

Politechnika Gdańska
Wydział Chemiczny
Katedra Chemii Nieorganicznej

ROZPRAWA DOKTORSKA








REAKCJE CHLORKÓW HAFNOCENÓW Z POCHODNYMI
LITOWYMI DIFOSFANÓW $R_2PP(SiMe_3)Li$ $R = {}^tBu, {}^iPr, {}^iPr_2N, Et_2N$.
REAKCJE KOMPLEKSÓW $(R_3P)_2MCl_2$ $M = Ni, Pd, Pt$
Z POCHODNYMI LITOWYMI TRIFOSFANÓW ${}^tBu_2PPLiP{}^tBu_2$
ORAZ $(Et_2N)_2PPLiP{}^tBu_2$

Aleksandra Wiśniewska

Promotor:
prof. dr hab. inż. Jerzy Pikies

GDAŃSK 2010

STOSOWANE SKRÓTY I SYMBOLE

R, R'	grupy organiczne	RAS	rentgenowska analiza strukturalna
Me	grupa metylowa -CH ₃		
Et	grupa etylowa -C ₂ H ₅		
ⁱPr	grupa <i>izo</i> -propylowa -CH(CH ₃) ₂		
<i>n</i>Bu	grupa <i>n</i> -butylowa -C ₄ H ₉		atom C
^tBu	grupa <i>tert</i> -butylowa -C(CH ₃) ₃		atom P
Ph	grupa fenylowa -C ₆ H ₅		atom O
<i>p</i>-Tol	grupa <i>p</i> -metylofenylowa -C ₇ H ₇		atom Cl
Cp*	grupa 1,2,3,4,5- pentametylocyklopentadienylowa C ₅ Me ₅		atom Si
Cp^t	grupa <i>tert</i> -butylocyklopentadienylowa ^t BuC ₅ H ₃		atom Ni
Mes	grupa mezytylowa - 2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂		atomy Hf, Pt, Pd
dppe	1,2-bis-(difenylfosfano)-etan		
THF	tetrahydrofuran		
DME	dimetoksyetan		
TMEDA	N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiamina		
IR	spektroskopia w podczerwieni		
NMR	spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego		
J	stała sprzężenia		
δ	przesunięcie chemiczne		
s	singlet		
d	dublet		
t	tryplet		
m	multiplet		
M	atom metalu		
Na/Nph	naftalidek sodu		
Ts-OH	kwas para-toluenosulfonowy CH ₃ PhSO ₃ H		

Spis treści

1. Wstęp	7
CZĘŚĆ TEORETYCZNA	8
2. Kompleksy fosfidowe i fosfinidenowe metali z grupy tytanowców	9
3. Kompleksy fosfanylofosfinidenowe metali przejściowych	15
4. Cel i zakres pracy	20
BADANIA WŁASNE	21
5. Synteza substratów	23
5.1 Struktura $[(Cp^{Me})_2HfCl_2]$	23
5.2 Struktura $[trans-(^iPr_3P)_2PdCl_2]$	24
5.3 Synteza pochodnych litowych trifosfanów $R_2P-PLi-PR_2$	25
5.3.1 Struktura $^tBu_2P-P(SiMe_3)-P(N^iPr_2)_2$	26
5.3.2 Struktura $(Ph_2P)_2P(P^tBu_2)$	27
5.3.3 Struktura $2[^tBu_2P-PLi-P(Et_2N)_2] \cdot LiCl \cdot 2THF$	28
6. Reakcje $^tBu_2P-P(SiMe_3)Li$ z $[Cp^*_2HfCl_2]$	31
7. Reakcje $^tBu_2P-P(SiMe_3)Li$ z $[Cp_2HfCl_2]$	32
8. Reakcje $^iPr_2P-P(SiMe_3)Li$ z $[Cp_2HfCl_2]$	34
9. Reakcje $(^iPr_2N)_2P-P(SiMe_3)Li$ z $[Cp_2HfCl_2]$	38
10. Reakcje $(Et_2N)_2P-P(SiMe_3)Li$ z $[Cp_2HfCl_2]$	39
11. Reakcje $R_2P-P(SiMe_3)Li$ gdzie $R = ^tBu, ^iPr_2N$ z $[(Cp^{Me})_2HfCl_2]$	43
12. Reakcje $^tBu_2P-PLi-P^tBu_2$ z $[(R_3P)_2MCl_2]$ ($M = Ni, Pd, Pt$)	45
12.1 Reakcja $[(Ph_2EtP)_2NiCl_2]$ z $^tBu_2P-PLi-P^tBu_2$, struktura $[\{1,2-\eta^2-^tBu_2P=P-P^tBu_2\}Ni(Ph_2EtP)Cl]$ (XII B).....	46
12.2 Reakcja $[(^iPr_3P)_2PdCl_2]$ z $^tBu_2P-PLi-P^tBu_2$, struktura $[\{1,2-\eta^2-^tBu_2P=P-P^tBu_2\}Pd(^iPr_3P)Cl]$ (XIII B)	49

12.3 Reakcja [(p-Tol ₃ P) ₂ PdCl ₂] z ^t Bu ₂ P-PLi-P ^t Bu ₂ , struktura [{1,2-η ² - ^t Bu ₂ P=P-P ^t Bu ₂ }Pt(p-Tol ₃ P)Cl] (XIV A)	51
12.4 Reakcja [(p-Tol ₃) ₂ PtCl ₂] z ^t Bu ₂ P-PLi-P ^t Bu ₂ , struktura [{1,2-η ² - ^t Bu ₂ P=P-P ^t Bu ₂ }Pt(p-Tol ₃ P)Cl] (XV A)	53
Podsumowanie	57
13. Reakcje ^tBu₂P-PLi-P(NEt₂)₂ z (R₃P)₂MCl₂ gdzie M = Ni, Pd, Pt	60
13.1 Reakcja [(Et ₃ P) ₂ NiCl ₂] z ^t Bu ₂ P-PLi-P(NEt ₂) ₂ . Izolacja [μ-(1,3:2,3-η- ^t Bu ₂ P ₄ ^t Bu ₂){Ni(PEt ₃)Cl} ₂] (XVII)	61
Podsumowanie	62
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	64
14. Technika pracy	65
15. Synteza substratów	67
15.1 Synteza P(SiMe ₃) ₃	67
15.2 Synteza P(SiMe ₃) ₂ Li · nTHF	68
15.3 Synteza difosfanu ⁱ Pr ₂ PP(SiMe ₃) ₂	68
15.3.1 Synteza chlorofosfanu ⁱ Pr ₂ PCL	68
15.3.2 Synteza ⁱ Pr ₂ P-P(SiMe ₃) ₂	70
15.4 Synteza pochodnej litowej ⁱ Pr ₂ P-P(SiMe ₃)Li	70
15.5 Synteza difosfanu (ⁱ Pr ₂ N) ₂ P-P(SiMe ₃) ₂	71
15.5.1 Synteza chlorofosfanu (ⁱ Pr ₂ N) ₂ PCL	71
15.5.2 Synteza (ⁱ Pr ₂ N) ₂ P-P(SiMe ₃) ₂	72
15.6 Synteza pochodnej litowej (ⁱ Pr ₂ N) ₂ P-P(SiMe ₃)Li	72
15.7 Synteza difosfanu (Et ₂ N) ₂ P-P(SiMe ₃) ₂	73
15.7.1 Synteza chlorofosfanu (Et ₂ N) ₂ PCL	73
15.7.2 Synteza (Et ₂ N) ₂ P-P(SiMe ₃) ₂	74
15.8 Synteza pochodnej litowej (Et ₂ N) ₂ P-P(SiMe ₃)Li	75
15.9 Synteza difosfanu ^t Bu ₂ P-P(SiMe ₃) ₂	75
15.10 Synteza pochodnej litowej ^t Bu ₂ P-P(SiMe ₃)Li	76
15.11 Synteza 1,2,3,4,5- pentametylocyklopentadienu (Cp*)	77

15.11.1 Synteza 2,3,5,6- tetrahydro- 2,3,5,6- tetrametylo- γ - pironu	77
15.11.2 Synteza 2,3,4,5-tetrametylocyklopent- 2-enonu	78
15.11.3 Synteza 1,2,3,4,5 – pentametylocyklopentadienu	78
15.12 Synteza soli sodowej cyklopentadienu CpNa	79
15.13 Synteza [Cp*₂HfCl₂].....	80
15.14 Synteza [Cp₂HfCl₂].....	80
15.15 Synteza [(Cp^{Me})₂HfCl₂].....	81
15.16 Synteza [^tBu₂P-P(SiMe₃)-P(NⁱPr₂)₂].....	81
15.17 Synteza (Ph₂P)₂P(P^tBu₂)	82
15.18 Synteza [^tBu₂P-PLi-P(NEt₂)₂].....	83
15.18.1 Synteza ^t Bu ₂ P-P(SiMe ₃)-P(NEt ₂) ₂	83
15.18.2 Synteza ^t Bu ₂ P-PLi-P(NEt ₂) ₂	83
16. Reakcje R₂P-P(SiMe₃)Li z [Cp*₂HfCl₂]	85
16.1 Reakcje ^tBu₂P-P(SiMe₃)Li z [Cp*₂HfCl₂]	85
16.1.1 Reakcje ^t Bu ₂ P-P(SiMe ₃)Li z [Cp* ₂ HfCl ₂] w THF	85
17. Reakcje R₂P-P(SiMe₃)Li z [Cp₂HfCl₂]	87
17.1 Reakcje ^tBu₂P-P(SiMe₃)Li z [Cp₂HfCl₂]	87
17.1.1 Reakcje ^t Bu ₂ P-P(SiMe ₃)Li z [Cp ₂ HfCl ₂] w THF	87
17.1.2 Reakcje ^t Bu ₂ P-P(SiMe ₃)Li z [Cp ₂ HfCl ₂] w toluenie	88
17.2 Reakcje ⁱPr₂P-P(SiMe₃)Li z [Cp₂HfCl₂]	89
17.2.1 Reakcje ⁱ Pr ₂ P-P(SiMe ₃)Li z [Cp ₂ HfCl ₂] w THF	89
17.2.2 Reakcje ⁱ Pr ₂ P-P(SiMe ₃)Li z [Cp ₂ HfCl ₂] w Toluenu	90
17.3 Reakcje (ⁱPr₂N)₂P-P(SiMe₃)Li z [Cp₂HfCl₂]	92
17.3.1 Reakcje (ⁱ Pr ₂ N) ₂ P-P(SiMe ₃)Li z [Cp ₂ HfCl ₂] w THF	92
17.3.2 Reakcje (ⁱ Pr ₂ N) ₂ P-P(SiMe ₃)Li z [Cp ₂ HfCl ₂] w toluenie	93
17.4 Reakcje (Et₂N)₂P-P(SiMe₃)Li z Cp₂HfCl₂	95
17.4.1 Reakcje (Et ₂ N) ₂ P-P(SiMe ₃)Li z Cp ₂ HfCl ₂ w THF	95
17.4.2 Reakcje (Et ₂ N) ₂ P-P(SiMe ₃)Li z Cp ₂ HfCl ₂ w toluenie	96

18. Reakcje pochodnych litowych difosfanów $R_2P-P(SiMe_3)Li$ z $[(Cp^{Me})_2HfCl_2]$	98
18.1 Reakcje ${}^tBu_2P-P(SiMe_3)Li$ z $[(Cp^{Me})_2HfCl_2]$	98
18.1.1 Reakcje ${}^tBu_2P-P(SiMe_3)Li$ z $[(Cp^{Me})_2HfCl_2]$ w toluenie	98
18.2 Reakcje $({}^iPr_2N)_2P-P(SiMe_3)Li$ z $[(Cp^{Me})_2HfCl_2]$	99
18.2.1 Reakcje $({}^iPr_2N)_2P-P(SiMe_3)Li$ z $[(Cp^{Me})_2HfCl_2]$ w toluenie	99
19. Reakcje pochodnych litowych trifosfanów $R_2P-PLi-PR'_2$ z kompleksami $(R_3P)_2MCl_2$ M = Ni, Pd, Pt	102
19.1 Reakcje ${}^tBu_2P-PLi-P{}^tBu_2$ z $(R_3P)_2MCl_2$ gdzie M = Ni, Pd, Pt	102
19.1.1 Reakcje ${}^tBu_2P-PLi-P{}^tBu_2$ z $({}^iPr_3P)_2PdCl_2$	102
19.1.2 Reakcje ${}^tBu_2P-PLi-P{}^tBu_2$ z $(p-Tol_3P)_2PdCl_2$	103
19.1.3 Reakcje ${}^tBu_2P-PLi-P{}^tBu_2$ z $(p-Tol_3P)_2PtCl_2$	104
19.1.4 Reakcje ${}^tBu_2P-PLi-P{}^tBu_2$ z $(Ph_2EtP)_2NiCl_2$	105
19.2 Reakcje ${}^tBu_2P-PLi-P(Et_2N)_2$ z $(R_3P)_2MCl_2$ gdzie M = Ni, Pd, Pt	106
19.2.1 Reakcje ${}^tBu_2P-PLi-P(NEt_2)_2$ z $({}^iPr_3P)_2PdCl_2$	106
19.2.2 Reakcje ${}^tBu_2P-PLi-P(NEt_2)_2$ z $(p-Tol_3P)_2PdCl_2$	107
19.2.3 Reakcje ${}^tBu_2P-PLi-P(NEt_2)_2$ z $(p-Tol_3P)_2PtCl_2$	107
19.2.4 Reakcje ${}^tBu_2P-PLi-P(NEt_2)_2$ z $(Et_3P)_2NiCl_2$	108
19.2.5 Reakcje ${}^tBu_2P-PLi-P(NEt_2)_2$ z $(Ph_2EtP)_2NiCl_2$	109
20. Streszczenie	110
NUMERACJA KOMPLEKSÓW	112
DOKUMENTACJA WYNIKÓW	115
LITERATURA	116

1. Wstęp

W ostatnich latach nastąpił bardzo intensywny rozwój badań dotyczących kompleksów fosfanylofosfinidenowych. Początek datuje się na rok 1997, w którym to J. Pikies w współpracy z prof. G. Fritz'em wyizolował pierwszy kompleks η^2 platyny (0) z ligandem ${}^t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P}$ ^[1]. Początkowo jako prekursorów liganda ${}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}$ używano fosfanylofosfinidenofosforanów ${}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}=\text{P}(\text{X}){}^t\text{Bu}_2$ X = Br, Me. Następnie, tematykę tą kontynuował prof. J. Pikies z współpracownikami. Od tego czasu zaczęto badania nad możliwością zastosowania pochodnych litowych difosfanów $\text{R}_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ jako prekursorów liganda $\text{R}_2\text{P}-\text{P}$ ^[2, 3].

Ligandem podobnym do liganda fosfanylofosfinidenowego jest ${}^t\text{Bu}_2\text{P}^+=\text{P}-\text{P}{}^t\text{Bu}_2$, dlatego też równolegle prowadzono badania nad reaktywnością ${}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{PLi}-\text{P}{}^t\text{Bu}_2$ wobec kompleksów metali przejściowych ^[4, 5].

Do tej pory badano reaktywność pochodnych litowych difosfanów $\text{R}_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ gdzie R = ${}^t\text{Bu}$, ${}^i\text{Pr}$, ${}^i\text{Pr}_2\text{N}$, Et_2N , Ph w stosunku do chlorkowych kompleksów metali przejściowych takich jak Zr, Ti, Ni, Pd i Pt. Prezentowana praca jest kontynuacją, a jednocześnie rozszerzeniem prowadzonych badań. Jej celem było zbadanie reaktywności pochodnych litowych difosfanów $\text{R}_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ gdzie R = ${}^t\text{Bu}$, ${}^i\text{Pr}$, ${}^i\text{Pr}_2\text{N}$, Et_2N oraz trifosfanów ${}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{PLi}-\text{P}{}^t\text{Bu}_2$ i ${}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{PLi}-\text{P}(\text{NEt}_2)_2$ wobec cyklopentadienylowych pochodnych hafnu, a także zbadanie reaktywności ${}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{PLi}-\text{P}{}^t\text{Bu}_2$ i ${}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{PLi}-\text{P}(\text{NEt}_2)_2$ wobec kompleksów metali 10 grupy układu okresowego typu $[\text{L}_2\text{MCl}_2]$ gdzie L = Et_3P , Et_2PhP , EtPh_2P , $p\text{-Tol}_3\text{P}$, ${}^i\text{Pr}_3\text{P}$, 1/2dppe; M = Ni, Pd, Pt.

CZEŚĆ TEORETYCZNA

2. Kompleksy fosfidowe i fosfinidowe metali z grupy tytanowców

Celem mojej pracy doktorskiej w części dotyczącej kompleksów hafnu było otrzymanie kompleksów fosfanylofosfidowych i fosfanylofosfinidowych wychodząc z dichlorku hafnocenu i jego pochodnych modyfikowanych w pierścieniu cyklopentadienyłowym.

Pierwszy typ kompleksów – kompleksy fosfanylofosfidowe z terminalnym ligandem $-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{-PR}_2$ udało mi się otrzymać, natomiast kompleksów fosfanylofosfinidowych hafnu z ligandem P-PR_2 nie otrzymałam.

Prekursorami otrzymanych kompleksów fosfanylofosfidowych hafnu były pochodne litowe $\text{R}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$. Związki tego typu można traktować jako pochodną litową fosfiny o dość dużej zawadzie przestrzennej $\text{R}'\text{R}''\text{PLi}$ gdzie $\text{R}' = \text{MeSi}$, $\text{R}'' = \text{PR}_2$. Założony cel wydawał się być logiczny i stosunkowo łatwy do realizacji.

Prace doktorskie prowadzone przez zespół prof. Pikiesa zajmowały się już tematem reaktywności dichlorku tytanocenu $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ wobec pochodnej litowej ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$. Reakcje te nie doprowadziły jednak do otrzymania kompleksów fosfidowych z grupą $-(\text{Me}_3\text{Si})\text{P-P}{}^t\text{Bu}_2$, ani też do otrzymania kompleksu fosfanylofosfinidowego z ligandem $\text{P-P}{}^t\text{Bu}_2$ [4,6]. Zaszła jedynie reakcja utleniającej dimeryzacji szkieletu difosfanowego zgodnie z reakcją (1).

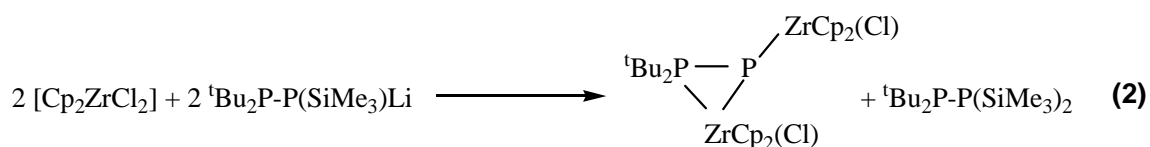


Jak podałam w przeglądzie literaturowym, jest to typowa reakcja dichlorotytanocenu z pochodnymi litowymi fosfanów.

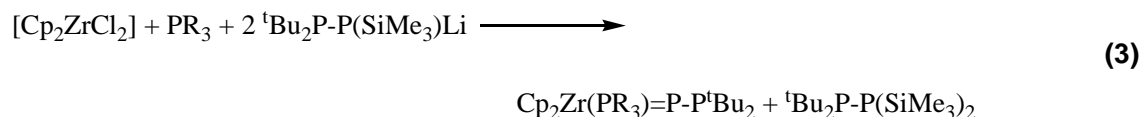
W przeciwieństwie do dichlorotytanocenów, dichlorocykonoceny w reakcjach z $\text{R}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ gdzie $\text{R} = {}^t\text{Bu}$, ${}^i\text{Pr}$, Et_2N , ${}^i\text{Pr}_2\text{N}$ wykazują dużą różnorodność reakcji, co prowadzi do otrzymania nowego rodzaju kompleksów.

Reakcje ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ z $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ w THF w stosunku molowym 1:1 prowadzą do dwurdzeniowego kompleksu $[\mu\text{-}(1,2\text{:}2\text{-}\eta^1\text{-}{}^t\text{Bu}_2\text{P=P})\{\text{Zr}(\text{Cl})\text{Cp}_2\}_2]$ (reakcja 2).

Reakcja wobec nadmiaru trzeciorzędowego fosfanu o małej zawadzie sterycznej prowadzi do otrzymania terminalnego kompleksu fosfanylofosfinidowego $[\{\text{Zr}(\text{PR}_3)\text{Cp}_2\}(\eta^1\text{-P-P}{}^t\text{Bu}_2)]$ (reakcja 3) [7].



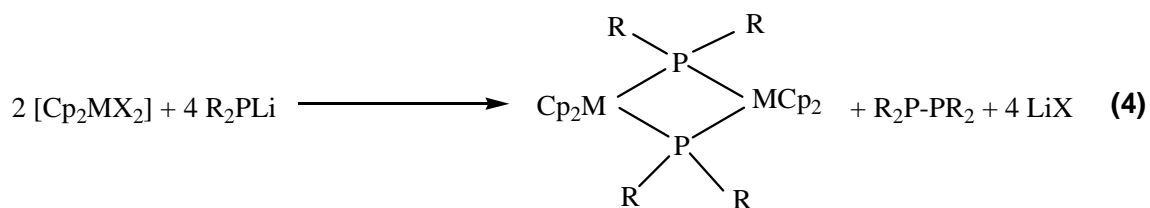
Natomiast w wyniku reakcji $\text{}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ z $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ w toluenie otrzymujemy bardzo dobrze rozpuszczalny kompleks $[\text{Cp}_2(\text{Cl})\text{Zr}(\text{Me}_3\text{SiP-P}^t\text{Bu}_2)]$ ^[2]



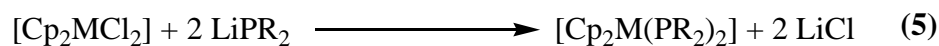
Badania reaktywności chlorków metallocenów IV grupy układu okresowego wobec pochodnych fosfanów z metalami z grupy litowców mają dość długą historię.

Issleib i współpracownicy zbadali reakcję $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ i $[\text{Cp}_2\text{ZrBr}_2]$ z litowymi pochodnymi R_2PLi gdzie R to grupy o małej zawadzie przestrzennej (R = Et i ⁿBu).

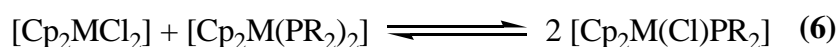
Otrzymali oni dwurdzeniowe kompleksy Ti (III) i Zr (III) (reakcja 4) ^[8]



Podobnie Wade i współpracownicy badając reakcję LiPMe_2 i LiPPh_2 z $[\text{Cp}_2\text{MCl}_2]$ M = Ti, Zr, Hf częściowo potwierdzili wyniki Issleib'a. Oprócz tego stwierdzili, że dla M = Ti zachodzi przede wszystkim reakcja wg równania (4). Natomiast dla M = Zr i Hf możliwe jest otrzymanie pochodnych difosfidowych zgodnie z reakcją (5).



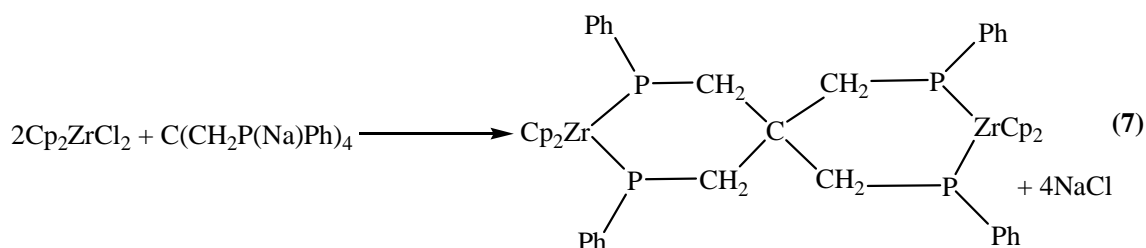
Pochodne difosfidowe są bardzo reaktywne. Autorzy stwierdzili także występowanie równowagi (6) ^[9].



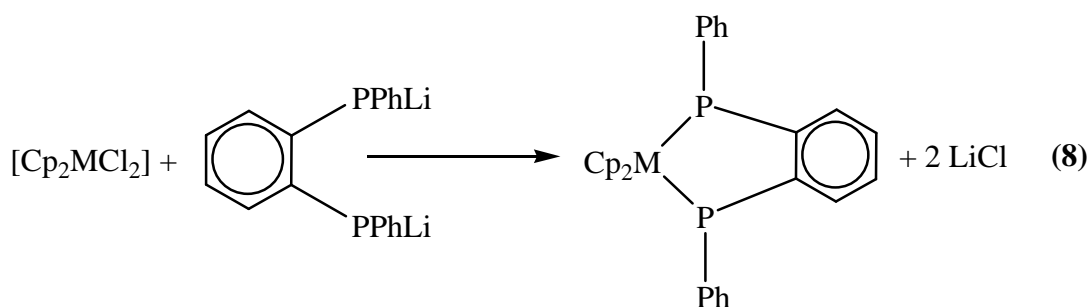
Badania reakcji $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ z $\text{Me}_2\text{PSiMe}_3$ w toluenie prowadziły do utleniającej dimeryzacji $\text{Me}_2\text{PSiMe}_3$ i otrzymania $[\text{Cp}_2\text{TiCl}(\text{Me}_2\text{PSiMe}_3)]$, MeSiCl oraz $\text{Me}_2\text{P-PMe}_2$ ^[10]

Sugestię Issleib'a o cyklicznej budowie fosfidowych kompleksów Zr (III) potwierdził Stephan i współpracownicy ^[11]. Badając reakcję $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ z LiPEt_2 wyizolowali cykliczny dimer $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu_2\text{-PEt}_2)]_2$ i określili jego strukturę w ciele stałym. Podali oni także przepis syntezy kompleksu difosfidowego $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PEt}_2)_2]$.

Historia syntez kompleksów difosfidowych bez redukcji metalu do stopnia utlenienia (III) dotyczy Zr i Hf i sięga roku 1967. Stwierdzono, że sól sodowa $\text{C}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Na})\text{Ph})_4$ w reakcji z $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ daje pochodną o strukturze spiro z dwoma układami chelatowymi ^[12] (reakcja 7).



Podobne układy chelate otrzymano w reakcji soli dilitowej o-fenylenobisfenylofosfanu z dichlorkami metalocenów $[\text{Cp}_2\text{MCl}_2]$ (reakcja 8) ^[13].



Bardzo ważna jest praca Baker'a i współpracowników ^[14]. Autorzy stwierdzili, że aby otrzymać pochodne difosfidowe typu $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{PEt}_2)_2]$, reakcję trzeba prowadzić w $-80\text{ }^\circ\text{C}$ dla $\text{M} = \text{Zr}$ i w $+80\text{ }^\circ\text{C}$ dla $\text{M} = \text{Hf}$. Świadczy to o znacznie mniejszej reaktywności $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$ w porównaniu do $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$. Badania struktury krystalicznej $[\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{PEt}_2)_2]$ przyniosły zaskakujący rezultat, stwierdzono że dwie grupy fosfidowe w tym kompleksie związane są z atomem Hf w różny sposób. W roztworze istnieje szybka

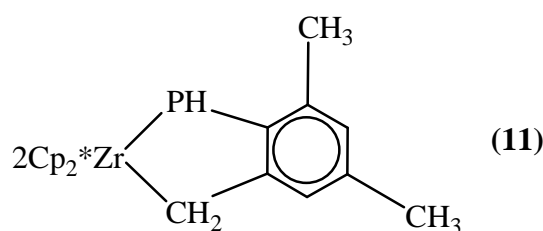
pochoďnej $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PHDmp})_2]$. Autorzy dyskutuj przyczyny rznego wiązania grup fosfidowych z centrum Cp_2M ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$). Stwierdzili oni, że przyczyn pskiej geometrii wokół atomu fosforu jest donorowanie wolnej pary elektronowej pskiego atomu fosforu na orbital a_1 pierścienia cyklopentadienyłowego, a nie tendencja do osiągnięcia 18 elektronów walencyjnych przez atom Zr lub Hf ^[17].

Okazało się, że tendencja do przyjmowania dwóch geometrii przy atomach fosforu nie zawsze jest widoczna. Hey-Hawkins zbadala strukturę $[\text{Cp}'_2\text{Zr}\{\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ ($\text{Cp}' = \text{MeC}_3\text{H}_4$) i stwierdziła, że obydw atomy fosforu wykazują geometri planarną i długość wiązania $\text{P-Zr} \approx$ średnio 261 pm ^[18].

Zupełnie inne wyniki otrzymał Stephan. Stwierdził, że w kompleksie $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\text{PHMes})_2]$ obydw atomy fosforu wykazują geometri piramidalną, natomiast wiązania P-Zr mają długość ok. 263 pm ^[19,20]. Stephan stwierdził również, że anionowy kompleks tytanu (III) $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PEt}_2)_2]^-$ zawiera dwie grupy PEt_2 z atomami fosforu o piramidalnej geometrii ^[21].

Ponadto Stephan zauważył, że kompleksy difosfidowe zawierające jako ligand grup PHAr są zasadniczo nietrwałe. Trwałość osiągają dopiero przy bardzo dużej grupie aryłowej Mes^* ($\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_4$). $[\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{PHPh})]$ w roztworze szybko przekształca się w $[\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\eta^2\text{-PhP-P=PPh})]$ i następnie powoli przechodzi w $[\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\eta^3\text{-PhP-PhP-PPh})]$.

Kompleks $[\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{PHMes})_2]$ jest bardziej trwały, rozkłada się z utworzeniem kompleksu z ligandem difosfenowym $[\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\eta^2\text{-MesP=P Mes})]$. Oprócz tego kompleks ten ulega ortometalacji z udziałem grupy metylowej dając kompleks o budowie (11) ^[20]



Autor twierdził, że ortometalacja jest prawdopodobnie efektem powstawania nietrwałego, przejściowego kompleksu fosfinidowego $[\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{PMes})]$. Stosując strategi stabilizacji kompleksu przez dużą zawad przestrzenną liganda, Stephan otrzymał trwały, ale reaktywny kompleks fosfinidowy $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PMe}_3)(\text{P-Mes}^*)]$ ^[20].

Hey-Hawkins również opisała nietrwałość kompleksów fosfidowych z ligandem -PHR otrzymanych w reakcji $[\text{Cp}_2\text{MeCl}_2]$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) z $\text{P}(\text{Ph})\text{HLi}$. Produktem jest $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PPh})_3]$ ^[22] podobnie jak $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\text{PPh})_3]$ ^[20]. Wynikiem reakcji $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ z

PCy(H)Li jest podobny związek $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PCy})_3]$ ^[23]. Hey-Hawkins stwierdziła również, że MesP(H)Li reaguje z chlorkiem cyrkonocenu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Et})_2\text{ZrCl}_2]$ z utworzeniem wiązania P-P. Otrzymała także w postaci krystalicznej kompleks difosfenowy $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Et})_2\text{Zr}(\eta^2\text{-MesP=PMes})]$ ^[24].

Dla dużych grup fosfanylowych można stosunkowo łatwo wyizolować pochodne monofosfidowe typu $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{Cl})\text{PR}'\text{R}'']$. Pierwszym kompleksem tego typu zbadanym za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej był kompleks $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{Zr}(\text{Cl})(\text{PHTipp})]$ (Tipp = 2,4,6-ⁱPr₃C₆H₂) ^[25].

Możliwe jest również otrzymanie kompleksu difosfidowego $[(\eta^5\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{Zr}(\text{PHTipp})_2]$. Analiza rentgenowska pochodnej monofosfidowej wykazała, że otoczenie fosforu jest piramidalne, a wiązanie Zr-P ma długość 263,8(5) pm co odpowiada pojedynczemu wiązaniu Zr-P ^[25]. Podobne wyniki uzyskał Protasiewicz ^[17].

Stephan otrzymał również pochodną monofosfidową z bardzo dużą grupą fosfidową $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{PHMes}^*]$. Stwierdził on piramidalną geometrię przy atomie fosforu. Otrzymał także ciekawe rezultaty dotyczące trwałości liganda fosfidowego -PHMes*. Wprowadzenie dużej grupy Mes* powoduje osłabienie wiązania P-C w tej grupie. Efektem reakcji chlorków cyrkonocenów z H₂PMes* są często kompleksy z „nagim” atomem fosforu powiązanym tylko z atomami Zr ^[26].

Podobnie związek KPHMes* w reakcji z $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ daje kompleks monofosfidowy $[\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}(\text{PHMes}^*)]$. Nadmiar KPHMes* powoduje reakcje prowadzące do oderwania grupy Mes* od atomu fosforu i powstawanie kompleksów $[(\text{Cp}_2^*\text{Zr})_2(\mu\text{-P}_2)]$ oraz paramagnetycznego $[\text{Cp}^*\text{Zr}(\mu\text{-P})\text{ZrCp}^*_2]$ ^[27]. Wiązanie Zr-P i Hf-P w kompleksach fosfidowych i fosfinidowych jest bardzo reaktywne, szczególnie wobec odczynników z grupami C = O, CCl₂, SiCl₂. Jest to spowodowane tendencją do tworzenia wiązania Zr-O czy też Zr-Cl. Również reakcje $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PMes}^*)\text{PMe}_3$ z benzaldehydem lub benzofenonem daje odpowiednie fosfaalkeny. Reaktywność wiązania P-Zr w tym związku ma duże znaczenie w reakcjach z CH₂Cl₂ i CHCl₃ gdzie otrzymuje się odpowiednie fosfaalkeny z dobrą wydajnością ^[28].

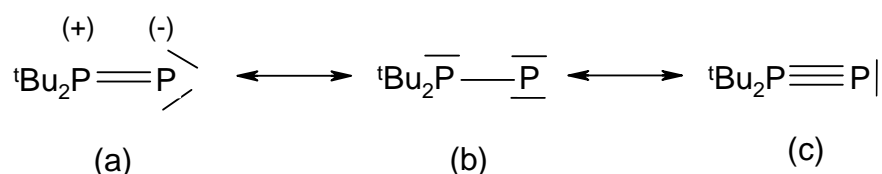
Dla wiązania Zr-PR₂ bardzo typowe są reakcje włączania (insercji). Hey-Hawkins badała reakcje włączania cząsteczki P₄ do kompleksu $[\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ ^[29]. Badano także insercję CS₂, izonitryli, oraz diazoalkanów do wiązania Zr-P w $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]$ ^[30, 31, 32, 33].

3. Kompleksy fosfanylofosfinidenowe metali przejściowych

Badania dotyczące chemii kompleksów fosfanylofosfinidenowych prowadzone są już od ponad 20 lat. Pierwsze badania w tej dziedzinie prowadził Jerzy Pikies podczas pobytu u prof. Fritza, następnie ta tematyka została kontynuowana przez prof. Pikies. Od niedawna (2004 r.) kompleksy fosfanylofosfinidenowe są również przedmiotem zainteresowań zespołu prof. Cummins'a z Massachusetts Institute of Technology.

Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono kilka ważnych szczegółów dotyczących kompleksów fosfanylofosfinidenowych, Stwierdzono, że

1. Fosfanylofosfinideny (R_2P-P) należą do grupy fosfinidenów i można je zaliczyć do analogów znanych już nitrenów, karbenów i sililenów
2. Fosfanylofosfiniden charakteryzuje obecność wolnej pary elektronowej na podstawniku w pozycji α do atomu centralnego
3. Samego fosfanylofosfinidenu R_2P-P nie udało się otrzymać w stanie wolnym, a wszelkie próby jego izolacji zakończyły się niepowodzeniem. Rezultaty obliczeń przeprowadzonych przez A. Hermana dla cząsteczki ${}^tBu_2P-P$ wykazały, że wiązanie P-P jest krótsze niż podwójne wiązanie P=P w difosfenach (~ 204 pm) ^[34] i jest także znacząco spolaryzowane ^[35].
4. Cząsteczkę fosfanylofosfinidenu można przedstawić za pomocą trzech struktur mezomerycznych

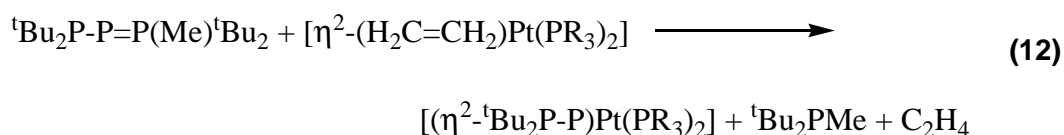


Forma (a), którą charakteryzuje płaska budowa cząsteczki i bardzo krótkie wiązanie P-P, najlepiej opisuje strukturę liganda ${}^tBu_2P-P$ związanego na sposób η^2 obecnego w dotychczas otrzymanych kompleksach Pt(0) i których budowa została określona przy pomocy rentgenowskiej analizy strukturalnej. Jest ona także zgodna z wynikami rozważań teoretycznych, które przewidują, że najmniejszą energię ma cząsteczka zgodna ze wzorem Lewisa (a). Pewne reakcje prekursora fosfanylofosfinidenu, jakim jest ${}^tBu_2P-P=P(X)Bu_2$ ($X = Me, Br$), jak na przykład trimeryzacja i tetrameryzacja ${}^tBu_2P-P$ podczas termicznego przegrupowania wyżej wspomnianego prekursora przebiegają zgodnie z wzorem

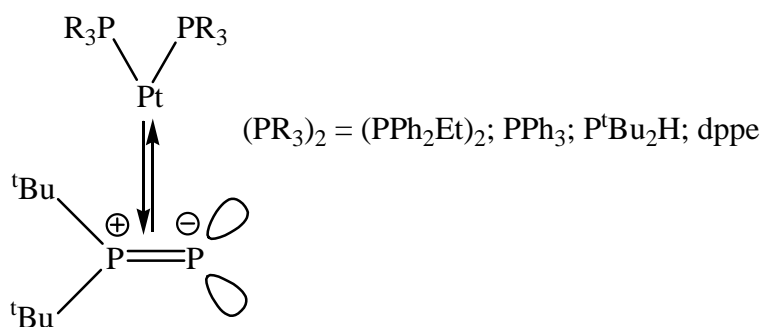
Lewisa (b) dla ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}$. Podobnie wzór (b) dobrze opisuje właściwości liganda ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}$ w kompleksie terminalnym $[\text{Cp}_2(\text{Me}_2\text{PPh})\text{Zr}(\eta^1\text{-P-P}^t\text{Bu}_2)]$. Dotychczas zbadane struktury związków kompleksowych zawierających ligand ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}$ nie potwierdziły kompleksów z udziałem formy (c) liganda.

5. Pierwszym prekursorem liganda fosfanylofosfinidenowego były fosfanylofosfinidenofosforany ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P(X)}^t\text{Bu}_2$ ($\text{X} = \text{Me}, \text{Br}$)
6. W wyniku badań prowadzonych w ostatnich latach przez grupę prof. Pikiesa stwierdzono, że zdecydowanie lepszym prekursorem liganda fosfanylofosfinidenowego są pochodne litowe difosfanów $\text{R}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$, które nie tylko są prostsze w syntezie, ale również pozwalają na otrzymywanie kompleksów fosfanylofosfinidenowych z ligandami R innymi niż grupa ${}^t\text{Bu}$.
7. Fosfanylofosfiniden w kompleksach z metalami przejściowymi może pełnić rolę liganda π -elektronowego

Pierwsze kompleksy fosfanylofosfinidenowe to kompleksy platyny (0). Otrzymano je w wyniku reakcji (12) fosfanylofosfinidenofosforanu z kompleksami $[\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Pt}(\text{PR}_3)_2]$ gdzie $(\text{PR}_3)_2 = (\text{PPh}_2\text{Et})_2$ ^[36], $(\text{PPh}_3, \text{P}^t\text{Bu}_2\text{H})$ ^[37], dppe ^[38].



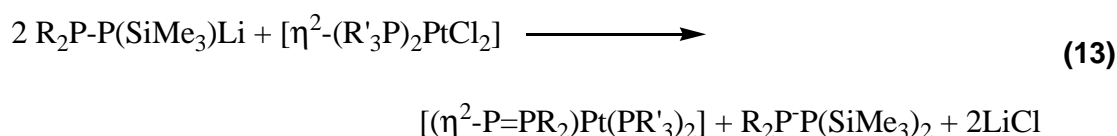
Strukturę Lewisa tych kompleksów przedstawiono na rysunku 1.



Rysunek 1. Struktura Lewisa kompleksów typu $[(\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P})\text{Pt}(\text{PR}_3)_2]$

Są to kompleksy typu η^2 , w których ligand fosfanylofosfinidenowy ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}$ wykazuje koordynację η^2 w stosunku do atomu platyny, a układ zawierający cztery atomy fosforu i atom platyny jest prawie płaski.

Kolejne, analogiczne kompleksy platyny otrzymano w wyniku reakcji (13) pochodnych litowych difosfanów $\text{R}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ gdzie $\text{R} = {}^t\text{Bu}, {}^i\text{Pr}, \text{Et}_2\text{N}, {}^i\text{Pr}_2\text{N}$ z fosfanowymi kompleksami platyny typu $(\text{R}'_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ gdzie $\text{R}'_3\text{P} = \text{Et}_3\text{P}, \text{Et}_2\text{PhP}, \text{EtPh}_2\text{P}, p\text{-Tol}_3\text{P}, {}^i\text{Pr}_3\text{P}$.



Powstawanie tych kompleksów potwierdzono metodami ${}^{31}\text{P}$ NMR i ${}^1\text{H}$ NMR, natomiast trzy z nich $[(\eta^2\text{-P=P}^i\text{Pr}_2)\text{Pt}(p\text{-Tol}_3\text{P})_2]$, $[(\eta^2\text{-P=P}^t\text{Bu}_2)\text{Pt}(p\text{-Tol}_3\text{P})_2]$ oraz $[(\eta^2\text{-P=P}({}^i\text{Pr}_2\text{N})_2)\text{Pt}(p\text{-Tol}_3\text{P})_2]$ wyizolowano w postaci krystalicznej i określono ich strukturę w cieple stałym metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej.

Cechy charakterystyczne kompleksów fosfanylofosfinidenowych platyny $[(\eta^2\text{-R}_2\text{P1=P2})\text{Pt}(\text{P3,4R}'_3)_2]$ wynikające z analizy NMR ${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ to:

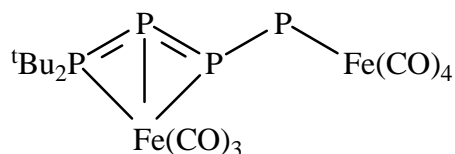
- duża wartość stałej sprzężenia ${}^1\text{J}(\text{P1-P2})$ (świadcząca o obecności wiązania wielokrotnego między atomami fosforu w ligandzie $\text{R}_2\text{P1-P2}$)
- stosunkowo mała wartość stałej sprzężenia ${}^1\text{J}(\text{P1-Pt})$
- bardzo mała wartość stałej sprzężenia ${}^1\text{J}(\text{P2-Pt})$
- stosunkowo duże wartości stałych sprzężenia ${}^1\text{J}(\text{P3-Pt})$ i ${}^1\text{J}(\text{P4-Pt})$ (są to typowe wartości stałych sprzężenia dla kompleksów fosfanowych platyny)

Oprócz kompleksów fosfanylofosfinidenowych platyny, próbowano też otrzymać analogiczne kompleksy innych metali przejściowych m.in. Ni, Pd, Fe, Mo, Co, Zr i Ti.

W każdym z przypadków otrzymywano wiele interesujących kompleksów, jednak nie wyizolowano kompleksów fosfanylofosfinidenowych.

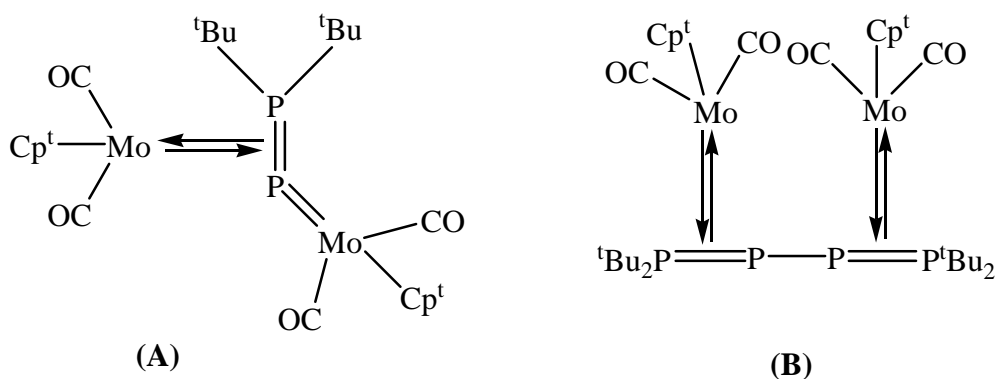
Dla Ni i Pd nie udało się otrzymać kompleksów fosfanylofosfinidenowych w postaci krystalicznej, mimo że widma ${}^{31}\text{P}$ NMR wykazywały podobieństwa do kompleksów fosfanylofosfinidenowych $\text{Pt}(0)$.

Próby otrzymania kompleksów fosfanylofosfinidenowych Fe w reakcji ${}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}=\text{P}(\text{Me}){}^t\text{Bu}_2$ z $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ zakończyły się otrzymaniem $[\mu-(1,2,3:4-\eta-{}^t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P}=\text{P}-\text{P}{}^t\text{Bu}_2)\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}]$ (Rysunek 2) oraz innych kompleksów żelaza.



Rysunek 2. Struktura Lewisa $[\mu-(1,2,3:4-\eta-{}^t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P}=\text{P}-\text{P}{}^t\text{Bu}_2)\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}]$

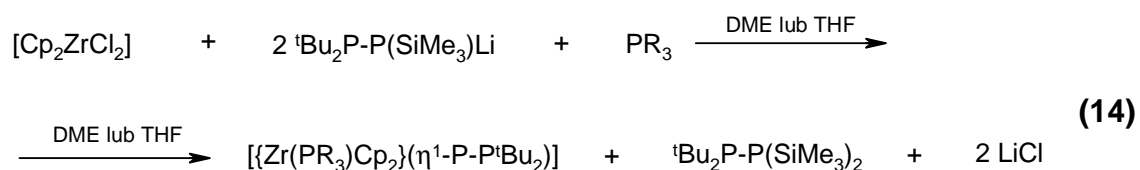
W przypadku reakcji $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}^t]_2$ z ${}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}=\text{P}(\text{Me}){}^t\text{Bu}_2$ otrzymano jako główny produkt dwurdzeniowy kompleks fosfanylofosfinidenowy $[\mu-(1,2:2-\eta-{}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P})\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}^t\}_2]$ (Rysunek 3 A) oraz jako uboczny produkt kompleks dwurdzeniowy $[\mu-(1,2:3,4-\eta-{}^t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P}-\text{P}{}^t\text{Bu}_2)\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}^t\}_2]$, tylko widno NMR (Rysunek 3 B).



Rysunek 3. Struktury Lewisa $[\mu-(1,2:2-\eta-{}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P})\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}^t\}_2]$ oraz $[\mu-(1,2:3,4-\eta-{}^t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P}-\text{P}{}^t\text{Bu}_2)\{\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}^t\}_2]$

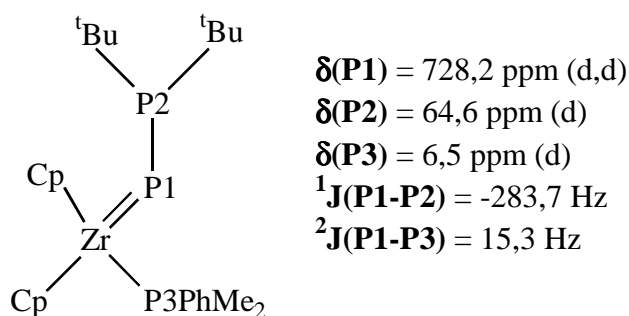
W ostatnim czasie najszersze badania prowadzone były dla Zr. Otrzymane wyniki okazały się być bardzo interesujące. Przede wszystkim otrzymano pierwszy terminalny kompleks fosfanylofosfinidenowy. Terminalne, nukleofilowe kompleksy zawierające ligand fosfinidenowy P-R są stosunkowo nieliczną klasą związków^[39]. Trwałość tych kompleksów została osiągnięta przez zastosowanie grup R o dużej zawadzie sterycznej (R jest grupą, która nie ulega koniunkcji z atomem fosforu o deficycie elektronów). Niedawno otrzymano terminalne, elektrofilowe kompleksy z ligandem aminofosfinidenowym ${}^i\text{Pr}_2\text{N}-\text{P}$ i w niektórych przypadkach określono ich struktury krystaliczne^[40, 41, 42, 43].

Pierwszy terminalny kompleks fosfanylofosfinidenowy cyrkonu otrzymano w wyniku reakcji $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ z ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ w obecności PPhMe_2 w DME zgodnie z równaniem (14)



$\text{PR}_3 = \text{PMe}_3, \text{PPhMe}_2, \text{PPhEt}_2, \text{PPh}_2\text{Et}$

Cechą charakterystyczną tego związku jest pojedyncze wiązanie P-P w ligandzie ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}$. Syntezę prowadzono w obecności dużego nadmiaru PhPMe_2 w DME jako rozpuszczalniku. Produkty reakcji badano przy pomocy spektroskopii ${}^{31}\text{P}$ NMR. Strukturę Lewisa tego kompleksu przedstawiono na rysunku 4.



Rysunek 4. Dane ${}^{31}\text{P}$ NMR kompleksu $[\{\text{Zr}(\text{PPhMe}_2)\text{Cp}_2\}(\eta^1\text{-P-P}^t\text{Bu}_2)]$

4. Cel i zakres pracy

Jednym z celów prezentowanej pracy było zbadanie reaktywności pochodnych litowych difosfanów $R_2P-P(SiMe_3)Li$ gdzie $R = ^tBu, ^iPr, ^iPr_2N, Et_2N$ w stosunku do chlorków hafnocenów. Określenie dogodnych warunków syntezy, a także wydzielenie powstałych kompleksów i scharakteryzowanie ich metodami rentgenowskiej analizy strukturalnej pojedynczego kryształu oraz metodami magnetycznego rezonansu jądrowego ^{31}P i 1H .

Drugim zasadniczym celem było zbadanie możliwości zastosowania pochodnych litowych trifosfanów $^tBu_2P-PLi-P^tBu_2$ oraz $^tBu_2P-PLi-P(NEt_2)_2$ jako prekursorów liganda $^tBu_2P=P-P^tBu_2$ w reakcjach z fosfanowymi kompleksami Ni, Pd i Pt typu L_2MCl_2 gdzie $L = Et_3P, Et_2PhP, EtPh_2P, p-Tol_3P, ^iPr_3P, 1/2dppe$ oraz wyizolowanie produktów tych reakcji w postaci monokryształów.

Zakres pracy obejmował:

- otrzymanie difosfanów $R_2P-P(SiMe_3)_2$, gdzie $R = ^iPr, ^iPr_2N, Et_2N, ^tBu$ oraz ich pochodnych litowych $R_2P-P(SiMe_3)Li$, gdzie $R = ^iPr, ^iPr_2N, Et_2N, ^tBu$
- otrzymanie pochodnej litowej trifosfanu $(Et_2N)_2P-PLi-P^tBu_2$
- zbadanie reaktywności pochodnych litowych difosfanów ze związkami L_2HfCl_2 gdzie $L = Cp^*, Cp, Cp^{Me}$
- wyizolowanie powstałych produktów reakcji $R_2P-P(SiMe_3)Li$ z L_2HfCl_2 w postaci krystalicznej i zbadanie ich metodami rentgenowskiej analizy strukturalnej
- zbadanie reaktywności pochodnych litowych trifosfanów $R_2P-PLi-PR_2'$ gdzie $R = ^tBu$ $R' = ^tBu, Et_2N$ wobec fosfanowych kompleksów L_2MCl_2 gdzie $M = Ni, Pd, Pt$ $L = Et_3P, Et_2PhP, EtPh_2P, p-Tol_3P, ^iPr_3P, 1/2dppe$
- wyizolowanie produktów reakcji $R_2P-PLi-PR_2'$ gdzie $R = ^tBu$ $R' = ^tBu, Et_2N$ z L_2MCl_2 w postaci krystalicznej i zbadanie ich metodami rentgenowskiej analizy strukturalnej.

BADANIA WŁASNE

Badania własne podzieliłam na następujące działy:

1. Synteza substratów potrzebnych do dalszych badań, a także określenie ich struktury krystalicznej, w przypadku gdyby nie była znana.
 2. Badanie reaktywności pochodnych litowych difosfanów $R_2PP(SiMe_3)Li$ gdzie $R = {}^tBu, {}^iPr, {}^iPr_2N, Et_2N$ w stosunku do chlorków hafnocenów $[Cp_2HfCl_2]$, $[Cp^*_2HfCl_2]$ oraz $[(Cp^{Me})_2HfCl_2]$. Określenie optymalnych warunków syntezy, a także wyizolowanie otrzymanych produktów w postaci monokrystalicznej i określenie ich struktury krystalicznej metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej. Zbadanie ewentualnego mechanizmu reakcji, a także określenie produktów powstających w trakcie syntezy przy użyciu spektroskopii NMR.
 3. Badanie reaktywności pochodnych litowych trifosfanów ${}^tBu_2PPLiP{}^tBu_2$ oraz ${}^tBu_2PPLiP(NEt_2)_2$ w stosunku do kompleksów typu $[(R_3P)_2MCl_2]$ gdzie $M = Ni, Pd, Pt$; $(R_3P) = Et_3P, Et_2PhP, EtPh_2P, p-Tol_3P, {}^iPr_3P, 1/2dppe$. Tak jak i w poprzednim przypadku głównym celem było określenie optymalnych warunków syntezy, a także wyizolowanie otrzymanych produktów w postaci monokrystalicznej i określenie ich struktury krystalicznej metodą pojedynczego kryształu. Zbadanie ewentualnego mechanizmu reakcji, a także określenie produktów powstających w trakcie syntezy przy użyciu spektroskopii NMR. Dodatkowo porównanie reaktywności obydwu pochodnych litowych trifosfanów.
-

5. Synteza substratów

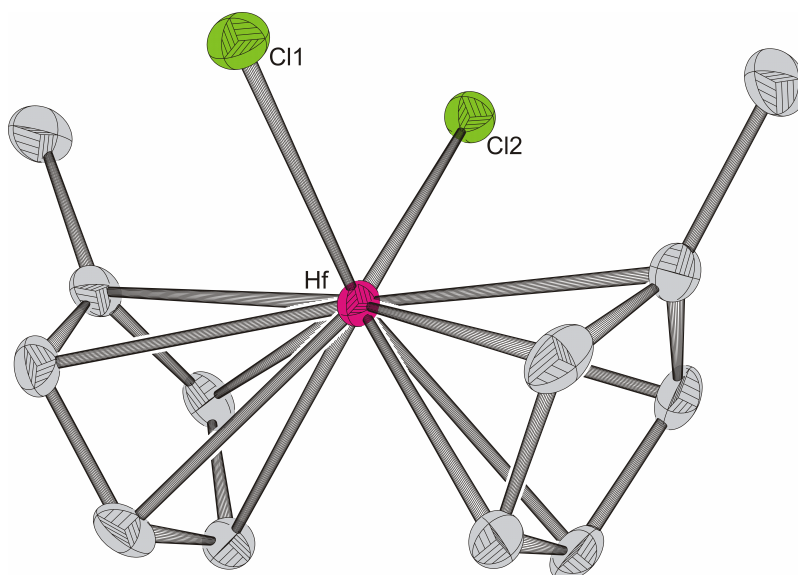
Syntezy substratów przeprowadzałam wg metod literaturowych. Niektóre z syntez, które dały nieoczekiwane wyniki lub nowe struktury rentgenowskie omówiłam dokładniej.

5.1 Struktura $[(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{HfCl}_2]$

W swoich badaniach nad reaktywnością pochodnych litowych difosfanów $\text{R}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ w stosunku do chlorków hafnocenów stosowałam 3 pochodne hafnocenowe. Jedną z nich był $[(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{HfCl}_2]$. W wyniku reakcji (15) prowadzonej w THF jako rozpuszczalniku, drogą krystalizacji z toluenu otrzymałam w temperaturze -70°C bezbarwne monokryształy $[(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{HfCl}_2]$ (**I**)^[44].



Struktura ich została określona metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej i przedstawiona na rysunku (5).



Rysunek 5. Struktura cząsteczki $[(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{HfCl}_2]$ (**I**)

(elipsoidy termiczne 50%, pominięto atomy wodoru i numerację atomów węgla)

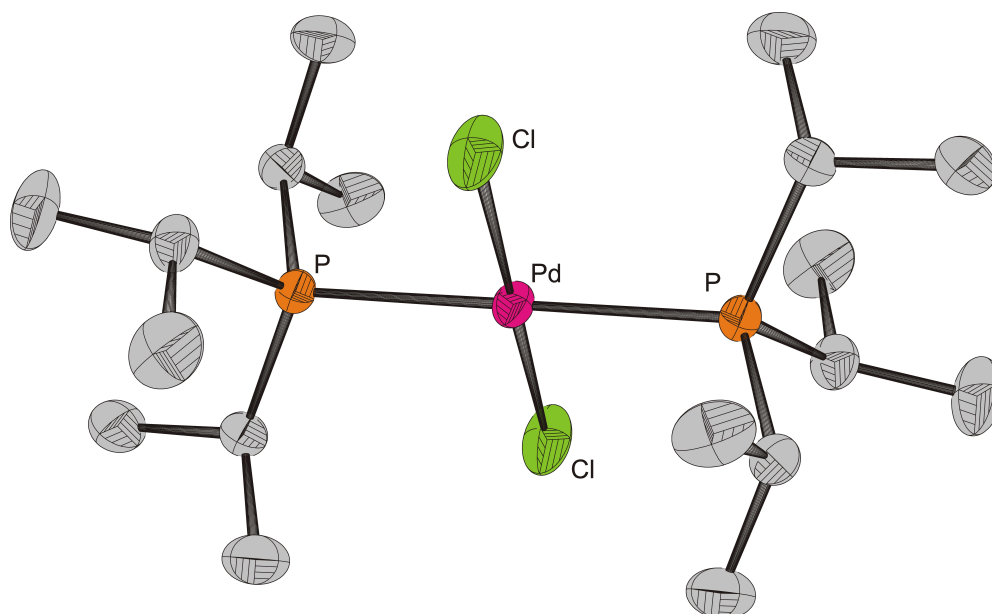
Wybrane długości wiązań [pm] i kąty $^\circ$]: Hf-Cl1 243,8; Hf-Cl2 242,9; Cl1-Hf-Cl2 92,97

Otrzymany związek krystalizuje w układzie rombowym w grupie przestrzennej $Pnma$ z czterema cząsteczkami w komórce elementarnej. Pojedyncza cząsteczka jest cząsteczką symetryczną, z centralnie położonym atomem hafnu, który połączony jest z dwiema grupami Cp^{Me} oraz dwoma atomami Cl. Kąt między Cl1-Hf-Cl2 jest praktycznie kątem prostym wynosi $92,97^\circ$. W literaturze spotkałam się z opisami metod otrzymywania $[(Cp^{Me})_2HfCl_2]$, jednakże struktura krystaliczna tego związku do tej pory nie została określona. Struktury krystaliczne innych chlorków hafnocenów m.in. $[Cp_2HfCl_2]$ ^[45], oraz $[Cp^*_2HfCl_2]$, które wykorzystywałam w swoich badaniach są znane. Porównując $[(Cp^{Me})_2HfCl_2]$ z $[Cp_2HfCl_2]$ lub analogicznym $[(Cp^{Et})_2HfCl_2]$ ^[46] widać wyraźną tendencję do tworzenia kąta prostego Cl1-Hf-Cl2, a także charakterystyczne ustawienie pierścieni cyklopentadienylowych względem siebie. Kąt między Ze1-Hf-Ze2 (Ze-środek pierścienia cyklopentadienylowego) w $[(Cp^{Me})_2HfCl_2]$ wynosi 130° , a dla $[Cp_2HfCl_2]$ $129,2^\circ$.

5.2 Struktura [*trans*-(ⁱPr₃P)₂PdCl₂]

W swojej pracy zajmowałam się badaniem reaktywności pochodnych litowych trifosfanów ${}^tBu_2P-PLi-P{}^tBu_2$ i ${}^tBu_2P-PLi-P(NEt_2)_2$ w stosunku do związków $[(R_3P)_2MCl_2]$ gdzie $M = Ni, Pt, Pd$; $(R_3P) = Et_3P, Et_2PhP, EtPh_2P, p-Tol_3P, {}^iPr_3P, 1/2dppe$. Nieprzereagowany kompleks palladu [*trans*-(ⁱPr₃P)₂PdCl₂] (**II**) występujący w postaci żółtego proszku, wydzieliłam z reakcji ${}^tBu_2PPLi{}^tBu(SiMe_3)$ z $[({}^iPr_3P)_2PdCl_2]$ w wyniku krystalizacji z toluenu w temperaturze $+4^\circ C$ w postaci żółtych monokryształów.

Jego struktura została określona metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej i przedstawiona na Rysunku 6.



Rysunek 6. Struktura cząsteczki [*trans*-(ⁱPr₃P)₂PdCl₂] (**II**)

(elipsoidy termiczne 50%, pominięto atomy wodoru i numerację atomów węgla)

Wybrane długości wiązań [pm] i kąty [°]: Cl-Pd 230,3; P-Pd 236,03; Cl-Pd-Cl 180,0; P-Pd-P 180,0

Otrzymany związek **II** krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej $P2_1/c$ z 2 cząsteczkami w komórce elementarnej. Jest to związek symetryczny, a centrum symetrii stanowi atom palladu. Długości wiązań wynoszą odpowiednio (Pd-Cl) = 230,3 pm (Pd-P) = 236,06 pm, a kąty Cl-Pd-Cl oraz P-Pd-P 180°. Geometria wokół atomu palladu jest płaska kwadratowa. Długości wiązań Pd-P (236 pm) oraz Pd-Cl (230,3 pm), a także kąty P-Pd-Cl (89,92° i 90,18°) są typowe dla [*trans*-(R₃P)₂PdCl₂]. Dla kompleksu [*cis*-(Me₃P)₂PdCl₂] [47] długości wiązań Pd-Cl oraz Pd-P wynoszą odpowiednio 237,4 pm i 225,8 pm. Wynika z tego, że dla izomeru *cis* wiązanie Pd-Cl jest dłuższe, a Pd-P jest krótsze niż w przypadku izomeru *trans*. Jest to wyraźna ilustracja efektu *trans*.

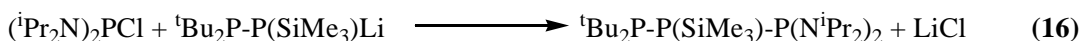
5.3 Synteza pochodnych litowych trifosfanów R₂P-PLi-PR₂

Założyłam, iż w swoich badaniach wykorzystam cztery związki litowe: ^tBu₂PPLiP^tBu₂, ^tBu₂PPLiP(NEt₂)₂, ^tBu₂PPLiP(NⁱPr₂)₂, ^tBu₂PPLiPPh₂. Niestety próby syntezy dwóch ostatnich zakończyły się niepowodzeniem. W rezultacie wykorzystałam jedynie dwa związki, ^tBu₂PPLiP^tBu₂ i ^tBu₂PPLiP(NEt₂)₂.

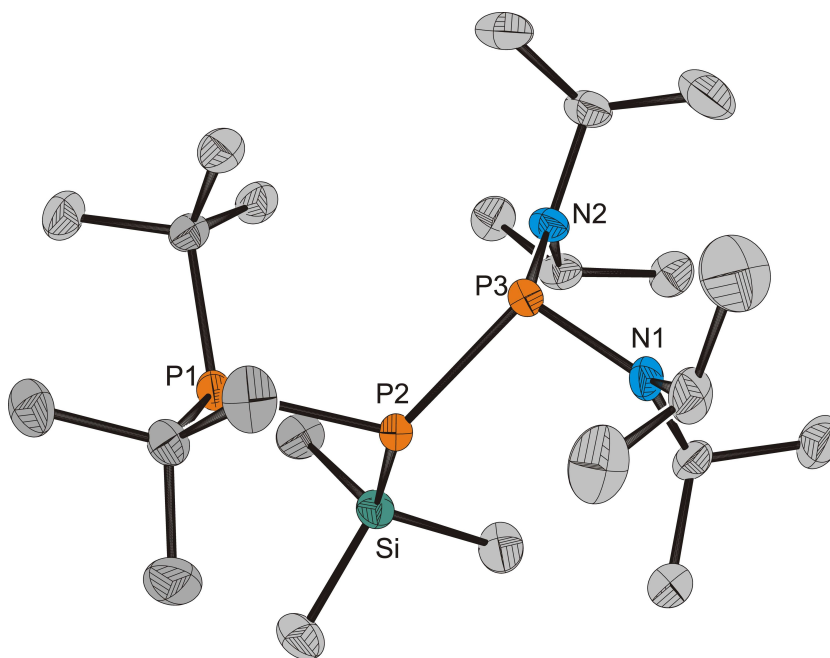
5.3.1 Struktura ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$

Pierwszym etapem syntezy pochodnych litowych trifosfanów jest otrzymanie pochodnej trimetylosililowej trifosfanu, która następnie w wyniku reakcji litowania za pomocą ${}^n\text{BuLi}$ w THF prowadzi do otrzymania pochodnej litowej.

Prowadząc syntezę analogicznie do syntezy ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{NEt}_2)_2$ ^[48], do $({}^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PCl}$ wkropliłam ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ (reakcja 16).



Reakcję prowadziłam w toluenie jako rozpuszczalniku. W wyniku krystalizacji z pentanu w temperaturze $-30\text{ }^\circ\text{C}$ otrzymałam bezbarwne kryształy ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$ (**III**). Ich struktura została określona za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej i przedstawiona na Rysunku 7.



Rysunek 7. Struktura cząsteczki ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$ (**III**)

(elipsoidy termiczne 50%, pominięto atomy wodoru i numerację atomów węgla)

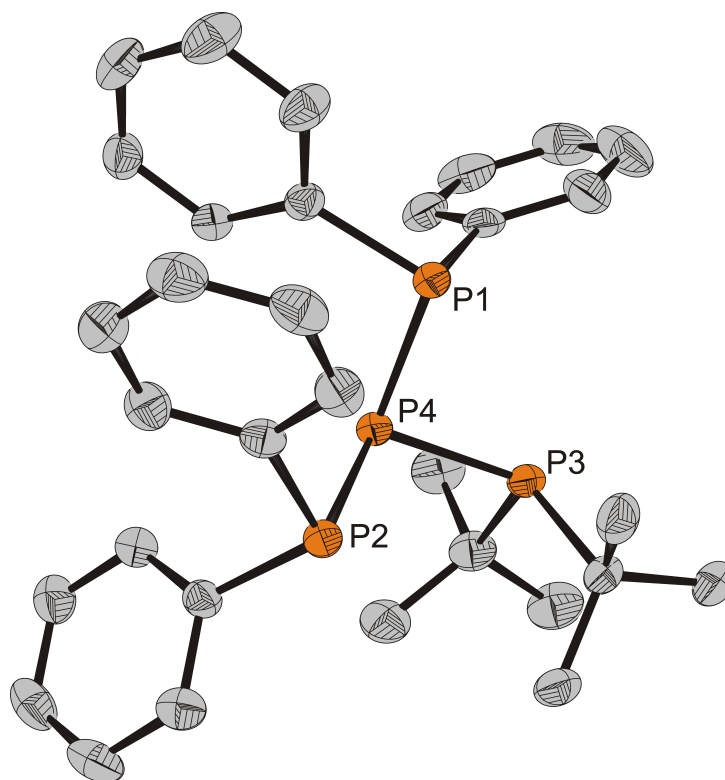
Wybrane długości wiązań [pm] i kąty [°]: P1-P2 220,86; P2-P3 225,75; P2-Si 227,29; P1-P2-P3 117,43; P1-P2-Si 95,14; P3-P2-Si 127,69

Związek **III** krystalizuje w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej P -1 z dwiema cząsteczkami w komórce elementarnej. Pojedyncza cząsteczka zawiera łańcuch złożony z trzech atomów fosforu podstawionych na jednym końcu dwiema grupami ^tBu, a na drugim dwiema grupami ⁱPr₂N. Na środkowym atomie fosforu znajduje się jedna grupa trimetylosililowa. Długości wiązań P1-P2 oraz P2-P3 wynoszą odpowiednio 220,86 pm i 225,75 pm i wskazują wyraźnie, że wiązania P–P mają charakter wiązania pojedynczego. Kąt P1-P2-P3 wynosi 117,43°.

Niestety w wyniku próby litowania otrzymanego ^tBu₂P-P(SiMe₃)-P(NⁱPr₂)₂ za pomocą ⁿBuLi nie otrzymałam oczekiwanej pochodnej litowej ^tBu₂P-PLi-P(NⁱPr₂)₂. W trakcie wielokrotnych prób krystalizacji uzyskałam, z niewielką wydajnością, bezbarwne kryształy. Okazały się one nietrwałe w temperaturze pokojowej. Próba ich wyizolowania z roztworu i określenia struktury metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej zakończyła się niepowodzeniem.

5.3.2 Struktura (Ph₂P)₂P(P^tBu₂)

Analogicznie do opisanej wyżej reakcji (16) próbowałam otrzymać ^tBu₂PPLiPPh₂. Do Ph₂PCl wkropliłam ^tBu₂P-P(SiMe₃)Li^[49]. Reakcja ta w temperaturze -30 °C prowadzi do otrzymania *isotetrafosfanu* (Ph₂P)₂P(P^tBu₂) (**IV**) zamiast ^tBu₂PP(SiMe₃)PPh₂. Bezbarwne kryształy związku (**IV**) zostały zbadane metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej, a ich struktura została przedstawiona na rysunku 8. Wynika z tego, że w zastosowanych warunkach szybkość reakcji wiązania P-SiMe₃ w powstałym ^tBu₂P-P(SiMe₃)-PPh₂ wobec Ph₂PCl jest wyższa niż wiązania P-Li w ^tBu₂P-P(SiMe₃)Li.



Rysunek 8. Struktura cząsteczki $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{P}(\text{P}^t\text{Bu}_2)$ (**IV**)

(elipsoidy termiczne 50%, pominięto atomy wodoru i numerację atomów węgla)

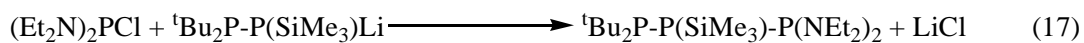
Wybrane długości wiązań [pm] i kąty [°]: **P1-P4** 223,05; **P2-P4** 224,46; **P3-P4** 222,31; **P3-P4-P1** 97,92; **P1-P4-P2** 102,93; **P3-P4-P2** 109,51

Otrzymany tetrafosfan **IV** krystalizuje w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej P-1 z dwiema cząsteczkami w komórce elementarnej. Długości wiązań P-P są podobne i wynoszą ok. 223 pm, jest to długość charakterystyczna dla wiązania pojedynczego. Sumy kątów wokół P4 ($310,26^\circ$) i P1 ($297,49^\circ$) wskazują na geometrię piramidalną. Z kolei wokół P3 ($320,58$) jest bardziej płaska. W przypadku izotetrafosfanów $(\text{R}_2\text{P})_3\text{P}$ płaska geometria wokół centralnego atomu fosforu została stwierdzona tylko dla $(^t\text{Bu}_2\text{P})_3\text{P}$ ^[50], czyli dla dużych grup R. Charakterystyczne dla tego związku jest też skrócenie wiązania P-P (219,8 pm) ^[50].

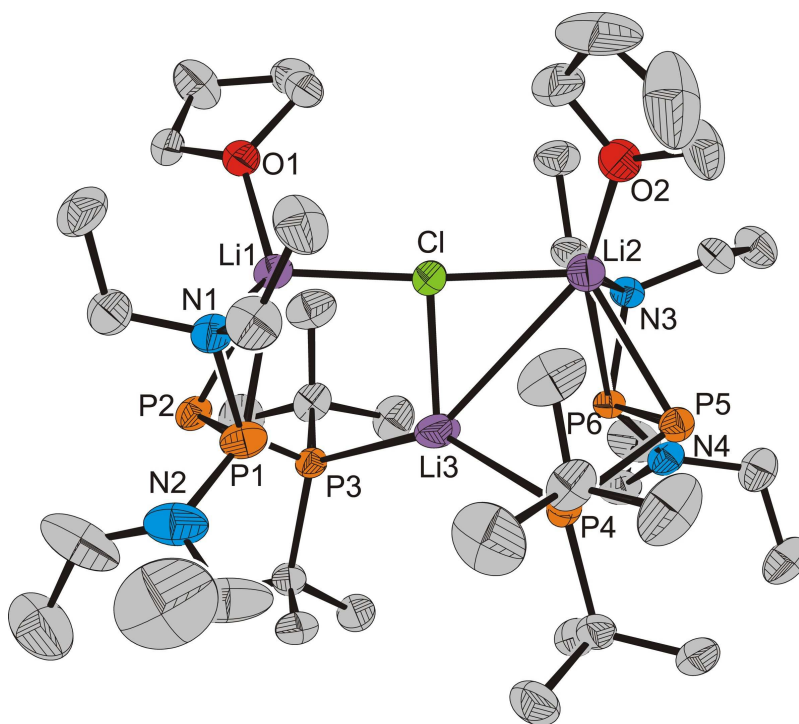
5.3.3 Struktura $2[^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{Et}_2\text{N})_2] \cdot \text{LiCl} \cdot 2\text{THF}$

Kolejnym substratem, który zamierzałam wykorzystać w swoich badaniach była pochodna litowa trifosfanu $^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{NEt}_2)_2$. Droga otrzymywania tej pochodnej

litowej jest znana i opisana w literaturze [48]. W wyniku reakcji (17) otrzymałam pochodną trimetylosililową trifosfanu ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{NEt}_2)_2$.



Analiza otrzymanych widm ${}^{31}\text{P}$ NMR potwierdziła obecność ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{NEt}_2)_2$, a dane NMR były zgodne z danymi literaturowymi. Następnie ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{NEt}_2)_2$ poddałam reakcji litowania ${}^n\text{BuLi}$ w celu otrzymania pochodnej litowej ${}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{NEt}_2)_2$. Nieoczekiwanie otrzymałam związek $2[{}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{Et}_2\text{N})_2] \cdot \text{LiCl} \cdot 2\text{THF}$ (**V**), którego struktura została potwierdzona analizą rentgenowską i przedstawiona na rysunku 9.



Rysunek 9. Struktura cząsteczki $2[{}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{Et}_2\text{N})_2] \cdot \text{LiCl} \cdot 2\text{THF}$ (**V**)

(elipsoidy termiczne 60%, pominięto atomy wodoru i numerację atomów węgla)

Wybrane długości wiązań [pm] i kąty [°]: **P1-P2** 217,25; **P2-P3** 218,42; **P4-P5** 218,38; **P5-P6** 217,02; **Li1-P2** 265,7; **Li2-P5** 262,2; **Li3-P3** 258,7; **Li3-P4** 261,2; **P1-P2-P3** 92,85; **P1-P2-Li1** 66,85; **P3-P2-Li1** 94,94; **P6-P5-P4** 93,06; **P6-P5-Li2** 68,25; **P4-P5-Li2** 95,65; **P5-P4-Li3** 97,59; **P2-P3-Li3** 103,45; **P3-Li3-P4** 143,62

Otrzymany związek **V** krystalizuje w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej P-1, z czterema cząsteczkami w komórce elementarnej. Pojedyncza cząsteczka to dimer, zawierający w swojej budowie dwie cząsteczki pochodnej litowej trifosfanu ${}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{NEt}_2)_2$ połączone mostkującą cząsteczką LiCl. Najbardziej prawdopodobną przyczyną otrzymania tego produktu jest fakt, że w trakcie syntezy pochodnej trimetylosililowej ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{NEt}_2)_2$, nie został dokładnie oddzielony chlorek litu. W ostatnim etapie reakcji, którym była reakcja litowania z użyciem ${}^n\text{BuLi}$, cząsteczka LiCl wbudowała się między dwie cząsteczki ${}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{NEt}_2)_2$.

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

Badania nad reaktywnością pochodnych litowych difosfanów $\text{R}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ wobec cyklopentadienylowych związków hafnu rozpoczęłam od reakcji z $[\text{Cp}^*_2\text{HfCl}_2]$. Reakcje przeprowadzałam w toluenie lub w THF (DME) oraz przy określonym stosunku molowym reagentów (1:1, 2:1). Reakcję prowadziłam w temperaturze $-40\text{ }^\circ\text{C}$, wkraplając do pochodnej litowej difosfanu związek hafnu. Pierwszą przesłanką zajścia reakcji, byłaby wyraźna zmiana barwy mieszaniny reakcyjnej.

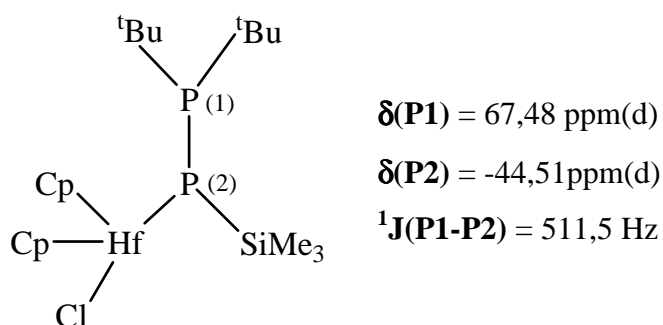
W przypadku reakcji ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ z $[\text{Cp}^*_2\text{HfCl}_2]$ mieszanina poreakcyjna zmieniła kolor jedynie z żółtego na jasno pomarańczowy. W celu wymuszenia dalszej reakcji doprowadzałam mieszaninę reakcyjną do temp. pokojowej, a potem ogrzewałam do $60\text{ }^\circ\text{C}$. Barwa roztworu nie uległa dalszej zmianie. Na tej podstawie przypuszczałam, że substraty nie reagują ze sobą. Analiza widm NMR ${}^{31}\text{P}$ potwierdziła moje przypuszczenia. W widmach NMR widoczne są głównie sygnały należące tylko do substratów. Przyczyną jest prawdopodobnie fakt, iż związek hafnu $[\text{Cp}^*_2\text{HfCl}_2]$ z dwiema grupami pentametylocyklopentadienowymi na atomie Hf charakteryzuje się zbyt dużą zawadą steryczną. W związku z tym ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ nie jest w stanie reagować z tak mocno osłoniętym atomem Hf.

7. Reakcje ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ z $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$

Wszystkie reakcje, tak jak poprzednio, prowadziłam w dwóch różnych rozpuszczalnikach THF lub toluenie. W przypadku reakcji prowadzonych w THF trudno jest, na podstawie otrzymanych widm NMR, oceniać w jakim kierunku biegnie reakcja.

Podczas wkrapiania $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$ do ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ w THF obserwowałam wyraźną zmianę barwy roztworu, jednakże wielokrotne próby wykrystalizowania produktów reakcji kończyły się niepowodzeniem. Zwykle z roztworu wypadał bezpostaciowy osad. Analiza widm ${}^{31}\text{P}$ NMR wskazuje tylko na obecność ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{H})\text{SiMe}_3$ oraz ${}^t\text{Bu}_2\text{P-PH-P}{}^t\text{Bu}_2$.

Inaczej przedstawia się sytuacja dla reakcji prowadzonych w toluenie. Analizując widma ${}^{31}\text{P}$ NMR wyraźnie widać sygnały należące do kompleksu fosfidowego $[{}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{HfClCp}_2]$ (VI), którego prawdopodobną strukturę Lewisa przedstawia rysunek 10.



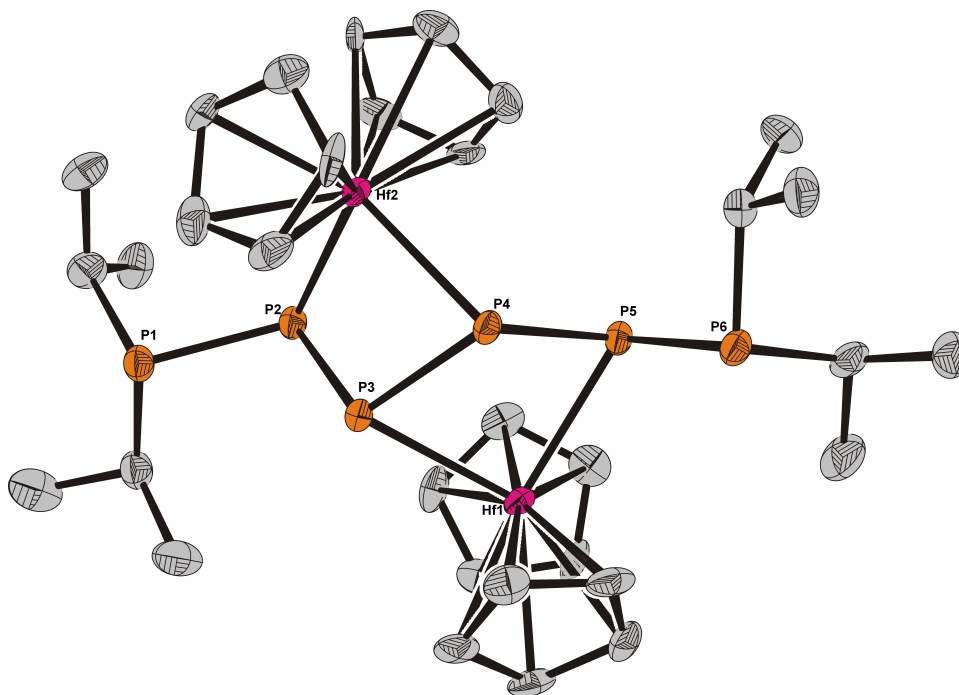
Rysunek 10. Prawdopodobna struktura Lewisa $[{}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{HfClCp}_2]$ (VI)

Stała sprzężenia P1-P2 (511,5 Hz) jest duża i wskazuje na częściowo wielokrotny charakter tego wiązania. Jest to wartość znacznie wyższa niż ${}^1\text{J}({}^t\text{Bu}_2\text{P-P}) = -283,7 \text{ Hz}$ w terminalnym kompleksie $[\text{Cp}_2(\text{PhPMe}_2)\text{Zr}(\eta^1\text{-P-P}{}^t\text{Bu}_2)]$ ^[2] i jest zbliżona do wartości charakterystycznej dla kompleksów z ligandem ${}^t\text{Bu}_2\text{P}^+=\text{P-P}{}^t\text{Bu}_2$ związanym „side-on” do centrum Pd(0) ewentualnie Pd(2) (tabela 2). Wartość ta jest typowa dla związków, w których grupa ${}^t\text{Bu}_2\text{P}$ związana jest z atomem fosforu połączonym z atomem metalu i dodatkowo z grupą trimetylosililową. Podobny kompleks został zidentyfikowany podczas badań prowadzonych z wykorzystaniem chlorków cyrkonocenów. W reakcji ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ z $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$, w toluenie, otrzymano $[{}^t\text{Bu}_2\text{P1-P2}(\text{SiMe}_3)\text{ZrClCp}_2]$ ^[2].

Kompleks ten charakteryzuje podobna, duża stała sprzężenia ${}^1\mathbf{J}(\mathbf{P1-P2}) = 520,3$ Hz, oraz przesunięcia chemiczne $\delta(\mathbf{P1}) = 68,2$ ppm(d), $\delta(\mathbf{P2}) = -3,0$ ppm(d). Zarówno w przypadku syntezy ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ z $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$, jak i z $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$, pomimo licznych prób krystalizacji, nie udało się wyizolować opisanych kompleksów w postaci monokrystalicznej, ponieważ są one bardzo dobrze rozpuszczalne, nawet w pentanie. Zatem wnioski wynikające z analizy widm NMR, nie mogą być potwierdzone przez badania rentgenograficzne.

8. Reakcje ${}^i\text{Pr}_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ z $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$

Reakcje z użyciem ${}^i\text{Pr}_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ oraz $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$ prowadziłam analogicznie jak w poprzednim przypadku. Seria wykonanych widm NMR mieszanin poreakcyjnych dla reakcji prowadzonych w THF nie pozwoliła na określenie kierunku biegu reakcji. Widma NMR są dość skomplikowane. Są to widma wyższego rzędu, pełne sygnałów trudnych do zidentyfikowania. W widmach widoczne są sygnały należące do ${}^i\text{Pr}_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{H}$, ${}^i\text{Pr}_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ oraz ${}^i\text{Pr}_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)-\text{P}^i\text{Pr}_2$. W wyniku krystalizacji z toluenu otrzymałam czerwone kryształy, które poddałam strukturalnej analizie rentgenowskiej. Otrzymałam kompleks $[({}^i\text{Pr}_2\text{P})_2\text{P}_4(\text{HfCp}_2)_2]$ (VII) (Rysunek 11)



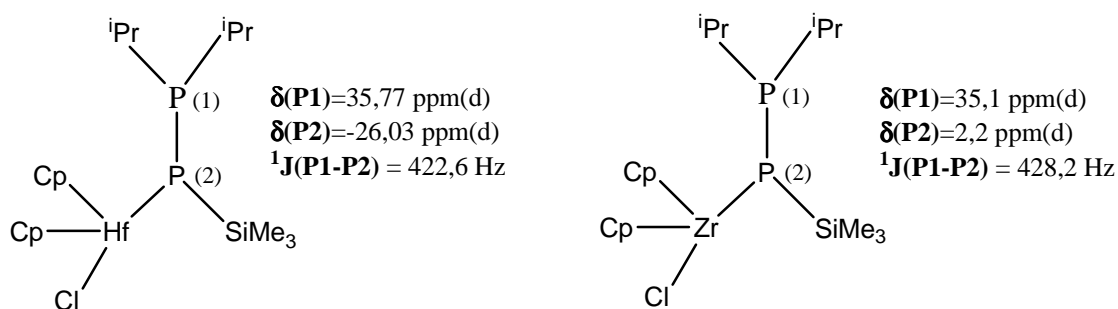
Rysunek 11. Struktura cząsteczki $[({}^i\text{Pr}_2\text{P})_2\text{P}_4(\text{HfCp}_2)_2]$ (VII)

(elipsoidy termiczne 60%, pominięto atomy wodoru i numerację atomów węgla)

Wybrane długości wiązań [pm] i kąty [°]: **P1-P2** 221,7; **P2-P3** 224,5; **P3-P4** 226,2; **P4-P5** 224,4; **P5-P6** 221,2; **P2-Hf2** 263,4; **P3-Hf2** 299,5; **P4-Hf2** 262,4; **P3-Hf1** 262,3; **P4-Hf1** 297,3; **P5-Hf1** 263,6; **P1-P2-P3** 98,77; **P2-P3-P4** 108,40; **P3-P4-P5** 110,07; **P4-P5-P6** 93,87; **P2-Hf2-P4** 88,10; **P3-Hf1-P5** 89,21; **P4-P5-Hf1** 74,61; **P6-P5-Hf1** 113,24; **P1-P2-Hf2** 113,53; **P3-P2-Hf2** 75,29

Otrzymany przeze mnie związek **VII** krystalizuje w postaci czerwonych kryształów o kształcie sześciianu. Powstał on w reakcji ${}^i\text{Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ z $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$ (2:1) w THF, w wyniku krystalizacji z toluenu w temperaturze $+4\text{ }^\circ\text{C}$. Jest to pierwszy kompleks hafnu zawierający w swojej budowie sześć atomów fosforu. Związek ten krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej $\text{P}2_1/n$ z czterema cząsteczkami w komórce elementarnej. Pojedyncza cząsteczka zawiera w swojej budowie łańcuch złożony z sześciu atomów fosforu podstawionych na końcach dwiema grupami ${}^i\text{Pr}$. Dodatkowo wewnętrzne atomy fosforu połączone są z dwoma atomami hafnu. Na atomie hafnu znajdują się dwie grupy cyklopentadienylowe. Długości wiązań P-P są typowe dla wiązań pojedynczych.

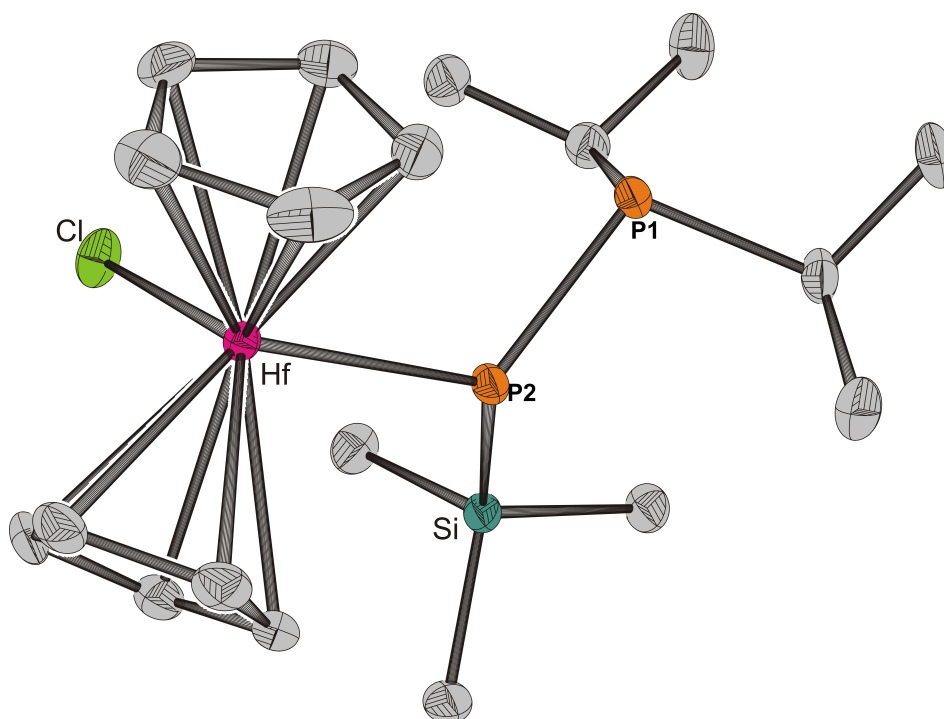
Zmiana rozpuszczalnika, w którym prowadzona była reakcja, z THF na toluen, wpłynęła na zmianę kierunku reakcji. Otrzymane widma NMR mieszanin poreakcyjnych jednoznacznie wskazują na powstawanie, podobnie jak w przypadku reakcji ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ z $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$, kompleksu fosfidowego $[\text{}^i\text{Pr}_2\text{P1-P2}(\text{SiMe}_3)\text{HfClCp}_2]$ (**VIII**). Dla analogicznych reakcji, prowadzonych z wykorzystaniem chlorku cyrkonocenu, otrzymano również kompleks fosfidowy $[\text{}^i\text{Pr}_2\text{P1-P2}(\text{SiMe}_3)\text{ZrClCp}_2]$ (Rysunek 12) [2].



Rysunek 12. Porównanie danych ${}^{31}\text{P}$ NMR kompleksów $[\text{}^i\text{Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{HfClCp}_2]$ oraz $[\text{}^i\text{Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{ZrClCp}_2]$

W przeciwieństwie do analogicznych kompleksów z ligandem $\text{R} = {}^t\text{Bu}$, powyższe kompleksy wyizolowano w postaci krystalicznej.

Żółte kryształy **VIII** otrzymałam w wyniku krystalizacji z pentanu w temperaturze -35°C . Ich struktura została określona metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej i przedstawiona na Rysunku 13.



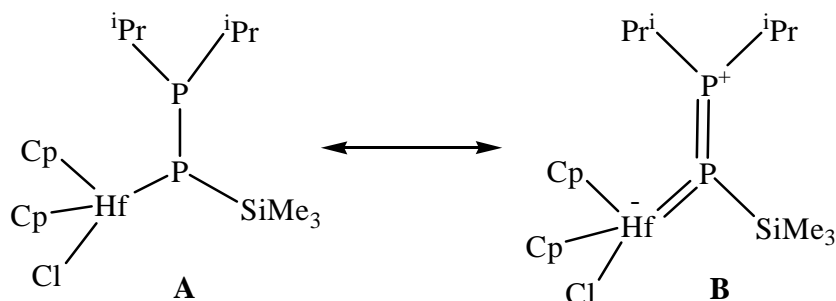
Rysunek 13. Struktura cząsteczki [$^1\text{Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Hf}(\text{Cl})\text{Cp}_2$](VIII)

(elipsoidy termiczne 60%, pominięto atomy wodoru i numerację atomów węgla)

Wybrane długości wiązań [pm] i kąty [°]: **P1-P2** 218,54; **P2-Si** 225,20; **P2-Hf** 256,81; **Hf-Cl** 244,83; **P1-P2-Hf** 117,16; **P1-P2-Si** 110,80; **P2-Hf-Cl** 100,30

Związek **VIII** krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej $P 2_1/c$ z czterema cząsteczkami w komórce elementarnej. Pojedyncza cząsteczka zawiera w swojej budowie dwa atomy fosforu. Terminalny atom fosforu z dwiema grupami ^1Pr , połączony jest z drugim atomem fosforu, który związany jest z grupą trimetylosililową i dodatkowo z atomem metalu. Zarówno dla kompleksu hafnu **VIII** jak i cyrkonu długość wiązania P1-P2 wynosi 218,54 pm. Wiązanie to jest nieco krótsze niż typowe wiązanie pojedyncze fosfor-fosfor. Jest ono także nieco krótsze niż wiązanie fosfor – fosfor w terminalnym kompleksie $[\text{Cp}_2(\text{PhPMe}_2)\text{Zr}(\eta^1\text{-P-P}^t\text{Bu}_2)]$ wynoszącym 220,0(4) pm. Grupa $^1\text{Pr}_2\text{P}$ posiada geometrię piramidalną, suma kątów wokół atomu P1 wynosi $313,06^\circ$ (dla kompleksu cyrkonu $313,15^\circ$). Fosfidowy atom fosforu (grupa $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Hf})\text{IP-P}$) wykazuje stosunkowo płaską geometrię (suma kątów wokół atomu P2 wynosi $347,12^\circ$). Odległości $(\text{Hf-P2}) = 256,81$ pm oraz $(\text{Zr-P2}) = 258,35$ pm wskazują, że wiązania M-P w tych związkach mają w dużym stopniu charakter

wiązania podwójnego. Jest to wiązanie prawie tej samej długości, co wiązanie Hf–P dla planarnej grupy P(SiMe₃)₂ w [Cp₂Hf{P(SiMe₃)₂}₂] (255,3 pm) ^[14]. Wydaje się zatem, że struktura rezonansowa B (rysunek 14) ma pewien udział w opisie właściwości kompleksu (VIII).



Rysunek 14. Prawdopodobne struktury rezonansowe Lewisa dla $[\{^i\text{Pr}_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\}\text{Hf}(\text{Cl})\text{Cp}_2]$.

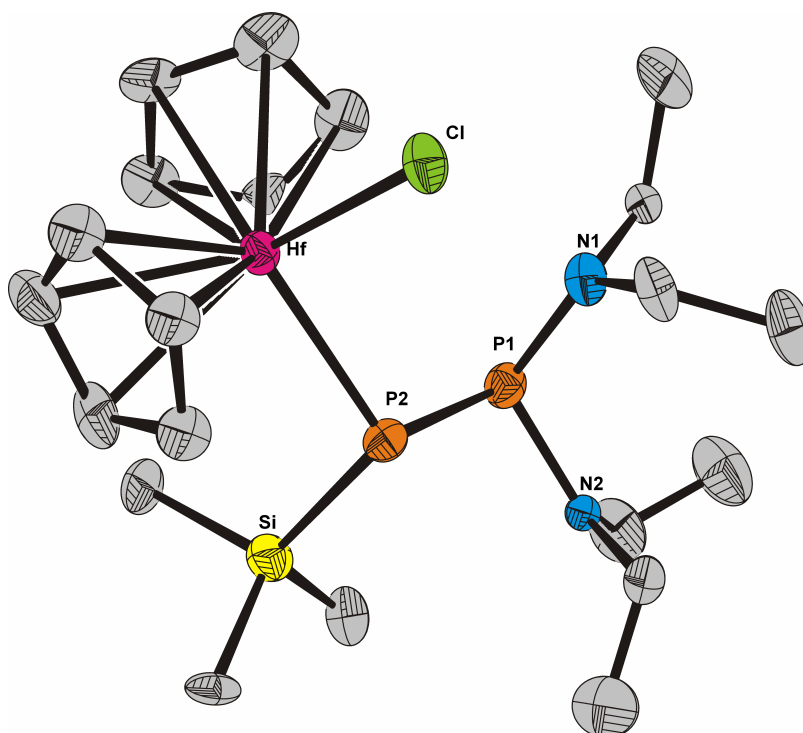
Dla kompleksu cyrkonowego [Cp₂Zr(Cl)PHDmp] suma kątów wokół atomu fosforu wynosi 331(3)^o ^[17]. Podobne wyniki raportowano dla [Cp^{Me}₂Zr(Cl)PHTipp] oraz dla [Cp₂Zr(Cl)PHMes*] ^[21]. Wydaje się zatem, że wprowadzenie jako jednej reszty w ligandzie fosfidowym grupy dialkilofosfanylowej PⁱPr₂ powoduje uprzywilejowanie struktury mezomerycznej typu B (rysunek 14).

9. Reakcje $(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ z $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$

W reakcjach z użyciem pochodnej litowej $(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$, pomimo wielokrotnych prób krystalizacji, nie udało mi się otrzymać kryształów, które można by badać metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej. Otrzymane widma NMR mieszanin poreakcyjnych, dla reakcji prowadzonych zarówno w toluenie jak i w THF, nie są jednoznaczne, a ich analiza sprawia wiele trudności. W widmach standardowo są widoczne sygnały należące do $(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P-P}(^i\text{Pr}_2)_2$, $(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)_2$, $(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(^i\text{Pr}_2)_2$ oraz $(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{H}$. Powstaje także niewielka ilość kompleksu o systemie spinowym AA'XX' (dwa pseudodublety: 88,53 ppm i -130,31 ppm). Nie jest to prawdopodobnie $[\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{Me}_3\text{SiP-P}(^i\text{Pr}_2)_2\}_2]$. Obserwujemy natomiast silne sygnały - szeroki dublet przy 118,7 ppm (534 Hz) któremu towarzyszy szeroki sygnał przy około 8 ppm. Rozszerzenie sygnałów może być spowodowane procesami wymiany liganda albo powstawaniem paramagnetycznego kompleksu Zr(III). Nie mam poglądu, jaki może być związek, który ma takie widmo NMR ^{31}P . Dodatkowo znaleziono także układ fosfetanu (**Xc**), który opisano w dalszej części pracy.

10. Reakcje $(Et_2N)_2P-P(SiMe_3)Li$ z $[Cp_2HfCl_2]$

Widma NMR ^{31}P mieszanin reakcyjnych pochodnej litowej $(Et_2N)_2P-P(SiMe_3)Li$ z $[Cp_2HfCl_2]$ nie odzwierciedlają właściwego przebiegu reakcji. W wyniku reakcji prowadzonej w toluenie (stosunek molowy substratów 1:1), na skutek krystalizacji z pentanu w temperaturze $-35\text{ }^\circ\text{C}$, otrzymałam czerwone kryształy. Rentgenowska analiza strukturalna wykazała, że są to kryształy $[(Et_2N)_2P-P(SiMe_3)Hf(Cl)Cp_2]$ (**IX**) (Rysunek 15).



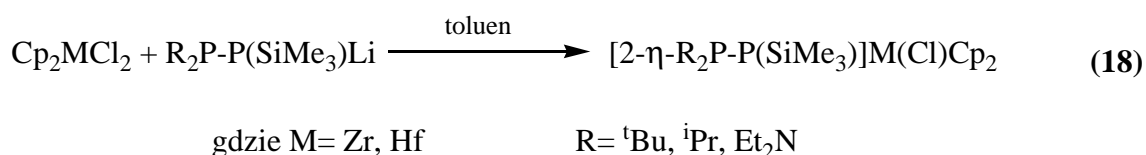
Rysunek 15. Struktura cząsteczki $[(Et_2N)_2P-P(SiMe_3)Hf(Cl)Cp_2]$ (**IX**)

(elipsoidy termiczne 60%, pominięto atomy wodoru i numerację atomów węgla)

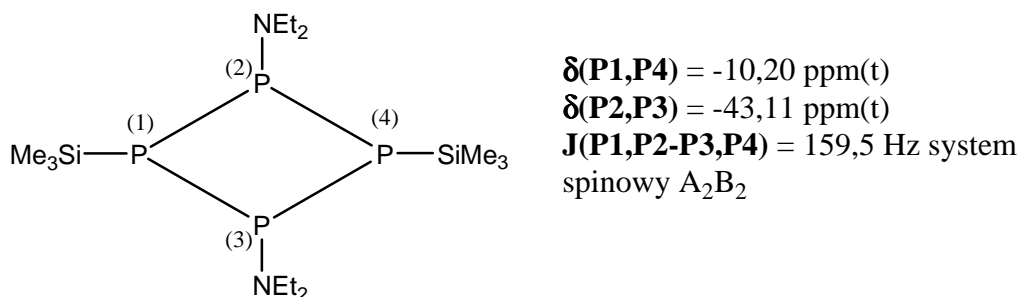
Wybrane długości wiązań [pm] i kąty $[\text{ }^\circ]$: **P1-P2** 224,7; **P2-Si** 225,3; **P2-Hf** 264,51; **Hf-Cl** 242,9; **P1-P2-Hf** 112,5; **P1-P2-Si** 99,1; **P2-Hf-Cl** 96,12

Związek **IX** krystalizuje w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej P-1 z czterema cząsteczkami w komórce elementarnej. Jest to drugi kompleks fosfidowy hafnu wyizolowany w postaci krystalicznej. Zamiana grup izopropylowych na grupy dietyloaminowe w podstawniku fosfanylowym wywiera istotny wpływ na strukturę cząsteczki. W porównaniu do $[(^iPr_2P-P(SiMe_3)Hf(Cl)Cp_2]$ obserwujemy istotne

wydłużenie wiązania P1-P2 (224,7 pm) oraz zmianę geometrii wokół fosfidowego atomu P2 na bardziej piramidalny (suma kątów przy tym atomie fosforu = 329,21°). Nastąpiło także wydłużenie wiązania Hf-P2 do wartości 264,51 pm. Geometria wokół atomu P1 nieco się zmieniła, suma kątów wynosi 323,56°, nastąpiła więc zmiana w kierunku planarności. Zatem udział struktury B z rysunku 13 wydaje się być nieistotny. Na podstawie otrzymanych wyników nasuwa się wniosek, że zarówno chlorki cyrkonocenu jak i hafnocenu w reakcji z R₂P-P(SiMe₃)Li dla R = ^tBu, ⁱPr, Et₂N, prowadzonej w toluenie lub petanie, wykazują tendencję do tworzenia kompleksów fosfidowych. Dlatego też ogólny schemat syntezy powstawania tych kompleksów, można przedstawić za pomocą poniższego równania (18).

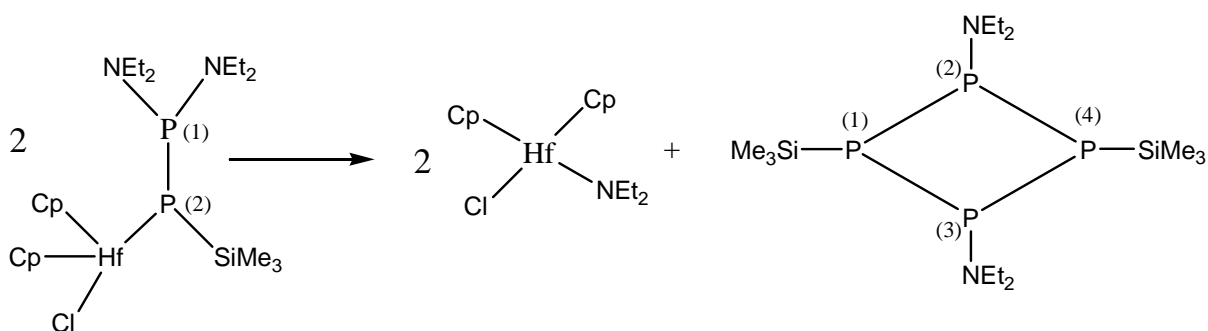


W odróżnieniu od innych kompleksów fosfidowych, dla kompleksu **IX** nie posiadam danych NMR. Próby wykonania widm NMR zakończyły się niepowodzeniem. W czasie przygotowywania rurki NMR, przy dodaniu do mieszaniny reakcyjnej C₆D₆, a także przy rozpuszczaniu otrzymanych kryształów w C₆D₆, nastąpiło odbarwienie roztworu. Badania produktów metodami NMR ³¹P po odbarwieniu roztworów wykazały wyraźne pseudotryplety, o przesunięciu chemicznym -10,20 ppm(m) i -43,109 ppm(m) należące do 1,3-bis-(dietyloamino)-2,4-bis-(trimetylosilylo)-1,2,3,4-tetrafosfetanu Et₂NP(μ₂-PSiMe₃)₂PNEt₂ (**Xa**) (Rysunek 16).



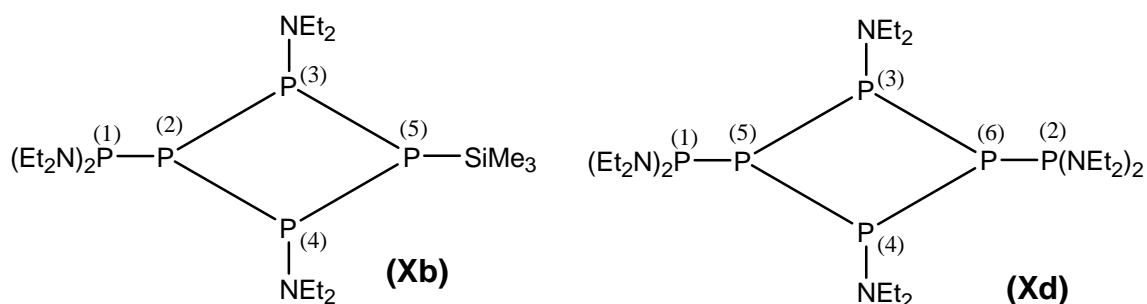
Rysunek 16. Struktura oraz dane ³¹P NMR 1,3-bis-(dietyloamino)-2,4-bis-(trimetylosilylo)-1,2,3,4-tetrafosfetanu (**Xa**)

Zidentyfikowanie otrzymanych sygnałów było możliwe dzięki badaniom prowadzonym przez R. Grubbę. Stałych sprzężenia przez dwa wiązania $^2J(\text{P-P})$ nie można obliczyć (nie mają one wpływu na obraz widma.). Identyczny fosfetan powstaje w wyniku reakcji $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ z $[\text{CpZrCl}_3]$. Na podstawie badań MNR R. Grubba zidentyfikował powstający związek, jednakże nie poznał drogi jego powstawania. Wyniki uzyskane przez mnie pozwoliły przynajmniej na częściowe wyjaśnienie mechanizmu tworzenia fosfetanu **Xa**. Na podstawie mojej pracy można wnioskować, że w trakcie reakcji $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ z $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$ lub z $[\text{CpZrCl}_3]$ powstaje kompleks fosfidowy, który jest na tyle nietrwały w roztworze, że na skutek zmiany rozpuszczalnika lub stężenia roztworu, ulega reakcji międzycząsteczkowej, w wyniku której powstaje fosfetan (Rysunek 17). Prawdopodobnie podobnie przebiegają reakcje $[\text{CpZrCl}_3]$ oraz $[(\text{Et}_2\text{N})_2\text{ZrCl}_2]$ z $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ [2].



Rysunek 17. Reakcja tworzenia fosfetanu

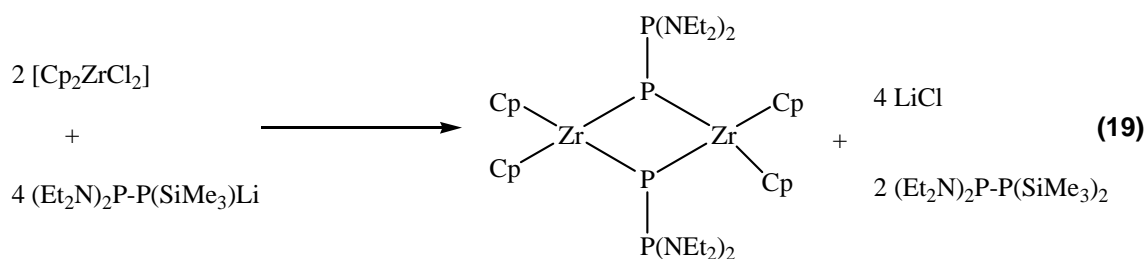
R. Grubba przeprowadził reakcję $[\text{CpZrCl}_3]$ z $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ wobec 2,3-dimetylobutadienu i stwierdził powstawanie fosfetanu **Xa** oraz mniejszych ilości 1,3-bis-(dietyloamino)-2-(trimetylosililo)-4-{di(dietyloamino)}fosfino-1,2,3,4-tetrafosfetanu $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P-P}(\mu_2\text{-PNEt}_2)_2\text{PSiMe}_3$ (**Xb**), co pozwoliło wykluczyć difosfen $\text{Et}_2\text{NP}=\text{PSiMe}_3$, który teoretycznie może powstawać z **IX** w reakcji jednocząsteczkowej, jako produkt pośredni. Kluczowym punktem tej reakcji jest migracja grupy R_2N do atomu hafnu i zerwanie wiązania hafn-fosfor. W produktach reakcji $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ z $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$ (1:1, THF) można znaleźć także fosfetan **Xd** o systemie spinowym $\text{AA}'\text{B}_2\text{MM}'$.



Rysunek 18. Struktury Lewisa 1,3-bis-(dietyloamino)-2-(trimetylosililo)-4-{di(dietyloamino)}fosfino-1,2,3,4-tetrafosfetanu (**Xb**) oraz 1,3-bis-(dietyloamino)-2,4-bis-{di(dietyloamino)}fosfino-1,2,3,4-tetrafosfetanu (**Xd**)

Chciałabym podkreślić, że reaktywność $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$ wobec $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ różni się istotnie od reaktywności $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$:

1. Kompleks $[\{(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\}\text{Zr}(\text{Cl})\text{Cp}_2]$ w odróżnieniu od **IX** jest w temperaturze pokojowej trwały. Powstaje on podobnie jak **IX** w reakcji prowadzonej w toluenie lub pentanie. Związek ten nie został wyizolowany, jednak jego widmo NMR ^{31}P jest jednoznaczne.
2. Reakcja $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ z $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ w THF wytwarza cykliczny dimer kompleksu fosfanylofosfinidenowego $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-P}-\text{PNEt}_2)\text{ZrCp}_2]$ (reakcja 19) ^[2]



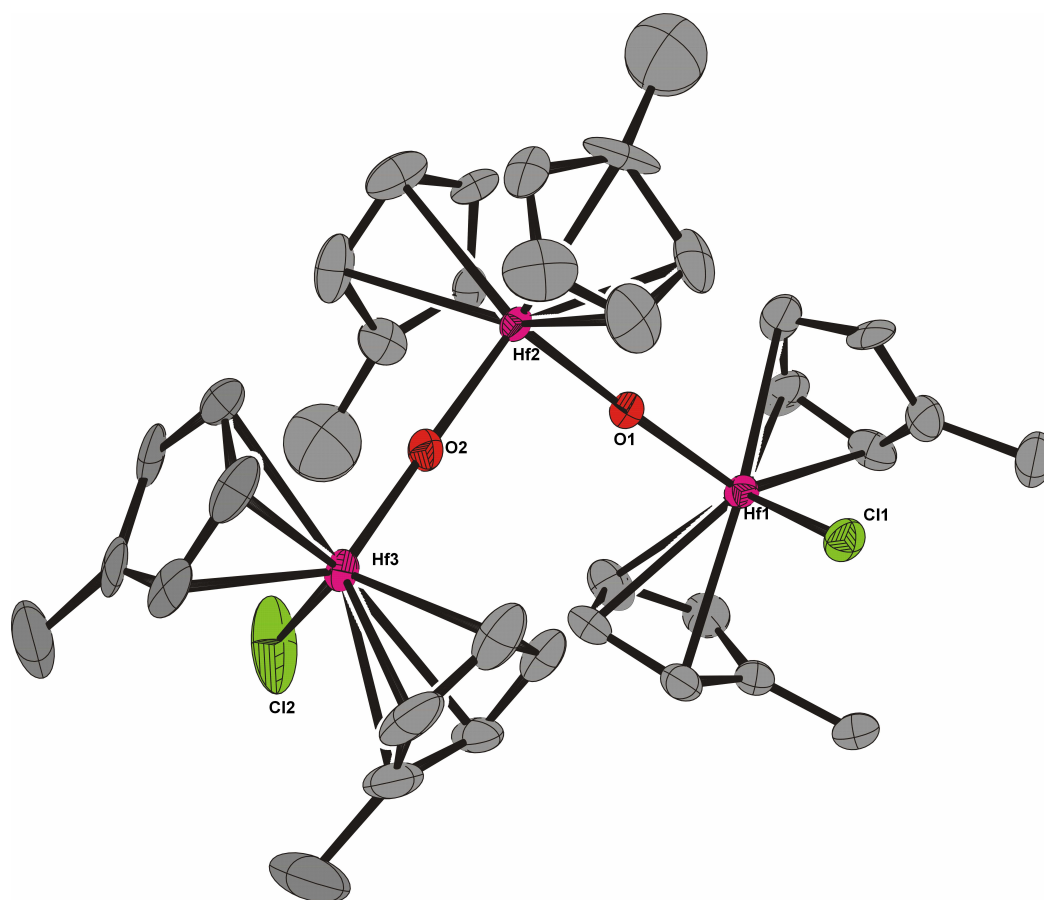
11. Reakcje $R_2P-P(SiMe_3)Li$ gdzie $R = {}^tBu, {}^iPr_2N$ z $(Cp^{Me})_2HfCl_2$

Reakcje z wykorzystaniem pochodnych litowych $R_2P-P(SiMe_3)Li$ oraz $[(Cp^{Me})_2HfCl_2]$ (**I**) prowadziłam analogicznie jak w przypadku reakcji z $[Cp_2HfCl_2]$. W trakcie trwania eksperymentu obserwowałam wyraźną zmianę barwy roztworu. Zazwyczaj mieszanina poreakcyjna miała kolor ciemnoczerwony. Wielokrotne próby krystalizacji nie pozwoliły jednak na wyizolowanie żadnego nowego kompleksu hafnu w postaci monokrystalicznej. Zazwyczaj otrzymywałam kryształy substratu **I**. Zmiana temperatury prowadzenia reakcji z $-40^\circ C$ na pokojową, a także stosunku molowego reagentów na 3:1 nie wniosła nic nowego.

Analiza widm NMR ${}^{31}P$ zmierzonych dla reakcji ${}^tBu_2P-P(SiMe_3)Li$ z **I** prowadzonych w toluenie lub THF wskazuje na obecność ${}^tBu_2P-P(SiMe_3)H$, ${}^tBu_2P-P(SiMe_3)_2$, ${}^tBu_2P-P(SiMe_3)Li$ oraz tBu_2PH .

Podobnie jest w przypadku reakcji $({}^iPr_2N)_2P-P(SiMe_3)Li$ z **I**. Otrzymane widma NMR są skomplikowane, zawierają dużo, trudnych do zidentyfikowania, sygnałów. W widmach widoczne są sygnały należące do: $({}^iPr_2N)_2P-PH-P(N^iPr_2)_2$, $({}^iPr_2N)_2P-P(SiMe_3)_2$, $({}^iPr_2N)_2P-P(N^iPr_2)_2$, $({}^iPr_2N)_2P-P(SiMe_3)Li$, $({}^iPr_2N)_2P-P(SiMe_3)H$ oraz $({}^iPr_2N)_2PH$. W reakcji $({}^iPr_2N)_2P-P(SiMe_3)Li$ z **I** (toluen, 1:1) udowodniłam powstawanie fosfetanu (**Xe**).

Z mieszanin poreakcyjnych wyizolowałam w postaci monokrystalicznej jedynie związek $[(\eta^5-C_5H_4Me)_2HfCl-O-(\eta^5-C_5H_4Me)_2Hf-O-(\eta^5-C_5H_4Me)_2HfCl]$ (**XI**). Jego struktura została określona za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej i przedstawiona na rysunku 19. Pomimo tego, że wszystkie operacje prowadziłam w warunkach beztlenowych i bezwodnych, otrzymany kompleks zawiera w swojej budowie dwa atomy tlenu. Fakt ten można tłumaczyć tym, że związek ten powstał w wyniku reakcji **I** z $({}^iPr_2N)_2P-P(SiMe_3)Li \cdot 2,5THF$ (1:1) w toluenie. Z kolei użyty do reakcji substrat - **I** otrzymywałam w reakcji $HfCl_4$ i $Cp^{Me}Li$. Najprawdopodobniej handlowy $HfCl_4$ zawierał niewielkie ilości $Cl_3Hf-O-HfCl_2-O-HfCl_3$, które w reakcji z $Cp^{Me}Li$ doprowadziły do otrzymania kompleksu **XI**. Geometria atomu centralnego Hf w **XI** to zniekształcony pseudotetraedr (kąt $O1-Hf2-O2$ ma $99,99^\circ$) podobny do geometrii $Cl-Hf-Cl$ w $[(\eta^5-C_5H_4Me)_2HfCl_2]$.



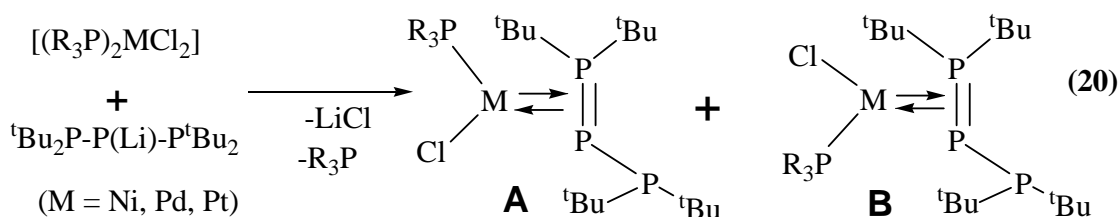
Rysunek 19. Struktura cząsteczki $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{HfCl-O-(}\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Hf-O-(}\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{HfCl}]$ (XI)

(elipsoidy termiczne 30%, pominięto atomy wodoru i numerację atomów węgla)

Wybrane długości wiązań [pm] i kąty [°]: **Hf1-O1** 192,2, **Hf1-Cl1** 244,5; **Hf2-O2** 202,4; **Hf3-O2** 185,4; **Hf3-Cl2** 244,1; **O1-Hf1-Cl1** 96,9; **O1-Hf2-O2** 100; **O2-Hf3-Cl2** 98,2; **Hf1-O1-Hf2** 172,9; **Hf3-O2-Hf2** 178,8

12. Reakcje ${}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}{}^t\text{Bu}_2$ z $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{MCl}_2]$ ($\text{M} = \text{Ni, Pd, Pt}$)

Prowadzone przeze mnie badania dotyczące reakcji pochodnych litowych trifosfanów z kompleksami niklowców (II) były kontynuacją i rozszerzeniem wcześniejszych prac [4,35]. Moim celem było sprawdzenie postawionych teorii o możliwości tworzenia kompleksów metali o wzorze $[\{1,2-\eta^2-{}^t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P}-\text{P}{}^t\text{Bu}_2\}\text{M}(\text{R}_3\text{P})\text{Cl}]$ w postaci dwóch izomerów **A** i **B** (reakcja 20).

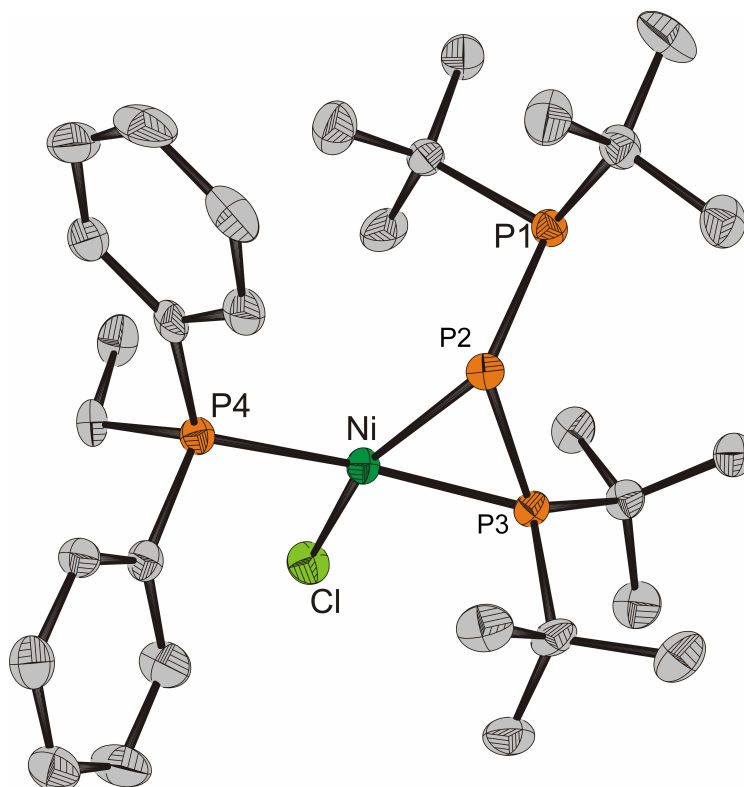


Izomer **A** różni się od izomeru **B** odmiennym położeniem względem siebie atomu Cl i wolnej grupy ${}^t\text{Bu}_2\text{P}$ należącej do liganda ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}{}^t\text{Bu}_2$. Dotychczas wyizolowano tylko izomery **A**.

Dodatkowo moim celem było sprawdzenie, czy związki platyny (II) $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2]$ ulegają także reakcji (20), czy też jak stwierdzono wcześniej, działają jedynie jako katalizatory rozkładu ${}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}{}^t\text{Bu}_2$ z wytworzeniem się izotetrafosfanu $({}^t\text{Bu}_2\text{P})_3\text{P}$. Istotne było także użycie innego trifosfanu niż ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}{}^t\text{Bu}_2$. Reakcje z wykorzystaniem pochodnych litowych trifosfanów $\text{R}_2\text{P-PLi-PR}'_2$ gdzie $\text{R} = {}^t\text{Bu}$, $\text{R}' = {}^t\text{Bu, Et}_2\text{N}$ z kompleksami $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{MCl}_2]$, $\text{M} = \text{Ni, Pd, Pt}$ prowadziłam w odmienny sposób niż reakcje chlorków hafnocenów z pochodnymi litowymi difosfanów. W tym przypadku wszystkie reakcje prowadziłam w THF jako rozpuszczalniku, wkraplając w temperaturze pokojowej do kompleksu metalu pochodną litową trifosfanu (stosunek molowy reagentów 1:1). Zwykle reakcje bieły wolniej niż w przypadku pochodnych litowych difosfanów z chlorkami hafnocenów. Barwa roztworu zmieniała się powoli. Powstałe w reakcji produkty są związkami raczej trudno rozpuszczalnymi, dlatego też stosowałam dwie metody krystalizacji, początkowo z toluenu, a następnie poprzez nawarstwianie w układzie toluen/pentan.

12.1 Reakcja $[(\text{Ph}_2\text{EtP})_2\text{NiCl}_2]$ z ${}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}^t\text{Bu}_2$, struktura $[\{1,2-\eta^2-{}^t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P-P}^t\text{Bu}_2\}\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{EtP})\text{Cl}]$ (**XII B**)

W wyniku reakcji $[(\text{Ph}_2\text{EtP})_2\text{NiCl}_2]$ z ${}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}^t\text{Bu}_2$ (1:1) w THF otrzymałam kompleks nikiel $[\{1,2-\eta^2-{}^t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P-P}^t\text{Bu}_2\}\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{EtP})\text{Cl}]$ (**XII B**), którego strukturę przedstawiono na rysunku 20.



Rysunek 20. Struktura cząsteczki $[\{1,2-\eta^2-{}^t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P-P}^t\text{Bu}_2\}\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{EtP})\text{Cl}]$ (**XII B**)

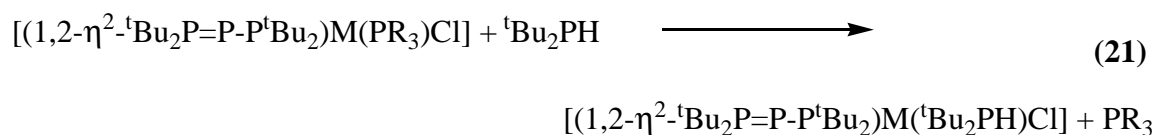
(elipsoidy termiczne 50%, pominięto atomy wodoru i numerację atomów węgla)

Wybrane długości wiązań [pm] i kąty [°]: P1-P2 224,8; P2-P3 212,5; P3-Ni 214,8; P2-Ni 226,1; P4-Ni 223,7; Cl-Ni 220,5; P3-P2-P1 105,58; P1-P2-Ni 112,11; P3-Ni-P4 151,35; P2-Ni-P4 104,63; Cl-Ni-P4 96,81; Cl-Ni-P2 158,56; Cl-Ni-P3 102,68

Z roztworu w toluenie krystalizuje **XII** tylko jako izomer **B**. Jednak w widmie ${}^{31}\text{P}$ NMR mieszaniny reakcyjnej jak i roztworu sporządzonego w C_6D_6 z wyizolowanych kryształów kompleksu **XII B** widoczne są sygnały należące do dwóch izomerów, izomeru **B** jest zdecydowanie więcej.

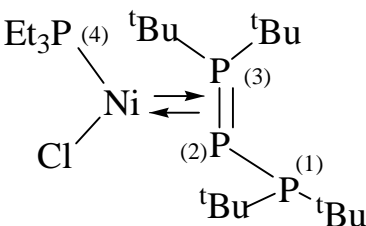
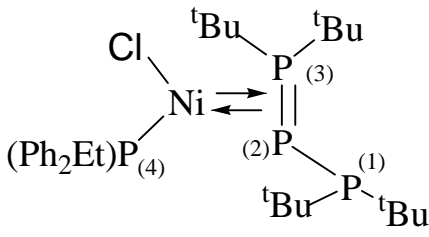
Otrzymany kompleks nikiel **XII B** krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej $\text{P2}_1/\text{c}$ z czterema cząsteczkami w komórce elementarnej. Składa się z centralnie położonego atomu nikiel, który koordynuje do fosfanu $(\text{Ph}_2\text{Et})\text{P4}$, do atomu

Cl i na sposób η^2 do dwóch atomów fosforu P2 i P3 należących do liganda ${}^t\text{Bu}_2\text{P}_3^+=\text{P}_2-\text{P}_1{}^t\text{Bu}_2$. Długość wiązania P1-P2 (224,8 pm) jest typowa dla wiązania pojedynczego, a P2-P3 wynosi 212,5 pm i wskazuje na obecność wiązania podwójnego. Potwierdzają to również dane ${}^{31}\text{P}$ NMR, duża stała sprzężenia ${}^1\text{J}(\text{P}_2-\text{P}_3) = 523,5$ Hz oraz stała sprzężenia ${}^1\text{J}(\text{P}_1-\text{P}_2) = 253,6$ Hz. Dodatkowo duża wartość stałej sprzężenia ${}^2\text{J}(\text{P}_3-\text{P}_4) = 191,0$ Hz potwierdza obecność izomeru **B**. Oprócz sygnałów kompleksu **XII** w widmie ${}^{31}\text{P}$ NMR mieszaniny poreakcyjnej obecne są również sygnały należące do $[\{1,2-\eta^2-{}^t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P}-\text{P}{}^t\text{Bu}_2\}\text{Ni}({}^t\text{Bu}_2\text{PH})\text{Cl}]$ (izomer **A** i **B**). Najprawdopodobniej związek ten powstaje na skutek wymiany liganda R_3P na ${}^t\text{Bu}_2\text{PH}$ zgodnie z równaniem (21), a ${}^t\text{Bu}_2\text{PH}$ jest produktem rozerwania wiązania P-P w trifosfanach.



W roku 2005 otrzymano podobny do **XII** kompleks niklu $[\{1,2-\eta^2-{}^t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P}-\text{P}{}^t\text{Bu}_2\}\text{Ni}(\text{Et}_3\text{P})\text{Cl}]$ ^[5]. Poza inną grupą $\text{L} = \text{Et}_3\text{P}$ na atomie niklu, zasadniczą różnicą między nimi jest to, że otrzymany wcześniej kompleks to izomer **A**, a drugi, otrzymany przeze mnie kompleks **XII**, to izomer **B**.

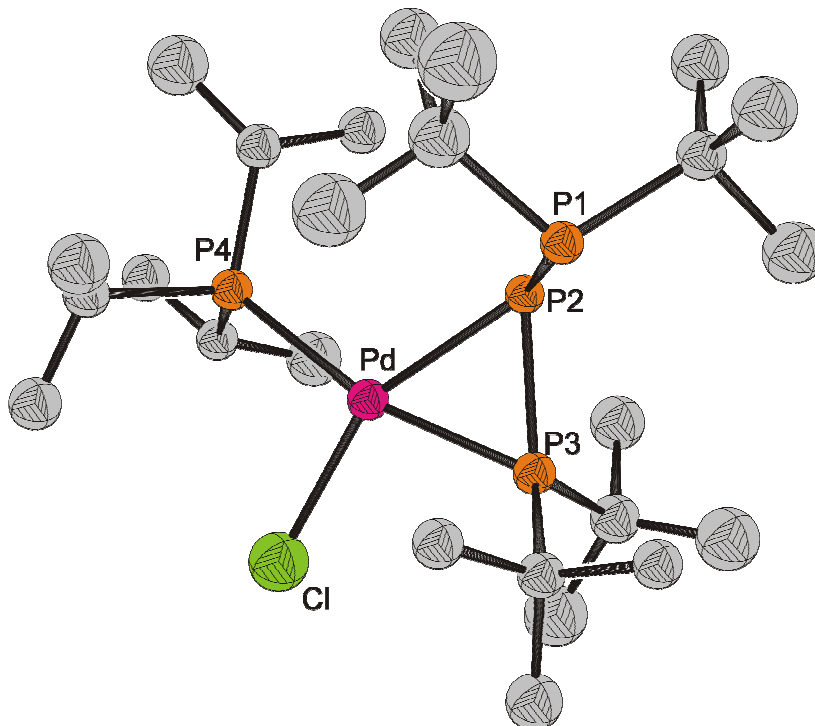
Porównując dane ${}^{31}\text{P}$ NMR kompleksów niklu, $[\{1,2-\eta^2-{}^t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P}-\text{P}{}^t\text{Bu}_2\}\text{Ni}(\text{Et}_3\text{P})\text{Cl}]$ i **XII** widać, że dla izomeru **A** stała sprzężenia ${}^2\text{J}(\text{P}_3-\text{P}_4) = 33,4$ Hz jest dużo mniejsza niż dla izomeru **B** ${}^2\text{J}(\text{P}_3-\text{P}_4) = 191$ Hz (Rysunek 21). Pozostałe dane, długości wiązań P-P oraz przesunięcia chemiczne i stałe sprzężenia, są zbliżone.

			
P1-P2 = 223,46 pm	$\delta(\text{P2}) = -127,8 \text{ ppm (ddd)}$	P1-P2 = 224,8 pm	$\delta(\text{P2}) = -97,5 \text{ ppm (dd)}$
P2-P3 = 212,81 pm	$\delta(\text{P3}) = 72,8 \text{ ppm (ddd)}$	P2-P3 = 212,5 pm	$\delta(\text{P3}) = 39,5 \text{ ppm (ddd)}$
Ni-P2 = 231,98 pm	$\delta(\text{P4}) = 19,9 \text{ ppm (dd)}$	Ni-P2 = 226,1 pm	$\delta(\text{P4}) = 13,6 \text{ ppm (dd)}$
Ni-P3 = 213,53 pm		Ni-P3 = 214,8 pm	
Ni-P4 = 221,7 pm	$^1\text{J}(\text{P2-P3}) = 531,6 \text{ Hz}$	Ni-P4 = 223,7 pm	$^1\text{J}(\text{P2-P3}) = 523,5 \text{ Hz}$
Ni-Cl = 220,48 pm	$^1\text{J}(\text{P1-P2}) = 256,3 \text{ Hz}$	Ni-Cl = 220,5 pm	$^1\text{J}(\text{P1-P2}) = 253,6 \text{ Hz}$
	$^2\text{J}(\text{P3-P4}) = 33,4 \text{ Hz}$		$^2\text{J}(\text{P3-P4}) = 191,0 \text{ Hz}$
Dane ^{31}P NMR:	$^2\text{J}(\text{P1-P3}) = 26,4 \text{ Hz}$	Dane ^{31}P NMR:	$^2\text{J}(\text{P1-P3}) = 29,4 \text{ Hz}$
$\delta(\text{P1}) = 31,8 \text{ ppm (dd)}$		$\delta(\text{P1}) = 36,4 \text{ ppm (dd)}$	

Rysunek 21. Porównanie długości wiązań i widm ^{31}P NMR dla kompleksów niklu $[\{1,2-\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P}-\text{P}^t\text{Bu}_2\}\text{Ni}(\text{Et}_3\text{P})\text{Cl}]$ i $[\{1,2-\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P}-\text{P}^t\text{Bu}_2\}\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{EtP})\text{Cl}]$ (**XII B**)

12.2 Reakcja [${}^i\text{Pr}_3\text{P}$] ${}_2\text{PdCl}_2$] z ${}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}^t\text{Bu}_2$, struktura [$\{1,2-\eta^2-{}^t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P-P}^t\text{Bu}_2\}\text{Pd}({}^i\text{Pr}_3\text{P})\text{Cl}$] (**XIII B**)

W wyniku reakcji ${}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}^t\text{Bu}_2$ z **II** prowadzonej w THF otrzymałam poprzez krystalizację w układzie toluen/ pentan pomarańczowe kryształy w postaci igieł. Struktura kompleksu [$\{1,2-\eta^2-{}^t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P-P}^t\text{Bu}_2\}\text{Pd}({}^i\text{Pr}_3\text{P})\text{Cl}$] (**XIII B**) została określona metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej i przedstawiona na rysunku 22.



Rysunek 22. Struktura cząsteczki [$\{1,2-\eta^2-{}^t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P-P}^t\text{Bu}_2\}\text{Pd}({}^i\text{Pr}_3\text{P})\text{Cl}$] (**XIII B**)

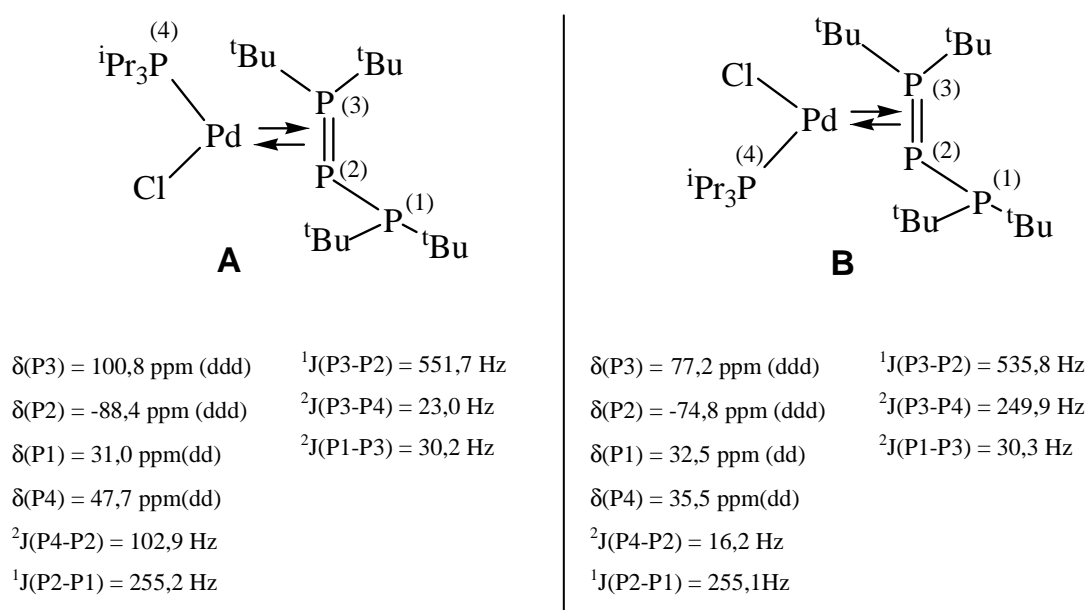
(elipsoidy termiczne 60%, pominięto atomy wodoru i numerację atomów węgla)

Wybrane długości wiązań [pm] i kąty [°]: **P1-P2** 223,2; **P2-P3** 213,2; **P2-Pd** 238,6; **P3-Pd** 225,4; **P4-Pd** 238,9; **Cl-Pd** 233,7; **P1-P2-P3** 104,2; **P1-P2-Pd** 120,8; **P2-Pd-P4** 112,3; **P3-Pd-P4** 163,9; **Cl-Pd-P4** 93,3; **Cl-Pd-P2** 153,6

Związek **XIII B** krystalizuje w układzie trójskośnym w grupie przestrzennej P-1 z dwiema cząsteczkami w komórce elementarnej. Głównym elementem budowy pojedynczej cząsteczki jest pierścień czteroczłonowy podobnie jak dla **XII**. W skład jego wchodzi atom chloru, fosfan ${}^i\text{Pr}_3\text{P4}$ oraz dwa atomy fosforu P2 i P3 wchodzące w skład liganda ${}^t\text{Bu}_2\text{P}_3^+=\text{P2}-\text{P1}^t\text{Bu}_2$. Atom centralny Pd mieści się na płaszczyźnie tak zdefiniowanego czworokąta. Koordynuje on na sposób η^2 do dwóch atomów fosforu P2

i P3. Długość wiązania (P2-P3) = 213,2 pm oraz stała sprzężenia $^1J(\mathbf{P2-P3}) = 536,6$ Hz są charakterystyczne dla wiązania podwójnego o koordynacji η^2 . Natomiast długość P1-P2 (223,2 pm) jest typowa dla wiązania pojedynczego. Atomy P3 i P4 leżą względem siebie w pozycji *trans*. Wiązanie P4-Pd o długości 238,9 pm jest dłuższe niż wiązanie P-Pd w *trans* [$(i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$] ^[51]. Bardzo krótkie wiązanie Pd-P3 (225,4 pm) jest podobne do wiązania Pd-P w *cis*[(Me_3P)₂PdCl₂] ^[47].

W postaci monokrystalicznej wyizolowałam tylko izomer **B**, jednakże analiza widm ³¹P NMR wyraźnie wskazuje na obecność drugiego izomeru (Rysunek 23).



Rysunek 23. Dane ³¹P NMR kryształów cząsteczeki [$\{1,2-\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P}^t\text{Bu}_2\}\text{Pd}(i\text{Pr}_3\text{P})\text{Cl}$] (**XIII A** oraz **XIII B**)

Intensywność sygnałów obydwu izomerów w widmie NMR ³¹P jest zbliżona. Należy wziąć jednak pod uwagę, że jest to widmo ³¹P{¹H}. Podobnie jak dla **XII**, obserwujemy dużą stałą sprzężenia P2-P3, a stała sprzężenia P1-P2 waha się w okolicy 250 Hz.

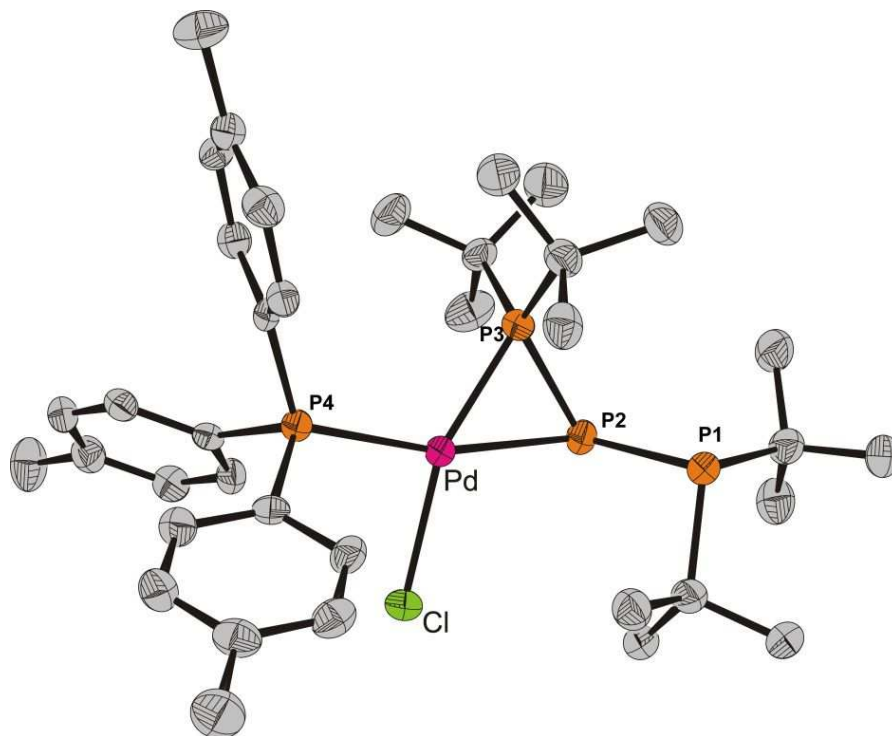
Zasadniczą różnicą pomiędzy izomerami **A** i **B** są wartości stałej sprzężenia P4-P2 oraz P4-P3. Izomer **A** charakteryzuje się dużo mniejszą stałą sprzężenia $^2J(\mathbf{P4-P3}) = 23,0$ Hz niż izomer **B** (249,9 Hz). Jest to charakterystyczne dla związków, w których grupa (R_3P) jest położona w pozycji *cis* w stosunku do grupy ^tBu₂P3. Z kolei położenie ⁱPr₃P w pozycji *trans* w stosunku do wolnej grupy ^tBu₂P3 charakteryzuje duża

stała sprzężenia. Różnię widać także w przypadku stałych sprzężenia P4-P2, wynoszą one odpowiednio dla izomeru **A** 102,9 Hz i **B** 16,2 Hz.

12.3 Reakcja $[(p\text{-Tol}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]$ z ${}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}^t\text{Bu}_2$, struktura $[\{1,2\text{-}\eta^2\text{-}{}^t\text{Bu}_2\text{P=P-P}^t\text{Bu}_2\}\text{Pd}(p\text{-Tol}_3\text{P})\text{Cl}]$ (**XIV A**)

W przypadku reakcji ${}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}^t\text{Bu}_2$ z $[(p\text{-Tol}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]$ barwa mieszaniny reakcyjnej bardzo szybko zmieniła kolor z żółtej na ciemnoczerwoną, a początkowa zawiesina stała się klarowna. Krystalizacja z toluenu w temperaturze $+4^\circ\text{C}$ doprowadziła do otrzymania bezbarwnych kryształów, które okazały się być $p\text{-Tol}_3\text{P}$. Obniżenie temperatury krystalizacji do -35°C spowodowało pojawienie się w roztworze kolejnych bezbarwnych kryształów. Rentgenowska analiza strukturalna wykazała obecność $({}^t\text{Bu}_2\text{P})_3\text{P}$ ^[52]

Nawarstwienie pentanu na toluenową warstwę roztworu spowodowało wydzielenie w temperaturze $+4^\circ\text{C}$ pomarańczowych kryształów. Otrzymałam nowy kompleks palladu $[\{1,2\text{-}\eta^2\text{-}{}^t\text{Bu}_2\text{P=P-P}^t\text{Bu}_2\}\text{Pd}(p\text{-Tol}_3\text{P})\text{Cl}]$ (**XIV A**), którego strukturę przedstawia rysunek 24.

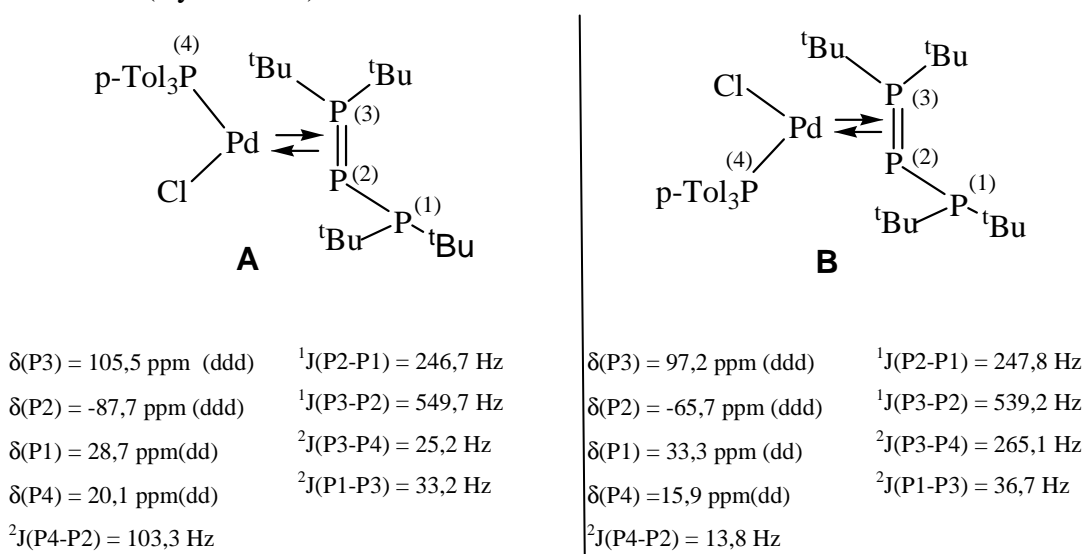


Rysunek 24. Struktura cząsteczki $[\{1,2\text{-}\eta^2\text{-}{}^t\text{Bu}_2\text{P=P-P}^t\text{Bu}_2\}\text{Pd}(p\text{-Tol}_3\text{P})\text{Cl}]$ (**XIV A**) (elipsoidy termiczne 40%, pominięto atomy wodoru i numerację atomów węgla)

Wybrane długości wiązań [pm] i kąty [°]: **P1-P2** 222,40; **P2-P3** 213,03; **P2-Pd** 241,79; **P3-Pd** 223,15; **P4-Pd** 234,32; **Cl-Pd** 238,62; **P1-P2-P3** 106,78; **P1-P2-Pd** 114,67; **P4-Pd-P2** 165,60; **P3-Pd-P4** 111,59; **Cl-Pd-P4** 90,30; **Cl-Pd-P2** 103,59

Otrzymany kompleks **XIV A**, krystalizuje w układzie trójskośnym w grupie przestrzennej P-1, z dwiema cząsteczkami w komórce elementarnej. Analogicznie jak dla **XIII B** długość wiązania P2-P3 wynosi 213,03 pm i wskazuje na obecność wiązania wielokrotnego, a atom palladu koordynuje na sposób η^2 do dwóch atomów fosforu P2 i P3. Kąt P4-Pd-P2 wynosi 165,60°, a P4-Pd-P3 111,59° i wyraźnie wskazuje na izomer **A**. Atom Pd leży w jednej płaszczyźnie wyznaczonej przez p-Tol₃P4, atom Cl oraz wiązanie P2-P3 (odkształcenie RMS = 1,1 pm). Długość wiązania P4-Pd (234,3 pm) jest krótsza niż wiązanie P4-Pd w kompleksie **XIII B** natomiast wiązanie P2-Pd (241,79 pm) jest znacznie dłuższe niż analogiczne wiązanie P2-Pd w kompleksie **XIII B**. Świadczy to wyraźnie o pozycji *trans* grupy p-Tol₃P4 do P2.

Interesująca okazuje się analiza widm ³¹P NMR otrzymanych kryształów. Wynika z niej jednoznacznie, że w otrzymanych widmach NMR są obecne sygnały należące do dwóch izomerów (Rysunek 25).



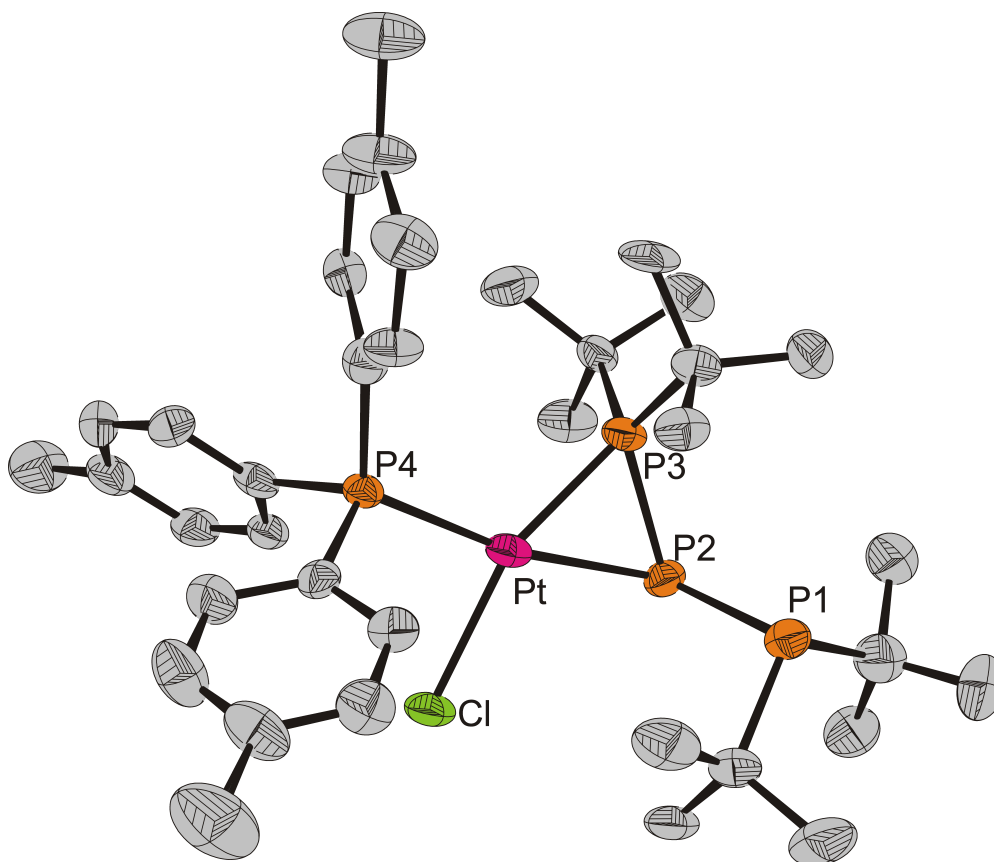
Rysunek 25. Dane ³¹P NMR kryształów cząsteczki [$\{1,2\text{-}\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P-}^t\text{Bu}_2\}\text{Pd}(\text{p-Tol}_3\text{P})\text{Cl}$] (**XIV A** oraz **XIV B**).

Podobnie jak dla **XII B** i **XIII B** obserwowałam, że widmo NMR ³¹P{¹H} sporządzone z wyizolowanego izomeru ma podobny stosunek A : B jaki jest w mieszaninie

reakcyjnej. Z otrzymanych widm wyraźnie widać, że izomer **A** wykazuje zdecydowanie mniejszą wartość stałej sprzężenia P3-P4 (25,2 Hz), co wskazuje na położenie *cis* względem siebie fosfanu (*p*-Tol₃P) oraz grupy ^tBu₂P₂.

12.4 Reakcja [(*p*-Tol₃)₂PtCl₂] z ^tBu₂P-PLi-P^tBu₂, struktura [{1,2-η²-^tBu₂P=P-P^tBu₂}Pt(*p*-Tol₃P)Cl] (**XV A**)

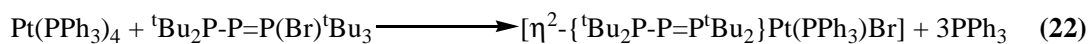
Reakcja [(*p*-Tol₃)₂PtCl₂] z ^tBu₂P-PLi-P^tBu₂ nie biegła tak szybko jak w przypadku związków palladu. Substrat platynowy jest związkiem bardzo trudno rozpuszczalnym. Synteza [(*p*-Tol₃)₂PtCl₂] z ^tBu₂P-PLi-P^tBu₂ trwała ok. 24 godzin. Po tym czasie mieszanina poreakcyjna stała się klarowna, a barwa roztworu pomarańczowa. W wyniku krystalizacji w układzie toluen/pentan otrzymałam początkowo w temperaturze + 4°C żółte kryształy [{1,2-η²-^tBu₂P=P-P^tBu₂}Pt(*p*-Tol₃P)Cl] (**XV A**). Ich struktura została określona przy pomocy rentgenowskiej analizy strukturalnej i przedstawiona na rysunku 26.



Rysunek 26. Struktura cząsteczki [{1,2-η²-^tBu₂P=P-P^tBu₂}Pt(*p*-Tol₃P)Cl] (**XV A**). (elipsoidy termiczne 50%, pominięto atomy wodoru i numerację atomów węgla)

Wybrane długości wiązań [pm] i kąty [°]: **P1-P2** 221,8; **P2-P3** 215,0; **P2-Pt** 241,3; **P3-Pt** 221,3; **P4-Pt** 228,3; **Cl-Pt** 236,5; **P1-P2-P3** 106,73; **P1-P2-Pt** 113,08; **P2-Pt-P4** 169,19; **P3-Pt-P4** 114,12; **Cl-Pt-P4** 88,45; **Cl-Pt-P2** 102,12

Wydajność jest niska, a reakcji towarzyszą reakcje uboczne. Wynik ten jest istotny, gdyż badania reakcji $[(Et_3P)_2PtCl_2]$ z ${}^tBu_2P-PLi-P^tBu_2$ nie doprowadziły do otrzymania kompleksów typu **XII**. Kompleks **XV A** jest analogiczny do **XIV A** otrzymanego dla palladu. Podstawą jego budowy jest tak jak poprzednio czteroczłonowy pierścień złożony z atomu chloru i atomu P4 oraz dwóch atomów fosforu P2 i P3 należących do liganda ${}^tBu_2P^+=P_2-P^tBu_2$. Atom Pt leży w jednej płaszczyźnie tego pierścienia (odkształcenie RMS = 1,69 pm). Pomimo wcześniejszych obserwacji, że związki platyny typu $[(R_3P)_2PtCl_2]$ mogą działać tylko jako katalizatory rozkładu trifosfanu ${}^tBu_2P-PLi-P^tBu_2$, otrzymałam kompleks **XV** typu **A**. Interesujący jest również fakt, że w przeciwieństwie do analogicznych kompleksów palladu, w widmach ${}^{31}P$ NMR otrzymanych kryształów związku **XV** widoczne są sygnały należące tylko do izomeru **A**. Charakteryzuje go duża stała sprzężenia ${}^1J(P_3-P_2) = 447,3$ Hz oraz ${}^1J(P_1-P_2) = 254,7$ Hz, a także mała stała sprzężenia ${}^2J(P_3-P_4) = 20,7$ Hz typowa dla układów, w których grupa R_3P oraz tBu_2P_3 położone są względem siebie w pozycji *cis*. W roku 1997 otrzymano analogiczny kompleks platyny ^[53] $[\eta^2-{}^tBu_2P=P-P^tBu_2]Pt(Ph_3P)Br$, z tą różnicą że zawierał w swojej budowie atom Br zamiast Cl i na atomie platyny znajdował się fosfan Ph_3P . Sposób otrzymania tego kompleksu był również odmienny, powstał on w wyniku reakcji fosfanylofosfinidenofosforanu ze związkiem platyny $Pt(PPh_3)_4$ (0) $[Pt(PPh_3)_4]$ lub $[(\eta^2-C_2H_4)Pt(PPh_3)_2]$ (reakcja 22).



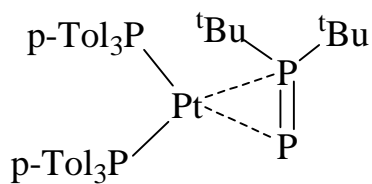
Porównanie właściwości obydwu kompleksów platyny przedstawiono na rysunku 27.

	<p>P1-P2 = 223,7 pm $\delta(P2) = -125,9$ ppm (ddd)</p> <p>P2-P3 = 214,9 pm $\delta(P3) = 61,52$ ppm(dd)</p> <p>Pt-P2 = 240,5 pm $\delta(P4) = 28,0$ ppm(dd)</p> <p>Pt-P3 = 223,1 pm ${}^2J(P4-P2) = 107,0$ Hz</p> <p>Pt-P4 = 229,1 pm ${}^1J(P2-P3) = 482,0$ Hz</p> <p>Pt-Br = 250,99 pm ${}^1J(P1-P2) = 251,0$ Hz</p> <p>Dane ${}^{31}P$ NMR: ${}^2J(P3-P4) = 22,0$ Hz</p> <p>$\delta(P1) = 32,0$ ppm (ddd) ${}^2J(P1-P3) = 34,0$ Hz</p>		<p>P1-P2 = 221,8 pm $\delta(P2) = -130,4$ ppm (ddd)</p> <p>P2-P3 = 215,0 pm $\delta(P3) = 62,4$ ppm(dd)</p> <p>Pt-P2 = 241,3 pm $\delta(P4) = 26,2$ ppm(dd)</p> <p>Pt-P3 = 221,3 pm ${}^2J(P4-P2) = 107,8$ Hz</p> <p>Pt-P4 = 228,3 pm ${}^1J(P2-P3) = 447,3$ Hz</p> <p>Pt-Cl = 236,5 pm ${}^1J(P1-P2) = 254,7$ Hz</p> <p>Dane ${}^{31}P$ NMR: ${}^2J(P3-P4) = 20,7$ Hz</p> <p>$\delta(P1) = 27,8$ ppm (ddd) ${}^2J(P1-P3) = 32,6$ Hz</p>
--	---	--	---

Rysunek 27. Długości wiązań i dane ${}^{31}P$ NMR dla kompleksów platyny $[\eta^2\text{-}\{^t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P}-\text{P}^t\text{Bu}_2\}\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})\text{Br}]$ i $[\{1,2\text{-}\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P}-\text{P}^t\text{Bu}_2\}\text{Pt}(\text{p-Tol}_3\text{P})\text{Cl}]$ (**XV A**)

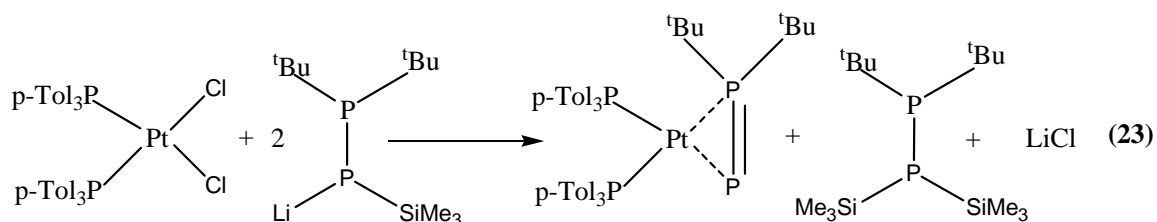
W widmach ${}^{31}P$ NMR widać jeden zestaw sygnałów należących tylko do izomeru **A**. W otrzymanym kompleksie atom platyny koordynuje na sposób η^2 do dwóch atomów fosforu P2 i P3 należących do liganda ${}^t\text{Bu}_2\text{P}_3^+=\text{P}_2-\text{P}^t\text{Bu}_2$. Długości wiązań P1-P2 wynoszą ok. 222 pm i są charakterystyczne dla wiązania pojedynczego. Natomiast odległość P2-P3 = 215 pm wskazuje na obecność wiązania podwójnego związanego z centrum metalicznym na sposób η^2 . Również otrzymane dane ${}^{31}P$ NMR są zbliżone. Przesunięcia chemiczne i stałe sprzężenia są praktycznie takie same. Stałe sprzężenia P2-P3 dla $[\eta^2\text{-}\{^t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P}-\text{P}^t\text{Bu}_2\}\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})\text{Br}]$ i **XVA** wynoszą odpowiednio 482 Hz i 447,3 Hz i są charakterystyczne dla wiązania podwójnego. Mała stała sprzężenia P3-P4 wynosząca 22 Hz oraz 20,7 Hz odpowiednio dla $[\eta^2\text{-}\{^t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P}-\text{P}^t\text{Bu}_2\}\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})\text{Br}]$ i **XVA** potwierdza, że otrzymane kompleksy to izomery **A**, w których grupa p-Tol₃P na atomie Pt oraz grupa ${}^t\text{Bu}_2\text{P}_3$ należąca do liganda ${}^t\text{Bu}_2\text{P}_3^+=\text{P}_2-\text{P}^t\text{Bu}_2$ są położone względem siebie w pozycji *cis*.

Ku mojemu zaskoczeniu w wyniku dalszej krystalizacji w układzie toluen/ pentan otrzymałam w temperaturze + 4 °C czerwone kryształy $[\eta^2\text{-}\{^t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P}\}\text{Pt}(\text{p-Tol}_3\text{P})_2]$ (**XVI**) (rysunek 28).



Rysunek 28. Wzór Lewisa $[\eta^2\text{-}\{\text{tBu}_2\text{P}=\text{P}\}\text{Pt}(\text{p-Tol}_3\text{P})_2]$ (**XVI**)

Jest to nowa reakcja prowadząca do kompleksów fosfanylofosfinidenowych. Poprzednio kompleks **XVI** otrzymano w reakcji $\text{tBu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ z $[(\text{p-Tol}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2]$ (reakcja 23) lub w reakcji $\text{tBu}_2\text{P-P}=\text{P}^{\text{tBu}}_2(\text{Me})$ z $[(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{p-Tol}_3\text{P})_2]$ ^[54].



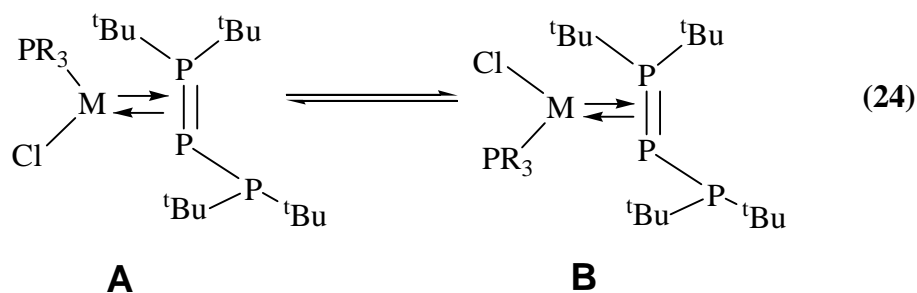
Podsumowanie.

Poniższa tabela przedstawia stosunek molowy izomeru **A** do izomeru **B** dla poszczególnych kompleksów Ni i Pd w mieszaninie poreakcyjnej i w roztworze wyizolowanego izomeru.

Otrzymany izomer	A : B mieszanina poreakcyjna	A : B kryształy rozpuszczone w C ₆ D ₆
[(1,2-η- ^t Bu ₂ P=P-P ^t Bu ₂)Pd(PEt ₃)Cl] A ^[5]	95 : 5	91 : 9
[(1,2-η- ^t Bu ₂ P=P-P ^t Bu ₂)Pd(P ^p Tol ₃)Cl] (XIVA)	67 : 33	56 : 44
[(1,2-η- ^t Bu ₂ P=P-P ^t Bu ₂)Pd(P ⁱ Pr ₃)Cl] (XIII B)	50 : 50	44 : 56
[(1,2-η- ^t Bu ₂ P=P-P ^t Bu ₂)Ni(PEt ₃)Cl] A ^[5]	55 : 45	52 : 48
[(1,2-η- ^t Bu ₂ P=P-P ^t Bu ₂)Ni(PPh ₂ Et)Cl] (XII B)	19 : 81	21 : 79

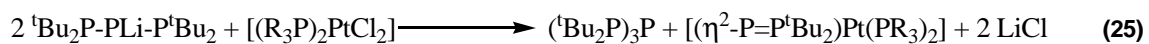
Tabela 1. Stosunek molowy izomeru A do izomeru B w kompleksach typu [(1,2-η²-^tBu₂P=P-P^tBu₂)M(R₃P)Cl] gdzie M = Ni, Pd, określony na podstawie intensywności sygnałów P2 w widmach ³¹P{¹H}NMR

Z powyższego zestawienia wynika, że stosunki molowe obu izomerów zarówno w mieszaninie poreakcyjnej jak i po rozpuszczeniu otrzymanych kryształów w C₆D₆ są zbliżone. Pomimo wielokrotnej krystalizacji z roztworu ciągle izolowano tylko jeden izomer. Dlatego też bardzo prawdopodobna jest równowaga (24).



Trudno określić w przypadku kompleksów niklu i palladu, co kieruje reakcją w stronę izolacji kompleksu **A** lub **B**. Obydwa typy widoczne są w roztworze i badania NMR izolowanego kompleksu wskazują, że może mieć miejsce równowaga (24). Wydaje się, że typ kompleksu, który można wyizolować zależy od rozpuszczalności danego izomeru w układzie reakcyjnym. Zupełnie inna jest sytuacja dla kompleksów platyny. Powstają wyłącznie izomery **A**. Nie wydaje się, aby miała miejsce równowaga (24). Tworzenie się izomeru **A** jest stosunkowo łatwe do wyjaśnienia. Efekt *trans* (także kinetyczny) jest tym silniejszy im cięższy jest pierwiastek z danej grupy. W cząsteczce $[(R_3P)_2PtCl_2]$ bardziej reaktywny będzie atom chloru *trans* do grupy R_3P , czyli preferencyjnie reaguje izomer $[cis(R_3P)_2PtCl_2]$ co daje już strukturę izomeru typu **A**. Opisana jest równowaga *trans* – *cis* dla kompleksów $[(R_3P)_2PtCl_2]$ ^[55,56], co odtwarza izomer *cis*. W efekcie reaguje selektywnie izomer $[cis(R_3P)_2PtCl_2]$ co daje, po wymianie liganda PR_3 na ${}^tBu_2P-$, kompleks **A** $[\{1,2-\eta^2-{}^tBu_2P=P-{}^tBu_2\}Pt(PR_3)Cl]$.

Ciekawą reakcją jest reakcja uboczna $[(p-Tol_3P)_2PtCl_2]$ z ${}^tBu_2P-PLi-P{}^tBu_2$, prowadząca do $[(\eta^2-P=P{}^tBu_2)Pt(p-Tol_3P)_2]$. Reakcja ta tłumaczyłaby obecność $({}^tBu_2P)_3P$ w produktach prawie wszystkich reakcji omówionych w rozdziale 12 zgodnie ze stechiometrycznym równaniem (25).



Kompleks fosfanylofosfinidenowy $[(\eta^2-P=P{}^tBu_2)Pt(PR_3)_2]$ wydzieliłam jednak tylko w jednym przypadku, w pozostałych nie widziałam go nawet w widmach NMR ${}^{31}P$. Dlatego trudno jest generalizować reakcję (25).

W tabeli 2 zestawiono dane ${}^{31}P\{^1H\}$ NMR dla wszystkich otrzymanych do tej pory kompleksów typu $[\{1,2-\eta^2-{}^tBu_2P=P-{}^tBu_2\}M(R_3P)Cl]$. Charakterystyczna duża wartość stałej sprzężenia ${}^1J(P2-P3) = 560 \div 518$ Hz dla $M = Pd, Ni$ oraz $482 \div 447$ dla $M = Pt$ wskazuje na obecność wiązania wielokrotnego. Natomiast analizując wartość stałych sprzężenia ${}^2J(P1-P2)$ oraz ${}^2J(P2-P4)$ można określić, jaki izomer otrzymano. W przypadku izomeru **B** stała sprzężenia ${}^2J(P1-P2)$ wynosi $249,9 \div 270$ Hz dla $M = Pd$ i $178,3 \div 194,3$ Hz dla $M = Ni$. Natomiast dla izomeru **A** stała sprzężenia ${}^2J(P2-P4)$ wynosi $102,9 \div 108,5$ Hz dla $M = Pt, Pd$ i $75,6 \div 75,8$ dla $M = Ni$.

	M	R ₃ P4	δ P4 ppm	δ P3 ppm	δ P2 ppm	δ P1 ppm	J _{P3-P4} Hz	J _{P2-P4} Hz	J _{P1-P4} Hz	J _{P2-P3} Hz	J _{P1-P3} Hz	J _{P1-P2} Hz
XV A	Pt	^p Tol ₃	26.2	62.4	-130.4	27.8	20.7	107.8		447.3	32.6	254.7
A ^[53]	Pt	Ph ₃ P	28.0	61.0	-125.9	32.0	22.0	107.0		482.0	34.0	251.0
XIV A	Pd	^p Tol ₃	20.1	105.5	-87.7	28.7	25.2	103.3		549.7	33.2	246.7
XIV B	Pd	^p Tol ₃	15.9	97.2	-65.7	33.3	265.1	13.8		539.2	36.7	247.8
XIV A1	Pd	^t Bu ₂ H	30.7	104.2	-89.7	26.8	25.5	104.1		557.6	32.1	248.9
XIV B1	Pd	^t Bu ₂ H	41.8	75.6	-66.2	26.9	251.2	16.1	2.2	547.3	32.1	242.1
XIII A	Pd	ⁱ Pr ₃	47.7	100.8	-88.4	31.0	23.0	102.9		551.7	30.3	255.2
XIII B	Pd	ⁱ Pr ₃	35.5	77.2	-74.8	32.5	249.9	16.2		535.8	30.3	255.1
A ^[5]	Pd	Et ₃ P	22.6	110.3	-103.4	26.2	21.7	108.5		550.8	33.5	248.0
B ^[5]	Pd	Et ₃ P	10.7	79.2	-74.5	28.8	270.0	15.3		534.0	34.9	241.0
XII A	Ni	Ph ₂ Et	21.4	69.9	-119.2	32.7	30.2	75.8		531.6	25.5	257.0
XII B	Ni	Ph ₂ Et	13.6	39.5	-97.5	36.4	191.0	≈ 0		523.5	29.4	253.6
XII B1	Ni	^t Bu ₂ H	40.4	22.9	-90.6	32.0	178.3	≈ 0	2.2	538.5	22.3	255.1
A ^[5]	Ni	Et ₃	19.9	72.8	-127.8	31.8	33.4	75.6		531.6	26.4	256.3
B ^[5]	Ni	Et ₃	7.1	31.3	-101.8	34.1	194.3	2.4		518.0	27.8	252.8

Tabela 2. Dane NMR ³¹P dla kompleksów typu $[\{1,2-\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P}-\text{P}^t\text{Bu}_2\}\text{M}(\text{PR}_3)\text{X}]$

13. Reakcje ${}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{NEt}_2)_2$ z $(\text{R}_3\text{P})_2\text{MCl}_2$ gdzie $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$

Kolejnym etapem mojej pracy było rozszerzenie rozdziału 12 i zbadanie reaktywności pochodnej litowej trifosfanu ${}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{NEt}_2)_2$ wobec $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{MCl}_2]$ gdzie $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$, $(\text{R}_3\text{P})_2 = \text{Et}_3\text{P}, \text{Et}_2\text{PhP}, \text{EtPh}_2\text{P}, \text{p-Tol}_3\text{P}, {}^i\text{Pr}_3\text{P}, 1/2\text{dppe}$. Reakcje przeprowadzałam jak w p. 12. Zmiana barwy roztworu była jedną z przesłanek o biegnącej reakcji. Reakcje zachodziły, ale mimo wielokrotnych prób krystalizacji nie otrzymałam kompleksów typu $[\{1,2-\eta^2-{}^t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P}(\text{NEt}_2)_2\}\text{M}(\text{R}_3\text{P})\text{Cl}]$, czy też $[\{1,2-\eta^2-(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}=\text{P}({}^t\text{Bu}_2)\}\text{M}(\text{R}_3\text{P})\text{Cl}]$.

W mieszaninach reakcyjnych także nie obserwowалаm sygnałów NMR, które mogłabym przyporządkować wyżej wymienionym kompleksom.

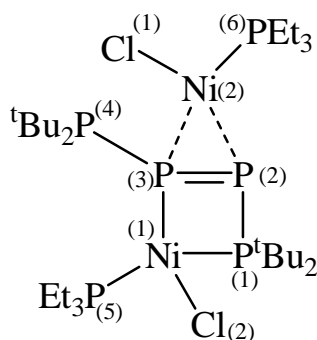
Przeprowadziłam następujące reakcje:

- ${}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{NEt}_2)_2$ z $[({}^i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]$
- ${}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{NEt}_2)_2$ z $[(\text{p-Tol}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]$
- ${}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{NEt}_2)_2$ z $[(\text{Et}_2\text{PhP})_2\text{PtCl}_2]$
- ${}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{NEt}_2)_2$ z $[(\text{p-Tol}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2]$
- ${}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{NEt}_2)_2$ z $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2]$
- ${}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{NEt}_2)_2$ z $[(\text{Ph}_2\text{EtP})_2\text{NiCl}_2]$
- ${}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{NEt}_2)_2$ z $[\text{dppePtCl}_2]$

Zazwyczaj z roztworu wypadały bezbarwne kryształy $({}^t\text{Bu}_2\text{P})_3\text{P}$, co może świadczyć o rozerwaniu wiązania $\text{P-P}(\text{NEt}_2)_2$ w substracie ${}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{NEt}_2)_2$. W niektórych przypadkach widma NMR ${}^{31}\text{P}$ roztworów reakcyjnych wykazywały obecność $2[{}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{NEt}_2)_2] \cdot \text{LiCl} \cdot 2\text{THF}$ (V). Związek ten wykazywał jednak małą reaktywność wobec $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{MCl}_2]$. Jedynie w reakcji ${}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{NEt}_2)_2$ z $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2]$ udało mi się wyizolować jeden z produktów, dlatego tą reakcję opiszę dokładniej.

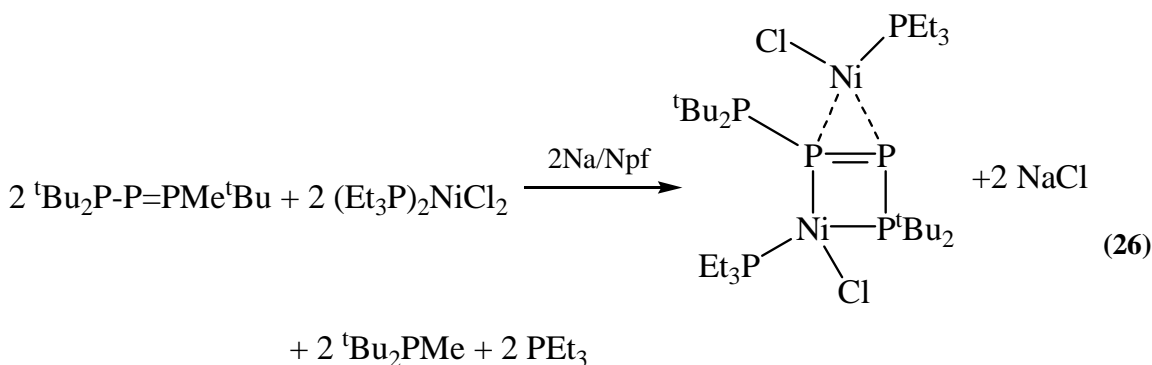
13.1 Reakcja $[(Et_3P)_2NiCl_2]$ z ${}^tBu_2P-PLi-P(NEt_2)_2$. Izolacja $[\mu-(1,3:2,3-\eta-{}^tBu_2P_4{}^tBu_2)\{Ni(PEt_3)Cl\}_2]$ (XVII)

Reakcję prowadziłam analogicznie do tych opisanych wyżej. Do rozpuszczonego w THF związku niklu $[(Et_3P)_2NiCl_2]$ wkropiłam w temperaturze pokojowej roztwór pochodnej litowej ${}^tBu_2P-PLi-P(NEt_2)_2$ w THF. Barwa roztworu zmieniła się z wiśniowej na brązowo - czerwoną. Na skutek krystalizacji w temperaturze $-35^\circ C$ w układzie toluen/pentan otrzymałam wiśniowe kryształy. Rentgenowska analiza strukturalna wykazała obecność kompleksu $[\mu-(1,3:2,3-\eta-{}^tBu_2P_4{}^tBu_2)\{Ni(PEt_3)Cl\}_2]$ ^[57] (XVII), którego strukturę przedstawiono na rysunku 29.



Rysunek 29. Wzór Lewisa kompleksu $[\mu-(1,3:2,3-\eta-{}^tBu_2P_4{}^tBu_2)\{Ni(PEt_3)Cl\}_2]$ (XVII)

Identyczny kompleks otrzymano już wcześniej w wyniku reakcji ${}^tBu_2P-P=P{}^tBu_2(Me)$ ze związkiem niklu $[(Et_3P)_2NiCl_2]$ w obecności reduktora Na/naftalen (reakcja 26):



Kompleks ten krystalizuje w układzie trójskośnym w grupie przestrzennej P-1 z dwiema cząsteczkami w komórce elementarnej. Pojedyncza cząsteczka zawiera łańcuch złożony z czterech atomów fosforu podstawionych na końcu dwiema grupami ^tBu. Grupa Ni₂(PEt₃)Cl koordynuje na sposób η² do wiązania P2-P3, natomiast łańcuch P1-P2-P3 jest ligandem chelatującym drugą grupę Ni1(PEt₃)Cl. Wiązanie Ni1-P3 (218,3 pm) jest prawdopodobnie ze względów sterycznych o 5,1 pm krótsze niż wiązanie Ni1-P1 (223,4 pm). Natomiast Ni1-P5 (223,4 pm) jest o 2,6 pm dłuższe niż Ni2-P6. Czworokąt utworzony z atomów Ni1-P3-P2-P1 jest praktycznie płaski, odchylenie od płaszczyzny wynosi zaledwie 0,1 pm.

Analiza widm NMR nie jest tak przejrzysta, jak w przypadku reakcji z ^tBu₂P-PLi-P^tBu₂. W widmie ³¹P NMR widoczne są 3 zestawy sygnałów należące do trzech różnych związków, jeden z nich to kompleks **XVII**.

Podsumowanie.

W reakcjach ^tBu₂P-PLi-P(NEt₂)₂ z [(R₃P)₂MCl₂], gdzie M = Ni, Pd, Pt, (R₃P)₂ = Et₃P, Et₂PhP, EtPh₂P, p-Tol₃P, ⁱPr₃P, 1/2dppe nie otrzymałam kompleksów typu **XII**, takich jak $[\{1,2-\eta^2-{}^t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P}(\text{NEt}_2)_2\}\text{M}(\text{R}_3\text{P})\text{Cl}]$, czy też $[\{1,2-\eta^2-(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}=\text{P}-\text{P}^t\text{Bu}_2\}\text{M}(\text{R}_3\text{P})\text{Cl}]$. W mieszaninach reakcyjnych nie obserwowałam także sygnałów NMR ³¹P, które mogłyby odpowiadać tym związkom. Jest pewne, że w wielu reakcjach z tej grupy ma miejsce rozszczepienie wiązania P—P(NEt₂)₂. Zatem na podstawie wyników reakcji ^tBu₂P-PLi-P^tBu₂ z [(R₃P)₂MCl₂] trudno przypuszczać, że jest to reakcja ogólna. Poza tym, nie wiadomo dotychczas nic na temat wpływu efektu sterycznego podstawników w trifosfanie na przebieg reakcji.

Nasuwa się pytanie, zadane zresztą przez recenzenta pracy wysłanej do redakcji, co się dzieje z fragmentami P(NEt₂)₂ ?

- W wielu mieszaninach reakcyjnych obserwowałam singlet $\delta \approx 118$ ppm co odpowiada (Et₂N)₃P. Intensywność sygnałów tego związku była z reguły słaba. Co się stało z resztą grup (Et₂N)₂P– w wielu przypadkach nie wiem. Nie obserwowałam silnych sygnałów (Et₂N)₂PH oraz (Et₂N)₂P–P(NEt₂)₂.
- Widoczne w mieszaninach reakcyjnych sygnały związku (**V**) świadczą o reakcji z wydzieleniem LiCl i reakcji tej soli z ^tBu₂P-PLi-P(NEt₂)₂. Wydaje się, że **V** wykazuje małą reaktywność wobec [(R₃P)₂MCl₂], co zatrzymuje reakcję.

-
- c. W reakcjach z kompleksami Pt(II) często obserwowałam powstawanie kompleksów na podstawie widocznych sprzężeń $\mathbf{J(Pt-P)}$, jednak żadnego z nich nie wyizolowałam. Trudno zatem stwierdzić, czy kompleksy te zawierają grupy $(Et_2N)_2P$. Często obserwowałam również rozkład kompleksu $[(R_3P)_2MCl_2]$ i silne sygnały R_3P oraz silne sygnały tBu_2PH .
- d. W reakcji $[(p-Tol_3P)_2PtCl_2]$ obserwowałam i izolowałam $p-Tol_3P$. W mieszaninie reakcyjnej widać sygnały od $[cis-({}^tBu_2PH)(p-Tol_3P)PtCl_2]$, $\delta = 50,41$ (d 11,3 Hz, ${}^1J(Pt-P) = 3501,3$ Hz, tBu_2PH) i $\delta = 13,11$ (d 11,4 Hz, ${}^1J(Pt-P) = 3667,8$ Hz, $p-Tol_3P$) prawie identyczne z sygnałami od $[cis-({}^tBu_2PH)(Ph_3P)PtCl_2]$ ^[58]. Nie zauważyłam związków z grupą $(Et_2N)_2PH$.
-

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

14. Technika pracy

Badane związki, a także substraty potrzebne do ich syntez są bardzo wrażliwe na tlen i wodę, łatwo ulegają utlenianiu i hydrolizie. Dlatego też ze względu na ich dużą wrażliwość istotne było zapewnienie odpowiednich warunków przeprowadzanych doświadczeń. Wszystkie prace prowadziłam na linii próżniowej z możliwością doprowadzenia gazu obojętnego (argon, azot) do strefy reakcyjnej. Instalacja próżniowa wyposażona jest w rotacyjną pompę olejową (ciśnienie ok. 0,001 mmHg), wymrażacze gazów, manometr rtęciowy, wyrównanie ciśnienia (rtęciowe), zawory. Linia doprowadzająca gaz obojętny składa się z kolumn do odtleniania (wypełnionych gąbczastą miedzią), oraz kolumn do osuszania (wypełnionych pięciotlenkiem fosforu i stężonym kwasem siarkowym VI), oraz butli z gazem obojętnym (o czystości 99,95%). Aby zachować dobrą szczelność aparatury stosowałam odpowiednie smary:

- apiezon o dużej i średniej gęstości
- litylen
- smar teflonowy
- smar silikonowy

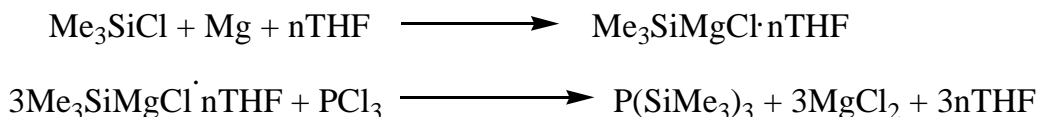
Poza tym wszystkie doświadczenia przeprowadzałam w szczelnej aparaturze Schlenck'a. Przed przystąpieniem do właściwych syntez konieczne było odpowiednie przygotowanie rozpuszczalników. Składało się ono z dwóch etapów: oczyszczania oraz osuszania i odtleniania. Sposób postępowania w przypadku każdego rodzaju rozpuszczalnika zestawiałam w *tabeli 3*.

<i>Rozpuszczalnik</i>	<i>Oczyszczanie</i>	<i>Osuszanie i odtlenianie</i>
<i>THF</i>	Destylacja z nad KOH	Destylacja z nad potasu (stopiony) i benzofenonu
<i>n-pentan</i> <i>n-heksan</i> <i>Eter naftowy</i>	1. Mieszanie ze stężonym H ₂ SO ₄ 2. Wyrząsanie z roztworem KOH	1. Wstępne osuszanie przy pomocy MgSO ₄ 2. Destylacja z nad sodu, benzofenonu i diglymu
<i>Toluen</i> <i>Ksylen</i>		Destylacja z nad sodu (stopionego) i benzofenonu
<i>Eter dietylowy</i>		Destylacja z nad sodu i benzofenonu
<i>Benzen</i> <i>DME</i>		Destylacja z nad potasu (stopionego) i benzofenonu
<i>Chlorek metylenu</i>		Ogrzewanie z P ₂ O ₅ , destylacja

Tabela 3. Sposób przygotowania rozpuszczalników

15. Synteza substratów

15.1 Synteza $P(\text{SiMe}_3)_3$ ^[59]

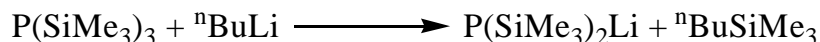


W 2L kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną i wkraplacz umieściłam **Mg** (47 g; 1,96 mola) w postaci wiórów oraz ok. 1000 cm³ **THF**. Następnie wkropiłam mieszaninę **Me₃SiCl** (212,66g; 1,96 mola) i **Br₂** (ok. 4 cm³), jednocześnie mieszając i lekko ogrzewając mieszaninę reakcyjną. Podczas wkraplania nastąpił samoistny wzrost temperatury mieszaniny reakcyjnej, barwa roztworu ulegała zmianie od pomarańczowej poprzez żółtozieloną do szarej. Po wkropleniu **Me₃SiCl** całość ogrzewałam przez 5 godzin utrzymując temperaturę bliską temperatury wrzenia rozpuszczalnika jednak nie doprowadzając do jego wrzenia. Po tym czasie kolor mieszaniny zmienił barwę na czarną. W następnej kolejności wkropiłam **PCl₃** (55 cm³; 0,63 mola) jednocześnie mieszając i łagodnie ogrzewając zawartość kolby. **PCl₃** należy dodawać z taką szybkością, aby nie dopuścić do wrzenia rozpuszczalnika. Po zakończeniu wkraplania **PCl₃** mieszaninę reakcyjną ogrzewałam przez ok. 160 godzin cały czas mieszając i utrzymując rozpuszczalnik w stanie łagodnego wrzenia. Po upływie tego czasu mieszaninę przefiltrowałam, a otrzymany osad **MgCl₂** przemyłam trójкратно 100 cm³ **THF**. Otrzymany filtrat poddałam destylacji w celu usunięcia nadmiaru **THF**, a do pozostałości po destylacji dodałam ok. 400 cm³ pentanu w celu całkowitego wytrącenia pozostałego **MgCl₂**. Osad odsączyłam, przemyłam trójкратно pentanem, a otrzymany przesącz poddałam destylacji w celu usunięcia pentanu. Pozostałość poddałam wstępnej destylacji frakcyjnej pod obniżonym ciśnieniem. Podczas drugiej destylacji otrzymałam czysty produkt **P(SiMe₃)₃**. Reakcję tę prowadziłam równolegle w dwóch kolbach stosując takie same ilości reagentów. Właściwą frakcję zbierałam w temperaturze 80÷89°C pod ciśnieniem ok. 12 mmHg. Otrzymałam w sumie 144,3 g czystego **P(SiMe₃)₃** (wydajność 45,8 %)

Dane NMR ³¹P {¹H} NMR (C₆D₆):

➤ *P(SiMe₃)₃*: δ(**P**) = - 251,3 ppm (s)

15.2 Synteza $P(\text{SiMe}_3)_2\text{Li} \cdot n\text{THF}$ ^[60]



W 1L kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i wkraplacz umieściłam $P(\text{SiMe}_3)_3$ (73,22 g; 0,293 mola) oraz ok. 500 cm³ THF. Zawartość kolby ochłodziłam do temperatury 0 °C. Utrzymując tą temperaturę wkropliłam ${}^n\text{BuLi}$ (0,293 mola; 183,1 cm³ roztworu 1,6 M w heksanie), całość intensywnie mieszając. Wkraplanie prowadziłam przez 1,5 godziny. Po dodaniu całej ilości ${}^n\text{BuLi}$ mieszanina przybrała barwę żółtą. Następnie zakończyłam chłodzenie, a zawartość kolby mieszałam w temperaturze pokojowej do następnego dnia. Po tym czasie odparowałam rozpuszczalnik i lotne produkty uboczne pod obniżonym ciśnieniem. Do otrzymanej pozostałości dodałam ok. 500 cm³ pentanu. Do powstałej zawiesiny dodawałam, cały czas mieszając, ok. 80 cm³ THF do momentu uzyskania klarownego roztworu. Otrzymany roztwór pozostawiłam do krystalizacji w temperaturze -30 °C. Po kilku dniach otrzymałam bezbarwną krystaliczną substancję. Powstałe kryształy oddzieliłam od ługu pokryształacyjnego w temperaturze -30 °C, a otrzymany produkt wysuszyłam pod obniżonym ciśnieniem. Zawartość THF w powstałej soli określiłam na podstawie widma ¹H NMR. Otrzymałam 82 g jasnożółtej soli o wzorze $P(\text{SiMe}_3)_2\text{Li} \cdot 2,5\text{THF}$ z wydajnością 70,5 %.

Dane NMR: ³¹P {¹H} NMR (C₆D₆):

➤ $P(\text{SiMe}_3)_2\text{Li}$: $\delta(\text{P}) = -297,0$ ppm(s)

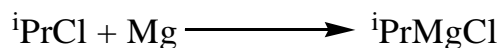
¹H NMR (C₆D₆):

➤ $P(\text{SiMe}_3)_2\text{Li}$: $\delta(\text{SiMe}_3) = 0,51$ ppm(d); ${}^3\text{J}(\text{P-H}) = 3,6$ Hz

15.3 Synteza difosfanu ${}^i\text{Pr}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$

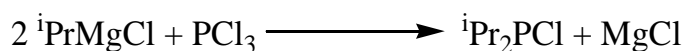
15.3.1 Synteza chlorofosfanu ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Cl})$ ^[61]

A. Przygotowanie odczynnika Grignarda



W 2L kolbie umieściłam **Mg** (wiórki) (48,6 g; 2 mol) oraz kilka kryształków **I₂** i ogrzałam w celu aktywacji powierzchni magnezu parami jodu. Po ochłodzeniu kolby wprowadziłam do niej ok. 200 cm³ eteru dietylowego i wkropiłam kilka kropel roztworu ⁱ**PrCl** (141,2 g; 1,8 mol; 164,2 cm³) w ok. 400 cm³ eteru. Po rozpoczęciu reakcji, co można było zaobserwować po miejscowym wrzeniu mieszaniny reakcyjnej, rozpoczęłam mieszanie i wkraplanie pozostałego roztworu ⁱ**PrCl** z taką szybkością, aby utrzymać eter w stanie łagodnego wrzenia. Pod koniec wkraplania ogrzałam mieszaninę reakcyjną i utrzymywałam taką temperaturę do chwili, gdy prawie cała ilość magnezu przereagowała. Otrzymany w ten sposób roztwór chlorku izopropylomagnezowego przesączyłam przez warstwę waty szklanej, w celu oddzielenia go od pozostałego magnezu i innych ewentualnych stałych zanieczyszczeń.

B. Synteza chlorodiizopropylofosfanu



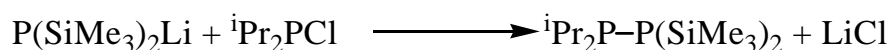
W 1L kolbie umieściłam eter dietylowy ok. 300 cm³ oraz **PCl₃** (119,6 g; 0,87 mol; 76 cm³). Całość ochłodziłam do temperatury ok. -50°C. Następnie, intensywnie mieszając i utrzymując niską temperaturę mieszaniny, wkropiłam roztwór odczynnika Grignarda (przez ok. 3 godz.). Po wkropleniu całej ilości chlorku izopropylomagnezowego, zakończyłam chłodzenie, a mieszaninę reakcyjną pozostawiłam do czasu uzyskania przez nią temperatury pokojowej. Następnie całość ogrzewałam jeszcze przez ok. 30 min. Aby oddzielić otrzymany roztwór chlorodiizopropylofosfanu od wytrąconego podczas reakcji osadu MgCl₂, przesączyłam mieszaninę reakcyjną, a osad chlorku magnezu przemyłam trzema porcjami eteru. W celu zwiększenia wydajności, z osadu znajdującego się na nuczycy filtracyjnej odkondensowałam pod zmniejszonym ciśnieniem pozostałe ilości roztworu ⁱ**Pr₂PCL** do kolby z przesączem, ogrzewając ciepłym powietrzem osad soli magnezowych w nuczycy filtracyjnej. Z tak otrzymanego przesączu oddestylowałam większość rozpuszczalnika, a pozostałość poddałam destylacji frakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem (ok. 10 mmHg) Frakcję główną zbierałam w temperaturze 45°C ÷ 48°C. wydajność 61,3 g ⁱ**Pr₂PCL** (bezbarwna ciecz, 46,7 %).

Dane NMR: ³¹P {¹H} NMR (C₆D₆):

➤ ⁱ**Pr₂PCL**: δ(**P**) = 133,03 ppm(s)

^1H NMR (C_6D_6):

- $^i\text{Pr}_2\text{P}\text{Cl}$: $\delta(\text{CH}) = 1,96$ ppm(m); $\delta(\text{CH}_3) = 1,15$ ppm(dd)

15.3.2 Synteza $^i\text{Pr}_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ ^[62]

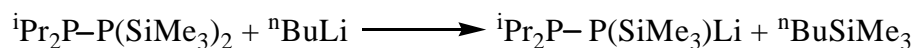
W kolbie umieściłam $^i\text{Pr}_2\text{P}\text{Cl}$ (13,85 g; 0,09 mol; 14,4 cm³) i 200 cm³ THF. Całość ochłodziłam do temperatury ok. 0 °C, a następnie wkropliłam roztwór $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{Li}$ (25 g; 0,07 mola) w 200 cm³ THF. Po dodaniu całej ilości zakończyłam chłodzenie, a otrzymany roztwór mieszałam przez kolejne 5 godz. w temperaturze pokojowej. Następnie odparowałam rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Do otrzymanej pozostałości dodałam pentan, przefiltrowałam w celu oddzielenia wytrąconego osadu LiCl. Z przesączu ponownie oddestylowałam rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymaną pozostałość poddałam destylacji frakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem (10-13 mmHg). Właściwą frakcję zbierałam 73÷75°C. Otrzymałam 9,48 g $^i\text{Pr}_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$. Wydajność reakcji 45,7 %.

Dane NMR: ^{31}P { ^1H } NMR (C_6D_6):

- $^i\text{Pr}_2\text{P}1-\text{P}2(\text{SiMe}_3)_2$: $\delta(\text{P}1) = 10,01$ ppm(d); $\delta(\text{P}2) = -215,27$ ppm(d);
 $^1\text{J}(\text{P}1-\text{P}2) = 316,52$ Hz

 ^1H NMR (C_6D_6):

- $^i\text{Pr}_2\text{P}1-\text{P}2(\text{SiMe}_3)_2$: $\delta(\text{CH}-\text{CH}_3) = 2,1$ ppm (dseptet) $\text{J} = 2,3$ Hz i 6,8 Hz;
 $\delta(\text{CH}-\text{CH}_3) = 1,98$ ppm (dseptet) $\text{J} = 2,3$ Hz i 6,8 Hz; $\delta(\text{CH}-\text{CH}_3) = 1,11$ ppm
(dd), $\text{J} = 6,8$ Hz i 11,7 Hz; $\delta(\text{CH}-\text{CH}_3) = 1,05$ ppm (dd), $\text{J} = 7,0$ Hz i 15,3 Hz;
 $\delta(\text{Si}(\text{CH}_3)_3) = 0,298$ ppm (s); $\delta(\text{Si}(\text{CH}_3)_3) = 0,287$ ppm (s)

15.4 Synteza pochodnej litowej $^i\text{Pr}_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ ^[63]

W kolbie 100 cm³ zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, łaźnię chłodzącą i wkraplacz umieściłam **ⁱPr₂P-P(SiMe₃)₂** (9,48 g; 0,032 mol) oraz 40 cm³ THF. Całość ochłodziłam do temperatury 0 °C, a następnie intensywnie mieszając, wkropliłam **ⁿBuLi** (20 cm³ 1,6 M w heksanie; 0,032 mol). Po zakończeniu wkraplania utrzymywałam zadaną temperaturę jeszcze przez 2 godziny nie zaprzestając mieszania, a następnie pozwoliłam mieszaninie reakcyjnej osiągnąć temperaturę pokojową i kontynuowałam mieszanie przez kolejne 20 godzin. Po tym czasie odparowałam rozpuszczalniki, a do pozostałości dodałam pentan. Roztwór ten poddałam krystalizacji w -30 °C otrzymując 7,5 g białych kryształów **ⁱPr₂P-P(SiMe₃)Li · 3THF**. Wydajność reakcji 53 %.

Dane NMR: ³¹P {¹H} NMR (C₆D₆):

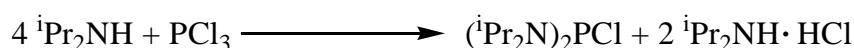
- *ⁱPr₂P1-P2(SiMe₃)Li*: **δ(P1)** = 17,35 ppm(d); **δ(P2)** = - 256,74 ppm(d);
¹J(P1-P2) = 263,42 Hz

¹H NMR (C₆D₆):

- *ⁱPr₂P1-P2(SiMe₃)Li*: **δ(CH-CH₃)** = 1,91 ppm (m); **δ(CH-CH₃)** = 1,30 ppm (d),
J = 6,9 Hz; **δ(CHCH₃)** = 1,27 ppm (d), **J** = 6,9 Hz; **δ(Si(CH₃)₃)** = 0,56 ppm (s)

15.5 Synteza difosfanu (ⁱPr₂N)₂P-P(SiMe₃)₂

15.5.1 Synteza chlorofosfanu (ⁱPr₂N)₂PCl^[64]



W 2L kolbie umieściłam **ⁱPr₂NH** (232 g; 2,3 mol; 322 cm³) oraz ok. 1000 cm³ eteru naftowego. Całość umieściłam w łaźni chłodzącej w temperaturze ok. - 10°C. Następnie, cały czas intensywnie mieszając, wkropliłam **PCl₃** (80,2 g; 0,58 mol; 51 cm³) w ok.100 cm³ eteru naftowego przez ok 1,5 godz. Po tym czasie, zakończyłam chłodzenie, a mieszaninę reakcyjną ogrzewałam do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 20 godz. Następnie w celu usunięcia z roztworu osadu chlorowodoru aminy, wytrąconego podczas reakcji, mieszaninę reakcyjną przesączałam, a osad przemyłam trzema porcjami eteru naftowego. Roztwory eterowe z reakcji jak i z przemywania połączyłam ze sobą, a następnie oddestylowałam rozpuszczalnik. W miarę destylacji zawartość kolby gęstniała, a żółta barwa stawała się bardziej intensywna. W kolbie

pozostał produkt w postaci stałej, barwy żółtej. Po to by otrzymać czysty produkt przeprowadziłam krystalizację z *n*-heksanu. Otrzymałam 89,2 g bezbarwnych kryształów bis-(diizopropylamino)chlorofosfanu (57,7 %).

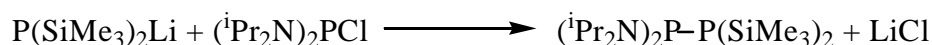
Dane NMR: ^{31}P { ^1H } NMR (C_6D_6):

➤ (*i*Pr₂N)₂PCL: $\delta(\text{P}) = 135,0$ ppm(s)

^1H NMR (C_6D_6):

➤ (*i*Pr₂N)₂PCL: $\delta(\text{CH}) = 3,52$ ppm(m); $\delta(\text{CH}_3) = 1,12$ ppm(dd)

15.5.2 Synteza (*i*Pr₂N)₂P-P(SiMe₃)₂ [65]



W kolbie umieściłam roztwór (*i*Pr₂N)₂PCL (13,04 g 0,049 mol) w 100 cm³ THF i ochłodziłam do ok. -35°C. Następnie wkropliłam roztwór P(SiMe₃)₂Li (17,83 g 0,049 mol) w 120 cm³ THF cały czas intensywnie mieszając. Po wkropleniu całej ilości soli mieszaninę reakcyjną mieszałam jeszcze przez 3 godziny w temperaturze -35°C, a następnie 12 godzin w temperaturze pokojowej. Po tym czasie odparowałam rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując bladeżółte ciało stałe [mieszanina (*i*Pr₂N)₂P-P(SiMe₃)₂ i LiCl]. W celu usunięcia LiCl dodałam eteru naftowego, roztwór przefiltrowałam, a następnie oddestylowałam część rozpuszczalnika (pod zmniejszonym ciśnieniem). Pozostałość poddałam procesowi krystalizacji. Otrzymałam 14,4 g bladeżółtych kryształów (*i*Pr₂N)₂PP(SiMe₃)₂. Wydajność reakcji 72,0 %.

15.6 Synteza pochodnej litowej (*i*Pr₂N)₂P-P(SiMe₃)Li [65]



W kolbie 100 cm³ zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, łaźnię chłodzącą i wkraplacz umieściłam (*i*Pr₂N)₂P-P(SiMe₃)₂ (11,8 g; 0,029 mol) oraz 100 cm³ THF. Całość ochłodziłam do temperatury -30°C, a następnie intensywnie mieszając, wkropliłam ⁿBuLi (18 cm³ 1,6 M w heksanie; 0,029 mol). Po zakończeniu wkraplania

utrzymywałam zadaną temperaturę jeszcze przez kolejne 3 godziny nie zaprzestając mieszania. Następnie pozwoliłam mieszaninie reakcyjnej osiągnąć temperaturę pokojową i kontynuowałam mieszanie przez kolejne 12 godzin. Po tym czasie odparowałam rozpuszczalniki, a do pozostałości dodałam THF. Roztwór ten poddałam krystalizacji w $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ otrzymując 9,9 g białych kryształów $(i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 3\text{THF}$. Wydajność reakcji 62 %.

Dane NMR: ^{31}P { ^1H } NMR (C_6D_6):

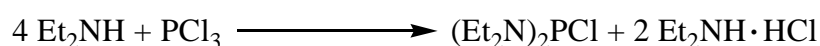
- $(i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{P1-P2}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$: $\delta(\text{P1}) = 86,6\text{ ppm(d)}$; $\delta(\text{P2}) = -196,5\text{ ppm(d)}$;
 $^1\text{J}(\text{P1-P2}) = 311,6\text{ Hz}$

^1H NMR (C_6D_6):

- $(i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{P1-P2}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$: $\delta(\text{N-CH-CH}_3) = 3,37\text{ ppm (dseptet)}$, $\text{J} = 9,6\text{ Hz}$ i $6,7\text{ Hz}$; $\delta(\text{N-CH-CH}_3) = 1,26\text{ ppm (d)}$, $\text{J} = 6,6\text{ Hz}$; $\delta(\text{N-CH-CH}_3) = 1,19\text{ ppm (d)}$, $\text{J} = 6,8\text{ Hz}$, $\delta(\text{Si}(\text{CH}_3)_3) = 0,27\text{ ppm (dd)}$, $\text{J} = 1,1\text{ Hz}$ i $3,3\text{ Hz}$

15.7 Synteza difosfanu $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)_2$

15.7.1 Synteza chlorofosfanu $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PCl}$ ^[66]



W 2L kolbie umieściłam Et_2NH (170 g; 2,3 mol; 240 cm^3) oraz ok. 1000 cm^3 eteru naftowego. Całość umieściłam w łaźni chłodzącej w temperaturze ok. 0°C . Następnie, cały czas intensywnie mieszając, wkropliłam PCl_3 (80,2 g; 0,58 mol; 51 cm^3) w ok. 100 cm^3 eteru naftowego. Po tym czasie, zakończyłam chłodzenie, a mieszaninę reakcyjną ogrzewałam do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 8 godz. Następnie w celu usunięcia z roztworu osadu chlorowodoru aminy, wytrąconego podczas reakcji, mieszaninę reakcyjną przesączyłam, a osad przemyłam trzema porcjami eteru naftowego. Roztwory eterowe z reakcji jak i z przemywania połączyłam ze sobą, a następnie oddestylowałam rozpuszczalnik. Pozostałość poddałam destylacji frakcyjnej pod obniżonym ciśnieniem. Właściwą frakcję zbierałam w temperaturze $55\text{--}57^{\circ}\text{C}$ pod ciśnieniem ok. $0,2\text{ mmHg}$.

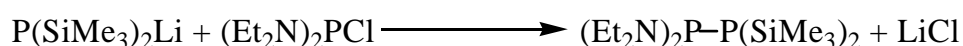
Dane NMR: ^{31}P { ^1H } NMR (C_6D_6):

- $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}\text{Cl}$: $\delta(\text{P}) = 154,09$ ppm(s)

^1H NMR (C_6D_6):

- $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}\text{Cl}$: $\delta(\text{CH}_2) = 3,0$ ppm(m); $\delta(\text{CH}_3) = 0,94$ ppm(t)

15.7.2 Synteza $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ ^[67]



W kolbie 250 cm³ zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, łaźnię chłodzącą i wkraplacz umieściłam $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PCl}$ (8,42 g 0,04 mol) rozpuszczony w ok. 120 cm³ THF. Następnie w temperaturze -30°C wkropliłam sól litową $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{Li} \cdot 1,5 \text{ THF}$ (14,6 g 0,04 mol) rozpuszczoną w ok. 160 cm³ THF. Po wkropleniu, mieszałam otrzymany roztwór przez kolejne 3 godziny w temperaturze -30°C. Po tym czasie, zakończyłam chłodzenie, a mieszaninę reakcyjną mieszałam w temperaturze pokojowej przez 12 godzin. Po tym czasie odparowałam rozpuszczalnik i lotne produkty uboczne pod obniżonym ciśnieniem. Do otrzymanej pozostałości dodałam ok. 150 cm³ eteru naftowego. Roztwór przefiltrowałam w celu oddzielenia LiCl, a następnie ponownie odparowałam rozpuszczalnik i lotne produkty uboczne pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymaną pozostałość poddałam destylacji frakcyjnej pod obniżonym ciśnieniem. Właściwą frakcję zbierałam w temperaturze 98°C przy ciśnieniu 0,001 mmHg. Otrzymałam 9,2 g $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ z wydajnością 65 %. Jest to jasnożółta ciecz.

Dane NMR: ^{31}P { ^1H } NMR (C_6D_6):

- $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P1}-\text{P2}(\text{SiMe}_3)_2$: $\delta(\text{P1}) = 107,7$ ppm(d); $\delta(\text{P2}) = -186,1$ ppm(d);
 $^1\text{J}(\text{P1}-\text{P2}) = -278,7$ Hz

^1H NMR (C_6D_6):

- $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$: $\delta(\text{CH}_2) = 3,22$ ppm(m); $\delta(\text{CH}_3) = 0,98$ ppm(t); $\text{J} = 7,2$ Hz
 $\delta(\text{SiMe}_3) = 0,36$ ppm(d); $^3\text{J}(\text{P}-\text{H}) = 3,8$ Hz

15.8 Synteza pochodnej litowej $(Et_2N)_2P-P(SiMe_3)Li$ ^[67]



W kolbie 100 cm³ zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, łaźnię chłodzącą i wkraplacz umieściłam $(Et_2N)_2P-P(SiMe_3)_2$ (6,455 g; 0,0182 mol) oraz 60 cm³ THF. Całość ochłodziłam do -30°C, a następnie intensywnie mieszając, wkropiłam nBuLi (12,5 cm³ 1,6 M w heksanie; 0,02 mol). Po zakończeniu wkraplania utrzymywałam zadaną temperaturę jeszcze przez kolejne 3 godziny nie zaprzestając mieszania, a następnie pozwoliłam mieszaninie reakcyjnej osiągnąć temperaturę pokojową i kontynuowałam mieszanie przez kolejne 12 godzin. Po tym czasie odparowałam rozpuszczalniki, a do pozostałości dodałam ok. 60 cm³ pentanu. Do otrzymanej zawiesiny dodawałam, cały czas mieszając, ok. 5 cm³ THF do momentu uzyskania klarownego roztworu. Roztwór ten poddałam krystalizacji w -30°C otrzymując 5,7 g białych kryształów $(Et_2N)_2P-P(SiMe_3)Li \cdot 3THF$. Wydajność reakcji 62 %.

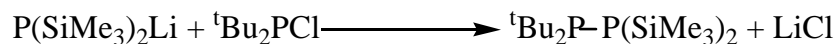
Dane NMR: ³¹P {¹H} NMR (C₆D₆):

- $(Et_2N)_2P1-P2(SiMe_3)Li$: $\delta(P1) = 145,8$ ppm(d); $\delta(P2) = -207,0$ ppm(d);
 ${}^1J(P1-P2) = 265,6$ Hz

¹H NMR (C₆D₆):

- $(Et_2N)_2P1-P2(SiMe_3)Li$: $\delta(CH_2) = 3,3$ ppm (m); $\delta(CH_3) = 1,16$ ppm (t);
 $J = 7,0$ Hz; $\delta(SiMe_3) = 0,61$ ppm(d); $J = 3,5$ Hz

15.9 Synteza difosfanu ${}^tBu_2P-P(SiMe_3)_2$ ^[68]



W kolbie 250 cm³ zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, łaźnię chłodzącą i wkraplacz umieściłam $({}^tBu)_2PCl$ rozpuszczony w ok. 100 cm³ THF. Następnie w 0 °C wkropiłam $P(SiMe_3)_2Li \cdot 2,5 THF$ rozpuszczoną w ok. 100 cm³ THF. Otrzymany żółty roztwór doprowadziłam do temperatury pokojowej i pozostawiłam mieszając na noc. Następnie odparowałam rozpuszczalnik i lotne produkty uboczne pod obniżonym ciśnieniem. Do otrzymanej pozostałości dodałam ok. 100 cm³ eteru naftowego. Oddzieliłam wytrącony

LiCl i ponownie odparowałam rozpuszczalnik oraz lotne produkty uboczne pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymaną pozostałość poddałam destylacji frakcyjnej pod obniżonym ciśnieniem. Właściwą frakcję zbierałam w temperaturze 85 °C (0,001 mmHg). Otrzymałam 4,028 g ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)_2$ z wydajnością 51 %. Jest to jasnożółta ciecz.

Dane NMR: ${}^{31}\text{P}$ { ${}^1\text{H}$ } NMR (tol- d_8):

- ${}^t\text{Bu}_2\text{P1-P2}(\text{SiMe}_3)_2$: $\delta(\text{P1}) = 45,0$ ppm(d); $\delta(\text{P2}) = -199,0$ ppm(d);
 ${}^1\text{J}(\text{P1-P2}) = -398,0$ Hz

${}^1\text{H}$ NMR (tol- d_8):

- ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)_2$: $\delta(\text{CH}_3) = 1,27$ ppm(d); ${}^3\text{J}(\text{P-H}) = 11,9$ Hz;
 $\delta(\text{SiMe}_3) = 0,36$ ppm(d); ${}^3\text{J}(\text{P-H}) = 3,4$ Hz

15.10 Synteza pochodnej litowej ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ ^[68]



W kolbie 100 cm³ zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, łaźnię chłodzącą i wkraplacz umieściłam ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)_2$ (4,0 g; 0,0124 mol) oraz w 40 cm³ THF. Całość ochłodziłam do $t = 0^\circ\text{C}$, a następnie intensywnie mieszając, wkropliłam ${}^n\text{BuLi}$ (7,76 cm³ 1,6 M w heksanie; 0,0124 mol). Po zakończeniu wkraplania zakończyłam chłodzenie i kontynuowałam mieszanie przez kolejne 12 godzin w temperaturze pokojowej. Po tym czasie odparowałam rozpuszczalniki i lotne produkty uboczne pod obniżonym ciśnieniem, a do pozostałości dodałam ok. 60 cm³ pentan. Do otrzymanej zawiesiny dodawałam, cały czas mieszając, ok. 5 cm³ THF do momentu uzyskania klarownego roztworu. Otrzymany roztwór poddałam krystalizacji w -30°C otrzymując 2,893 g białych kryształów ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 3,2\text{THF}$. Wydajność reakcji 48 %.

Dane NMR: ${}^{31}\text{P}$ { ${}^1\text{H}$ } NMR (C₆D₆):

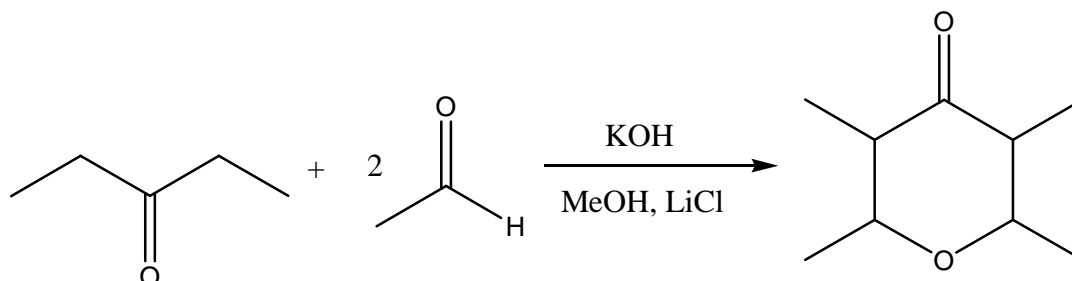
- ${}^t\text{Bu}_2\text{P1-P2}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$: $\delta(\text{P1}) = 48,1$ ppm(d); $\delta(\text{P2}) = -245,3$ ppm (d);
 ${}^1\text{J}(\text{P1-P2}) = 278,7$ Hz

${}^1\text{H}$ NMR (C₆D₆):

- ${}^t\text{Bu}_2\text{P1-P2}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$: $\delta(\text{CH}_3) = 1,41$ ppm (d); ${}^3\text{J}(\text{P-H}) = 10,3$ Hz;
 $\delta(\text{SiMe}_3) = 0,55$ ppm(s)

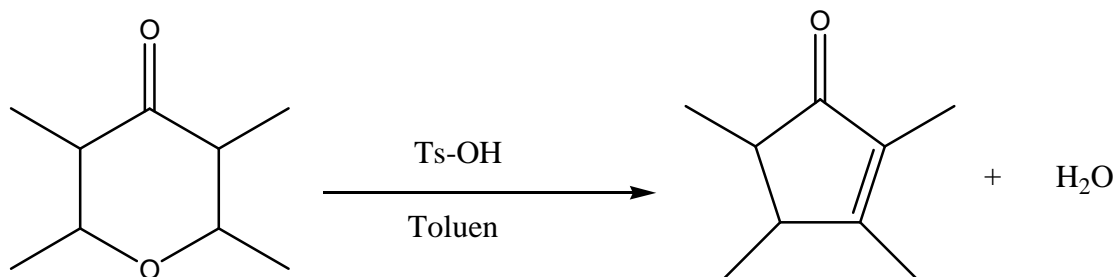
15.11 Synteza 1,2,3,4,5- pentametylocyklopentadienu (Cp*)^[69]

15.11.1 Synteza 2,3,5,6- tetrahydro- 2,3,5,6- tetrametylo- γ - pironu



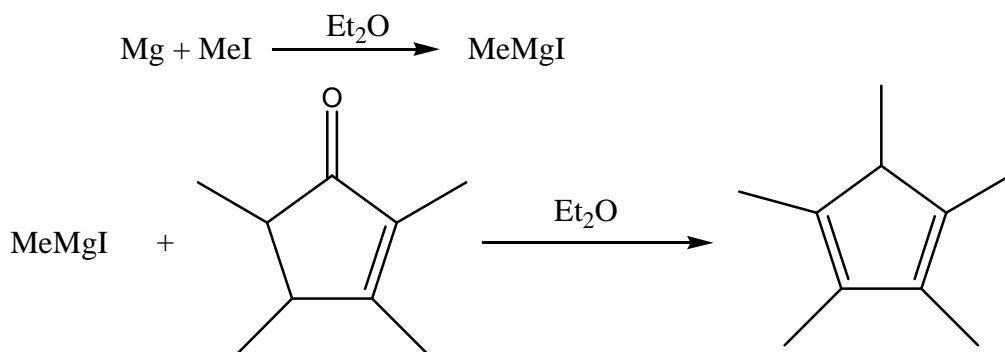
W 2L kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną i wkraplacz umieściłam 500 cm³ **MeOH**, następnie powoli dodałam **KOH** (66 g; 1,17 mola) i **LiCl** (8,7g; 0,2 mola). Nastąpiło samoistne ogrzanie się roztworu. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej, szybko wkropliłam do mieszaniny (C₂H₅)₂CO (349 cm³; 3,3mola), cały czas mieszając zawartość kolby. Potem ogrzałam roztwór do 30°C. Następnie, ciągle mieszając roztwór, wkraplałam przez 12 godzin **CH₃CHO** (500 cm³; 8,92 mola). Acetaldehyd jest cieczą łatwo lotną, dlatego też wkraplacz chłodziłam ciekłym azotem do temperatury 0 °C. Temperatura reakcji podczas wkraplania aldehydu octowego wzrastała, dlatego też acetaldehyd wkraplałam z taką szybkością, aby temperatura reakcji była 30-34 °C. Zaobserwowałam również zmianę barwy roztworu podczas reakcji, od żółtej poprzez zieloną do ciemnoczerwonej. Po dodaniu aldehydu octowego całość mieszałam jeszcze przez 20 godzin w temperaturze pokojowej. Po tym czasie reakcję zakończyłam, umieściłam roztwór w łaźni chłodzącej i zneutralizowałam roztworem HCl. Fazę organiczną przemyłam trójrotnie wodą destylowaną, oddzieliłam w rozdzielaczu od fazy wodnej i wysuszyłam Na₂CO₃. Otrzymany roztwór poddałam destylacji frakcyjnej pod obniżonym ciśnieniem. Właściwą frakcję zbierałam w temperaturze 45÷100 °C pod ciśnieniem ok. 12 mmHg. Otrzymałam 233,2 g 2,3,5,6- tetrahydro- 2,3,5,6- tetrametylo- γ - pironu z 49 % wydajnością.

15.11.2 Synteza 2,3,4,5-tetrametylocyklopent-2-enonu



W 1L kolbie umieściłam **2,3,5,6-tetrahydro-2,3,5,6-tetrametylo- γ -piron** (233 g; 1,6 mola) rozpuszczony w toluenie ok. 100 cm³ oraz **kwasy p-toluenosulfonowy** (28 g; 0,146 mola). Całość umieściłam w łaźni olejowej i poddałam destylacji pod obniżonym ciśnieniem (80 °C/50 mmHg), w ten sposób przez kolejne 12 godzin usuwałam wodę i produkty uboczne z mieszaniny. Po zakończeniu reakcji zneutralizowałam ciemnobrązową pozostałość po destylacji za pomocą roztworu Na₂CO₃. Fazę organiczną przemyłam trójrotnie wodą destylowaną, oddzieliłam w rozdzielaczu od fazy wodnej i wysuszyłam Na₂CO₃. Otrzymany roztwór poddałam destylacji frakcyjnej pod obniżonym ciśnieniem. Właściwą frakcję zbierałam w temperaturze 70 °C (12 mmHg). Otrzymałam 68 g 2,3,4,5-tetrametylocyklopent-2-enonu z 21 % wydajnością

15.11.3 Synteza 1,2,3,4,5-pentametylocyklopentadienu



Po instalacji aparatury usunęłam z niej tlen i wilgoć oraz wypełniłam argonem. W 0,5 L kolbie dwuszyjnej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieściłam **Mg**-wióry (16 g; 0,66 mola) i 300 cm³ eteru dietylowego. Następnie wkraplałam przez ok.

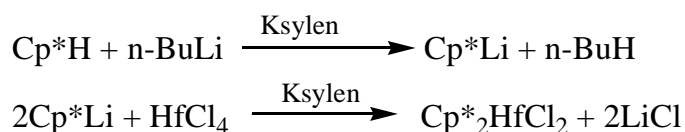
4 godziny roztwór CH_3I (40 cm^3 ; 0,63 mola) w 34 cm^3 eteru dietylowego, całość intensywnie mieszając. Podczas reakcji mieszanina przybrała szarą barwę. W ten sposób otrzymałam związek Grignard'a, do którego wkropliłam roztwór **2,3,4,5-tetrametylocyklopent- 2-enonu** (68 g; 0,49 mola) w 17 cm^3 eteru dietylowego. Po 8 godzinach mieszania w temperaturze pokojowej całość przybrała postać gęstej, mlecznej zawiesiny. Po tym czasie otrzymaną zawiesinę wylałam do 2L kolby wypełnionej lodem i dodałam 68 cm^3 stężonego HCl. Ważne jest, aby całą operację wykonywać w atmosferze gazu obojętnego (argonu lub azotu), ponieważ faza organiczna jest wrażliwa na utlenianie. Następnie dodałam jeszcze niewielką ilość magnezu w celu zneutralizowania ewentualnego nadmiaru HCl. Po oddzieleniu w rozdzielaczu fazy organicznej od fazy wodnej, fazę organiczną poddałam destylacji frakcyjnej pod obniżonym ciśnieniem. Odbieralnik chłodziłam w łaźni chłodzącej. Właściwą frakcję zbierałam w temperaturze $46\div 49^\circ\text{C}$ (12 mmHg). Otrzymałam 49,44 g 1,2,3,4,5 – pentametylocyklopentadienu z 94 % wydajnością.

15.12 Synteza soli sodowej cyklopentadienu CpNa ^[70]



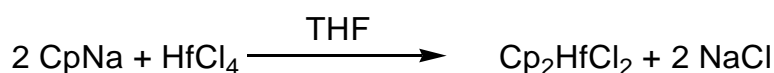
Po instalacji aparatury usunęłam z niej tlen i wilgoć oraz wypełniłam argonem. W 500 cm^3 kolbie zaopatrzonej w płaszcz grzejny i mieszadło magnetyczne umieściłam **dimer cyklopentadienu** (203 cm^3 ; 200g;). Odbieralnik - 500 cm^3 kolbę z drobno pokrojonym **Na** (11,5 g; 0,5 mola) i **DME** ok. 300 cm^3 , umieściłam na mieszadle magnetycznym. Roztwór dimeru cyklopentadienu doprowadziłam do wrzenia (ok. 170°C). W kolbie reakcyjnej nastąpiła piroliza do cyklopentadienu, który następnie oddestylował w temperaturze $43\div 48^\circ\text{C}$ do odbieralnika z intensywnie mieszaną zawiesiną sodu w DME. Po zakończeniu destylacji odbieralnik z mieszaniną reakcyjną pozostawiłam na noc na mieszadle magnetycznym. Po tym czasie usunęłam DME i lotne produkty uboczne pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymałam sól sodową cyklopentadienu w postaci różowego proszku: 41,80 g z wydajnością 95 %.

15.13 Synteza $\text{Cp}^*_2\text{HfCl}_2$ ^[71]



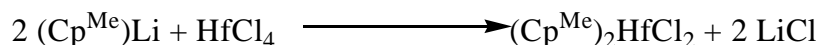
W kolbie 250 cm³ zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, łaźnię chłodzącą i wkraplacz umieściłam **Cp*** (8,35 g; 0,061 mol) oraz 100 cm³ Ksylenu. Całość ochłodziłam do -10 °C, a następnie intensywnie mieszając, wkropiłam **nBuLi** (39 cm³ 1,6 M w heksanie; 0,062 mol). Po zakończeniu wkraplania zakończyłam chłodzenie i kontynuowałam mieszanie przez kolejne 24 godzin w temperaturze pokojowej. Po tym czasie dodałam **HfCl₄** (7,87 g; 0,025 mol) i ogrzewałam otrzymaną mieszaninę do wrzenia przez ok. 50 godzin. Następnie odparowałam rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem, a do pozostałości dodałam ok. 60 cm³ **CH₂Cl₂** oraz **kwasy solny** (ok. 60 cm³, 4M). Warstwę wodną przemyłam trzykrotnie **CH₂Cl₂**, wszystkie organiczne części połączyłam i suszyłam za pomocą **Na₂SO₄**. Rozpuszczalnik usunęłam pod obniżonym ciśnieniem, a otrzymaną pozostałość przenieśliśmy do aparatu Soxhlet'a i przez 12 godzin prowadziłam ekstrakcję z użyciem **CCl₄**. Roztwór po ekstrakcji ochłodziłam do -30 °C, po kilku dniach otrzymałam bezbarwne kryształy [**Cp*₂HfCl₂**]. Otrzymałam 3,2 g [**Cp*₂HfCl₂**] z wydajnością 25%.

15.14 Synteza Cp_2HfCl_2 ^[70]



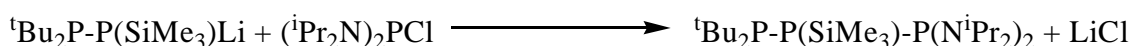
W 250 cm³ kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i wkraplacz umieściłam zawiesinę **HfCl₄** (8 g; 0,025 mol) w mieszaninie **DME/ benzen** (40 cm³/ 40 cm³). Następnie, cały czas mieszając, wkropiłam **CpNa** (4,39 g; 0,05 mol) rozpuszczony w **THF** ok. 60 cm³. Ważne jest to, aby w czasie wkraplania utrzymywać stałą temperaturę 25 °C. Następnie otrzymaną mieszaninę ogrzewałam 1 godzinę. Po tym czasie usunęłam rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem, a otrzymaną pozostałość poddałam sublimacji 155 °C/ 0,01 mmHg. Otrzymałam 2 g [**Cp₂HfCl₂**] w postaci białego proszku. Wydajność 38,5 %.

15.15 Synteza $(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{HfCl}_2$ [72]



W 250 cm³ kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, wkraplacz i łaźnię chłodzącą umieściłam $(\text{Cp}^{\text{Me}})\text{Li}$ (2,82 g; 0,033 mol) oraz **THF** ok. 100 cm³. Całość schłodziłam do 0 °C, cały czas mieszając, wkropiliłam **HfCl₄** (5,25 g; 0,0164 mol) rozpuszczony w **THF** ok. 30 cm³ (*HfCl₄ należy rozpuszczać w THF na zimno*). Następnie zakończyłam chłodzenie i kontynuowałam mieszanie przez kolejne 12 godzin w temperaturze pokojowej. Po tym czasie odparowałam rozpuszczalnik i lotne produkty uboczne pod obniżonym ciśnieniem. Do otrzymanej pozostałości dodałam wrzący toluen ok. 100 cm³ i przesączyłam w celu oddzielenia LiCl. Do otrzymanego przesączu dodałam niewielką ilość heksanu i całość schłodziłam do -70 °C. Po kilku dniach otrzymałam bezbarwne kryształy $[(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{HfCl}_2]$. Otrzymałam 3,4 g $[(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{HfCl}_2]$ (wydajność 50,7 %). Kryształy poddano rentgenowskiej analizie strukturalnej, co pozwoliło określić strukturę $[(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{HfCl}_2]$.

15.16 Synteza ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$



W kolbie zaopatrzonej mieszadło magnetyczne, wkraplacz i łaźnię chłodzącą umieściłam $({}^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PCl}$ (0,979 g; 3,675 mmol) oraz **toluen** ok. 15 cm³. Całość schłodziłam do -30 °C, cały czas mieszając, wkropiliłam ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 1,2 \text{ THF}$ (1,2 g; 3,5 mmol) rozpuszczony w 15 cm³ toluenu. Po zakończeniu wkraplania utrzymywałam zadaną temperaturę jeszcze przez kolejne 3 godziny, nie zaprzestając mieszania, a następnie pozwoliłam mieszaninie reakcyjnej osiągnąć temperaturę pokojową i kontynuowałam mieszanie przez kolejne 12 godzin. Po tym czasie odparowałam rozpuszczalnik, a do pozostałości dodałam pentan. Przefiltrowałam w celu usunięcia LiCl. Otrzymany przesącz zatężyłam i odstawiłam do krystalizacji w temperaturze -30 °C. Po kilku dniach otrzymałam bezbarwne kryształy $[{}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2]$ 1,524 g z wydajnością 86 %.

Kryształy poddano rentgenowskiej analizie strukturalnej, co pozwoliło określić strukturę [^tBu₂P-P(SiMe₃)-P(NⁱPr₂)₂].

Dane NMR ³¹P {¹H} NMR (THF, C₆D₆):

- [^tBu₂P1-P2(SiMe₃)-P3(NⁱPr₂)₂]: δ(P1) = 21,10 ppm(dd) δ(P2) = -122,27 ppm(dd) δ(P3) = 63,33 ppm(dd) ²J(P1-P3) = 111,0 Hz ¹J(P1-P2) = 322,4 Hz ¹J(P2-P3) = 116,1 Hz

Próba otrzymania pochodnej litowej ^tBu₂P-PLi-P(NⁱPr₂)₂ zakończyła się niepowodzeniem.

15.17 Synteza (Ph₂P)₂P(P^tBu₂)

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, wkraplacz i łaźnię chłodzącą umieściłam **Ph₂PCl** (0,792 g; 3,591 mmol) oraz **toluen** ok. 15 cm³. Całość ochłodziłam do -30 °C, cały czas mieszając, wkropliłam **^tBu₂P-P(SiMe₃)Li · 1,82 THF** (1,323 g; 3,42 mmol) rozpuszczony w 15 cm³ toluenu. Po zakończeniu wkraplania utrzymywałam temperaturę -30 °C przez kolejne 3 godziny, nie zaprzestając mieszania, następnie w temperaturze pokojowej kontynuowałam mieszanie przez 12 godzin. Po tym czasie odparowałam rozpuszczalnik, a do pozostałości dodałam pentan. Przefiltrowałam w celu usunięcia LiCl. Otrzymany przesącz zatężyłam i odstawiłam do krystalizacji w temperaturze -30 °C. Po kilku dniach otrzymałam bezbarwne kryształy (Ph₂P)₂P(P^tBu₂) (1,21 g).

Kryształy poddano rentgenowskiej analizie strukturalnej, co pozwoliło określić strukturę (Ph₂P)₂P(P^tBu₂).

Dane NMR ³¹P {¹H} NMR (THF, C₆D₆):

- (Ph₂P1,2)₂P3(P^tBu₂): δ(P1,P2) = -19,5 ppm(dd) δ(P3) = -62,3 ppm(dt) δ(P4) = 37,9 ppm(dt) ²J(P1-P3) = 111,0 Hz ¹J(P3-P4) = -410,7 Hz ¹J(P1-P3) = -253,3 Hz ¹J(P1-P4) = 33,9 Hz

15.18 Synteza ${}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{NEt}_2)_2$ ^[73]

15.18.1 Synteza ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{NEt}_2)_2$

W kolbie zaopatrzonej mieszadło magnetyczne, wkraplacz i łaźnię chłodzącą umieściłam $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PCl}$ (1,523 g; 7,234 mmol) w 30 cm³ toluenu. Całość schłodziłam do -30 °C, cały czas mieszając, wkropliłam ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 1,7 \text{ THF}$ (2,607 g; 6,89 mmol) rozpuszczony w 30 cm³ toluenu. Po zakończeniu wkraplania utrzymywałam zadaną temperaturę przez kolejne 3 godziny, nie zaprzestając mieszania, a następnie kontynuowałam mieszanie w temperaturze pokojowej przez 12 godzin. Po tym czasie odparowałam rozpuszczalnik, a do pozostałości dodałam pentan. Przefiltrowałam w celu usunięcia LiCl. Z otrzymanego przesączu usunęłam rozpuszczalnik. Otrzymałam 2,869 g ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{NEt}_2)_2$ z wydajnością 95,1 %.

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

- [${}^t\text{Bu}_2\text{P1-P2}(\text{SiMe}_3)\text{-P3}(\text{NEt}_2)_2$]: $\delta(\text{P1}) = 45,60 \text{ ppm}(\text{dd})$ $\delta(\text{P2}) = -141,86 \text{ ppm}(\text{dd})$ $\delta(\text{P3}) = 111,47 \text{ ppm}(\text{dt})$ ${}^1\text{J}(\text{P1-P2}) = -430,1 \text{ Hz}$ ${}^1\text{J}(\text{P2-P3}) = -137,6 \text{ Hz}$ ${}^2\text{J}(\text{P1-P3}) = 72,1 \text{ Hz}$

15.18.2 Synteza ${}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{NEt}_2)_2$

W kolbie 100 cm³ zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, łaźnię chłodzącą i wkraplacz umieściłam ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{-P}(\text{NEt}_2)_2$ (2,869 g; 6,77 mmol) oraz 40 cm³ THF. Całość ochłodziłam do -30 °C, a następnie intensywnie mieszając, wkropliłam ${}^n\text{BuLi}$ (4,23 cm³ 1,6 M w heksanie; 6,22 mmol). Po zakończeniu wkraplania mieszałam zawartość kolby przez 3 godziny w temperaturze -30 °C, a następnie przez kolejne 10 godzin w temperaturze pokojowej. Po tym czasie odparowałam rozpuszczalniki, a otrzymaną pozostałość poddałam krystalizacji w układzie pentan/THF w temperaturze -30 °C.

Syntezę prowadziłam dwukrotnie. Za pierwszym razem otrzymałam bezbarwne kryształy $2[{}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{NEt}_2)_2] \cdot \text{LiCl} \cdot 2\text{THF}$. Kryształy poddano rentgenowskiej analizie strukturalnej, co pozwoliło określić strukturę $2[{}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{NEt}_2)_2] \cdot \text{LiCl} \cdot 2\text{THF}$.

Podczas drugiej syntezy, prowadzonej wg wyżej opisanego sposobu, otrzymałam $[{}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{NEt}_2)_2] \cdot 2\text{THF}$.

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

- [$^t\text{Bu}_2\text{P1-P2Li-P3}(\text{NEt}_2)_2$] · 2THF: $\delta(\text{P1}) = 51,30$ ppm(dd) $\delta(\text{P2}) = -127,00$ ppm(dd) $\delta(\text{P3}) = 158,40$ ppm(dt) $^1\text{J}(\text{P1-P2}) = -284,0$ Hz $^1\text{J}(\text{P2-P3}) = 329,5$ Hz $^2\text{J}(\text{P1-P3}) = -307,5$ Hz

Dane ^1H NMR:

- $\delta(^t\text{Bu}) = 1,23$ ppm(d) $\delta(\text{CH}_2) = 3,13$ ppm(m) $\delta(\text{CH}_3) = 0,97$ ppm(t) $\text{J}(\text{PCCH}) = 10,4$ Hz $\text{J}(\text{HH}) = 7,1$ Hz

Pochodną litową $^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}^t\text{Bu}_2 \cdot 2\text{THF}$ otrzymałam od profesora Pikiesa.

16. Reakcje $R_2P-P(SiMe_3)Li$ z $[Cp^*_2HfCl_2]$

16.1 Reakcje ${}^tBu_2P-P(SiMe_3)Li$ z $[Cp^*_2HfCl_2]$

16.1.1 Reakcje ${}^tBu_2P-P(SiMe_3)Li$ z $[Cp^*_2HfCl_2]$ w THF

A. Stosunek molowy reagentów 1:1

${}^tBu_2PP(SiMe_3)Li \cdot 3 THF$ (80 mg; 0,169 mmola) rozpuściłam w 2 cm³ THF. Roztwór ochłodziłam do -40 °C. Utrzymując tą temperaturę, ciągle mieszając, wkropiłam roztwór $[Cp^*_2HfCl_2]$ (85 mg; 0,164 mmola) w THF. Mieszanina w trakcie reakcji przybrała barwę żółtą, po zakończeniu wkraplania - pomarańczową. Następnie roztwór mieszałam przez ok. 1 godzinę w temperaturze pokojowej i pozostawiłam na noc w celu przereagowania wszystkich substratów. Następnie usunęłam rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem, a do otrzymanej pozostałości dodałam ok. 4 cm³ pentanu. Roztwór przesączałam w celu oddzielenia LiCl. Następnie zatężyłam i odstawiłam do krystalizacji. Wielokrotne próby krystalizacji, zmiana rozpuszczalnika i temperatury krystalizacji nie pozwoliły na wyizolowanie żadnego produktu w postaci monokrystalicznej.

W celu identyfikacji powstających związków próbkę poddałam analizie NMR:

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

- ${}^tBu_2P1-P2(SiMe_3)Li$: $\delta(P1) = 46$ ppm(d) $\delta(P2) = -245,5$ ppm(d)
 ${}^1J(P1-P2) = 278,7$ Hz
- ${}^tBu_2P1-P2(SiMe_3)H$: $\delta(P1) = 18,9$ ppm(d) $\delta(P2) = -198,13$ ppm(d)
 ${}^1J(P1-P2) = 190,5$ Hz ${}^1J(P-H) = 188,5$ Hz
- tBu_2PH : $\delta(P) = 19,77$ ppm(s)

B. Stosunek molowy reagentów 2:1

Reakcja została przeprowadzona tak samo jak w pkt. A. Ilości substratów: ${}^tBu_2PP(SiMe_3)Li \cdot 3 THF$ (214 mg; 0,453 mmola) w 2 cm³ THF oraz $[Cp^*_2HfCl_2]$ (120 mg; 0,227 mmola) w THF. Próby krystalizacji nie pozwoliły na wyizolowanie żadnego produktu w postaci monokrystalicznej. Analiza NMR wykazała obecność następujących związków:

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

-
- ${}^1\text{Bu}_2\text{P1-P2}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$: $\delta(\text{P1}) = 46 \text{ ppm(d)}$ $\delta(\text{P2}) = -245,5 \text{ ppm(d)}$
 ${}^1\text{J}(\text{P1-P2}) = -278,7 \text{ Hz}$
 - ${}^1\text{Bu}_2\text{P1-P2}(\text{SiMe}_3)\text{H}$: $\delta(\text{P1}) = 19,2 \text{ ppm(d)}$ $\delta(\text{P2}) = -198,14 \text{ ppm(d)}$
 ${}^1\text{J}(\text{P1-P2}) = 190,5 \text{ Hz}$ ${}^1\text{J}(\text{P-H}) = 188,5 \text{ Hz}$
 - ${}^1\text{Bu}_2\text{PH}$: $\delta(\text{P}) = 19,77 \text{ ppm(s)}$

C. Stosunek molowy reagentów 2:1, dodatek PPhMe_2

Do ${}^1\text{Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 3 \text{ THF}$ (196 mg; 0,36 mmola) rozpuszczonej w 2 cm^3 THF dodałam $0,5 \text{ cm}^3$ PPhMe_2 . Mieszaninę ochłodziłam do $-40 \text{ }^\circ\text{C}$. Utrzymując tą temperaturę, ciągle mieszając, wkropliłam zawiesinę $[\text{Cp}^*\text{HfCl}_2]$ (95 mg; 0,183 mmola) w THF. Mieszanina w trakcie reakcji przybrała barwę ciemną, po zakończeniu wkraplania - ciemnoczerwoną. Następnie roztwór mieszałam przez ok. 1 godzinę w temperaturze pokojowej i pozostawiłam na noc w celu przereagowania wszystkich substratów. Następnie usunęłam rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem, a do otrzymanej pozostałości dodałam ok. 4 cm^3 toluenu. Roztwór przesączyłam w celu oddzielenia wytrąconego LiCl. Następnie zatężyłam i odstawiłam do krystalizacji. Wielokrotne próby krystalizacji, zmiana rozpuszczalnika i temperatury krystalizacji nie pozwoliły jednak na wyizolowanie żadnego produktu w postaci monokrystalicznej. W celu identyfikacji powstających związków próbkę poddałam analizie NMR:

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

- ${}^1\text{Bu}_2\text{PH}$: $\delta(\text{P}) = 19,8 \text{ ppm(s)}$
 - PPhMe_2 : $\delta(\text{P}) = -45,42 \text{ ppm(s)}$
 - ${}^1\text{BuPH}_2$: $\delta(\text{P}) = -90,97 \text{ ppm(s)}$
-

17. Reakcje $\text{R}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ z $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$

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

17.1.1 Reakcje ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ z $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$ w THF

A. Stosunek molowy reagentów 1:1

${}^t\text{Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 3 \text{ THF}$ (198 mg; 0,419 mmola) rozpuściłam w 2 cm^3 THF. Roztwór ochłodziłam do $-40 \text{ }^\circ\text{C}$. Utrzymując tą temperaturę, ciągle mieszając, wkropiłam roztwór $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$ (159 mg; 0,419 mmola) w THF. Mieszanina w trakcie reakcji przybrała barwę czerwoną, po zakończeniu wkraplania - ciemnobrązową. Następnie roztwór mieszałam przez ok. 1 godzinę w temperaturze pokojowej i pozostawiłam na noc w celu przereagowania wszystkich substratów. Następnie usunęłam rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem, a do otrzymanej pozostałości dodałam ok. 4 cm^3 toluenu. Roztwór przesączałam w celu oddzielenia wytrąconego LiCl. Następnie zatężyłam i odstawiłam do krystalizacji. Wielokrotne próby krystalizacji, zmiana rozpuszczalnika i temperatury krystalizacji nie pozwoliły na wyizolowanie żadnego produktu w postaci monokrystalicznej. Zazwyczaj pojawiał się polimeryczny osad, trudny do zidentyfikowania.

B. Stosunek molowy reagentów 2:1

Reakcję prowadzono analogicznie jak w pkt. A.

Substraty: ${}^t\text{Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 3 \text{ THF}$ (247,22 mg; 0,528 mmola) 2 cm^3 THF oraz $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$ (100 mg; 0,264 mmola) w THF. Wielokrotne próby krystalizacji nie doprowadziły do wyizolowania żadnego produktu w postaci monokrystalicznej. W celu identyfikacji powstających związków próbkę poddałam analizie NMR:

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

- ${}^t\text{Bu}_2\text{P1-P2(H)SiMe}_3$: $\delta(\text{P1}) = 19,21 \text{ ppm(d)}$ $\delta(\text{P2}) = -198,08 \text{ ppm(d)}$
 ${}^1\text{J}(\text{P1-P2}) = 190,4 \text{ Hz}$ ${}^1\text{J}(\text{P-H}) = 187,5 \text{ Hz}$
- ${}^t\text{Bu}_2\text{P1-P2H-P1}{}^t\text{Bu}_2$: $\delta(\text{P1}) = 26,49 \text{ ppm(d)}$ $\delta(\text{P2}) = -137,24 \text{ ppm(t)}$
 ${}^1\text{J}(\text{P1-P2}) = 227,9 \text{ Hz}$ ${}^1\text{J}(\text{P-H}) = 189,6 \text{ Hz}$
- ${}^t\text{Bu}_2\text{PH}$: $\delta(\text{P}) = 19,77 \text{ ppm(s)}$

17.1.2 Reakcje ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ z $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$ w toluenie

A. Stosunek molowy reagentów 1:1

${}^t\text{Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 3 \text{ THF}$ (148 mg; 0,314 mmola) rozpuściłam w 2 cm^3 toluenu. Roztwór ochłodziłam do $-40 \text{ }^\circ\text{C}$. Utrzymując tą temperaturę, ciągle mieszając, wkropiłam zawiesinę $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$ (123 mg; 0,324 mmola) w toluenie. Mieszanina w trakcie reakcji zmieniała barwę z żółtej do intensywnie pomarańczowej. Następnie roztwór mieszałam przez ok. 1 godzinę w temperaturze pokojowej. W miarę wzrostu temperatury barwa roztworu zmieniała się aż do ciemnoczerwonej. Po tym czasie odstawiłam mieszaninę poreakcyjną na noc do zaciemnionego miejsca. Następnie usunęłam rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem, a do otrzymanej pozostałości dodałam ok. 4 cm^3 pentanu. Roztwór przesączyłam w celu oddzielenia wytrąconego LiCl. Następnie zatężyłam i odstawiłam do krystalizacji. Wielokrotne próby krystalizacji, zmiana temperatury krystalizacji nie pozwoliły na wyizolowanie żadnego produktu w postaci monokrystalicznej. W celu identyfikacji powstających związków próbkę poddałam analizie NMR:

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

- $[\{^t\text{Bu}_2\text{P1-P2}(\text{SiMe}_3)\}\text{HfClCp}_2]$: $\delta(\text{P1}) = 67,48 \text{ ppm(d)}$ $\delta(\text{P2}) = -44,51 \text{ ppm(d)}$
 ${}^1\text{J}(\text{P1-P2}) = 511,5 \text{ Hz}$
- ${}^t\text{Bu}_2\text{P1-P2}(\text{SiMe}_3)\text{H}$: $\delta(\text{P1}) = 19,51 \text{ ppm(d)}$ $\delta(\text{P2}) = -197,19 \text{ ppm(d)}$
 ${}^1\text{J}(\text{P1-P2}) = 193,5 \text{ Hz}$ ${}^1\text{J}(\text{P-H}) = 189,3 \text{ Hz}$
- ${}^t\text{Bu}_2\text{P1-P2}(\text{SiMe}_3)_2$: $\delta(\text{P1}) = 44,33 \text{ ppm(d)}$ $\delta(\text{P2}) = -200,96 \text{ ppm(d)}$
 ${}^1\text{J}(\text{P1-P2}) = 399,6 \text{ Hz}$
- Związek 1: $\delta(\text{P1}) = 57,75 \text{ ppm(d)}$ $\delta(\text{P2}) = -95,18 \text{ ppm(d)}$ ${}^1\text{J}(\text{P1-P2}) = 389 \text{ Hz}$
(szerokie sygnały, być może należą do $[\{^t\text{Bu}_2\text{P1-P2}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{HfCp}_2]$).

B. Stosunek molowy reagentów 2:1

Reakcję prowadzono analogicznie jak w pkt. A.

Substraty: ${}^t\text{Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 3 \text{ THF}$ (221 mg; 0,468 mmola) w 2 cm^3 toluenu oraz $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$ (91 mg; 0,24 mmola) w toluenie. Wielokrotne próby krystalizacji, zmiana rozpuszczalnika i temperatury krystalizacji nie pozwoliły na wyizolowanie żadnego produktu w postaci monokrystalicznej. W celu identyfikacji powstających związków próbkę poddałam analizie NMR:

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

- [$^i\text{Bu}_2\text{P1-P2}(\text{SiMe}_3)\text{HfClCp}_2$]: $\delta(\text{P1}) = 67,16$ ppm(d) $\delta(\text{P2}) = -44,37$ ppm(d)
 $^1\text{J}(\text{P1-P2}) = 511$ Hz
- $^i\text{Bu}_2\text{P1-P2}(\text{SiMe}_3)\text{H}$: $\delta(\text{P1}) = 19,10$ ppm(d) $\delta(\text{P2}) = -197,20$ ppm(d)
 $^1\text{J}(\text{P1-P2}) = 190,4$ Hz $^1\text{J}(\text{P-H}) = 189,7$ Hz
- $^i\text{Bu}_2\text{P1-P2}(\text{SiMe}_3)_2$: $\delta(\text{P1}) = 44,36$ ppm(d) $\delta(\text{P2}) = -200,95$ ppm(d)
 $^1\text{J}(\text{P1-P2}) = 399,8$ Hz

17.2 Reakcje $^i\text{Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ z $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$ *17.2.1 Reakcje $^i\text{Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ z $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$ w THF***A. Stosunek molowy reagentów 1:1**

Sól litową $^i\text{Pr}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 3 \text{ THF}$ (211 mg; 0,476 mmola) rozpuściłam w 2 cm³ THF. Roztwór ochłodziłam do -40 °C. Utrzymując tą temperaturę, ciągle mieszając, wkropiłam roztwór $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$ (180,6 mg; 0,476 mmola) w THF. Mieszanina w trakcie reakcji zmieniała barwę z pomarańczowej na ciemnopomarańczową. Następnie roztwór mieszałam przez ok. 1 godzinę w temperaturze pokojowej. W miarę wzrostu temperatury barwa roztworu stała się bardziej intensywna. Po tym czasie odstawiłam mieszaninę poreakcyjną na noc do zaciemnionego miejsca. Następnie usunęłam rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem, a do otrzymanej pozostałości dodałam ok. 4 cm³ toluenu. Roztwór przesączyłam w celu oddzielenia wytrąconego LiCl. Następnie zateżyłam i odstawiłam do krystalizacji. Wielokrotne próby krystalizacji, zmiana rozpuszczalnika i temperatury krystalizacji nie pozwoliły na wyizolowanie żadnego produktu w postaci monokrystalicznej. W celu identyfikacji powstających związków próbkę poddałam analizie NMR:

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

- $^i\text{Pr}_2\text{P1-P2}(\text{SiMe}_3)\text{H}$: $\delta(\text{P1}) = -8,92$ ppm(d) $\delta(\text{P2}) = -202,53$ ppm(d)
 $^1\text{J}(\text{P1-P2}) = 188,3$ Hz $^1\text{J}(\text{P-H}) = 185,7$ Hz
- $^i\text{Pr}_2\text{P1-P2}(\text{SiMe}_3)_2$: $\delta(\text{P1}) = 9,05$ ppm(d) $\delta(\text{P2}) = -216,24$ ppm(d)
 $^1\text{J}(\text{P1-P2}) = 316,3$ Hz
- $^i\text{Pr}_2\text{P1-P2H-P}^i\text{Pr}_2$: $\delta(\text{P1}) = -3.65$ ppm(d) $\delta(\text{P2}) = -140.85$ ppm(t)
 $^1\text{J}(\text{P1-P2}) = 199,1$ Hz $^1\text{J}(\text{P-H}) = 381,5$ Hz

- ${}^i\text{Pr}_2\text{P1-P2}(\text{SiMe}_3)\text{-P}^i\text{Pr}_2$: $\delta(\text{P1}) = 4.4 \text{ ppm(d)}$ $\delta(\text{P2}) = -165.60\text{ppm(t)}$
 ${}^1\text{J}(\text{P1-P2}) = 354,3 \text{ Hz}$ (nie zawsze był obecny)
- ${}^i\text{Pr}_2\text{PH}$: $\delta(\text{P}) = -16,073 \text{ ppm(s)}$ ${}^1\text{J}(\text{P-H}) = 191,3 \text{ Hz}$
- Związek (VIII): $\delta(\text{P1}) = 34,91 \text{ ppm(d)}$ $\delta(\text{P2}) = -30,23 \text{ pm(d)}$
 ${}^1\text{J}(\text{P1-P2}) = 422,6 \text{ Hz}$ (główny produkt)
- Związek 2: $\delta(\text{P1}) = 30,22 \text{ ppm(d)}$ $\delta(\text{P2}) = -119,5 \text{ ppm(d)}$ ${}^1\text{J}(\text{P1-P2}) = 405,6 \text{ Hz}$
 (prawdopodobnie jest to $[\{{}^i\text{Pr}_2\text{P1-P2}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{HfCp}_2]$)

B. Stosunek molowy reagentów 2:1

Reakcję prowadzono analogicznie jak w pkt. A.

Substraty: ${}^i\text{Pr}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 3 \text{ THF}$ (250,4 mg; 0,564 mmola) w 2 cm^3 THF oraz $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$ (107 mg; 0,282 mmola) w THF. Barwa mieszaniny poreakcyjnej zmieniła się po 2 dniach do czarno-czerwonej. W wyniku krystalizacji z toluenu w temperaturze pokojowej otrzymałam kompleks $[\{{}^i\text{Pr}_2\text{P}\}_2\text{P}_4(\text{HfCp}_2)_2]$ w postaci ciemnoczerwonych kryształów (ok. 10 mg). Struktura otrzymanego kompleksu została potwierdzona przy pomocy analizy rentgenowskiej.

W celu identyfikacji powstających związków próbkę poddałam analizie NMR:

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

- ${}^i\text{Pr}_2\text{P1-P2}(\text{SiMe}_3)\text{H}$: $\delta(\text{P1}) = -8,51 \text{ ppm(d)}$ $\delta(\text{P2}) = -202,26 \text{ ppm(d)}$
 ${}^1\text{J}(\text{P1-P2}) = 188,4 \text{ Hz}$ ${}^1\text{J}(\text{P-H}) = 185,7 \text{ Hz}$
- ${}^i\text{Pr}_2\text{P1-P2}(\text{SiMe}_3)_2$: $\delta(\text{P1}) = 9,46 \text{ ppm(d)}$ $\delta(\text{P2}) = -216,09 \text{ ppm(d)}$
 ${}^1\text{J}(\text{P1-P2}) = 315,2 \text{ Hz}$
- ${}^i\text{Pr}_2\text{PH}$: $\delta(\text{P}) = -16,39 \text{ ppm(s)}$ ${}^1\text{J}(\text{P-H}) = 191,3 \text{ Hz}$

17.2.2 Reakcje ${}^i\text{Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ z $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$ w Toluenu

A. Stosunek molowy reagentów 1:1

Sól litową ${}^i\text{Pr}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 3 \text{ THF}$ (145,2 mg; 0,327 mmola) rozpuściłam w 2 cm^3 toluenu. Roztwór ochłodziłam do $-40 \text{ }^\circ\text{C}$. Utrzymując tą temperaturę, ciągle mieszając, wkropiłam zawiesinę $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$ (124 mg; 0,327 mmola) w toluenie. Mieszanina w trakcie reakcji zmieniała barwę z pomarańczowej na jasnoczerwoną. Następnie roztwór mieszałam przez ok. 1 godzinę w temperaturze pokojowej. W miarę wzrostu temperatury barwa roztworu stała się bardziej intensywna. Po tym czasie odstawiłam

mieszaninę poreakcyjną na noc do zaciemnionego miejsca. Następnie usunęłam rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem, a do otrzymanej pozostałości dodałam ok. 4 cm³ pentanu. Roztwór przesączyłam w celu oddzielenia wytrąconego LiCl. Następnie zateżyłam i odstawiłam do krystalizacji. Po kilku dniach w temperaturze -35°C otrzymałam żółte kryształy w postaci igieł. Otrzymałam [¹Pr₂P1-P2(SiMe₃)₂HfClCp₂] (ok. 40 mg), co zostało potwierdzone rentgenowską analizą strukturalną. W celu identyfikacji powstających związków próbkę poddałam analizie NMR:

Dane NMR: ³¹P{¹H}NMR (Toluen, C₆D₆):

- [¹Pr₂P1-P2(SiMe₃)₂HfCp₂]: $\delta(\mathbf{P1}) = 31,11$ ppm(d) $\delta(\mathbf{P2}) = -114,78$ ppm(d)
 $^1\mathbf{J}(\mathbf{P1-P2}) = 410,5$ Hz (słaby sygnał)
- Związek (VIII): $\delta(\mathbf{P1}) = 35,77$ ppm(d) $\delta(\mathbf{P2}) = -26,03$ ppm(d) $^1\mathbf{J}(\mathbf{P1-P2}) = 422,6$ Hz (bardzo silny sygnał)
- ⁱPr₂P1-P2(SiMe₃)H: $\delta(\mathbf{P1}) = -8,7$ ppm(d) $\delta(\mathbf{P2}) = -201,66$ ppm(d)
 $^1\mathbf{J}(\mathbf{P1-P2}) = 188,2$ Hz $^1\mathbf{J}(\mathbf{P-H}) = 185,4$ Hz (średni sygnał)
- ⁱPr₂P1-P2(SiMe₃)₂: $\delta(\mathbf{P1}) = 9,19$ ppm(d) $\delta(\mathbf{P2}) = -215,98$ ppm(d)
 $^1\mathbf{J}(\mathbf{P1-P2}) = 316,9$ Hz (słaby sygnał)
- ⁱPr₂P1-P2H-PIⁱPr₂: $\delta(\mathbf{P1}) = -3,53$ ppm(d) $\delta(\mathbf{P2}) = -139,95$ ppm(t)
 $^1\mathbf{J}(\mathbf{P1-P2}) = 199,2$ Hz $^1\mathbf{J}(\mathbf{P-H}) = 380,2$ Hz (słaby sygnał)
- ⁱPr₂PH: $\delta(\mathbf{P}) = -16,34$ ppm(s) $^1\mathbf{J}(\mathbf{P-H}) = 191,3$ Hz

Próby wykonania dodatkowych pomiarów NMR z wyizolowanych kryształów nie powiodła się. [¹Pr₂P1-P2(SiMe₃)₂HfClCp₂] (VIII) ulega w warunkach pomiaru rozkładowi w C₆D₆.

B. Stosunek molowy reagentów 2:1

Reakcję prowadzono analogicznie jak w pkt. A.

Substraty: ⁱPr₂PP(SiMe₃)Li · 3 THF (211 mg; 0,476 mmola) w 2 cm³ toluenu oraz [Cp₂HfCl₂] (90,3 mg; 0,238 mmola) w toluenie. Próby krystalizacji nie pozwoliły na wyizolowanie żadnego produktu w postaci monokrystalicznej.

Analiza NMR wykazała obecność następujących związków:

Dane NMR: ³¹P{¹H}NMR (Toluen, C₆D₆):

- [¹Pr₂P1-P2(SiMe₃)₂HfCp₂]: $\delta(\mathbf{P1}) = 31,08$ ppm(d) $\delta(\mathbf{P2}) = -114,7$ ppm(d)
 $^1\mathbf{J}(\mathbf{P1-P2}) = 410,5$ Hz (średni sygnał)

- Związek (VIII): $\delta(\mathbf{P1}) = 35,77$ ppm(d) $\delta(\mathbf{P2}) = -26,03$ ppm(d)
 $^1\mathbf{J}(\mathbf{P1-P2}) = 422,6$ Hz (silny sygnał)
- ${}^i\text{Pr}_2\text{P1-P2}(\text{SiMe}_3)\text{H}$: $\delta(\mathbf{P1}) = -8,73$ ppm(d) $\delta(\mathbf{P2}) = -201,7$ ppm(d)
 $^1\mathbf{J}(\mathbf{P1-P2}) = 188,2$ Hz $^1\mathbf{J}(\mathbf{P-H}) = 185,4$ Hz (średni sygnał)
- ${}^i\text{Pr}_2\text{P1-P2}(\text{SiMe}_3)_2$: $\delta(\mathbf{P1}) = 9,15$ ppm(d) $\delta(\mathbf{P2}) = -216,06$ ppm(d)
 $^1\mathbf{J}(\mathbf{P1-P2}) = -316,7$ Hz (słaby sygnał)
- ${}^i\text{Pr}_2\text{P1-P2H-P1}{}^i\text{Pr}_2$: $\delta(\mathbf{P1}) = -3,56$ ppm(d) $\delta(\mathbf{P2}) = -140,0$ ppm(t)
 $^1\mathbf{J}(\mathbf{P1-P2}) = 199,1$ Hz $^1\mathbf{J}(\mathbf{P-H}) = 380,2$ Hz (słaby sygnał)

17.3 Reakcje (${}^i\text{Pr}_2\text{N}$)₂P-P(SiMe₃)Li z [Cp₂HfCl₂]

17.3.1 Reakcje(${}^i\text{Pr}_2\text{N}$)₂P-P(SiMe₃)Li z [Cp₂HfCl₂] w THF

A. Stosunek molowy reagentów 1:1

Sól litową (${}^i\text{Pr}_2\text{N}$)₂PP(SiMe₃)Li · 2,3 THF (225 mg; 0,443 mmola) rozpuściłam w 2 cm³ THF. Roztwór ochłodziłam do -40 °C. Utrzymując tą temperaturę, ciągle mieszając, wkropiłam roztwór [Cp₂HfCl₂] (168 mg; 0,443 mmola) w THF. W trakcie wkraplania nastąpiła zmiana barwy z pomarańczową na czerwoną, następnie mieszałam roztwór jeszcze przez ok. 1 godzinę w temperaturze pokojowej. W miarę wzrostu temperatury barwa roztworu stawała się ciemnoczerwona. Po tym czasie odstawiłam mieszaninę poreakcyjną na noc do zaciemnionego miejsca. Usunęłam rozpuszczalnik i inne lotne produkty uboczne pod obniżonym ciśnieniem, a do otrzymanej pozostałości dodałam ok. 4 cm³ toluenu. Roztwór przesączyłam w celu oddzielenia wytrąconego LiCl. Następnie zatężyłam, poddałam analizie NMR i odstawiłam do krystalizacji. Próby krystalizacji nie pozwoliły na wyizolowanie żadnego produktu w postaci monokrystalicznej. Z roztworu wypadł polimeryczny osad trudny do zidentyfikowania. Analiza NMR wykazała obecność następujących związków:

Dane NMR: ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF, C₆D₆):

- $({}^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P1-P2}(\text{SiMe}_3)_2$: $\delta(\mathbf{P1}) = 79,69$ ppm(d) $\delta(\mathbf{P2}) = -156,97$ ppm(d)
 $^1\mathbf{J}(\mathbf{P1-P2}) = 470,1$ Hz (silny sygnał)
- $({}^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{N}{}^i\text{Pr}_2)_2$: $\delta(\mathbf{P}) = 83,54$ ppm(s) (silny sygnał)
- $({}^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P1-P2}(\text{SiMe}_3) - \text{P}(\text{N}{}^i\text{Pr}_2)_2$: $\delta(\mathbf{P1}) = 94,13$ ppm(d) $\delta(\mathbf{P2}) = -76,35$ ppm(t)
 $^1\mathbf{J}(\mathbf{P1-P2}) = 415,5$ Hz (silny sygnał)

- $(^iPr_2N)_2P1-P2(SiMe_3)H$: $\delta(P1) = 56,23$ ppm(d) $\delta(P2) = -164,39$ ppm(d)
 $^1J(P1-P2) = 128,9$ Hz $^1J(P-H) = 187,3$ Hz (*silny sygnał*)
- *związek 3*: zawierający 4 atomy fosforu, jest to układ AA'XX',
 $\delta(P1) = 88,31$ ppm(pseudo dd) $\delta(P2) = -130,72$ ppm(pseudo dd) $J = 43,0$ Hz
 $J = 108,5$ Hz
- *związek 4*: $\delta(P1) = -90,36$ ppm(d) $\delta(P2) = -178,64$ ppm(dd) $\delta(P3) = -229,73$
pm(t) $^1J(P1-P2) = 199,05$ Hz $^1J(P2-P3) = 115,3$ Hz

B. Stosunek molowy reagentów 2:1

Reakcję prowadzono analogicznie jak w pkt. A.

Substraty: $(^iPr_2N)_2PP(SiMe_3)Li \cdot 2,3$ THF (243 mg; 0,478 mmola) w 2 cm³ THF oraz $[Cp_2HfCl_2]$ (90,8 mg; 0,239 mmola) w THF. Próby krystalizacji nie pozwoliły na wyizolowanie żadnego produktu w postaci monokrystalicznej.

Analiza NMR wykazała obecność następujących związków:

Dane NMR: $^{31}P\{^1H\}$ NMR (THF, C₆D₆):

- $(^iPr_2N)_2P1-P2(SiMe_3)_2$: $\delta(P1) = 79,61$ ppm(d) $\delta(P2) = -156,99$ ppm(d)
 $^1J(P1-P2) = 470,1$ Hz (*silny sygnał*)
- $(^iPr_2N)_2P-P(N^iPr_2)_2$: $\delta(P) = 83,54$ ppm(s) (*silny sygnał*)
- $(^iPr_2N)_2P1-P2(SiMe_3)-P(N^iPr_2)_2$: $\delta(P1) = 94,09$ ppm(d) $\delta(P2) = -76,35$ ppm(t)
 $^1J(P1-P2) = 416,3$ Hz
- $(^iPr_2N)_2P1-P2(SiMe_3)H$: $\delta(P1) = 56,23$ ppm(d) $\delta(P2) = -164,39$ ppm(d)
 $^1J(P1-P2) = 128,7$ Hz $^1J(P-H) = 187,3$ Hz (*silny sygnał*)
- *związek 3*: $\delta(P1) = 88,31$ ppm(pseudo dd) $\delta(P2) = -130,76$ ppm(pseudo dd)
 $J = 43,0$ Hz $J = 108,7$ Hz (*średni sygnał*)

17.3.2 Reakcje $(^iPr_2N)_2P-P(SiMe_3)Li$ z Cp_2HfCl_2 w toluenie

A. Stosunek molowy reagentów 1:1

Sól litową $(^iPr_2N)_2PP(SiMe_3)Li \cdot 2,3$ THF (225 mg; 0,443 mmola) rozpuściłam w 2 cm³ toluenu. Roztwór ochłodziłam do -40 °C. Utrzymując tą temperaturę, ciągle mieszając, wkropliłam zawiesinę $[Cp_2HfCl_2]$ (168 mg; 0,443 mmola) w toluenie. Mieszanina w trakcie reakcji zmieniała barwę z pomarańczowej na czerwoną. Następnie roztwór mieszałam przez ok. 1 godzinę w temperaturze pokojowej. W miarę wzrostu

temperatury barwa roztworu stawała się bardziej intensywna- ciemnoczerwona. Po tym czasie odstawiłam mieszaninę poreakcyjną na noc do zaciemnionego miejsca. Następnie usunęłam rozpuszczalnik i inne lotne produkty uboczne pod obniżonym ciśnieniem, a do otrzymanej pozostałości dodałam ok. 4 cm³ pentanu. Roztwór przesączyłam w celu oddzielenia wytrąconego LiCl. Następnie zatężyłam, poddałam analizie NMR i odstawiłam do krystalizacji. Próby krystalizacji nie pozwoliły na wyizolowanie żadnego produktu w postaci monokrystalicznej. Z roztworu wypadł polimeryczny osad trudny do zidentyfikowania.

Analiza NMR wykazała obecność następujących związków:

Dane NMR: ³¹P{¹H}NMR (Toluen, C₆D₆):

- Szeroki dublet 118,7 ppm (534,6 Hz) towarzyszy mu bardzo szeroki singlet około 8 ppm (*silny sygnał*)
- (ⁱPr₂N)₂P1–P2(SiMe₃)₂: $\delta(\mathbf{P1}) = 80,11$ ppm(d) $\delta(\mathbf{P2}) = -156,88$ ppm(d)
 $^1\mathbf{J}(\mathbf{P1-P2}) = 470,1$ Hz (*silny sygnał*)
- (ⁱPr₂N)₂P–P(NⁱPr₂)₂: $\delta(\mathbf{P}) = 83,54$ ppm(s) (*silny sygnał*)
- (ⁱPr₂N)₂P1–P2(SiMe₃)–P(NⁱPr₂)₂: $\delta(\mathbf{P1}) = 94,26$ ppm(d) $\delta(\mathbf{P2}) = -76,35$ ppm(t)
 $^1\mathbf{J}(\mathbf{P1-P2}) = 415,1$ Hz (*silny sygnał*)
- (ⁱPr₂N)₂P1–P2(SiMe₃)H: $\delta(\mathbf{P1}) = 56,58$ ppm(d) $\delta(\mathbf{P2}) = -163,78$ ppm(d)
 $^1\mathbf{J}(\mathbf{P1-P2}) = 128,9$ Hz $^1\mathbf{J}(\mathbf{P-H}) = 187,3$ Hz (*silny sygnał*)
- związek 3: $\delta(\mathbf{P1}) = 88,53$ ppm(pseudo d) $\delta(\mathbf{P2}) = -130,31$ ppm(pseudo d) $\mathbf{J} = 43,3$ Hz $\mathbf{J} = 109,5$ Hz (*średni sygnał*)
- związek 5: $\delta(\mathbf{P1}) = 37,20$ ppm(dd) $\delta(\mathbf{P2}) = -64,70$ ppm(dd) $^1\mathbf{J}(\mathbf{P1-P2}) = 278,1$ Hz
 $^1\mathbf{J}(\mathbf{P2-P3}) = 151,3$ Hz $^2\mathbf{J}(\mathbf{P1-P3}) = 201$ Hz (nie można znaleźć sygnału P3) (*średni sygnał*)

B. Stosunek molowy reagentów 2:1

Reakcję prowadzono analogicznie jak w pkt. A.

Substraty: (ⁱPr₂N)₂PP(SiMe₃)Li · 2,3 THF (277 mg; 0,546 mmola) w 2 cm³ toluenu oraz [Cp₂HfCl₂] (103,5 mg; 0,273 mmola) w toluenie. Próby krystalizacji nie dały pozytywnych wyników.

W celu identyfikacji powstających związków próbkę poddałam analizie NMR:

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

- Szeroki dublet 118,7 ppm (534,6 Hz) towarzyszy mu bardzo szeroki singlet około 8 ppm (*silny sygnał*)
- $(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P}-\text{P}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$: $\delta(\text{P}) = 83,71$ ppm(s) (*silny sygnał*)
- $(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P1}-\text{P2}(\text{SiMe}_3)-\text{P}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$: $\delta(\text{P1}) = 94,25$ ppm(d) $\delta(\text{P2}) = -76,27$ ppm(t)
 $^1\text{J}(\text{P1}-\text{P2}) = 415,5$ Hz (*silny sygnał*)
- $(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P1}-\text{P2}(\text{SiMe}_3)\text{H}$: $\delta(\text{P1}) = 56,56$ ppm(d) $\delta(\text{P2}) = -163,79$ ppm(d)
 $^1\text{J}(\text{P1}-\text{P2}) = 128,7$ Hz $^1\text{J}(\text{P}-\text{H}) = 187,3$ Hz (*silny sygnał*)
- *związek 3*: $\delta(\text{P1}) = 88,53$ ppm(pseudo dd) $\delta(\text{P2}) = -130,31$ ppm(pseudo dd)
 $\text{J} = 43,3$ Hz $\text{J} = 109,5$ Hz AA'XX' system spinowy (*średni sygnał*)
- *związek (Xc)*: $\delta(\text{P1}) = 62,65$ ppm(m) $\delta(\text{P2}) = 8,50$ ppm(m) $\delta(\text{P3},\text{P4}) = -20,55$ ppm(m)
 $\delta(\text{P5}) = -84,74$ ppm(m) $^1\text{J}(\text{P1}-\text{P2}) = -185,85$ Hz $^2\text{J}(\text{P1}-\text{P3}) = 192,59$ Hz
 $^3\text{J}(\text{P1}-\text{P5}) = 25,78$ Hz $^1\text{J}(\text{P2}-\text{P3}) = -169,85$ Hz $^2\text{J}(\text{P2}-\text{P5}) = 36,86$ Hz
 $^1\text{J}(\text{P3}-\text{P5}) = -177,51$ Hz, ^[74]

17.4 Reakcje $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ z $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$ *17.4.1 Reakcje $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ z $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$ w THF***A. Stosunek molowy reagentów 1:1**

Sól litową $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 1,3$ THF (160,8 mg; 0,424 mmola) rozpuściłam w 2 cm^3 THF. Roztwór ochłodziłam do -40 °C. Utrzymując tą temperaturę, ciągle mieszając, wkropiłam roztwór $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$ (160,8 mg; 0,424 mmola) w THF. Mieszanina w trakcie reakcji zmieniała barwę na czerwoną. Następnie roztwór mieszałam przez ok. 1 godzinę w temperaturze pokojowej. W miarę wzrostu temperatury barwa roztworu stała się bardziej intensywna. Po tym czasie odstawiłam mieszaninę poreakcyjną na noc do zaciemnionego miejsca. Następnie usunęłam rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem, a do otrzymanej pozostałości dodałam ok. 4 cm^3 toluenu. Roztwór przesączałam w celu oddzielenia wytrąconego LiCl. Otrzymany przesącz zatężyłam i odstawiłam do krystalizacji. W trakcie przygotowywania rurki NMR, w momencie połączenia mieszaniny poreakcyjnej z C_6D_6 nastąpiło odbarwienie roztworu. Nie uzyskałam żadnych krystalicznych produktów.

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

- $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P1-P2}(\text{SiMe}_3) - \text{P}(\text{NEt}_2)_2$: $\delta(\text{P1}) = 108,86$ ppm(d) $\delta(\text{P2}) = -119,89$ ppm(t)
 $^1\text{J}(\text{P1-P2}) = 176,3$ Hz
- $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P1-P2}(\text{SiMe}_3)_2$: $\delta(\text{P1}) = 106,63$ ppm(d) $\delta(\text{P2}) = -188,12$ ppm(d)
 $^1\text{J}(\text{P1-P2}) = 149,8$ Hz
- związek (**Xd**): $\text{AA}'\text{B}_2\text{MM}'$ $\delta(\text{P1,P2}) = 108,57$ ppm(m) $\delta(\text{P3,P4}) = 7,54$ ppm(m)
 $\delta(\text{P5,P6}) = -20,04$ ppm(m) $^4\text{J}(\text{P1-P2}) = 0$ Hz $^2\text{J}(\text{P1-P3}) = 209,85$ Hz
 $^1\text{J}(\text{P1-P5}) = -152,15$ Hz $^3\text{J}(\text{P1-P6}) = 0,00$ Hz $^1\text{J}(\text{P2-P3}) = 209,85$ Hz
 $^1\text{J}(\text{P3-P5}) = -154,89$ Hz
- związek (**Xb**): $\delta(\text{P1}) = 102,82$ ppm(m) $\delta(\text{P2}) = 9,82$ ppm(m)
 $\delta(\text{P3,P4}) = -3,88$ ppm(m) $\delta(\text{P5}) = -78,88$ ppm(m) $^1\text{J}(\text{P1-P2}) = -168,2$ Hz
 $^1\text{J}(\text{P1-P3}) = 210,3$ Hz $^1\text{J}(\text{P3-P5}) = -158,1$ Hz $^2\text{J}(\text{P2-P3}) = -164,8$ Hz
 $^3\text{J}(\text{P2-P5}) = 58,0$ Hz $^3\text{J}(\text{P1-P5}) = 33,0$ Hz

B. Stosunek molowy reagentów 2:1

Sól litową $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 1,3$ THF (78 mg; 0,206 mmola) rozpuściłam w 2 cm³ THF. Roztwór ochłodziłam do -40 °C. Utrzymując tą temperaturę, ciągle mieszając, wkropliłam roztwór $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$ (199 mg; 0,524 mmola) w THF. Mieszanina w trakcie reakcji zmieniała barwę z pomarańczowej na jasnoczerwoną. Następnie roztwór mieszałam przez ok. 1 godzinę w temperaturze pokojowej. Po tym czasie odstawiłam mieszaninę poreakcyjną na noc do zaciemnionego miejsca. Po tym czasie barwa roztworu zmieniła się do pomarańczowej. Następnie usunęłam rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem, a do otrzymanej pozostałości dodałam ok. 4 cm³ toluenu. Roztwór przesączyłam w celu oddzielenia wytrąconego LiCl. Następnie zatężyłam i odstawiłam do krystalizacji. Nie uzyskałam żadnych krystalicznych produktów.

*17.4.2 Reakcje $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ z $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$ w toluenie***A. Stosunek molowy reagentów 1:1**

Sól litową $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 1,3$ THF (152,8 mg; 0,403 mmola) rozpuściłam w 2 cm³ toluenu. Roztwór ochłodziłam do -40 °C. Utrzymując tą temperaturę, ciągle mieszając, wkropliłam zawiesinę $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$ (153 mg; 0,403 mmola) w toluenie. Mieszanina w trakcie reakcji zmieniała barwę na pomarańczową. Następnie roztwór

mieszałam przez ok. 1 godzinę w temperaturze pokojowej. W miarę wzrostu temperatury barwa roztworu zmieniała się aż do czerwonej. Po tym czasie odstawiłam mieszaninę poreakcyjną na noc do zaciemnionego miejsca. Następnie usunęłam rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem, a do otrzymanej pozostałości dodałam ok. 4 cm³ pentanu. Roztwór przesączałam w celu oddzielenia wytrąconego LiCl. Następnie zatężyłam i odstawiłam do krystalizacji w temperaturze -32 °C. Po kilku dniach otrzymałam czerwone kryształy, które poddałam badaniom metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej. Otrzymałam kompleks fosfidowy hafnu: **[{(Et₂N)₂P-P(SiMe₃)}HfClCp₂]**.

Próba wykonania widm NMR nie powiodła się. W trakcie zatapiania rurki NMR, w momencie połączenia próbki z C₆D₆ roztwór odbarwił się.

Dane NMR: ³¹P{¹H}NMR (THF, C₆D₆):

- Związek **Xa**: $\delta(\mathbf{P2},\mathbf{P3}) = -10,48$ ppm(pseudo t) $\delta(\mathbf{P1},\mathbf{P4}) = -42,54$ ppm(pseudo t)
 $^1\mathbf{J}(\mathbf{P2}-\mathbf{P4}) = -159,7$ Hz (silny sygnał)
- (Et₂N)₃P: $\delta(\mathbf{P}) = 119,1$ ppm(s) (bardzo słaby sygnał)
- (Et₂N)₂P1-P2(SiMe₃)₂: $\delta(\mathbf{P1}) = 106,77$ ppm(d) $\delta(\mathbf{P2}) = -187,64$ ppm(d)
 $^1\mathbf{J}(\mathbf{P1}-\mathbf{P2}) = 150,2$ Hz (bardzo słaby sygnał)

B. Stosunek molowy reagentów 2:1

Sól litową (Et₂N)₂PP(SiMe₃)Li · 1,3 THF (182 mg; 0,48 mmola) rozpuściłam w 2 cm³ toluenu. Roztwór ochłodziłam do -40°C. Utrzymując tą temperaturę, ciągle mieszając, wkropiłam zawiesinę [Cp₂HfCl₂] (83 mg; 0,219 mmola) w toluenie. Mieszanina w trakcie reakcji zmieniała barwę z pomarańczowej na jasnoczerwoną. Następnie roztwór mieszałam przez ok. 1 godzinę w temperaturze pokojowej. Po tym czasie odstawiłam mieszaninę poreakcyjną na noc do zaciemnionego miejsca. Po tym czasie barwa roztworu zmieniła się do pomarańczowej. Następnie usunęłam rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem, a do otrzymanej pozostałości dodałam ok. 4 cm³ pentanu. Roztwór przesączałam w celu oddzielenia wytrąconego LiCl. Następnie zatężyłam i odstawiłam do krystalizacji. Nie uzyskałam żadnych krystalicznych produktów.

18. Reakcje pochodnych litowych difosfanów $R_2P-P(SiMe_3)Li$ z $[(Cp^{Me})_2HfCl_2]$

18.1 Reakcje ${}^tBu_2P-P(SiMe_3)Li$ z $[(Cp^{Me})_2HfCl_2]$

18.1.1 Reakcje ${}^tBu_2P-P(SiMe_3)Li$ z $(Cp^{Me})_2HfCl_2$ w toluenie

A. Stosunek molowy reagentów 1:1

Sól litową ${}^tBu_2PP(SiMe_3)Li \cdot 0,93 THF$ (173 mg; 0,537 mmola) rozpuściłam w 2 cm³ toluenu. Roztwór ochłodziłam do -40 °C. Utrzymując tą temperaturę, ciągle mieszając, wkropiłam zawiesinę $[(Cp^{Me})_2HfCl_2]$ (220 mg; 0,537 mmola) w toluenie. Mieszanka w trakcie reakcji miała barwę szarobrazową. Następnie całość mieszałam przez ok. 1 godzinę w temperaturze pokojowej. W miarę wzrostu temperatury barwa roztworu stawała się ciemnoczerwona. Po tym czasie odstawiłam mieszaninę poreakcyjną na noc do zaciemnionego miejsca. Następnie usunęłam rozpuszczalnik i inne lotne produkty uboczne pod obniżonym ciśnieniem, a do otrzymanej pozostałości dodałam ok. 4 cm³ pentanu. Roztwór przesaczyłam w celu oddzielenia wytrąconego LiCl. Następnie zatężyłam i odstawiłam do krystalizacji. W celu identyfikacji powstających związków próbkę poddałam analizie NMR. Nie uzyskałam żadnych krystalicznych produktów.

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

- ${}^tBu_2P-P(SiMe_3)H$: $\delta(P1) = 19,16$ ppm(d) $\delta(P2) = -197,20$ ppm(d)
 ${}^1J(P1-P2) = 190,5$ Hz ${}^1J(P-H) = 189,8$ Hz (Silny sygnał)
- tBu_2PH : $\delta(P) = 20,0$ ppm(s) (sygnał bardzo intensywny)
- ${}^tBu_2P1-P2(SiMe_3)_2$: $\delta(P1) = 44,50$ ppm(d) $\delta(P2) = -200,89$ ppm(d)
 ${}^1J(P1-P2) = 399,8$ Hz (Średni sygnał)
- ${}^tBu_2P1-P2H-P1{}^tBu_2$: $\delta(P1) = 26,48$ ppm(d) $\delta(P2) = -136,8$ ppm(d)
 ${}^1J(P1-P2) = 228,0$ Hz (Średni sygnał)
- Związek 6: $\delta(P1) = 66,32$ ppm(d) $\delta(P2) = -58,32$ ppm(d) ${}^1J(P1-P2) = 511,8$ Hz (sygnał średnio intensywny). Prawdopodobnie jest kompleks fosfidowy $[{}^tBu_2P-P(SiMe_3)HfCl(Cp^{Me})_2]$

B. Stosunek molowy reagentów 2:1

Reakcję przeprowadziłam podobnie jak w pkt. A. Substraty: ${}^t\text{Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 0,93$ THF (343 mg; 1,062 mmola) w 2 cm^3 toluenu i zawiesina $[(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{HfCl}_2]$ (217,5 mg; 0,531 mmola) w toluenie. W celu identyfikacji powstających związków mieszaninę poreakcyjną poddałam analizie NMR. Nie uzyskałam żadnych krystalicznych produktów.

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

- ${}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{H}$: $\delta(\text{P1}) = 19,22 \text{ ppm(d)}$ $\delta(\text{P2}) = -197,19 \text{ ppm(d)}$
 ${}^1\text{J}(\text{P1-P2}) = 190,5 \text{ Hz}$ (Silny sygnał)
- ${}^t\text{Bu}_2\text{P1}-\text{P2}(\text{SiMe}_3)_2$: $\delta(\text{P1}) = 44,48 \text{ ppm(d)}$ $\delta(\text{P2}) = -200,90 \text{ ppm(d)}$
 ${}^1\text{J}(\text{P1-P2}) = 399,8 \text{ Hz}$ (Słaby sygnał)
- ${}^t\text{Bu}_2\text{PH}$: $\delta(\text{P}) = 20,0 \text{ ppm(s)}$ (Silny sygnał)
- Związek 6: $\delta(\text{P1}) = 66,30 \text{ ppm(d)}$ $\delta(\text{P2}) = -58,35 \text{ ppm(d)}$ ${}^1\text{J}(\text{P1-P2}) = 511,6 \text{ Hz}$
(Silny sygnał). Prawdopodobnie jest kompleks fosfidowy $[{}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{HfCl}(\text{Cp}^{\text{Me}})_2]$
- Związek 7: $\delta(\text{P1}) = 59,06 \text{ ppm(d)}$; $\delta(\text{P2}) = -109,54 \text{ ppm(d)}$ ${}^1\text{J}(\text{P1-P2}) = 379,5 \text{ Hz}$
(Słaby sygnał). Są to szerokie dublety
- ${}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$: $\delta(\text{P1}) = 47,4 \text{ ppm(d)}$ $\delta(\text{P2}) = -246,8 \text{ ppm(d)}$
 ${}^1\text{J}(\text{P1-P2}) = 190,5 \text{ Hz}$ (Słaby sygnał)

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

18.2.1 Reakcje (${}^i\text{Pr}_2\text{N}$) $_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ z $[(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{HfCl}_2]$ w toluenie

A. Stosunek molowy reagentów 1:1

Sól litową (${}^i\text{Pr}_2\text{N}$) $_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 2,3$ THF (160 mg; 0,315 mmola) rozpuściłam w 2 cm^3 toluenie. Roztwór ochłodziłam do $-40 \text{ }^\circ\text{C}$. Utrzymując tą temperaturę, ciągle mieszając, wkropiłam zawiesinę $[(\text{Cp}^{\text{Me}})_2\text{HfCl}_2]$ (129,1 mg; 0,315 mmola) w toluenie. Mieszanina w trakcie reakcji miała barwę pomarańczową. Następnie mieszałam ją jeszcze przez ok. 1 godzinę w temperaturze pokojowej. W miarę wzrostu temperatury barwa roztworu zmieniała się z pomarańczowej do ciemnoczerwonej. Po tym czasie odstawiłam mieszaninę poreakcyjną na noc do zaciemnionego miejsca. Następnie usunęłam rozpuszczalnik i inne lotne produkty uboczne pod obniżonym ciśnieniem, a

do otrzymanej pozostałości dodałam ok. 4 cm³ pentanu. Nastąpiło tylko częściowe rozpuszczenie. Roztwór przesączałam, a do pozostałości dodałam 4 cm³ toluenu i ponownie przesączałam w celu oddzielenia LiCl. Oba przesącze zatężyłam i odstawiłam do krystalizacji. W celu identyfikacji powstających związków próbkę poddałam analizie NMR. Nie uzyskałam żadnych krystalicznych produktów

Dane NMR: ³¹P{¹H}NMR (Toluen, C₆D₆):

- (*i*Pr₂N)₂P1–P2(SiMe₃)H: $\delta(\mathbf{P1}) = 56,50$ ppm(d) $\delta(\mathbf{P2}) = -163,84$ ppm(d),
 $^1\mathbf{J}(\mathbf{P1-P2}) = 128,6$ Hz $^1\mathbf{J}(\mathbf{P-H}) = 187,2$ Hz (Silny sygnał)
- $\delta(\mathbf{P1}) = 117,4$ ppm(szeroki dublet 549,2 Hz) i prawdopodobnie $\delta(\mathbf{P2}) = -7,4$ ppm (bardzo szeroki dublet, 547,2 Hz) (Silny sygnał)
- (*i*Pr₂N)₂PH: $\delta(\mathbf{P1}) = 44,4$ ppm(s) $^1\mathbf{J}(\mathbf{P-H}) = 249,7$ Hz, (Silny sygnał)
- (*i*Pr₂N)₂P–P(*N*^{*i*}Pr₂)₂: $\delta(\mathbf{P1}) = 83,57$ ppm(s) (Silny sygnał)
- (*i*Pr₂N)₂P1–P2(SiMe₃)–P(*N*^{*i*}Pr₂)₂: $\delta(\mathbf{P1}) = 94,11$ ppm(d) $\delta(\mathbf{P2}) = -76,36$ ppm(t)
 $^1\mathbf{J}(\mathbf{P1-P2}) = 415,0$ Hz (Silny sygnał)
- (*i*Pr₂N)₂P1–P2(SiMe₃)₂: $\delta(\mathbf{P1}) = 80,01$ ppm(d) $\delta(\mathbf{P2}) = -157,01$ ppm(d),
 $^1\mathbf{J}(\mathbf{P1-P2}) = 470,3$ Hz, (Słaby sygnał)
- Związek 8: $\delta(\mathbf{P1}) = 76,23$ ppm(d) $\delta(\mathbf{P2}) = -169,50$ ppm(dd) $\delta(\mathbf{P3}) = -194,25$ ppm(dd)
 $^1\mathbf{J}(\mathbf{P1-P2}) = 194,2$ Hz $^1\mathbf{J}(\mathbf{P2-P3}) = 209,6$ Hz $^2\mathbf{J}(\mathbf{P1-P3}) = 64,4$ Hz
- Związek 9: $\delta(\mathbf{P1}) = 68,15$ ppm(d) $\delta(\mathbf{P2}) = 67,29$ ppm(d) $\delta(\mathbf{P3}) = -61,36$ ppm(dd),
 $^1\mathbf{J}(\mathbf{P2-P3}) = 260,7$ Hz $^2\mathbf{J}(\mathbf{P1-P3}) = 164,4$ Hz
- Związek 10: $\delta(\mathbf{P1}) = -90,90$ ppm(d) $\delta(\mathbf{P2}) = -202,52$ ppm(d)
 $^1\mathbf{J}(\mathbf{P1-P2}) = 279,8$ Hz
- Związek Xe: $\delta(\mathbf{P1}, \mathbf{P3}) = -36,81$ ppm; $\delta(\mathbf{P2}, \mathbf{P4}) = -41,15$ ppm (m),
 $^1\mathbf{J}(\mathbf{P1-P2}) = 154,97$ Hz. System spinowy A₂B₂ (słaby sygnał).

B. Stosunek molowy reagentów 2:1

Sól litową (*i*Pr₂N)₂PP(SiMe₃)Li · 2,3 THF (337 mg; 0,664 mmola) rozpuściłam w 2 cm³ toluenu. Roztwór ochłodziłam do -40 °C. Utrzymując tą temperaturę, ciągle mieszając, wkropiłam zawiesinę [(Cp^{Me})₂HfCl₂] (135,9 mg; 0,332 mmola) w toluenie. Mieszanina w trakcie reakcji miała barwę szarobrazową. Następnie mieszałam ją jeszcze przez ok. 1 godzinę w temperaturze pokojowej. W miarę wzrostu temperatury barwa roztworu zmieniła się na ciemnoczerwona. Po tym czasie odstawiłam mieszaninę poreakcyjną na noc do zaciemnionego miejsca. Następnie usunęłam rozpuszczalnik i

inne lotne produkty uboczne pod obniżonym ciśnieniem, a do otrzymanej pozostałości dodałam ok. 4 cm³ pentanu. Roztwór przesączałam w celu oddzielenia wytrąconego LiCl. Następnie zatężyłam i odstawiłam do krystalizacji. W celu identyfikacji powstających związków próbkę poddałam analizie NMR. Nie wyizolowałam żadnych krystalicznych produktów.

Dane NMR: ³¹P{¹H}NMR (Toluen, C₆D₆):

- (ⁱPr₂N)₂P1-P2(SiMe₃)H: **δ(P1)** = 56,5 ppm(d) **δ(P2)** = -163,85 ppm(d)
¹J(P1-P2) = 128,6 Hz **¹J(P-H)** = 187,9 Hz (Bardzo silny sygnał)
- (ⁱPr₂N)₂P-P(ⁱPr₂)₂: **δ(P2)** = 83,6 ppm(s) (Bardzo silny sygnał)
- (ⁱPr₂N)₂PH: **δ(P1)** = 44,2 ppm(s) **¹J(P-H)** = 251,1 Hz (Silny sygnał)
- Związek 11: **δ(P1)** = 117,4 ppm (szeroki dublet 549,2 Hz) i prawdopodobnie **δ(P2)** = -7,4 ppm (bardzo szeroki dublet 547,2 Hz) (Silny sygnał)
- (ⁱPr₂N)₂P1-P2(SiMe₃)-P(ⁱPr₂)₂: **δ(P1)** = 94,11 ppm(d) **δ(P2)** = -76,36 ppm(t)
¹J(P1-P2) = 415,0 Hz (Silny sygnał)
- (ⁱPr₂N)₂P1-P2(SiMe₃)₂: **δ(P1)** = 80 ppm(d) **δ(P2)** = -157,02 ppm(d)
¹J(P1-P2) = 470Hz

19. Reakcje pochodnych litowych trifosfanów $R_2P-PLi-PR'_2$ z kompleksami $[(R_3P)_2MCl_2]$ $M = Ni, Pd, Pt$

19.1 Reakcje ${}^tBu_2P-PLi-P{}^tBu_2$ z $[(R_3P)_2MCl_2]$ gdzie $M = Ni, Pd, Pt$

19.1.1 Reakcje ${}^tBu_2P-PLi-P{}^tBu_2$ z $[({}^iPr_3P)_2PdCl_2]$

Do zawiesiny $[({}^iPr_3P)_2PdCl_2]$ (219 mg; 0,441 mmol) w THF ok. 2 cm³, wkropliłam w temperaturze pokojowej roztwór soli litowej ${}^tBu_2P-PLi-P{}^tBu_2 \cdot 2 THF$ (208 mg; 0,441 mmol) w 2 cm³ THF, cały czas intensywnie mieszając. Barwa mieszaniny zmieniała się w trakcie reakcji z żółtej do brązowej. Po ok. 1 godzinie mieszania w temperaturze pokojowej mieszanina reakcyjna stała się klarowna o zabarwieniu brązowo-pomarańczowym. Następnie usunęłam rozpuszczalnik i inne lotne produkty uboczne pod obniżonym ciśnieniem, a do otrzymanej pozostałości dodałam ok. 4 cm³ toluenu. Roztwór przesączyłam w celu oddzielenia wytrąconego LiCl. Przesącz zatężyłam i poddałam krystalizacji poprzez nawarstwienie w układzie toluen/ pentan. Po kilku dniach w temperaturze +4 °C otrzymałam pomarańczowe kryształy w postaci igieł. Otrzymałam kompleks $[\{1,2-\eta^2-{}^tBu_2P=P-{}^tBu_2\}Pd({}^iPr_3P)Cl]$, (**XIII B**) (0,160 g, 58 %) co zostało potwierdzone przy pomocy analizy rentgenowskiej. W celu identyfikacji powstających związków próbkę poddałam analizie NMR:

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

- Związek (**XIII**) (izomer A): $\delta(P1) = 31,0$ ppm(dd) $\delta(P2) = -88,4$ ppm(ddd)
 $\delta(P3) = 100,8$ ppm(ddd) $\delta(P4) = 47,7$ ppm(dd) ${}^2J(P4-P2) = 102,9$ Hz
 ${}^1J(P1-P2) = 255,2$ Hz ${}^1J(P2-P3) = 551,7$ Hz ${}^2J(P3-P4) = 23,0$ Hz
 ${}^2J(P1-P3) = 30,3$ Hz
- Związek (**XIII**) (izomer B): $\delta(P1) = 32,5$ ppm(dd) $\delta(P2) = -74,8$ ppm(ddd)
 $\delta(P3) = 77,2$ ppm(ddd) $\delta(P4) = 35,5$ ppm(dd) ${}^2J(P1-P3) = 30,3$ Hz
 ${}^1J(P2-P3) = 535,8$ Hz ${}^2J(P2-P4) = 16,2$ Hz ${}^1J(P1-P2) = 255,1$ Hz
 ${}^2J(P3-P4) = 249,9$ Hz

Dane NMR: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6) wydzielonych kryształów, (izomer B):

Otrzymano praktycznie takie same dane NMR jak dla $[\{1,2-\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P}\text{-}^t\text{Bu}_2\}\text{Pd}(^i\text{Pr}_3\text{P})\text{Cl}]$ z roztworu reakcyjnego.

19.1.2 Reakcje $^t\text{Bu}_2\text{P}\text{-PLi}\text{-P}^t\text{Bu}_2$ z $[(p\text{-Tol}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]$

Do zawiesiny $[(p\text{-Tol}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]$ (349 mg; 0,445 mmol) w THF ok. 2 cm^3 , wkropliłam w temperaturze pokojowej roztwór soli litowej $^t\text{Bu}_2\text{P}\text{-PLi}\text{-P}^t\text{Bu}_2 \cdot 2 \text{ THF}$ (210 mg; 0,445 mmol) w 2 cm^3 THF, cały czas intensywnie mieszając. Barwa mieszaniny zmieniała się natychmiast w trakcie reakcji z żółtej do ciemnoczerwonej, a cała mieszanina reakcyjna stała się klarowna. Następnie usunęłam rozpuszczalnik i inne lotne produkty uboczne pod obniżonym ciśnieniem, a do otrzymanej pozostałości dodałam ok. 4 cm^3 toluenu. Roztwór przesączyłam w celu oddzielenia wytrąconego LiCl. Następnie zatężyłam i poddałam krystalizacji:

- w toluenie w temperaturze + 4 °C otrzymałam bezbarwne kryształy $(p\text{-Tol}_3\text{P})_3\text{P}$
- w toluenie w temperaturze – 35 °C otrzymałam żółte kryształy $(^t\text{Bu}_2\text{P})_3\text{P}$
- poprzez nawarstwienie w układzie toluen/ pentan. Po kilku dniach w temperaturze + 4 °C otrzymałam pomarańczowe kryształy w postaci igieł. Otrzymałam kompleks $[\{1,2-\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P}\text{-P}^t\text{Bu}_2\}\text{Pd}(p\text{-Tol}_3\text{P})\text{Cl}]$ (XIV A) (0,106 g ; 31 %), co zostało potwierdzone przy pomocy analizy rentgenowskiej.

W celu identyfikacji powstających związków próbkę poddałam analizie NMR:

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

- Związek (XIV) (izomer A): $\delta(\text{P1}) = 28,7 \text{ ppm}(\text{dd})$ $\delta(\text{P2}) = -87,7 \text{ ppm}(\text{ddd})$
 $\delta(\text{P3}) = 105,5 \text{ ppm}(\text{ddd})$ $\delta(\text{P4}) = 20,1 \text{ ppm}(\text{dd})$ $^2\text{J}(\text{P3-P4}) = 25,2 \text{ Hz}$
 $^2\text{J}(\text{P3-P1}) = 33,2 \text{ Hz}$ $^1\text{J}(\text{P2-P4}) = 103,3 \text{ Hz}$ $^1\text{J}(\text{P2-P3}) = 549,7 \text{ Hz}$
 $^1\text{J}(\text{P1-P2}) = 246,7 \text{ Hz}$
- Związek (XIV) (izomer B): $\delta(\text{P1}) = 33,3 \text{ ppm}(\text{dd})$ $\delta(\text{P2}) = -65,7 \text{ ppm}(\text{ddd})$
 $\delta(\text{P3}) = 97,2 \text{ ppm}(\text{ddd})$ $\delta(\text{P4}) = 15,9 \text{ ppm}(\text{dd})$ $^2\text{J}(\text{P1-P3}) = 36,7 \text{ Hz}$
 $^1\text{J}(\text{P2-P3}) = 539,2 \text{ Hz}$ $^2\text{J}(\text{P2-P4}) = 13,8 \text{ Hz}$ $^2\text{J}(\text{P3-P4}) = 265,1 \text{ Hz}$
 $^1\text{J}(\text{P1-P2}) = 247,8 \text{ Hz}$
- Związek 12: $\delta(\text{P1}) = 75,79 \text{ ppm}(\text{ddd})$ $\delta(\text{P2}) = 41,98 \text{ ppm}(\text{dd})$
 $\delta(\text{P3}) = 27,05 \text{ ppm}(\text{dd})$ $\delta(\text{P4}) = -65,95 \text{ ppm}(\text{ddd})$ $\text{J}(\text{P1-P3}) = 31,7 \text{ Hz}$

$$\begin{aligned} J(\mathbf{P1-P2}) &= 250,5 \text{ Hz} & J(\mathbf{P1-P4}) &= 547,4 \text{ Hz} & J(\mathbf{P2-P4}) &= 16,3 \text{ Hz} \\ J(\mathbf{P3-P4}) &= 242,5 \text{ Hz} \end{aligned}$$

Dane NMR: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6) wydzielonych kryształów, (izomer A):

Otrzymano praktycznie takie same dane NMR dla $[\{1,2-\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P-P}^t\text{Bu}_2\}\text{Pd}(\text{p-Tol}_3\text{P})\text{Cl}]$ jak z roztworu reakcyjnego. W widmie NMR widoczne są sygnały należące do izomeru A i B

19.1.3 Reakcje $^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}^t\text{Bu}_2$ z $[(\text{p-Tol}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2]$

Do zawiesiny $[(\text{p-Tol}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2]$ (346 mg; 0,396 mmol) w THF ok. 2 cm³, wkropliłam w temperaturze pokojowej roztwór soli litowej $^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}^t\text{Bu}_2 \cdot 2 \text{ THF}$ (187 mg; 0,396 mmol) w 2 cm³ THF, cały czas intensywnie mieszając. Barwa mieszaniny zmieniała się w trakcie reakcji z białej na żółtą. Po dobie mieszania w temperaturze pokojowej mieszanina reakcyjna stała się klarowna o zabarwieniu pomarańczowym. Następnie usunęłam rozpuszczalnik i inne lotne produkty uboczne pod obniżonym ciśnieniem, a do otrzymanej pozostałości dodałam ok. 4 cm³ toluenu. Roztwór przesączyłam w celu oddzielenia wytrąconego LiCl. Następnie zateżyłam i poddałam krystalizacji poprzez nawarstwienie w układzie toluen/ pentan. Po kilku dniach w temperaturze + 4 °C otrzymałam pomarańczowe kryształy. Otrzymałam kompleks $[\{1,2-\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P-P}^t\text{Bu}_2\}\text{Pt}(\text{p-Tol}_3\text{P})\text{Cl}]$ (XV A) (0,079 g; 21 %), co zostało potwierdzone przy pomocy analizy rentgenowskiej. Po kolejnym tygodniu w + 4 °C otrzymałam czerwone kryształy $[\eta^2\text{-}\{^t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P}\}\text{Pt}(\text{p-Tol}_3\text{P})_2]$ (XVI), co zostało potwierdzone przy pomocy analizy rentgenowskiej. W celu identyfikacji powstających związków próbkę poddałam analizie NMR:

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

- Związek (XV) (izomer A): $\delta(\mathbf{P1}) = 27,8 \text{ ppm}(\text{dd})$ $\delta(\mathbf{P2}) = -130,4 \text{ pm}(\text{ddd})$
 $\delta(\mathbf{P3}) = 62,4 \text{ ppm}(\text{ddd})$ $\delta(\mathbf{P4}) = 26,2 \text{ ppm}(\text{dd})$ $^2\mathbf{J}(\mathbf{P3-P4}) = 20,7 \text{ Hz}$
 $^2\mathbf{J}(\mathbf{P1-P3}) = 32,6 \text{ Hz}$ $^1\mathbf{J}(\mathbf{P2-P3}) = 447,3 \text{ Hz}$ $^2\mathbf{J}(\mathbf{P2-P4}) = 107,8 \text{ Hz}$
 $^1\mathbf{J}(\mathbf{P1-P2}) = 254,7 \text{ Hz}$

Dane NMR: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6) wydzielonych kryształów, (izomer A):

Otrzymano praktycznie takie same dane NMR dla $[\{1,2\text{-}\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}_3\text{=P}_2\text{-P}^t\text{Bu}_2\}\text{Pt}(p\text{-Tol}_3\text{P}_4)\text{Cl}]$ (izomer A) jak z roztworu reakcyjnego.

19.1.4 Reakcje $^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}^t\text{Bu}_2$ z $[(\text{Ph}_2\text{EtP})_2\text{NiCl}_2]$

Do zawiesiny $[(\text{Ph}_2\text{EtP})_2\text{NiCl}_2]$ (248 mg; 0,445 mmol) w THF ok. 2 cm^3 , wdropliłam w temperaturze pokojowej roztwór soli litowej $^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}^t\text{Bu}_2 \cdot 2\text{ THF}$ (210 mg; 0,445 mmol) w 2 cm^3 THF, cały czas intensywnie mieszając. Barwa mieszaniny zmieniała się natychmiast w trakcie reakcji z wiśniowej do brązowo-czerwonej, a cała mieszanina reakcyjna stała się klarowna. Następnie usunęłam rozpuszczalnik i inne lotne produkty uboczne pod obniżonym ciśnieniem, a do otrzymanej pozostałości dodałam ok. 4 cm^3 toluenu. Roztwór przesączałam w celu oddzielenia wytrąconego LiCl. Następnie zatężyłam i poddałam krystalizacji poprzez nawarstwienie w układzie toluen/ pentan. Po kilku dniach w temperaturze $+4\text{ }^\circ\text{C}$ otrzymałam wiśniowe kryształy. Otrzymałam kompleks $[\{1,2\text{-}\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P=P-P}^t\text{Bu}_2\}\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{EtP})\text{Cl}]$ (**XII B**) (0,212 g, 76 %), co zostało potwierdzone przy pomocy analizy rentgenowskiej. W celu identyfikacji powstających związków próbkę poddałam analizie NMR:

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

- $^t\text{Bu}_2\text{P}_1\text{-P}_2\text{H-P}^t\text{Bu}_2$: $\delta(\text{P}_1) = 27,30\text{ ppm(d)}$ $\delta(\text{P}_2) = -135,5\text{ ppm(t)}$ $^1\text{J}(\text{P}_1\text{-P}_2) = 230,5\text{ Hz}$ $^1\text{J}(\text{P-H}) = 190,5\text{ Hz}$
- $^t\text{Bu}_2\text{PH}$: $\delta(\text{P}) = 20,47\text{ ppm (s)}$
- $^t\text{Bu}_2\text{PCL}$: $\delta(\text{P}) = 144,8\text{ ppm (s)}$
- Ph_2EtP : $\delta(\text{P}) = -11,34\text{ ppm (s)}$
- Związek (**XII**) (izomer A): $\delta(\text{P}_1) = 32,7\text{ ppm(dd)}$ $\delta(\text{P}_2) = -119,2\text{ ppm(ddd)}$
 $\delta(\text{P}_3) = 69,9\text{ ppm(ddd)}$ $\delta(\text{P}_4) = 21,4\text{ ppm(dd)}$ $^2\text{J}(\text{P}_3\text{-P}_4) = 30,2\text{ Hz}$
 $^2\text{J}(\text{P}_1\text{-P}_3) = 25,5\text{ Hz}$ $^1\text{J}(\text{P}_2\text{-P}_3) = 531,6\text{ Hz}$ $^2\text{J}(\text{P}_2\text{-P}_4) = 75,8\text{ Hz}$
 $^1\text{J}(\text{P}_1\text{-P}_2) = 257,0\text{ Hz}$
- Związek (**XII**) (izomer B): $\delta(\text{P}_1) = 36,4\text{ ppm(dd)}$ $\delta(\text{P}_2) = -97,5\text{ ppm(dd)}$
 $\delta(\text{P}_3) = 39,5\text{ ppm(ddd)}$ $\delta(\text{P}_4) = 13,6\text{ ppm(d)}$ $^2\text{J}(\text{P}_3\text{-P}_4) = 191,0\text{ Hz}$
 $^2\text{J}(\text{P}_1\text{-P}_3) = 29,4\text{ Hz}$ $^1\text{J}(\text{P}_2\text{-P}_3) = 523,5\text{ Hz}$ $^1\text{J}(\text{P}_1\text{-P}_2) = 253,6\text{ Hz}$

- $[\{1,2-\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}1=\text{P}2\text{-P}3^t\text{Bu}_2\}\text{Ni}(^t\text{BuP}4\text{H})\text{Cl}]$: $\delta(\text{P}1) = 32,0$ ppm(dd)
 $\delta(\text{P}2) = -90,63$ ppm(dd) $\delta(\text{P}3) = 22,85$ ppm(ddd) $\delta(\text{P}4) = 40,43$ ppm(d)
 $^3\text{J}(\text{P}3\text{-P}4) = 178,3$ Hz $^1\text{J}(\text{P}1\text{-P}2) = 255$ Hz $^1\text{J}(\text{P}2\text{-P}3) = 538,4$ Hz
 $^2\text{J}(\text{P}1\text{-P}3) = 22,2$ Hz

Dane NMR: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (C₆D₆) wydzielonych kryształów, (izomer B):

Otrzymano praktycznie takie same dane NMR dla $[\{1,2-\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}1=\text{P}2\text{-P}3^t\text{Bu}_2\}\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{EtP}4)\text{Cl}]$ jak z roztworu reakcyjnego.

19.2 Reakcje $^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{Et}_2\text{N})_2$ z $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{MCl}_2]$ gdzie M = Ni, Pd, Pt

19.2.1 Reakcje $^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{Et}_2\text{N})_2$ z $[(^i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]$

Do zawiesiny $[(^i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]$ (240 mg; 0,483 mmol) w THF ok. 2 cm³, wkropliłam w temperaturze pokojowej roztwór soli litowej $^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{Et}_2\text{N})_2 \cdot 2 \text{ THF}$ (242 mg; 0,482 mmol) w 2 cm³ THF, cały czas intensywnie mieszając. Barwa mieszaniny zmieniała się w trakcie reakcji z żółtej do brązowej. Po ok. 2 godzinach mieszania w temperaturze pokojowej mieszanina reakcyjna stała się klarowna o zabarwieniu ciemnoczerwonym. Następnie usunęłam rozpuszczalnik i inne lotne produkty uboczne pod obniżonym ciśnieniem, a do otrzymanej pozostałości dodałam ok. 4 cm³ toluenu. Roztwór przesączyłam w celu oddzielenia wytrąconego LiCl. Następnie zatężyłam i poddałam krystalizacji poprzez nawarstwienie w układzie toluen/ pentan. Próby krystalizacji nie pozwoliły na wyizolowanie żadnego produktu w postaci monokrystalicznej. W celu identyfikacji powstających związków próbkę poddałam analizie NMR:

Dane NMR: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF, C₆D₆):

- $[(^i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]$: $\delta(\text{P}) = 36,5$ ppm (s) (bardzo silny sygnał)
 ➤ $[2^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{NEt}_2)_2\cdot\text{LiCl}]$: (silny sygnał)
 ➤ $[^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{NEt}_2)_2]$: (silny sygnał)

19.2.2 Reakcje ${}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{Et}_2\text{N})_2$ z $[(p\text{-Tol}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]$

Reakcję przeprowadziłam podobnie jak 19.2.1. Substraty: $[(p\text{-Tol}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]$ (216 mg; 0,275 mmol) w THF (ok. 2 cm³), ${}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{Et}_2\text{N})_2 \cdot 2 \text{ THF}$ (138 mg; 0,275 mmol) w THF (2 cm³). Nie wyizolowałam krystalicznych produktów.

W celu identyfikacji powstających związków próbkę poddałam analizie NMR:

Dane NMR: ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (mieszanina reakcyjna, THF, C₆D₆):

- Związek 13: $\delta(\text{P1}) = 25,44 \text{ ppm}(\text{dd})$ $\delta(\text{P2}) = -13,37 \text{ ppm}(\text{dd})$
 $\delta(\text{P3}) = -56,79 \text{ ppm}(\text{dd})$ $\text{J}(\text{P1-P2}) = 87,4 \text{ Hz}$ $\text{J}(\text{P1-P3}) = 296,7 \text{ Hz}$
 $\text{J}(\text{P2-P3}) = 237,4 \text{ Hz}$ (silny sygnał)
- $p\text{-Tol}_3\text{P}$: $\delta(\text{P}) = -7,82 \text{ ppm}$ (s) (silny sygnał).
- ${}^t\text{Bu}_2\text{PH}$: $\delta(\text{P}) = 20,47 \text{ ppm}$ (s) (słaby sygnał)
- $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}$: $\delta(\text{P}) = 118,16 \text{ ppm}$ (s) (słaby sygnał)
- $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PCl}$: $\delta(\text{P}) = 146,99 \text{ ppm}$ (s) (słaby sygnał)

19.2.3 Reakcje ${}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{Et}_2\text{N})_2$ z $[(p\text{-Tol}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2]$

Reakcję przeprowadziłam podobnie jak 19.2.1. Substraty: $[(p\text{-Tol}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2]$ (204 mg; 0,233 mmol) w THF (ok. 2 cm³), ${}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{Et}_2\text{N})_2 \cdot 2 \text{ THF}$ (117 mg; 0,233 mmol) w THF (2 cm³). W temperaturze + 4 °C otrzymałam bezbarwne kryształy $p\text{-Tol}_3\text{P}$. Dalsze próby krystalizacji nie wniosły nic nowego.

Dane NMR: ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (mieszanina reakcyjna, THF, C₆D₆):

- Związek 14: $\delta(\text{P1}) = 15,75 \text{ ppm}(\text{dd})$ $\delta(\text{P2}) = 7,78 \text{ ppm}(\text{ddd})$
 $\delta(\text{P3}) = -27,85 \text{ ppm}(\text{ddd})$ $\delta(\text{P4}) = -56,32 \text{ ppm}(\text{dd})$ $\text{J}(\text{P1-P2}) = 14,3 \text{ Hz}$
 $\text{J}(\text{P1-P3}) = 349,3 \text{ Hz}$ $\text{J}(\text{P2-P3}) = 60,8 \text{ Hz}$, $\text{J}(\text{P2-P4}) = 298,5 \text{ Hz}$
 $\text{J}(\text{P3-P4}) = 262,4 \text{ Hz}$ (słaby sygnał)
- $p\text{-Tol}_3\text{P}$: $\delta(\text{P}) = -7,82 \text{ ppm}$ (s) (silny sygnał).
- $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}$: $\delta(\text{P}) = 118,16 \text{ ppm}$ (s) (słaby sygnał)
- $[\text{cis-}(p\text{-Tol}_3\text{P})({}^t\text{Bu}_2\text{PH})\text{PtCl}_2]$: $\delta(\text{P1}) = 50,4 \text{ ppm}$ (d) $\delta(\text{P2}) = 13,1 \text{ ppm}$ (d)
 ${}^1\text{J}(\text{Pt-P1}) = 3501,5 \text{ Hz}$ ${}^1\text{J}(\text{Pt-P2}) = 3667,8 \text{ Hz}$ ${}^2\text{J}(\text{P1-P2}) = 11,5 \text{ Hz}$,
 (średni sygnał),

19.2.4 Reakcje ${}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{Et}_2\text{N})_2$ z $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2]$

Do roztworu $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2]$ (193 mg; 0,54 mmol) w THF ok. 2 cm³, wkropiłam w temperaturze pokojowej roztwór soli litowej ${}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{Et}_2\text{N})_2 \cdot 2 \text{ THF}$ (271 mg; 0,54 mmol) w 2 cm³ THF, cały czas intensywnie mieszając. Barwa mieszaniny zmieniała się natychmiast w trakcie reakcji z wiśniowej do brązowo-czerwonej, a cała mieszanina reakcyjna stała się klarowna. Następnie usunęłam rozpuszczalnik i inne lotne produkty uboczne pod obniżonym ciśnieniem, a do otrzymanej pozostałości dodałam ok. 4 cm³ toluenu. Roztwór przesączyłam w celu oddzielenia wytrąconego LiCl. Następnie zatężyłam i poddałam krystalizacji poprzez nawarstwienie w układzie toluen/ pentan. Po kilku dniach w temperaturze -35 °C otrzymałam wiśniowe kryształy $[\mu\text{-(1,3:2,3-}\eta\text{-}{}^t\text{Bu}_2\text{P}_4{}^t\text{Bu}_2)\{\text{Ni}(\text{PEt}_3)\text{Cl}_2\}]_2$, co zostało potwierdzone przy pomocy analizy rentgenowskiej. W celu identyfikacji powstających związków próbkę poddałam analizie NMR:

Dane NMR: ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (mieszanina reakcyjna, Toluen, C_6D_6):

- $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}$: $\delta(\text{P}) = 118,16$ ppm (s)
- ${}^t\text{Bu}_2\text{PH}$: $\delta(\text{P}) = 20,47$ ppm (s)
- ${}^t\text{Bu}_2\text{P-P=PEt}_3$
- Et_3P : $\delta(\text{P}) = -19,2$ ppm (s)
- Związek (XVII): $\delta(\text{P1}) = -28,5$ ppm(dddd) $\delta(\text{P2}) = -1,0$ ppm(dddd)
 $\delta(\text{P3}) = -94,6$ ppm(dddd) $\delta(\text{P4}) = 70,6$ ppm(m) $\delta(\text{P5}) = 5,0$ ppm(ddd)
 $\delta(\text{P6}) = 8,6$ ppm(m) $\text{J}(\text{P1-P2}) = 197,8$ Hz $\text{J}(\text{P1-P3}) = 89,2$ Hz
 $\text{J}(\text{P1-P4}) = 10,5$ Hz $\text{J}(\text{P1-P5}) = 292,2$ Hz $\text{J}(\text{P1-P6}) = 2,2$ Hz $\text{J}(\text{P2-P3}) = 298,5$
 Hz $\text{J}(\text{P2-P4}) = 11,8$ Hz $\text{J}(\text{P2-P5}) = 1,9$ Hz $\text{J}(\text{P3-P4}) = 511,3$ Hz
 $\text{J}(\text{P3-P5}) = 64,8$ Hz $\text{J}(\text{P3-P6}) = 187,5$ Hz $\text{J}(\text{P4-P5}) = 2,5$ Hz $\text{J}(\text{P4-P6}) = 8,0$ Hz
 $\text{J}(\text{P5-P6}) = 10,5$ Hz ^[57]
- Związek 15: $\delta(\text{P1}) = 64,0$ ppm(dddd) $\delta(\text{P2}) = 12,1$ ppm(dd) $\delta(\text{P3}) = -8,7$
 ppm(ddddd) $\delta(\text{P4}) = -126,2$ ppm(ddddd) $\delta(\text{P5}) = -157,7$ ppm(dddd)
 $\delta(\text{P6}) = -182,1$ ppm(dddd) $\text{J}(\text{P1-P2}) = 3,9$ Hz $\text{J}(\text{P1-P3}) = 28,4$ Hz $\text{J}(\text{P1-P4})$
 $= 85,0$ Hz $\text{J}(\text{P1-P5}) = 162,3$ Hz $\text{J}(\text{P1-P6}) = 196,9$ Hz $\text{J}(\text{P2-P3}) = 283,3$ Hz
 $\text{J}(\text{P2-P4}) = 32,8$ Hz $\text{J}(\text{P2-P5}) = 2,2$ Hz $\text{J}(\text{P2-P6}) = 2,8$ Hz $\text{J}(\text{P3-P4}) = 19,5$ Hz
 $\text{J}(\text{P3-P5}) = 180,5$ Hz $\text{J}(\text{P3-P6}) = 60,1$ Hz $\text{J}(\text{P4-P5}) = 119,9$ Hz $\text{J}(\text{P4-P6}) =$
 $210,8$ Hz $\text{J}(\text{P5-P6}) = 172,2$ Hz ^[57]

- *Związek 16*: $\delta(\mathbf{P1}) = 49,6$ ppm(dddd) $\delta(\mathbf{P2}) = 13,2$ ppm(ddd) $\delta(\mathbf{P3}) = 8,3$ ppm(ddd) $\delta(\mathbf{P4}) = -6,2$ ppm(ddd) $\delta(\mathbf{P5}) = -38,9$ (ddd) $\mathbf{J(P1-P2)} = 84,9$ Hz $\mathbf{J(P1-P3)} = 227,6$ Hz $\mathbf{J(P1-P4)} = 134,2$ Hz $\mathbf{J(P1-P5)} = 289,1$ Hz $\mathbf{J(P2-P3)} = 16,0$ Hz $\mathbf{J(P2-P4)} = 256,8$ Hz $\mathbf{J(P3-P5)} = 13,8$ Hz $\mathbf{J(P4-P5)} = 193,8$ Hz

19.2.5 Reakcje ${}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{Et}_2\text{N})_2$ z $[(\text{Ph}_2\text{EtP})_2\text{NiCl}_2]$

Reakcję przeprowadziłam jak 19.2.4. Substraty: $[(\text{Ph}_2\text{EtP})_2\text{NiCl}_2]$ (221 mg; 0,396 mmol) w THF (2 cm³), ${}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{Et}_2\text{N})_2 \cdot 2\text{THF}$ (199 mg; 0,396 mmol) w THF (2 cm³) i poddałam krystalizacji poprzez nawarstwienie w układzie toluen/ pentan. Nie otrzymałam krystalicznych produktów.

Dane NMR: ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (mieszanina reakcyjna, THF, C₆D₆):

- $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}$: $\delta(\mathbf{P}) = 118,16$ ppm (s)
- ${}^t\text{Bu}_2\text{PH}$: $\delta(\mathbf{P}) = 20,47$ ppm (s)
- Ph_2EtP : $\delta(\mathbf{P}) = -11,34$ ppm (s)
- *Związek 17*: $\delta(\mathbf{P1}) = 28,68$ ppm(dd) $\delta(\mathbf{P2}) = -11,97$ ppm(ddd) $\delta(\mathbf{P3}) = -65,57$ ppm(ddd) $\mathbf{J(P1-P2)} = 198,3$ Hz $\mathbf{J(P1-P3)} = 288,4$ Hz $\mathbf{J(P2-P3)} = 231,1$ Hz
- *Związek 18*: $\delta(\mathbf{P1}) = 51,43$ ppm(dddd) $\delta(\mathbf{P2}) = 15,41$ ppm(ddd) $\delta(\mathbf{P3}) = 14,3$ ppm(ddd) $\delta(\mathbf{P4}) = 11,2$ ppm(ddd) $\delta(\mathbf{P5}) = -0,7$ ppm(ddd) $\delta(\mathbf{P6}) = -33,92$ ppm(ddd) $\mathbf{J(P1-P3)} = 223,4$ Hz $\mathbf{J(P1-P4)} = 140,5$ Hz $\mathbf{J(P1-P5)} = 293,4$ Hz $\mathbf{J(P2-P3)} = 13,8$ Hz $\mathbf{J(P2-P4)} = 257,0$ Hz $\mathbf{J(P2-P5)} = 533,0$ Hz $\mathbf{J(P3-P5)} = 18,4$ Hz $\mathbf{J(P4-P5)} = 196,2$ Hz
- *Związek 19*: $\delta(\mathbf{P1}) = 74,20$ ppm(dd) $\delta(\mathbf{P2}) = 35,00$ ppm(dd) $\delta(\mathbf{P3}) = -77,20$ ppm(t) $\delta(\mathbf{P4}) = -77,20$ ppm(t) $\mathbf{J(P1-P3)} = 314,2$ Hz $\mathbf{J(P1-P4)} = 310,2$ Hz $\mathbf{J(P2-P3)} = 315,1$ Hz $\mathbf{J(P2-P4)} = 310,5$ Hz

20. Streszczenie

Prezentowana praca składa się z dwóch zasadniczych części. Pierwsza część pracy poświęcona została badaniu reaktywności pochodnych litowych difosfanów $R_2P-P(SiMe_3)Li$ gdzie $R = {}^tBu, {}^iPr, {}^iPr_2N, Et_2N$ w stosunku do chlorków hafnocenów. Druga część pracy zawiera wyniki dotyczące badania reaktywności pochodnych litowych trifosfanów ${}^tBu_2P-PLi-P{}^tBu_2$ oraz ${}^tBu_2P-PLi-P(NEt_2)_2$ w stosunku do fosfanowych kompleksów Ni, Pd i Pt typu $(R_3P)_2MCl_2$ gdzie $(R_3P) = Et_3P, Et_2PhP, EtPh_2P, p-Tol_3P, {}^iPr_3P, 1/2dppe$.

Badania reaktywności pochodnych litowych difosfanów $R_2P-P(SiMe_3)Li$ wobec hafnocenów nastroczały duże trudności. Pozwoliły jednak zbadać trzy istotne problemy:

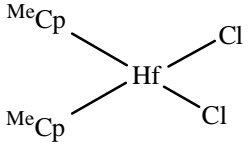
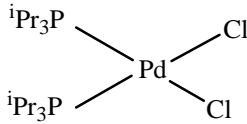
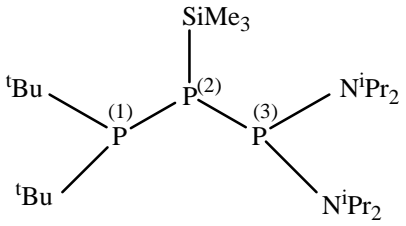
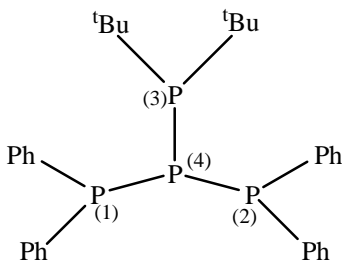
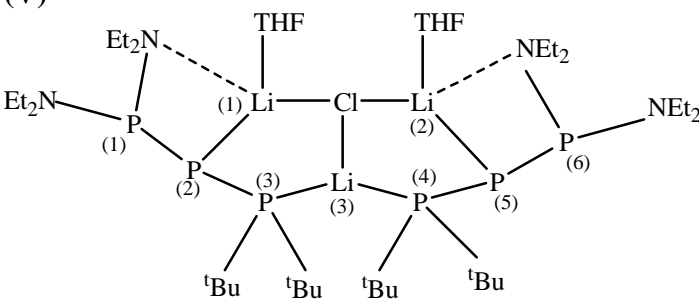
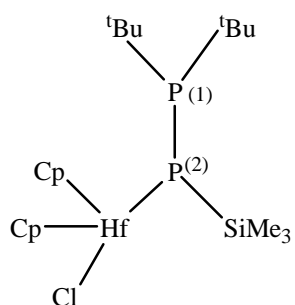
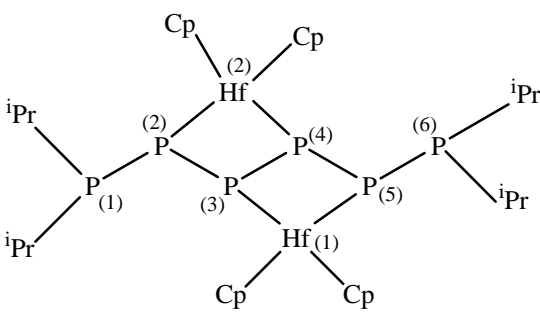
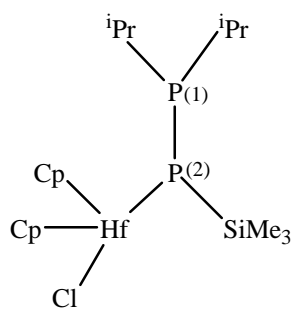
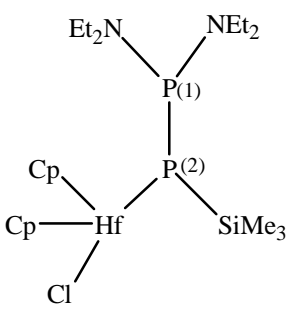
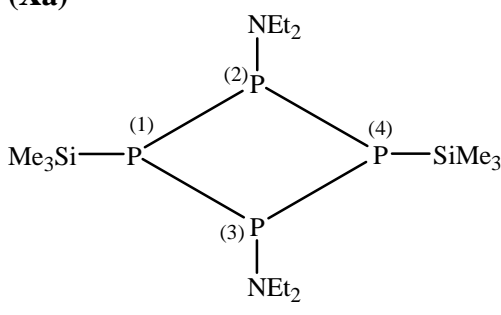
- Stwierdziłam, że reakcja tworzenia się czterofosforowych fosfetanów np. fosfetanu **Xa** przebiega przez kompleksy fosfanylofosfidowe, w moim przypadku przez $[(Et_2N)_2P-P(SiMe_3)]HfCp_2Cl$ (**IX**). Niezbędnym etapem reakcji jest migracja grupy amidowej NEt_2 do atomu hafnu.
- Udało mi się wyizolować dwa bardzo podobne kompleksy fosfanylofosfidowe hafnu, $[{}^iPr_2P-P(SiMe_3)]HfCp_2Cl$ (**VIII**) i $[(Et_2N)_2P-P(SiMe_3)]HfCp_2Cl$ (**IX**). Pozwoliło to określić wpływ charakteru grupy R_2P w prekursorze $R_2P-P(SiMe_3)Li$ na charakter wiązań P-P i Hf-P w powstałym kompleksie fosfanylofosfidowym hafnu.
- Zawada steryczna grup cyklopentadienylowych wywiera istotny wpływ na reaktywność chlorków hafnocenowych. $[Cp^*_2HfCl_2]$ nie reaguje z $R_2P-P(SiMe_3)Li$.

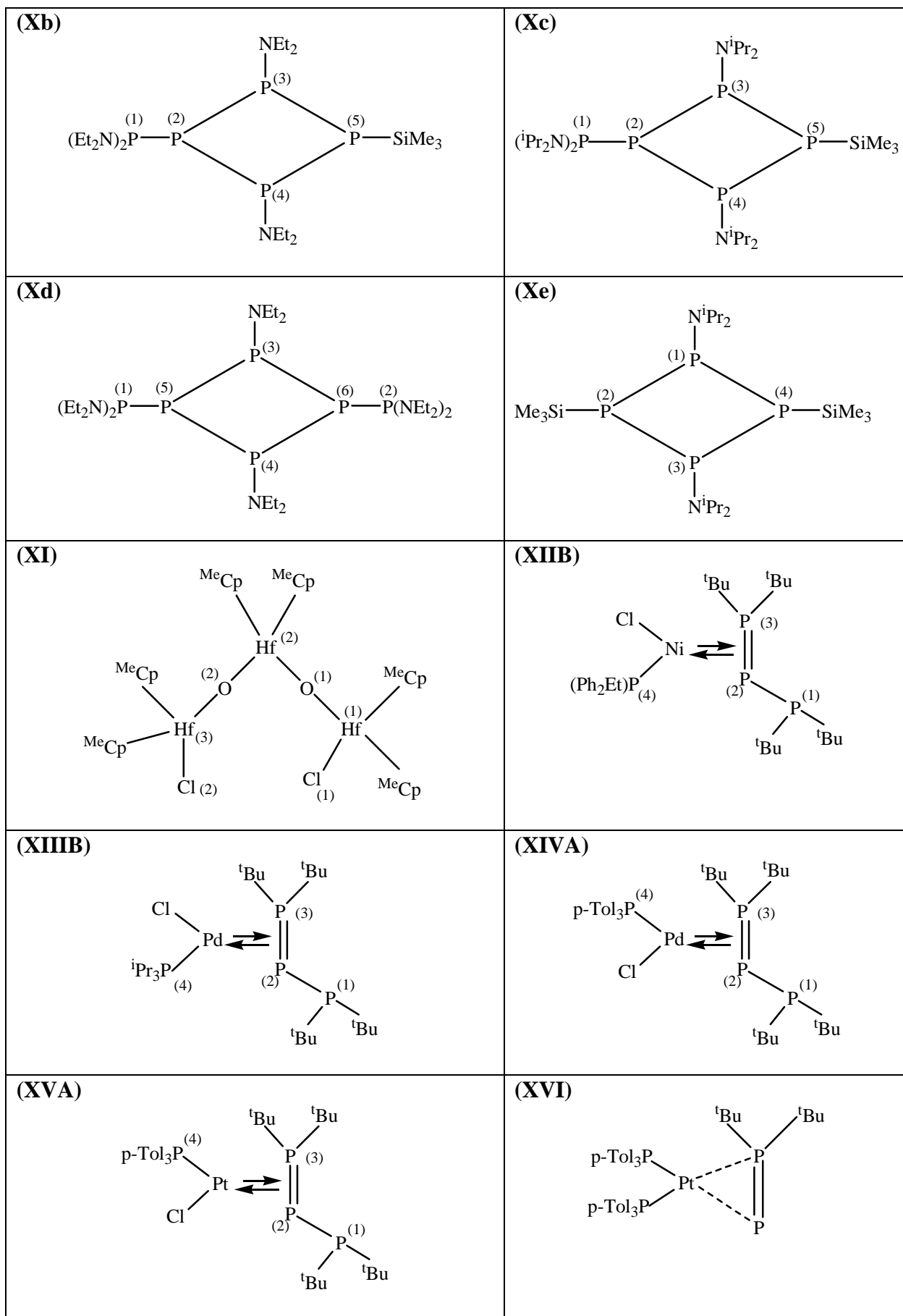
Badania reaktywności pochodnych litowych trifosfanów ${}^tBu_2P-PLi-P{}^tBu_2$ i ${}^tBu_2P-PLi-P(NEt_2)_2$ wobec kompleksów chlorkowych $[(R_3P)_2MCl_2]$ pozwoliły zbadać trzy istotne problemy:

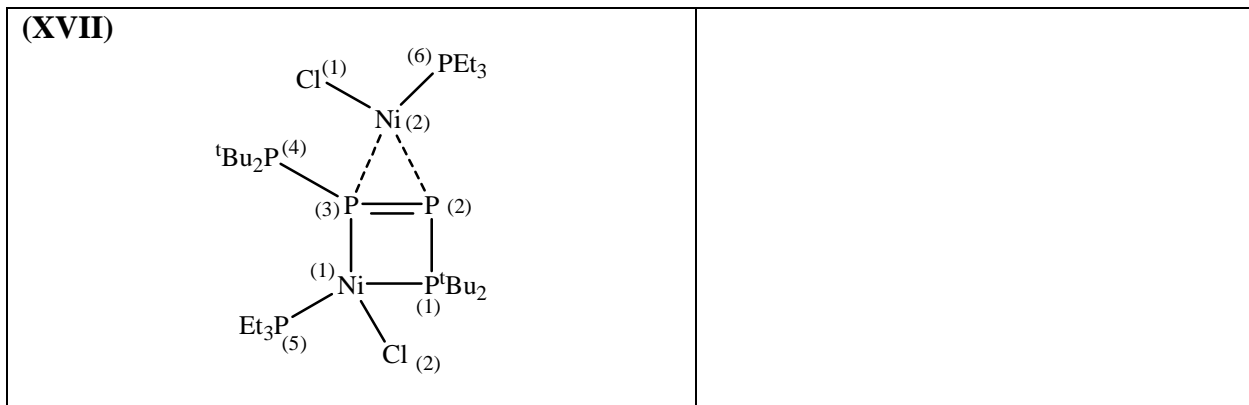
- Niektóre kompleksy Pt(II) np. $[(p-Tol_3P)_2PtCl_2]$ reagują z ${}^tBu_2P-PLi-P{}^tBu_2$ dając tylko jeden izomer $[(1,2-\eta-{}^tBu_2P=P-P{}^tBu_2)Pt(p-Tol_3P)Cl]$.
- Dla $M = Pd$ i Ni kompleksy $[(1,2-\eta-{}^tBu_2P=P-P{}^tBu_2)M(PR_3)Cl]$ powstają jako mieszanina dwóch izomerów będących w stanie równowagi.

-
- c. ${}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{NEt}_2)_2$ w reakcjach z $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{MCl}_2]$ nie daje kompleksów ani typu $[\{1,2\text{-}\eta\text{-}{}^t\text{Bu}_2\text{P=P-P}(\text{NEt}_2)_2\}\text{M}(\text{PR}_3)\text{Cl}]$ ani $[\{1,2\text{-}\eta\text{-}(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P=P-P}{}^t\text{Bu}_2\}\text{M}(\text{PR}_3)\text{Cl}]$.
-

Numeracja kompleksów

<p>(I)</p> 	<p>(II)</p> 
<p>(III)</p> 	<p>(IV)</p> 
<p>(V)</p> 	<p>(VI)</p> 
<p>(VII)</p> 	<p>(VIII)</p> 
<p>(IX)</p> 	<p>(Xa)</p> 





DOKUMENTACJA WYNIKÓW

PUBLIKACJE

- 1) Dichloridobis(η^5 -methylcyclopentadienyl)hafnium(IV)
A. Wisniewska, K. Baranowska, J. Pikies, (2007) *Acta Cryst.* **E63**, m2174
- 2) Dichlorido-1 κ Cl,3 κ Cl-hexakis-[1,1,2,2,3,3(η^5)-methylcyclopentadienyl]di- μ_2 -oxido-1:2 κ^2 O:O;2:3 κ^2 O:O-trihafnium(IV) **A. Wisniewska**, K. Baranowska, J. Pikies, (2008) *Acta Cryst.* **E64**, m361
- 3) *trans*-Dichloridobis(triisopropylphosphine- κ P)palladium(II)
A. Wisniewska, K. Baranowska, J. Pikies, (2008) *Acta Cryst.* **E64**, m967
- 4) (Di-tert-butylphosphanyl)bis(diphenylphosphanyl)phosphane
A. Wisniewska, K. Baranowska, E. Matern, J. Pikies, (2008) *Acta Cryst.* **E64**, o1364
- 5) Reactions of Lithium Salts of Triphosphanes ${}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}^t\text{Bu}_2$ and ${}^t\text{Bu}_2\text{P-PLi-P}(\text{NEt}_2)_2$ with Metal Complexes $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{MCl}_2]$ ($M = \text{Ni, Pd, Pt, R}_3\text{P} = \text{Et}_3\text{P, } p\text{Tol}_3\text{P, Ph}_2\text{EtP, } {}^i\text{Pr}_3\text{P}$) **A. Wiśniewska**, K. Baranowska, R. Grubba, E. Matern, J. Pikies *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, DOI: [10.1002/zaac.200900540](https://doi.org/10.1002/zaac.200900540) (przyjęte do druku)

KOMUNIKATY

- 1) Kompleksy cyrkonu i hafnu z ligandem $\text{R}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)$ **A. Wiśniewska**, R. Grubba, K. Baranowska, J. Pikies. *XIII Ogólnopolskie Sympozjum Krzemooorganiczne Chmielno 17-19.09.2007 materiały konferencyjne* **P-28**
 - 2) Reakcje kompleksów $(\text{R}_3\text{P})_2\text{MCl}_2$ $M = \text{Pd, Pt}$ z ${}^t\text{Bu}_2\text{PPLi}^t\text{Bu}_2$ oraz $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PPLi}^t\text{Bu}_2$ 51 *ZJAZD PTChem i SITPChem Opole 7-11.09. 2008 materiały konferencyjne* **S05-WS-18FM**
-

LITERATURA

- [1] H. Krautscheid, E. Matern, I. Kovacs, G. Fritz, J. Pikies, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1997, 623, 1917
- [2] R. Grubba, *Rozprawa doktorska*, Politechnika Gdańska, Gdańsk, 2006
- [3] W. Domańska- Babul, *Rozprawa doktorska*, Politechnika Gdańska, Gdańsk, 2007
- [4] A. Robaszkiewicz *Rozprawa doktorska*, Politechnika Gdańska, Gdańsk, 2007
- [5] E. Baum, E. Matern, A. Robaszkiewicz, J. Pikies; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2006, 632, 1073-1077
- [6] E. Baum, E. Matern, J. Pikies, A. Robaszkiewicz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2004, 630, 1090-1094.
- [7] J. Pikies, E. Baum, E. Matern, J. Chojnacki, R. Grubba, A. Robaszkiewicz, *Chem. Commun.* (2004) 2478-2479
- [8] K. Issleib, H. Häckert, *Z. Naturforsch.* 21b (1966) 519-521.
- [9] S. R. Wade, M. G. Wallbridge, G. R. Willey, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* (1983) 2555
- [10] R. Payne, J. Hachgenei, G. Fritz, D. Fenske, *Z. Naturforsch.* 41b (1986) 1535-1540.
- [11] G. G. Dick, D. W. Stephan, *Can. J. Chem.* 69 (1991) 1146
- [12] Ellerman, F. Poersch, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 6 (1967) 355-356.
- [13] H. Köpf, V. Richtering, *J. Organometal. Chem.* 346 (1988) 355-360.
- [14] R.T. Baker, J. F. Whitney, S. S. Wreford, *Organometallics*, 2 (1983) 1049-1051.
- [15] L. Weber, G. Meine, R. Boesse, N. Augart, *Organometallics*, 6 (1987) 2484-2488.
- [16] R. Bohra, P. B. Hitchcock, M.F. Lappert, W-P. Leung, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1989) 728-730.
- [17] E. Urnezius, S. J. Klippenstein, J. D. Protasiewicz, *Inorg. Chem. Acta*, 297 (2000) 181-190.
- [18] E. Lindenberg, E. Hey-Hawkins, *J. Organometal. Chem.* 435 (1992) 291-297
- [19] Z. Hou, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10088-10089.
- [20] Z. Hou, T. L. Breen, D. W. Stephan, *Organometallics*. 12 (1993) 3158-3167
-

-
- [21] G. G. Dick, D. W. Stephan, *Organometallics*. 10 (1991) 2811-2816
- [22] E. Hey, . *Z. Naturforsch.* 43b (1988) 1271-1273.
- [23] K. Fromm, G. Baum, E. Hey-Hawkins, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 615 (1992) 35-38.
- [24] S. Kurz, E. Hey-Hawkins, *J. Organometal. Chem.* 462 (1993) 203-207.
- [25] E. Hey-Hawkins, S. Kurz, G. Baum, *Z. Naturforsch.* 50b (1995) 1271-1273.
- [26] J. Ho, R. Rosseau, D. W. Stephan, *Organometallics*. 13 (1994) 1918-1926.
- [27] M. C. Fermin, J. Ho, D. W. Stephan, *Organometallics*. 14 (1995) 4247-.
- [28] T. L. Breen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 11914-11921.
- [29] E. Hey, M.F. Lappert, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1987) 597-598.
- [30] E. Hey, M.F. Lappert, J. L. Atwood, S. G. Bott, *Polyhedron* 7 (1987) 2083-2087.
- [31] E. Hey, M.F. Lappert, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1991) 939-948.
- [32] U. Segerer, E. Hey-Hawkins, *Polyhedron* 15 (1997) 2537-2545.
- [33] U. Segerer, S. Blaurock, J. Sieler, E. Hey-Hawkins, *J. Organometal. Chem.* 608 (2000) 21-26.
- [34] L. Weber, *Chem. Rev.*, 1992, 92, 1839
- [35] J. Olkowska-Oetzel, *Praca doktorska*, Politechnika Gdańska, Gdańsk 2001
- [36] H. Krautscheid, E. Matern, J. Olkowska-Oetzel, J. Pikies, G. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2001, 627, 675
- [37] H. Krautscheid, E. Matern, G. Fritz, J. Pikies, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2000, 626, 2133
- [38] H. Krautscheid, E. Matern, I. Kovacs, G. Fritz, J. Pikies, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1998, 624, 501
- [39] K. Lammerstma, *Top. Curr. Chem.*, 2003, 229: 95
- [40] J.B.M. Wit, G. T. van Eijkel, M.Schakel, K. Lammertsma, *Tetrahedron*, 2000, 56, 137
- [41] J. Sanches-Nieves, B. T. Sterenberg, K.A. Udachin, A.J. Carty, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 2404
- [42] B. T. Sterenberg, K.A. Udachin, A.J. Carty, J., *Organometallics*, 2001, 20, 2657
-

-
- [43] B. T. Sterenberg, K.A. Udachin, A.J. Carty, J., *Organometallics*, 2001, 20, 4463
- [44] M.F. Lappert, C.J. Pickett, P. I. Riley, P. I. W. Yarrow, *J. C. S. Dalton*, 1981, 805
- [45] G.L.Soloveichik, T.M.Arkhireeva, V.K.Bel'skii, B.M.Bulychev (1988) *Metalloorg.Khim.(Russ.)(Organomet.Chem.(USSR))* ,1,226
- [46] Dong Yicheng, Wu Shen, Zhang Rongguang, Chen Shoushan (1982) *Kexue Tongbao(Chin.)(Chin.Sci.Bull.)* ,27,1436
- [47] Schultz, G., Subbotina, N. Y., Jensen, C. M., Golen, J. A. & Hargittai, J. (1992).*Inorg. Chim. Acta*, 191, 85–90
- [48] I. Kovacs, H. Krautscheid, E. Matern, E. Sattler, G. Fritz; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 622 (1996) 1564-1572
- [49] A.Wisniewska, K. Baranowska,E. Matern, J. Pikies, (2008) *Acta Cryst.* E64, o1364
- [50] Fritz, G., Stoll, K., Hoenle, W. & von Schnering, H. G. (1987). *Z. Anorg. Allg.Chem.* 544, 127–136
- [51] A. Wisniewska, K. Baranowska, J. Pikies, *Acta Cryst.* 2008. E64, m967
- [52] G. Fritz, E. Matern, H. Krautscheid, R. Ahlrichs, J. Olkowska, J. Pikies, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1999, 625, 1604.
- [53] I. Kovacs, H. Krautscheid, E. Matern, G. Fritz, J. Pikies, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 623, (1997), 1088-1092
- [54] W. Domańska-Babul, J. Chojnacki, E. Matern, J. Pikies. *Dalton Trans.* 2009, 146
- [55] F. Basolo, *Coord. Chem. Rev.*, 1996, 154, 151
- [56] R. G. Pearson, *Inorg. Chem.*, 1973, 12, 712
- [57] H. Goesmann, E. Matern, J. Olkowska-Oetzel, J. Pikies, G. Fritz. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2001, 627, 1181
- [58] J.Chojnacki, A. Robaszkiewicz, E. Matern, E. Baum, J. Pikies, *Acta E-63*, (2007) m680-m682
- [59] H. Schumann, L. Rösch, *Chem. Ber.* 1974, 107, 854
- [60] G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1976, 422, 104
- [61] W. Voskuil, J.F. Arens, *Org. Synth.*, 1968, 48, 47
- [62] W. Voskuil, J.F. Arens, *Rec.*, 1963, 82, 302
-

-
- [63] G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1977, 431, 76
- [64] J. Pikies, *informacja ustna*
- [65] H. R. G. Bender, E. Niecke, M. Nieger, H. Westermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1994, 620, 1194
- [66] R. B. King; P. M. Sundaram, *J. Org. Chem.* 1984, 49, 1784-1789
- [67] I. Kovacs, E. Matern, G. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1996, 622, 935
- [68] G. Fritz, T. Vaahs, J. Härer *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1987, 552, 11
- [69] F.X. Kohl, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* 243 (1983) 119-121
- [70] P. M. Druce, B. M. Kingston, M. F. Lappert, T. R. Spalding and R. C. Srivastava *J. Chem. Soc. (A)* 1969, 2106
- [71] D.M. Roddick, M.D. Fryzuk, P.F. Seidler, G.L. Hillhouse, J.E. Bercaw *Organometallics*, Vol. 4, No. 1, 1985, 97-104
- [72] M.F. Lappert, C.J. Pickett, P. I. Riley, P. I. W. Yarrow, *J. C. S. Dalton*, 1981, 805
- [73] I. Kovacs, H. Krautscheid, E. Matern. E. Sattler, G. Fritz *Z. anorg. allg. Chem.* 622 (1996) 1564-1572
- [74] R. Appel, D. Gudat, E. Niecke, M. Nieger, C. Porz, H. Westermann, *Z. Naturforsch.* 1991, 46b, 805
-