysunek 51 Wzór Lewisa  $[(\eta^5-C_5H_4Me)_2Zr(Cl)-O-(Cl)Zr(\eta^5-C_5H_4Me)_2]$



Dane NMR:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (toluen,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
$(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{H}$	56.58 (d) -163.78 (d)	J=128.9Hz
$(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$	-156.87 (d) 80.13 (d)	J=470.1Hz
	-130.28 (dd) 88.55 (dd)	J=43.5Hz, J=109.9Hz
$(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PH}$	44.41 (s)	$J_{\text{P,H}}=249.8\text{Hz}$
	67.84 (m)	J=63,28Hz, J=222,95Hz
	220.39 (dd)	J=63.6Hz, J=408.9Hz
	-79.58 (dd)	J=222.9Hz, J=409.2Hz
	-78.81 (dd)	J=224.4Hz, J=410.8Hz
	6.97 (s)	
	-236.71 (s)	
	-246.08 (s)	
	-230.31 (s)	
$\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$	-252.12 (s)	
$(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$	83.76 (s)	
	103.51 (s)	
	119.24 (s)	
	-150.14 (d) 81.22 (d)	J=473.9Hz
	-158.33 (d) 57.04 (d)	J=132.2Hz
$(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$	-76.23 (t) 94.29 (d)	J=415Hz

#### b) stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- toluen

$(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{ZrCl}_2$  0,124g ( $3,9 \cdot 10^{-4}$  mola);  $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 2,5\text{THF}$  0,441g ( $8,0 \cdot 10^{-4}$  mola)

Roztwór soli litowej difosfanu w toluenie ochłodziłam do  $-70^\circ\text{C}$ . Rozpoczęłam wkraplanie soli cyrkonu, mieszanina zmieniła barwę na ciemnoczerwoną. Przez cały czas prowadzenia reakcji mieszanina była intensywnie mieszana za pomocą mieszadła magnetycznego.

Mieszaninę poreakcyjną odstawiłam na noc do zaciemnionego miejsca. Następnie usunęłam rozpuszczalnik i inne lotne produkty uboczne reakcji pod obniżonym ciśnieniem, a do otrzymanej pozostałości dodałam ok.  $3 \text{ cm}^3$  pentanu. Roztwór przesączyłam w celu oddzielenia wytrąconego chlorku litu. Następnie zatężyłam i odstawiłam do krystalizacji w temperaturze pokojowej. Otrzymałam ciemnoczerwony produkt, który nie nadawał się do analizy rentgenograficznej. Krystalizacja z toluenu, jak i DME, w różnych temperaturach także nie przyniosła oczekiwanych rezultatów.

## c) stosunek molowy substratów 1:1, rozpuszczalnik- THF

$(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{ZrCl}_2$  0,178g ( $5,5 \cdot 10^{-4}$  mola);  $(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 2,5\text{THF}$  0,277g ( $5,4 \cdot 10^{-4}$  mola)

Substraty rozpuściłam w toluenie i ochłodziłam do  $-70^\circ\text{C}$ . Następnie rozpoczęłam wkraplanie soli cyrkonu do soli difosfanu, mieszanina reakcyjna przybrała czarnoczerwoną barwę. W celu identyfikacji powstających związków próbkę poddałam analizie NMR.

Mieszaninę poreakcyjną odstawiłam na noc do zaciemnionego miejsca. Następnie usunęłam rozpuszczalnik i inne lotne produkty uboczne reakcji pod obniżonym ciśnieniem, a do otrzymanej pozostałości dodałam ok.  $3 \text{ cm}^3$  pentanu. Roztwór przesączałam w celu oddzielenia wytrąconego chlorku litu. Następnie zatężyłam i odstawiłam do krystalizacji w temperaturze pokojowej. Otrzymałam drobne, czerwone kryształy, które nie nadawały się do analizy rentgenograficznej. Podjęłam liczne próby rekrytalizacji, jednak nie otrzymałam produktów w postaci monokrystalicznej.

Dane NMR:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
$(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{H}$	56.47 (d) -163.0 (d)	J=128.9Hz
$(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$	-156.88 (d) 80.13 (d)	J=470.1Hz
$(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$	83.76 (s)	
	-158.37 (d) 56.93 (d)	J=132.4Hz
$(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PH}$	44.41 (s)	$J_{\text{P-H}}=249.8\text{Hz}$
	-135.54 (s)	
	-246.07 (s)	
$\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$	-252.24 (s)	
	-127.77 (s)	
$(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})(\text{Cp}^{\text{Me}})_2$	115.68 (d) 10,36(d)	J=537,29Hz
	-150.10 (d) 78.58 (d)	J=473.7Hz
$(^i\text{Pr}_2)_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$	-76.23 (t) 94.29 (d)	J=415Hz

## d) stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- THF

$(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{ZrCl}_2$  0,179 g ( $5,6 \cdot 10^{-4}$  mola);  $(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 2,5\text{THF}$  0,539g ( $10,1 \cdot 10^{-4}$  mola)

Roztwór soli cyrkonu wkropiłam do ochłodzonego roztworu soli litowej difosfanu w THF. Mieszanina reakcyjna zmieniła barwę na czarnoczerwoną. Próbkę poddałam analizie NMR. Mieszaninę reakcyjną zostawiłam w zaciemnionym miejscu na kilka

dni, następnie usunęłam rozpuszczalnik i lotne produkty uboczne, a suchą pozostałość rozpuściłam w pentanie i przesączyłam, w celu oddzielenia chlorku litu. W wyniku krystalizacji w temperaturze pokojowej wytrącił się drobny, brązowy osad. Oddzieliłam osad i zmieniłam temperaturę krystalizacji na niższą. Ponieważ krystalizacja z pentanu nie przyniosła oczekiwanych rezultatów podjęłam próbę krystalizacji z DME. W temperaturze  $-70^{\circ}\text{C}$  otrzymałam dwa rodzaje kryształów: bezbarwne igły oraz drobne, jasnozielone kryształy. Produkt w postaci igieł bardzo szybko rozpuszcza się w wyższej temperaturze, analiza rentgenograficzna nie była możliwa. Natomiast RAS jasnozielonych kryształów wykazała, że jest to difosfan  $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$ .

Dane NMR:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
$(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{H}$	56.45 (d) -163.93 (d)	J=129.0Hz
$(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$	83.68 (s)	
$(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$	80.01 (d) -156.89 (d)	J=469.9Hz
	-150.11 (d) 81.09 (d)	J=473.6Hz
$(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PH}$	43.94 (s)	
$\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$	-252.25 (s)	
	66.28 (d) -126,7(d)	J=150.4Hz
	-158.40 (d) 56.92 (d)	J=132.5Hz
	-99.87 (dd)	J=63.2Hz, J=279.8Hz
	125.17 (ddd)	J=35.3Hz, J=63.3Hz, J=373.7Hz

#### e) stosunek molowy substratów 1:1, rozpuszczalnik- DME

$(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{ZrCl}_2$  0,254 g ( $8,3 \cdot 10^{-4}$  mola);  $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 2,5\text{THF}$  0,406g ( $7,7 \cdot 10^{-4}$  mola)

Sól litową rozpuściłam w ok. 3  $\text{cm}^3$  DME, następnie ochłodziłam roztwór do  $-70^{\circ}\text{C}$  i wkropiłam roztwór  $[(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{ZrCl}_2]$  w DME. Mieszanina przybrała kolor czerwony, po doprowadzeniu mieszaniny do temperatury pokojowej kolor mieszaniny zrobił się ciemniejszy. Mieszaninę poddałam analizie NMR. Mieszaninę reakcyjną zostawiłam w zaciemnionym miejscu na kilka dni, następnie usunęłam rozpuszczalnik i lotne produkty uboczne, a suchą pozostałość rozpuściłam w pentanie i przesączyłam, w celu oddzielenia chlorku litu. W wyniku krystalizacji w temperaturze pokojowej wyizolowałam czarny osad, który rozpuściłam w DME, a następnie nawarstwiłam pentan. W wyniku krystalizacji w  $-22^{\circ}\text{C}$  otrzymałam bezbarwne kryształy w postaci igieł. Analiza rentgenograficzna wykazała, że jest to związek  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{-O-(Cl)Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2]$  (Rysunek 51, strona 96).

Przesącz po oddzieleniu czarnego osadu zatężyłam i krystalizowałam temperaturze  $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ , otrzymałam produkt w postaci drobnych igiełek, który nie nadawał się do analizy RAS.

**f) stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- DME**

$(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{ZrCl}_2$  0,145 g ( $4,5 \cdot 10^{-4}$  mola);  $(\text{iPr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  2,5THF 0,548g ( $10,5 \cdot 10^{-4}$  mola)

Sól litową rozpuściłam w ok.  $3\text{ cm}^3$  DME, następnie ochłodziłam roztwór do  $-70^{\circ}\text{C}$  i wkropliłam roztwór  $[(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{ZrCl}_2]$  w DME. Mieszanina przybrała kolor czerwony, po doprowadzeniu mieszaniny do temperatury pokojowej kolor mieszaniny zrobił się ciemniejszy. Mieszaninę poddałam analizie NMR. Mieszaninę reakcyjną zostawiłam w zacienionym miejscu na kilka dni, następnie usunęłam rozpuszczalnik i lotne produkty uboczne, a suchą pozostałość rozpuściłam w pentanie i przesączyłam, w celu oddzielenia chlorku litu. W wyniku krystalizacji w temperaturze pokojowej otrzymałam drobny, krystaliczny produkt, który oddzieliłam i poddałam rekrystalizacji z DME. Krystalizacja ciemnozielonego przesączu (pentan) jak i rekrystalizacja osadu w DME nie przyniosły zamierzonych rezultatów.

Dane NMR:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (DME,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
$(\text{iPr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{N}^{\text{iPr}})_2$	83.72 (s)	
$\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$	-252.06 (s)	
	-245.99 (s)	
	-145.75 (d) 65.46 (d)	J=144.7Hz
	-85.12 (ddt)	J=26.0Hz, J=37.2Hz, J=177.5Hz
	-20.65 (dd)	J=175.5Hz, J=364.1Hz

**g) stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- DME, obecność fosfanów trzeciorzędowych**

$(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{ZrCl}_2$  0,145g ( $4,5 \cdot 10^{-4}$  mola);  $(\text{iPr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  2,5THF 0,416g ( $8,0 \cdot 10^{-4}$  mola)  
PPhMe<sub>2</sub> 0,25ml

Do ochłodzonego roztworu pochodnej litowej difosfanu w DME wkropliłam PPhMe<sub>2</sub>, a następnie roztwór  $[(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{ZrCl}_2]$  w DME. Mieszanina reakcyjna od razu przybrała czerwoną barwę. Po doprowadzeniu do temperatury pokojowej roztwór zmienił barwę na czarnobrazowy kolor. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie

NMR. Następnie usunęłam rozpuszczalnik, a pozostałość rozpuściłam w pentanie w celu oddzielenia powstałego chlorku litu. Krystalizowałam w temperaturze +4°C, otrzymałam drobny osad, który oddzieliłam od roztworu i próbkę ponownie poddałam procesowi krystalizacji. Nie otrzymałam produktów reakcji w postaci krystalicznej.

Dane NMR:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (DME,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
$\text{PPhMe}_2$	-45.37 (s)	
$(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{H}$	57.48 (d) -162.82 (d)	J=129.3Hz
$(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$	84.75 (s)	
	-144.50 (d) 66.57 (d)	J=144.9Hz
$(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$	80.91 (d) -155.72 (d)	J=470.2Hz
$\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$	-250.85 (s)	
$(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PH}$	44.83 (s)	
	77.68 (d) -63.79 (d)	J=124.7Hz

## II. Syntezy z udziałem $[\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2]$

a) stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- DME; obecność fosfanów trzeciorzędowych

$\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2$  0,200g ( $5,5 \cdot 10^{-4}$  mola);  $(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 2,5\text{THF}$  0,215g ( $5,4 \cdot 10^{-4}$  mola);  $\text{PPhMe}_2$  0,25ml

Sól litową rozpuściłam w ok. 3  $\text{cm}^3$  DME, wkropliłam, następnie ochłodziłam roztwór do -70°C i wkropliłam roztwór  $[\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2]$  w DME. Mieszanina przybrała kolor ciemnoczerwony. Po doprowadzeniu do temperatury pokojowej mieszanina zmieniła barwę na ciemnopomarańczową. Po kilku dniach w zacienionym miejscu próbka przybrała pomarańczową barwę. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. Następnie odparowałam rozpuszczalnik z mieszaniny reakcyjnej, do suchej pozostałości dodałam pentan. W wyniku krystalizacji otrzymałam pomarańczowe kryształy. Analiza RAS wykazała, że jest to  $[\text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_2]$ . Kryształy oddzieliłam od roztworu, a przesącz zatężyłam i ponownie poddałam procesowi krystalizacji. Nie otrzymałam produktów reakcji w postaci monokrystalicznej.

Dane NMR:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (DME,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
PPhMe <sub>2</sub>	-45.37 (s)	
	167.07 (t)	J=305.5Hz
	16,43 (s)	
(iPr <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PP(SiMe <sub>3</sub> )H	56.27 (d)	J=128.9Hz
	( <sup>1</sup> Pr <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PP(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	79.72 (d) -157.01 (d)
P(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-251 (s)	
( <sup>1</sup> Pr <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PP(N <sup>1</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	83.59 (s)	
( <sup>1</sup> Pr <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PH	43.48 (s)	

#### b) stosunek molowy substratów 1:1, rozpuszczalnik- THF

*Cp\* CpZrCl<sub>2</sub>* 0,195g ( $5,6 \cdot 10^{-4}$  mola); (<sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>N)<sub>2</sub> P-P(SiMe<sub>3</sub>)Li · 2,5THF 0,310g ( $5,9 \cdot 10^{-4}$  mola);

*Cp\* CpZrCl<sub>2</sub>* 0,215g ( $5,6 \cdot 10^{-4}$  mola); (<sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>N)<sub>2</sub> P-P(SiMe<sub>3</sub>)Li · 2,5THF 0,227g ( $5,6 \cdot 10^{-4}$  mola);

Sól litową rozpuściłam w ok. 3 cm<sup>3</sup> THF, następnie ochłodziłam roztwór do -70°C i wkropliłam roztwór *Cp\* CpZrCl<sub>2</sub>* w THF. Mieszanina przybrała kolor pomarańczowy, po doprowadzeniu mieszaniny do temperatury pokojowej kolor mieszaniny zrobił się ciemniejszy. W wyniku krystalizacji z pentanu w +4°C wypadł osad. Po odsączeniu osadu zatężyłam przesącz i krystalizowałam w temperaturze -70°C. otrzymałam drobne, pomarańczowe kryształy, które nie rozpraszały promieni RTG.

Reakcję powtórzyłam. Po wkropleniu substratów mieszanina przybrała barwę ciemnoczerwobrazową. Mieszaninę poddałam analizie NMR. Mieszaninę reakcyjną krystalizowałam z pentanu w temperaturze -22°C. Wykryształowały drobne kryształy które nie nadawały się do analizy rentgenograficznej.

Dane NMR:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
(iPr <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PP(SiMe <sub>3</sub> )H	56.25 (d) -164.37 (d)	J=128.9Hz
( <sup>1</sup> Pr <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PP(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	79.72 (d) -156.94 (d)	J=470.1Hz
	56.72 (d) -158.77 (d)	J=132.7Hz
P(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-252.28 (s)	
	-246.03 (s)	
( <sup>1</sup> Pr <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PH	43.42 (s)	
	6.66 (s)	
(iPr <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PP(N <sup>1</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	83,58(s)	

## c) stosunek molowy substratów 1:1, rozpuszczalnik- toluen

$Cp^*CpZrCl_2$  0,209g ( $5,7 \cdot 10^{-4}$  mola);  $(iPr_2N)_2P-P(SiMe_3)Li \cdot 2,5THF$  0,298g ( $5,7 \cdot 10^{-4}$  mola);  
 $Cp^*CpZrCl_2$  0,082g ( $2,4 \cdot 10^{-4}$  mola);  $(iPr_2N)_2P-P(SiMe_3)Li \cdot 2,5THF$  0,124g ( $2,3 \cdot 10^{-4}$  mola);

Pochodną litową difosfanu rozpuściłam w toluenie, następnie ochłodziłam roztwór do  $-70^\circ C$  i wkropiłam roztwór  $[Cp^*CpZrCl_2]$  w toluenie. Podczas wkraplania mieszanina przybrała barwę czerwoną, po kilku minutach kolor zrobił się ciemniejszy. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. Krystalizowałam z pentanu w  $+4^\circ C$ , wykryły drobne, czerwone kryształy, które nie nadawały się do badań rentgenograficznych.

Przeprowadzam ponownie syntezę, wkraplając substraty w temperaturze pokojowej. Mieszanina zmieniła barwę na ciemnobrązową. W wyniku krystalizacji z pentanu powstały drobny, jasnopomarańczowy, krystaliczny produkt, który nie nadawał się do analizy rentgenograficznej

Dane NMR:  $^{31}P\{^1H\}$ NMR (toluen,  $C_6D_6$ ):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
$(iPr_2N)_2PP(NiPr_2)_2$	83,7(s)	
$(iPr_2N)_2PP(SiMe_3)H$	56.55 (d) -163.77 (d)	J=128.8Hz
	-175,6 (s)	
	-205,47(s)	
	-210.81 (d) 240.17 (d)	J=143.1Hz
$P(SiMe_3)_3$	-252,25 (s)	
	-246,1 (s)	
$(iPr_2N)_2PH$	43.42 (s)	
	56.72 (d) -158.77 (d)	J=132.7Hz
	-152.04 (d) 9.56 (d)	J=166.6Hz
	16.48 (dd)	J=17.7Hz, J=267.2Hz
	60.23 (dd)	J=267.6Hz, J=480.8Hz
	92.85 (dd)	J=17.2Hz, J=479.4Hz

## d) stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- toluen

$Cp^*CpZrCl_2$  0,194g ( $5,3 \cdot 10^{-4}$  mola);  $(iPr_2N)_2P-P(SiMe_3)Li \cdot 2,5THF$  0,505g ( $9,7 \cdot 10^{-4}$  mola);

Sól litową rozpuściłam w ok. 3  $cm^3$  toluenu, następnie ochłodziłam roztwór do  $-70^\circ C$  i wkropiłam roztwór  $[Cp^*CpZrCl_2]$  w toluenie. Podczas wkraplania mieszanina przybrała barwę ciemnobrązową. Pozostałam mieszaninę poreakcyjną w

zaciemnionym miejscu. Po kilku dniach mieszanina odbarwiła się do jasnobrązowego koloru. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. W wyniku krystalizacji z pentanu wytrącił się beżowy osad, który oddzieliłam od roztworu i ponownie nastawiałam krystalizację, w wyniku której otrzymałam produkt nie nadający się do analizy rentgenograficznej.

Dane NMR:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (toluen,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

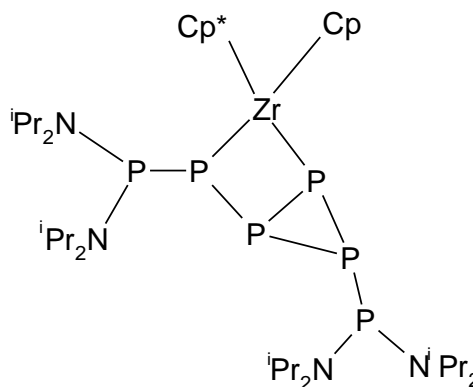
W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
	6.91 (s)	
	-236.45 (d)	J=88.7Hz
$(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$	-156.86 (d) 80.09 (d)	J=470.7Hz
$(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{H}$	-163.79 (d) 56.54 (d)	J=128.7Hz
$\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$	-252,25 (s)	
	-150.11 (d) 81.09 (d)	J=473.6Hz
	-162.67 (d)	J=107.9Hz
	28.41 (d) 55.37 (d)	J=218.8Hz
	2.55 (d) 109,60(d)	J=27.7Hz

#### e) stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- THF

$\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2$  0, 187g ( $5,1 \cdot 10^{-4}$  mola);  $(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 2,5\text{THF}$  0,521g ( $9,98 \cdot 10^{-4}$  mola);

Sól litową rozpuściłam w ok. 3 cm<sup>3</sup> THF, następnie ochłodziłam roztwór do -70°C i wkropiłam roztwór [ $\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2$ ] w THF. Podczas wkraplania mieszanina przybiera barwę pomarańczową, która po doprowadzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej ciemnieje. Mieszaninę reakcyjną zostawiłam w zaciemnionym miejscu, po kilku dniach przybrała ciemnobrązową barwę. W wyniku krystalizacji z pentanu w temperaturze + 4°C otrzymałam drobne, czerwone kryształy kompleksu



Rysunek 52 Struktura  $[(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP})_2\text{P}_2\text{ZrCp}^*\text{Cp}]$



Dane NMR:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
$(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(^i\text{Pr}_2)_2$	83,7(s)	
$(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$	87.03 (d) -196.41 (d)	J=309.3Hz
$(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$	79.72 (d) -156.92 (d)	J=470.0Hz
$\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$	-252,25 (s)	
	203,12(s)	

#### f) stosunek molowy substratów 1:2, rozpuszczalnik- toluen

$\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2$  0, 280g ( $7,7 \cdot 10^{-4}$  mola);  $(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 2,5\text{THF}$  0,211g ( $4,0 \cdot 10^{-4}$  mola);

Do roztworu soli cyrkonu w toluenie, ochłodzonego do  $-70^\circ\text{C}$ , wkraplałam roztwór soli litowej difosfanu. Mieszanina przybrała czerwonokrwisty kolor. Po kilku dniach w temperaturze pokojowej z mieszaniny wytrąciła się znaczna ilość beżowo-zielonego osadu, roztwór zmienił barwę na ciemnopomarańczową. W wyniku krystalizacji z pentanu w  $-70^\circ\text{C}$  otrzymałam jasny osad.

#### g) stosunek molowy substratów 1:2, rozpuszczalnik – THF

$\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2$  0, 262g ( $7,2 \cdot 10^{-4}$  mola);  $(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 2,5\text{THF}$  0,195g ( $3,7 \cdot 10^{-4}$  mola);

Do rozpuszczonej w THF soli cyrkonu wkropliłam roztwór soli litowej difosfanu. Mieszanina reakcyjna została ochłodzona wcześniej do  $-70^\circ\text{C}$ . Po wkropleniu substratów mieszanina przybrała jasnopomarańczowy kolor. Po doprowadzeniu do temperatury pokojowej roztwór stał się klarowny i ciemniejszy. Po kilku dniach w temperaturze pokojowej przybrał krwistoczeroną barwę. W wyniku krystalizacji z pentanu w  $-70^\circ\text{C}$  otrzymałam brązowy osad.

#### h) stosunek molowy substratów 1:1, rozpuszczalnik- toluen, wysoka temperatura

$\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2$  0, 176g ( $4,8 \cdot 10^{-4}$  mola);  $(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 2,5\text{THF}$  0,231g ( $9,2 \cdot 10^{-4}$  mola);

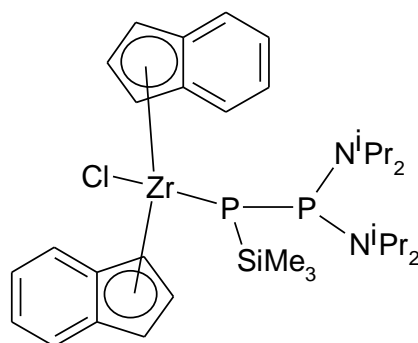
Do roztworu soli litowej difosfanu w toluenie wkropliłam  $[\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2]$  w toluenie. Po wkropleniu mieszanina przybrała jasnopomarańczową barwę. Następnie ogrzałam mieszaninę reakcyjną do  $80^\circ\text{C}$ , mieszanina zmieniła kolor na ciemnoczerwony kolor. Kontynuowałam grzanie do temperatury wrzenia toluenu ( $110^\circ\text{C}$ ) jeszcze przez godzinę. Krystalizowałam z pentanu w temperaturze  $-70^\circ\text{C}$ . Otrzymałam produkt to  $[\text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_2]$ .

### III. Syntezy z udziałem [Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>]

#### a) stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- toluen

Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> 0,178g (4,5\*10<sup>-4</sup>mola); (iPr<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P-P(SiMe<sub>3</sub>)Li 1,13THF 0,367g (8,7\*10<sup>-4</sup>mola);

Sól litową rozpuściłam w toluenie(ok. 3 cm<sup>3</sup>), następnie ochłodziłam roztwór do -40°C i wkropliłam zawiesinę [Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] w toluenie. Mieszanina przybrała ciemnobrązową barwę. Próbkę zostawiam na noc w zacienionym miejscu. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. Następnie odparowałam rozpuszczalnik i lotne produkty reakcji, a suchą pozostałość rozpuściłam w pentanie. Oddzieliłam osad chlorku litu, a roztwór poddałam krystalizacji w temperaturze 4°C, w wyniku której otrzymałam produkt w postaci niewielkich, brązowych kryształów, nie nadających się do analizy rentgenograficznej. Próbkę zatężyłam i krystalizowałam w niższej temperaturze. Uzyskałam czarne, dość grube igły. Analiza rentgenograficzna wykazała, że związek [(2-η-(iPr<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P-P-SiMe<sub>3</sub>){Zr(Cl)Ind<sub>2</sub>}] ma strukturę przedstawioną na rysunku (Rysunek 53).



Rysunek 53 Struktura [2-η-(iPr<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P-P-SiMe<sub>3</sub>]{Zr(Cl)Ind<sub>2</sub>}

Dane NMR: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}NMR (toluen, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	δ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
(iPr <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PP-SiMe <sub>3</sub> {Zr(Cl)Ind <sub>2</sub> }	111.19 (d) 59,8(d) *)	J=541.9Hz
(iPr <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PP(SiMe <sub>3</sub> )H	57.78 (d) -162.46 (d)	J=129.4Hz
(iPr <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PP(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-155.43 (d), 81.42 (d)	J=469.8Hz
(iPr <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PP(N <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	85.11 (s)	
(iPr <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PH	45.46 (s)	J <sub>P-H</sub> =251.6Hz
P(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-250.66 (s)	
	-148.71 (d) 82.52 (d)	J=473.5Hz
	-157.02 (d) 58.24 (d)	J=132.8Hz
(iPr <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> P-P(SiMe <sub>3</sub> )-P(N <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	95.65 (d) -74.82 (t)	J=416.6Hz
	101.30 (d) -62.34 (d)	J=522.9Hz

\*)szeroki dublet

Mikroanaliza [(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P-P-SiMe<sub>3</sub>]{Zr(Cl)Ind<sub>2</sub>}:

wartość teoretyczna C<sub>33</sub>H<sub>51</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>ZrClSi (692.491): C 57.237, H 7.423, N 4.045

otrzymałam: C 48,76, H 7,84, N 4.12%

**b) stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- THF;**

*Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> 0,160g (4,1\*10<sup>-4</sup>mola); (<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P-P(SiMe<sub>3</sub>)Li 1,13THF 0,362g (8,5\*10<sup>-4</sup>mola);*

Do oziębionego do -40°C roztworu soli litowej w THF wkraplałam zawiesinę [Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] w THF. Mieszanina reakcyjna natychmiast przybrała czarnobrazową barwę. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. Następnie odparowałam rozpuszczalnik i lotne produkty reakcji, a suchą pozostałość rozpuściłam w toluenie. Oddzieliłam osad chlorku litu. Krystalizacji w temperaturze pokojowej nie przyniosła oczekiwanych efektów.

Dane NMR: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}NMR (THF, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	δ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PP(SiMe <sub>3</sub> )H	57.59 (d) -162.79 (d)	J=129.3Hz
( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PP(N <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	85.04 (s)	
( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PP(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-155.48 (d) 81.19 (d)	J=469.8Hz
( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> P-P(SiMe <sub>3</sub> )-P(N <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	95.61 (d) -74.81 (m)	J=416.6Hz
P(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-250.77 (s)	
( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PH	-148.69 (d) 82.30 (d)	J=473.4Hz
	44.11 (s)	
	-157.26 (d) 58.06 (d)	J=132.8Hz

**c) stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- DME; obecność fosfanów trzeciorzędowych**

*Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> 0,160g (4,3\*10<sup>-4</sup>mola); (<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P-P(SiMe<sub>3</sub>)Li 1,13THF 0,379g (8,9\*10<sup>-4</sup>mola);*

*PPhMe<sub>2</sub> 0,5ml*

Do oziębionego do -40°C roztworu soli litowej w DME wkropiłam PPhMe<sub>2</sub>, a następnie zawiesinę [Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] w DME. Mieszanina reakcyjna natychmiast zmienia barwę na brązową. Barwa roztworu ciemnieje po ogrzaniu mieszaniny do temperatury pokojowej. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. W wyniku

krystalizacji w temperaturze pokojowej otrzymałam brązowe kryształy, które nie nadawały się do analizy RAS.

Dane NMR:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

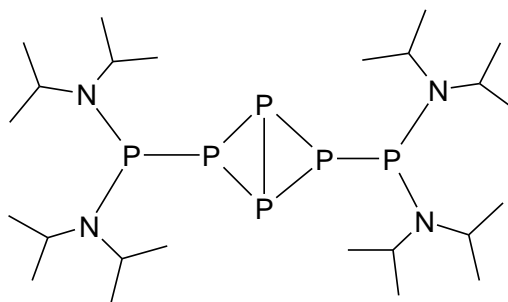
	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
$\text{PPhMe}_2$	-46.38 (s)	
$(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{H}$	56.65 (d) -163.59 (d)	$J=128.8\text{Hz}$
$(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$	83.87 (s)	
$(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$	-156.53 (d) 80.04 (d)	$J=467.8\text{Hz}$
$(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PH}$	44.11 (s)	
$\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$	-250.77 (s)	
	-149,85(d) 82.30 (d)	$J=473,56\text{Hz}$
	-157.26 (s) 58.06 (d)	$J=132.8\text{Hz}$
$(^i\text{Pr}_2)_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$	-76.23 (t) 94.29 (d)	$J=415\text{Hz}$
$(^i\text{Pr}_2)_2\text{P-PH-P}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$	60,24 (d) 92,32 (t)	$J=201\text{ Hz}$

#### IV. Syntezy z udziałem $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3$

##### a) Stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- toluen

$\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3$  0,170g ( $5,1 \cdot 10^{-4}$  mola);  $(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 2,5\text{THF}$  0,484g ( $9,4 \cdot 10^{-4}$  mola);

Sól litową rozpuściłam w ok. 3  $\text{cm}^3$  toluenu, następnie ochłodziłam roztwór do  $-70^\circ\text{C}$  i wkropliłam roztwór  $[\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3]$  w toluenie. Podczas wkraplania mieszanina przybrała barwę pomarańczową, która po doprowadzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej ciemnieje. Mieszaninę reakcyjną zostawiłam w zaciemnionym miejscu, po kilku dniach miała ciemnobrązową barwę. W wyniku krystalizacji z pentanu w  $4^\circ\text{C}$ , otrzymałam bezbarwne kryształy w postaci cienkich igieł. Analiza rentgenograficzna wykazała, że jest to związek o wzorze takim jak na rysunku (Rysunek 54). Mieszaninę pokryształacyjną poddałam analizie NMR.



Rysunek 54 Struktura  $[(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}]_2\text{P}_2$

Dane NMR:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (toluen,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
$(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PH}$	44.29 (s)	
$(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{H}$	56.53 (d) -163.77 (d)	J=128.8Hz
$(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$	80.16 (d) -156.89 (d)	J=470.2Hz
$(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PP}(^i\text{Pr}_2)_2$	83.76 (s)	
$\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$	-252.26 (s)	
liczne multiplety	od 20 ppm do -20 ppm	

## V. Syntezy z udziałem $[(\text{Cp}^{\text{SiMe}_3})_2\text{ZrCl}_2]$

a) stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- toluen

$(\text{Cp}^{\text{SiMe}_3})_2\text{ZrCl}_2$  0,203g ( $4,7 \cdot 10^{-4}$  mola);  $(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  1,1THF 0,46g ( $10,8 \cdot 10^{-4}$  mola);

Do roztworu pochodnej litowej difosfanu w pentanie wkropiłam zawiesinę cyrkonocenu. mieszanina natychmiast przybrała czarnofioletową barwę. Mieszaninę poddałam analizie NMR. W wyniku krystalizacji z pentanu ( $4^\circ\text{C}$ ) otrzymałam bezbarwne igły, które okazały się być kryształami substratu cyrkonowego. Mieszaninę reakcyjną przesączyłam i poddałam krystalizacji w niższej temperaturze ( $-22^\circ\text{C}$ ). Otrzymałam kryształy substratu  $[(\text{Cp}^{\text{SiMe}_3})_2\text{ZrCl}_2]$ .

## VI. Syntezy z udziałem $[(\text{Cp}^{\text{tBu}})_2\text{ZrCl}_2]$

a) stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- pentan

$(\text{Cp}^{\text{tBu}})_2\text{ZrCl}_2$  0,158g ( $3,7 \cdot 10^{-4}$  mola);  $(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  1,1THF 0,277g ( $6,8 \cdot 10^{-4}$  mola);

Do roztworu pochodnej litowej difosfanu w pentanie wkropiłam zawiesinę cyrkonocenu. Mieszanina reakcyjna natychmiast przybrała ciemnofioletowe zabarwienie. Substraty uległy rozpuszczeniu, następnie zaczął wytrącać się osad. Oddzieliłam drobny osad chlorku litu, a przesącz zatężyłam i poddałam krystalizacji w różnych temperaturach, nie udało mi się otrzymać produktów reakcji w postaci monokryształów.

**b) stosunek molowy substratów 1:1, rozpuszczalnik- toluen**

$(Cp^{tBu})_2ZrCl_2$  0,223g ( $5,5 \cdot 10^{-4}$  mola);  $(iPr_2N)_2P-P(SiMe_3)Li$  1,1THF 0,280g ( $6,6 \cdot 10^{-4}$  mola);

Pochodną litową difosfanu rozpuściłam w toluenie. Wkropliłam zawiesinę  $[(Cp^{tBu})_2ZrCl_2]$ . mieszanina reakcyjna natychmiast przybrała ciemnofioletową barwę. W wyniku krystalizacji z toluenu w temperaturze  $4^\circ C$  wyizolowałam kryształy substratu:  $[(Cp^{tBu})_2ZrCl_2]$ .

## 7.3 Syntezy z udziałem soli ${}^i\text{Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$

### I. Syntezy z udziałem $[(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{ZrCl}_2]$

#### a) stosunek molowy substratów 1:1, rozpuszczalnik- toluen

$(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{ZrCl}_2$  0,128 g ( $4,0 \cdot 10^{-4}$  mola);  ${}^i\text{Pr}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 1,7\text{THF}$  0,282g ( $7,5 \cdot 10^{-4}$  mola)

Pochodną litową rozpuściłam w ok. 3 cm<sup>3</sup> toluenu, następnie ochłodziłam roztwór do -70°C i wkropliłam roztwór  $[(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{ZrCl}_2]$  w toluenie. Mieszanina przybrała kolor ciemnopomarańczowy, po doprowadzeniu mieszaniny do temperatury pokojowej kolor mieszaniny zrobił się ciemniejszy. Odparowałam rozpuszczalnik, a suchą pozostałość rozpuściłam w pentanie. Czarny osad rozpuściłam w toluenie. Malinowy przesącz (pentan) poddałam krystalizacji w różnych temperaturach, otrzymałam produkt w postaci drobnego czerwonego osadu. Rekrystalizacja z DME jak i z mieszaniny rozpuszczalników DME - pentan nie przyniosła oczekiwanych rezultatów. Rekrystalizacja osadu z toluenu nie przyniosła efektów.

#### b) stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- toluen

$(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{ZrCl}_2$  0,193 g ( $6,0 \cdot 10^{-4}$  mola);  ${}^i\text{Pr}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 1,7\text{THF}$  0,447g ( $11,8 \cdot 10^{-4}$  mola)

Do roztworu pochodnej litowej w toluenie (do -70°C) wkropliłam roztwór  $[(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{ZrCl}_2]$  w toluenie. Mieszanina przybrała kolor ciemnopomarańczowy, po doprowadzeniu mieszaniny do temperatury pokojowej kolor mieszaniny zrobił się ciemniejszy. Mieszaninę poddałam analizie NMR. Odparowałam rozpuszczalnik, a suchą pozostałość rozpuściłam w pentanie. Czarny osad odsączyłam i rozpuściłam w DME

W wyniku krystalizacji przesącza z pentanu (barwa ciemnomalinowa) otrzymałam drobne ciemne kryształy, które nie rozpraszały promieni rentgenowskich. Podjęłam próbę ich rekrystalizacji, jako rozpuszczalnika użyłam toluenu. Przesącz zatężyłam i krystalizowałam w niższej temperaturze. Ponieważ efekty krystalizacji nie były zadawalające, zmieniłam rozpuszczalnik na toluen, a następnie podjęłam próby krystalizacji dyfuzyjnej toluen-pentan, także bez efektów. Następnie zmieniłam

rozpuszczalnik na Et<sub>2</sub>O otrzymałam produkt w postaci drobnych, czarnoczerwonych kryształów.

Krystalizacja czarnego osadu z DME nie przyniosła spodziewanych efektów: produkty reakcji wypadały w postaci ciemnego oleju. Obniżenie temperatury spowodowało krystalizację produktów w postaci drobnych igiełek, które nie nadawały się do analizy RAS. Dlatego oddzieliłam przesącz od wytrąconego krystalicznego osadu. Zatężenie i oziębienie przesącza spowodowało wytrącenie się produktów w postaci osadu.

Dane NMR: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}NMR (THF, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	δ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
P(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-252.16 (s)	
<sup>1</sup> Pr <sub>2</sub> PP(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-215.77 (d)	J=317.2Hz
<sup>1</sup> Pr <sub>2</sub> PP(SiMe <sub>3</sub> )Zr(Cl)(Cp <sup>Me</sup> ) <sub>2</sub>	-105.86 (d) 31.02 (d)	J=403.2Hz
iPr <sub>2</sub> PH	-16.21 (s)	
	9.86 (d) -209.73 (d)	J=321.4Hz

### c) stosunek molowy substratów 1:1, rozpuszczalnik- THF

(Cp<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> 0,191 g (5,9\*10<sup>-4</sup>mola); <sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>PP(SiMe<sub>3</sub>)Li 1,7THF 0,218g (5,8\*10<sup>-4</sup>mola)

(Cp<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> 0,151 g (4,7\*10<sup>-4</sup>mola); <sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>PP(SiMe<sub>3</sub>)Li 1,7THF 0,181g (4,8\*10<sup>-4</sup>mola)

Pochodną litową difosfanu rozpuściłam w ok. 3cm<sup>3</sup> tetrahydrofuranu, następnie ochłodziłam roztwór do -70°C i wkropliłam roztwór [(Cp<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] w THF. Mieszanina przybrała kolor ciemnopomarańczowy, po doprowadzeniu mieszaniny do temperatury pokojowej kolor mieszaniny zrobił się ciemniejszy. Mieszaninę poddałam analizie NMR. Odparowałam rozpuszczalnik, a suchą pozostałość rozpuściłam w pentanie. W wyniku krystalizacji otrzymałam kryształy: [(Cp<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>]. Mieszaninę przesączałam i wyniku krystalizacji otrzymałam ponownie bezbarwne kryształy: [(Cp<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>].

Reakcję przeprowadziłam dwukrotnie. W drugim przypadku mieszanina przybrała ciemnozielony kolor, co mogłoby świadczyć o obecności terminalnych kompleksów fosfanylofosfidenowych, dlatego za celowe uznałam poszerzenie standardowego zakresu widma P<sup>31</sup> NMR do 800ppm.



Dane NMR:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

**Próbka1**

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
$^i\text{Pr}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$	-215.90 (d) 9.29 (d)	J=316.7Hz
$\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$	-252.21 (s)	
$^i\text{Pr}_2\text{PH}$	-16.21 (s)	
	34.13 (d) -11.58 (d)	J=421.5Hz
	28.01 (dd)	J=19.8Hz, J=406.2Hz
	156.96 (s)	
	207.32 (s)	
$^i\text{Pr}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{P}^i\text{Pr}_2$	4.71(d) -165.29 (t)	J=353.7Hz
	431,5(s)	

**Próbka2**

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
$^i\text{Pr}_2\text{PH}$	-16.30 (s)	
	157.13 (s)	
	133.40 (s)	
$^i\text{Pr}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$	-215.85 (d) 9.31 (d)	J=316.8Hz
$\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$	-252.23 (s)	
$^i\text{Pr}_2\text{P-PH-P}^i\text{Pr}_2$	-140.43 (t) -3.46 (d)	J=199.4Hz
$^i\text{Pr}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{H}$	-8.68 (d) -201.97 (d)	J=188.7Hz
	-12.21 (s)	
	34.53 (dt) -430.76 (dd)	J=2.6Hz, J=300.2Hz

**d) stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- THF**

$(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{ZrCl}_2$  0,193 g ( $6,0 \cdot 10^{-4}$  mola);  $^i\text{Pr}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  1,7THF 0,447g ( $11,8 \cdot 10^{-4}$  mola)

$^i\text{Pr}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  rozpuściłam w THF, następnie ochłodziłam roztwór do  $-70^\circ\text{C}$  i wkropliłam roztwór  $[(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{ZrCl}_2]$  w THF. Mieszanina przybrała kolor pomarańczową, po doprowadzeniu mieszaniny do temperatury pokojowej przybrała ciemnopomarańczowy kolor. Krystalizacja z toluenu w temperaturze  $-22^\circ\text{C}$  doprowadziła do uzyskania kryształów w postaci bezbarwnych igieł. Analiza rentgenograficzna wykazała, że otrzymany związek to  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{-O-(Cl)Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2]$ . Identyczny związek wyizolowałam w reakcji  $[(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{ZrCl}_2]$  z  $(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  (Rysunek 51, strona 96).

## e) stosunek molowy substratów 1:1, rozpuszczalnik - DME

$(Cp^{Me})_2ZrCl_2$  0,068g ( $2,1 \cdot 10^{-4}$  mola);  $iPr_2PP(SiMe_3)Li$  1,7THF 0,117g ( $3,1 \cdot 10^{-4}$  mola)

Sól litową rozpuściłam w ok. 3 cm<sup>3</sup> toluenu, następnie ochłodziłam roztwór do -70°C i wkropliłam roztwór  $[(Cp^{Me})_2ZrCl_2]$  w toluenie. Mieszanina przybrała kolor pomarańczowoczerwony, po doprowadzeniu mieszaniny do temperatury pokojowej kolor mieszaniny zrobił się ciemniejszy, a po kilku dniach zgniłozielony. W wyniku krystalizacji nie otrzymałam produktów reakcji w postaci monokrystalicznej.

## f) stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik – DME, obecność fosfanów trzeciorzędowych

$(Cp^{Me})_2ZrCl_2$  0,196g ( $6,1 \cdot 10^{-4}$  mola);  $iPr_2PP(SiMe_3)Li$  1,7THF 0,529117g ( $14,0 \cdot 10^{-4}$  mola)  
PPhMe<sub>2</sub> 0,25ml

Sól litową rozpuściłam w ok. 3 cm<sup>3</sup> DME, wkropliłam PPhMe<sub>2</sub>, a następnie ochłodziłam roztwór do -70°C i wkropliłam roztwór  $[(Cp^{Me})_2ZrCl_2]$  w toluenie. Mieszanina przybrała kolor ciemnobrązowy. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. Następnie usunęłam rozpuszczalnik, a pozostałość rozpuściłam w pentanie w celu oddzielenia powstałego chlorku litu. Krystalizowałam w temperaturze +4°C.

Dane NMR: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}NMR (THF, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	δ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
PPhMe <sub>2</sub>	-46.38 (s)	
P(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-250.80 (s)	
	-15.07 (s)	
<sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> P-PLi-P <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub>	36.12 (d)* -180.39 (t)	J=294.6Hz
<sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> PP(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-214.85 (d) 10.21 (d)	J=316.3Hz
<sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> PP(SiMe <sub>3</sub> )P <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub>	5.61 (d) -164.39 (t)	J=354.9Hz
	-244.71 (s)	
	134.28 (s)	
	15.10 (d) -55.73 (d)	J=254.5Hz
	123,8(t) 9.47 (d)	J=258.5Hz

\* szeroki dublet

## II. Syntezy z udziałem [Cp\*<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>]

a) stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- DME, obecność fosfanów trzeciorzędowych

**Cp\*<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>** 0,147g ( $4,1 \cdot 10^{-4}$  mola); **<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PP(SiMe<sub>3</sub>)Li · 1,7THF** 0,316g ( $8,4 \cdot 10^{-4}$  mola), **PPhMe<sub>2</sub>** 0,2 ml

Do ochłodzonego roztworu soli litowej w DME wkropliłam PPhMe<sub>2</sub>, a następnie roztwór [Cp\*<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] w DME. Mieszanina reakcyjna od razu przybrała ciemnobrązową barwę. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. Następnie usunęłam rozpuszczalnik, a pozostałość rozpuściłam w pentanie w celu oddzielenia powstałego chlorku litu. nierozpuszczony, ciemny osad rozpuściłam w toluenie.

W wyniku krystalizacji w temperaturze -22°C z pentanu otrzymałam dwa rodzaje kryształów: bezbarwne igielki, zbyt drobne do analizy RAS, oraz ciemne kryształy – także nie nadające się do analizy tą metodą (nie rozpraszały) które oddzieliłam od roztworu. Podjęłam próbę rekrytalizacji otrzymanych kryształów (toluen, nawarstwiony pentan), w wyniku której otrzymałam znaczną ilość, drobnych pomarańczowych kryształów.

W wyniku krystalizacji przesącza z pentanu otrzymałam dwa rodzaje kryształów: bezbarwne i bardzo drobne pomarańczowe.

W wyniku rekrytalizacji osadu z toluenu otrzymałam kryształy nienadające się do analizy RAS (nie rozpraszają), oddzieliłam je od roztworu.

Dane NMR: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}NMR (DME, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	δ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
PPhMe <sub>2</sub>	-46.38 (s)	
<sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> PH	-16.17 (s)	
P(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-251.98 (s)	
<sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> P-PH- <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub>	-140.66 (t) -3.53 (d)	J=199.0Hz
<sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> P-PLi- <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub>	34.80 (d)*-181.63 (t)	J=303.6Hz
<sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> PP(SiMe <sub>3</sub> )Li	17.31 (d) -256.64 (d)	J=261.8Hz
<sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> PP(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-216.08 (d) 9.16 (d)	J=316.1Hz
<sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> PP(SiMe <sub>3</sub> )H	-8.88 (d)-202,2(d)	J=188.8Hz
	14.04 (d) -56.89 (d)	J=255.2Hz
	493.22 (d) 250.93 (t)	J=601.3Hz

\* szeroki dublet

## b) stosunek molowy substratów 1:1, rozpuszczalnik- THF

$Cp^*CpZrCl_2$  0,146g ( $4,0 \cdot 10^{-4}$  mola);  ${}^iPr_2PP(SiMe_3)Li \cdot 1,7THF$  0,152g ( $4,0 \cdot 10^{-4}$  mola),

Do soli litowej difosfanu, rozpuszczonej w THF i oziębionej do  $-70^\circ C$ , wkropliłam roztwór soli cyrkonu. Mieszana reakcyjna, po wkropleniu substratu, przybrała ciemnoczerwony kolor, który po doprowadzeniu do temperatury pokojowej, stał się ciemniejszy. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. Krystalizowałam z toluenu w temperaturze  $-70^\circ C$ . W wyniku krystalizacji otrzymałam małe, brązowe kryształy, które nie nadawały się do analizy rentgenograficznej. Zmiana rozpuszczalnika zaowocowała otrzymaniem kryształów  $[Cp^*_2ZrCl_2]$

Dane NMR:  ${}^{31}P\{^1H\}$ NMR (THF,  $C_6D_6$ ):

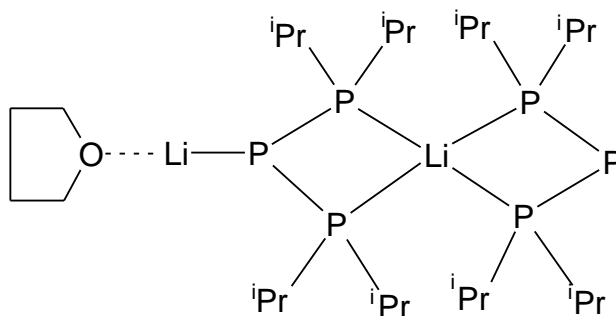
W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
${}^iPr_2PH$	-16.24 (s)	
${}^iPr_2PP(SiMe_3)_2$	-215.79 (d) 9.34 (d)	J=317.0Hz
$P(SiMe_3)_3$	-252.25 (s)	
	9.82 (d) -209.7 (t)	J=321.3Hz
${}^iPr_2P-PH-{}^iPr_2$	-140.25 (t) -3.32 (d)	J=199.4Hz
${}^iPr_2PP(SiMe_3)Zr(Cl)Cp^*Cp$	36.04 (d) - 27,99(d)	J=405.8Hz
${}^iPr_2PP(SiMe_3)P^iPr_2$	4.78 (d) -166.294(d)	J=353.9Hz
${}^iPr_2PP(SiMe_3)H$	-201.78 (d) -8.52 (d)	J=188.5Hz
	44,14 (s)	

## c) stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- THF

$Cp^*CpZrCl_2$  0,159g ( $4,2 \cdot 10^{-4}$  mola);  ${}^iPr_2PP(SiMe_3)Li \cdot 1,7THF$  0,309g ( $8,2 \cdot 10^{-4}$  mola),

Do roztworu soli litowej w THF wkropliłam sól cyrkonu. Mieszaninę reakcyjną oziębiłam do  $-70^\circ C$ . Po wkropleniu substratu mieszanina przybrała ciemnoczerwony kolor, który ciemnieje do prawie czarnego w temperaturze pokojowej. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. W wyniku krystalizacji z toluenu w  $4^\circ C$  otrzymałam małe, ciemne kryształy. RAS wykazała, że jest to związek (12)  $[[(\eta^2-{}^iPr_2P)_2P]Li]\{(\eta^2-{}^iPr_2P)_2PLiTHF\}$  przedstawiony na rysunku (Rysunek 55).

Rysunek 55 Struktura Lewisa  $[(\eta^2\text{-}i\text{Pr}_2\text{P})_2\text{P}]\text{Li}\{(\eta^2\text{-}i\text{Pr}_2\text{P})_2\text{PLiTHF}\}$ Dane NMR:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
$i\text{Pr}_2\text{PH}$	-16.26(s)	
$\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$	-252.21 (s)	
$i\text{Pr}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$	9.31 (d) -215.86 (d)	J=316.8Hz
	-207,9 (s)	
$i\text{Pr}_2\text{P-PLi-P}i\text{Pr}_2$	-180.80 (t) 34.70 (d)	J=310.2Hz
$i\text{Pr}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$	17.50 (d) -258.38 (d)	J=264.0Hz

d) stosunek molowy substratów 1:1, rozpuszczalnik- toluen

 $\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2$  0,148g ( $4,0 \cdot 10^{-4}$  mola);  $i\text{Pr}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  -1,7THF 0,151g ( $4,0 \cdot 10^{-4}$  mola),

Do rozpuszczonej w toluenie soli litowej difosfanu wkropliłam roztwór  $\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2$ , Mieszanina reakcyjna przyjęła ciemnoczerwony kolor. Nastawiłam krystalizację z pentanu, mieszanina miała kolor amarantowy, w temperaturze pokojowej wytrąciła się na ściankach niewielka ilość szaroróżowego osadu. W temperaturze  $+4^\circ\text{C}$  otrzymałam różowe kryształy, które nie nadawały się do analizy metodą RAS. W wyniku krystalizacji w  $-70^\circ\text{C}$  otrzymałam pomarańczowy osad.

Dane NMR:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (toluen,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
$i\text{Pr}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{H}$	-8.47 (d) -201.47 (d)	J=188.4Hz
	-175,5 (s)	
	19.56 (d)	J=421.2Hz
$i\text{Pr}_2\text{P-PH-P}i\text{Pr}_2$	-139.88 (t) -3.31 (d)	J=199.3Hz
	-72,5 (s)	
	-94.56 (d) 31,86 (d)	J=409.9Hz
$i\text{Pr}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Cp}^*\text{Cp}$	36.43 (d)-26.96 (d)	J=405.3Hz
$i\text{Pr}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$	9.38 (d) -215.75 (d)	J=317.2Hz

## e) stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- toluen

$Cp^*CpZrCl_2$  0,152g ( $4,2 \cdot 10^{-4}$  mola);  $^iPr_2PP(SiMe_3)Li \cdot 1,7THF$  0,318g ( $8,4 \cdot 10^{-4}$  mola),

Do roztworu soli litowej difosfanu w toluenie, w  $-70^\circ C$ , wkropliłam roztwór soli cyrkonu. Mieszanina reakcyjna przybrała ciemnopomarańczowy kolor. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. W wyniku krystalizacji z pentanu, w  $-22^\circ C$ , otrzymałam małe, pomarańczowe kryształy. Analiza rentgenograficzna wykazała, że otrzymane kryształy to:  $[Cp^*_2ZrCl_2]$ .

Dane NMR:  $^{31}P\{^1H\}$ NMR (toluen,  $C_6D_6$ ):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
	-205,8 (s)	
$P(SiMe_3)_3$	-252.21 (s)	
	-298,68 (s)	
$^iPr_2PP(SiMe_3)Li$	-257.24 (d) 15.87 (d)	J=258.6Hz
	-179,3 (s)	
	-194,00(s)	
$^iPr_2PP(SiMe_3)_2$	-215.80 (d) 9.27 (d)	J=317.1Hz

III. Syntezy z udziałem  $[ZrCl_4]$ 

## a) Stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- DME; w obecności fosfanów trzeciorzędowych

$ZrCl_4$  0,150g ( $3,9 \cdot 10^{-4}$  mola);  $^iPr_2P-P(SiMe_3)Li \cdot 1,7THF$  0,146g ( $7,7 \cdot 10^{-4}$  mola)  
 $PPhMe_2$  0,25ml

Sól litową rozpuściłam w ok. 3 cm<sup>3</sup> DME, wkropliłam fosfinę  $PPhMe_2$ , następnie ochłodziłam roztwór do  $-70^\circ C$  i wkropliłam roztwór  $ZrCl_4$  w DME. Mieszanina przybrała kolor czewrwony. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. Odparowałam rozpuszczalnik z mieszaniny reakcyjnej, do pozostałości dodałam pentan. Powstały ciemny osad odsączyłam i rozpuściłam w toluenie. W wyniku krystalizacji z pentanu otrzymałam drobnokrystaliczny osad. Podobnie w wyniku krystalizacji z toluenu otrzymałam drobne kryształy.

Dane NMR:  $^{31}P\{^1H\}$ NMR (THF,  $C_6D_6$ ):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
PPhMe <sub>2</sub>	-46.50 (s)	
P(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-251.82 (s)	
<sup>1</sup> Pr <sub>2</sub> PH	-180.38 (dd) 33.61 (d)	J=305.5Hz
	-16.26(s)	
	14.10 (d) -56.78 (d)	J=253.9Hz
<sup>1</sup> Pr <sub>2</sub> PP(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-215.77 (d) 9.12 (d)	J=316.7Hz
<sup>1</sup> Pr <sub>2</sub> PP(SiMe <sub>3</sub> )Li	-256.53 (d) 17.06 (d)	J=262.9Hz

#### IV. Syntezy z udziałem [Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>]

##### a) Stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- toluen

Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> 0,157g (4,0\*10<sup>-4</sup>mola); <sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>P-P(SiMe<sub>3</sub>)Li 3THF 0,358g (8,1\*10<sup>-4</sup>mola);

Do oziębionego do -40°C roztworu soli litowej w toluenie wkropliłam zawiesinę [Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>]. Mieszanina reakcyjna natychmiast zmienia barwę na czerwoną. Barwa roztworu ciemnieje po ogrzaniu mieszaniny do temperatury pokojowej. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. W wyniku krystalizacji z pentanu w temperaturze pokojowej otrzymałam brązowe kryształy, które nie nadawały się do analizy RAS. Również krystalizacja z toluenu i eteru dietylowego nie przyniosła oczekiwanych efektów.

Dane NMR: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}NMR (toluen, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
<sup>1</sup> Pr <sub>2</sub> PP(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10.54 (d)-214.28 (d)	J=317.3Hz
	-42.78 (s)	
P(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-250.61 (s)	
<sup>1</sup> Pr <sub>2</sub> PP(SiMe <sub>3</sub> )P <sup>1</sup> Pr <sub>2</sub>	6.02 (d) -164.00 (t)	J=353.8Hz
<sup>1</sup> Pr <sub>2</sub> PP(SiMe <sub>3</sub> )Zr(Cl)Ind <sub>2</sub>	-2,2 (d) 35,4 (d)	J=419.8Hz
<sup>1</sup> Pr <sub>2</sub> PP(SiMe <sub>3</sub> )H	-7.34 (d) -200.07 (d)	J=188.5Hz
<sup>1</sup> Pr <sub>2</sub> P-PH-P <sup>1</sup> Pr <sub>2</sub>	-2.22 (d) -138.59 (dd)	J=199.7Hz
	11.03 (d) -208.27 (d)	J=321.7Hz

##### b) Stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- THF

Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> 0,179g (4,5\*10<sup>-4</sup>mola); <sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>P-P(SiMe<sub>3</sub>)Li 3THF 0,386g (8,6\*10<sup>-4</sup>mola);

Do oziębionego do -40°C roztworu soli litowej w THF wkropliłam zawiesinę [Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>]. Mieszanina reakcyjna natychmiast zmienia barwę na czerwoną. Barwa roztworu ciemnieje po ogrzaniu mieszaniny do temperatury pokojowej. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. Następnie odparowałam rozpuszczalnik z

mieszaniny reakcyjnej, do pozostałości dodałam pentan. Powstały ciemny osad odsączyłam i rozpuściłam w toluenie. Krystalizacja, zarówno przesącza jak i rozpuszczonego osadu nie przyniosła efektów.

Dane NMR:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
$^1\text{Pr}_2\text{P-PH-P}^1\text{Pr}_2$	-2.20 (d) -139.06 (t)	J=199.8Hz
$^1\text{Pr}_2\text{PH}$	-15.05 (s)	
$^1\text{Pr}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$	10.51 (d) -214.29 (d)	J=317.3Hz
$\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$	-250.75 (s)	
$^1\text{Pr}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{P}^1\text{Pr}_2$	6.00 (d) -163.65 (dd)	J = 353.74 Hz
	10.99 (d) -208.20 (d)	J=321.6Hz

**c) Stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- DME; obecność fosfanów trzeciorzędowych**

$\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$  0,216g ( $5,5 \cdot 10^{-4}$  mola);  $^1\text{Pr}_2$  P-P( $\text{SiMe}_3$ )Li 3THF 0,493g ( $11,1 \cdot 10^{-4}$  mola);

Do oziębionego do  $-40^\circ\text{C}$  roztworu soli litowej w DME wkropliłam PPhMe<sub>2</sub>, a następnie zawiesinę [ $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ ] w DME. Mieszanina reakcyjna natychmiast zmienia barwę na ciemnopomarańczową. Barwa roztworu ciemnieje po ogrzaniu mieszaniny do temperatury pokojowej. Próbkę odstawiam do zacienionego miejsca na noc. Mieszanina reakcyjna przybrała ciemnobrązową barwę. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. Pozostałość po odparowaniu rozpuszczalnika ma postać czarnego oleju, który rozpuszczam w toluenie i poddaję procesowi krystalizacji stopniowo zmniejszając stężenie i temperaturę mieszaniny. Krystalizacja nie przyniosła oczekiwanych efektów.

Dane NMR:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (DME,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
PPhMe <sub>2</sub>	-46.36 (s)	
$^1\text{Pr}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$	9.33 (d) -215.32 (d)	J=316.4Hz
$^1\text{Pr}_2\text{PH}$	-16.03 (s)	
$^1\text{Pr}_2\text{P-PH-P}^1\text{Pr}_2$	-139.79 (t) -3.32 (d)	J=200.0Hz J <sub>PH</sub> = 381,76Hz
$^1\text{Pr}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{P}^1\text{Pr}_2$	3.66 (d) -113.93 (d)	J=357.7Hz
$\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$	-251.23 (s)	
$^1\text{Pr}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{H}$	-8.43 (d) -200.98 (d)	J=188.9Hz
	-209.37 (d)	J=320.9Hz
	-165.35 (dd)	J=349.8Hz, J=357.0Hz
	-114.04 (dd)	J=357.6Hz, J=714.9Hz
		J <sub>PH</sub> =8,39; 16,99Hz



## 7.4 Syntezy z udziałem soli $t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$

### I. Syntezy z udziałem $[(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{ZrCl}_2]$

a) stosunek molowy substratów 1:1, rozpuszczalnik- DME; obecność fosfanu trzeciorzędowego

$(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{ZrCl}_2$  0,141g ( $4,4 \cdot 10^{-4}$  mola);  $t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 2\text{THF}$  0,188g ( $4,7 \cdot 10^{-4}$  mola);  $\text{PPhMe}_2$  0,25ml

Sól litową rozpuściłam w ok. 3 cm<sup>3</sup> DME, wkropliłam fosfinę  $\text{PPhMe}_2$ , następnie ochłodziłam roztwór do -70°C i wkropliłam roztwór  $[(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{ZrCl}_2]$  w DME. Mieszanina przybrała kolor ciemnoczerwony. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. W wyniku krystalizacji z pentanu w temperaturze pokojowej otrzymałam produkt w postaci dużych, pomarańczowych kryształów nienadających się do analizy rentgenograficznej. Oddzieliłam je od mieszaniny i rozpuściłam w DME. Otrzymałam ciemnobrązowy, pylisty osad.

Dane NMR:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (DME,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
$\text{PPhMe}_2$	-46.58 (s)	
$t\text{Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$	45.57 (d) -199.74 (d)	J=399.4Hz
$t\text{Bu}_2\text{PH}$	21,05 (s)	
$t\text{Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2\text{H}$	-196.34(d) 20.15 (d)	J=190.8Hz
	43.34 (d) -9.27 (d)	J=414.3Hz $J_{\text{P-H}}=219,1\text{Hz}$
	20.63 (d) -189.93 (d)	J=195.9Hz

b) stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- DME; obecność fosfanu trzeciorzędowego

$(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{ZrCl}_2$  0,130g ( $4,1 \cdot 10^{-4}$  mola);  $t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 2\text{THF}$  0,358g ( $8,9 \cdot 10^{-4}$  mola);  $\text{PPhMe}_2$  0,25ml

Sól litową rozpuściłam w ok. 3 cm<sup>3</sup> DME, wkropliłam fosfinę  $\text{PPhMe}_2$ , następnie ochłodziłam roztwór do -70°C i wkropliłam roztwór  $[(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{ZrCl}_2]$  w DME. Mieszanina przybrała kolor ciemnoczerwony. Po doprowadzeniu do temperatury pokojowej mieszanina zmieniła barwę na ciemnobrązową. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. Następnie odparowałam rozpuszczalnik z mieszaniny reakcyjnej, do

suchej pozostałości dodałam pentan. Powstały pomarańczowy osad odsączyłam i rozpuściłam w DME. W wyniku krystalizacji z DME w temperaturze  $-70^{\circ}\text{C}$  otrzymałam małe pomarańczowe kryształy.

Dane NMR:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (DME,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
P(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-188.01 (d) 106.69 (d)	J=149.4Hz
	-252.15 (s)	
	-237.35 (s)	
	-237.02 (s)	
	-182.88 (d)	J=153.5Hz
	-172.31 (d)	J=121.8Hz
	-78.89 (ddt)	J=33.4Hz, J=58.0Hz, J=158.2Hz

## II. Syntezy z udziałem [Cp\*<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>]

a) stosunek molowy substratów 1:1, rozpuszczalnik- DME; obecność fosfanów trzeciorzędowych

*Cp\*<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>* 0,200g ( $5,5 \cdot 10^{-4}$  mola); *t*Bu<sub>2</sub>PP(SiMe<sub>3</sub>)Li · 2THF 0,215g ( $5,4 \cdot 10^{-4}$  mola); PPhMe<sub>2</sub> 0,25ml

Sól litową rozpuściłam w ok. 3 cm<sup>3</sup> DME, wkropliłam fosfinę PPhMe<sub>2</sub>, następnie ochłodziłam roztwór do  $-70^{\circ}\text{C}$  i wkropliłam roztwór [Cp\*<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] w DME. Mieszanina przybrała kolor ciemnoczerwony. Po doprowadzeniu do temperatury pokojowej mieszanina zmieniła barwę na ciemnobrązową. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. Następnie odparowałam rozpuszczalnik z mieszaniny reakcyjnej, do suchej pozostałości dodałam pentan. W wyniku krystalizacji wytrącił się osad.

Dane NMR:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (DME,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

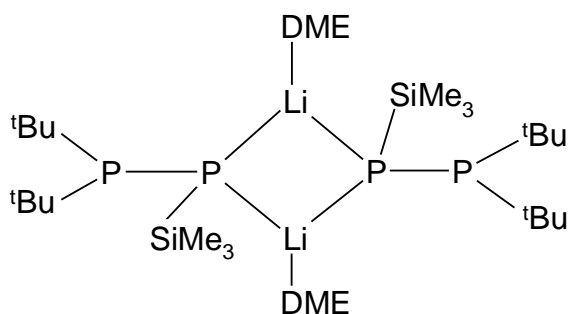
W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
PPhMe <sub>2</sub>	-46.58 (s)	
<i>t</i> Bu <sub>2</sub> PP(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H	-197.55 (d) 19.47 (d)	J=191.0Hz
<i>t</i> Bu <sub>2</sub> PP(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	44.46 (d) -200.86 (d)	J=399.3Hz
P(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-251.80 (s)	
<i>t</i> Bu <sub>2</sub> PH	19.98 (s)	
	-0.09 (s)	
	-45.30 (d) 43.32 (d)	J=353.6Hz
	55.61 (dd)	J=27.7Hz, J=315.5Hz
	-123.12 (dd)	J=295.6Hz, J=316.0Hz

b) stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- DME; obecność fosfanów trzeciorzędowych

$Cp^*CpZrCl_2$  0,179g ( $4,9 \cdot 10^{-4}$  mola);  $tBu_2PP(SiMe_3)Li \cdot 2THF$  0,377g ( $9,4 \cdot 10^{-4}$  mola);  
 $PPhMe_2$  0,25ml

Sól litową rozpuściłam w ok. 3 cm<sup>3</sup> DME, wkropiłam fosfinę  $PPhMe_2$ , następnie ochłodziłam roztwór do -70°C i wkropiłam roztwór  $[Cp^*CpZrCl_2]$  w DME. Mieszanina przybrała kolor ciemnoczerwony. Po doprowadzeniu do temperatury pokojowej zmieniła barwę na ciemnobrązową. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. Następnie odparowałam rozpuszczalnik z mieszaniny reakcyjnej, do suchej pozostałości dodałam pentan. W wyniku krystalizacji otrzymałam bezbarwne kryształy. Analiza strukturalna wykazała, że jest to solwatowany przez DME substrat (Rysunek 56). Kryształy poddałam analizie NMR.



Rysunek 56 Wzór Lewisa  $[(tBu_2PP(SiMe_3)Li \cdot DME)_2]$

Po oddzieleniu kryształów roztwór poddałam dalszej krystalizacji. Otrzymałam ciemny osad, który oddzieliłam od roztworu i rozpuściłam w toluenie. Krystalizacja nie przyniosła oczekiwanych rezultatów.

Dane NMR:  $^{31}P\{^1H\}$ NMR (DME,  $C_6D_6$ ):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
$PPhMe_2$	-46.58 (s)	
$tBu_2PP(SiMe_3)_2$	45.56 (d) -199.71 (d)	J=399.2Hz
$[(tBu_2PP(SiMe_3)Li \cdot DME)_2]$	-239.36 (d) 48.46 (d)	J=277.4Hz
$tBu_2PH$	19.98 (s)	
$P(SiMe_3)_3$	-250.72 (s)	

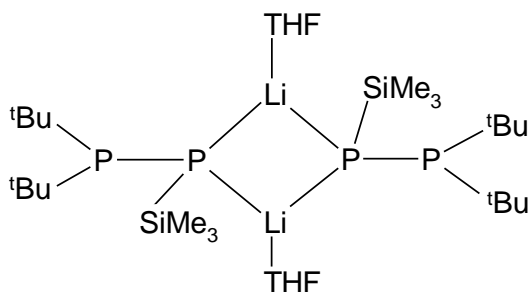
## c) stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- THF

$\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2$  0,181g ( $4,8 \cdot 10^{-4}$  mola);  ${}^t\text{Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 1,6\text{THF}$  0,355g ( $9,6 \cdot 10^{-4}$  mola);

$\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2$  0,163g ( $4,4 \cdot 10^{-4}$  mola);  ${}^t\text{Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 1,6\text{THF}$  0,335g ( $8,9 \cdot 10^{-4}$  mola);

Rozpuściłam sól litową difosfanu w ok. 2 cm<sup>3</sup> rozpuszczalnika (THF), mieszaninę ochłodziłam w łaźni do -70°C. Następnie, kontynuując mieszanie, wkropliłam roztwór  $\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2$  w THF. Przy wkraplaniu zaobserwowałam zmianę barwy na pomarańczową, która ze wzrostem temperatury, stała się ciemniejsza. Mieszaninę reakcyjną doprowadziłam do temperatury pokojowej i pozostawiłam na noc w zaciemnionym miejscu. Po tym czasie barwa roztworu stała się ciemnoczerwona.

Następnie usunęłam rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, dodałam pentan, w celu wytrącenia powstałego w reakcji LiCl, który oddzieliłam na nuczyci filtracyjnej. Przesączony roztwór odstawiłam do krystalizacji w temperaturze +4°C. Otrzymałam dwa typy kryształów, które poddałam analizie rentgenowskiej. Analiza wykazała, że badane kryształy to:  $[\text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_2]$  oraz  $[{}^t\text{Bu}_2\text{PPSiMe}_3\text{Li} \cdot \text{THF}]_2$ , którego wzór Lewisa przedstawia Rysunek 57.



Rysunek 57 Wzór Lewisa  $[{}^t\text{Bu}_2\text{PPSiMe}_3\text{Li} \cdot \text{THF}]_2$

Powtórzyłam reakcję. Przy wkraplaniu substratów nastąpiła zmiana barwy na ciemnoczerwoną, która po kilku dniach zmieniła się na ciemnobrązową. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. W wyniku krystalizacji z pentanu (-70°C) wypadł drobny osad.

Dane NMR:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
$^t\text{Bu}_2\text{PH}$	19.94 (s)	
$^t\text{Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$	44.51 (d) -200.91 (d)	J=399.5Hz
$^t\text{Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}\cdot\text{THF}$	46.94 (d) -243.63 (d)	J=277.0Hz
$\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$	-252.18 (s)	
	36.30 (d) -78.58 (d)	J=373.5Hz
$^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{SiMe}_3)$	-2.91 (s)	

#### d) stosunek molowy substratów 1:1, rozpuszczalnik- THF

$\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2$  0,145g ( $4,0 \cdot 10^{-4}$  mola);  $^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 1,6\text{THF}$  0,153g ( $4,1 \cdot 10^{-4}$  mola);  
 $\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2$  0,220g ( $6,0 \cdot 10^{-4}$  mola);  $^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 1,7\text{THF}$  0,223g ( $5,9 \cdot 10^{-4}$  mola);  
 $\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2$  0,143g ( $3,9 \cdot 10^{-4}$  mola);  $^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 1,7\text{THF}$  0,157g ( $4,1 \cdot 10^{-4}$  mola);

Rozpuściłam sól litową difosfanu w ok. 2 cm<sup>3</sup> rozpuszczalnika (THF), mieszaninę ochłodziłam w łaźni chłodzącej do -70°C. Następnie, kontynuując mieszanie, wkropiłam roztwór [ $\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2$ ] w THF. Przy wkraplaniu zaobserwowałam zmianę barwy na pomarańczową, która, ze wzrostem temperatury, staje się ciemniejsza. Mieszaninę reakcyjną doprowadziłam do temperatury pokojowej, pozostawiłam na noc w zaciemnionym miejscu. Po tym czasie barwa roztworu stała się ciemnoczerwona. Mieszaninę poreakcyjną poddałam analizie NMR

W wyniku krystalizacji z toluenu (+4°C) otrzymałam beżowy osad, który oddzieliłam od roztworu i poddałam analizie NMR. Przesącz poddałam krystalizacji dyfuzyjnej w wyniku której otrzymałam kryształy [ $\text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_2$ ].

Reakcję powtórzyłam dwukrotnie. W przypadku pierwszej próby otrzymałam ciemnoczerwone zabarwienie roztworu, które zmieniło się z czasem w ciemnobrązowe. W wyniku krystalizacji z toluenu otrzymałam drobne, brązowe kryształy. Wynik analizy rentgenograficznej potwierdził, że jest to: [ $\text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_2$ ].

W drugiej próbie mieszanina reakcyjna przybrała barwę jasnopomarańczową, która z czasem tylko nieznacznie ściemniała. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. W wyniku krystalizacji z pentanu wytrącił się beżowy osad a następnie cała mieszanina reakcyjna zestaliła się. Otrzymany produkt nie nadawał się do analizy rentgenograficznej.

Dane NMR:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
$^t\text{Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{H}$	19.04 (d) -197.92 (d)	J=190.8Hz
$^t\text{Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$	44.50 (d) -200.97 (d)	J=399.7Hz
$^t\text{Bu}_2\text{PH}$	19.81 (s)	
	36.30 (d) -78.75 (d)	J=373.8Hz
	19.61 (d) -191.36 (d)	J=195.8Hz
	40.33 (d-2.67 (d))	J=409.7Hz
$^t\text{Bu}_2\text{P-PH-P}^t\text{Bu}_2$	26.52 (d) -137,23 (t)	J=228.0Hz
$^t\text{Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$	46.96 (d) -243.54 (d)	J =277.6Hz

#### e) stosunek molowy substratów 1:1, rozpuszczalnik- toluen

$\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2$  0, 204g ( $5,6 \cdot 10^{-4}$  mola);  $^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 1,6\text{THF}$  0,206g ( $5,6 \cdot 10^{-4}$  mola);

$\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2$  0, 218g ( $5,9 \cdot 10^{-4}$  mola);  $^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 1,6\text{THF}$  0, 222g ( $5,9 \cdot 10^{-4}$  mola);

Sól litową rozpuściłam w ok. 3 cm<sup>3</sup> toluenu, następnie ochłodziłam roztwór do -70°C. Utrzymując zadaną temperaturę, ciągle mieszając, wkropiłam roztwór [ $\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2$ ] w toluenie. Podczas wkraplania mieszanina przybrała barwę czerwonomarańczową. Doprowadziłam temperaturę mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej kontynuując mieszanie. W miarę wzrostu temperatury kolor mieszaniny zmieniał się na ciemniejszy. Po kilku dniach w zaciemnionym miejscu mieszanina przybrała ciemnoczerwony kolor. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. Krystalizowałam z pentanu w -70°C. Otrzymane kryształy nie nadawały się do analizy rentgenograficznej.

Reakcję powtórzyłam. Podczas wkraplania substratów roztwór przybrał barwę ciemnopomarańczową, która zmieniła się na ciemnobrązową po kilku dniach. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. Odparowałam z mieszaniny reakcyjnej rozpuszczalnik a pozostałość rozpuściłam i oddzieliłam powstały osad LiCl. Krystalizowałam z pentanu w -22°C, barwa roztworu: czarnogranatowa. Ponieważ powstały osad był ciemnobrązowy rozpuściłam go w toluenie i odsączyłam nierozpuszczoną część. Roztwór miał ciemnobrązowy kolor. Krystalizację prowadziłam w -22°C, wykrystalizowały drobne kryształy: [ $\text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_2$ ].

Dane NMR:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (toluen,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
$^t\text{Bu}_2\text{PH}$	19.81 (s)	
$^t\text{Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{H}$	-197.12 (d) 19.04 (d)	J=190.7Hz
$^t\text{Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$	-200.83 (d) 44.59 (d)	J=400.0Hz
$^t\text{Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Cp}^*\text{Cp}$	-85.64 (d) 71.35 (d)	J=511.9Hz
	33,98 (s)	
	-114.28 (td)	J=86.7Hz, J=149.7Hz,
$^t\text{Bu}_2\text{P-PH-P}^t\text{Bu}_2$	26.58 (d) -136,7(t)	J=228.0Hz
	-190.68 (d) 19.80 (d)	J=196.0Hz
	-216.67 (dd)	J=118.2Hz, J=201.6Hz
	-144,06(dd)	J=206,3.2Hz, J=201.6Hz
	33,79 (dd)	J=118.2Hz, J=206,3Hz
	-160,0 (t)	J=500,73Hz

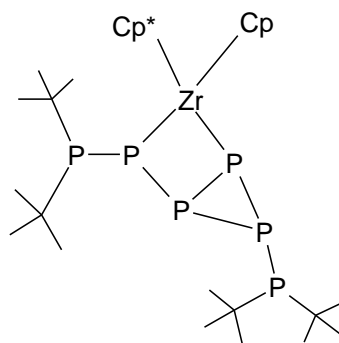
#### f) stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- toluen

$\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2$  0, 186g ( $4,9 \cdot 10^{-4}$  mola);  $^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 1,6\text{THF}$  0,361g ( $9,7 \cdot 10^{-4}$  mola);

$\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2$  0, 162g ( $4,4 \cdot 10^{-4}$  mola);  $^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 1,7\text{THF}$  0,324g ( $8,6 \cdot 10^{-4}$  mola);

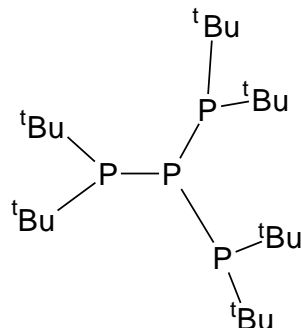
$\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2$  0, 184g ( $5,0 \cdot 10^{-4}$  mola);  $^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 1,7\text{THF}$  0,376g ( $9,9 \cdot 10^{-4}$  mola);

Sól litową rozpuściłam w ok. 3  $\text{cm}^3$  toluenu, następnie ochłodziłam roztwór do  $-70^\circ\text{C}$ . Utrzymując tą temperaturę, ciągle mieszając, wkropliłam roztwór  $\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2$  w toluenie. Podczas wkraplania mieszanina przybrała barwę ciemnoczerwoną. Doprowadziłam temperaturę mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej kontynuując mieszanie. Pozostawiłam mieszaninę na noc w zaciemnionym miejscu. Następnie krystalizowałam z pentanu w  $-70^\circ\text{C}$ . Po kilku miesiącach otrzymałam niewielką ilość drobnych czerwonych kryształów. Analiza rentgenograficzna wykazała, że jest to polifosforowy związek o wzorze przedstawionym na rysunku (Rysunek 58)



Rysunek 58 Wzór Lewisa  $[(^t\text{Bu}_2\text{PP})_2\text{P}_2\text{ZrCp}^*\text{Cp}]$

Reakcję powtórzyłam dwukrotnie. Za pierwszym razem po wkropleniu substratów mieszanina przybrała ciemnoczerwony kolor. Zateżoną mieszaninę reakcyjną krystalizowałam z toluenu w  $-22^{\circ}\text{C}$ . Z mieszaniny poreakcyjnej wykrystalizował tetrafosfan (Rysunek 59) a także  $[\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2]$ .



Rysunek 59 Wzór Lewisa  $[\text{P}(\text{P}^t\text{Bu}_2)_3]$

Przy kolejnej próbie mieszanina na początku wkraplania substratów przybrała pomarańczowy kolor, który po doprowadzeniu do temperatury pokojowej ściemniał do ciemnobrązowego. Krystalizowałam z pentanu, w temperaturze  $-22^{\circ}\text{C}$  w ciągu kilku godzin wykrystalizowały, duże, bezbarwne kryształy. Analiza rentgenograficzna wykazała, że związek posiada strukturę  $[\text{tBu}_2\text{PPSiMe}_3\text{Li} \cdot \text{THF}]_2$  (Rysunek 57).

Dane NMR:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (toluen,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
$^t\text{Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{H}$	-197.10 (d) 19.32 (d)	J=190.9Hz
$^t\text{Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$	-200.83 (d) 44.57 (d)	J=399.9Hz
	3,105 (s)	
$^t\text{Bu}_2\text{PH}$	-190.67 (d) 19.77 (d)	J=196.0Hz
	19.67 (s)	
$^t\text{Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$	-246.70 (d) 47.65 (d)	J=275.4Hz
	-144.08 (dd)	J=201,51Hz, J=206,33Hz
	-216.69 (dd) 33.86 (dd)	J=118.2Hz, J=201.5Hz
$^t\text{Bu}_2\text{P-PH-P}^t\text{Bu}_2$	26.56 (d) -136,02 (t)	J=228.1Hz
	-160,0 (t)	J=500,74Hz
$^t\text{Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Cp}^*\text{Cp}$	71,71 (d) -85,17(d)	J=511,42 Hz
	-202.12 (d)	J=455.7Hz
	27.11 (d) 204.41 (d)	J=351.6Hz



**g) stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik - toluen, temperatura = 50 °C**

***Cp\* $CpZrCl_2$***  0,099g ( $2,7 \cdot 10^{-4}$  mola); ***tBu<sub>2</sub>P-P(SiMe<sub>3</sub>)Li · 1,7THF*** 0,198g ( $5,3 \cdot 10^{-4}$  mola);

*tBu<sub>2</sub>P-P(SiMe<sub>3</sub>)Li* rozpuściłam w ok. 3 cm<sup>3</sup> toluenu, następnie wkropliłam w temperaturze pokojowej roztwór [*Cp\* $CpZrCl_2$* ]. Mieszanina przybrała ciemnoczerwoną barwę. Następnie ogrzewałam mieszaninę, kontynuując mieszanie, przez ok. 10 godzin. Temperatura łaźni olejowej: ok. 50°C. Po tym czasie mieszanina zmieniła barwę na ciemnobrązową. W wyniku krystalizacji z pentanu w temperaturze pokojowej otrzymałam małe, pomarańczowe kryształy, które nie nadawały się do analizy rentgenograficznej. Produkt oddzieliłam od mieszaniny reakcyjnej i poddałam rekrystalizacji. Nie otrzymałam produktów w postaci monokrystalicznej.

**h) stosunek molowy substratów 1:1, rozpuszczalnik- toluen , temperatura = 50 °C**

***Cp\* $CpZrCl_2$***  0,095g ( $2,5 \cdot 10^{-4}$  mola); ***tBu<sub>2</sub>P-P(SiMe<sub>3</sub>)Li · 1,7THF*** 0,09g ( $2,4 \cdot 10^{-4}$  mola);

*tBu<sub>2</sub>P-P(SiMe<sub>3</sub>)Li* rozpuściłam w toluenie, następnie wkropliłam w temperaturze pokojowej roztwór [*Cp\* $CpZrCl_2$* ] Mieszanina przybrała ciemnoczerwoną barwę. Następnie ogrzewałam mieszaninę w łaźni olejowej (50°C, 10h) przez cały czas kontynuując mieszanie, w tym czasie mieszanina zmieniła barwę na ciemnobrązową. W wyniku krystalizacji z pentanu w temperaturze pokojowej otrzymałam małe, pomarańczowe kryształy, które nie nadawały się do analizy rentgenograficznej. Produkt oddzieliłam od mieszaniny reakcyjnej i poddałam rekrystalizacji. Nie otrzymałam produktów w postaci monokrystalicznej.

**i) stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik - THF; temperatura = 50 °C**

***Cp\* $CpZrCl_2$***  0,101g ( $2,8 \cdot 10^{-4}$  mola); ***tBu<sub>2</sub>P-P(SiMe<sub>3</sub>)Li · 1,7THF*** 0,208g ( $5,5 \cdot 10^{-4}$  mola);

Pochodną litową rozpuściłam w ok. 3 cm<sup>3</sup> THF, następnie wkropliłam w temperaturze pokojowej roztwór *Cp\* $CpZrCl_2$* . Mieszanina przybrała ciemnoczerwoną barwę. Następnie ogrzewałam mieszaninę, przez ok. 10 godzin. Temperatura łaźni olejowej: ok. 50°C. Po tym czasie mieszanina zmieniła barwę na ciemnobrązową. W wyniku krystalizacji z pentanu w temperaturze -20°C otrzymałam bezbarwne

kryształy w postaci igieł. Analiza rentgenograficzna wykazała, że jest to substrat  $t\text{Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ .

**j) stosunek molowy substratów 1:1, rozpuszczalnik - toluen , temperatura = 50 °C**

**$\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2$  0,130g ( $3,5 \cdot 10^{-4}$  mola);  $t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 1,7\text{THF}$  0,125g ( $3,3 \cdot 10^{-4}$  mola);**

Sól litową rozpuściłam w ok. 3 cm<sup>3</sup> THF, następnie wkropliłam w temperaturze pokojowej roztwór  $\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2$ . Mieszanina przybrała ciemnoczerwoną barwę. Następnie ogrzewałam mieszaninę, kontynuując mieszanie, przez ok. 10 godzin. Temperatura łaźni olejowej: ok. 50°C. Po tym czasie mieszanina zmieniła barwę na ciemnobrązową. Mieszaninę reakcyjną odparowałam do sucha i rozpuściłam w pentanie. Osad nie rozpuścił się w pentanie, roztwór miał kolor jasnozielony. Odparowałam rozpuszczalnik i suchą pozostałość rozpuściłam w toluenie. W wyniku krystalizacji w +4°C wytrącił się jasny osad, który odsączyłam, a przesącz ponownie pozostawiłam do krystalizacji. Otrzymałam niewielką ilość monokryształów związku:  $[\text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_2]$ .

### III. Syntezy z udziałem $[\text{ZrCl}_4]$

**a) stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- DME; obecność fosfanów trzeciorzędowych**

**$\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$  0,187g ( $5,0 \cdot 10^{-4}$  mola);  $t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 2\text{THF}$  0,309g ( $7,7 \cdot 10^{-4}$  mola);  $\text{PPhMe}_2$  0,25ml**

Sól litową rozpuściłam w ok. 3 cm<sup>3</sup> DME, wkropliłam fosfinę  $\text{PPhMe}_2$ , następnie ochłodziłam roztwór do -70°C i wkropliłam roztwór  $\text{ZrCl}_4$  w DME. Mieszanina przybrała kolor ciemnoczerwony. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. Odparowałam rozpuszczalnik z mieszaniny reakcyjnej, do suchej pozostałości dodałam pentan. Powstały ciemny osad odsączyłam i rozpuściłam w DME. W wyniku krystalizacji temperaturze pokojowej otrzymałam kryształy w postaci drobnych igielek, które nie nadawały się do analizy RAS. Natomiast krystalizacja przesącza (pentan) nie przyniosła efektów.

**b) stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- DME;**

$ZrCl_4 \cdot 2THF$  0,208g ( $5,5 \cdot 10^{-4}$  mola);  $tBu_2P-P(SiMe_3)Li \cdot 2THF$  0,427g ( $10,7 \cdot 10^{-4}$  mola);

Sól litową rozpuściłam w ok. 3 cm<sup>3</sup> DME, następnie ochłodziłam roztwór do -70°C i wkropiłam roztwór  $ZrCl_4$  w DME. Mieszanina przybrała kolor jasnożółtą barwę. Po doprowadzeniu do temperatury pokojowej zmieniła kolor na brązowy. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. Odparowałam rozpuszczalnik z mieszaniny reakcyjnej, do suchej pozostałości dodałam pentan. Powstały ciemny osad odsączyłam i rozpuściłam w DME. Krystalizacja nie przyniosła spodziewanych efektów – nie otrzymałam produktów reakcji w postaci monokrystalicznej.

Dane NMR: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}NMR (DME, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
$tBu_2PP(SiMe_3)_2$	45.53 (d) -199.86 (d)	J=399.3Hz
	26.51 (d) -133.03 (d)	J=382.1Hz
$tBu_2PPHPtBu_2$	27.47 (d) -136.17 (t)	J=227.7Hz
	24.88 (d) -128.89 (d)	J=387.8Hz
$tBu_2PH$	21,12(s)	
	58.38 (dd)	J=63.8Hz, J=601.9Hz
	-201.57 (d)	J=277.0Hz
	34.09 (dd)	J=63.8Hz, J=277.0Hz
$P(SiMe_3)_3$	-250.88 (s)	

**IV. Syntezy z udziałem [Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>]****a) stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- toluen**

$Ind_2ZrCl_2$  0,151g ( $3,8 \cdot 10^{-4}$  mola);  $tBu_2P-P(SiMe_3)Li \cdot 2THF$  0,314g ( $7,8 \cdot 10^{-4}$  mola);

Sól litową rozpuściłam w ok. 3 cm<sup>3</sup> toluenu, następnie ochłodziłam roztwór do -70°C i wkropiłam zawiesinę [Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] w toluenie. Mieszanina nie zmieniła koloru. Ogrzałam mieszaninę reakcyjną do temperatury pokojowej, w miarę wzrostu temperatury osad rozpuszczał się a roztwór przybrał najpierw jasnoczerwoną, a następnie czarnoczerwoną barwę. Próbkę zostawiam na noc w zaciemnionym miejscu. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. W wyniku krystalizacji z toluenu w temperaturze pokojowej otrzymałam pomarańczowe kryształy, które nie nadawały się do analizy RTG. Następnie odparowałam rozpuszczalnik i lotne produkty reakcji, a suchą pozostałość rozpuściłam w pentanie. Oddzieliłam osad

LiCl, a roztwór poddałam krystalizacji w temperaturze  $-70^{\circ}\text{C}$ , z mieszaniny wytrącił się osad, który oddzieliłam i kontynuowałam krystalizację, która nie przyniosła oczekiwanych efektów.

Dane NMR:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (toluen,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
$^t\text{Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{H}$	-195.81 (d) 20.56 (d)	J=191.1Hz
$^t\text{Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$	45.81 (d) -199.48 (d)	J=400.0Hz.
	-1.66 (s)	
	-189.38 (d), 21,01(d)	J=196.3Hz
	33.24 (d) -117.67 (d)	J=391.0Hz
$^t\text{Bu}_2\text{PH}$	21.07 (s)	
$\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$	-250.65 (s)	
$^t\text{BuP-PH-P}^t\text{Bu}_2$	27.83 (d) -135.50 (t)	J=228.0Hz
$^t\text{Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Ind}_2$	67.45 (d) 9.25 (d)	J=519.9Hz
	-69.13 (d) -173.82 (d)	J=364.4Hz

**b) stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- THF;**

$\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$  0,180g ( $4,5 \cdot 10^{-4}$  mola);  $^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 2\text{THF}$  0,349g ( $8,7 \cdot 10^{-4}$  mola);

Do oziębionego do  $-70^{\circ}\text{C}$  roztworu soli litowej w THF wkropliłam zawiesinę  $[\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2]$  w THF. Mieszanina reakcyjna natychmiast przybrała czarnobrązową barwę. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. Następnie odparowałam rozpuszczalnik i lotne produkty reakcji, a suchą pozostałość rozpuściłam w toluenie. Oddzieliłam osad chlorku litu. Krystalizację prowadziłam w temperaturze  $-22^{\circ}\text{C}$ . Otrzymałam drobne, pomarańczowe kryształy, które nie nadawały się do analizy metodą RAS.

Dane NMR:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
$^t\text{Bu}_2\text{PH}$	21.07 (s)	
$^t\text{Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2\text{H}$	-196.48 (d) 20.39 (d)	J=191.2Hz
$^t\text{BuP-PH-P}^t\text{Bu}_2$	27.78 (d) -135.95 (t)	J=228.1Hz
	20.86 (d) -189.97 (d)	J=196.3Hz
$^t\text{Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$	45.74 (d) -199.59 (d)	J=399.7Hz
	-1.44 (s)	
$\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$	-250.73 (s)	
	73.12 (d) 353.10 (d)	J=451.4Hz
	74.64 (d) 349.10 (d)	J=453.1Hz
	33.12 (d) -193.68 (d)	J=404.3Hz

c) stosunek molowy substratów 2:1, rozpuszczalnik- DME; obecność fosfanów trzeciorzędowych

*Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>* 0,169g ( $4,5 \cdot 10^{-4}$  mola); *<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>P-P(SiMe<sub>3</sub>)Li 2THF* 0,412g ( $10,3 \cdot 10^{-4}$  mola);  
*PPhMe<sub>2</sub>* 0,25ml

Do oziębionego do -40°C roztworu soli litowej w DME wkropliłam PPhMe<sub>2</sub>, a następnie zawiesinę [Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] w DME. Mieszanina reakcyjna natychmiast zmieniała barwę na brązową. Barwa roztworu zrobiła się ciemniejsza po ogrzaniu mieszaniny do temperatury pokojowej. Mieszaninę reakcyjną poddałam analizie NMR. Następnie odparowałam rozpuszczalnik i lotne produkty reakcji, a suchą pozostałość rozpuściłam w pentanie. W wyniku krystalizacji przesącza z pentanu w temperaturze +4 °C otrzymałam dwa typy kryształów: pomarańczowe kryształy oraz bezbarwne igły – oba nie nadawały się do analizy metodą RAS.

Dane NMR: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}NMR (DME, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

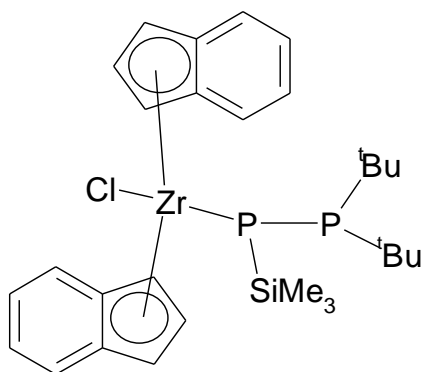
W widmie widoczne są sygnały pochodzące od związków:

	δ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
PPhMe <sub>2</sub>	-46.38 (s)	
<sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> PH	20.18 (s)	
<sup>t</sup> BuP-PH- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub>	27.78 (d) -135.95 (t)	J=228.1Hz
<sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> PP(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	44.64 (d,) -200.51 (d)	J=399.5Hz
<sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> PP(SiMe <sub>3</sub> )H	-196.97 (d) 19.71 (d)	J=191.0Hz
	19,70 (d) -190.60 (d)	J=196.2Hz
P(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-251.42 (s)	
	-2.70 (s)	
	73.12 (d)	J=451.4Hz
	27.39 (d)	J=235.9Hz
	-176.41 (dd)	J=235.8Hz, J=526.9Hz

d) stosunek molowy substratów 1:1, rozpuszczalnik –pentan

*Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>* 0,150g ( $3,8 \cdot 10^{-4}$  mola); *<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>P-P(SiMe<sub>3</sub>)Li 2THF* 0,160g ( $4,0 \cdot 10^{-4}$  mola);

Do roztworu soli litowej difosfanu w pentanie wkropliłam zawiesinę [Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] w pentanie. Mieszanina reakcyjna powoli przybrała ciemnobrązową barwę. Zaobserwowałam wytrącenie się znacznej ilości osadu – osad oddzieliłam od roztworu, a przesącz poddałam krystalizacji w -22 °C. W wyniku krystalizacji otrzymałam czerwone kryształy. Rentgenowska analiza strukturalna wykazała, że jest to kompleks fosfanylofosfidowy: [<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>PP(SiMe<sub>3</sub>)Zr(Cl)Ind<sub>2</sub>], którego wzór przedstawiłam na rysunku (Rysunek 60)



**Rysunek 60** Wzór kompleksu fosfanylofosfinidowego  $[\text{tBu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Ind}_2]$ ,

Przeprowadziłam analizę elementarną otrzymanych kryształów, otrzymane wyniki są zgodne z danymi teoretycznymi:

**Mikroanaliza  $[\text{tBu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Ind}_2]$ :**

wartość teoretyczna  $\text{C}_{29}\text{H}_{41}\text{ClP}_2\text{SiZr}$  (606.354): C 57.445, H 6.815

otrzymałam: C 57.06, H 6.8.6%

Podjęłam też próbę zbadania widma NMR czystego związku, jednak podczas przygotowywania próbki roztwór uległ odbarwieniu ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ), przygotowałam próbkę ponownie, z użyciem innego rozpuszczalnika (toluen- $d_8$ ), również zaobserwowałam odbarwienie roztworu, jednak znacznie wolniejsze niż w  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Natychmiast wykonałam widmo  $^{31}\text{P}$  NMR, jednak analiza widma potwierdziła rozkład kompleksu fosfanylofosfidowego.

$[\text{tBu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Ind}_2]$ :  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (pentan,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

	$\delta$ przesunięcie chemiczne
$\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$	-251.42 (s)
$^t\text{Bu}_2\text{PH}$	19,48 (s)
	212,82(s)
	119,33(s)

$[\text{tBu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Ind}_2]$ :  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (pentan, toluen- $D_8$ ), w zakresie -150ppm-+150ppm:

	$\delta$ przesunięcie chemiczne	J stała sprzężenia
$^t\text{Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{H}$	19.71 (d)	J=191.0Hz
$^t\text{Bu}_2\text{PH}$	20.18 s)	

## 7.5 Reakcje wobec P<sub>4</sub>

### a) reakcje z mieszaniną reakcyjną

Do wybranych mieszanin reakcyjnych ( $L_2ZrCl_2 + R_2PP(SiMe_3)Li$ ) w różnych rozpuszczalnikach dodałam nadmiar białego fosforu P<sub>4</sub>. Najczęstszym efektem reakcji było odbarwienie się mieszaniny i wytrącenie jasnego osadu. W wyniku krystalizacji otrzymałam bezbarwne kryształy różnego typu (romby, igły). Na podstawie metody RAS ustaliłam, że niezależnie od mieszaniny reakcyjnej, z której zostały wyizolowane kryształy należą do tego samego związku, jednak nie udało mi się ustalić jego struktury.

### b) reakcje z kompleksem fosfanylofosfidowym

$[(Et_2N)_2PP(SiMe_3)Zr(Cl)Ind_2]$  rozpuściłam w toluenie, do roztworu dodałam nadmiar białego fosforu. Zaobserwowałam stopniowe odbarwienie się mieszaniny reakcyjnej i wytrącenie jasnego osadu. Temperatura topnienia osadu wynosi ponad 350 °C. Przeprowadziłam także mikroanalizę osadu.

Mikroanaliza osadu: N/C/H 1,05% /5,99% / 1,426%

## 8. Podsumowanie

Przedmiotem pracy było zbadanie reaktywności dichlorocykonocenów z różnymi podstawnikami w pierścieniu cyklopentadienylowym wobec pochodnych litowych difosfanów, używanych jako prekursora liganda fosfanylofosfinidowego.

Badania miały na celu wyjaśnić wpływ zawady sterycznej oraz efektów elektronowych podstawników na reaktywność substratów cyrkonowych w tych reakcjach oraz na rodzaj powstałych produktów.

Przeprowadziłam szereg reakcji pochodnych litowych difosfanów wobec dichlorocykonocenów. Na podstawie zebranych informacji mogę stwierdzić, że: reaktywność dichlorocykonocenów wobec pochodnych litowych difosfanów zależy od podstawników w pierścieniu cyklopentadienylowym.  $[\text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_2]$  charakteryzuje się najmniejszą reaktywnością spośród przebadanych związków, a  $[\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2]$  największą. Jest to zgodne z teoretycznymi rozważaniami na temat wpływu kąta nachylenia pierścieni cyklopentadienylowych oraz typu koordynacji atomu metalu (strona 21).  $[\text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_2]$  posiada najmniejszą wolną przestrzeń wokół atomów chloru.

Najważniejsze wyniki moich badań:

1. wyizolowałam w postaci monokrystalicznej trzy kompleksy fosfanylofosfidowe z grupami indenylowymi – są to pierwsze kompleksy tego typu;
2. udowodniłam na podstawie analizy widm  $^{31}\text{P}$  NMR, że w reakcjach prowadzonych w toluenie w przypadku takich dichlorocykonocenów jak  $[\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2]$ ,  $[(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{ZrCl}_2]$ ,  $[\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2]$  głównym produktem reakcji są kompleksy fosfanylofosfidowe;
3. potwierdziłam, że w przypadku  $[\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2]$ , podczas reakcji w toluenie, w sprzyjających warunkach, mogą powstawać kompleksy sześcioposforowe  $[(\text{R}_2\text{PP})_2\text{P}_2\text{ZrCp}^*\text{Cp}]$ ;
4. potwierdziłam mechanizm tworzenia się fosfetanów przez przegrupowanie kompleksów fosfanylofosfidowych;
5. udowodniłam, że w reakcjach z  $[\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}]$  z  $\text{R}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  prowadzonych w THF powstają fosfetany;
6. udowodniłam niewielką reaktywność  $[\text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_2]$  z  $\text{R}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  w temperaturze pokojowej;



7. wyizolowałam w postaci monokrystalicznej nowy kompleks  $[\text{Flu}_2\text{CpZrCl}]$ , posiadający w swojej strukturze dwie grupy fluorenylowe o różnych typach koordynacji.

Zawada steryczna oraz efekty elektronowe podstawników w pierścieniu cyklopentadienylowym w dichlorocykonocenach mają znaczący wpływ na reaktywność tych związków wobec pochodnych litowych difosfanów  $\text{R}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$

## 9. Aparatura

### Rentgenograficzna analiza strukturalna

Badania krystalograficzne zostały wykonane w Katedrze Chemii Nieorganicznej Politechniki Gdańskiej przy użyciu dyfraktometru KUMA KM4. Pomiary i obliczenia wykonali dr K. Baranowska oraz dr inż. Ł. Ponikiewski.

### Magnetyczny rezonans jądrowy

Większość Widm NMR została wykonana w pracowni NMR Uniwersytetu w Karlsruhe, w Instytucie Chemii Nieorganicznej. Pomiary przeprowadzono przy użyciu aparatów Bruker AV 300 i AV 400. Jako standard przyjęto 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (dla <sup>31</sup>P) i TMS (dla <sup>1</sup>H). Pomiary wykonali: dr hab. inż. A. Dołęga, dr inż. Ł. Ponikiewski, mgr inż. T. Kruczyński oraz dr E. Matern.

Widma NMR substratów wykonano w Międzyuczelnianym Laboratorium Magnetycznego Rezonansu Jądrowego w Gdańsku przy użyciu aparatu Varian Unity Plus 500.

### Analiza elementarna

Analizy elementarne zostały wykonane na Uniwersytecie w Karlsruhe.

## 10. Wykaz skrótów i symboli

Me	CH <sub>3</sub>	grupa metylowa
Et	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	grupa etylowa
iPr	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	grupa izopropylowa
<sup>t</sup> Bu	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	grupa <i>tert</i> butylowa
Cp	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	grupa cyklopentadienylowa
Cp*	C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>	grupa 1,2,3,4,5- pentametylocyklopentadienylowa
Cp <sup>tBu</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu	grupa <i>tert</i> butylocyklopentadienylowa
Cp <sup>Me</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> Me	grupa metylocyklopentadienylowa
Cp <sup>SiMe<sub>3</sub></sup>	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> SiMe <sub>3</sub>	grupa trimetylosillilocyklopentadienylowa
Ph	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	grupa fenylova
Ind	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub>	grupa indenylowa
Flu	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub>	grupa fluorenylova

DME CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> 1,2-dimetoksyetan

THF C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O tetrahydrofuran

NMR spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego

RAS rentgenowska analiza strukturalna



## 11. Dokumentacja wyników

### Publikacje z listy filadelfijskiej:

„2,4-Bis[bis(diisopropylamino)phosphanyl]-1,2,3,4-tetraphosphabicyclo-[1.1.0]butan”

**A. Łapczuk-Krygier**, K. Baranowska, J. Pikies, Acta Cryst. (2008) E64, o2427 (IF=0,411)

“Chlorido( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-[(4a,4b,8a,9,9a- $\eta$ )-fluorenyl](fluorenylC<sup>9</sup>)zirconium(IV) toluene solvate”

**A. Łapczuk-Krygier**, Ł. Ponikiewski, J. Pikies, Acta Cryst. (2011) E67, m54 (IF=0,411)

„ $\pi$ -Indenyl Compounds of Zirconium containing Terminal Bonded Phosphanylphosphido Ligands [ $\text{Ind}_2\text{Zr}(\text{Cl})\{\eta^1\text{-(Me}_3\text{Si)P-PR}_2\}$ ]. Synthesis, X-ray crystallography and NMR studies”

**A. Łapczuk-Krygier**, K. Baranowska, Ł. Ponikiewski, E. Matern, J. Pikies, Dalton Trans., 2011, w przygotowaniu (IF=4,081)

### Konferencje:

#### Wystąpienia ustne

1. **A. Łapczuk-Krygier**, K. Baranowska, J. Pikies „Reakcje soli litowych difosfanów  $\text{R}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  ze związkami cyrkonu(IV)” *III Regionalne Seminarium Doktorantów, Toruń, 23-24.10.2009, Komunikaty ustne, str. 21*
2. **A. Łapczuk-Krygier**, K. Baranowska, J. Pikies „Reakcje dichlorometalocenów z pochodnymi litowymi difosfanów” *IV Kopernikańskie Seminarium Doktorantów, Toruń, 17-19.06.2010, wystąpienie ustne*
3. **A. Łapczuk-Krygier**, K. Baranowska, Ł. Ponikiewski, J. Pikies „Synteza kompleksów metali przejściowych z ligandami fosfanylofosfinidowymi” 53. Zjazd PTChem i SITPChem : Życie to chemia : materiały zjazdowe : program i streszczenia, Gliwice, 14-18.IX.2010, Chemik. - 2010, nr 9 Supplement, s. 105

## Postery na konferencjach międzynarodowych

1. **A. Łapczuk - Krygier**, K. Baranowska, Ł. Ponikiewski, J. Pikies "Possible directions of the reaction of  $[L_2ZrCl_2]$  with  $[R_2PP(SiMe_3)Li]$ ", 8<sup>th</sup> Work Shop on Phosphorous Chemistry, 28-29 marca 20011, Munster, P37  
I Nagroda za prezentację posteru w ramach Konferencji.
2. **A. Łapczuk - Krygier**, K. Baranowska, Ł. Ponikiewski, J. Pikies "Reaction of zirconocenes with lithium derivatives of diphosphanes" XVIIth International Winter School on Coordination Chemistry; Karpacz, 6-10.12. 2010,; P-17
3. **A. Łapczuk-Krygier**, Katarzyna Baranowska, Jerzy Pikies "Synthesis and crystallography structure of complexes  $[(R_2PP)_2P_2ZrCp^*Cp]$ " 18th International Conference on Phosphorus Chemistry 11-16.07.2010r. Wrocław
4. **A. Łapczuk-Krygier**, Katarzyna Baranowska, Jerzy Pikies "Phosphanylphosphido Complexes of Zirconium(IV)" 18th International Conference on Phosphorus Chemistry 11-16.07.2010r. Wrocław

## Postery na konferencjach krajowych

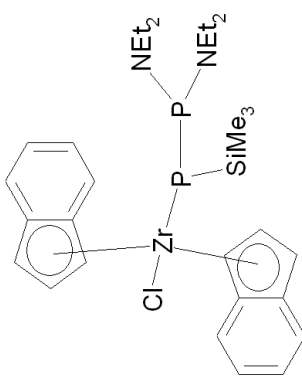
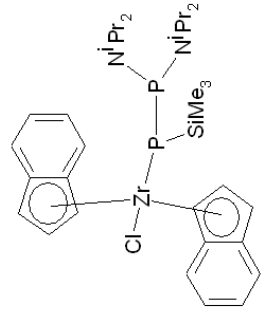
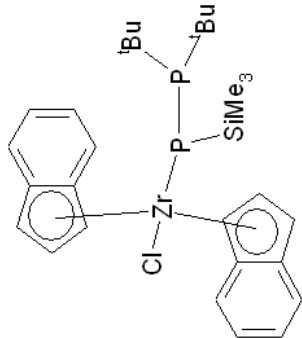
1. **A. Łapczuk-Krygier**, K. Baranowska, Ł. Ponikiewski, J. Pikies „Kompleksy fosfanylofosfidowe z grupami indenylowymi” 53. Zjazd PTChem i SITPChem : Życie to chemia , Gliwice, 14-18.IX.2010, Chemik. - 2010, nr 9 Suplement, s. 161
2. **A. Łapczuk-Krygier**, K. Baranowska, Ł. Ponikiewski, J. Pikies „Synteza kompleksów polifosforowych” XIII Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTCh, „Postępy w chemii związków heteroorgnicznych”, Łódź, 19.11.2010r., materiały: P-1
3. **A. Łapczuk - Krygier**, Ł. Ponikiewski, J. Pikies "Kompleks fosfanylofosfidowy cyrkonu(IV)  $[(2-\eta^tBu_2P-P(SiMe_3))Zr(Cl)Ind_2]$ "; 52 Konwersatorium Krystalograficzne Wrocław, 24 – 26 VI 2010 r.
4. **A. Łapczuk - Krygier**, K. Baranowska, J. Pikies „Struktura krystaliczna  $[(iPr_2N)_2PP)_2P_2ZrCp^*Cp]$ „ 52 Konwersatorium Krystalograficzne Wrocław, 24 – 26 VI 2010 r.
5. **A. Łapczuk-Krygier**, T. Kruczyński, J. Pikies „Porównanie struktury kompleksów fosfanylofosfidowych molibdenu i cyrkonu.” IV Kopernikańskie Seminarium Doktorantów, Toruń, 17-19.06.2010, str. 21

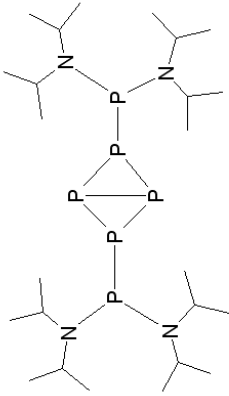
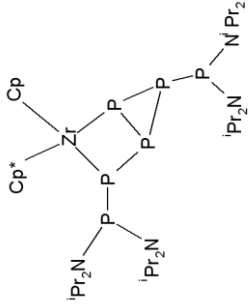
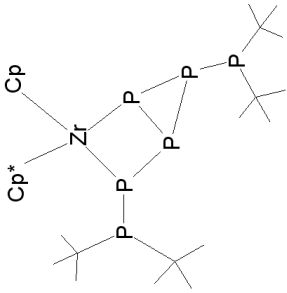
6. **A. Łapczuk-Krygier**, K. Baranowska, J. Pikies; „Struktura krystaliczna kompleksu [(2-η-(iPr<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P-P(SiMe<sub>3</sub>))Zr(Cl)Ind<sub>2</sub>]” *XII Ogólnopolskie Symposium Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTCh*, „Postępy w chemii związków heteroorganicznych”, Łódź, 27. 11.2009r., materiały: P-30
7. **A. Łapczuk-Krygier**, K. Baranowska, J. Pikies; „Struktura krystaliczna kompleksu [(Et<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P-P- μ-(Et<sub>2</sub>NP)<sub>2</sub>PZrCp<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O]” *51. Konwersatorium Krystalograficzne. Wrocław*, 25-27 VI 2009. *Materiały B-38*

**Projekty badawcze i rozwojowe:**

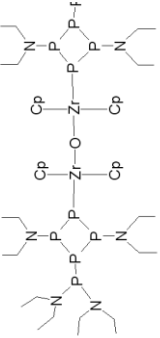
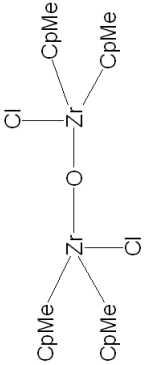
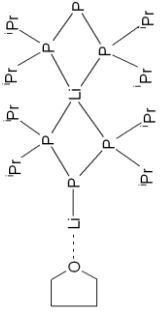
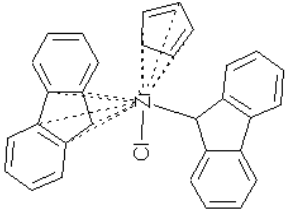
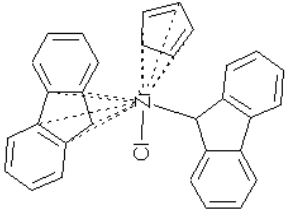
**Grant promotorski** – „Badanie reakcji pochodnych litowych difosfanów R<sub>2</sub>P-P(SiMe<sub>3</sub>)Li z pochodnymi dichlorocyrcokonocenów podstawionymi w pierścieniach cyklopentadienylowych”, N N204 145038

## 13. Dane krystalograficzne

Nr związku	1	2	3
wzór	 $\text{C}_{29}\text{H}_{43}\text{Cl}\text{N}_2\text{P}_2\text{Si}\text{Zr}$	 $\text{C}_{33}\text{H}_{51}\text{Cl}\text{N}_2\text{P}_2\text{SiZr}$	 $\text{C}_{29}\text{H}_{41}\text{Cl}\text{P}_2\text{Si}\text{Zr}$
Grupa przestrzenna	P -1	P 2 <sub>1</sub> /c	P 2 <sub>1</sub> /c
Wymiary komórki elementarnej: [Å]	a = 11.1082(7) b = 11.1620(10) c = 14.1592(7)	a = 14.6175(4) b = 15.7077(4) c = 15.5887(7)	a = 13.0295(6) b = 15.0802(6) c = 15.8953(7)
Kąty:	$\alpha = 78.808(5)^\circ$ $\beta = 88.652(4)^\circ$ $\gamma = 62.972(7)^\circ$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 101,7^\circ$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 102.802(5)^\circ$
Objętość komórki elementarnej: [Å <sup>3</sup> ]	V = 1529.91	V = 3517.03	V = 3045.59
Ilość cząsteczek w komórce:	Z = 2	Z = 4	Z = 4
R [%]	R = 3,9	R = 4,84	R = 3,88

Nr związku	7	8	9
wzór			
Wzór sumaryczny	$C_{96}H_{224}N_{16}P_{24}$	$C_{39}H_{76}N_4P_6Zr$	$C_{31}H_{56}P_6Zr$
Grupa przestrzenna	$P2_1/c$	$P-1$	$P 2_1/c$
Wymiary komórki elementarnej: [Å]	a = 13.3212 b = 20.9116 c = 12.8916	a = 10.4531(4) b = 13.9753(6) c = 17.2061(5)	a = 22.2427 b = 9.6389 c = 17.2872
Kąty:	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 109.322^\circ$	$\alpha = 86.475(3)^\circ$ $\beta = 88.233(3)^\circ$ $\gamma = 76.373(4)^\circ$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 101.455^\circ$
Objętość komórki elementarnej: [Å <sup>3</sup> ]	V = 3388.91	V = 2437.83	V = 3632.47
Ilość cząsteczek w komórce:	Z=1	Z = 2	Z = 4
R [%]	R=7,4	R = 4,1	R=6,1



Nr związku	10	12	
Wzór	   		
Wzór sumaryczny	$C_{52}H_{100}N_8OP_{10}Zr_2$	$C_{76}Li_6O_8P_{12}$	$C_{38}H_{31}ClZr$
Grupa przestrzenna	P 2 <sub>1</sub> /c	C 2	P -1
Wymiary komórki elementarnej: [Å]	a=19.6452(14) b=17.8701(12) c=20.7963(14)	a = 18.751 b = 14.511 c = 10.023	a = 9.3091(4) b = 10.7937(4) c = 15.1219(8)
Kąty:	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 112,953(7)^\circ$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 119.62^\circ$	$\alpha = 77.231(4)^\circ$ $\beta = 81.966(4)^\circ$ $\gamma = 74.135(4)^\circ$
Objętość komórki elementarnej: [Å <sup>3</sup> ]	V= 6722.75	V= 2370.83	1420.31
Ilość cząsteczek w komórce:	Z= 4	Z = 1	Z=2
R [%]	R=5,24	R = 8,54	R = 3.12

## 14. Literatura

- [1] R. Grubba, Rozprawa doktorska, Politechnika gdańska, 2006
- [2] A. Wiśniewska, Rozprawa doktorska, Politechnika Gdańska, 2010
- [3] G. Trinquier and G. Bertrand, *Inorganic Chemistry*, vol. 24, 1985, p. 3842.
- [4] G. Fritz T, Vaahs, H. Fleischer, E. Matern. *Angew. Chem.* (1989), 101, 324
- [5] J. Olkowska- Oetzel, J. Pikies, *Appl. Organometal. Chem.*, (2003), 17, 28
- [6] G. Fritz, T. Vaahs, H. Fleischer, E. Matern, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1989, 54, 570
- [7] J. S. Figueroa, Ch. C. Cummins, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 984
- [8] A. Robaszkiewicz, Rozprawa doktorska, Politechnika Gdańska, 2007
- [9] J. Pikies, E. Baum, E. Matern, J. Chojnacki, R. Grubba, A. Robaszkiewicz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 2004, 2478
- [10] R.T. Beker, J. F. Whitney, S. Wreford, *Organometall.*, 2 (1983) 1049-1051
- [11] R. Grubba, J. Pikies, 18th International Conference on Phosphorus Chemistry 11-16.07.2010r. Wrocław, Book of Abstracts (ISBN 978-83-7507-096-5) str. 113
- [12] T. Kruczyński, Praca magisterska, Politechnika Gdańska, 2009
- [13] Ł. Ponikiewski, J. Pikies, 18th International Conference on Phosphorus Chemistry 11-16.07.2010r. Wrocław
- [14] J. Pikies, prace niepublikowane
- [15] J. Olkowska-Oetzel, Rozprawa doktorska, Politechnika Gdańska, 2001
- [16] W. Domańska – Babul, Rozprawa doktorska, Politechnika Gdańska, 2007
- [17] W. Domańska-Babul, J. Chojnacki, E. Matern, J. Pikies: *Dalton Trans.* (2009) 146-151.
- [18] Kealy, T.J.; Pauson, P.L. *Nature* 1951, 168, 1039-867.
- [19] P. Jutzi, J. Dahlhaus, *Coord. Chem. Rev.* 1994, 137, 179
- [20] E. Bencze, B. Lokshin, *Journal of Organometallic Chemistry* 627, 2001, 55–66
- [21] J.P. Collman, L.S.Hegedus,; Norton, J.R.; Finke, R.G. *Principles and Applications of Organtransition Metal Chemistry*, Univeristy Science Books, Mill Valley, 1987.
- [22] G. Tian, B. Wang, S. Xu, X. Zhou; *Transition Metal Chemistry* 25: 568-571, 2000
- [23] D. Wallis, J. Claffey, B. Gleeson, M. Hogan, H. Müller-Bunz, M. Tacke; *J.Organometall. Chem.* 694 (2009) 828–833
- [24] S. Gómez-Ruiz , G. N. Kaluderovic, D. Polo-Cerón, V. Tayurskaya, S. Prashar, M. Fajardo, R. Paschke; *J.Organometall. Chem.* 694 (2009) 3032–3038
- [25] E Niecke, M. Nieger, H. Westermann; *Z. Am. All. Chem*, (1994), 620, 1194

- [26] E. Hey, M. F. Lappett, J. Atwood, S Bott; J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1987, 597-598
- [27] R. Appel, D. Gudat, E. Niecke, M. Nieger, C. Porz, H. Westermann, Z., Naturforsch., 1991, 46b, 805 Rafał 92
- [28] R. Grubba, A. Wiśniewska, K. Baranowska, E. Matern, J. Pikies; Dalton Trans. 40 (2011) 2017-2024
- [29] G. Fritz, E. Matern, H. Krautscheid, R. Ahlrichs, J. W. Olkowska, J. Pikies, ChemInform, 30 (1999) 48
- [30] H. R. G. Bender, M. Nieger, E. Niecke, 1742-1752
- [31] Clarke, J. F. & Drew, M. G. G., 1974, Acta Crystallogr. , Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 30, 2267-2269
- [32] Wolfgramm, R., Ramos, C., Royo, P., Lanfranchi, M., Pellinghelli, M. A. & Tiripicchio, A., 2003, Inorg. Chim. Acta 347, 114-122.
- [33] H. G. Alt, E. Samuel; Chem. Soc. Rev., 1998, vol 27; 323-329
- [34] A. I. Vogel, Preparatyka Organiczna, WNT, Warszawa, 1984
- [35] W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, Purification of Laboratory Chemicals, Butterworth
- [36] G. Fritz, W. Hölderich, Z. Anorg. Allg. Chem., 1976, 422, 104
- [37] G. Fritz, T. Vaahs, J. Haerer, Z. Anorg. Allg. Chem. 552 (1987) 11.
- [38] W. Domańska – Babul, K. Baranowska, R. Grubba, E. Matern, J. Pikies; Polyhedron 26 (2007) 5491–5496
- [39] I. Kovacs, E. Matern, G. Fritz, Z. Anorg. Allg. Chem. 622 (1996) 935
- [40] I. Kovacs, H. Krautscheid, E. Matern, G. Fritz, Z. Anorg. Allg. Chem. 620 (1994) 1369.
- [41] H.R.G. Bender, E. Niecke, M. Nieger, H. Westermann, Z. Anorg. Allg. Chem. 620 (1994) 1194
- [42] G. Fritz T, Vaahs, H. Fleischer, E. Matern. Z. Anorg. Allg. Chem., 1987, 522, 11
- [43] T. K. Panda, M. T. Gamer, P. W. Roesky, Organometallics, 2003, 22, 877
- [44] M. S. Blais, M. D. Rausch; J. Organometall. Chem., 1995, 502, 1-8
- [45] F.X. Kohl, P. Jutzi, J. Organomet. Chem. 243 (1983) 119-121
- [46] C. S. Kraihanzel, M.L. Losee, J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, 4701
- [47] M.F. Lappert, C.J. Pickett, P. I. Riley, P. I. W. Yarrow, J. C. S. Dalton, 1981, 805
- [48] P. T. Wolczanski, J. E. Bercaw; Organometallics; 1982, 1, 793-799
- [49] E.C. Lund, T. Livinghouse, Organometallics, 1990, 9, 2426
- [50] D. Balboni, I. Camurati, A. Casico Ingurgio, S. Guidotti, F. Focante, L. Resconi; J. Organometall. Chem.; 683, 2003, 2-10

[51] P. Sahoo, S. Swain, J. of Polymer Science, Part A, vol 37, 3899-3902 (1995)

[52] J. Manriquez, D. McAlister, J. of the Am. Chem. Soc., 1978, 100, 3078

[53] M. A. Schmid, H. G. Alt, W. Milius, J. Organometall. 501, 1995, 101-106

[54] E. Samuel, R. Setton, J. Organometall. Chem.; 4 (1965) 156-158