



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ CHEMICZNY



Imię i nazwisko autora rozprawy: Kinga Justyna Kaniewska
Dyscyplina naukowa: Chemia

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: Kompleksy fosfidowe żelaza: synteza, struktura i właściwości

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Phosphido complexes of iron: synthesis, structure and properties

Promotor
<i>podpis</i>
Prof. dr hab. inż. Jerzy Pikies
Promotor pomocniczy
<i>podpis</i>
dr hab. inż. Rafał Grubba

Gdańsk, 2019



OŚWIADCZENIE

Autor rozprawy doktorskiej: Kinga Justyna Kaniewska

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

„Kompleksy fosfidowe żelaza: synteza, struktura i właściwości”
do celów naukowych lub dydaktycznych.¹

Gdańsk, dnia

.....
podpis doktoranta

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

Oświadczam, że treść rozprawy opracowana została na podstawie wyników badań prowadzonych pod kierunkiem i w ścisłej współpracy z promotorem prof. drem hab. inż. Jerzym Pikiesem oraz promotorem pomocniczym drem hab. inż. Rafałem Grubbą.

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

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

Potwierdzam zgodność niniejszej wersji pracy doktorskiej z załączoną wersją elektroniczną.

Gdańsk, dnia

.....
podpis doktoranta

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

Gdańsk, dnia

.....
podpis doktoranta

*) niepotrzebne skreślić

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

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





OPIS ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Autor rozprawy doktorskiej: Kinga Justyna Kaniewska

Tytuł rozprawy doktorskiej w języku polskim: Kompleksy fosfidowe żelaza: synteza, struktura i właściwości

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Posphido complexes of iron: synthesis, structure and properties

Język rozprawy doktorskiej: polski

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

Promotor pomocniczy rozprawy doktorskiej: dr hab. inż. Rafał Grubba

Data obrony: wrzesień/październik 2019

Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku polskim: żelazo, ligandy fosfidowe, ligandy P-donorowe, fosfor, kompleksy metali przejściowych, analiza strukturalna, właściwości magnetyczne, fosforki metali, fosforek żelaza

Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku angielskim: iron, phosphido ligands, P-donor ligands, phosphorus, transition metal complexes, structural analysis, magnetic properties, metal phosphides, iron phosphide

Streszczenie rozprawy w języku polskim:

Kompleksy żelaza, w porównaniu ze związkami innych metali przejściowych, są obiecującymi materiałami do otrzymywania szerokiej gamy układów o interesujących właściwościach na co wpływ ma przede wszystkim czynnik ekonomiczny oraz niska toksyczność tego pierwiastka. Prezentowana przeze mnie rozprawa doktorska dotyczy syntezy pierwszych fosfidowych i fosfanylofosfidowych kompleksów żelaza(II) stabilizowanych ligandem β -diketiminowym oraz homoleptycznych fosfidowych kompleksów żelaza, a także określenia ich właściwości strukturalnych, chemicznych oraz magnetycznych. Reakcje pomiędzy wyjściowymi substratami metalicznymi: β -diketiminowym kompleksem żelaza(II) [(Dippnacnac)FeCl₂Li(dme)₂] oraz bromkiem żelaza(II) [FeBr₂(thf)₂] a prekursorami liganda fosfanylofosfidowego R₂PP(SiMe₃) oraz fosfidowego R₂P doprowadziły do otrzymania 21 związków wyizolowanych w postaci krystalicznej. Ich struktura w cieple stałym została wyznaczona za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej pojedynczego kryształu. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że łatwo można sterować reakcjami prowadzącymi do otrzymania planowanych kompleksów żelaza zmieniając stechiometrię reakcji, rozpuszczalnik czy też wielkość podstawników połączonych z atomem fosforu. Dla części z nich, pomimo właściwości paramagnetycznych, możliwym okazało



się także określenie ich budowy strukturalnej w roztworze przy użyciu spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H NMR. Do wyznaczenia struktury elektronowej wybranych związków żelaza, a także do określenia właściwości magnetycznych została wykorzystana spektroskopia Mössbauera, spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego EPR oraz badania magnetometryczne. Dalsze badania reaktywności kompleksów fosfidowych żelaza(II) z ligandem β -diketiminowym wykazały, iż są one katalizatorami w reakcjach sprzęgającego odwodornienia drugorzędowej fosfiny Ph_2PH prowadzących do otrzymania symetrycznego difosfanu $\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2$. Ponadto, w toku wykonanych eksperymentów, okazało się, że homoleptyczne kompleksy fosfidowe są nie tylko ciekawe pod względem strukturalnym, ale także mogą znaleźć zastosowanie jako prekursorzy fosforu żelaza FeP , który jest obiecującym materiałem w badaniach dotyczących poszukiwania nowych (elektro)katalizatorów wykorzystywanych np. w reakcjach rozkładu wody.

Streszczenie rozprawy w języku angielskim:

Iron complexes, compared to other transition metal compounds, are promising materials for obtaining a wide range of systems possessing unique properties, which are mainly influenced by economic factors and low toxicity of this element. This doctoral thesis describes a synthesis of the first phosphido and phosphanylphosphido iron(II) complexes stabilized by β -diketiminato ligand and homoleptic phosphido complexes of iron, as well as determination of their structural, chemical and magnetic properties. Reactions of the starting metal substrates: $[(\text{Dippnacnac})\text{FeCl}_2\text{Li}(\text{dme})_2]$ and $[\text{FeBr}_2(\text{thf})_2]$ with the phosphanylphosphido $\text{R}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)$ and phosphido R_2P ligand precursors led to obtaining 21 compounds isolated in crystalline form. The solid state structures of obtained compounds were determined by single-crystal X-ray diffraction. Conducted research shows that the reaction outcomes strongly depend on the stoichiometry of starting reagents, the polarity of used solvents and the bulkiness of phosphido ligands substituents. For some of the complexes, despite their paramagnetic properties, it was also possible to determine structure in solution using ^1H NMR spectroscopy. Moreover, Mössbauer spectroscopy, High Frequency and High Field Electron Paramagnetic Spectroscopy (HF EPR) and magnetometric studies were used for investigating the electron structure and magnetic properties of selected iron compounds. Further studies on the reactivity of the iron(II) phosphido complexes supported by β -diketiminato ligand showed that they are active catalysts in dehydrocoupling reactions of the secondary phosphine Ph_2PH , which lead to a new P-P bond in the form of symmetric diphosphane $\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2$. In addition, in the course of the performed experiments, it turned out that homoleptic phosphido complexes are not only structurally interesting but also can be used as precursors of iron phosphide FeP , which is a promising material in the research for new (electro)catalysts that can find applications e.g. in water-splitting reactions.



*Składam serdeczne podziękowania Moim Promotorom
Profesorowi Jerzemu Pikiesowi oraz Doktorowi Rafałowi Grubbie
za olbrzymie wsparcie w prowadzonych badaniach naukowych, za poświęcony mi czas,
za wyrozumiałość i mnóstwo chemicznych wspaniałych chwil
oraz za ciągłe inspirowanie mnie do dalszej pracy.*

*Ogromne wyrazy wdzięczności kieruję Profesor Marii Jolancie Milewskiej
za wszystkie wskazówki i uwagi merytoryczne przy redagowaniu niniejszej rozprawy doktorskiej,
a także za ogromną życzliwość.*

*Wdzięczność wyrażam Doktorowi Łukaszowi Ponikiewskiemu
za wszystkie wykonane dla mnie pomiary rentgenograficzne
oraz udokładnienie każdej z otrzymanych struktur.*

*Pragnę podziękować Doktorowi Jerzemu Krzystkowi oraz Profesorowi Sebastianowi A. Stoianowi
za prowadzone dla mnie badania magnetyczne oraz ich dogłębną analizę,
a także za zaopiekowanie się mną podczas mojej naukowej zagranicznej przygody życia!*

*Dziękuję także wszystkim Koleżankom i Kolegom z Katedry Chemii Nieorganicznej
za spędzony wspólnie czas,
Przyjaciółom oraz Wszystkim Tym,
który przyczynili się do realizacji wyznaczonych przeze mnie celów.*

*Osobne podziękowania ślę Doktor Aleksandrze Wiśniewskiej
za przyjaźń i bycie moją bratnią duszą nie tylko w naszym laboratorium,
a także Panu Edwardowi Królowi – Wilkowi Morskiemu
za ciągłą wiarę we mnie, za stworzenie mi spokojnego miejsca do nauki
oraz sprawienie, że Gdańsk stał się moim drugim domem.*

*Wreszcie najmocniej dziękuję Moim Cudownym Rodzicom, Mojej Wspaniałej Babci
oraz Mojemu Kochanemu Narzeczonemu
bez których obecności, wielkiej miłości oraz wsparcia we wszystkich życiowych aspektach
nie byłam bym tym, kim jestem dzisiaj.*

DZIĘKUJĘ!

*„I wtedy mógłbym rzec: trwaj chwilo,
o chwilo, jesteś piękną!”*

Johann Wolfgang Goethe – Faust

Moim Najbliższym

Praca została sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektów:
Grant Harmonia nr 2012/06/M/ST5/00472 pt. „Nowe ligandy z wiązaniem P–P. Synteza i badania strukturalne.”, **Iuventus Plus nr IP2012 037772** pt. „Badania właściwości chemicznych kompleksów fosfanylofosfinidenowych – nowe drogi syntezy związków fosforoorganicznych”,
Grant OPUS 11 nr 2016/21/B/ST5/03088 pt. „Sfrustrowane pary Lewisa (FLP): nowa klasa związków fosforu z zastosowaniem w syntezie i katalizie” oraz w ramach stypendium doktorskiego **ETIUDA 6 nr UMO-2018/28/T/ST5/00120** pt. „Kompleksy fosfidowe żelaza: synteza, struktura i właściwości magnetyczne”. Ponadto stypendium otrzymane w ramach projektu **Rozwój interdyscyplinarnych studiów doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w zakresie nowoczesnych technologii nr POKL.04.01.01-00-368/09** współfinansowanego przez Unię Europejską (Europejski Fundusz Społeczny – Program Operacyjny Kapitał Ludzki) umożliwiło mi odbycie 3-miesięcznego zagranicznego stażu, który również przyczynił się do przygotowania niniejszej rozprawy doktorskiej.



N A R O D O W E C E N T R U M N A U K I



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Spis treści

Wykaz skrótów i symboli używanych w pracy	4
Wykaz rysunków.....	7
Wykaz tabel	16
Wykaz opisanych w pracy związków oraz kompleksów	18
1. CEL BADAWCZY PRACY.....	23
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA.....	26
2.1. Ligand β -diketiminowy	26
2.1.1. Podstawowe informacje o ligandzie	26
2.1.2. β -diketiminowe kompleksy metali przejściowych	31
2.1.3. β -diketiminowe kompleksy żelaza	37
2.2. Ligand fosfidowy.....	41
2.2.1. Podstawowe informacje o ligandzie	41
2.2.2. Wybrane fosfidowe kompleksy metali przejściowych.....	44
2.2.3. Fosfidowe kompleksy żelaza.....	48
2.2.4. Ligand fosfanylofosfidowy	51
2.2.5. Fosfanylofosfidowe kompleksy metali przejściowych.....	52
2.3. Rola żelaza w procesach katalitycznych	55
2.3.1. Podstawowe informacje o zastosowaniu żelaza w katalizie.....	55
2.3.2. Pojęcia: kataliza i katalizator	56
2.3.3. Wybrane reakcje katalityczne z wykorzystaniem związków żelaza	57
2.3.4. Kompleksy β -diketiminowe żelaza w katalizie.....	63
3. DYSKUSJA WYNIKÓW.....	72
3.1. Wstęp.....	72
3.2. Kompleksy fosfidowe żelaza(II) stabilizowane ligandem β -diketiminowym	73
3.2.1. Synteza.....	73
3.2.2. Badania strukturalne.....	77
3.2.3. Badania spektroskopowe ^1H NMR	81
3.2.4. Spektroskopia Mössbauera ^{57}Fe	85
3.2.5. Badania reaktywności.....	86
3.3. Homoleptyczne kompleksy fosfidowe żelaza	97

3.3.1.	Synteza.....	97
3.3.2.	Badania strukturalne.....	102
3.3.3.	Spektroskopia Mössbauera ⁵⁷ Fe	107
3.3.4.	Synteza fosforku żelaza FeP	108
3.4.	Kompleksy fosfanylofosfidowe żelaza(II) stabilizowane ligandem β-diketiminowym ...	111
3.4.1.	Synteza.....	111
3.4.2.	Badania strukturalne.....	114
3.4.3.	Badania spektroskopowe ¹ H NMR oraz badanie stabilności w roztworze	117
3.4.4.	Badania magnetyczne	119
3.4.5.	Stereochemia oraz struktura elektronowa anionu fosfanylofosfidowego	120
4.	PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ	123
5.	CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA.....	125
5.1.	Technika pracy	125
5.2.	Synteza substratów fosforowych oraz ich pochodnych.....	128
5.2.1.	Synteza P(SiMe ₃) ₃	128
5.2.2.	Synteza P(SiMe ₃) ₂ Li · n THF	129
5.2.3.	Synteza <i>i</i> -Pr ₂ PCl.....	130
5.2.4.	Synteza <i>i</i> -Pr ₂ P-P(SiMe ₃) ₂	131
5.2.5.	Synteza <i>i</i> -Pr ₂ P-P(SiMe ₃)Li · n THF	131
5.2.6.	Synteza <i>i</i> -Pr ₂ PH.....	132
5.2.7.	Synteza (<i>i</i> -Pr ₂ N) ₂ PH	132
5.2.8.	Synteza fosfidów R ₂ PLi	133
5.3.	Synteza substratów żelazowych.....	134
5.3.1.	Synteza β-diketiminowego kompleksu żelaza(II) [(Dippnacnac)FeCl ₂ Li(dme) ₂] ..	134
5.3.2.	Synteza β-diketiminowego kompleksu żelaza(III) [(Dippnacnac)FeCl ₂].....	135
5.3.3.	Synteza halogenkowych kompleksów żelaza [FeCl ₂ (thf) ₂] oraz [FeBr ₂ (thf) ₂].....	136
5.4.	Synteza kompleksów fosfidowych żelaza z ligandem β-diketiminowym	136
5.4.1.	Synteza anionowych kompleksów fosfidowych żelaza	136
5.4.2.	Synteza obojętnych kompleksów fosfidowych żelaza	137
5.5.	Synteza homoleptycznych kompleksów fosfidowych żelaza	139
5.6.	Synteza kompleksów fosfanylofosfidowych żelaza z ligandem β-diketiminowym	141

5.7.	Synteza 1-[(diizopropylamino)fosfino]-2,4-bis-(diizopropylamino)-3-(trimetylosilylo)tetrafosfetanu.....	142
5.8.	Badanie reaktywności fosfidowych kompleksów żelaza	143
5.8.1.	Reakcje sprzęgającego odwodornienia Ph_2PH w obecności kompleksów żelaza stabilizowanych ligandem β -diketiminowym	143
5.8.2.	Badanie stabilności termicznej fosfidowych kompleksów żelaza stabilizowanych ligandem β -diketiminowym	144
5.8.3.	Reakcja $[(\text{Dippnacnac})\text{FeCl}_2]$ z Ph_2PLi	145
5.8.4.	Reakcje $[(\text{Dippnacnac})\text{FePPh}_2]$ z TEMPO	145
5.8.5.	Synteza $[(\text{Dippnacnac})\text{Fe}(\text{Ph}_2\text{PH})\text{PPh}_2]$	146
5.8.6.	Synteza $[(\text{Dippnacnac})\text{Fe}(\text{tol})]$	146
5.8.7.	Synteza fosforu żelaza FeP	146
6.	DOROBEK NAUKOWY	148
6.1.	Publikacje	148
6.2.	Konferencje.....	148
6.3.	Projekty badawcze.....	150
6.4.	Stáže zagraniczne	151
6.5.	Stypendia i nagrody	151
7.	ZAŁĄCZNIKI	152
8.	LITERATURA	160

Wykaz skrótów i symboli używanych w pracy

acac	acetyloaceton
Ar	grupa arylowa
BE	energia wiązania (<i>ang.</i> binding energy)
bm	szeroki multiplet (<i>ang.</i> broad multiplet)
bs	szeroki sygnał (<i>ang.</i> broad signal)
c	stężenie [M = mol/L]
CSD	baza krystalograficzna Cambridge Structural Database
Cy	grupa cykloheksylowa
Cys	cysteina
D	parametr anizotropii magnetycznej [cm^{-1}]
d	dublet
d	gęstość [g/mL]
dd	dublet dubletów
DFT	teoria funkcjonału gęstości (<i>ang.</i> Density Functional Theory)
DHC	reakcje sprzęgającego odwodornienia (<i>ang.</i> dehydrocoupling)
DMAB	<i>N,N</i> -dimetyloaminoboran
dme	1,2-dimetoksyetan jako ligand
DME	1,2-dimetoksyetan – rozpuszczalnik
DMF	<i>N,N</i> -dimetyloformamid – rozpuszczalnik
dmpe	1,2-bis(dimetylofosfino)etan
Dipp	grupa 2,6-diizopropylfenylowa, 2,6- <i>i</i> -Pr ₂ C ₆ H ₃
Dippnacnac	ligand β -diketiminowy HC(CMeNC ₆ H ₃ (<i>i</i> -Pr) ₂) ₂
E	podstawniki
EPR	spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego (<i>ang.</i> Electron Paramagnetic Resonance)
ET	transfer elektronu (<i>ang.</i> electron transfer)
Et₂N	grupa <i>N,N</i> -dietyloaminowa
Et₂O	eter dietylowy
HBpin	4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolan, katecholoboran, boran pinakolowy
hept	heptet
HF EPR	spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego w wysokim polu i przy wysokich częstotliwościach (<i>ang.</i> High Field and High Frequency Electron Paramagnetic Resonance)
His	histrydina

HOMO	najwyższy obsadzony orbital molekularny (<i>ang.</i> Highest Occupied Molecular Orbital)
<i>i</i>-Pr	grupa metyloetylowa, izopropylowa
<i>i</i>-Pr₂N	grupa <i>N,N</i> -diizopropylaminowa
<i>J</i>	stała sprzężenia [Hz]
L	ligand
LUMO	najniższy nieobsadzony orbital molekularny (<i>ang.</i> Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
M	metal
m	multiplet
Me	grupa metylowa, CH ₃
Mes	grupa mezytylowa, 2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂
nacnac	ligand β-diketiminowy RC(CR'NR'' ₂) ₂
n-Bu	grupa n-butylova
NMR	spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (<i>ang.</i> Nuclear Magnetic Resonance)
os	sygnały nałożone (<i>ang.</i> overlapped signals)
<i>p</i>	podstawienie w pierścieniu w pozycji <i>para</i>
PEBr	bromek fenylowo-etylowy
Ph	grupa fenylowa
PMP	grupa <i>p</i> -metoksyfenylowa
PNP	bis(2,6-di(<i>tert</i> -butylofosfinometylo)pirydyna
R	podstawniki, w których atomem łączącym jest atom węgla
s	singlet
SQUID	magnetometr SQUID (<i>ang.</i> Superconducting Quantum Interference Device)
<i>t</i>-Bu	grupa 1,1-dimetyloetylowa, <i>tert</i> -butylowa
TEMPO	grupa 2,2,6,6-tetrametylopiperydynylooksylova
thf	tetrahydrofuran jako ligand
THF	tetrahydrofuran – rozpuszczalnik
tol	toluen
XPS	rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (<i>ang.</i> X-Ray Photoelectron Spectroscopy)
XRD	rentgenowska dyfraktometria proszkowa (<i>ang.</i> X-Ray Powder Diffraction)
δ	przesunięcie chemiczne [ppm] w spektroskopii NMR przesunięcie izomeryczne [mm/s] w spektroskopii Mössbauera ⁵⁷ Fe
ΔE_Q	rozszczerzenie kwadrupolowe [mm/s]

W niniejszej pracy zastosowałam, w możliwie szerokim zakresie, nazewnictwo oparte na bieżących wytycznych Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (*ang.* The International



Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) oraz powszechnie przyjętej notacji związków koordynacyjnych.

Wykaz rysunków

Rysunek 1. Porównanie rodzajów kompleksów metali przejściowych z ligandami fosfidowymi oraz fosfanylofosfidowymi.	23
Rysunek 2. Ogólna struktura liganda β -diketiminowego (górną część rysunku) oraz struktury tautomeryczne prekursora liganda β -diketiminowego (nacnac)H (dolną część rysunku).	26
Rysunek 3. Główne metody syntezy liganda β -diketiminowego w postaci sprzężonego kwasu lub kompleksu litowego ²⁶	27
Rysunek 4. Przykłady wiązania metali przez ligand β -diketiminowy według sposobu c ³³ oraz d ³⁴	30
Rysunek 5. Przykłady wiązania metali przez ligand β -diketiminowy według sposobu b, j, g ³⁷ oraz e, i ³⁵ a także f ³⁶	30
Rysunek 6. Synteza kompleksów β -diketiminowych skandiu ^{39,40}	32
Rysunek 7. Cykl katalityczny reakcji hydrofosfinowania difenyloacetyleny w obecności fosfinidowego kompleksu tytanu stabilizowanego ligandem β -diketiminowym ⁴⁶	32
Rysunek 8. Reakcja syntezy dwurdzeniowego β -diketiminowego kompleksu chromu mostkowanego arenami ^{37,38}	33
Rysunek 9. Sieciowanie oligomeru wodorosiloksanowego z wykorzystaniem reakcji hydrosililowania w obecności katalitycznych ilości wodorkowego dwurdzeniowego kompleksu manganu stabilizowanego ligandem β -diketiminowym ⁶¹	34
Rysunek 10. Reakcja syntezy pierwszych trójkordynacyjnych metylowych kompleksów Fe, Co i Ni z ligandem β -diketiminowym ⁶⁵	35
Rysunek 11. Przykładowa reakcja sprzęgania 4-chloroanizolu z fenyloacetylenem (<i>ang.</i> Sonogashira coupling) w obecności β -diketiminowego kompleksu palladu jako katalizatora ⁹⁰	36
Rysunek 12. Schemat przedstawiający różnorodność chemii kompleksów β -diketiminowych żelaza ¹⁰³	38
Rysunek 13. Zmiany w energii orbitali d spowodowane zniekształceniem geometrii w trójkordynacyjnym kompleksie z ligandem β -diketiminowym.	39
Rysunek 14. Kofaktor FeMoco w enzymie nitrogenazie (Cys = cysteina ^{a275} , His = histydyna ^{a442}).	40

Rysunek 15. Reakcja syntezy pierwszego kompleksu β -diketiminowego żelaza z aktywowaną cząsteczką N_2 , którego reakcja z kwasem prowadzi do otrzymania NH_3	40
Rysunek 16. Przykłady kompleksów β -diketiminowych żelaza zawierających w swoich strukturach atomy fosforu: a) kompleks Fe(III) otrzymany w grupie badawczej Scheera ¹¹¹ , b) kompleks Fe(II)Fe(III) otrzymany w grupie badawczej Driessa ¹⁵	41
Rysunek 17. Sposoby wiązania ligandów fosforowych w terminalnych koordynacyjnie nasyconych kompleksach metali: a) ligandów fosfinowych, b) ligandów fosfidowych (konformacja synklinalna, typu gauche).	42
Rysunek 18. Sposoby wiązania liganda fosfidowego w nienasyconych koordynacyjnie kompleksach metali: lewa strona – płaski, prawa strona – mostkujący.	42
Rysunek 19. Porównanie wartości przesunięć chemicznych ^{31}P NMR w analogicznych kompleksach rutenu dla grup fosfinowych oraz fosfidowych o geometrii płaskiej i piramidalnej. Przesunięcie chemiczne ^{31}P NMR dla wolnej fosfiny Cy_2PH wynosi -28 ppm ^{120,148}	43
Rysunek 20. Przykłady reakcji syntezy fosfidowych kompleksów metali przejściowych ($Zr^{137,138}$, Ru^{148}): a) reakcja chlorkowego kompleksu metalicznego z fosfidem, b) reakcja fosfinowego kompleksu metalicznego z silną zasadą.	44
Rysunek 21. Reakcje otrzymywania homo- i heterobimetalicznych fosfidowych kompleksów Fe, W, i Zr^{158}	44
Rysunek 22. Przykładowe reakcje otrzymywania cyklooligofosfidowych kompleksów metali przejściowych (Ni^{174} , Cu^{173}).	45
Rysunek 23. Struktura pierwszego homoleptycznego kompleksu fosfidowego kobaltu(III) ¹⁸⁰	46
Rysunek 24. Cykl katalityczny reakcji sprzęgającego odwodornienia pierwszorzędowych fosfin w obecności fosfidowego związku cyrkonu ¹⁸⁹	47
Rysunek 25. Fosfidowy kompleks skandu stabilizowany ligandem β -diketiminowym: a) reakcja jego otrzymywania oraz badania reaktywności, b) aktywacja CS_2 za pomocą fosfinidowego kompleksu skandu ²⁰⁰	48
Rysunek 26. Reakcje syntezy kompleksów żelaza z terminalnie połączonymi ligandami PR_2 ^{213,214}	49
Rysunek 27. Synteza fosfidowego kompleksu żelaza oraz jego wewnątrzcząsteczkowa reakcja aktywacji wiązania C-H ²¹⁵	49

Rysunek 28. Reakcja syntezy homoleptycznego kompleksu żelaza z ligandami cyklooligofosfidowymi ¹⁷⁶	50
Rysunek 29. Przykłady fosfidowych kompleksów bimetalicznych: a) homobimetalicznych kompleksów żelaza ^{214,217} , b) heterobimetalicznych kompleksów żelaza i odpowiednio niklu ²¹⁴ oraz rodu ¹⁵⁷	50
Rysunek 30. Proponowany mechanizm reakcji redukcji protonu z uwolnieniem wolnego H ₂ katalizowany dwurdzeniowym fosfidowym kompleksem żelaza ²¹⁹	51
Rysunek 31. Schemat otrzymywania prekursorów liganda fosfanylofosfidowego – czyli soli litowych difosfanów.....	52
Rysunek 32. Schemat syntezy kompleksu fosfanylofosfidowego oraz fosfanylofosfinidowego molibdenu ¹⁰	53
Rysunek 33. Reakcja kompleksu fosfanylofosfinidowego wolframu z Ph ₂ PBr prowadząca do utworzenia układu difosfanylofosfidowego ¹²	54
Rysunek 34. Proponowana droga syntezy fosfanylofosfinidowych dimerów Mo i W zachodząca poprzez fosfanylofosfidowy związek przejściowy ²²²	54
Rysunek 35. Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu olefin z wykorzystaniem związku żelaza jako katalizatora ^{236,245}	57
Rysunek 36. Schemat reakcji aktywacji wiązania C-H katalizowanej kompleksami żelaza ²⁴⁶	58
Rysunek 37. Przykład aktywacji wiązania C-H poprzez utleniającą addycję do kompleksu żelaza oraz proponowany cykl katalityczny ^{246,252}	59
Rysunek 38. Proponowany cykl katalityczny reakcji hydrogenacji CO ₂ katalizowanej kompleksem żelaza z ligandem kleszczowym PNP ²⁵⁵	60
Rysunek 39. Reakcja dehydrogenacji DMAB katalizowanej bimetalicznym amidowym kompleksem żelaza(I) ²⁵⁶	61
Rysunek 40. Odwodorniające sprzężenie alkoholi z silanami katalizowane bimetalicznym amidowym kompleksem żelaza(I) przedstawionym na rysunku 37 ²⁵⁶	61
Rysunek 41. Sposób wiązania cząsteczki azotu z centrum metalicznym kompleksu ²⁵⁷	62
Rysunek 42. Proponowana przez Chatta ²⁶² droga przemiany N ₂ w NH ₃ z wykorzystaniem kompleksu żelaza ²⁵⁷	63

Rysunek 43. Proponowany cykl katalityczny reakcji dehydrofluorowania z wykorzystaniem β -diketiminowych kompleksów żelaza ^{72,263}	64
Rysunek 44. Proponowany cykl katalityczny wewnątrzcząsteczkowej reakcji hydroaminowania katalizowanej β -diketiminowym kompleksem żelaza ^{72,264}	65
Rysunek 45. Proponowany cykl katalityczny wewnątrzcząsteczkowej reakcji hydrofosfinowania z udziałem fosfidowego kompleksu żelaza stabilizowanego ligandem β -diketiminowym ²⁶⁶	66
Rysunek 46. Międzycząsteczkowa reakcja hydrofosfinowania węglowodorów nienasyconych z wykorzystaniem kompleksu żelaza stabilizowanego ligandem β -diketiminowym ^{265,267}	67
Rysunek 47. Proponowany cykl katalityczny reakcji uwodornienia węglowodorów nienasyconych z wykorzystaniem kompleksu żelaza stabilizowanego ligandem β -diketiminowym ²⁶⁸	68
Rysunek 48. Ogólny schemat reakcji sprzęgającego odwodornienia pierwszo- i drugorzędowych fosfin z wykorzystaniem kompleksu żelaza z ligandami β -diketiminowymi ²⁶⁵	69
Rysunek 49. Reakcja sprzęgającego odwodornienia fosfinoboranów oraz wykorzystywane katalizatory β -diketiminowe żelaza ²⁶⁹	70
Rysunek 50. Proponowany cykl katalityczny sprzęgającego odwodornienia aminoboranów z wykorzystaniem β -diketiminowego kompleksu żelaza jako prekatalizatora ²⁶⁹	71
Rysunek 51. Schemat reakcji syntezy anionowych mono- (3, 4) oraz dipodstawionych (7) fosfidowych kompleksów żelaza z koligandem β -diketiminowym.	74
Rysunek 52. Schemat reakcji syntezy anionowych monopodstawionych β -diketiminowych kompleksów żelaza z ligandem PCy ₂	75
Rysunek 53. Reakcja syntezy obojętnych fosfidowych kompleksów żelaza stabilizowanych ligandem β -diketiminowym.	75
Rysunek 54. Przykładowa reakcja syntezy obojętnego kompleksu fosfidowego stabilizowanego ligandem β -diketiminowym z odpowiadającym mu kompleksu anionowego.	76
Rysunek 55. Schemat reakcji pomiędzy β -diketiminowym kompleksem żelaza(III) a Ph ₂ PLi.	77
Rysunek 56. Struktury krystalograficzne anionów kompleksów monofosfidowych żelaza 3, 4 i 6 oraz kompleksu obojętnego 5. Dla lepszej czytelności rysunku atomy wodoru zostały pominięte. Elipsoidy termiczne 50%.	78
Rysunek 57. Struktura krystalograficzna anionu kompleksu difosfidowego żelaza(II) stabilizowanego ligandem β -diketiminowym 7. Dla lepszej czytelności rysunku atomy wodoru zostały pominięte. Elipsoidy termiczne 50%.	79

- Rysunek 58.** Struktury krystalograficzne anionowych kompleksów fosfidowych żelaza(II) stabilizowanych ligandem β -diketiminowym **3'** oraz **7'**, w których kation litu koordynowany jest eterem koronowym. Dla lepszej czytelności rysunku atomy wodoru zostały pominięte. Elipsoidy termiczne 50%. 79
- Rysunek 59.** Struktury krystalograficzne obojętnych fosfidowych kompleksów żelaza(II) stabilizowanych ligandem β -diketiminowym (**8 – 10**). Dla lepszej czytelności rysunku atomy wodoru zostały pominięte. Elipsoidy termiczne 50%. 80
- Rysunek 60.** Struktury krystalograficzne obojętnych fosfidowych kompleksów żelaza(II) stabilizowanych ligandem β -diketiminowym (**11 i 13**) różniące się koordynacją cząsteczki DME do centrum metalicznego. Dla lepszej czytelności rysunku atomy wodoru zostały pominięte. Elipsoidy termiczne 50%. 81
- Rysunek 61.** Widmo ^1H NMR obojętnego kompleksu fosfidowego żelaza(II) [(Dippnacnac)FeP*t*-Bu₂] (**9**) (toluen-d₈, temperatura pokojowa). 82
- Rysunek 62.** Widmo ^1H NMR obojętnego kompleksu fosfidowego żelaza(II) [(Dippnacnac)FePPh₂] (**11**) (toluen-d₈, temperatura pokojowa) wykonane dla kryształów wystawionych na działanie wysokiej próżni. 83
- Rysunek 63.** Widmo ^1H NMR obojętnego kompleksu fosfidowego żelaza(II) [(Dippnacnac)FePCy₂] (**10**) (toluen-d₈, temperatura pokojowa). 84
- Rysunek 64.** Widma wykonane za pomocą spektroskopii Mössbauera ^{57}Fe w zerowym polu magnetycznym w temperaturze 4,2 K dla kompleksów **3, 4, 6, 7, 9, 11** oraz w 100 K dla kompleksu **10**. Widmo dla kompleksu **11** zostało otrzymane dla kryształów wystawionych na działanie wysokiej próżni. Czerwona linia przedstawia widma symulowane. Rysunek zaczerpnięty z publikacji Kaniewska, K.; Dragulescu-Andrasi, A.; Ponikiewski, Ł.; Pikies, J.; Stoian, S. A.; Grubba, R. Syntheses, Structures and Reactivity of Terminal Phosphido Complexes of Iron(II) Supported by a β -Diketiminato Ligand. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018, 4298–4308²⁷⁸. 85
- Rysunek 65.** Proponowany przebieg termicznego rozkładu fosfidowych kompleksów żelaza stabilizowanych ligandem β -diketiminowym na przykładzie kompleksu [(Dippnacnac)FePPh₂] (**11**). 88
- Rysunek 66.** Proponowany przebieg reakcji [(Dippnacnac)FePPh₂] (**11**) z TEMPO w stosunku molowym 1:10. 89
- Rysunek 67.** Struktura krystalograficzna dimerycznego kompleksu Fe(III) [(Dippnacnac)Fe(OO)]₂ (**15**). Dla lepszej czytelności rysunku atomy wodoru zostały pominięte. Elipsoidy termiczne 50%. Najważniejsze długości wiązań [Å] i kąty [°]: Fe1-Fe1 2,7493(5); Fe1-N1 2,020(2); Fe1-N2 2,010(2); Fe-O1 1,82(1); Fe-O1A 1,86(1); Fe1-O2 1,80(1); Fe1-O2A 1,84(1); O1-O1A 1,39(2); O2-

O2A 1,39(2); N1-Fe1-N2 91,76(9); Fe1-O1-Fe1 92,9(5); Fe1-O1A-Fe1 94,9(5); Fe1-O2-Fe1 97,1(5); Fe1-O2A-Fe1 93,0(5)..... 90

Rysunek 68. Ogólny schemat reakcji sprzęgającego odwodornienia Ph₂PH w obecności 5% molowych fosfidowych kompleksów żelaza stabilizowanych ligandem β-diketiminowym. 91

Rysunek 69. Widmo ³¹P{¹H} NMR dla reakcji sprzęgającego odwodornienia Ph₂PH w obecności 5% kompleksu żelaza jako katalizatora: a) [(Dippnacnac)Fe(Cl)P*i*-Pr₂][Li(dme)₃] (**3**), b) [(Dippnacnac)Fe(Cl)PPh₂][Li(dme)₃] (**7**)..... 92

Rysunek 70. Sugerowany cykl katalityczny reakcji sprzęgającego odwodornienia fosfin w obecności fosfidowego kompleksu żelaza stabilizowanego ligandem β-diketiminowym opracowany na podstawie wcześniejszych doniesień literaturowych. 94

Rysunek 71. Struktura krystalograficzna fosfinowo-fosfidowego kompleksu żelaza(II) stabilizowanego ligandem β-diketiminowym [(Dippnacnac)Fe(PPh₂H)PPh₂] (**16**). Dla lepszej czytelności rysunku wszystkie atomy wodoru, oprócz H1 połączonego z fosfinowym atomem węgla, zostały pominięte. Najważniejsze długości wiązań [Å] i kąty [°]: Fe1-P1 2,488(2); Fe1-P2 2,374(2); Fe1-N1 2,026(6); Fe1-N2 2,021(6); N1-Fe1-N2 93,61; P1-Fe1-P2 106,43..... 95

Rysunek 72. Proponowany cykl katalityczny reakcji sprzęgającego odwodornienia fosfin w obecności dimerycznego kompleksu żelaza (I). 96

Rysunek 73. Reakcja syntezy homoleptycznego kompleksu diżelazowego z ligandami fosfidowymi [Fe(μ-P*t*-Bu₂)(P*t*-Bu₂)₂][Li(dme)₃] (**17**)..... 98

Rysunek 74. Reakcja syntezy dwurdzeniowych homoleptycznych kompleksów diżelazowych z ligandami fosfidowymi [Fe₂(μ-PR₂)₃(PR₂)₂][Li(dme)₃]·(dme)_{0,25} (R = *t*-BuPh (**18**), Cy (**19**))..... 99

Rysunek 75. Reakcja syntezy czterordzeniowego homoleptycznego kompleksu żelaza z ligandami fosfidowymi [Fe₄(μ-*Pi*-Pr₂)₆] (**20**). 99

Rysunek 76. Wzór strukturalny kompleksu żelaza otrzymanego w wyniku wtórnej reakcji [(Dippnacnac)FeCl₂Li(dme)₂] oraz nadmiaru *i*-Pr₂PLi (**21**)..... 100

Rysunek 77. Schemat reakcji syntezy homoleptycznych kompleksów żelaza z ligandami fosfidowymi zmodyfikowaną metodą z użyciem jako substratu metalicznego [FeBr₂(thf)₂]. 102

Rysunek 78. Struktura krystalograficzna anionu dwurdzeniowego kompleksu fosfidowego żelaza [Fe(μ-P*t*-Bu₂)(P*t*-Bu₂)₂][Li(dme)₃] (**17**). Dla lepszej czytelności rysunku atomy wodoru zostały pominięte. Elipsoidy termiczne 50%. Najważniejsze długości wiązań [Å] i kąty [°]: Fe1-Fe2 2,6034(5); Fe1-P1 2,4173(7); Fe1-P2 2,265(7); Fe1-P3 2,2797(7); Fe2-P2 2,2737(7); Fe2-P3 2,2668(7); Fe2-P4 2,4198(7); Fe1-P2-Fe2 69,99(2); Fe1-P3-Fe2 69,87(2). 103

Rysunek 79. Struktury krystalograficzne anionów dwurdzeniowych kompleksów fosfidowych żelaza $[\text{Fe}(\mu\text{-P}t\text{-BuPh})_3(\text{P}t\text{-BuPh})_2][\text{Li}(\text{dme})_3]\cdot(\text{dme})_{0,25}$ (**18**) oraz $[\text{Fe}_2(\mu\text{-PCy}_2)_3(\text{PCy}_2)_2][\text{Li}(\text{dme})_3]\cdot(\text{dme})_{0,25}$ (**19**). Dla lepszej czytelności rysunku atomy wodoru zostały pominięte. Elipsoidy termiczne 50%. Najważniejsze długości wiązań [Å] i kąty [°] dla 18: Fe1-Fe2 2,3678(7); Fe1-P1 2,368(1); Fe1-P2 2,378(1); Fe1-P3 2,355(1); Fe1-P4 2,345(1); Fe2-P5 2,377(1); Fe2-P2 2,338(1); Fe2-P3 2,3238(9); Fe2-P4 2,3552(9); Fe1-P2-Fe2 60,27(3); Fe1-P3-Fe2 60,82(3); Fe1-P4-Fe2 60,50(3); dla 19: Fe1-Fe2 2,3743(8); Fe1-P1 2,351(1); Fe1-P2 2,338(1); Fe1-P3 2,305(2); Fe1-P4 2,323(1); Fe2-P5 2,353(2); Fe2-P2 2,304(1); Fe2-P3 2,325(2); Fe2-P4 2,359(2); Fe1-P2-Fe2 61,51(4); Fe1-P3-Fe2 61,71(4); Fe1-P4-Fe2 60,94(4). 104

Rysunek 80. Struktura krystalograficzna czterordzeniowego kompleksu fosfidowego żelaza $[\text{Fe}_4(\mu\text{-P}i\text{-Pr}_2)_6]$ (**20**). Dla lepszej czytelności rysunku atomy wodoru zostały pominięte. Elipsoidy termiczne 50%. Najważniejsze długości wiązań [Å] i kąty [°]: Fe1-Fe2 2,4052(6); Fe1a-Fe2a 2,4012(7); Fe1-P1 2,2714(8); Fe2-P1 2,2830(8); Fe2-P2 2,2865(9); Fe1-P1-Fe2 63,75; Fe1-P1a-Fe2a 63,47(3). 105

Rysunek 81. Struktura krystalograficzna dwurdzeniowego kompleksu fosfidowego żelaza (**21**) występującego w związku **20**. Dla lepszej czytelności rysunku drugi kompleks $[\text{Fe}_4(\mu\text{-P}i\text{-Pr}_2)_6]$ (**20**) występujący w komórce elementarnej oraz atomy wodoru zostały pominięte. Elipsoidy termiczne 50%. Najważniejsze długości wiązań [Å] i kąty [°]: Fe7-Fe7a 2,596(2); Fe7-P7 2,189(3); Fe7-P8 2,153(2); Fe7a-P8 2,191(3); Fe7-P9 2,208(2); Fe7-P8-Fe7a 73,40(8); P7-Fe7-P9 100,4(1). 106

Rysunek 82. Widma wykonane za pomocą spektroskopii Mössbauera w zerowym polu magnetycznym w temperaturze 80 K dla kompleksów **17** – **19**. Czerwona linia przedstawia widma symulowane. Rysunek zaczerpnięty z publikacji Kaniewska, K.; Ponikiewski, Ł.; Pikies, J.; Ryl, J.; Zielińska-Jurek, A.; Krzystek, J.; Dragulescu-Andrasi, A.; Stoian, S. A.; Grubba, R. Homoleptic mono-, di-, and tetra-iron complexes featuring phosphido ligands: a synthetic, structural, and spectroscopic study. *Dalton Trans.* 2019, w recenzji. 107

Rysunek 83. Dyfraktogramy czarnych proszków **F17**, **F18** oraz **F19** otrzymanych w wyniku rozkładu wyjściowych homoleptycznych kompleksów fosfidowych żelaza **17** – **19** wraz z zaznaczonymi płaszczyznami sieciowymi odpowiadającymi FeP..... 109

Rysunek 84. Widma XPS czarnych proszków **F18** – **F19** otrzymanych w wyniku przekształcenia kompleksów **17** – **19** w olejamine w temperaturze 300°C dla żelaza: a) *Fe2p* oraz dla fosforu, b) *P2p*. Rysunek zaczerpnięty z publikacji Kaniewska, K.; Ponikiewski, Ł.; Pikies, J.; Ryl, J.; Zielińska-Jurek, A.; Krzystek, J.; Dragulescu-Andrasi, A.; Stoian, S. A.; Grubba, R. Homoleptic mono-, di-, and tetra-iron complexes featuring phosphido ligands: a synthetic, structural, and spectroscopic study. *Dalton Trans.* 2019, w recenzji. 110

Rysunek 85. Reakcja syntezy terminalnego fosfanylofosfidowego kompleksu żelaza(II) [(Dippnacnac)Fe(η^1 -Me ₃ SiPP- <i>t</i> -Bu ₂)] (22).....	111
Rysunek 86. Reakcja syntezy pierwszego homoleptycznego fosfanylofosfidowego kompleksu żelaza(II) [Fe(η^1 -Me ₃ SiPP- <i>t</i> -Bu ₂) ₃][Li(dme) ₃] (23).....	112
Rysunek 87. Reakcja syntezy pierwszego fosfanylofosfidowego kompleksu żelaza(II) typu <i>side-on</i> [(Dippnacnac)Fe(η^2 - <i>i</i> -Pr ₂ PPSiMe ₃)] (24).....	113
Rysunek 88. Reakcja prowadząca do otrzymania 1-[(diizopropylamino)fosfino]-2,4-bis-(diizopropylamino)-3-(trimetylosililo)-tetrafosfetanu (25).....	113
Rysunek 89. Struktura krystalograficzna terminalnego fosfanylofosfidowego kompleksu żelaza(II) [(Dippnacnac)Fe(η^1 -Me ₃ SiPP- <i>t</i> -Bu ₂)] (22). Dla lepszej czytelności rysunku atomy wodoru zostały pominięte. Elipsoidy termiczne 50%. Najważniejsze długości wiązań [Å] i kąty [°]: Fe1-N1 1,999(4); Fe1-N2 1,987(4); Fe1-P1 2,3144(17); P1-P2 2,168(2); N1-Fe1-N2 94,57(18); N1-Fe1-P1 124,27(13); N2-Fe1-P1 140,50(15); Fe1-P1-P2 127,40(10).....	114
Rysunek 90. Struktura krystalograficzna anionu homoleptycznego fosfanylofosfidowego kompleksu żelaza(II) [Fe(η^1 -Me ₃ SiPP- <i>t</i> -Bu ₂) ₃][Li(dme) ₃] (23). Dla lepszej czytelności rysunku atomy wodoru zostały pominięte. Elipsoidy termiczne 50%. Najważniejsze długości wiązań [Å] i kąty [°]: Fe1-P1 2,346(1); Fe1-P3 2,345(1); Fe1-P5 3,334(2); P1-P2 2,167(2); P3-P4 2,167(2); P5-P6 2,167(2); P1-Fe1-P3 118,85(5); P2-Fe1-P5 129,29(6); P5-Fe1-P1 110,73(5).....	115
Rysunek 91. Struktura krystalograficzna terminalnego fosfanylofosfidowego kompleksu żelaza(II) [(Dippnacnac)Fe(η^2 - <i>i</i> -Pr ₂ PPSiMe ₃)] (24). Dla lepszej czytelności rysunku atomy wodoru zostały pominięte. Elipsoidy termiczne 50%. Najważniejsze długości wiązań [Å] i kąty [°]: Fe1-N1 2,003(2); Fe1-N2 2,0218(19); Fe1-P1 2,3638(9); Fe1-P2 2,5070(10); P1-P2 2,1490(10); N1-Fe1-N2 93,02(8); P1-Fe1-P2 52,26(3); Fe1-P1-P2 67,30(4).....	116
Rysunek 92. Struktura krystalograficzna 1-[(diizopropylamino)fosfino]-2,4-bis-(diizopropylamino)-3-(trimetylosililo)-tetrafosfetanu (25). Dla lepszej czytelności rysunku atomy wodoru zostały pominięte. Elipsoidy termiczne 50%. Najważniejsze długości wiązań [Å] i kąty [°]: P1-P2 2,2353(7); P1-P3 2,2446(1); P2-P4 2,2336(7); P3-P4 2,2294(7); P4-P5 2,2460(6); P2-P1-P3 89,82(2); P4-P3-P1 87,02(2); P2-P4-P3 90,28(2); P2-P4-P5 97,97(2).....	117
Rysunek 93. Widma ¹ H fosfanylofosfidowego kompleksu żelaza(II) [(Dippnacnac)Fe(η^2 - <i>i</i> -Pr ₂ PPSiMe ₃)] (24) zmierzone w różnych temperaturach.....	118
Rysunek 94. Widmo ³¹ P{ ¹ H} NMR 1-[(diizopropylamino)fosfino]-2,4-bis-(diizopropylamino)-3-(trimetylosililo)-tetrafosfetanu (25).....	119

Rysunek 95. Schemat rozszczepienia orbitali 3d jonów Fe(II) w kompleksach fosfanylofosfidowych **22** i **24**. Do porównania na rysunku został przedstawiony schemat rozszczepienia orbitali 3d jonu Fe(II) we wcześniej opisanym w literaturze trójkoordynacyjnym kompleksie żelaza. Schemat został zaczerpnięty z publikacji Kaniewska, K.; Ponikiewski, Ł.; Cristóvão, B.; Ferenc, W.; Dragulescu-Andrasi, A.; Krzystek, J.; Stoian, S. A.; Pikies, J. Synthetic, Structural, and Spectroscopic Characterization of a Novel Family of High-Spin Iron(II) [(β -Diketimate)(phosphanylphosphido)] Complexes. *Inorg. Chem.* 2017, 56, 11030–11042¹³. 120

Rysunek 96. Rezonansowe struktury Lewisa dla konformerów synklinalnego oraz antyklinalnego anionu fosfanylofosfidowego, których udział jest powyżej 1,5%. 121

Wykaz tabel

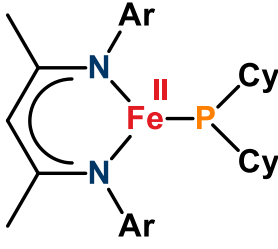
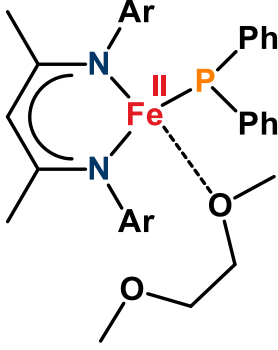
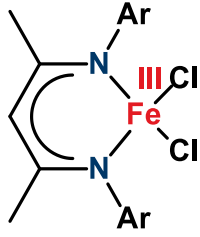
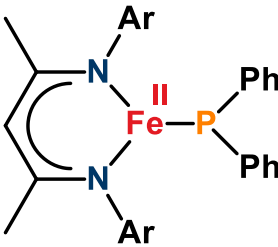
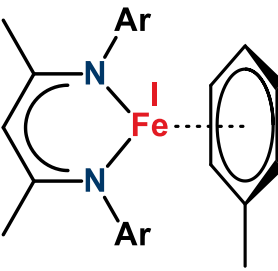
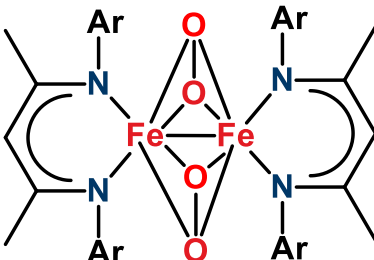
Tabela 1. Sposoby wiązania liganda β -diketiminowego w kompleksach metali (podstawniki zostały pominięte we wszystkich strukturach, oprócz h).....	29
Tabela 2. Wybrane długości wiązań [Å] i wielkości kątów [°] występujące w fosfidowych kompleksach żelaza(II) stabilizowanych ligandem β -diketiminowym.....	77
Tabela 3. Wartości przesunięcia izomerycznego δ oraz rozszczepienia kwadrupolowego ΔE_Q dla fosfidowych kompleksów żelaza stabilizowanych ligandem β -diketiminowym wyznaczone na podstawie widm wykonanych za pomocą spektroskopii Mössbauera w zerowym polu magnetycznym w temperaturze 4,2 K dla kompleksów 3, 4, 6, 7, 9, 11 oraz w 100 K dla kompleksu 10	86
Tabela 4. Zestawienie produktów otrzymanych w ramach badania stabilności termicznej fosfidowych kompleksów żelaza stabilizowanych ligandem β -diketiminowym.	87
Tabela 5. Zestawienie przeprowadzonych reakcji sprzęgającego odwodornienia Ph_2PH w obecności kompleksów fosfidowych żelaza stabilizowanych ligandem β -diketiminowym.	93
Tabela 6. Zestawienie wydajności reakcji otrzymywania kompleksów homoleptycznych żelaza z ligandami fosfidowymi metodami z wykorzystaniem [(Dippnacnac)FeCl ₂ Li(dme) ₂] (1) oraz [FeBr ₂ (thf) ₂] (2).	101
Tabela 7. Wartości przesunięcia izomerycznego δ oraz rozszczepienia kwadrupolowego ΔE_Q dla fosfidowych kompleksów żelaza stabilizowanych ligandem β -diketiminowym wyznaczone na podstawie widm wykonanych za pomocą spektroskopii Mössbauera w zerowym polu magnetycznym w temperaturze 80 K dla kompleksów 17 – 19	108
Tabela 8. Sposoby przygotowania rozpuszczalników.	125
Tabela 9. Zestawienie ilości substratów [g] wykorzystanych w przeprowadzonych reakcjach sprzęgającego odwodornienia Ph_2PH w obecności fosfidowych kompleksów żelaza stabilizowanych ligandem β -diketiminowym (rozszerzona Tabela 5).	144
Tabela 10. Zestawienie produktów otrzymanych w ramach badania stabilności termicznej fosfidowych kompleksów żelaza stabilizowanych ligandem β -diketiminowym (rozszerzona Tabela 4).....	145
Tabela 11. Zestawienie ilości substratów [g, mmole] potrzebnych do otrzymania FeP.	147
Tabela 12. Dane krystalograficzne struktur kompleksów 3, 3' oraz 4	152
Tabela 13. Dane krystalograficzne struktur kompleksów 5, 6 oraz 7	153

Tabela 14. Dane krystalograficzne struktur kompleksów 7' , 8 oraz 9	154
Tabela 15. Dane krystalograficzne struktur kompleksów 10 , 11 oraz 13	155
Tabela 16. Dane krystalograficzne struktur kompleksów 15 , 16 oraz 17	156
Tabela 17. Dane krystalograficzne struktur kompleksów 18 , 19 oraz 20	157
Tabela 18. Dane krystalograficzne struktur kompleksów 21 , 22 oraz 23	158
Tabela 19. Dane krystalograficzne struktur kompleksów 24 oraz 25	159

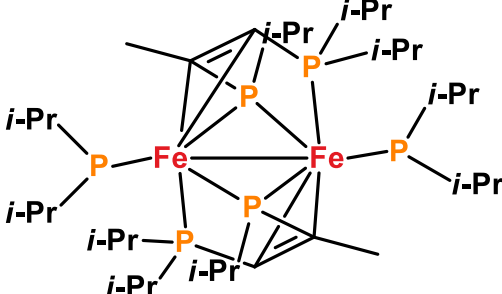
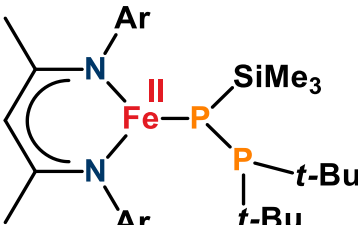
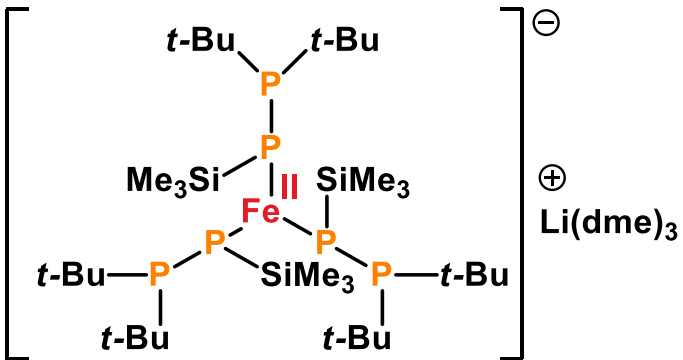
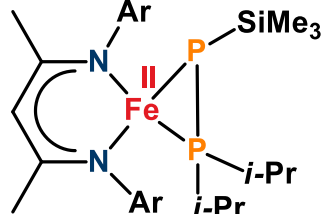
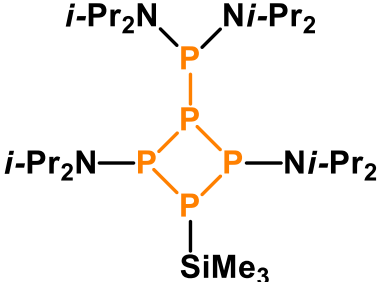
Wykaz opisanych w pracy związków oraz kompleksów

Oznaczenie	Charakter w pracy	Wzór strukturalny
1	substrat metaliczny	
2	substrat metaliczny	
3	produkt	
3'	produkt	
4	produkt	

5	produkt	
6	produkt	
7	produkt	
7'	produkt	
8	produkt	
9	produkt	

10	produkt	
11	produkt	
12	substrat metaliczny	
13	produkt	
14	produkt	
15	produkt	

16	produkt	
17	produkt	
18	produkt	
19	produkt	
20	produkt	

21	produkt	
22	produkt	
23	produkt	
24	produkt	
25	produkt	

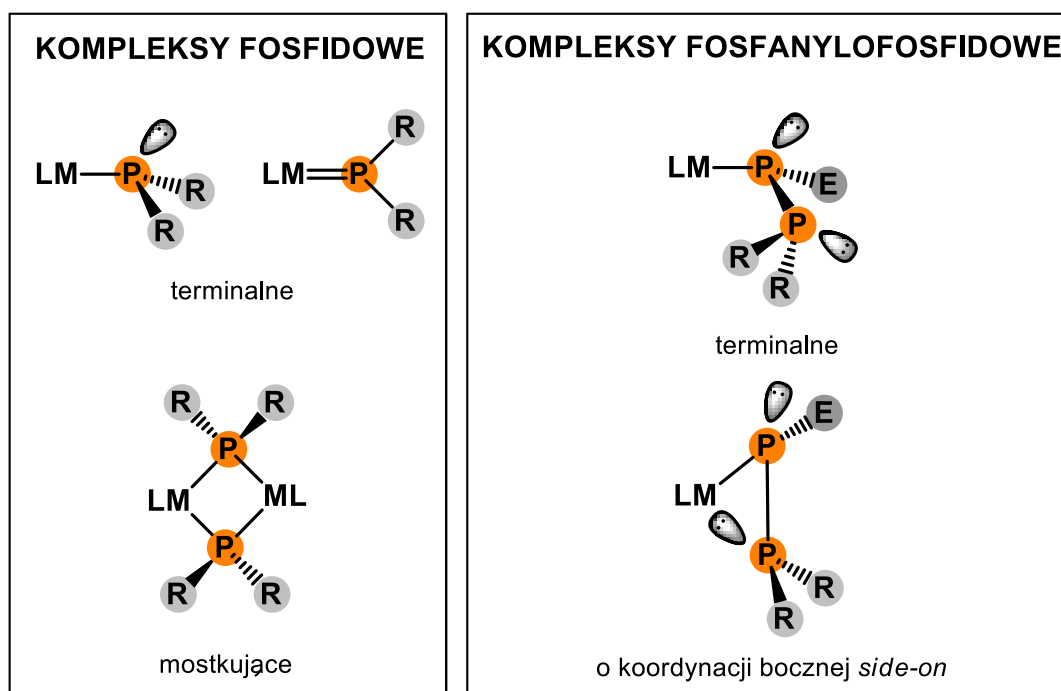
We wszystkich powyżej przedstawionych wzorach grupa aromatyczna oznaczona symbolem Ar oznacza grupę 2,6-diizopropylfenylą (Dipp) o wzorze 2,6- $i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$.



Rozdział 1.

Cel badawczy pracy

Projektowanie oraz synteza nowych związków charakteryzujących się specyficznymi właściwościami oraz wysoką reaktywnością są obecnie jednym z głównych nurtów napędzających współczesną chemię metaloorganiczną. Wśród ogromnej liczby układów wyróżniających się unikatowymi środowiskami koordynacji, dużym zainteresowaniem cieszą się związki niskowalencyjnego fosforu. Związane jest to przede wszystkim z diagonalnym podobieństwem fosforu do węgla¹, który najczęściej pojawia się w kompleksach z metalami przejściowymi w formie ligandów fosfinowych, gdzie wolna para znajdująca się na atomie fosforu koordynacyjnie przenoszona jest na pusty orbital metalu. Drugą bardzo ważną grupą są ligandy fosfidowe znane w chemii koordynacyjnej przede wszystkim ze względu na dużą skłonność występowania w kompleksach w postaci ligandów mostkujących, a co za tym idzie ich zdolność do łączenia dwóch, często różnych pod względem elektronowym, indywiduów. Obok szeroko przebadanych kompleksów fosfidowych metali przejściowych, stosunkowo słabo poznana grupa związków są ich difosforowe analogi. Do tej pory wszystkie opisane w literaturze kompleksy fosfanylofosfidowe metali przejściowych²⁻¹³ charakteryzują się koordynacją terminalną bądź boczną typu *side-on* liganda do centrum metalicznego.



Rysunek 1. Porównanie rodzajów kompleksów metali przejściowych z ligandami fosfidowymi oraz fosfanylofosfidowymi.

Niniejsza rozprawa doktorska jest wynikiem przeprowadzonych przeze mnie badań w czasie pięciu lat Studiów Doktoranckich na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej w Katedrze Chemii Nieorganicznej. **Głównym celem badawczym było opracowanie metody syntezy pierwszych fosfidowych i fosfanylofosfidowych kompleksów żelaza stabilizowanych ligandem β -diketiminowym oraz homoleptycznych fosfidowych kompleksów żelaza, a także określenie ich właściwości strukturalnych, chemicznych oraz magnetycznych.** Wybór żelaza oraz ligandów fosforowych wynikał z chęci poszukiwania nowego rodzaju prostych i łatwych w syntezie układów nieposiadających w swoich strukturach metali szlachetnych oraz cechujących się, zarówno niską toksycznością, jak i wysoką reaktywnością. Ponadto, układ i dobór badań miały za zadanie pokazać jak duży wpływ na przebieg prowadzonych reakcji ma dobór medium reakcyjnego, stosunek molowy reagentów czy też właściwości steryczne podstawników prekursorów ligandów fosforowych.

Zakres przeprowadzonych badań potrzebnych do realizacji założonego celu obejmował:

- 1) przegląd literatury dotyczącej syntezy kompleksów metali przejściowych (w tym szczególnie żelaza) z ligandami β -diketiminowymi, fosfidowymi i fosfanylofosfidowymi, a także ich właściwości strukturalnych, chemicznych oraz magnetycznych,
- 2) optymalizację metody syntezy pierwszych fosfanylofosfidowych kompleksów żelaza(II) stabilizowanych ligandem β -diketiminowym,
- 3) syntezę pierwszych niskokoordynacyjnych anionowych oraz obojętnych fosfidowych kompleksów żelaza(II) stabilizowanych ligandem β -diketiminowym,
- 4) syntezę pierwszych homoleptycznych kompleksów fosfidowych żelaza,
- 5) określenie struktury otrzymanych kompleksów w postaci krystalicznej w cieple stałym za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej monokryształów oraz próbę określenia ich struktury w roztworze przy użyciu magnetycznego rezonansu jądrowego NMR,
- 6) zbadanie struktury elektronowej i właściwości magnetycznych za pomocą spektroskopii Mössbauera, spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego EPR oraz za pomocą badań magnetometrycznych wykonanych przy użyciu magnetometru SQUID.

W toku wykonanych eksperymentów dotyczących reakcji syntezy kompleksów żelaza, wyróżniających się zarówno pod względem strukturalnym, jak i magnetycznym, okazało się że otrzymane przeze mnie związki charakteryzują się także ciekawą reaktywnością. Obserwacja ta oraz wykonany przegląd literaturowy skłoniła mnie do rozszerzenia wyznaczonego przeze mnie zakresu prac potrzebnego do realizacji celu badawczego o jeszcze dwa punkty:

- 7) zbadanie właściwości katalitycznych anionowych oraz obojętnych fosfidowych kompleksów żelaza stabilizowanych ligandem β -diketiminowym w reakcjach sprzęgającego odwodornienia drugorzędowych fosfin prowadzącego do otrzymania układów z wiązaniem P-P,
- 8) sprawdzenie możliwości wykorzystania homoleptycznych kompleksów fosfidowych żelaza jako prekursorów fosforku żelaza FeP znajdującego swoje zastosowanie między innymi jako elektrokatalizator reakcji rozkładu wody¹⁴⁻¹⁸.

Przeprowadzone doświadczenia są ważnym krokiem nie tylko pozwalającym na uzupełnienie luki dotyczącej fosfidowych kompleksów żelaza, ale także stanowią solidną podstawę do dalszych badań związanych z możliwością zastosowania takich układów w katalizie czy chemii materiałów.

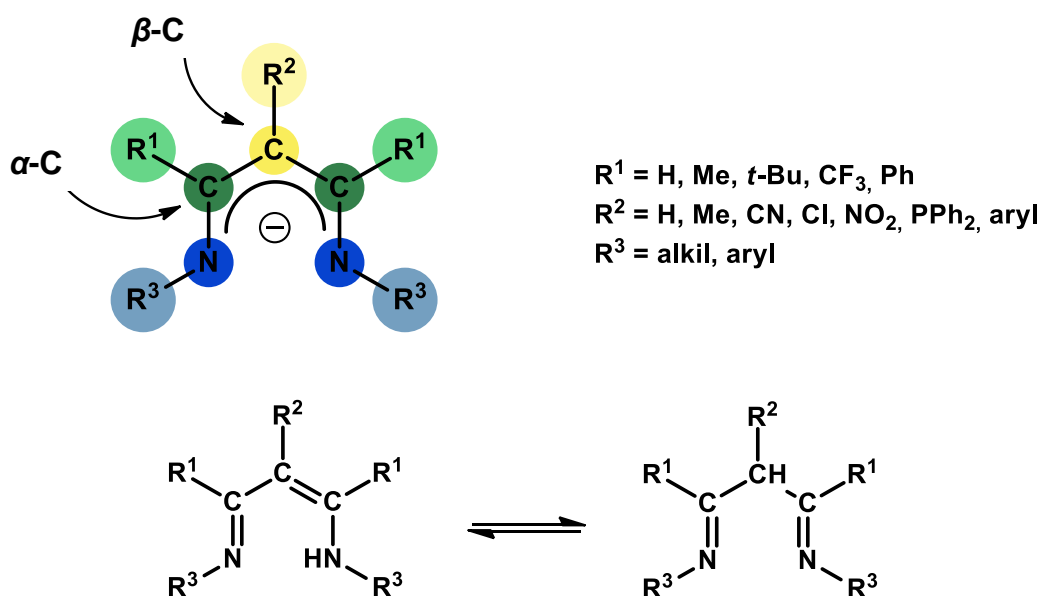
Rozdział 2.

Część literaturowa

2.1. Ligand β -diketiminowy

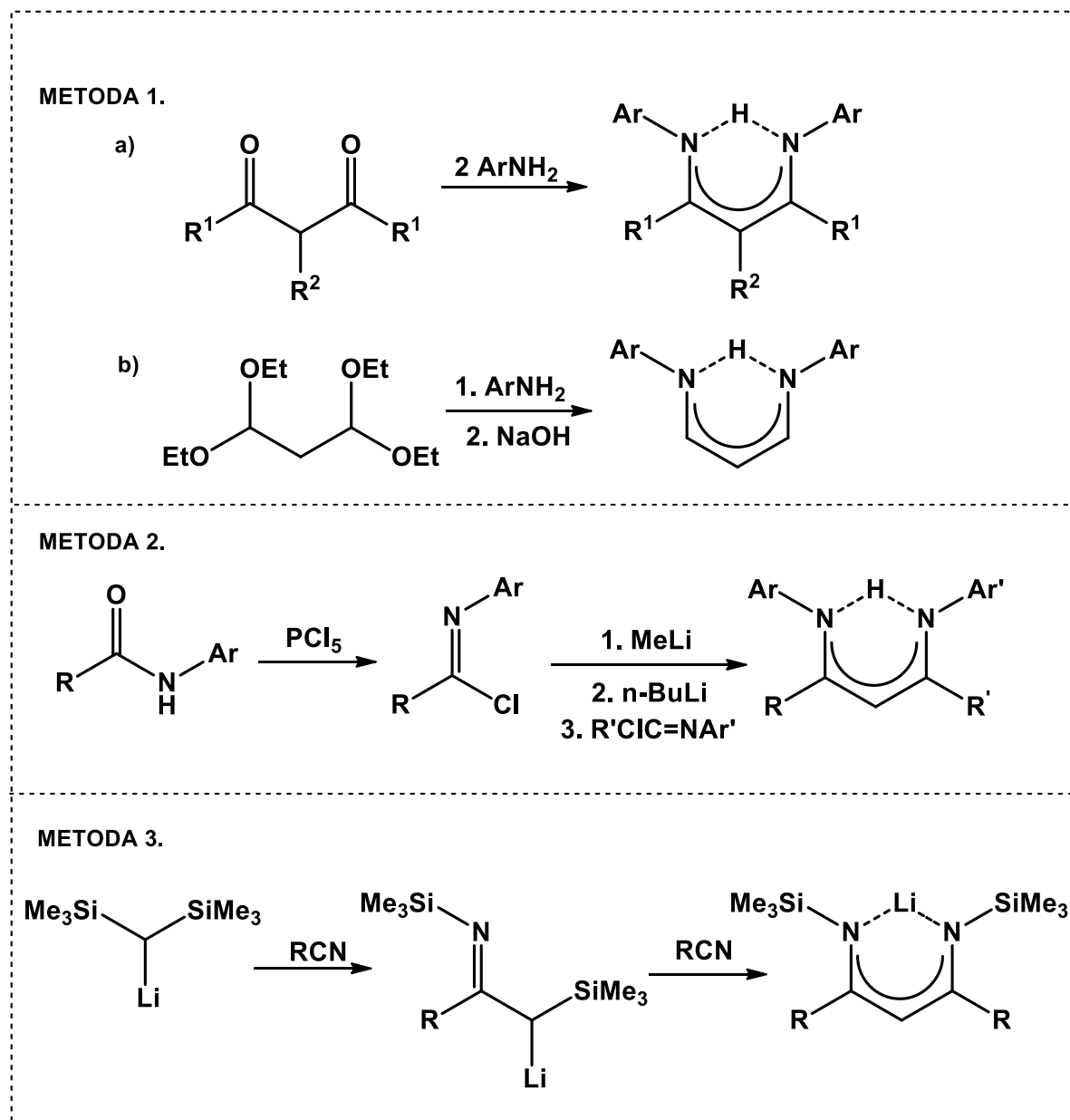
2.1.1. Podstawowe informacje o ligandzie

Ligandy β -diketiminowe (*ang.* β -diketiminato ligands, β -diketiminates, BDI, nacnac, Rysunek 2) odgrywają znaczącą rolę w chemii koordynacyjnej przede wszystkim ze względu na bardzo dużą zdolność stabilizacji jonów metali na różnych, często niskich, stopniach utlenienia. Pierwsze doniesienia literaturowe dotyczące tych monoanionowych układów pojawiły się w latach 60 XX wieku i dotyczyły głównie syntezy oraz właściwości homoleptycznych kompleksów β -diketiminowych Co, Ni i Cu^{19,20}. Największy rozwój jednak datuje się na lata 90, kiedy to Lappert i jego współpracownicy^{21,22} dowiedli, że ligandy β -diketiminowe, obok powszechnie znanych ligandów cyklopentadienylovych, ze względu na silne wiązanie z centrum metalicznym oraz łatwość zmiany ich właściwości sterycznych, mogą być doskonałymi koligandami w kompleksach metali. Badania te zwróciły uwagę wielu naukowców na całym świecie, co skutkowało zastosowaniem tych ligandów w wielu kompleksach metali boków s, p, d i f dając łączną ilość prawie 2000 artykułów (według bazy online Chemical Abstracts Service na platformie SciFinder). Obecnie jednakże, pomimo iż nadal uważane są głównie za doskonałe trwałe ligandy pomocnicze, udowodniono²³, że mogą brać także czynny udział w przebiegu wielu reakcji istotnie wpływając na reaktywność kompleksów, w których występują.



Rysunek 2. Ogólna struktura liganda β -diketiminowego (górną część rysunku) oraz struktury tautomeryczne prekursora liganda β -diketiminowego (nacnac)H (dolną część rysunku).

Drugą bardzo ważną zaletą ligandów β -diketiminowych jest ich łatwa synteza z wykorzystaniem dostępnych komercyjnie substratów, prowadząca do otrzymania pożądanych związków z bardzo wysokimi wydajnościami, nawet dla reakcji prowadzonych w bardzo dużej skali. Do tej pory znanych jest bardzo wiele sposobów syntezy prekursora liganda β -diketiminowego występującego w postaci sprzężonego kwasu lub kompleksu metalu^{24,25}.



Rysunek 3. Główne metody syntezy liganda β -diketiminowego w postaci sprzężonego kwasu lub kompleksu litowego²⁶.

Główna metoda syntezy polega na reakcji kondensacji aminy z β -diketonem^{19,27} (Rysunek 3, metoda 1a) lub β -diacetalem²⁸ (Rysunek 3, metoda 1b). Dwa inne sposoby polegają na nukleofilowej substytucji chlorku imidoilu z otrzymanym *in situ* imidkiem litu (Rysunek 3, metoda 2)²⁶ bądź na reakcji insercji nityrylu w wiązanie M-C prowadzące do utworzenia nowego wiązania C-C^{21,22,26} (rysunek 3, metoda 3). Do najczęściej otrzymywanych ligandów naczac należą głównie



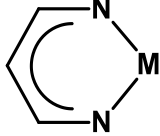
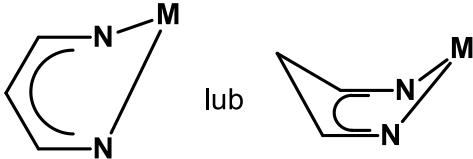
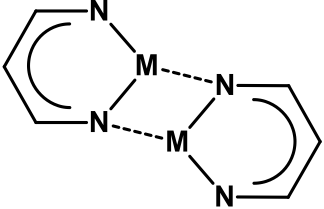
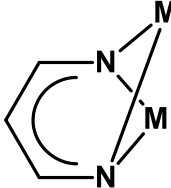
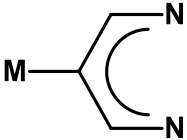
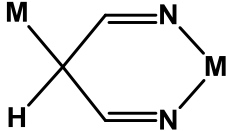
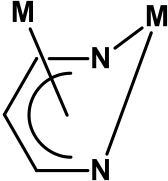
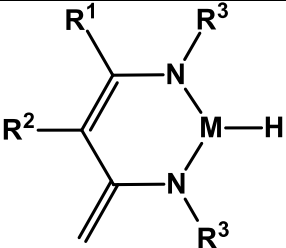


te, w których strukturze występują podstawniki arylowe na atomach azotu, a także grupy metylowe oraz *tert*-butylowe połączone z atomem α -C w szkielecie. Wśród podstawników połączonych z atomami azotu najpopularniejszą grupą jest grupa 2,6-diizopropylfenylowa. Możliwe jest także otrzymanie ligandów β -diketiminowych z *N*-alkilowymi podstawnikami, jednakże syntezy te wymagają zastosowania w układzie reakcyjnym takich reagentów jak sole oksoniowe^{29,30}.

Podobnie do swoich strukturalnych analogów jakimi są ligandy acetyloacetonowe (acac), ligandy β -diketiminowe, w których atomy tlenu zostały zastąpione atomami azotu, ze względu na swój chelatujący charakter stanowią doskonałą ochronę dla koordynowanego centrum metalicznego, co z reguły zapobiega wszelkim niepożądanym reakcjom dekompleksowania. Co ciekawe, dobierając odpowiednio podstawniki (Rysunek 2) nie tylko możliwe jest manipulowanie właściwościami sterycznymi takich układów, ale także ściśle z tym związanymi właściwościami elektronowymi. Aby uzyskać pożądane właściwości przestrzenne należy odpowiednio dobrać grupy R^1 połączone z atomem α -C, a także grupy R^3 atomu azotu. Ponadto, modyfikacje rozmiaru grup w położeniu *orto* i/lub przeniesieniu do pozycji *meta* lub *para* w podstawnikach *N*-arylowych otwiera duże możliwości zmian charakteru takich układów. Wykorzystanie liganda nacnac z grupami o dużych wymaganiach sterycznych połączonymi z atomami azotu (np. 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃) jest ważne w przypadku kompleksów o budowie [(nacnac)MCl]. Grupy izopropylowe układają się poniżej i powyżej płaszczyzny wyznaczonej przez atomy N-M-N, co skutkuje pozostawieniem niewielkiej ilości miejsca dla innych ligandów. Reakcje z mniejszymi podstawnikami, takimi jak grupa 2,6-dimetylofenylowa czy fenylowa, zazwyczaj prowadzą do otrzymania związków [(nacnac)₂M].

Sterowanie właściwościami elektronowymi może natomiast odbywać się poprzez właściwy dobór podstawników zarówno przy atomie α -C oraz β -C, jak i przy atomach azotu. Należy jednakże pamiętać o tym, iż konkretne grupy (elektronodonorowe czy elektronoakceptorowe) wpływają znacznie na gęstość elektronową centrum metalicznego, co może mieć odzwierciedlenie w zmianach właściwości całego kompleksu oraz jego reaktywności, np. w jego potencjale redoks czy w przesunięciach chemicznych na widmach magnetycznego rezonansu jądrowego NMR.

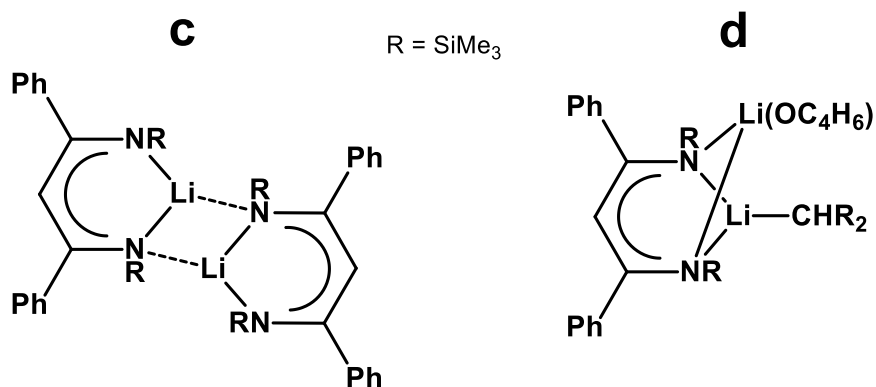
W przypadku liganda β -diketiminowego istnieje bardzo duża ilość różnorodnych sposobów jego wiązania z centrum metalicznym w kompleksach. Z dotychczasowych badań wynika, że najczęstszym sposobem łączenia liganda nacnac z centrum metalicznym jest bidentny $\kappa^2(N,N')$ sposób koordynacji za pomocą dwóch atomów azotu, co prowadzi do utworzenia sześciocząłowego metalopierścienia, zarówno takiego, który jest płaski (Tabela 1, **a**) czy też takiego, który przyjmuje konformację łódki (Tabela 1, **b**). Wszystkie znane do tej pory sposoby wiązania liganda β -diketiminowego zostały przedstawione schematycznie w Tabeli 1.

Tabela 1. Sposoby wiązania liganda β -diketiminowego w kompleksach metali (podstawniki zostały pominięte we wszystkich strukturach, oprócz h).

	a		b
	c		d
	e		f
	g		h
	i		j

Sposób wiązania **a** liganda β -diketiminowego do metalu występuje w kompleksach posiadających jedno centrum metaliczne charakteryzujące się trygonalną, tetraedryczną lub zniekształconą tetraedryczną geometrią. Doskonałym przykładem jest [(Dippnacnac)FeCl₂Li(dme)₂] (**1**)³¹. Występuje on także w β -diketiminowych kompleksach metali na +2 stopniu utlenienia o geometrii płaskiej kwadratowej, np. [CoL₂]³² gdzie L = {[N(H)C(Ph)₂CH]}, czy także w heteroleptycznych tetrawalencyjnych kompleksach metali, gdzie podstawnikami na atomach azotu są atomy wodoru²². W przypadku kompleksów metali posiadających puste orbitale d o odpowiedniej symetrii, ligand nacnac może brać udział nie tylko w wiązaniu σ , ale także π , co powoduje tym samym, że ligand ten może być donorem 4 lub 6 elektronów. Okazuje się to być szczególnie istotne w przypadku kompleksów późnych metali przejściowych.

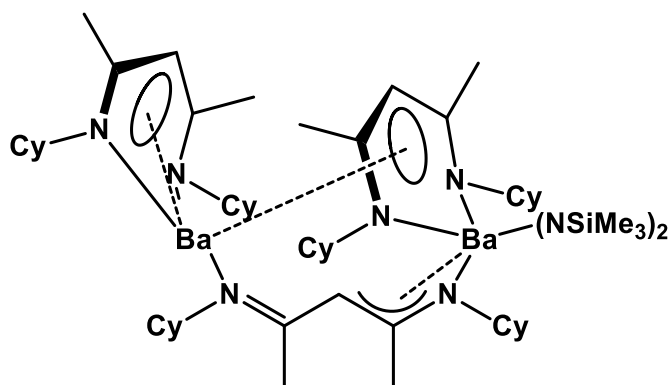
W modelu **b** (rzut płaski lub konformacja kopert/półłodzi, Tabela 1) centrum metaliczne jest na tyle blisko centralnego atomu węgla β -C w szkieletcie liganda, a także blisko jego podstawników, że może być to rozpatrywane jak η^5 - π -wiązanie, szczególnie wtedy, gdy metal posiada niezapełnione orbitale d o właściwej symetrii. Jednakże w wielu przypadkach, to tylko atom metalu znajduje się poza płaskim pierścieniem liganda. Różnica pomiędzy geometrią **a** i **b** wynika przede wszystkim ze stłoczenia sterycznego wokół centrum metalicznego.



Rysunek 4. Przykłady wiązania metali przez ligand β -diketiminowy według sposobu c^{33} oraz d^{34} .

Dwurdzeniowy kompleks, w którym ligand β -diketiminowy odgrywa jednocześnie rolę liganda mostkującego i chelatującego opisuje struktura **c** (Tabela 1, Rysunek 4). W takich kompleksach występują dwa czterokoordynacyjne atomy azotu biorące udział w wiązaniu z metalem oraz dwa trójkoordynacyjne atomy azotu wbudowane w pierścień. W kompleksie dwurdzeniowym o strukturze **d**, ligand nacnac, podobnie jak w przypadku **c**, odgrywa podwójną rolę, jednakże oba atomy azotu są czterokoordynacyjne (Tabela 1, Rysunek 4).

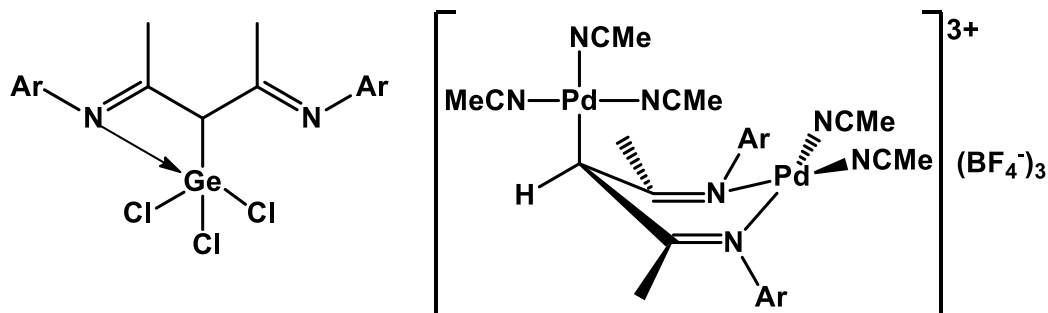
b, j, g



e, i

$\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$

f



Rysunek 5. Przykłady wiązania metali przez ligand β -diketiminowy według sposobu **b, j, g** oraz **e, i**³⁵ a także **f**³⁶.

Chlorek germanu(IV) koordynowany przez ligand β -diketiminowy o wzorze $[\text{Ge}\{\text{C}(\text{C}(\text{Me})\text{N}(2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3))_2\}\text{Cl}_3]^{35}$ jest jedynym do tej pory przykładem struktury **e** oraz **i** (Tabela 1, Rysunek 5). Przykładem struktury **f** może być kompleks palladu (Tabela 1, rysunek 5) charakteryzujący się konformacją typu łódź, w której β -C w szkielecie liganda jest połączony wiązaniem σ z $[\text{Pd}(\text{MeCN})_3]^+$ a oba atomy azotu połączone są z kolejnym atomem palladu tworząc jon $[\text{Pd}(\text{MeCN})_2]^{2+}$. Kompleks ten znalazł zastosowanie w reakcji polimeryzacji etenu³⁶.

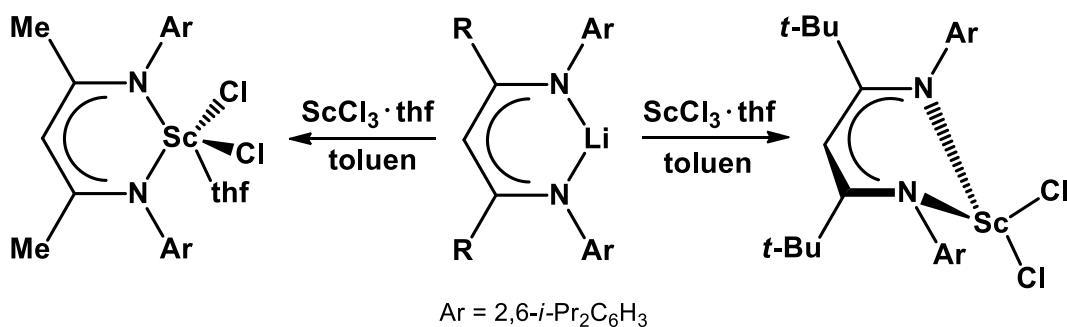
Struktury **d** oraz **g** są zbudowane analogicznie i podobnie takie kompleksy metali występują bardzo rzadko. Jak można zauważyć typ **j** jest podobny do **c**, jednakże w tym przypadku oba atomy azotu są trójkoordynacyjne i każdy z nich jest terminalnie związany z atomem metalu. Ciekawym połączeniem **b**, **j** oraz **g** może być dwurdzeniowy związek baru $[\text{Ba}_2\{(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{NC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})\}_3\{(\text{SiMe}_3)_2\text{N}\}]^{37}$ (Tabela 1, Rysunek 5), natomiast typ **h** można uważać za tautomer **a** lub **b**.

2.1.2. β -diketiminowe kompleksy metali przejściowych

Metale przejściowe to pierwiastki chemiczne znajdujące swoje miejsce w grupach od 3 do 11 układu okresowego. Ich atomy lub kationy rozbudowują podpowłokę elektronową d, dlatego też popularnie nazywane są pierwiastkami bloku d. W grupach od trzeciej do ósmej następuje stopniowe zmniejszenie reaktywności i własności alkalicznych pierwiastków. Grupy 9, 10 i 11 zawierają najbardziej niereaktywne metale takie jak iryd, platyna i złoto, czyli tzw. metale szlachetne, które nie reagują nawet z silnie utleniającymi kwasami. Elektrony orbitali d odpowiedzialne są za występowanie metali przejściowych na różnych stopniach utleniania, a jednocześnie dzięki nieobsadzonym orbitalom d, które mogą przyjąć pary elektronowe od ligandów, pierwiastki takie są zdolne do tworzenia związków kompleksowych.

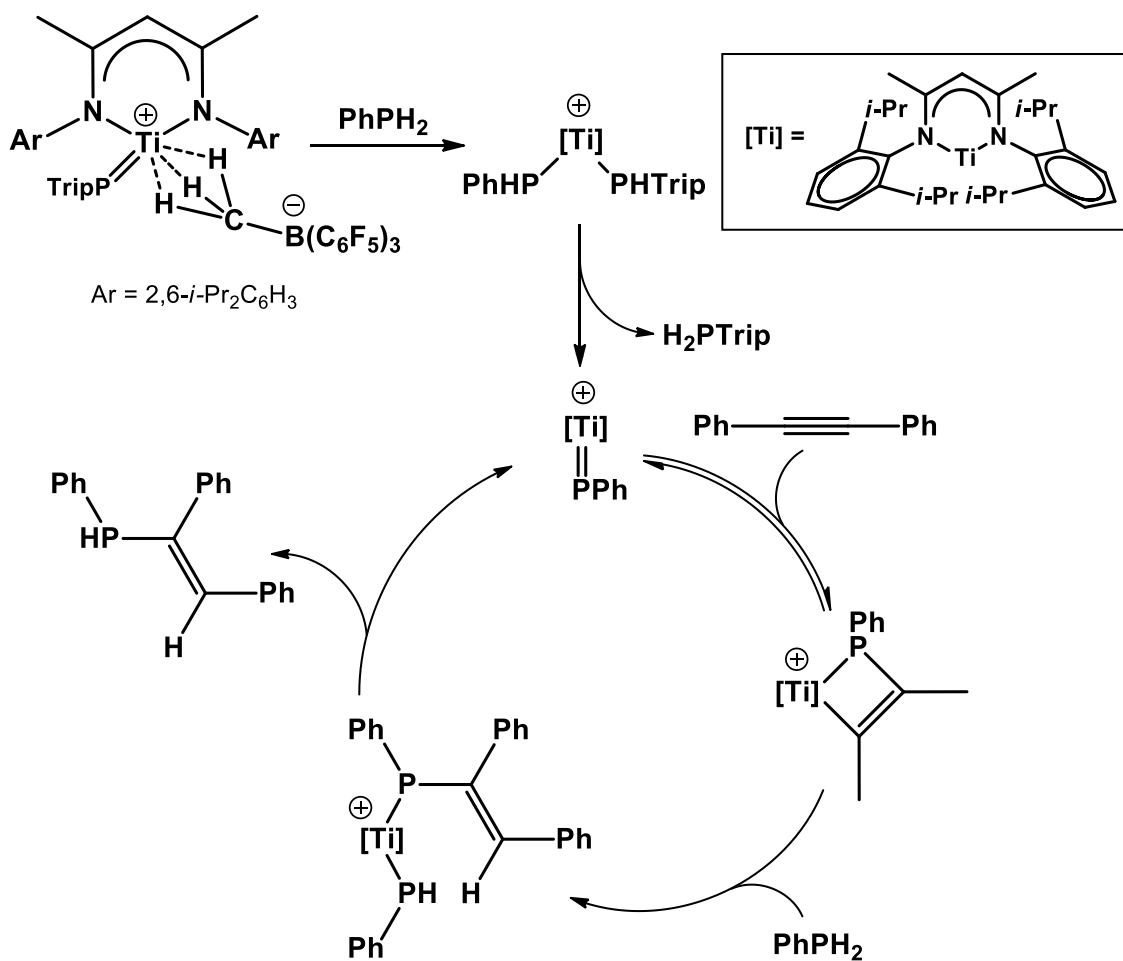
W terminologii chemicznej metali przejściowych istnieje podział na wczesne i późne pierwiastki bloku d. Granica pomiędzy tymi dwiema częściami umownie usytuowana jest pomiędzy grupami manganowców a żelazowców.

Pierwiastkiem rozpoczynającym blok d jest skand. Pierwsze doniesienia literaturowe dotyczące otrzymania jego β -diketiminowych kompleksów pochodzą z 1986 roku i dotyczą reakcji insercji nitylu RCN (R = Me, CMe₃, CHCH₂, *p*-C₆H₄OMe, *p*-C₆H₄Me) w wiązanie 1-aza-allil-Sc lub alkil-Sc³⁸. Druga metoda, która okazała się najskuteczniejszą wśród większości kompleksów nacnac metali przejściowych, polega na reakcji wymiany pomiędzy β -diketiminowym kompleksem litu a chlorkiem skandiu^{39,40} (Rysunek 6). Co ważne, takie kompleksy skandiu są doskonałym przykładem, że odpowiednio dobrane podstawniki liganda nacnac, wpływają na geometrię i sposób wiązania w kompleksie, a co za tym idzie modyfikują właściwości otrzymanych połączeń.



Rysunek 6. Synteza kompleksów β -diketiminowych skandu^{39,40}.

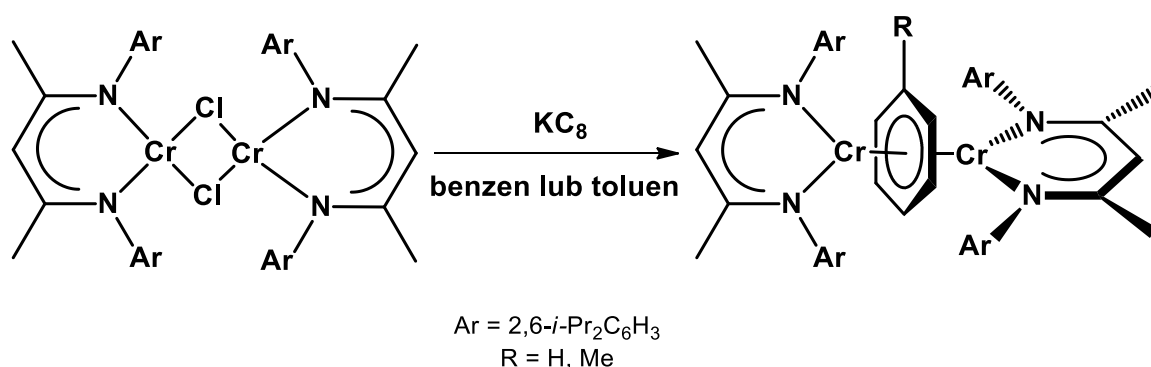
Chęć poszukiwania coraz to efektywniejszych katalizatorów polimeryzacji olefin doprowadziła w 1991 roku do syntezy pierwszego β -diketiminowego kompleksu cyrkonu⁴¹ oraz w 1998 roku do pierwszego β -diketiminowego kompleksu tytanu⁴²⁻⁴⁴. Główną metodą syntezy tych kompleksów jest reakcja β -diketiminowego kompleksu litu z chlorkami odpowiednich pierwiastków⁴¹⁻⁴³. Bardzo łatwa procedura, niespotykana reaktywność, a także wysoka aktywność katalityczna w reakcjach polimeryzacji sprawiła, że kompleksy β -diketiminowe Zr oraz Ti są niezwykle interesujące dla szerokiego grona naukowców (punkt 2.2.4. oraz 2.2.5.).



Rysunek 7. Cykl katalityczny reakcji hydrofosfinowania difenyloacetyleny w obecności fosfidenowego kompleksu tytanu stabilizowanego ligandem β -diketiminowym⁴⁶.

W przypadku kompleksów tytanu, należy wspomnieć o wkładzie naukowym zespołu Mindioli, czego potwierdzeniem jest między innymi zbadanie po raz pierwszy możliwości wykorzystania β -diketiminowego kompleksu Ti jako aktywnego katalizatora w reakcji karboaminowania difenylacetylenu z aldiminami^{45,46}. Prace te zapoczątkowały dalsze badania nad związkami tego metalu, również z ligandami fosforowymi, czego przykładem mogą być reakcje hydrofosfinowania alkinów w obecności fosfinidowego kompleksu tytanu oraz PhPH_2 jako źródła atomu fosforu⁴⁶ (Rysunek 7).

Znaczący rozwój chemii kompleksów metali grupy 5 z ligandem β -diketiminowym oraz badania ich reaktywności (również w znaczeniu katalitycznym) datuje się na ostatnie 10-lecie i dotyczy głównie prac Arnolda i jego współpracowników^{26,47-51}. Co więcej, w przypadku kompleksów β -diketiminowych wanadu, a także chromu, czyli pierwiastka grupy 6, można znaleźć bardzo wiele podobieństw, a jednym z nich jest możliwość otrzymania dwurdzeniowych kompleksów sandwichowych (*ang.* sandwich dinuclear complexes) mostkowanych arenami (μ - η^6 : η^6 -aren)[M(nacnac^{Me})]₂^{47,52,53}. Metodą syntezy takich układów jest reakcja redukcji wyjściowych chlorkowych kompleksów za pomocą Mg lub KC_8 (rysunek 8). Warto podkreślić duży potencjał takich kompleksów w reakcjach katalitycznych czego przykładem jest wykorzystanie związków chromu w reakcjach cyklizacji halogenkowych pochodnych acetalu⁵⁴ bądź tworzenia wiązań P-C⁵⁵.

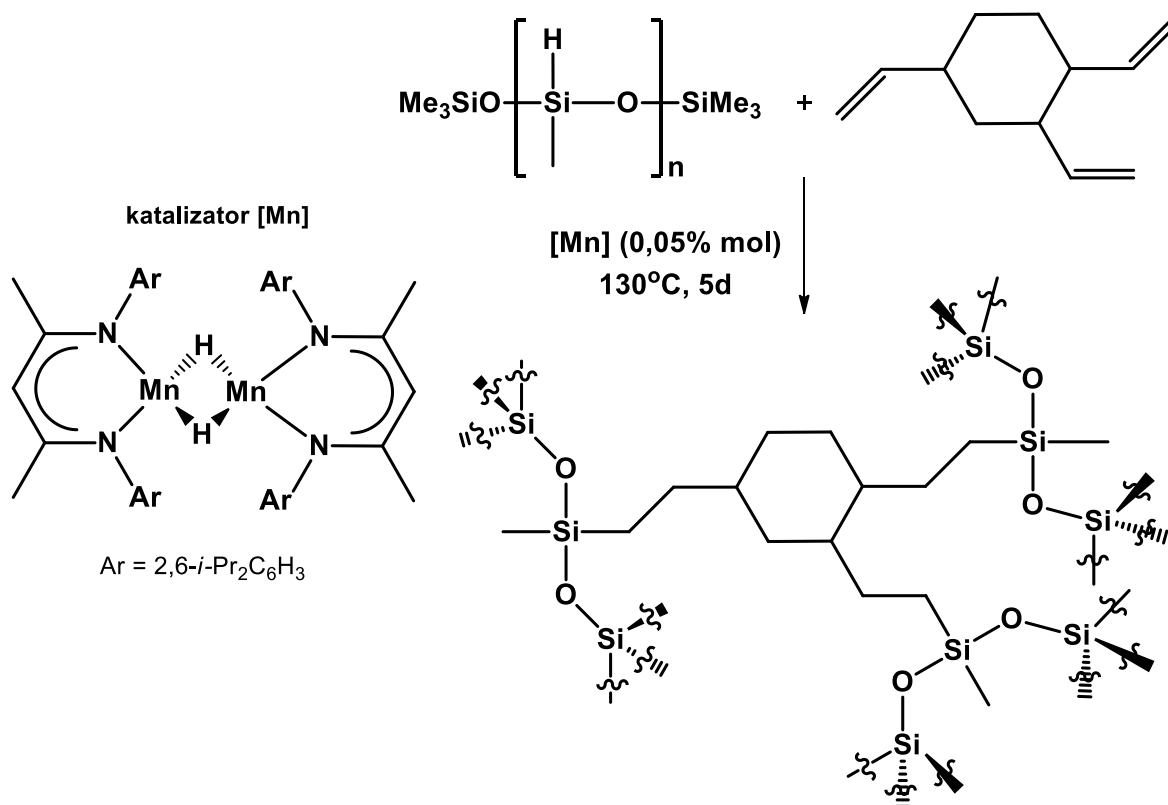


Rysunek 8. Reakcja syntezy dwurdzeniowego β -diketiminowego kompleksu chromu mostkowanego arenami^{37,38}.

Związki β -diketiminowe dwóch pozostałych pierwiastków z grupy 6⁵⁶⁻⁵⁸ mogą być natomiast nie tylko interesujące ze strukturalnego czy katalitycznego punktu widzenia, ale szczególnie związki Mo, ze względu na możliwość modelowania miejsc aktywnych enzymów^{57,58}. Jednym z przykładów jest enzym, powszechnie znany jako oksotransferaza, odpowiedzialny za transport tlenu w komórkach, w którym miejscem aktywnym jest właśnie atom molibdenu znajdujący się na wysokim stopniu utlenienia^{59,60}.

Na szczególną uwagę zasługują ostatnie doniesienia literaturowe z 2018 roku, dotyczące wykorzystania wodorkowych dwurdzeniowych kompleksów nacnac Mn jako katalizatorów w reakcjach hydrosylilowania alkenów⁶¹ (Rysunek 9), co może stanowić alternatywę dla wykorzystywanych w przemyśle katalizatorów opartych na bazie platyny. Konieczność zastąpienia tego metalu szlachetnego innymi metalami nie jest tylko i wyłącznie związana z jego wyczerpującymi się źródłami. W czasie utwardzania silikonów nie jest możliwe odzyskanie istotnej

części tego metalu, jaka została użyta w tym procesie. Sprawia to, iż w otrzymanych produktach jest dużo toksycznej resztkowej Pt, która może powodować skutki uboczne m.in. u pacjentów posiadających implanty oparte na bazie krzemu. Co do pozostałych metali tej grupy, to niestety brak jest opisanych badań dotyczących β -diketiminowych kompleksów technetu, a chemia β -diketiminowych związków renu jest stosunkowo nowa i dotyczy głównie syntezy i reaktywności jego oksokompleksów względem małych cząsteczek⁶²⁻⁶⁴.



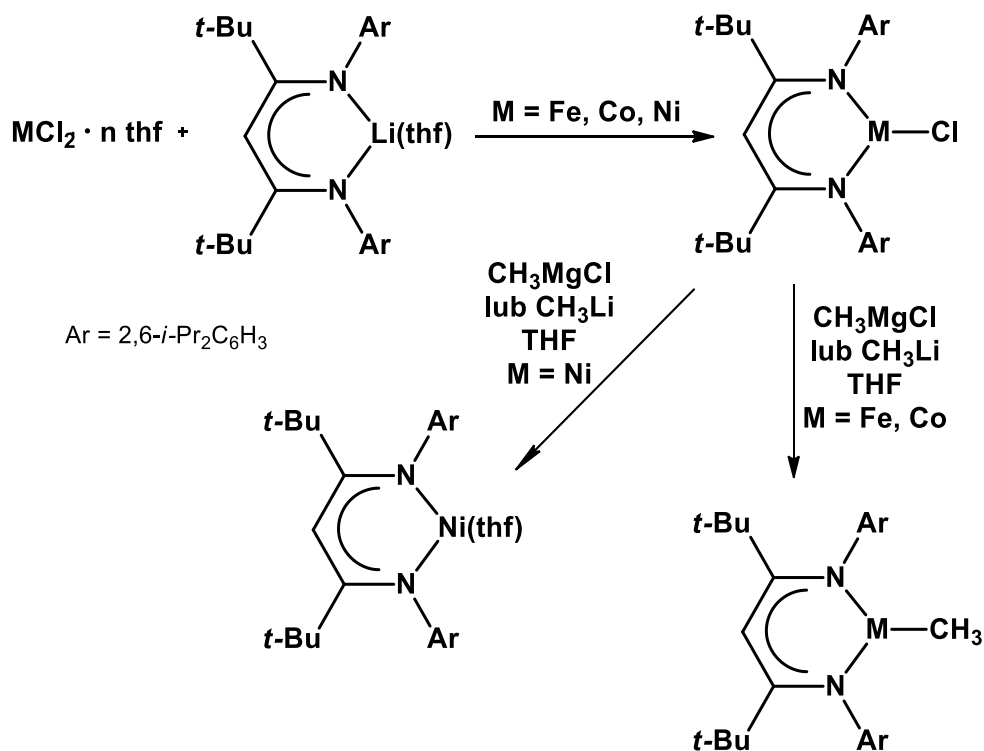
Rysunek 9. Sietcowanie oligomeru wodorosiloksanowego z wykorzystaniem reakcji hydrosililowania w obecności katalitycznych ilości wodorkowego dwurdzeniowego kompleksu manganu stabilizowanego ligandem β -diketiminowym⁶¹.

Niskokoordynacyjne kompleksy metali przejściowych są związkami rzadko występującymi, co związane jest przede wszystkim z trudnością, aby w takich układach osiągnąć preferowaną ilość 16 lub 18 elektronów na wiążących i niewiążących orbitalach metalu. Przykładem takich związków mogą być kompleksy żelaza stabilizowane rozbudowanymi ligandami naczac, którym zostanie poświęcony punkt 2.1.3. części literaturowej niniejszej pracy doktorskiej. Kolejnymi dobrymi przedstawicielami mogą być także związki kobaltu(II) i niklu(II)⁶⁵, które odpowiadają, nie tylko pod względem budowy czy własności chemicznych, ale także reaktywności, centrom katalitycznym bardzo ważnych enzymów.

Holland i jego współpracownicy starali się otrzymać β -diketiminowy kompleks niklu o budowie [(Dippnacnac)NiCH₃] z grupami *t*-Bu połączonymi z α -C^{66,67}, który uważa się za część klasteru A syntazy acetylo-koenzymu A. Dodatkowo związek ten jest uważany za produkt przejściowy w metanogenezie przeprowadzanej przez reduktazę metylo-koenzymu M^{68,69}.

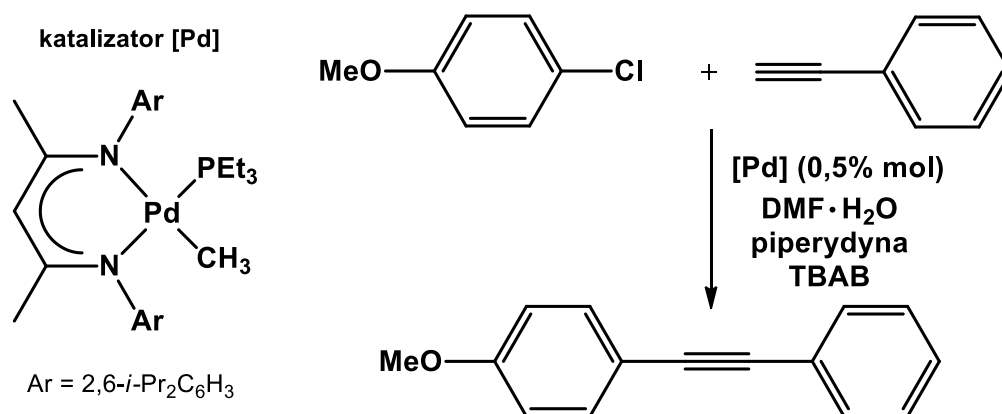
Synteza tego związku nie jest jednak prosta w porównaniu z syntezą analogicznych kompleksów [(Dippnacnac)FeCH₃] czy [(Dippnacnac)CoCH₃]. W czasie reakcji ma miejsce redukcja β-diketiminowego związku Ni(II) do związku Ni(I) (Rysunek 10). Przeprowadzone badania NMR wskazują na możliwość otrzymania pożądanego związku, jednak prawdopodobnym jest, że ulega on dalszemu homolitycznemu rozkładowi na [(Dippnacnac)Ni] i rodnik CH₃·. Przy braku dokładnego potwierdzenia takiego procesu, przyjęto najprostszy mechanizm polegający na przeniesieniu elektronu z CH₃Li na [(Dippnacnac)NiCl], utworzeniu LiCl i koordynacji cząsteczki thf do centrum metalicznego⁶⁵.

W przypadku kompleksów tej triady żelazowców (Fe, Ni, Co) nie można także zapomnieć o ich właściwościach katalitycznych. Kompleksy β-diketiminowe kobaltu znalazły swoje zastosowanie między innymi w reakcjach izomeryzacji alkenów charakteryzujących się dużą selektywnością⁷⁰. Kompleksy niklu natomiast, obok kompleksów miedzi czy cynku, charakteryzują się bardzo dużym potencjałem jako katalizatory w reakcjach otrzymywania metanolu z metanu^{71,72}. Ponadto, β-diketiminowe związki niklu są ostatnimi czasy intensywnie badane pod względem możliwości aktywacji małych cząsteczek⁷³ takich jak SF₆⁷⁴, O₂⁷⁵ czy N₂⁷⁶. Warty podkreślenia jest właśnie ten fakt, że obecnie aktywacja takich cząsteczek jak H₂, N₂, CO₂, CO, SO₂, NO, N₂O jest jednym z głównych przedmiotów badań chemii nieorganicznej i metaloorganicznej⁷⁷, co związane jest z poszukiwaniem możliwości przetwarzania tych łatwo dostępnych małych cząsteczek w surowce dla przemysłu chemicznego oraz paliwa (źródła energii)⁷⁷.



Rysunek 10. Reakcja syntezy pierwszych trójkoordynacyjnych metylowych kompleksów Fe, Co i Ni z ligandem β-diketiminowym⁶⁵.

Pierwiastki znajdujące się w układzie okresowym tuż pod Fe, Co oraz Ni, nazwane zwyczajowo platynowcami, można podzielić na platynowce lekkie (Ru, Rh, Pd) oraz ciężkie (Os, Ir, Pt). Związki tych pierwiastków znalazły szerokie zastosowanie w wielu procesach technologicznych przede wszystkim jako katalizatory. Również i w tej grupie swoje miejsce znalazły ligandy β -diketiminowe. Wśród wielu otrzymanych kompleksów wykorzystanych w reakcjach odwodornienia czy też uwodornienia (Ru^{78,79}, Os^{80,81}), w reakcjach aktywacji różnego rodzaju wiązań (w tym małych cząsteczek)⁸², czy biorących udział w wielu procesach fotochemicznych^{83,84}, szczególnie interesujące wydają się β -diketiminowe kompleksy palladu⁸⁵. Do tej pory w literaturze przedstawiane są nie tylko jako katalizatory w reakcjach polimeryzacji^{86,87}, ale także jako wysoko reaktywne katalizatory reakcji sprzęgania chlorków arylowych (*ang.* Hyama coupling⁸⁸, Suzuki coupling⁸⁹) z alkinami (*ang.* Sonogashira coupling⁹⁰, Rysunek 11), czy związkami cynoorganicznymi (*ang.* Stille coupling⁹¹).



Rysunek 11. Przykładowa reakcja sprzęgania 4-chloroanizolu z fenyloacetylenem (*ang.* Sonogashira coupling) w obecności β -diketiminowego kompleksu palladu jako katalizatora⁹⁰.

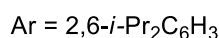
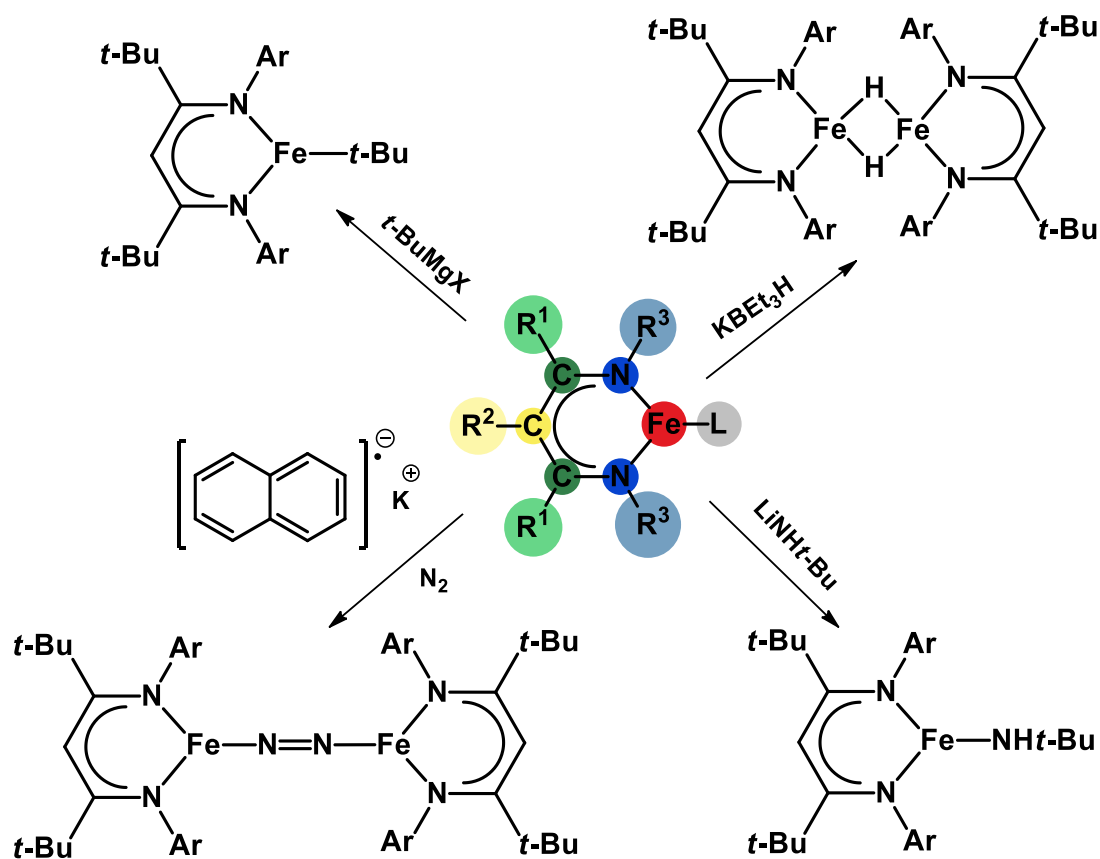
Ligandy β -diketiminowe znalazły swoje zastosowanie jako ligandy stabilizujące niskie stopnie utlenienia także w przypadku miedzi, gdzie to właśnie kompleksy naczac Cu(I) odgrywają bardzo ważną rolę w katalizie, często inspirowanej naturą (*ang.* biomimetic catalysis)⁷², czy też w chemii materiałów⁹². Schodząc jednakże w dół grupy 11 układu okresowego można zauważyć, iż w materii kompleksów β -diketiminatowych srebra czy też złota, jest jeszcze dużo do zrobienia. Trudność w izolacji związków srebra jest przede wszystkim związana z bardzo szybką możliwością redukcji Ag(I) do Ag(0) oraz towarzyszącą jej utleniającą dimeryzacją liganda naczac^{93,94}. Kompleksy Au są natomiast rzadko opisywane, a te wyizolowane w postaci krystalicznej termicznie trwałe układy posiadają w swojej strukturze bardzo rozbudowane podstawniki⁹⁵⁻⁹⁸. Szczególnie interesującym wydaje się kompleks Au z ligandem naczac z grupami 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃ połączonymi z atomami azotu, którego obecność została potwierdzona tylko i wyłącznie za pomocą spektrometrii mas ESI-MS (*ang.* electrospray ionization mass spectroscopy), a okazuje się on doskonałym katalizatorem wysoko selektywnego aerobowego utleniania alkoholi do związków karbonylowych^{98,99}.

2.1.3. β -diketiminowe kompleksy żelaza

Bardzo duży wpływ na reaktywność związków kompleksowych, ma nie tylko stopień utlenienia metalu, ale także liczba koordynacyjna, określająca ilość atomów bezpośrednio połączonych z centrum metalicznym. Większość kompleksów metali znajdujących swoje zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, a także znajdujących swoje podobieństwa w naturze, to związki charakteryzujące się niską liczbą koordynacyjną metalu. W odniesieniu do tego, projektując nowe kompleksy oraz metody ich syntezy, nie należy zapominać o ligandach β -diketiminowych, które okazały się także doskonałymi ligandami stabilizującymi niskokoordynacyjne kompleksy żelaza, w których żelazo występuje zazwyczaj na +1, +2 i +3 stopniu utlenienia¹⁰⁰.

Główna metoda syntezy chlorkowych β -diketiminowych kompleksów żelaza polega na reakcji chlorku żelaza z [(nacnac)Li]. W zależności od wielkości podstawników liganda β -diketiminowego, „wnęka” w której może dojść do wiązania metalu z innym ligandem, może być różnej wielkości. Rozpatrując przypadek najczęściej wykorzystywanego w syntezach liganda β -diketiminowego w strukturze którego grupy Me lub *t*-Bu połączone są z atomem α -C w szkieletcie oraz z grupami aryłowymi 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃ powiązanymi z atomami azotu, możemy zauważyć, że w zależności od wielkości podstawników, jesteśmy w stanie otrzymać różne produkty. Reakcja FeCl₂ z [(Dippnacnac)Li] z grupami metylowymi przy atomie α -C koordynowanego cząsteczkami rozpuszczalnika (THF) prowadzi do otrzymania tetraedrycznego kompleksu [(Dippnacnac^{Me})Fe(μ -Cl)₂Li(thf)₂]¹⁰¹, podczas gdy w reakcji [(Dippnacnac)Li] z grupami *tert*-butylowymi otrzymujemy kompleks płaski trygonalny [(Dippnacnac^{*t*-Bu})FeCl]¹⁰¹. Jak można się spodziewać, kąt pomiędzy C _{α} -N-C_{Ar} liganda β -diketiminowego jest większy w przypadku pochodnej z grupami *t*-Bu¹⁰². Związane jest to przede wszystkim z większymi wymaganiami przestrzennymi grupy *tert*-butylowej niż grupy 2,6-diizopropylfenylowej, która wymusza przesunięcie grupy arylowej w stronę wnętrza, ograniczając tym samym miejsce dla innych ligandów (*ang.* butstressing effect)¹⁰³.

Wyżej opisane chlorkowe kompleksy żelaza stabilizowane nacnac są wykorzystywane jako prekursorzy do syntezy wielu związków z różnego rodzaju ligandami występującymi w ich strukturach (np. ligandy alkilowe, aryłowe, czy amidowe^{65,102,104}, Rysunek 12). Bardzo ważnym jest fakt, iż ligand nacnac zwiększa rozpuszczalność jego kompleksów w alkanach, co skutkuje tym, iż produkt uboczny, jakim jest halogenek litu, łatwo jest oddzielić. Drugą bardzo ważną zaletą liganda nacnac jest to, że sprzyja on otrzymywaniu produktów w postaci krystalicznej, a struktura większości kompleksów może być potwierdzona za pomocą analizy rentgenowskiej pojedynczego kryształu.

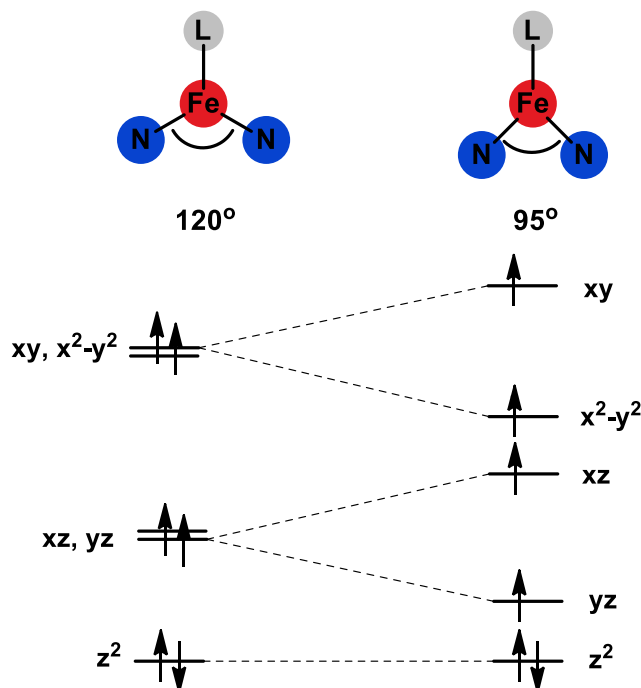


Rysunek 12. Schemat przedstawiający różnorodność chemii kompleksów β -diketiminowych żelaza¹⁰³.

W przypadku związków żelaza badania struktury elektronicznej kompleksów pozwalają na określenie ich właściwości. Jony żelaza są jonami zazwyczaj wysokospinowymi z połowicznie obsadzonymi orbitalami zdolnymi do oddziaływania typu π z ligandami. Jedyne wyizolowane niskospinowe kompleksy β -diketiminowe żelaza posiadają wyższe liczby koordynacyjne i ligandy charakteryzujące się silnym polem jak np. tlenek węgla^{104,105}. Taki układ jest stabilizowany przez donorowanie pary elektronowej CO na pusty orbital d metalu oraz redonorowanie zapełnionego orbitalu d metalu na pusty orbital antywiązący π^* CO. Jest to przykład tak zwanego „wiązania zwrotnego” inaczej „redonorowego”.

Dzięki badaniom wysokospinowych ($S = 2$) β -diketiminowych kompleksów żelaza przeprowadzonym za pomocą spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego EPR, spektroskopii Mössbauera, a także dzięki badaniom ich podatności magnetycznej oraz obliczeniom teoretycznym dowiedziono, że geometria kompleksów ma duży wpływ na właściwości magnetyczne otrzymanych związków¹⁰⁶. Przykładem mogą być kompleksy trójkordynacyjne żelaza, w których kąt pomiędzy dwoma atomami azotu a centrum metalicznym wynosi około 95° . Wskazuje to, że geometria takich związków odbiega od doskonałej geometrii płaskiej trygonalnej, gdzie kąt pomiędzy atomami powinien mieć 120° . Obliczenia kwantowo-mechaniczne wykazały, iż dla kąta pomiędzy N-Fe-N wynoszącego właśnie 95° dwa orbitale z^2 i yz mają prawie taką samą

energię, co skutkuje ciekawymi właściwościami magnetycznymi¹⁰⁰, często paramagnetycznymi (Rysunek 13).

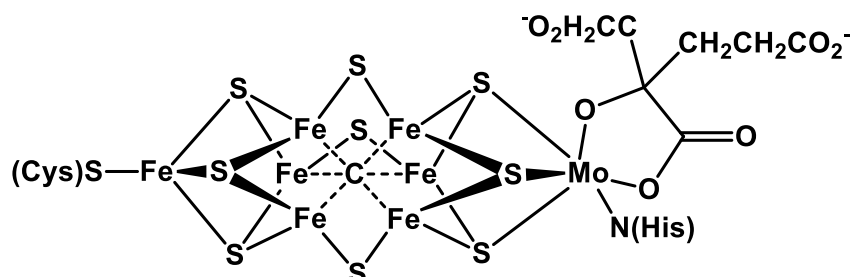


Rysunek 13. Zmiany w energii orbitali d spowodowane zniekształceniem geometrii w trójkordynacyjnym kompleksie z ligandem β -diketiminowym.

Pomimo właściwości paramagnetycznych, którymi charakteryzują się zazwyczaj β -diketiminowe kompleksy żelaza(I) i (II), często możliwe jest określenie ich struktury w roztworze za pomocą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H NMR, czyli techniki stosowanej zazwyczaj do badań substancji diamagnetycznych. W widmach ^1H NMR sygnały pochodzące od protonów pojawiają się w bardzo szerokim zakresie, a w ich interpretacji konieczna jest ich właściwa integracja. Przesunięcia chemiczne protonów dla jednordzeniowych związków żelaza(II) występują w szerszym zakresie (od +150 do -200 ppm) w stosunku do dwurdzeniowych kompleksów (od +60 do -80 ppm), w których ma miejsce antyferromagnetyczne oddziaływanie pomiędzy dwoma centrami metalicznymi. Badania NMR nie sprawdzają się jednak w przypadku tetraedrycznych kompleksów żelaza(III), których widma są trudne w interpretacji z uwagi na występowanie dużej ilości szerokich sygnałów lub braku dla poszczególnych protonów występujących w strukturze.

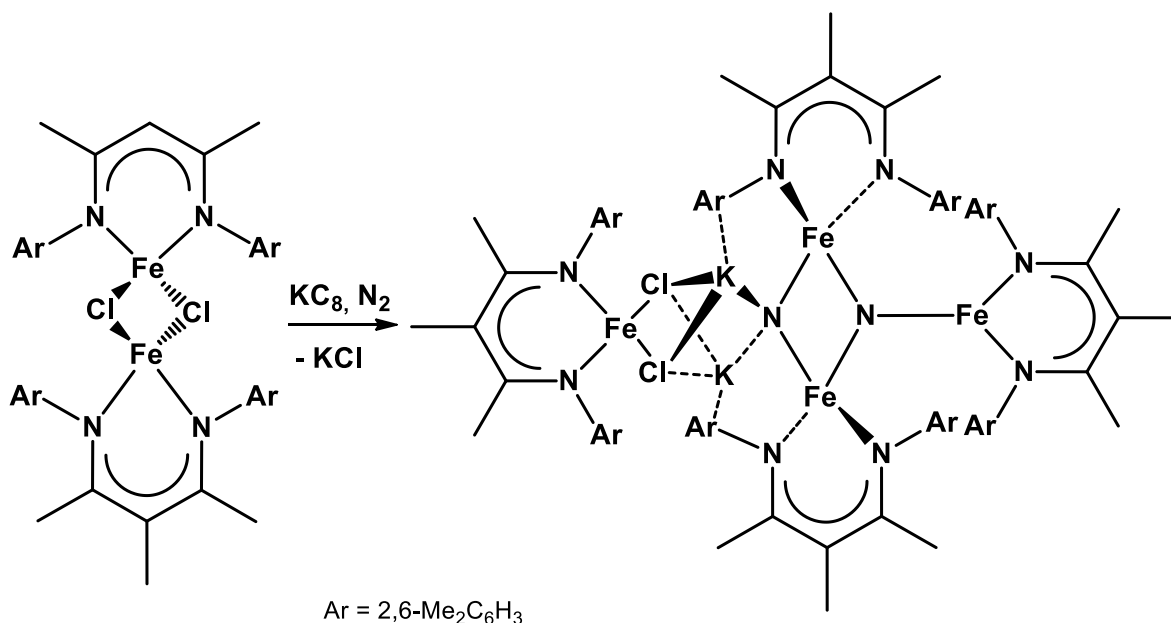
To niezwykle połączenie liganda stabilizującego różne stopnie utlenienia i tworzącego oryginalne środowiska koordynacji z najbardziej rozpowszechnionym metalem przejściowym na Ziemi biorącym udział w wielu ważnych procesach biologicznych sprawia, że kompleksy β -diketiminowe żelaza znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach chemii. Jednym z głównych obszarów badań tych ciekawych pod względem strukturalnym i łatwych w syntezie kompleksów, oprócz szeroko posuniętych badań ich właściwości katalitycznych (punkt 2.3.4.), jest sprawdzenie możliwości ich wykorzystania do aktywacji małych cząsteczek. Szczególnie interesujące wydają się eksperymenty związane z aktywacją azotu cząsteczkowego prowadzące do otrzymania

bardziej biodostępnych produktów takich jak amoniak. Inspiracją dla prowadzonych eksperymentów jest oczywiście sama natura, a dokładniej enzym bakteryjny nitrogenaza katalizujący biologiczne wiązanie azotu. Centrum aktywnym nitrogenazy jest klasterek żelazowo-siarkowy powszechnie znany jako kofaktor Fe-Mo (FeMoco) o budowie $\text{MoFe}_7\text{S}_9\text{C}$ (Rysunek 14), który łączy się z białkiem za pomocą reszty cysteiny (od strony atomu żelaza) oraz reszty histydyny (od strony molibdenu).



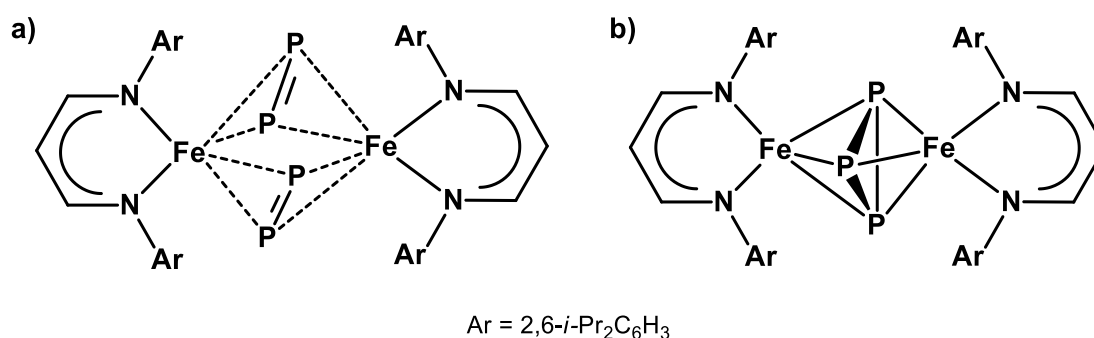
Rysunek 14. Kofaktor FeMoco w enzymie nitrogenazie (Cys = cysteina^{u275}, His = histydyna^{u442}).

Badania enzymu nitrogenazy z wykorzystaniem β -diketiminowych kompleksów żelaza są intensywnie prowadzone między innymi przez grupę Hollanda¹⁰⁷ i dotyczą nie tyle wykorzystania ich jako potencjalnych katalizatorów produkcji amoniaku z azotu cząsteczkowego, ale przede wszystkim związane są z wyjaśnieniem mechanizmu tej reakcji. Dzięki stabilnym układom otrzymanym w wyniku koordynacji żelazowego centrum metalicznego przez ligand naczyniowy możliwe jest otrzymanie szerokiej gamy różnorodnych struktur (w tym także związków z sulfidami, które imitują bogaty w atomy siarki FeMoco¹⁰⁸) pozwalających na zbadanie oddziaływań pomiędzy metalami a cząsteczką azotu przy jednoczesnej redukcji wiązania potrójnego¹⁰⁹. Jednym z przykładów jest związek, w którym kilka atomów żelaza oddziaływując z atomami potasu, rozszczepia cząsteczkę azotu, co prowadzi do otrzymania azotków, a dalsza ich reakcja z kwasem powoduje wydzielanie się NH_3 ¹¹⁰ (Rysunek 15).



Rysunek 15. Reakcja syntezy pierwszego kompleksu β -diketiminowego żelaza z aktywowaną cząsteczką N_2 , którego reakcja z kwasem prowadzi do otrzymania NH_3 .

Innymi, bardzo ważnymi z punktu widzenia niniejszej rozprawy doktorskiej, są badania prowadzone przez Scheera i współpracowników dotyczące aktywacji białego fosforu (P_4)¹¹¹. Reakcje przeprowadzone pomiędzy związkami nacnac Fe(I) koordynowanymi cząsteczką toluenu różniącymi się *N*-podstawnikami oraz grupami przy atomie α -C a P_4 pokazują jak niewielkie zmiany strukturalne liganda mogą wpływać na reaktywność całego kompleksu¹¹¹. Otrzymane układy, w zależności od zawady przestrzennej podstawników nacnac, charakteryzowały się zarówno występowaniem w swojej budowie pierścienia P_4 , jak i również dwóch odseparowanych anionów $[P_2]^{2-}$ czy też $[P_8]^{4-}$. Te bogate w fosfor struktury są niejako nawiązaniem do ostatnich doniesień Meyera, Grützmachera i Driessa¹⁵ dotyczących β -diketiminowego kompleksu żelaza zawierającego w swojej strukturze rdzeń $[Fe_2P_3]$ zbudowany z dwóch atomów Fe o mieszanych stopniach utlenienia połączonych atomami fosforu¹⁵. Co ważne związek ten, otrzymany w wyniku reakcji chlorkowego kompleksu nacnac żelaza z Na(OCP), okazał się być doskonałym prekursorem fosorku żelaza, uważanego obecnie za jeden z najbardziej wydajnych elektrochemicznie katalizatorów reakcji rozkładu wody¹⁴⁻¹⁸ (*ang.* water-splitting reactions).



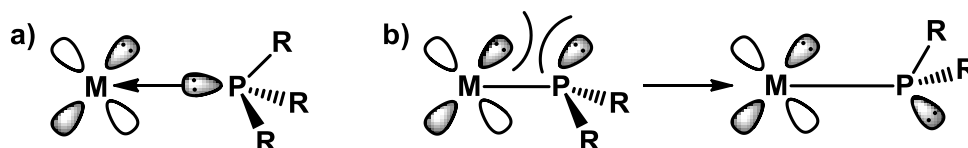
Rysunek 16. Przykłady kompleksów β -diketiminowych żelaza zawierających w swoich strukturach atomy fosforu: a) kompleks Fe(III) otrzymany w grupie badawczej Scheera¹¹¹, b) kompleks Fe(II)Fe(III) otrzymany w grupie badawczej Driessa¹⁵.

2.2. Ligand fosfidowy

2.2.1. Podstawowe informacje o ligandzie

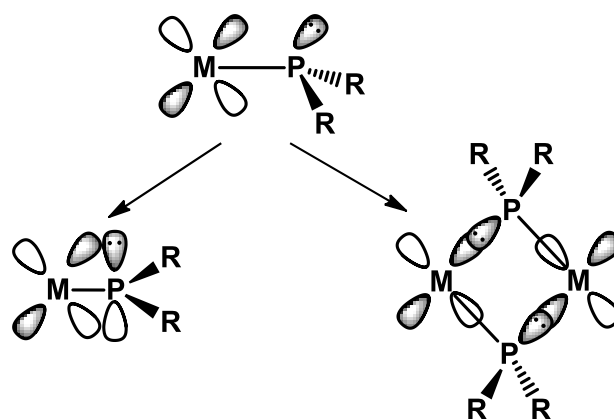
Swoje szczególne miejsce w chemii koordynacyjnej kompleksów z ligandami fosforowymi znalazły ligandy fosfidowe (*ang.* phosphido ligands, phosphanido ligands), co jest przede wszystkim związane z ich dużą zdolnością łatwego wiązania dwóch lub więcej, często różnych, centrów metalicznych, wymuszając tym samym, położenie atomów metalu w bliskiej odległości¹¹²⁻¹¹⁵. Oprócz olbrzymiej ilości doniesień literaturowych dotyczących mostkujących ligandów fosfidowych¹¹²⁻¹¹⁵, do równie intensywnie badanych układów, zwłaszcza ze względu na możliwość ich wykorzystania w syntezie organicznej bądź katalizie, należą terminalne kompleksy fosfidowe metali¹¹⁶⁻¹¹⁹. Prace te związane są przede wszystkim z koordynacyjnie nasyconymi kompleksami, gdzie ligand PR_2 charakteryzuje się w przybliżeniu geometrią piramidalną oraz posiadaniem niewiążącej, stereochemicznie aktywnej pary elektronowej. Z uwagi na występujący efekt anomeryczny stabilizującym konformację synklinalną polegającym na odpychaniu się dwóch par

elektronowych (*ang.* gauche effect, Rysunek 17b) można zaobserwować występowanie długiego wiązania metal-fosfor, którego wartość zbliżona jest do długości wiązań występujących w analogicznych kompleksach fosfinowych $M-PR_3$. Jest to powód, dla którego terminalne kompleksy fosfidowe o geometrii piramidalnej liganda PR_2 są uważane za podstawione fosfiny, przy założeniu, że metal przejściowy jest jednym z podstawników.



Rysunek 17. Sposoby wiązania ligandów fosforowych w terminalnych koordynacyjnie nasyconych kompleksach metali: a) ligandów fosfinowych, b) ligandów fosfidowych (konformacja synklinalna, typu gauche).

Obecność wolnej pary elektronowej na atomie fosforu znacząco wpływa na różnorodność możliwych sposobów wiązania liganda PR_2 . W przypadku, gdy mamy do czynienia z nienasyconym koordynacyjnie centrum metalicznym posiadającym nisko położony pusty orbital o odpowiedniej symetrii, który jest w stanie zaakceptować wolną parę elektronową tworzą się terminalne fosfidowe kompleksy płaskie. W strukturze takich układów występują wiązania podwójne pomiędzy metalem a atomem fosforu¹²⁰. Co więcej, mogą powstawać również kompleksy z mostkującymi ligandami $\mu-PR_2$. Zależy to ściśle od symetrii i energii najniższej położonego nieobsadzonego orbitalu molekularnego metalu LUMO (*ang.* Lowest Unoccupied Molecular Orbital) oraz od budowy, jak i zawady przestrzennej podstawników znajdujących się na atomie fosforu. Według konwencji rozpatrującej ligandy w kompleksach z metalami przejściowymi jako układy obojętne¹²¹, terminalne ligandy fosfidowe o geometrii piramidalnej są ligandami jednoelektronowymi natomiast ligandy terminalne o płaskiej geometrii oraz mostkujące ligandy PR_2 są donorami 3 elektronów w związkach, w których metal jest ubogi w elektrony, tzn. posiada mniej niż 18 elektronów walencyjnych.

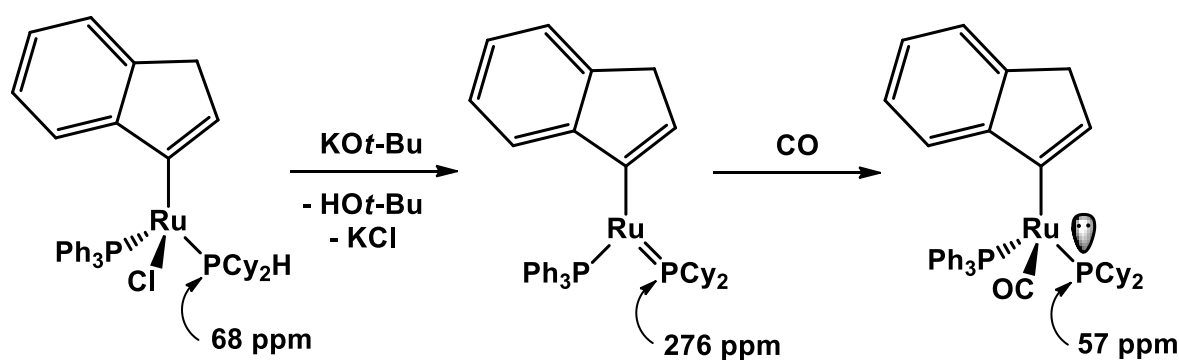


Rysunek 18. Sposoby wiązania liganda fosfidowego w nienasyconych koordynacyjnie kompleksach metali: lewa strona – płaski, prawa strona – mostkujący.

Płaskie kompleksy metali $M-PR_2$, podobnie jak kompleksy fosfinidowe^{1,122-125}, w kontekście cech strukturalnych i reaktywności, możemy uważać za analogi metalicznych kompleksów karbenowych Fischera i Schrocka¹. Fundamentalną różnicą pomiędzy tymi dwoma rodzajami karbenów jest charakter atomu węgla $C(sp^2)$ (odpowiednio elektrofilowy bądź nukleofilowy), co związane jest z występującymi w ich strukturze podstawnikami lub innymi ligandami. W przypadku kompleksów karbenowych typu Fischera, charakterystycznych dla późnych metali przejściowych znajdujących się na niskich stopniach utlenienia, atom węgla połączony jest z podstawnikami o charakterze π -donorowym (np. grupy alkoksylowe czy N -heterocykliczne). Ligandy pomocnicze w takich związkach mają charakter π -akceptorowy¹²⁶⁻¹²⁹. Karbeny Schrocka są natomiast ligandami występującymi w kompleksach wczesnych metali przejściowych, szczególnie metali grup 4 i 7 charakteryzujących się deficytem elektronów oraz wysokim stopniem utlenienia. W kompleksach takich atom węgla połączony jest z atomem wodoru grupami alkilowymi i aryłowymi, a koligandy w mają charakter π -donorowy¹³⁰⁻¹³².

Fosforowe odpowiedniki karbenów, w literaturze znane jako płaskie ligandy PR_2^{120} , w zależności od charakteru grup połączonych z atomem fosforu podzielone zostały na ligandy „fosfeniowe” PR_2^+ (*ang.* phosphonium cation, analogi karbenów Fischera)^{120,133-136} oraz „płaskie fosfidowe” PR_2^- (*ang.* planar phosphido, analogi karbenów Schrocka)^{120,137-139}. W związku z podobieństwem tych struktur do związków węgla w ciągu ostatnich 20 lat badania nad kompleksami metali przejściowych z PR_2 przeżywają swój renesans¹⁴⁰⁻¹⁴⁵.

Co ciekawe, bardzo przydatną w określeniu geometrii ligandów fosfidowych w ich kompleksach okazuje się także spektroskopia ^{31}P NMR^{120,139,146,147}. Przesunięcia chemiczne dla płaskich kompleksów fosfidowych metali, w związku z obecnością wiązania π , występują w szerokim zakresie od 150 do 300 ppm i są przesunięte w stronę niższego pola w porównaniu z przesunięciami odpowiadającymi analogicznym piramidalnym kompleksom fosfidowym czy też podobnym kompleksom fosfinowym^{120,135,148}.

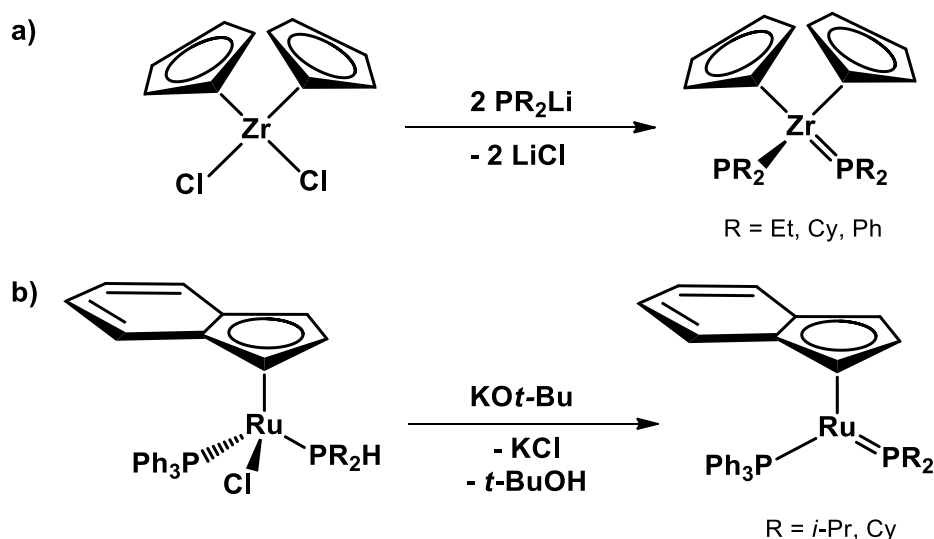


Rysunek 19. Porównanie wartości przesunięć chemicznych ^{31}P NMR w analogicznych kompleksach rutenu dla grup fosfinowych oraz fosfidowych o geometrii płaskiej i piramidalnej. Przesunięcie chemiczne ^{31}P NMR dla wolnej fosfiny Cy_2PH wynosi -28 ppm^{120,148}.

Podstawowa metoda otrzymywania prekursorów ligandów fosfidowych polega na oderwaniu protonu z fosfiny pierwszo- lub drugorzędowej co prowadzi do powstawania fosfidów zazwyczaj metali alkalicznych, a układy takie znane są już od lat 50 XX wieku^{149,150}.

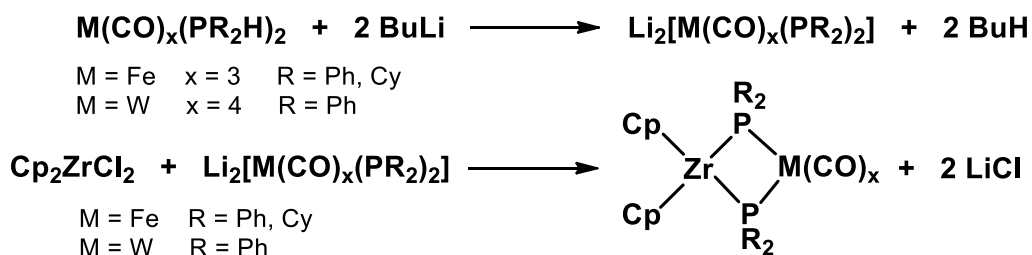
2.2.2. Wybrane fosfidowe kompleksy metali przejściowych

Główną metodą syntezy kompleksów fosfidowych metali przejściowych jest reakcja podwójnej wymiany ligandów chlorkowych w kompleksach metali z fosfidowymi reagentami takimi jak PR_2Li , pochodzącymi od pierwszo- lub drugorzędowych fosfin¹³⁷⁻¹³⁹ (Rysunek 20). Inną metodą otrzymywania związków z takimi ligandami jest reakcja polegająca na bezpośrednim usunięciu protonu z kompleksów halogenków metali zawierających w swojej strukturze pierwszo- i drugorzędowe fosfiny ([1,2]-eliminacja) z wykorzystaniem silnych zasad^{120,148,151}.



Rysunek 20. Przykłady reakcji syntezy fosfidowych kompleksów metali przejściowych (Zr^{137,138}, Ru¹⁴⁸): a) reakcja chlorkowego kompleksu metalicznego z fosfidem, b) reakcja fosfinowego kompleksu metalicznego z silną zasadą.

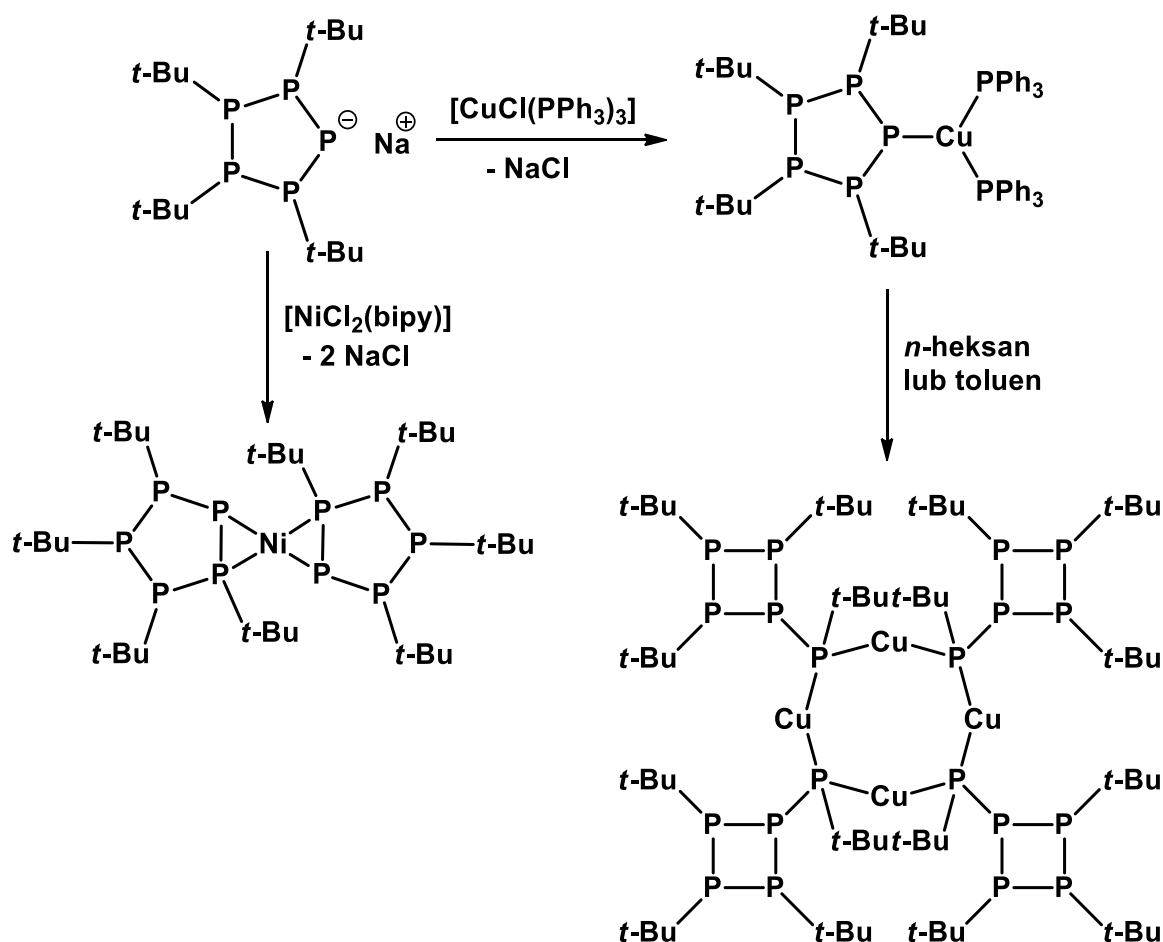
Duże zainteresowanie tymi cięższymi odpowiednikami ligandów amidowych jest przede wszystkim związane z możliwością ich wykorzystania w kompleksach jako ligandów mostkujących (Rysunek 1 oraz 18). Łatwość zmiany podstawników połączonych z atomem fosforu charakteryzujących się specyficznymi dla siebie właściwościami zarówno sterycznymi, jak i elektronowymi sprawiła, że obecnie swój rozkwit przeżywa chemia nie tylko fosfidowych kompleksów homo-¹⁵²⁻¹⁵⁶ i heterobimetalicznych¹⁵⁷⁻¹⁶³ (Rysunek 21), ale także chemia różnego rodzaju klasterów¹¹³ oraz trójwymiarowych polimerów koordynacyjnych MOFs (*ang.* metal organic frameworks)¹⁶⁴. Ze względu na dużą reaktywność wiązania metal-metal, gdzie wiązanie takie jest zbudowane z dwóch, często różnych pierwiastków, mostkujący ligand zapobiega rozszczepieniu takiego wiązania.



Rysunek 21. Reakcje otrzymywania homo- i heterobimetalicznych fosfidowych kompleksów Fe, W i Zr¹⁵⁸.

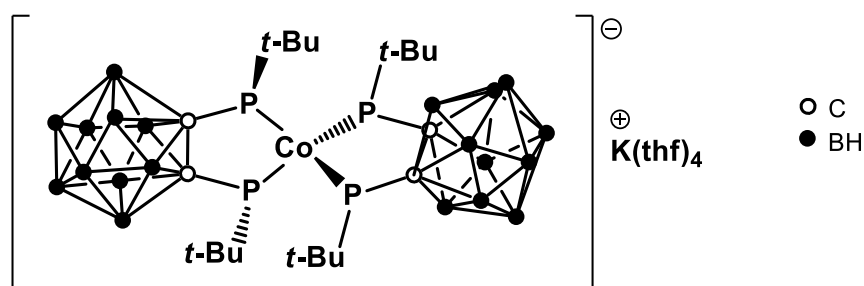
Jednymi z ciekawych przedstawicieli ligandów fosfidowych są cyklooligofosfany *cyklo*-(PR)_n oraz oligofosfidy *cyklo*-(P_nR_{n-1})⁻ i (P_nR_n)²⁻, a pierwszy z nich został otrzymany już w 1877 roku. Szczególnie interesującym aspektem tych analogów cykloalkanów, oprócz badań dotyczących ich struktury, jest przede wszystkim bogactwo takich związków w fosfor. Układy takie mogą być doskonałymi prekursorami już wspomnianych wcześniej fosforków metali, które znajdują szerokie zastosowanie nie tylko jako (elektro)katalizatory^{14-18,165,166}, materiały magnetyczne^{166,167}, czy materiały anodowe w bateriach litowo-jonowych¹⁶⁸⁻¹⁷¹.

Do wyjątkowo zaawansowanych badań można zaliczyć eksperymenty przeprowadzone przez Hey-Hawkins i współpracowników¹⁷²⁻¹⁷⁶. Pierwsze doniesienia literaturowe dotyczyły syntezy i określenia struktury w ciele stałym i roztworze cyklooligofosfidu sodu Na[*cyklo*-(P₅t-Bu₄)]¹⁷², który okazał się później doskonałym prekursorem tego cyklicznego układu w wielu związkach z metalami przejściowymi (Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Rh, rysunek 22)¹⁷²⁻¹⁷⁵, a także z żelazem¹⁷⁶. Związki takie, których struktury zbudowane są z takich samych ligandów połączonych z metalem, mogą być uważane za pierwsze przykłady homoleptycznych kompleksów metali przejściowych mostkowanych cyklooligofosfidami.



Rysunek 22. Przykładowe reakcje otrzymywania cyklooligofosfidowych kompleksów metali przejściowych (Ni¹⁷⁴, Cu¹⁷³).

Pragnę podkreślić jednak, że homoleptyczne kompleksy fosfidowe są niezwykle rzadkie. Oprócz wspomnianych wyżej związków z cyklooligofosfidami oraz kilku związków z lantanowcami^{177,178} jednym z nielicznych przykładów takich kompleksów, w których strukturze występują mostkujące ligandy PR_2 , są trwale na powietrzu związki złota $\{[Au(PR_2)]_n\}$ ¹⁷⁹. W zależności od zawady przestrzennej podstawników liganda fosfidowego, Glueck i jego współpracownicy¹⁷⁹ otrzymali różnego rodzaju oligomery różniące się wielkością pierścieni zbudowanych z atomów złota i fosforu. Ostatnie doniesienia literaturowe jednakże zwracają moją uwagę w stronę pierwszego tego typu kompleksu kobaltu(III)¹⁸⁰ (Rysunek 23). Związek ten został otrzymany w wyniku utleniającej addycji wiązania P-P do wyjściowego związku kobaltu(I), co stanowi alternatywę dla wcześniej wspomnianych metod syntezy. Ponadto, w literaturze można znaleźć także kilka przykładów homoleptycznych terminalnych kompleksów fosfidowych metali przejściowych z PCy_2 ¹⁸¹ oraz z $P(SiMe_3)_2$ ¹⁸² pochodzących z przełomu lat 80 i 90.

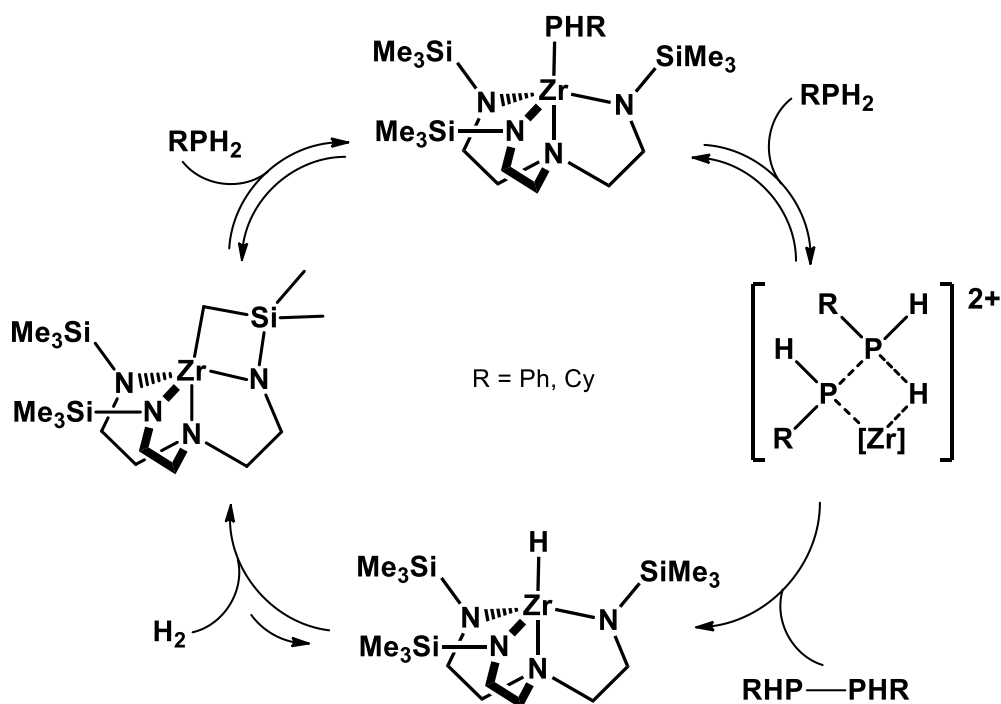


Rysunek 23. Struktura pierwszego homoleptycznego kompleksu fosfidowego kobaltu(III)¹⁸⁰.

Badania reaktywności oraz właściwości katalitycznych kompleksów są obecnie jednymi z ważniejszych aspektów napędzających współczesną chemię, a kompleksy fosfidowe metali przejściowych doskonale odnajdują się w tych trendach. W zależności od użytego substratu metalicznego czy też doboru odpowiednich warunków reakcji jesteśmy w stanie otrzymać szeroką gamę różnorodnych związków mogących znaleźć swoje zastosowanie w wielu gałęziach nauki, a potwierdzeniem szerokiego zainteresowania jest liczba prawie 2200 publikacji dotyczących wszystkich metali bloku d według bazy online Chemical Abstracts Service na platformie SciFinder. Wśród opisanych związków fosfidowych metali przejściowych ciekawych pod względem strukturalnym są terminalne kompleksy o budowie $[M-PR_2]$ ^{115,120,183}, co jest związane z ich uczestnictwem w wielu syntezach i procesach organicznych jako produkty przejściowe bądź jako aktywne katalizatory.

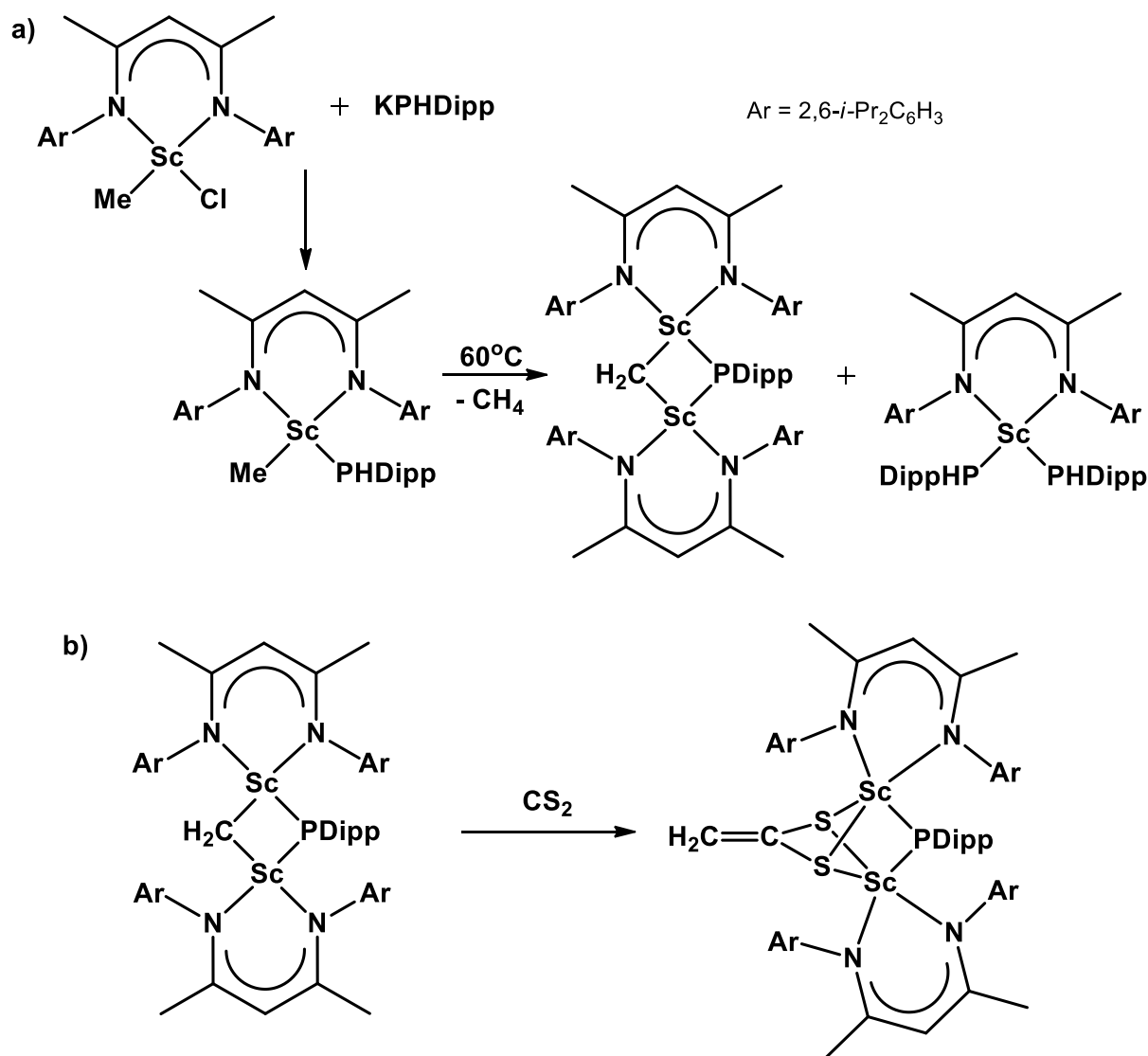
Terminalne fosfidowe kompleksy metali przejściowych odgrywają znaczącą rolę w wielu reakcjach tworzenia nowych wiązań z atomem fosforu¹⁸⁴. Możliwość efektywnej syntezy związków bogatych w ten pierwiastek z dużymi wydajnościami doskonale odpowiada wymaganiom stawianym przez chemię materiałów bądź biochemię tym bardziej, jeśli w ten sposób mogą zostać zastąpione kompleksy metali szlachetnych. Na szczególną uwagę zasługują reakcje tworzenia wiązań P-P¹⁸⁵⁻¹⁸⁹, czyli reakcje sprzęgającego odwodornienia (*ang.* dehydrocoupling, DHC) bądź P-C^{153,184,188,190-199}, czyli reakcje hydrofosfinowania (*ang.* hydrophosphination). Jednym z ciekawych przykładów wykorzystania omawianych kompleksów PR_2 jest terminalny kompleks

fosfidowy cyrkonu, który znalazł swoje zastosowanie jako aktywny katalizator w reakcji otrzymywania związków z wiązaniem P-P (Rysunek 24).



Rysunek 24. Cykl katalityczny reakcji sprzegającego odwodornienia pierwszorzędowych fosfin w obecności fosfidowego związku cyrkonu¹⁸⁹.

Do tej pory jedynym opisanym kompleksem metalu przejściowego zawierającym ligand β -diketiminowy oraz ligand fosfidowy jest kompleks skandu $[(\text{Dippnacnac}^{\text{Me}})\text{Sc}(\text{Me})(\text{PHDipp})]^{200}$, który został otrzymany w wyniku reakcji eliminacji soli pomiędzy wyjściowym chlorkowym związkiem skandu $[(\text{Dippnacnac})\text{Sc}(\text{Me})\text{Cl}]$ oraz KPHDipp. Ten fosfidowy kompleks w temperaturze 60°C powoli ulega reakcji eliminacji z wydzieleniem cząsteczki metanu, w wyniku czego powstaje kompleks fosfinidowy oraz difosfidowy. Pierwszy z nich jest w stanie aktywować nienasycone małe cząsteczki poprzez ich insercję w wiązanie pomiędzy atomem skandu a metylenowym atomem węgla (Rysunek 25).



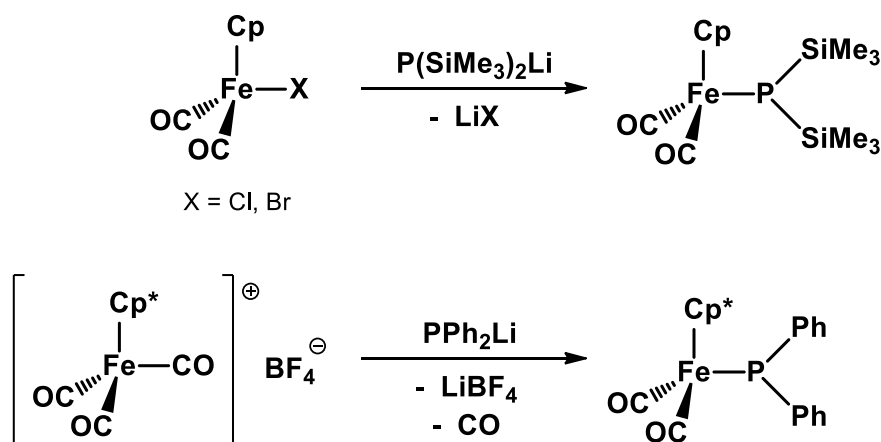
Rysunek 25. Fosfidowy kompleks skandiu stabilizowany ligandem β -diketiminowym: a) reakcja jego otrzymywania oraz badania reaktywności, b) aktywacja CS_2 za pomocą fosfinidowego kompleksu skandiu²⁰⁰.

2.2.3. Fosfidowe kompleksy żelaza

Zdolność liganda fosfidowego do mostkującego łączenia dwóch centrów metalicznych także zdecydowanie zaznacza się w przypadku związków żelaza^{201–211}. Większość takich kompleksów żelaza jest kompleksami heteroleptycznymi, w których występują różne typy ligandów połączone z centrum metalicznym.

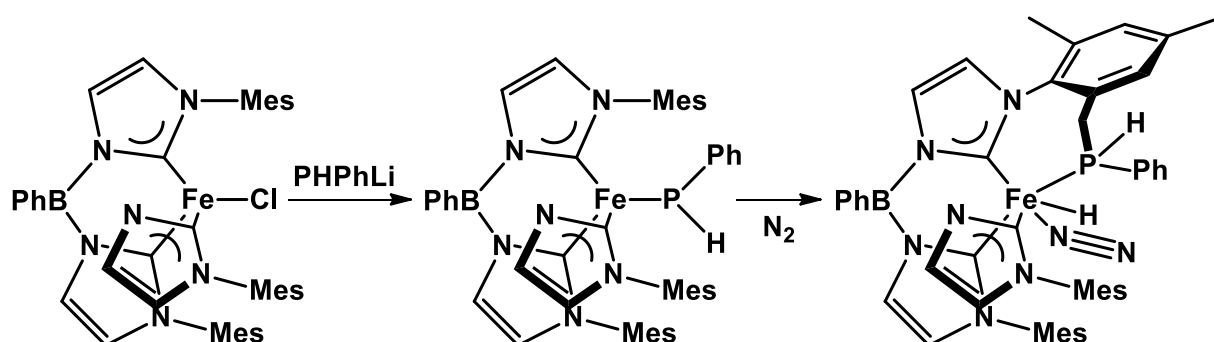
Jeden z pierwszych terminalnych kompleksów fosfidowych żelaza znany był już w 1968 roku, a jego w sktstrukturze występowały silnie elektronoakceptorowe grupy C_6F_5 ²¹² połączone z atomami fosforu. Związek ten został otrzymany w wyniku reakcji chlorofosfanu $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PCl}$ z anionem $[(\pi\text{-Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$ stabilizowanym karbonylkami oraz ligandem cyklopentadienylowym. Innym przykładem jest zbadany pod względem strukturalnym w 1975 roku związek $[(\pi\text{-Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{CF}_3)_2]^{201}$. Kompleksy te, ze względu na obecność halogenków w ich strukturach, miały odmienne właściwości, a wszystkie próby syntezy związków z ligandami fosfidowymi

podstawionymi elektrodonorowymi grupami alkilowymi i aryłowymi, prowadziły do kompleksów bimetalicznych mostkowanych grupami PR_2 . Pierwsze takie kompleksy charakteryzujące się obecnością grup Ph i *t*-Bu zostały otrzymane dopiero w 1985 roku²¹³ (Rysunek 26).



Rysunek 26. Reakcje syntezy kompleksów żelaza z terminalnie połączonymi ligandami PR_2 ^{213,214}.

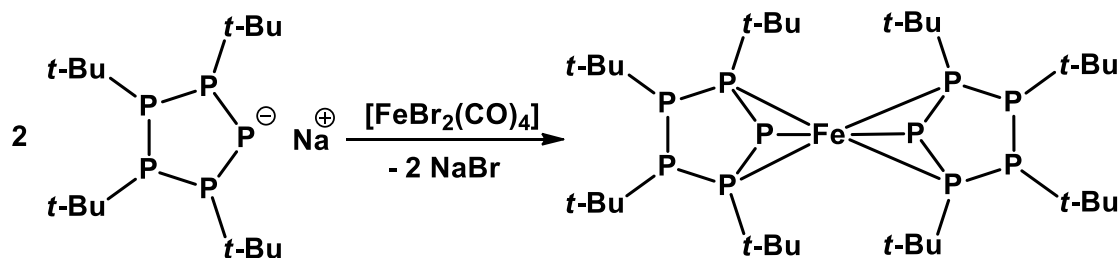
Jak już wspomniałam wcześniej, terminalne kompleksy fosfidowe zwracają szczególną uwagę naukowców ze względu na możliwość ich wykorzystania jako katalizatorów do otrzymywania różnego rodzaju fosfin w reakcjach hydrofosfinowania. Istotne wydają się także reakcje polegające na włączeniu fosfinidowego liganda PR w wiązanie C-H. Sposób ten, ze względu na wysoką reaktywność układów fosfinidowych, ma jednakże pewne ograniczenia, które nie pojawiają się w przypadku układów z mniej reaktywnymi ligandami PR_2 . Jednym z przykładów wykorzystania związków żelaza do otrzymania wiązań P-C bez wcześniejszego tworzenia się problematycznych układów fosfinidowych jest fosfidowy kompleks, w którego strukturze występuje rozbudowany sterycznie ligand boranowy²¹⁵. W związku z tym ma miejsce wewnątrzcząsteczkowa migracja atomu wodoru, która powoduje aktywację wiązania C-H z utworzeniem nowego wiązania P-C (Rysunek 27).



Rysunek 27. Synteza fosfidowego kompleksu żelaza oraz jego wewnątrzcząsteczkowa reakcja aktywacji wiązania C-H²¹⁵.

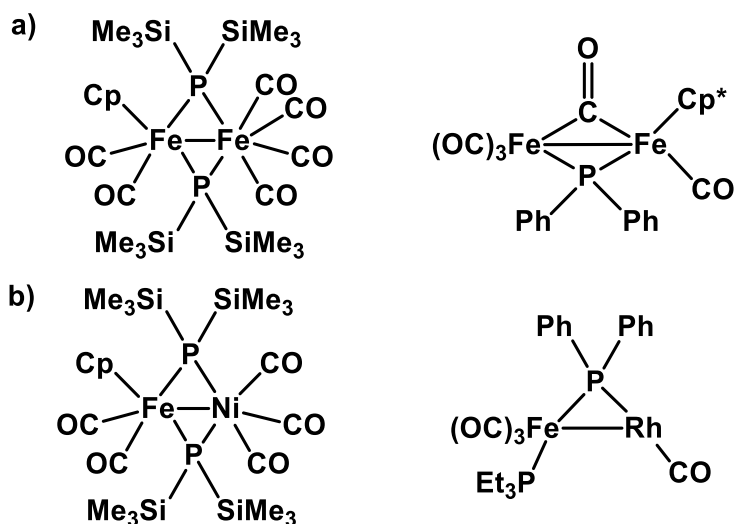
Równie ciekawym monometalicznym kompleksem żelaza jest jego związek z ligandami cyklooligofosfidowymi¹⁷⁶ (Rysunek 28). W odróżnieniu od innych wcześniej otrzymanych analogicznych kompleksów¹⁷²⁻¹⁷⁵ (punkt 2.2.2.), związek ten, jako pierwszy tego typu,

charakteryzuje się tridentnym sposobem koordynacji liganda do centrum metalicznego, co powoduje spełnienie reguły 18 elektronów²¹⁶. Oprócz badań strukturalnych jeszcze ciekawszym aspektem są dalsze badania jego reaktywności. W związku z tym, iż kompleks ten jest bardzo bogaty w fosfor, kluczowym okazały się jego badania termogravimetryczne (TG/DTA, *ang.* thermogravimetry and differential thermal analysis), a termoliza analizowanego kompleksu doprowadziła do otrzymania fosforu żelaza¹⁷⁶.



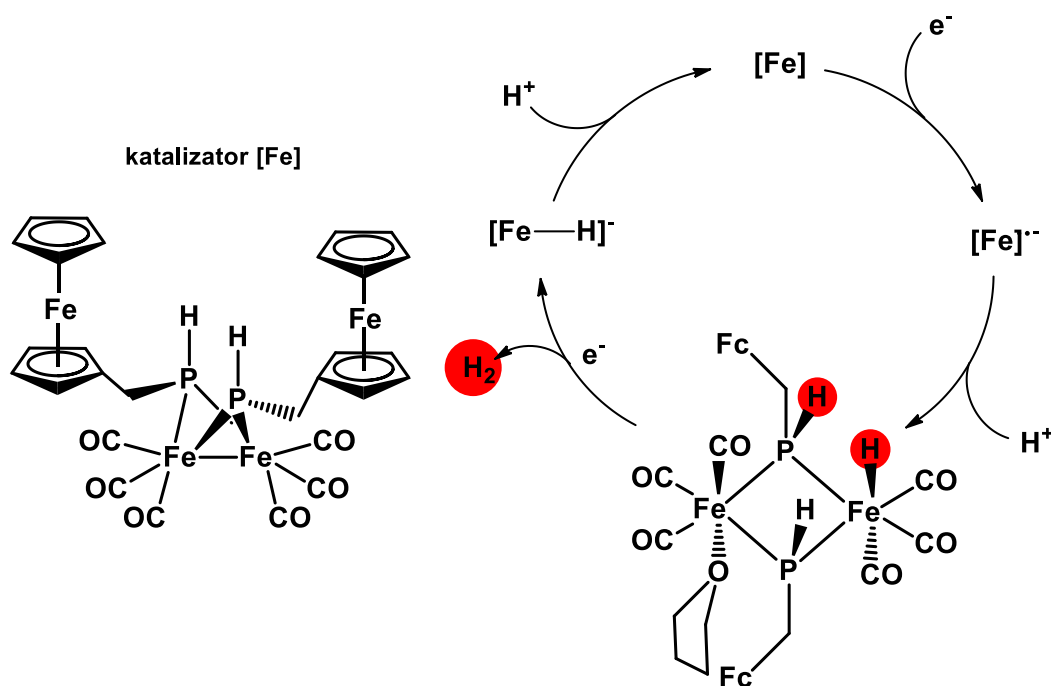
Rysunek 28. Reakcja syntezy homoleptycznego kompleksu żelaza z ligandami cyklooligofosfidowymi¹⁷⁶.

Moim zdaniem mimo bardzo dużej ilości doniesień literaturowych o dwurdzeniowych kompleksach żelaza oraz innych metali, temat ten nadal posiada olbrzymi potencjał naukowy. Począwszy od niezwykle ciekawych struktur aż po możliwość zastosowania ich w wielu syntezach organicznych. Jednymi z pierwszych dwurdzeniowych kompleksów były te otrzymane w reakcji $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{SiMe}_3)_2]$ z kompleksami karbonylkowymi metali^{157,214,217}. Co ważne, dobierając odpowiednio rodzaj połączonych ze sobą centrów metalicznych oraz stabilizujących je koligandów możemy znacznie wpłynąć na ich właściwości zarówno chemiczne, jak i magnetyczne, co może mieć kluczowe znaczenie w otrzymywaniu między innymi magnesów molekularnych²¹⁸ (*ang.* single molecular magnets, SMM).



Rysunek 29. Przykłady fosfidowych kompleksów bimetalicznych: a) homobimetalicznych kompleksów żelaza^{214,217}, b) heterobimetalicznych kompleksów żelaza i odpowiednio niklu²¹⁴ oraz rodu¹⁵⁷.

W ostatnich czasach niezwykle zainteresowanie fosfidowymi dimerycznymi kompleksami żelaza jest przede wszystkim związane z badaniami ich jako katalizatory w reakcjach redukcji protonów (*ang.* proton reduction reactions) prowadzących do wodoru cząsteczkowego. Wiele otrzymanych do tej pory kompleksów jest związkami biomimetycznymi wzorowanymi na enzymach typu hydrogenaz. Jednym z nich, charakteryzującym się bardzo dobrymi właściwościami elektrochemicznymi, jest kompleks otrzymany przez Colbrana i współpracowników²¹⁹. Związek ten został zaprojektowany tak, aby występujące w jego strukturze dwie aktywne grupy ferrocenylowe (*ang.* redox-active ligand) połączone z rdzeniem $[\text{Fe}_2\text{P}_2]$ naśladowały centrum aktywne $[\text{Fe}_4\text{S}_4\{-\mu^2\text{-S}(\text{Cys})\}\text{-Fe}_2\text{S}_2]$ enzymu. W toku eksperymentów okazało się, że jest on katalizatorem reakcji redukcji protonów pochodzących z kwasu *p*-toluenosulfonowego. Ponadto, na podstawie przeprowadzonych analiz zaproponowano prawdopodobny mechanizm tej reakcji (Rysunek 30), którego główny etap polega na sprotonowaniu otrzymanego anionorodnika z utworzeniem obojętnego wodorkowego kompleksu $\text{Fe}(0)$. Z tak otrzymanego związku eliminowana jest cząsteczka wodoru, a on sam w wyniku przyjęcia elektronów zmienia się w anion. Reakcja protonowania odnawia wyjściowy kompleks, co zamyka cykl katalityczny.

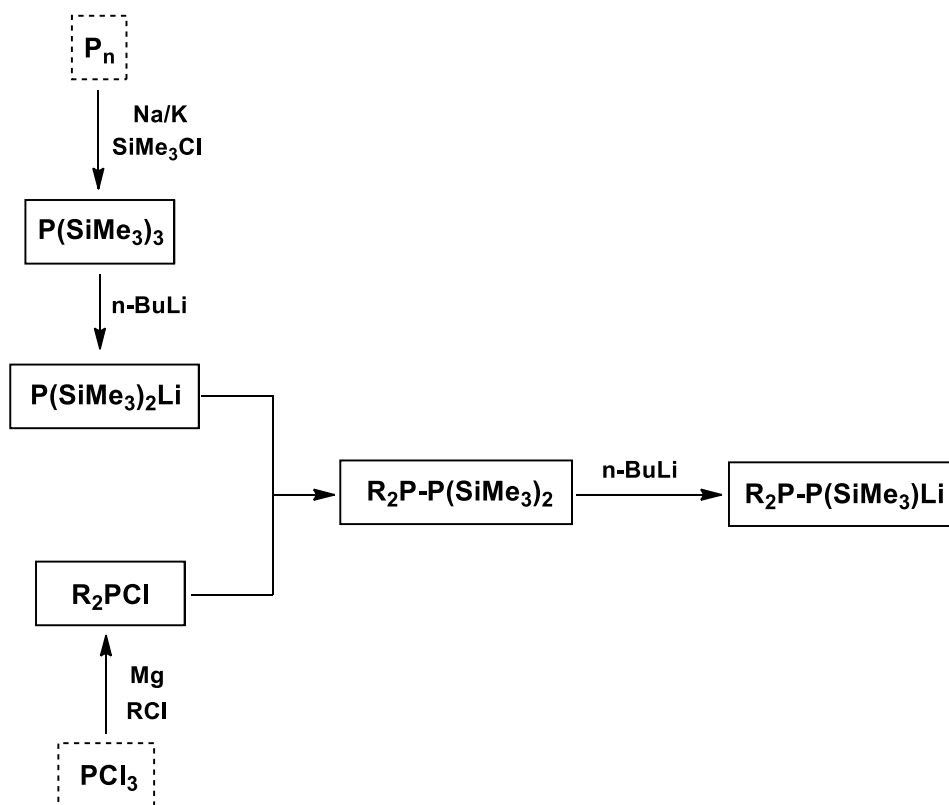


Rysunek 30. Proponowany mechanizm reakcji redukcji protonu z uwolnieniem wolnego H_2 katalizowany dwurdzeniowym fosfidowym kompleksem żelaza²¹⁹.

2.2.4. Ligand fosfanylofosfidowy

W porównaniu do typowych i powszechnie znanych ligandów PR_2 , w przypadku grup fosfanylofosfidowych $\text{R}^1_2\text{P-PR}^2$ (*ang.* phosphanylphosphido ligands) jeden z podstawników został zastąpiony grupą fosfanylową. Do tej pory znane w literaturze kompleksy fosfanylofosfidowe metali przejściowych charakteryzują się koordynacją terminalną lub boczną typu *side-on* (Rysunek 1).

Najczęściej stosowanymi prekursorami liganda fosfanylofosfidowego są sole litowe difosfanów $R_2P-P(SiMe_3)Li$ ($R = i\text{-Pr}, t\text{-Bu}, i\text{-Pr}_2N, Et_2N$). Ogólna procedura otrzymywania tego typu związków w pierwszej kolejności polega na syntezie fosforowych prekursorów takich jak $P(SiMe_3)_3$ oraz R_2PCl . W następnym etapie otrzymuje się pochodną litową $P(SiMe_3)_2Li$ działającą $n\text{-BuLi}$ na $P(SiMe_3)_3$. Reakcja sprzęgania $P(SiMe_3)_2Li$ z odpowiednim chlorofosfanem R_2PCl prowadzi do difosfanów, które w wyniku reakcji litowania przy ponownym użyciu $n\text{-BuLi}$ dają pochodne litowe $R_2P-P(SiMe_3)Li$ ²²⁰ (Rysunek 31).



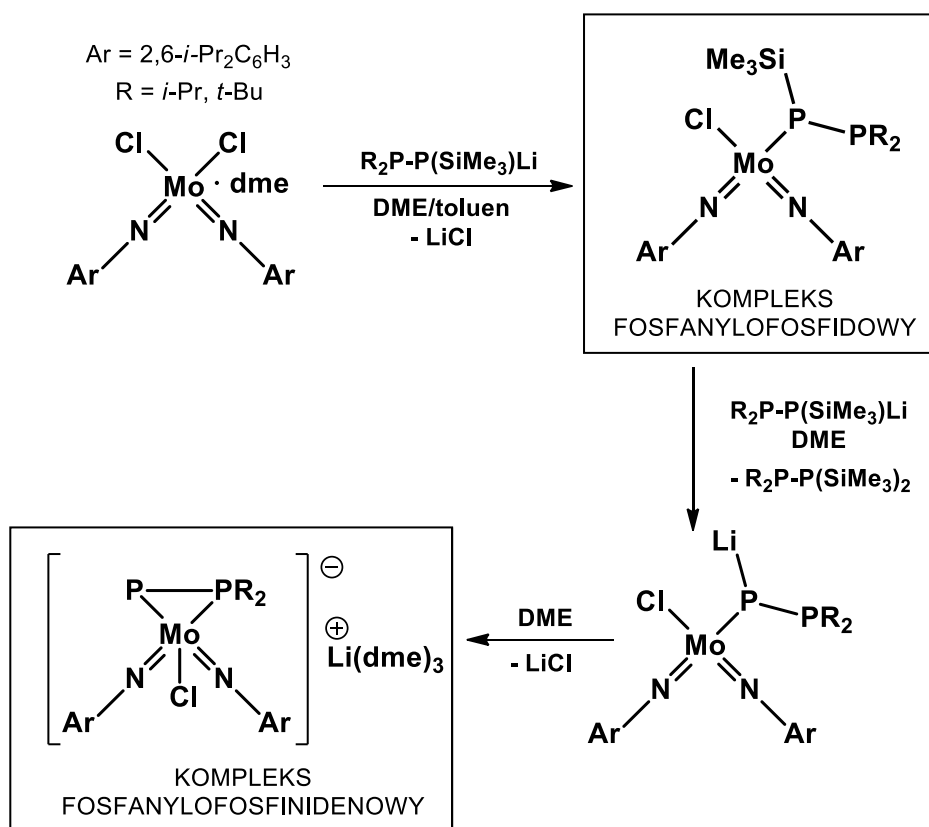
Rysunek 31. Schemat otrzymywania prekursorów liganda fosfanylofosfidowego – czyli soli litowych difosfanów.

2.2.5. Fosfanylofosfidowe kompleksy metali przejściowych

Pochodne litowe difosfanów, jako doskonałe prekursory liganda fosfanylofosfidowego R_2P-PE (punkt 2.2.4., Rysunek 31), odgrywają znaczącą rolę w chemii kompleksów fosforowych metali przejściowych. Do najczęściej stosowanych soli należą te, które charakteryzują się obecnością grupy trimetylosililowej $SiMe_3$ połączonej z fosfidowym atomem fosforu oraz grupami $i\text{-Pr}$ lub $t\text{-Bu}$ jako podstawnikami fosfanylowego atomu fosforu. Difosfany z tymi grupami są najtrwalsze, łatwo krystalizują oraz nie ulegają niepożądanym przegrupowaniom w porównaniu do prekursorów, gdzie $R = Et_2N, i\text{-Pr}_2N, Me_3Si$ lub Ph , a reakcje z ich wykorzystaniem są najskuteczniejszą metodą syntezy nukleofilowych kompleksów metali znajdujących się na wysokich stopniach utlenienia.

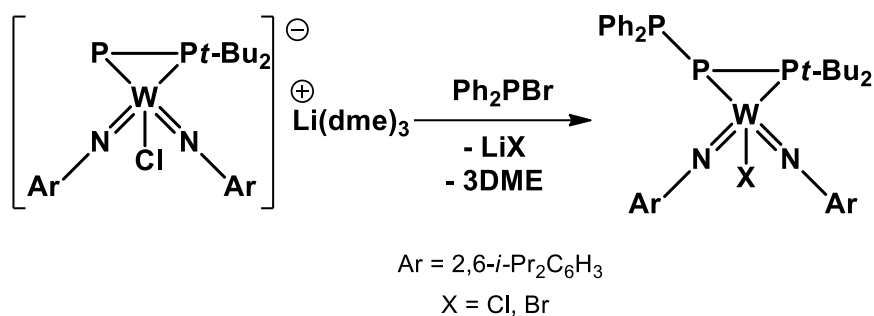
Reakcje pochodnych litowych difosfanów z chlorkowymi kompleksami metali przejściowych doprowadziły do otrzymania kompleksów Zr^{2-4} , Hf^{147} , Mo^5 , W^6 , Ru^7 oraz $Ti^{8,9}$,

a także do opisanych w niniejszej rozprawie kompleksów żelaza¹³. Wśród uzyskanych w ten sposób mono- i dipodstawionych układów, stabilizowanych dodatkowo elektronodonorowymi ligandami połączonymi z centrum metalicznym takimi jak ligandy cyklopentadienylowe, β -diketiminowe, amidowe czy imidowe, możemy znaleźć zarówno struktury o koordynacji bocznej (*side-on*), jak i terminalnej (*end-on*) grupy fosfanylofosfidowej (Rysunek 1). Ich występowanie w danym układzie jest silnie uzależnione od efektów sterycznych i elektronowych pozostałych koligandów występujących w badanym kompleksie²²¹.



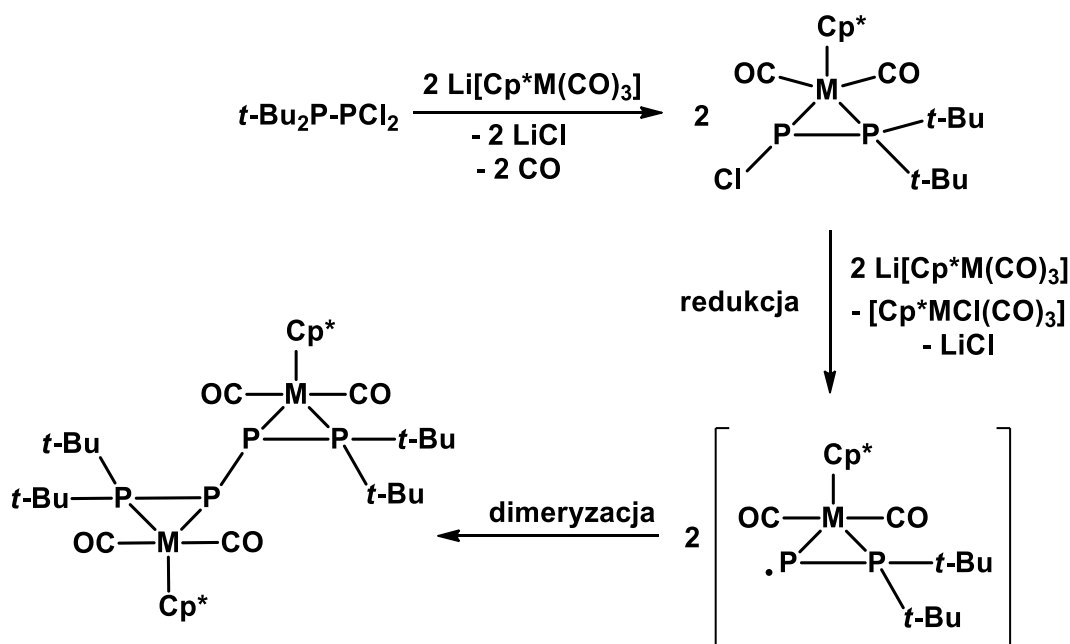
Rysunek 32. Schemat syntezy kompleksu fosfanylofosfidowego oraz fosfanylofosfinidowego molibdenu¹⁰.

Kluczowym czynnikiem w opisanych wyżej reakcjach jest charakter medium reakcyjnego. Większość z przedstawionych w literaturze kompleksów została otrzymana w reakcjach przeprowadzonych w toluenie bądź pentanie, a ich zamiana na rozpuszczalnik o właściwościach donorowych (np. DME lub THF) prowadzi do kompleksów fosfanylofosfinidowych (Rysunek 32). Obecność w mieszaninie reakcyjnej polarnego rozpuszczalnika jest niezmiernie ważna, ponieważ umożliwia litowanie grupy SiMe₃ przez kolejną cząsteczkę litowej pochodnej difosfanu jednocześnie zapobiegając zatrzymaniu się reakcji na kompleksie fosfanylofosfidowym. Następnie w wyniku intramolekularnej reakcji i wytrąceniu się LiCl powstaje kompleks fosfanylofosfinidowy. Jednymi z wyjątków, w przypadku których charakter rozpuszczalnika nie ma wpływu na przebieg reakcji są fosfanylofosfidowe kompleksy wolframu⁶, otrzymane zarówno w rozpuszczalniku niepolarnym, jak i polarnym.



Rysunek 33. Reakcja kompleksu fosfanylofosfinidowego wolframu z Ph₂PBr prowadząca do utworzenia układu difosfanylofosfidowego¹².

Ciekawym przykładem kompleksów metali przejściowych z ligandami fosfanylofosfidowymi są te, w strukturach których zamiast zazwyczaj występującej grupy trimetylosililowej jest kolejna grupa fosfanylowa. Jedną z metod wprowadzenia takiego trifosforowego układu jest metateza chlorkowego substratu metalicznego z odpowiednią litową pochodną trifosfanu¹¹. Innym sposobem otrzymania difosfanylofosfidowego kompleksu wykorzystanym w przypadku wolframu jest reakcja jego pochodnej fosfanylofosfinidowej z odczynnikami elektrofilowymi takimi jak Ph₂PBr (Rysunek 33) czy I₂¹². Związki takie są niezwykle interesujące pod względem strukturalnym, a bogactwo takich układów w fosfor zwiększa możliwości ich potencjalnego zastosowania.



Rysunek 34. Proponowana droga syntezy fosfanylofosfinidowych dimerów Mo i W zachodząca poprzez fosfanylofosfidowy związek przejściowy²²².

W celu otrzymania elektrofilowych związków fosfanylofosfidowych metali przejściowych Pikies i współpracownicy²²² zastosowali metodę polegającą na odwróconej metatezie anionowych kompleksów karbonylowych metali Li[Cp*M(CO)₃] z chlorowymi pochodnymi difosfanów R₂P-PCl₂. Reakcje te zostały przeprowadzone dla kompleksów molibdenu i wolframu, w których do centrum

metalicznego koordynowały ligandy π -akceptorowe (CO) oraz σ donorowy ligand Cp* mający zmniejszyć właściwości elektrofilowe produktu. Pomimo iż w postaci krystalicznej otrzymano tylko i wyłącznie fosfanylofosfinidenowe dimery, to analiza widm $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR połączona z obliczeniami kwantowo-mechanicznymi DFT wskazuje na tworzenie się w roztworze układów zawierających ligandy fosfanylofosfidowe $\text{R}_2\text{P-PCI}$ (Rysunek 34).

2.3. Rola żelaza w procesach katalitycznych

2.3.1. Podstawowe informacje o zastosowaniu żelaza w katalizie

Bezspornie można uznać, iż kataliza heterogeniczna z wykorzystaniem żelaza zmieniła świat.²²³ Stało się tak za sprawą Fritza Habera, laureata Nagrody Nobla w 1918 roku z dziedziny chemii otrzymaną za syntezę amoniaku z azotu i wodoru. Proces ten, wykorzystujący właśnie katalizatory żelazowe, jest chemiczną podstawą światowej produkcji żywności. Ważnym pod względem ekonomicznym, jest także proces Fischera-Tropscha polegający na przemianie materiału węglowego w płynne paliwo.

Najważniejszą zaletą tego metalu oraz jego tlenków i soli jest to, iż są przede wszystkim komercyjnie dostępne, tanie i mało toksyczne. Żelazo jest metalem ulokowanym w centrum bloku d układu okresowego pierwiastków, tuż powyżej rutenu, czyli jednego z pierwiastków najlepiej przebadanych pod względem katalitycznym i co więcej wszechstronnie stosowanym, także w syntezie amoniaku. Ponadto, to zajmowane przez żelazo miejsce znajdujące się na granicy pomiędzy wczesnymi i późnymi metalami przejściowymi, powoduje naśladowanie właściwości chemicznych sąsiadujących z nim pierwiastków, co również jest powodem tak dużego zastosowania żelaza w syntezie organicznej²²⁴.

Żelazo bierze udział w wielu reakcjach utlenienia i redukcji ze względu na szeroki wachlarz stopni utlenienia, które może przyjąć, mieszczący się w przedziale od -2 do +6. Ze stopniem utlenienia oraz z rodzajem ligandów połączonych z centrum metalicznym jest ściśle związana elektrofilowość żelaza i jego związków. Chociaż reakcje na przykład typu Friedla-Craftsa są bardzo dokładnie przebadane i opisane (katalizator jest kwasem Lewisa)²²⁵⁻²³⁰, nadal w dziedzinie tej jest sporo miejsca do dalszych badań. W związku z powyższym, kationy żelaza bardzo dobrze wiążą się z wieloma ligandami zawierającymi atomy azotu lub tlenu w swojej strukturze, a także z *N*-heterocyklicznymi karbenami i ligandami pokrewnymi²²⁴.

Jednym z najlepszych naukowców z pewnością jest sama natura. Żaden z biokatalizatorów ewolucyjnych nie zawiera w swojej strukturze metali szlachetnych, podczas gdy enzymy zależne od żelaza są niezbędne dla wszystkich form życia²³¹.

Pierwsze prawdziwe zainteresowanie homogenicznymi katalizatorami żelazowymi nastąpiło w 1949 roku kiedy to Reppe i współpracownicy²³² użyli pentakarbonylku żelaza²³³ odkrytego w 1851 roku, w reakcji hydroaminometylowania olefin. Kolejnym przełomowym momentem, przyczyniającym się do rozwoju katalizy w syntezie organicznej, było odkrycie ferrocenu²³⁴ w 1951 roku i odczynnika Collmana $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ ²³⁵ w 1959 roku. Do tej pory zostało wydanych bardzo wiele publikacji, prac przeglądowych oraz książek związanych właśnie z tematem żelaza i jego związków jako katalizatorów. W każdej z nich wymienione jest wiele

zastosowań w różnych reakcjach takich jak m.in. polimeryzacja, reakcje addycji, substytucji, cykloaddycji, uwodornienia i redukcji, izomeryzacji i przegrupowań oraz wiele innych^{224–226,236–239}.

Poniżej zostaną przedstawione wybrane reakcje katalityczne z wykorzystaniem związków żelaza jako katalizatory, które uznałam za najważniejsze z punktu widzenia tematu poruszanego w niniejszej rozprawie doktorskiej.

2.3.2. Pojęcia: kataliza i katalizator

Termin kataliza (*gr.* katalein, καταλυσις, czyli rozkładać, rozłożenie) do języka chemicznego został po raz pierwszy wprowadzony przez Berzeliusa w 1835 roku jako określenie zjawiska polegającego na zniszczeniu normalnych sił hamujących reakcję chemiczną. Obecnie kataliza jest to zjawisko przyspieszenia (bądź też opóźniania) i/lub skierowania reakcji chemicznej na jedną z kilku możliwych termodynamicznie dróg prowadzących do otrzymania różnych produktów pod wpływem niewielkiej ilości tzw. katalizatora (w przypadku opóźniania inhibitora bądź katalizatora ujemnego). Jest on substancją, która nie zmieniając natury procesu i nie wpływając na położenie stanu równowagi, w znacznym stopniu zmienia szybkość danej reakcji w obu kierunkach. Związane jest to z tym, iż katalizator obniża energię aktywacji powodując tym samym znaczne zwiększenie ilości cząsteczek reagujących ze sobą co skutkuje przyspieszeniem reakcji^{240–242}.

Do bardzo ważnych cech każdego katalizatora należy to, iż nie zużywa się on w czasie reakcji oraz tworzy nietrwałe połączenia przejściowe, dlatego też nie uwzględnia się go w równaniu stechiometrycznym. Ma on jednak swój określony „czas życia”, czyli okres, w którym katalizator cechuje się niezmienną aktywnością i selektywnością. Ważnym podkreślenia jest fakt, iż katalizator nie jest w stanie zainicjować reakcji, która nie jest termodynamicznie możliwa^{240–242}.

Reakcje katalityczne zostały podzielone na dwa zasadnicze rodzaje: reakcje w układach jednorodnych (homogenicznych) oraz w układach niejednorodnych (heterogenicznych). W pierwszym przypadku katalizator znajduje się w tej samej fazie (katalizator homogeniczny), ciekłej lub gazowej, co katalizowana reakcja, natomiast w drugim stanowi odrębną fazę (katalizator heterogeniczny), najczęściej stałą, a katalizatory takie w przemyśle noszą nazwę kontaktów (kataliza kontaktowa)^{240–242}.

Odrębną grupą katalizatorów niezawartą w powyższej klasyfikacji są enzymy (biokatalizatory, fermenty) a wraz z nimi kataliza enzymatyczna. Enzymy to grupa białek, dzięki którym przeprowadzane są specyficzne reakcje chemiczne obniżające energię aktywacji i podlegające tym samym kinetycznym i termodynamicznym ograniczeniom co katalizatory chemiczne^{240–242}.

Katalizatory, a także kataliza już jako dziedzina badań, zrewolucjonizowały i cały czas rewolucjonizują współczesną naukę. Zdolność katalizatorów do obniżenia energii aktywacji danej reakcji, a tym samym do zwiększenia nie tylko szybkości, ale również wydajności, ma ogromne znaczenie nie tylko w przemyśle chemicznym, ale również w m. in. spożywczym i farmaceutycznym.

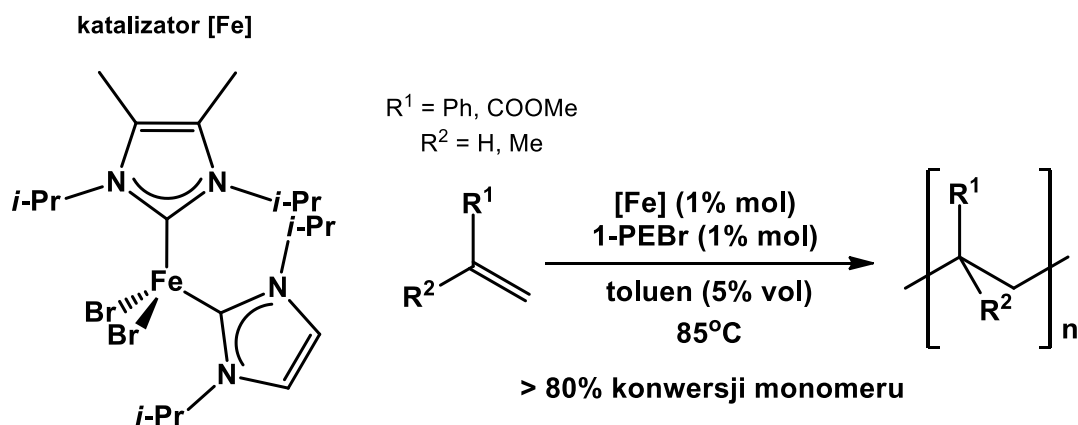
2.3.3. Wybrane reakcje katalityczne z wykorzystaniem związków żelaza

2.3.3.1. Reakcje polimeryzacji

W dzisiejszych czasach ważność reakcji polimeryzacji w każdym aspekcie życia jest oczywista. Szerokie zastosowanie polimerów sprawia, że praktycznie nie jesteśmy w stanie się już bez nich obyć. To właśnie jest wytłumaczeniem, dlaczego tak wiele ośrodków na całym świecie skupia swoją uwagę na badaniach związanych z poszukiwaniem coraz to nowszych metod otrzymywania materiałów o zadanych, specyficznych właściwościach.

Nawet niewielka zmiana w strukturze polimeru wpływa na jego właściwości, a co za tym idzie również na zastosowanie. W związku z tym, celowe wydaje się wykorzystanie dokładnie przebadanych syntetycznie i teoretycznie kompleksów metali przejściowych w reakcjach polimeryzacji oraz ich kontrolowania. Wśród wielu przebadanych związków, kompleksy żelaza okazały się doskonałymi katalizatorami w reakcjach polimeryzacji zarówno pod względem selektywności i produktywności oraz także ze względu na niską cenę i małą toksyczność²²⁶.

Synteza polietenu i pokrewnych poliolefin stanowi jedną z najbardziej rozwiniętych i dochodowych produkcji przemysłowych na całym świecie. Po raz pierwszy związek żelaza został wykorzystany jako katalizator w reakcji polimeryzacji etylenu w tym samym czasie przez Gibsona²⁴³ i Brookharta²⁴⁴ w 1998 roku. W obu przypadkach aktywny katalizator był otrzymany z kompleksu żelaza z 2,6-bis(imido)pirydylem w obecności metyloalumoksanu. Związek ten, z rozbudowanymi *orto*-podstawionymi grupami aryłowymi połączonymi z iminowymi atomami azotu, okazał się bardzo efektywnym katalizatorem charakteryzującym się wysoką selektywnością i aktywnością, a sama reakcja prowadziła do otrzymania tylko liniowego polietylenu²²⁶.



Rysunek 35. Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu olefin z wykorzystaniem związku żelaza jako katalizatora^{236,245}.

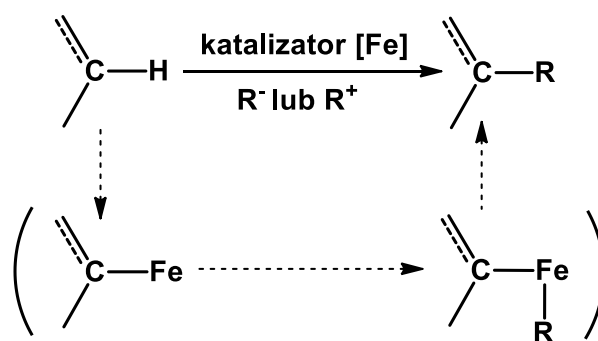
Polimeryzacja rodnikowa jest jedną z najbardziej rozpowszechnionych metod syntezy związków wielkocząsteczkowych. Centrami aktywnymi są rodniki, czyli cząsteczki zawierające niesparowane elektrony charakteryzujące się bardzo dużą reaktywnością, a co za tym idzie małą selektywnością względem innych substancji występujących w reagującym układzie. Jednym z rodzajów tego typu reakcji jest polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (*ang.* ATRP –

atom transfer radical polimerization). Po raz pierwszy tego typu reakcja katalizowana przez związek żelaza została przedstawiona przez Grubbsa²⁴⁵ w 2000 roku (Rysunek 35). Wykorzystane halogenkowe kompleksy żelaza(II) z karbenami były nie tylko pierwszymi tego typu związkami, ale także aktywnymi katalizatorami w ARTP styrenu i metakrylanu metylu charakteryzującymi się dużym stopniem konwersji monomeru²²⁶.

2.3.3.2. Reakcje katalitycznej aktywacji wiązania C-H

Reakcje katalitycznej aktywacji wiązania C-H, które uważane były za „święty Graal” w chemii organicznej aż do lat 90 XX wieku, są obecnie jednymi z podstawowych metod tworzenia wiązania węgiel-węgiel i węgiel-heteroatom²⁴⁶. Pierwsza taka reakcja była katalizowana związkami rutenu²⁴⁷, jednakże ze względu na czynniki ekonomiczne i inne zalety, to związki żelaza wiodą prym w tych badaniach. Zyskują one coraz większe zainteresowanie, co tym samym prowadzi do zastosowania kompleksów żelaza w reakcjach wprowadzania różnych organicznych grup do substratów. W związku z bardzo dużą reaktywnością katalizatorów żelaza, reakcje te zazwyczaj przeprowadzane są w temperaturze pokojowej lub niższej i są znacznie szybsze niż analogiczne przeprowadzone z wykorzystaniem związków palladu²⁴⁸, rutenu²⁴⁹ czy rodu^{250,251}.

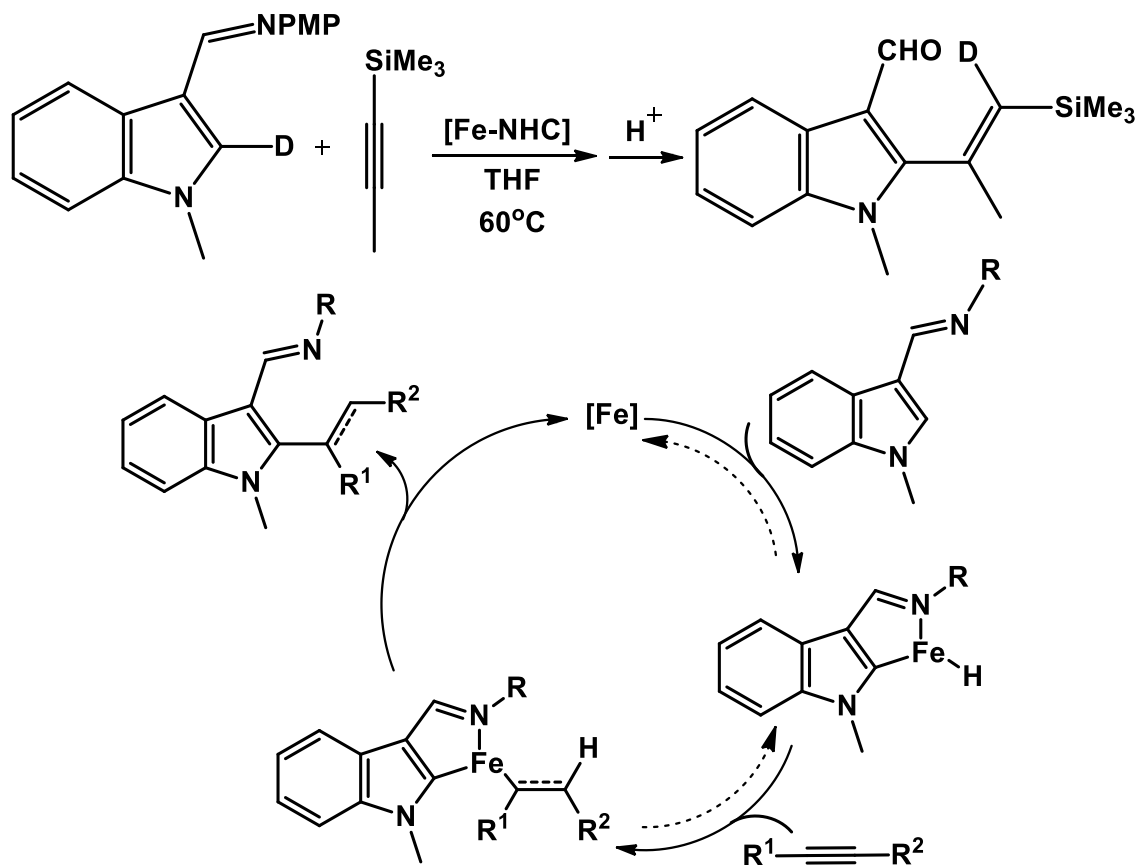
Już w latach 60 XX wieku znane były przykłady aktywacji różnych wiązań C-H, w tym wiązań C(sp)-H, C(sp²)-H oraz C(sp³)-H. Ten typ reakcji prowadzi do tworzenia związków metaloorganicznych żelaza o dobrze zdefiniowanych wiązaniach Fe-C. Teoretycznie, reakcje aktywacji wiązania C-H w obecności związków Fe można podzielić na utleniającą addycję wiązania C-H do niskowalencyjnego kompleksu żelaza w celu utworzenia wiązań C-Fe-H oraz na metatezę wiązania σ lub deprotonacyjną metalację (*ang.* deprotonative metalation, Rysunek 36)²⁴⁶.



Rysunek 36. Schemat reakcji aktywacji wiązania C-H katalizowanej kompleksami żelaza²⁴⁶.

Jednym z przykładów aktywacji wiązania C-H w obecności *N*-heterocyklicznego katalizatora żelazowego ([Fe-NHC], Rysunek 37) przedstawionym w pracy Nakamura i współpracowników^{246,252} jest regioselektywna reakcja silylowanych alkinów i pochodnych styrenu, w której następuje utworzenie wiązania C-C. Aktywny układ metaliczny jest generowany w wyniku reakcji kompleksu żelaza(III) [Fe(acac)₃] z chlorowodorkiem (2,6-dimetylofenylo)imidazolinowym w obecności odczynnika Grignarda PhMgBr. Eksperyment z wykorzystaniem znakowania deuterem potwierdził, że atom deuteru w pozycji C2 indolu został całkowicie włączony

w położenie winylowe (97%), co jest dowodem na to, iż mechanizm ten jest raczej utleniającą addycją wiązania C-H do niskowalencyjnego karbenowego kompleksu żelaza niż deprotonacją. Hydrometalowanie alkinu lub alkenu z wodorkami żelaza poprzedzone redukcijną eliminacją prowadzi do otrzymania produktu i do odtworzenia się katalizatora żelazowego.

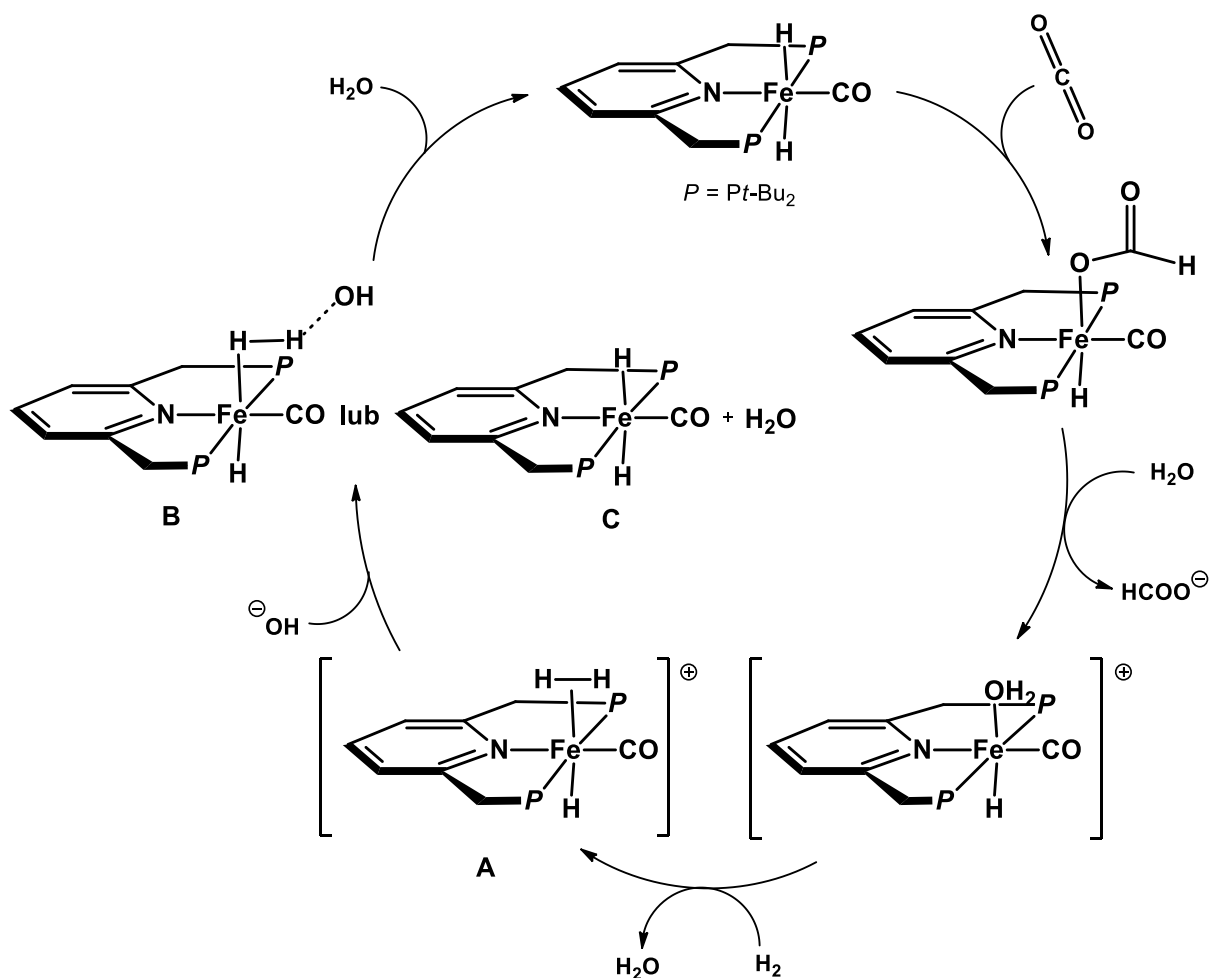


Rysunek 37. Przykład aktywacji wiązania C-H poprzez utleniającą addycję do kompleksu żelaza oraz proponowany cykl katalityczny^{246,252}.

2.3.3.3. Reakcje uwodornienia i odwodornienia

Reaktywność kompleksów metali zależna jest od właściwości elektronowych i sterycznych stabilizujących je ligandów^{253,254}. Teoretycznie twierdzi się, że poszczególne etapy reakcji katalitycznych zachodzą wyłącznie na centrum metalicznym katalizatora, podczas gdy ligandy tylko pasywnie uczestniczą w tworzeniu bądź rozrywaniu wiązań. Jednakże, w ostatnich kilku latach, w badaniach katalitycznych, w których zarówno metal, jak i otaczające go ligandy współpracują ze sobą (*ang.* MLC – metal-ligand cooperation), nastąpił przełom sprawiając, iż takie katalizatory „dwufunkcyjne” stały się bardzo ważnym narzędziem wykorzystywanym w syntezie organicznej²⁵⁵.

Reakcje uwodornienia (*ang.* hydrogenation) i odwodornienia (*ang.* dehydrogenation) są reakcjami do siebie odwrotnymi i polegają na przyłączeniu bądź odłączeniu cząsteczki wodoru H₂ od reagujących cząsteczek. To właśnie w reakcjach uwodornienia ketonów, aldehydów, CO₂, czy estrów oraz odwodornienia kwasu mrówkowego, swoje zastosowanie znalazły katalizatory żelazowe z ligandami kleszczowymi, które można zaliczyć do grona związków MLC²⁵⁵.

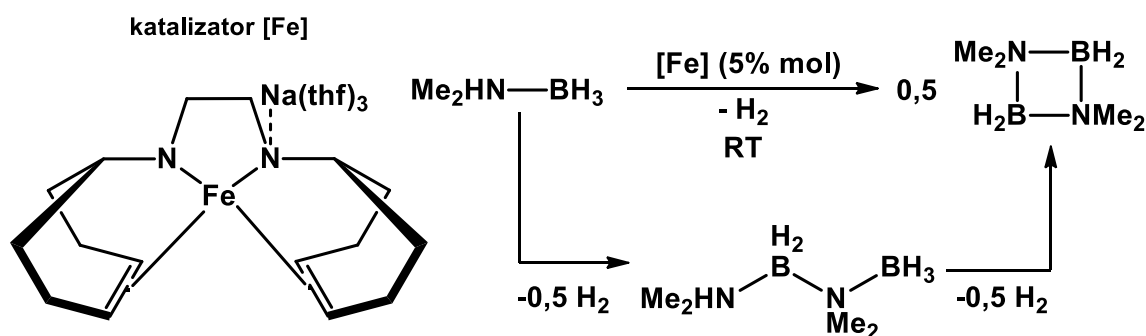


Rysunek 38. Proponowany cykl katalityczny reakcji hydrogenacji CO₂ katalizowanej kompleksem żelaza z ligandem kleszczowym PNP²⁵⁵.

W 2011 roku Milsten i współpracownicy²⁵⁵ przedstawił syntezę dwuwodorkowego kompleksu karbonylowego żelaza stabilizowanego ligandem PNP *trans*-[(*t*-Bu-PNP)Fe(H)₂(CO)], który okazał się wydajnym katalizatorem reakcji uwodornienia CO₂ (Rysunek 38). Jest to reakcja otrzymywania soli sodowej kwasu mrówkowego w wodnym roztworze wodorotlenku sodu w warunkach niskiego ciśnienia. W pierwszym etapie cyklu katalitycznego następuje przyłączenie CO₂ do wyjściowego związku żelaza. Powstały ligand mrówczanowy w kompleksie bardzo szybko zostaje zastąpiony cząsteczką wody, co prowadzi do powstania HCOONa oraz kationowego związku Fe. W dalszych etapach pod wpływem wodoru, tworzy się uwodorniony kompleks przejściowy, z którego w wyniku na przykład deprotonacji skoordynowanego H₂ w **B**, następuje odtworzenie się wyjściowego katalizatora.

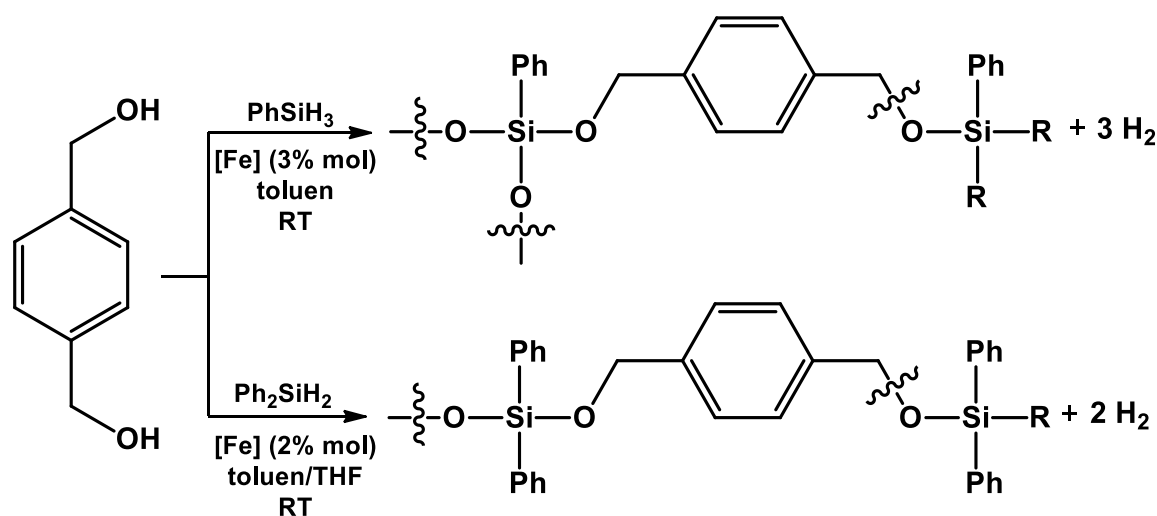
Znanych jest kilka kompleksów żelaza, które również znalazły swoje zastosowanie w reakcjach dehydrogenacji związków takich jak np. *N,N*-dimetyloaminoboran (DMAB), w których występuje „krypto”-wodór, czyli wodór w postaci H^{δ+} i H^{δ-}, interesujących również ze względu na możliwość magazynowania wodoru. Zaliczane są do nich także związki bimetaliczne żelaza(I) z ligandami amidowymi²⁵⁶ uważanymi za analogi ligandów fosfidowych, które stanowią obszar moich zainteresowań (Rysunek 39). Wykorzystanie jako katalizator przedstawionego w badaniach

Grützmachera i współpracowników²⁵⁶ kompleksu prowadzi do całkowitej przemiany wyjściowego związku w 1,3-diaza-2,4-diboretan po upływie czterech godzin. Znakowanie deuterem substratu wykazało, iż etapem limitującym jest deprotonacja grupy aminowej.



Rysunek 39. Reakcja dehydrogenacji DMAB katalizowanej bimetalicznym amidowym kompleksem żelaza(I)²⁵⁶.

Powyższy kompleks jest także prekatalizatorem w reakcjach odwodorniającej alkoholizy silanów z diolami prowadzącej do otrzymania oligo- lub polisililowanych eterów²⁵⁶ (Rysunek 40). Warte podkreślenia jest to, że jedynym produktem ubocznym tej opisanej reakcji jest gazowy H₂, co czyni badania związane z tymi układami jeszcze atrakcyjniejszymi.



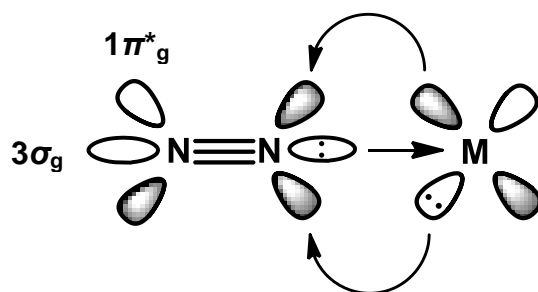
Rysunek 40. Odwodorniające sprzęganie alkoholi z silanami katalizowane bimetalicznym amidowym kompleksem żelaza(I) przedstawionym na rysunku 37²⁵⁶.

2.3.3.4. Reakcja syntezy NH₃ z N₂

Azot występuje w bardzo wielu produktach takich jak nawozy, włókna, polimery syntetyczne czy też materiały wybuchowe. Jednakże, choć w atmosferze występuje w 78%, to ze względu na swoją obojętność chemiczną, a co za tym idzie problemy z aktywacją jego cząsteczek, nadal trudnym jest otrzymanie amoniaku bądź jego pochodnych, w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym.

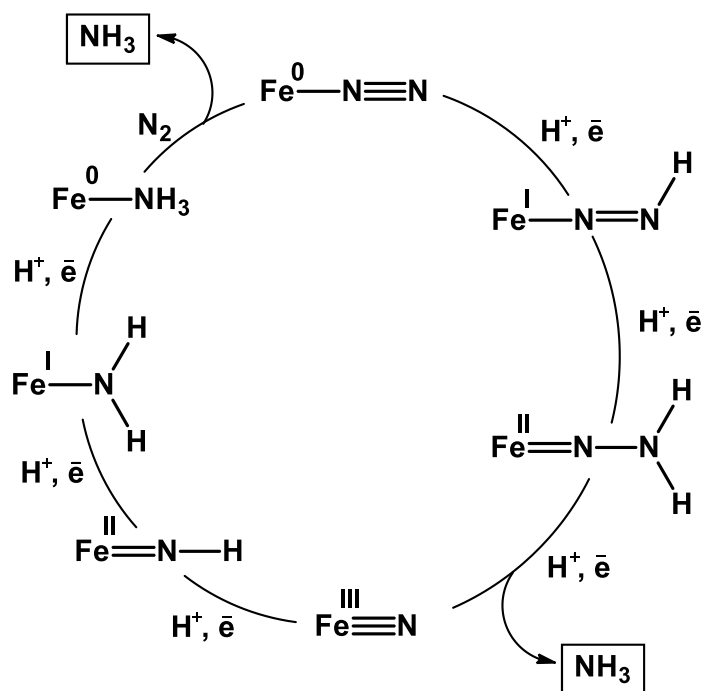
Obecnie, na skalę przemysłową, amoniak jest produkowany z azotu w procesie Habera-Boscha. W celu uzyskania akceptowalnych wydajności przy użyciu katalizatora żelazowego reakcja musi zachodzić w temperaturze 400°C oraz pod ciśnieniem 200-300 atmosfer. W odróżnieniu, biologiczna redukcja azotu przez bakterie przy użyciu enzymu nitrogenazy (punkt 2.1.3., Rysunek 14) zachodzi w warunkach znacznie łagodniejszych. Dotąd określono trzy różnego rodzaju nitrogenazy, których centra aktywne zawierają albo molibden i żelazo, albo wanad i żelazo lub tylko żelazo. Twierdzi się, że to właśnie żelazo odpowiada za właściwości katalityczne tych enzymów, jednakże, pomimo wielu badań z wykorzystaniem różnych technik pomiarowych, mechanizm wiązania azotu i jego konwersji w amoniak nadal pozostaje niewyjaśniony²⁵⁷.

Uważa się, że zasadnicze znaczenie dla funkcjonalizacji N₂ ma sposób wiązania jego cząsteczki z metalem w celu osłabienia silnego wiązania potrójnego pomiędzy atomami azotu. Cząsteczka azotu jest w stanie wiązać się jako zasada Lewisa, a przeniesienie gęstości elektronowej z najwyższego obsadzonego orbitalu molekularnego HOMO (*ang.* Highest Occupied Molecular Orbital) ($3\sigma_g$) na pusty orbital d metalu powoduje utworzenie wiązania σ . Co więcej, pusty antywiązący orbital LUMO azotu ($1\pi^*_g$) może zachowywać się jak kwas Lewisa i akceptować gęstość elektronową z zapelnionego orbitalu d metalu o właściwej symetrii co prowadzi do utworzenia się wiązania π . Wiązanie azotu do metalu może być określone jako zdolność centrum metalicznego do redukcji bądź aktywacji wiązania potrójnego N≡N poprzez przeniesienie gęstości elektronowej na orbitale π^* co powoduje jego osłabienie.



Rysunek 41. Sposób wiązania cząsteczki azotu z centrum metalicznym kompleksu²⁵⁷.

Pierwszy kompleks żelaza z azotem został otrzymany przez Sacco i Aresta²⁵⁸ w 1968 roku. Wielki przełom w syntezie amoniaku z azotu nastąpił w 1991 roku. Leigh i współpracownicy²⁵⁹⁻²⁶¹ zaproponowali cykl katalityczny z wykorzystaniem otrzymanego *in situ* związku żelaza(0) z dmpe [Fe(N₂)(dmpe)₂], którego sprotonowanie prowadziło do otrzymania NH₃ z wydajnością 20% i kompleksu Fe(II). Cykl ten jednak nie mógł być do końca poprawny ze względu na problemy ze stechiometrią. Jedną z najprostszych dróg redukcji azotu do amoniaku wydaje się ta zaproponowana przez Chatta²⁶² w 1978 roku, w której następuje protonowanie azotu, a transfer elektronów odbywa się tylko na pojedynczym centrum metalicznym²⁵⁷.



Rysunek 42. Proponowana przez Chatta²⁶² droga przemiany N₂ w NH₃ z wykorzystaniem kompleksu żelaza²⁵⁷.

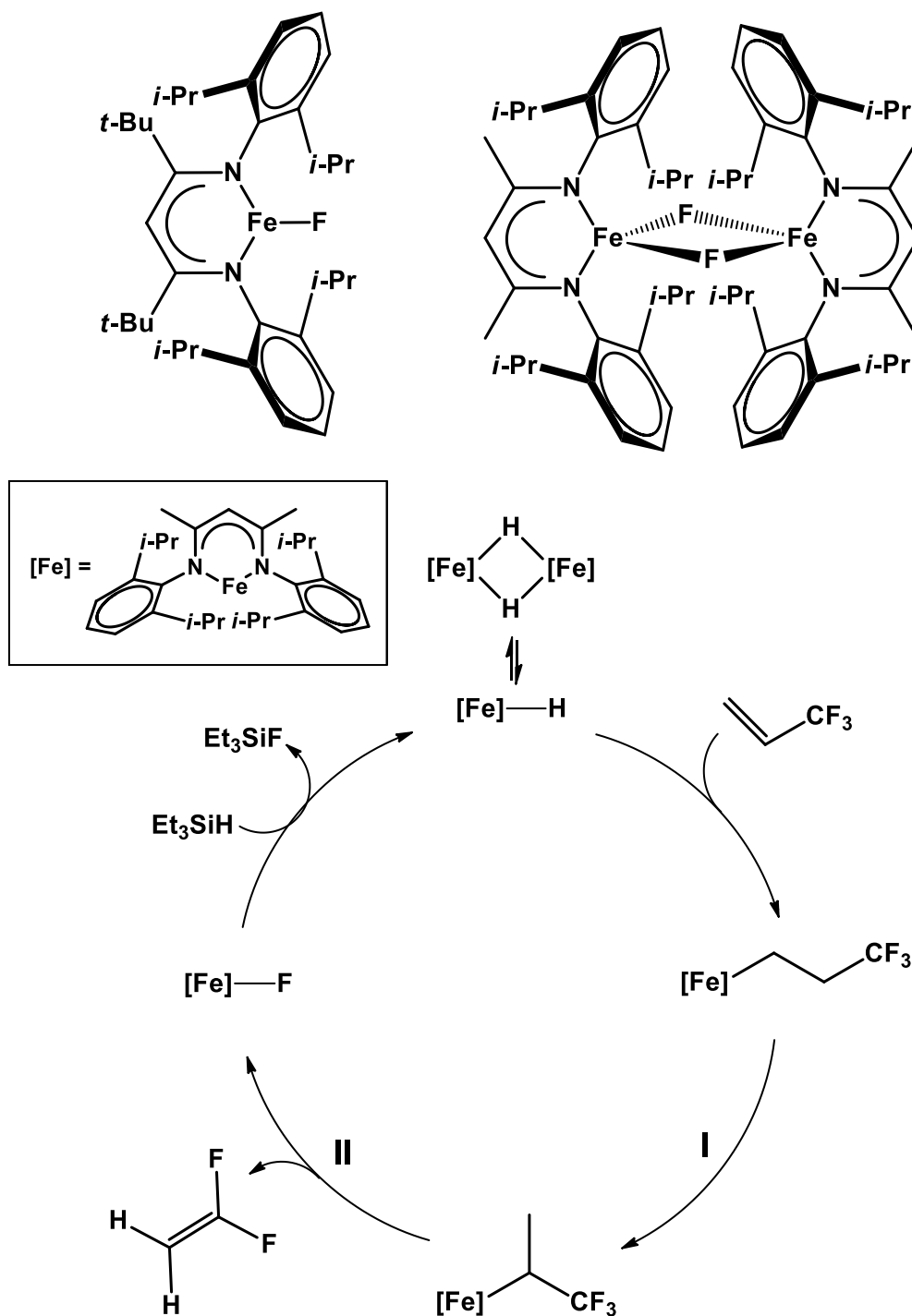
Pomimo imponującej liczby przeprowadzonych badań, w tym także już wcześniej wspomnianych prac Hollanda¹⁰⁷, do dokładnego zrozumienia mechanizmu redukcji azotu do amoniaku są niestety potrzebne dalsze eksperymenty. Przedstawione powyżej, a także w literaturze, szczegóły tej reakcji nie są do końca potwierdzone.

2.3.4. Kompleksy β -diketiminowe żelaza w katalizie

2.3.4.1. Reakcje dehydrofluorowania i hydroaminowania węglowodorów nienasyconych

Bardzo wiele fluorowanych węglowodorów ulega selektywnej reakcji monodefluorowania. Przedstawione przez Hollanda²⁶³ w 2005 prekatalizatory tej reakcji uważane są za jedne z najbardziej aktywnych (Rysunek 43). Warto zauważyć, że kompleks monometaliczny mający duże podstawniki liganda β -diketiminowego jest bardziej wydajny i odpowiedni w przypadku dehydrofluorowania fluorków arylowych, natomiast kompleks bimetaliczny w przypadku fluoroolefin. Dla tego ostatniego został zaproponowany cykl katalityczny, w którym zachodzą reakcje β -H (I) i β -F (II) eliminacji.

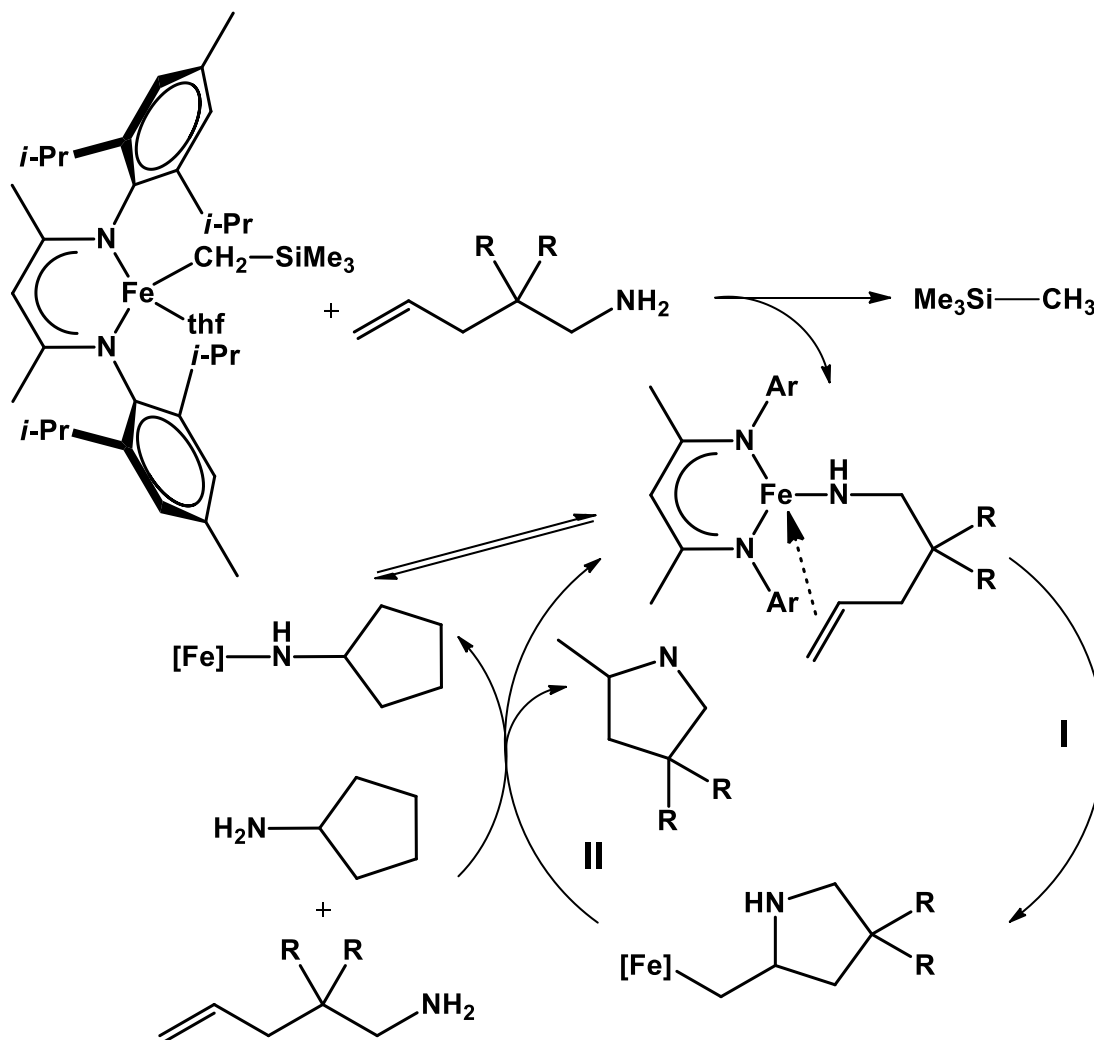
prekatalizatory [Fe]



Rysunek 43. Proponowany cykl katalityczny reakcji dehydrofluorowania z wykorzystaniem β -diketiminowych kompleksów żelaza^{72,263}.

W 2014 roku Hannedouche i współpracownicy²⁶⁴ przedstawił wewnątrzcząsteczkową reakcję cyklohydroaminowania pierwszorzędowych nienasyconych amin alifatycznych przeprowadzoną w obecności alkilowego kompleksu żelaza (Rysunek 44). Początkowym etapem cyklu katalitycznego jest metateza wiązania σ , w celu utworzenia reaktywnego kompleksu amidowego żelaza, a następnie w wyniku insercji (I) tworzy się alkilowy związek przejściowy.

Jego protonoliza (II) prowadzi do otrzymania produktu i odtworzenia się amidowego kompleksu. Przypuszcza się, że ten amidowy kompleks przejściowy pozostaje w równowadze ze związkiem żelaza z cyklopentyloaminą, której obecność wydaje się istotna w zapobieganiu tworzenia się niepożądanych produktów ubocznych.



Rysunek 44. Proponowany cykl katalityczny wewnątrzcząsteczkowej reakcji hydroaminowania katalizowanej β -diketiminowym kompleksem żelaza^{72,264}.

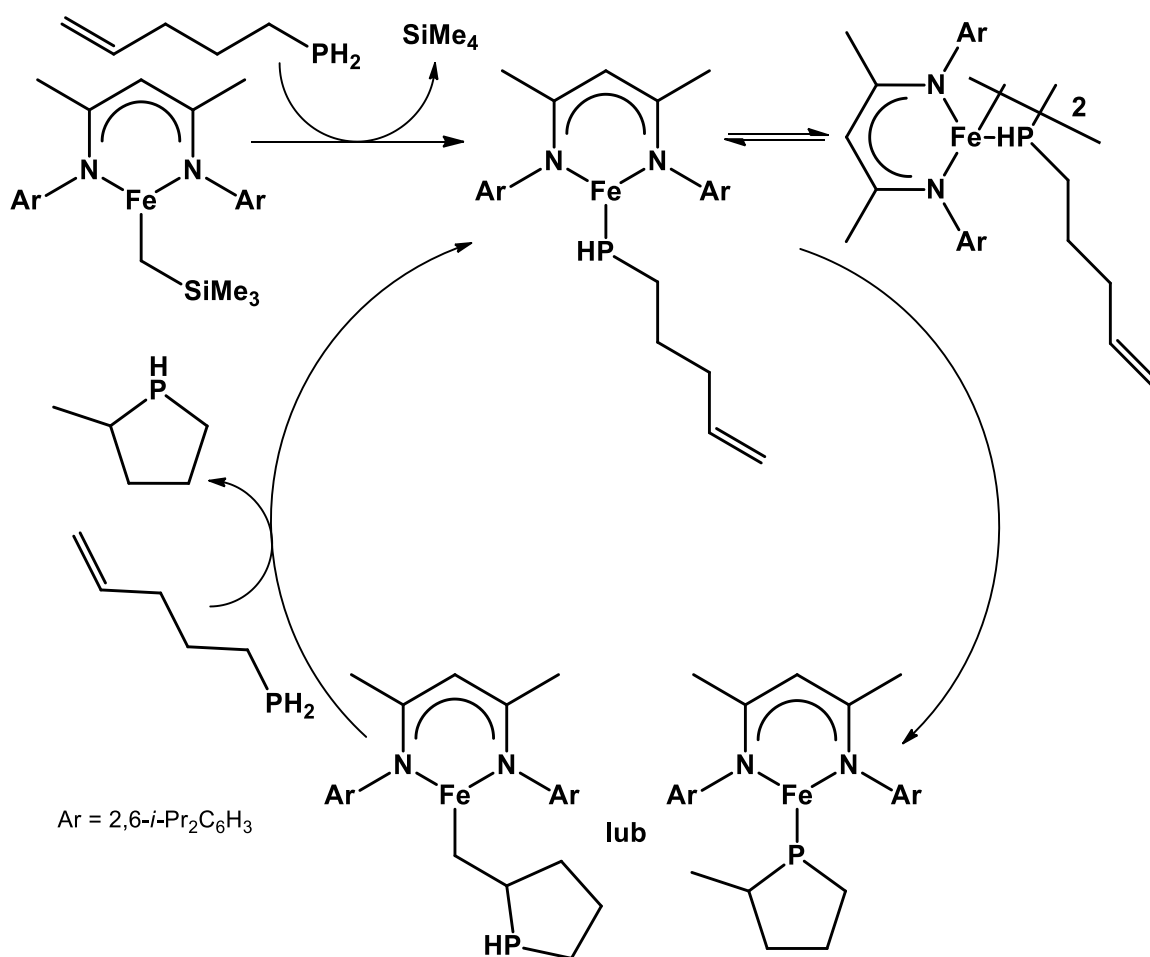
2.3.4.2. Reakcja hydrofosfinowania oraz uwodornienia węglowodorów nienasyconych

Syntetyczne reagenty oraz biologicznie aktywne cząsteczki bazujące na funkcjonalizowanych związkach fosforowych znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle chemicznym, polimerowym czy agrotechnicznym. Przykładem takich związków są fosfiny, w przypadku których, wśród różnych metod ich syntezy, idealnym sposobem tworzenia wiązań P-C wydaje się reakcja hydrofosfinowania (*ang.* hydrophosphination) katalizowana kompleksami metali ze względu na wysoką wydajność i selektywność.

Wśród wielu metod hydrofosfinowania z wykorzystaniem różnego rodzaju kompleksów metali, także ziem rzadkich i metali przejściowych, w dziedzinie tej wciąż jest wiele do zrobienia.

Badania wykonane przez Webster i współpracowników przedstawiają przykłady między-²⁶⁵ oraz wewnątrz-²⁶⁶ cząsteczkowego hydrofosfinowania z wykorzystaniem kompleksu żelaza stabilizowanego ligandem β -diketiminowym.

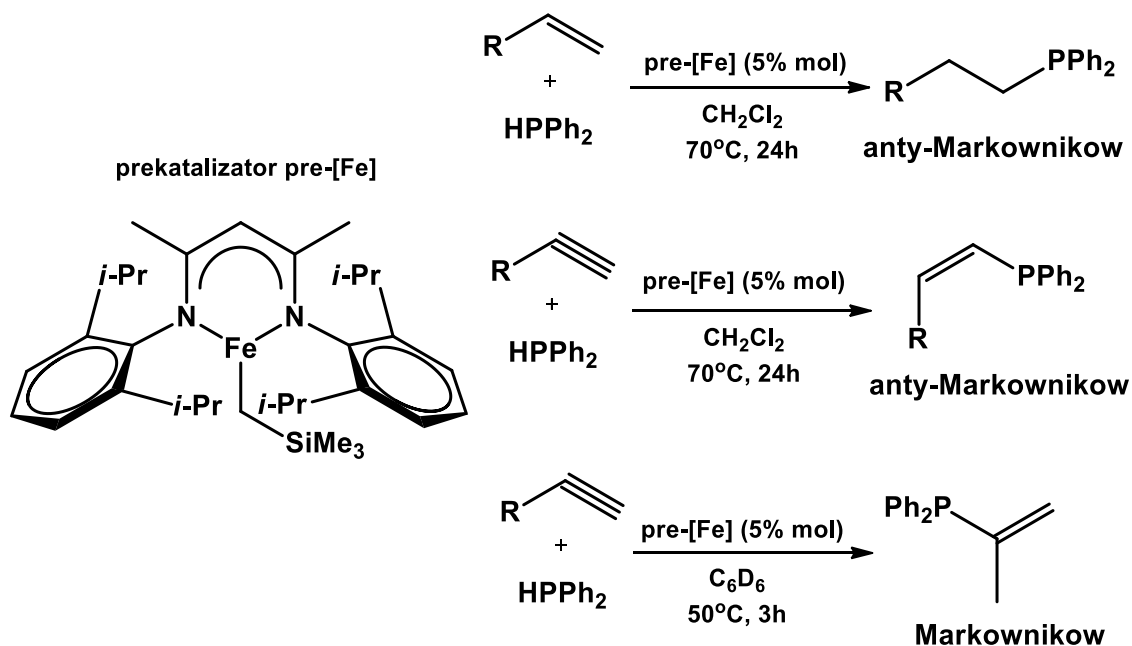
W przypadku wewnątrzcząsteczkowej reakcji hydrofosfinowania trudność leży głównie w otrzymaniu wyjściowego substratu z wykorzystywanego prekatalizatora. Ze względu na problemyz izolacją w postaci krystalicznej oraz paramagnetyczne właściwości kompleksów żelazowych, proponowany cykl katalityczny nie został do końca potwierdzony (Rysunek 45). Naukowcy przedstawili, iż prawdopodobnie reakcja pomiędzy prekatalizatorem i pierwszorzędowym fosfinoalkenem prowadzi do utworzenia aktywnego katalizatora, jakim jest kompleks fosfidowy żelaza, krystalizujący w postaci dimeru. Przeprowadzone badania oraz monomeryczny charakter wyjściowego związku wskazują, iż w roztworze przypuszczalnie występuje aktywny kompleks fosfidowy także w postaci monomeru, dzięki któremu możliwa jest synteza trudnych do otrzymania cyklicznych fosfin. Przypuszcza się, że reakcja ta zachodzi według mechanizmu rodnikowego²⁶⁶.



Rysunek 45. Proponowany cykl katalityczny wewnątrzcząsteczkowej reakcji hydrofosfinowania z udziałem fosfidowego kompleksu żelaza stabilizowanego ligandem β -diketiminowym²⁶⁶.

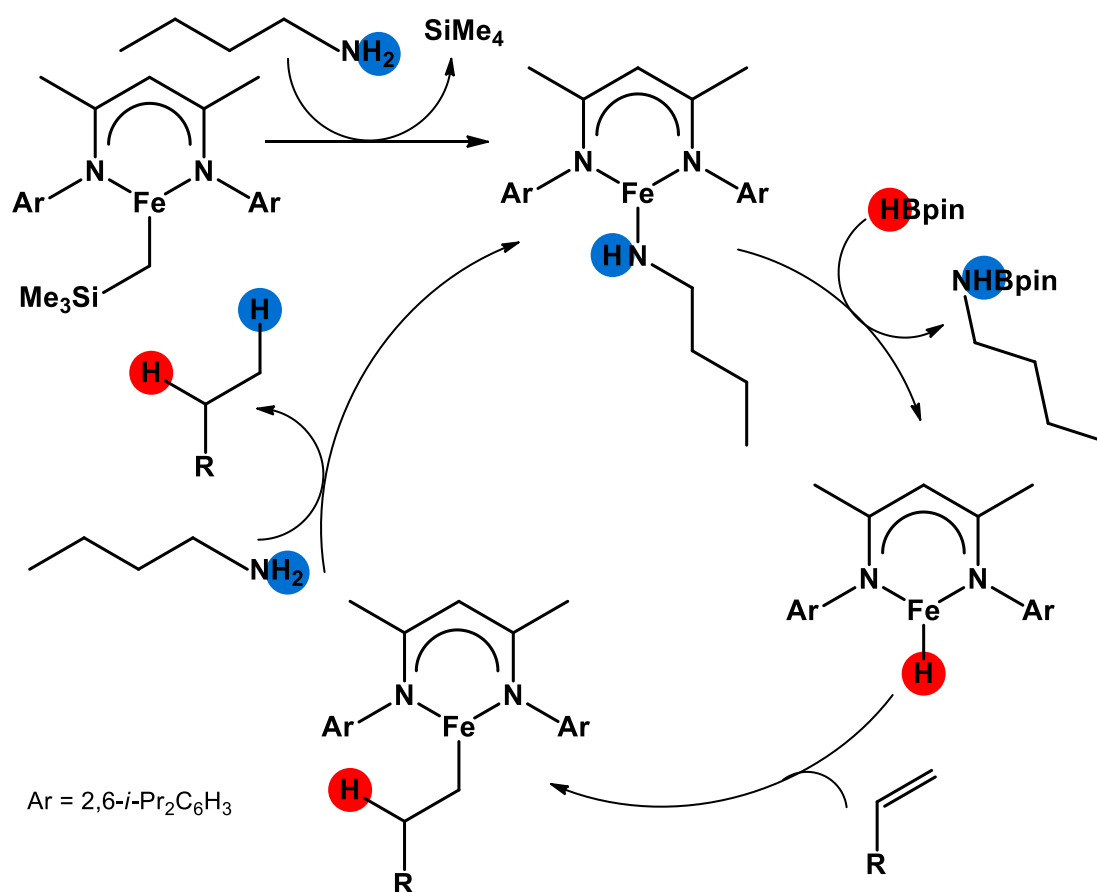
W reakcji międzycząsteczkowej hydrofosfinowania alkenów wymagane są odpowiednie warunki reakcji i obecność CH_2Cl_2 jako rozpuszczalnika. Co ciekawe, gdy medium reakcyjne

zostanie wymienione na benzen, nie zachodzi reakcja tworzenia wiązania P-C, ale sprzęgającego odwodornienia prowadząca do tworzenia wiązań P-P pomiędzy dwiema reagującymi ze sobą cząsteczkami fosfiny. Reakcja ta zostanie przedstawiona w następnym punkcie. Warto wspomnieć, iż w przypadku reakcji alkinów, zależnie od użytego rozpuszczalnika, reakcja hydrofosfinowania zachodzi zgodnie lub niezgodnie z regułą Markownikowa. Ponadto, ze względów elektronowych, reakcje te zachodzą dla związków nienasyconych, w których występują grupy aromatyczne, głównie grupa fenylowa i jej pochodne (Rysunek 46)^{265,267}.



Rysunek 46. Międzycząsteczkowa reakcja hydrofosfinowania węglowodorów nienasyconych z wykorzystaniem kompleksu żelaza stabilizowanego ligandem β -diketiminowym^{265,267}.

Ostatnie doniesienia literaturowe Webster i współpracowników²⁶⁸ z końca 2018 roku dotyczą możliwości wykorzystania wyżej przedstawionego kompleksu również jako prekatalizatora w reakcjach uwodornienia węglowodorów nienasyconych. Jako źródła atomu wodoru wykorzystano n-BuNH₂ oraz 4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolan (katecholoboran, boran pinakolowy, HBpin). Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów z wykorzystaniem reakcji deuterowania i obliczeń kwantowo-mechanicznych DFT, a także wcześniejszych badań dotyczących na przykład hydrofosfinowania, zaproponowano cykl katalityczny, w którym kluczowym jest utworzenie wodorkowego kompleksu żelaza (Rysunek 47). Reakcja ta prowadzona w temperaturze pokojowej w bardzo krótkim czasie (30-60 minut) może być wykorzystana w przypadku bardzo szerokiej gamy związków nienasyconych, w tym także nieaktywnych alkenów takich jak 1-heksen.

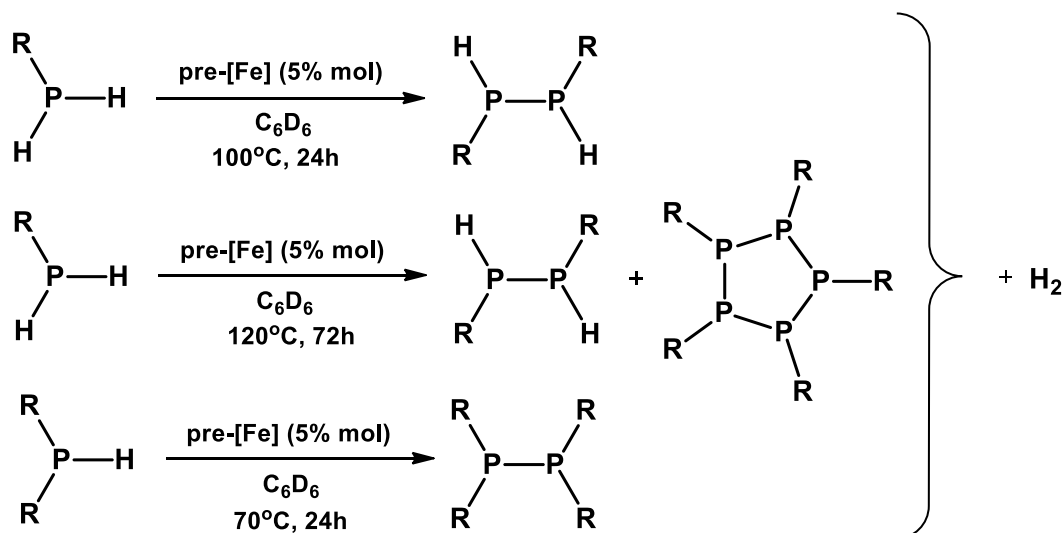


Rysunek 47. Proponowany cykl katalityczny reakcji uwodornienia węglowodorów nienasyconych z wykorzystaniem kompleksu żelaza stabilizowanego ligandem β -diketiminowym²⁶⁸.

2.3.4.3. Reakcje sprzęgającego odwodornienia fosfin

Reakcje sprzęgającego odwodornienia w obecności katalizatora (*ang.* dehydrocoupling, DHC) są jedną z lepszych i wydajniejszych metod tworzenia wiązania P-P, w których jedynym produktem ubocznym jest gazowy wodór. W takich reakcjach swoje zastosowanie znalazł również kompleks otrzymany przez grupę badawczą Webster²⁶⁵, wykorzystany w reakcjach hydrofosfinowania.

Prawdopodobny mechanizm tej rodnikowej reakcji sprzęgającego odwodornienia pierwszo- i drugorzędowych fosfin polega na reakcji prekatalizatora żelazowego z nadmiarem fosfiny w C₆D₆ prowadzącej przypuszczalnie do utworzenia przejściowego kompleksu fosfidowego żelaza. Następnie, w kolejnym etapie reakcja tego związku z kolejną cząsteczką fosfiny mogłaby doprowadzić do uwolnienia produktu DHC, czyli difosfanu i utworzenia kompleksu wodorkowego metalu, a ten z kolei mógłby zareagować z kolejną cząsteczką fosfiny, co powodowałoby uwolnienie wodoru i odtworzenie aktywnego katalizatora. Ten proponowany cykl katalityczny opiera się na obliczeniach kwantowo-mechanicznych i nie został do tej pory potwierdzony eksperymentalnie. Również w tym przypadku ze względu na aspekt elektronowy, fosfiny ulegające reakcji DHC zawierają w swoich strukturach grupy aromatyczne.

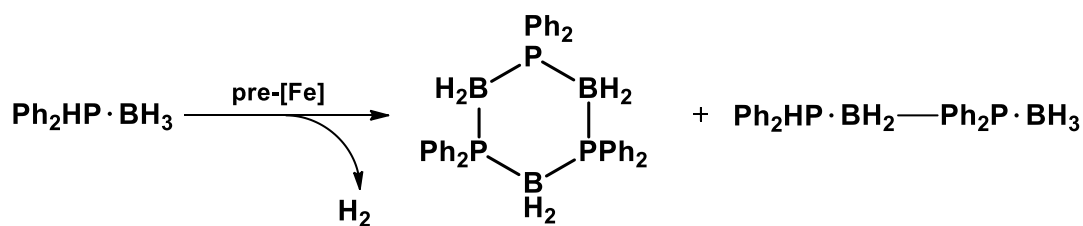


Rysunek 48. Ogólny schemat reakcji sprzęgającego odwodornienia pierwszo- i drugorzędowych fosfin z wykorzystaniem kompleksu żelaza z ligandami β -diketiminowymi²⁶⁵.

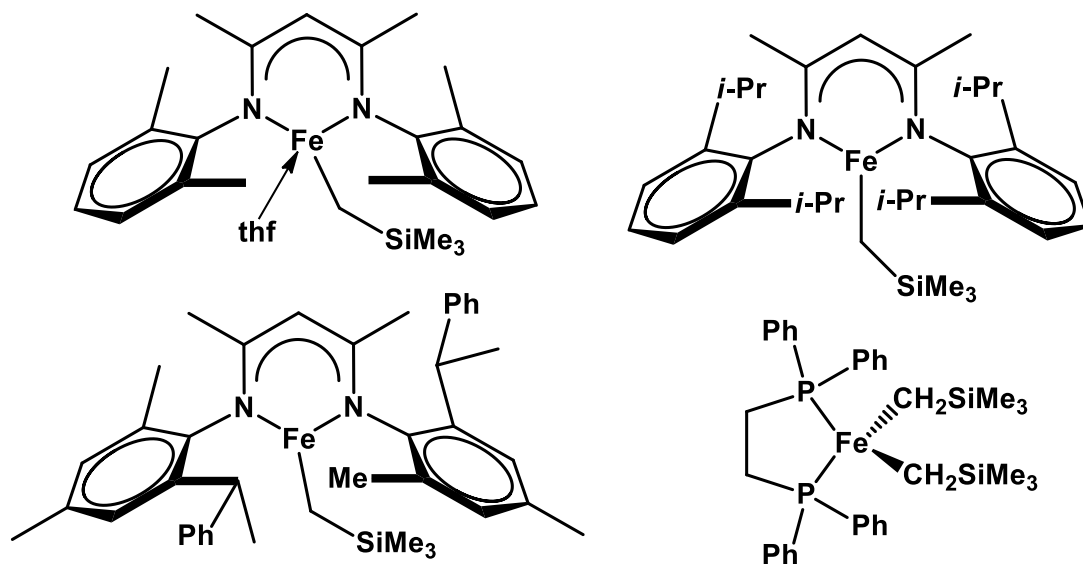
2.3.4.4. Reakcja sprzęgającego odwodornienia amino- i fosfinoboranów

Reakcje sprzęgającego odwodornienia cieszą się ogromnym zainteresowaniem w obecnych badaniach katalitycznych. Przykładem powyższego mogą być reakcje DHC aminoboranów²⁶⁹, które ze względu na dużą wydajność otrzymywania wodoru, związaną z masą cząsteczkową wyjściowego substratu, mogą być również doskonałym sposobem jego magazynowania. Ponadto reakcje te, w zależności od użytych pochodnych boranów, mogą być oczywiście wykorzystane do syntezy nowych związków, w tym również polimerów²⁶⁹.

W pracach Webster i współpracowników^{269,270}, przedstawiono prekatalizatory żelazowe wykorzystywane w reakcji sprzęgającego odwodornienia fosfinoboranów (Rysunek 49). Przedstawienie dokładnego mechanizmu DHC fosfinoboranów jest utrudnione, głównie ze względu na właściwości paramagnetyczne wykorzystywanych związków żelaza. Wykonane przez naukowców podstawowe badania polegające na modelowej reakcji DHC $\text{Ph}_2\text{HP}\cdot\text{BH}_3$, wskazują, że dodatek PMe_3 nie powoduje otrzymania cyklicznego związku. Co ciekawe, standardowa reakcja w obecności związku żelaza i przy podwyższonej temperaturze prowadzi do powstania związku cyklicznego z 99% wydajnością, natomiast gdy brak jest katalizatora, tworzy się związek liniowy z wydajnością 39%. Jest to dowodem na to, że reakcja katalityczna jest reakcją homogeniczną i wymaga użycia kompleksu żelaza. Dalsze analizy wskazały, że nie będzie ona jednak mechanizmem rodnikowym.

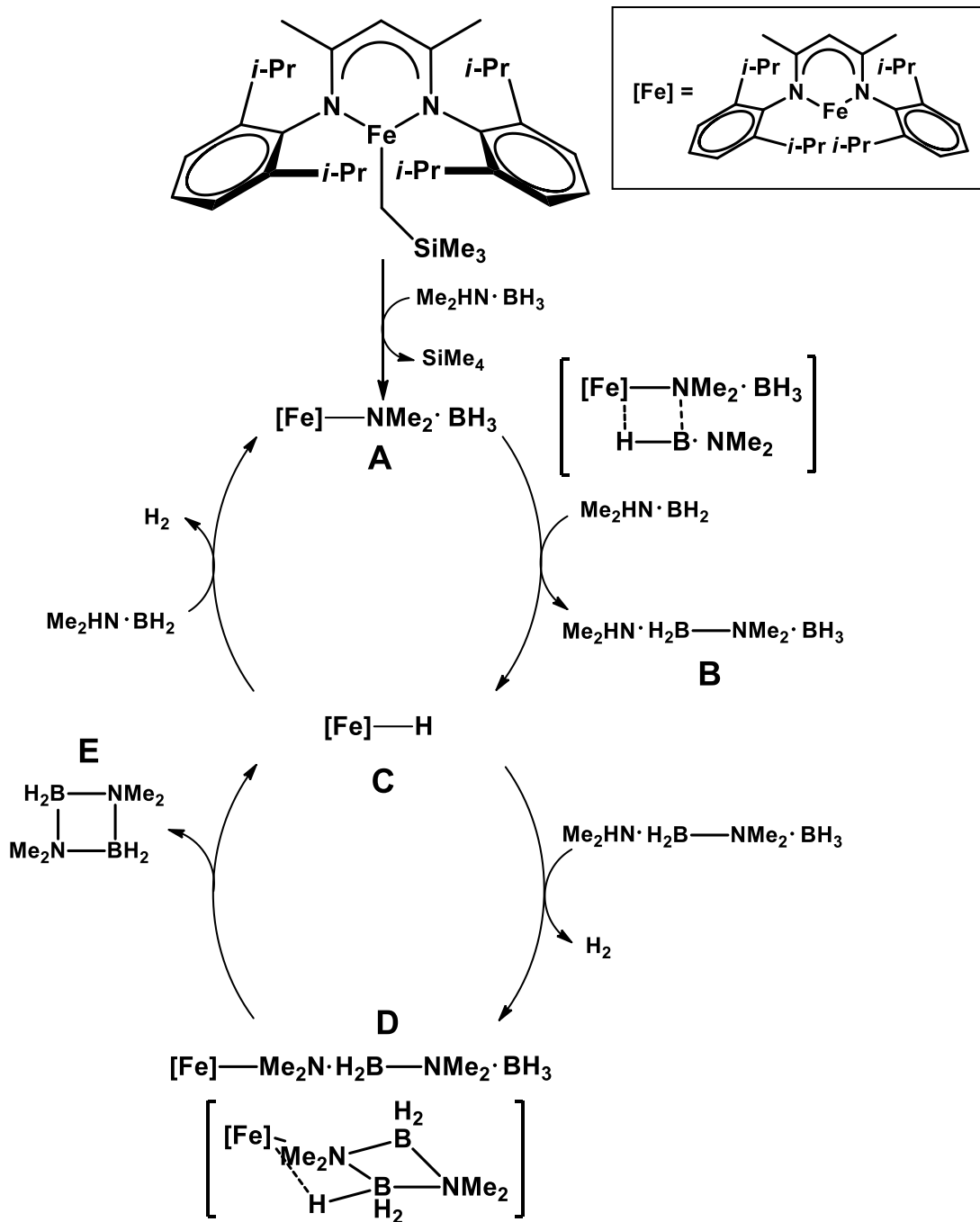


prekatalizatory pre-[Fe]



Rysunek 49. Reakcja sprzęgającego odwodornienia fosfinoboranów oraz wykorzystywane katalizatory β -diketiminowe żelaza²⁶⁹.

Na podstawie badań eksperymentalnych w przypadku aminoboranów Webster i współpracownicy²⁶⁹ przedstawili proponowany cykl katalityczny składający się na wielu etapach z reakcji metatezy wiązań σ (Rysunek 50). Prawdopodobnie wykorzystany prekatalizator jest aktywowany przez dimetyloaminoboran, co prowadzi do otrzymania amidoboranowego związku przejściowego żelaza **A**. Stechiometryczna reakcja wyjściowego kompleksu żelaza z dimetyloaminoboranem nie skutkuje uzyskaniem kompleksu amidoboranowego, co wskazuje przypuszczalnie, że jest to związek przejściowy i od razu w cyklu katalitycznym przechodzi w **D**. W reakcji związku przejściowego **A** z kolejnym ekwiwalentem aminoboranu tworzy się przejściowy dimer **B** i kompleks wodorkowy żelaza **C** przedstawiony jako monomer, krystalizujący w postaci dimeru. Z racji dużej reaktywności **C** jest w stanie reagować w dalszych etapach z kolejnymi cząsteczkami aminoboranu, powodując tym samym wydzielanie się wodoru.



Rysunek 50. Proponowany cykl katalityczny sprzęgającego odwodornienia aminoboranów z wykorzystaniem β -diketiminowego kompleksu żelaza jako prekatalizatora²⁶⁹.

Rozdział 3.

Dyskusja wyników

3.4. Wstęp

Swoją pracę naukową rozpoczęłam w grupie badawczej prof. Jerzego Pikiesa już w 2011 roku, a jej wynikiem były zarówno praca inżynierska²⁷¹, jak i magisterska²⁷². W tym okresie nauczyłam się korzystać z linii próżniowo-argonowej, otrzymałam wiele związków fosforowych, brałam czynny udział jako stażysta, dyplomant, czy też główny wykonawca w wielu projektach badawczych zarówno zagranicznych, jak i krajowych, a także zapoczątkowałam swoje badania związane właśnie z kompleksami żelaza.

Tak jak już przedstawiłam w części teoretycznej na podstawie przeprowadzonego przeglądu literaturowego, ligandy β -diketiminowe, obok wszechobecnych ligandów cyklopentadienylowych, stanowią potężną grupę ligandów stabilizujących niskie stopnie utlenienia metali tworząc unikalne środowiska koordynacji. Popularność tego monoanionowego chelatującego układu jest także spowodowana łatwością w jego syntezie. W zależności od doboru podstawników połączonych z atomami azotu bądź atomami węgla budującymi szkielet liganda nacnac mogącymi charakteryzować się różnymi właściwościami przestrzennymi, jak i elektronowymi, możliwym jest otrzymanie wielu różnorodnych związków. Same podstawniki natomiast nie tylko wpływają na strukturę danego kompleksu, ale również na jego reaktywność. Co więcej, użycie nacnac jako koliganda w badanych układach przyczynia się do otrzymania pożądaných produktów metalicznych w postaci krystalicznej z dużymi wydajnościami. Do tej pory zostało otrzymanych bardzo wiele ciekawych kompleksów metali, wśród których część z nich znalazła swoje zastosowanie w syntezie metaloorganicznej, czy też katalizie. Wiele z nich także, tak jak związki żelaza, okazuje się doskonałymi modelami centrów aktywnych enzymów, czy też prekursorami fosforków metali.

Głównym substratem metalicznym wykorzystanym do syntezy omawianých kompleksów był związek żelaza(II) z ligandem β -diketiminowym [(Dippnacnac)FeCl₂Li(dme)₂] (**1**). Na wybór tego związku miały wpływ badania Stephana i współpracowników, którzy otrzymali kompleksy fosfinidowe (RP) żelaza stabilizowane dodatkowo ligandami β -diketiminowymi²⁷³. Ponadto, drugim kluczowym substratem, okazał się bromek żelaza(II) koordynowany dwoma cząsteczkami rozpuszczalnika [FeBr₂(thf)₂] (**2**). Doskonałymi prekursorami ligandów fosforowych okazały się być także w przypadku kompleksów żelaza pochodne litowe difosfanów R₂P-P(SiMe₃)Li oraz fosfidy R₂PLi. Wszystkie wykorzystane substraty, jak i otrzymane produkty, są związkami wrażliwymi na utlenienie i hydrolizę dlatego też wszystkie reakcje i manipulacje zostały przeprowadzone przeze mnie z wykorzystaniem linii próżniowo-argonowej oraz techniki Schlenka.

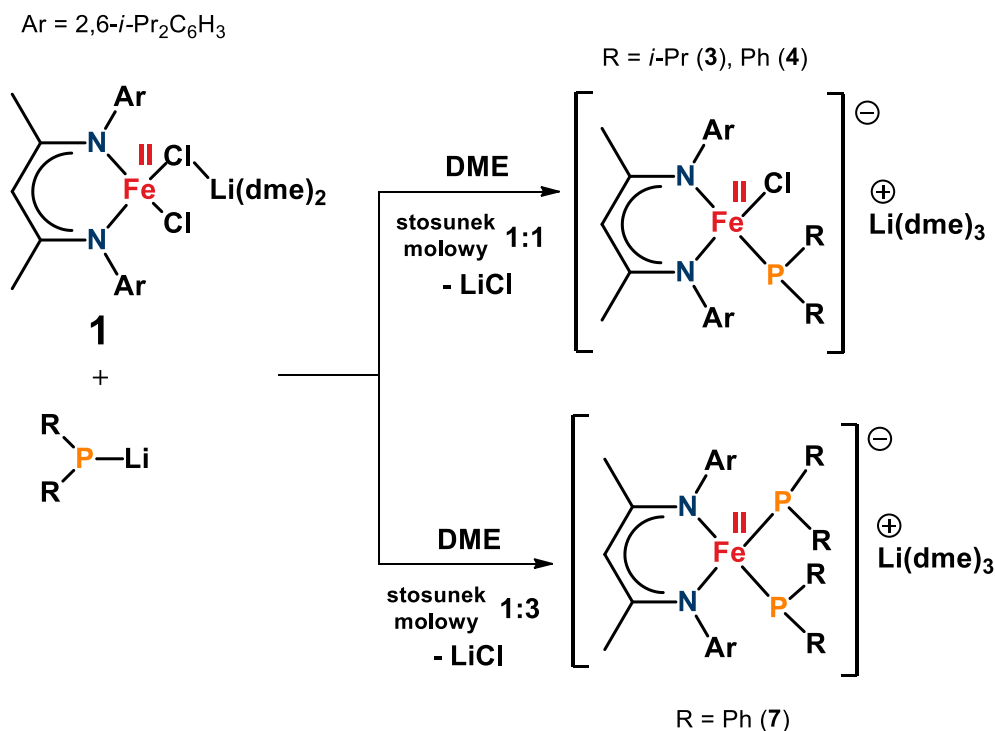
W ramach już wcześniej wspomnianych prac inżynierskiej²⁷¹ oraz magisterskiej²⁷² przeprowadziłam szereg wstępnych eksperymentów prowadzących do otrzymania fosfanylofosfidowych kompleksów żelaza(II) z koligandem β -diketiminowym, a w czasie pierwszego roku studiów doktoranckich skupiłam się na optymalizacji syntezy tych związków oraz zbadaniu ich właściwości. W kompleksach fosfanylofosfidowych występuje jednakże duża możliwość różnego rodzaju przegrupowań, reakcji ubocznych będących wynikiem rozerwania wiązań P-P oraz tworzenia związków polifosforowych, co prowadzi do otrzymania dużej gamy różnorodnych struktur i problemów z izolacją. W przypadku związków z ligandami fosfidowymi R_2P trudności te są wyeliminowane, dlatego też główna część badań wykonanych w ramach rozprawy doktorskiej dotyczy właśnie kompleksów fosfidowych żelaza.

3.2. Kompleksy fosfidowe żelaza(II) stabilizowane ligandem β -diketiminowym

3.2.1. Synteza

W celu otrzymania kompleksów fosfidowych wybrałam metodę, która polega na reakcji kompleksu β -diketiminowego żelaza(II) $[(Dippnacnac)FeCl_2Li(dme)_2]$ (**1**) z różnymi fosfidami: $i\text{-Pr}_2\text{PLi}$, $t\text{-Bu}_2\text{PLi}$, Ph_2PLi , Cy_2PLi . Na podstawie otrzymanych wyników mogę stwierdzić, iż przebiegiem reakcji można sterować dobierając odpowiednio medium reakcyjne, stosunek molowy reagentów, czy także podstawniki połączone z atomem fosforu różniące się zawadą steryczną bądź właściwościami elektronowymi. W reakcje prowadzonych w rozpuszczalniku donorowym takim jak DME otrzymałam kompleksy anionowe. W zależności od tego, czy użyłam reagentów w stosunku stechiometrycznym, czy też nadmiaru fosfidu, otrzymałam odpowiednio terminalne czterokoordynacyjne kompleksy monofosfidowe **3**, **4** (Rysunek 51) oraz **5**, **6** (Rysunek 52), a także difosfidowy **7** (Rysunek 51).

Głównym etapem tej reakcji jest nukleofilowa substytucja jednego lub dwóch atomów chloru w wyjściowym kompleksie β -diketiminowym żelaza(II) **1**, a siłą napędową reakcji jest wytrącanie się nierozpuszczalnego chlorku litu. Syntezy prowadzone przy równomolowym stosunku reagentów prowadzą do powstawania kompleksów monopodstawionych. Trójrotny nadmiar fosfidu prowadzi do otrzymania kompleksu difosfidowego $[(Dippnacnac)Fe(PPh_2)_2][Li(dme)_3]$ (**7**) tylko w przypadku reakcji z Ph_2PLi . Związane jest z mniejszą zawadą steryczną grup Ph i brakiem tendencji do tworzenia mostkowanych kompleksów diżelazowych w porównaniu z innymi fosfidami (podrozdział 3.3.). Nadmiar fosfidu widoczny na widmie $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR zmierzonym dla mieszaniny reakcyjnej jest warunkiem koniecznym dla uzyskania kompleksu difosfidowego **7**. W przypadku tej reakcji ważnym jest także czas jej prowadzenia. Okazuje się, że aby całkowicie przereagowały substraty niezbędnym jest mieszanie roztworu reakcyjnego przez kilka dni. Gdy nie zachowa się opisanych powyżej warunków, krystalizacja prowadzi do otrzymania mieszaniny produktów w postaci krystalicznej: kompleksu $[(Dippnacnac)Fe(Cl)PPh_2][Li(dme)_3]$ (**4**) oraz **7**.

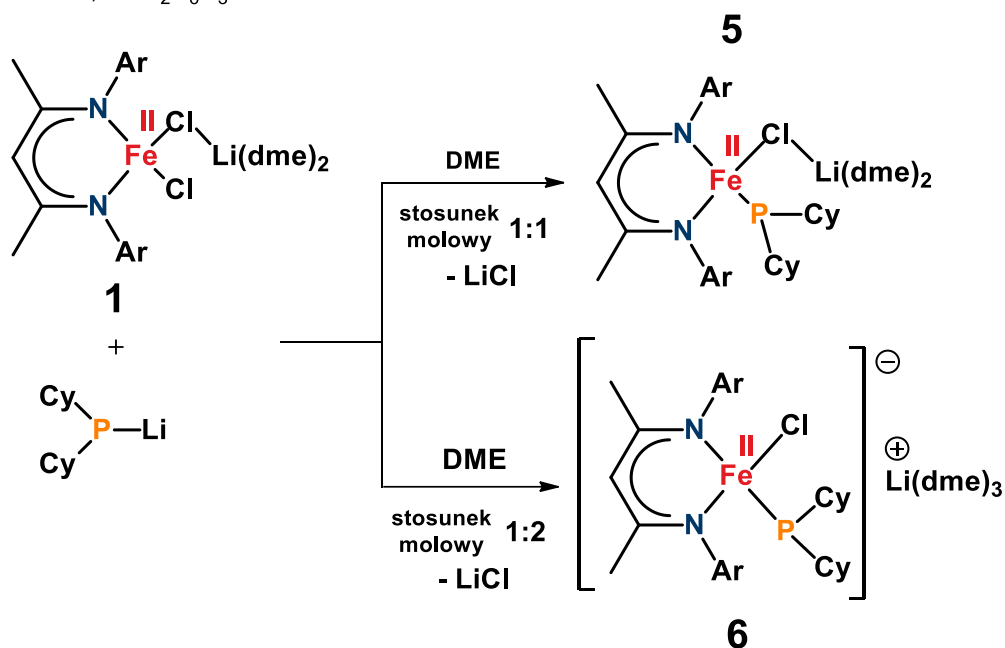


Rysunek 51. Schemat reakcji syntezy anionowych mono- (3, 4) oraz dipodstawionych (7) fosfidowych kompleksów żelaza z koligandem β-diketiminowym.

Wszystkie reakcje oraz krystalizacje przeprowadziłam w rozpuszczalniku donorowym, jakim był 1,2-dimetoksyetan. Co ciekawe, dodatek eteru koronowego 12-korona-4 do roztworów mieszanin reakcyjnych kompleksów 3 oraz 7 prowadził do otrzymania dwóch nowych związków w postaci krystalicznej (3', 7'), w których kation litu kompleksowany jest przez cząsteczki eteru koronowego.

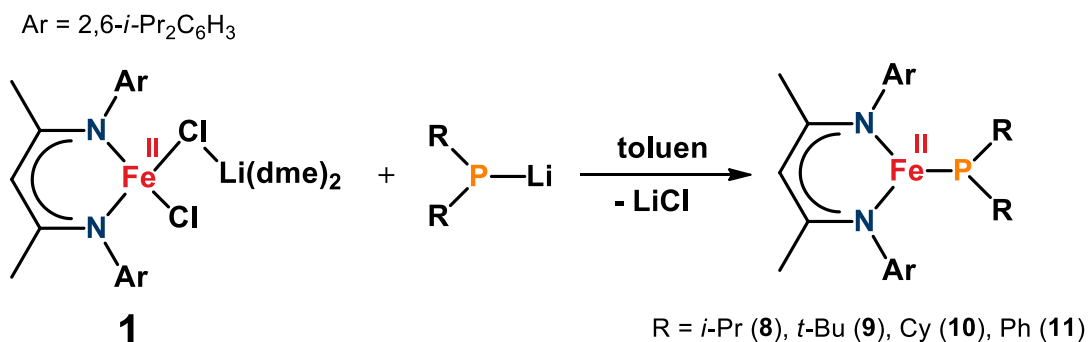
Reakcja z Cy₂PLi ma zaskakujący przebieg. Ku mojemu zdziwieniu to nie reakcja pomiędzy substratem metalicznym 1 a prekursorem fosforowym w stosunku molowym 1:1 prowadzi do otrzymania kompleksu analogicznego do 3 czy 4, a działanie dwukrotnym nadmiarem fosfidu (6, Rysunek 52). Natomiast gdy, zastosuje się równomolowy stosunek reagentów możliwe jest otrzymanie kompleksu [(Dippnacnac)Fe(Cl)PCy₂Li(dme)₂](dme) (5), w którym nie nastąpiło odseparowanie kationu litu od atomu chloru w powstałym związku (Rysunek 52).

Ar = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃



Rysunek 52. Schemat reakcji syntezy anionowych monopodstawionych β -diketiminowych kompleksów żelaza z ligandem PCy_2 .

Zastosowanie mniej polarnych rozpuszczalników takich jak toluen (na etapie reakcji chemicznych) lub pentan (do krystalizacji), prowadzi do otrzymania czterech nowych kompleksów obojętnych 8 – 11 (Rysunek 53). Kompleksy te zostały otrzymane przy równomolowym stosunku reagentów, pomiędzy 1 oraz fosfidami takimi jak $t\text{-Bu}_2\text{PLi}$, $i\text{-Pr}_2\text{PLi}$, Ph_2PLi i Cy_2Li . Związki te są kompleksami trójkoordynacyjnymi, gdzie atomy azotu, fosforu i żelaza leżą niemal w jednej płaszczyźnie.

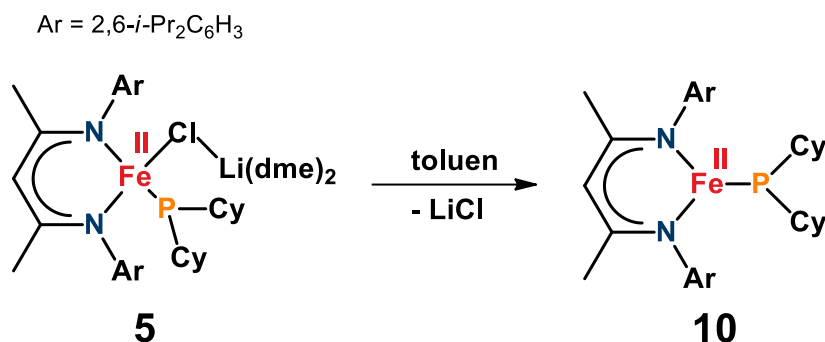


Rysunek 53. Reakcja syntezy obojętnych fosfidowych kompleksów żelaza stabilizowanych ligandem β -diketiminowym.

Podobnie jak w przypadku anionowych kompleksów żelaza z ligandami fosfidowymi, tak i tutaj jest to nukleofilowa substytucja atomu chloru w cząsteczce 1. Z przyczyn termodynamicznych siłą napędową całego procesu jest wytrącanie się bezpostaciowego osadu chlorku litu (duża entalpia sieciowa LiCl). Syntezy przedstawionych kompleksów zostały przeze mnie wielokrotnie powtórzone w celu optymalizacji, a prezentowane związki, w postaci bardzo

ciemnych kryształów, zostały otrzymane w wyniku krystalizacji z pentanu w obniżonej temperaturze.

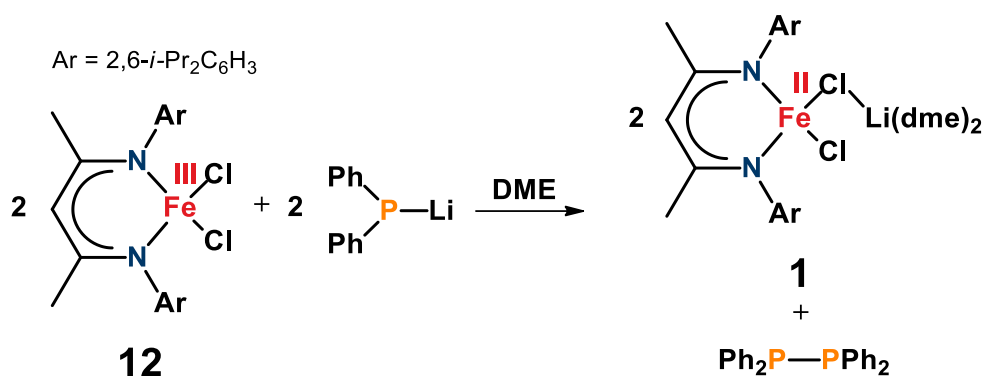
Kompleksy obojętne mogą być także otrzymane z odpowiadających im kompleksów anionowych. Reakcja polegająca na rozpuszczeniu anionowego kompleksu fosfidowego żelaza **5** w toluenie, a następnie krystalizacji z pentanu, prowadzi do przekształcenia się **5** w neutralny kompleks **10** (Rysunek 54). Sposób ten jest niestety dużo mniej wydajny w porównaniu z wcześniej opisaną metodą polegającą na reakcji wyjściowego kompleksu żelaza **1** z odpowiednimi fosfidami w toluenie.



Rysunek 54. Przykładowa reakcja syntezy obojętnego kompleksu fosfidowego stabilizowanego ligandem β -diketiminowym z odpowiadającym mu kompleksu anionowego.

Wszystkie przedstawione tutaj kompleksy otrzymałam z zadowalającymi wydajnościami (kompleksy anionowe 29-53%, kompleksy obojętne 28-55%) co umożliwiło dalsze badania. Jedynym wyjątkiem jest kompleks [(Dippnacnac)FeP*i*-Pr₂] (**8**), w przypadku którego wydajność reakcji syntezy była zaledwie 5%.

Logicznym rozszerzeniem pracy była próba otrzymania kompleksów fosfidowych żelaza(III) przykładowo w reakcji pomiędzy fosfidem Ph₂PLi a β -diketiminowym kompleksem Fe(III) [(Dippnacnac)FeCl₂] (**12**) w DME. Co ciekawe, reakcja ta nie prowadzi do otrzymania analogicznych kompleksów Fe(III), a jej produktami są wyizolowany w postaci krystalicznej kompleks **1** oraz symetryczny difosfan Ph₂P-PPh₂ będący wynikiem utleniającej dimeryzacji fosfidu (Rysunek 55). Obecność takiego difosforowego układu została potwierdzona za pomocą spektroskopii ³¹P NMR. Reakcję tą również przeprowadziłam w rozpuszczalniku niepolarnym takim jak toluen, jednakże w tym przypadku nie udało mi się wyizolować produktu w postaci krystalicznej. Przypuszczam, że z uwagi na charakter użytego medium reakcyjnego, oprócz difosfanu możliwe jest tworzenie dimerycznego układu [(Dippnacnac)FeCl₂]₂. Reakcja ta, a przede wszystkim powstawanie symetrycznego difosfanu, stała się inspiracją do dalszych badań nad reaktywnością chemiczną otrzymanych kompleksów.



Rysunek 55. Schemat reakcji pomiędzy β -diketiminowym kompleksem żelaza(III) a Ph_2PLi .

3.2.2. Badania strukturalne

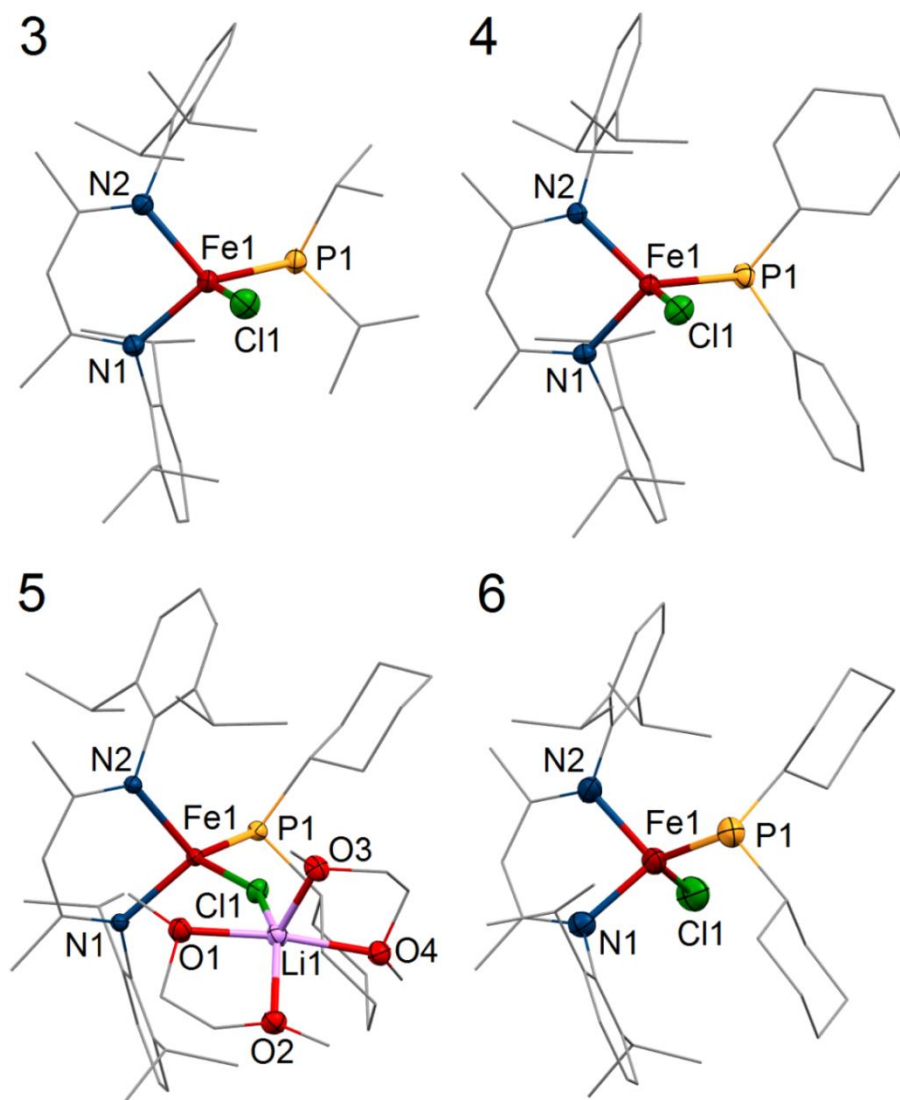
Ze względu na to, iż anionowe kompleksy monofosfidowe **3**, **3'**, **4**, **6** oraz kompleks difosfidowy **7** charakteryzują się podobną budową, ich właściwości strukturalne zostaną omówione razem (Tabela 2).

Tabela 2. Wybrane długości wiązań [Å] i wielkości kątów [°] występujące w fosfidowych kompleksach żelaza(II) stabilizowanych ligandem β -diketiminowym.

Kompleks	Fe1-P1 Fe1-P2 [Å]	Fe1-N1 Fe1-N2 [Å]	Fe1-Cl Fe1-O1 [Å]	ΣFe1^* [°]	ΣP1 ΣP2 [°]
3	2,4054(8)	2,073(2) 2,070(2)	2,3623(8)	322,36	316,50
3'	2,371(1)	2,064(3) 2,057(3)	2,361(1)	320,32	321,49
4	2,3827(6)	2,042(1) 2,045(2)	2,3012(5)	320,84	322,13
5	2,3771(9)	2,026(2) 2,041(2)	2,377(1)	326,23	320,94
6	2,407(1)	2,062(4) 2,064(3)	2,345(1)	325,22	323,06
7	2,366(1) 2,473(1)	2,072(4) 2,038(4)		315,74	338,85 337,44
7'	2,375(2) 2,454(2)	2,047(4) 2,088(4)		314,51	332,36 333,88
8	2,372(1)	1,989(3) 2,011(3)		357,08	333,73
9	2,366	2,001 2,001		359,25	345,34
10	2,328(2)	1,990(5) 1,988(5)		358,39	327,68
11	2,3663(6)	2,026(2) 2,024(2)	2,129(2)	334,50	325,75
13	2,341	1,996 1,971		358,68	333,5

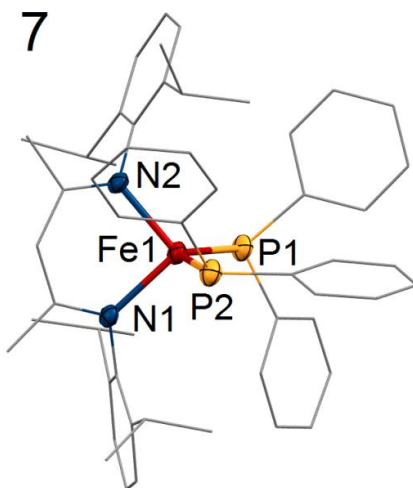
* suma kątów N1-Fe1-N2, N2-Fe1-P1, P1-Fe1-N2

Centrum metaliczne, którego sfera koordynacyjna wyznaczona jest przez dwa atomy azotu liganda β -diketiminowego, atom fosforu liganda fosfidowego oraz atom chloru, wykazuje geometrię zniekształconego tetraedru. W kompleksach tych atom żelaza znajduje się poza płaszczyzną wyznaczoną przez ligand Dippnacac oraz leżący naprzeciwko niego ligand PR_2 , a wiązanie Fe-Cl usytuowane jest prostopadłe do tej płaszczyzny. Długości wiązań Fe1-P1, znajdujące się w granicach 2,371(1) – 2,407(1) Å (Tabela 2), nieco dłuższe niż w przypadku analogicznych terminalnych kompleksów fosfidowych^{201,213,274,275}, wraz z piramidalną geometrią atomu fosforu P1 wskazują na pojedynczy charakter tego wiązania (Rysunek 56).



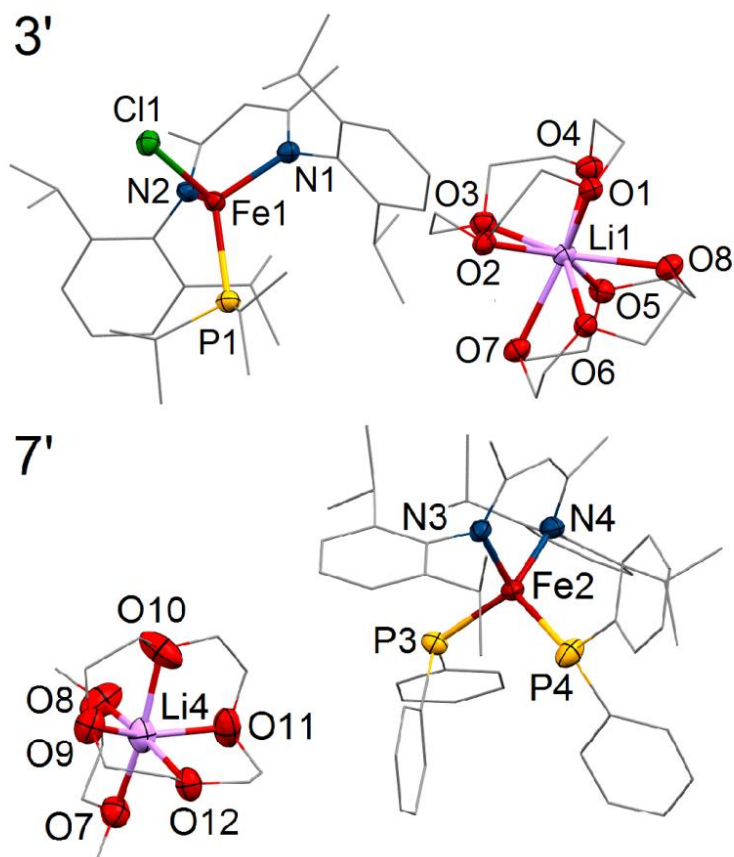
Rysunek 56. Struktury krystalograficzne anionów kompleksów monofosfidowych żelaza 3, 4 i 6 oraz kompleksu obojętnego 5. Dla lepszej czytelności rysunku atomy wodoru zostały pominięte. Elipsoidy termiczne 50%.

Anionowy kompleks difosfidowy **7** (Rysunek 57), jak i jego analog z eterem koronowym w strukturze **7'** (Rysunek 58), mają podobną strukturę krystaliczną jak wcześniej omówione kompleksy zawierające tylko jeden ligand PR_2 .



Rysunek 57. Struktura krystalograficzna anionu kompleksu difosfidowego żelaza(II) stabilizowanego ligandem β -diketiminowym 7. Dla lepszej czytelności rysunku atomy wodoru zostały pominięte. Elipsoidy termiczne 50%.

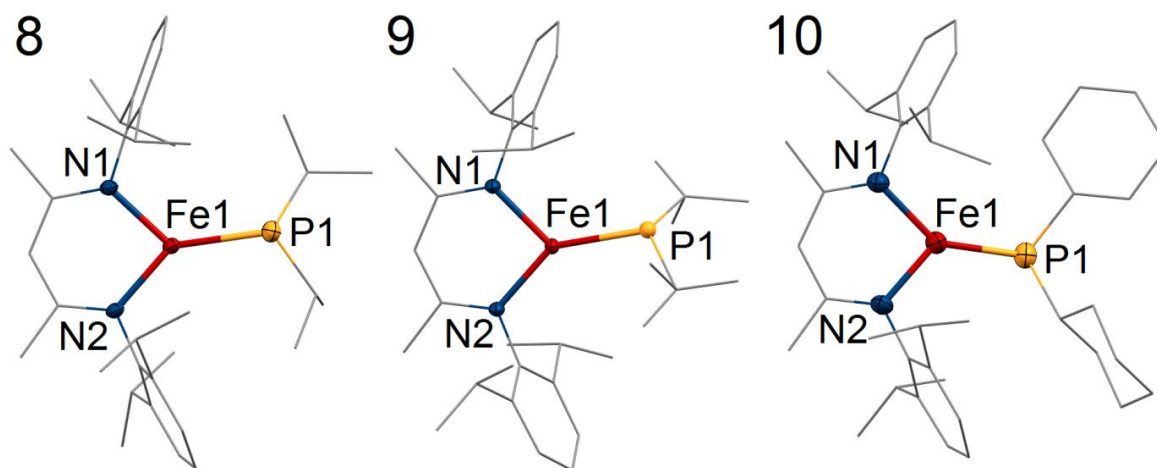
W kompleksie 7 wiązanie Fe1-P2, które jest odpowiednikiem wiązania Fe1-Cl1 w kompleksach jednopodstawionych, jest również usytuowane prostopadłe do wyznaczonej przez ligandy Dipnacnac i PPh₂ płaszczyzny. Wiązanie to jest także zdecydowanie dłuższe (2,473(1) Å) niż wiązanie Fe1-P1 (2,366(1) Å). Nie ma to jednakże wpływu na geometrię obu atomów fosforu, która jest piramidalna (Rysunek 57).



Rysunek 58. Struktury krystalograficzne anionowych kompleksów fosfidowych żelaza(II) stabilizowanych ligandem β -diketiminowym 3' oraz 7', w których kation litu koordynowany jest eterem koronowym. Dla lepszej czytelności rysunku atomy wodoru zostały pominięte. Elipsoidy termiczne 50%.

Strukturę krystalograficzną kompleksu **3'**, którego analog kompleks **3** został już wcześniej omówiony, przedstawiłam na Rysunku 58. Różnica we wszystkich tych kompleksach związana jest z koordynacją kationu, gdzie w kompleksach **3** i **7** Li^+ jest koordynowany przez cząsteczki DME, zaś w **3'** i **7'** jest koordynowany cząsteczkami eteru koronowego (Rysunek 58).

Struktury w cieple stałym kompleksów **8**, **9** oraz **10** różnią się od prezentowanych wcześniej struktur anionowych kompleksów pod wieloma względami. Główna różnica wynika z geometrii centrum metalicznego (Rysunek 59). W porównaniu z kompleksami anionowymi, które przyjmują geometrię zniekształconego tetraedru, w przypadku obojętnych odpowiedników można zauważyć, że centrum metaliczne posiada geometrię płaską trygonalną, gdzie atom żelaza, oba atomy azotu oraz atom fosforu leżą w jednej płaszczyźnie (Tabela 2). Podobne ułożenie atomów w przestrzeni zauważył Holland i współpracownicy²⁷⁶ dla kompleksów β -diketiminowych z ligandami amidowymi.

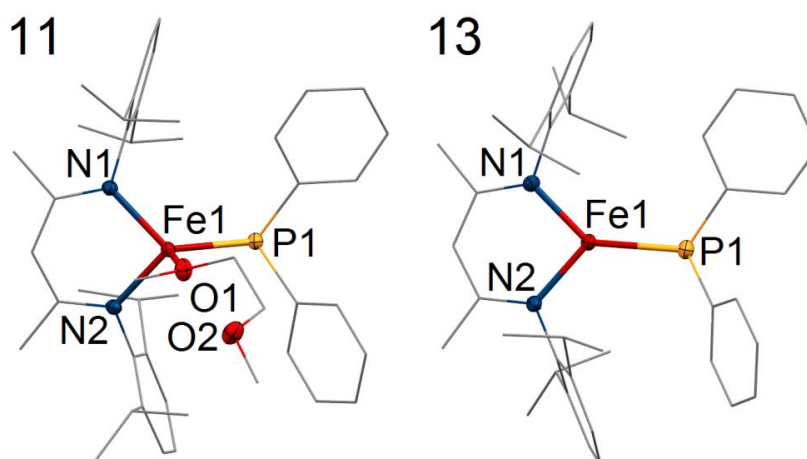


Rysunek 59. Struktury krystalograficzne obojętnych fosfidowych kompleksów żelaza(II) stabilizowanych ligandem β -diketiminowym (8 – 10). Dla lepszej czytelności rysunku atomy wodoru zostały pominięte. Elipsoidy termiczne 50%.

We wszystkich omawianych związkach atomy fosforu przyjmują geometrię piramidalną, a długości wiązania Fe-P mają charakter wiązania pojedynczego. Ponadto długości wiązań Fe-N, a także wielkości kątów N-Fe-N są charakterystyczne dla analogicznych β -diketiminowych kompleksów żelaza(II) opisanych w literaturze^{276,277} (Tabela 2).

Związek **11** (Rysunek 60), pomimo że jest kompleksem obojętnym, zostanie omówiony osobno. Powodem tego jest koordynacja do centrum metalicznego atomu tlenu cząsteczki DME. Taka sytuacja powoduje, że struktura krystaliczna **11** bardziej przypomina kompleksy jednopodstawione anionowe. Geometria centrum metalicznego może być określona jako zniekształcona pseudotetraedryczna. Sfera koordynacyjna składa się z atomów azotu liganda Dipnacnac, atomu tlenu cząsteczki dme oraz atomu fosforu liganda Ph_2P . Podobnie jak w kompleksach anionowych także i tutaj, atom żelaza nie leży w płaszczyźnie wyznaczonej przez Dipnacnac oraz Ph_2P . Wyniki analizy elementarnej wskazują, że dodatkowa cząsteczka DME może być łatwo usunięta z kompleksu na skutek suszenia kryształów pod zmniejszonym ciśnieniem (10^{-2} Torr) przez kilka godzin co prowadzi do otrzymania kompleksu

trójkoordynacyjnego **13**, którego struktura krystalograficzna została przedstawiona na Rysunku 60. Kompleks **13** charakteryzuje się geometrią trygonalną centrum metalicznego i krystalizuje w postaci ciemnoczerwonych kryształów z małą wydajnością z ługu pokryształowego otrzymanego po oddzieleniu dwóch szarzy ciemnozielonych kryształów kompleksu **11** (ta sama mieszanina reakcyjna). Wartości długości wiązań zarówno Fe-P jak i Fe-N są zbliżone do siebie dla **11** oraz **13**, choć nieco mniejsze w przypadku **13**. Geometria atomu fosforu w obu kompleksach jest piramidalna (Rysunek 60, Tabela 2).



Rysunek 60. Struktury krystalograficzne obojętnych fosfidowych kompleksów żelaza(II) stabilizowanych ligandem β-diketiminowym (11 i 13) różniące się koordynacją cząsteczki DME do centrum metalicznego. Dla lepszej czytelności rysunku atomy wodoru zostały pominięte. Elipsoidy termiczne 50%.

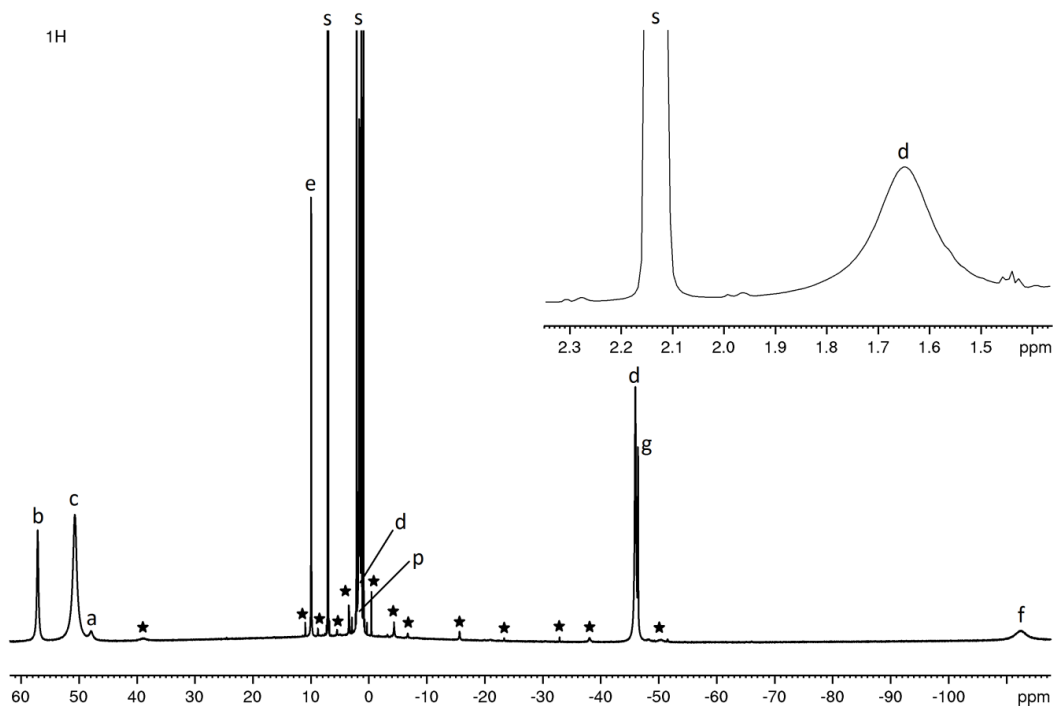
3.2.3. Badania spektroskopowe ^1H NMR

Dla kompleksów fosfidowych, pomimo paramagnetycznych właściwości związków anionowych **3**, **4**, **6**, **7** oraz obojętnych **9**, **10** i **11** zostały zmierzone widma ^1H NMR w szerokim zakresie. Ze względu na dużą ilość szerokich i nakładających się sygnałów, widma dla kompleksów anionowych okazały się trudne w interpretacji. W odróżnieniu od nich, widma związków obojętnych charakteryzowały się silnymi i rozdzielonymi sygnałami w zakresie od +105,78 do -112,70 ppm, co pozwoliło na ich dokładną analizę i określenie struktur badanych kompleksów w roztworze.

Przesunięcia chemiczne sygnałów protonów występujących w analizowanych związkach silnie zależą od ich ułożenia w przestrzeni w stosunku do płaszczyzny wyznaczonej przez ligand Dippnacnac. Sygnały protonów leżących w płaszczyźnie tej chelatującej grupy są przesunięte w kierunku niższego pola, w stosunku do pozostałych w strukturze. Bardzo ważnym aspektem przy interpretacji otrzymanego widma jest właściwa integracja sygnałów.

Widma zmierzone dla kompleksów **9** oraz **11** (Rysunek 61 oraz 62) wykazują bardzo dużo podobieństw do widm opisanych już w literaturze β-diketiminowych kompleksów żelaza z ligandami amidowymi²⁷⁶. W trakcie analizy widm związków **9** oraz **11** zauważyłam, że protony tych samych grup są równocenne (protony grup izopropylowych, grup metylowych, czy też protony *para* i *meta* liganda Dippnacnac, a także protony grup, odpowiednio *t*-Bu czy Ph, liganda fosfidowego) i dają tym samym pojedyncze sygnały. To wskazuje, że w roztworze kompleksy te

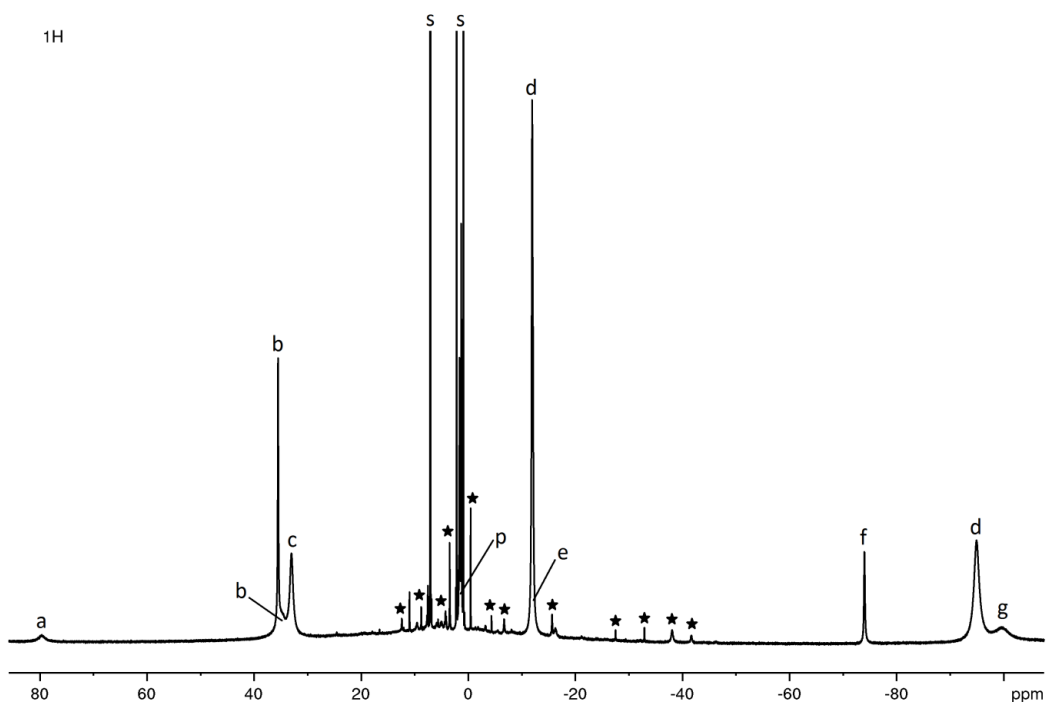
charakteryzują się symetrią C_{2v} , co sprawia, że interpretacja otrzymanych danych jest ułatwiona. Ponadto, w przypadku widm kompleksu **11** brak jest sygnałów pochodzących od skoordynowanej cząsteczki dme występującej w strukturze w cieple stałym. Taka obserwacja potwierdza, że w czasie przygotowywania kryształów do badań i pod wpływem suszenia ich pod obniżonym ciśnieniem, nastąpiło usunięcie cząsteczki dme ze struktury i przekształcenie się czterokoordynacyjnego związku **11** w kompleks trójkoordynacyjny **13** (Rysunek 60).



Symbol	δH [ppm]	#H
a	48,02	1H
b	50,78	18H
c	57,28	6H
d	1,66	12H
e	-46,02	12H
f	-112,42	2H
g	-46,52	4H

Rysunek 61. Widmo 1H NMR obojętnego kompleksu fosfidowego żelaza(II) $[(Dipnacnac)FePt-Bu_2]$ (**9**) (toluenu- d_8 , temperatura pokojowa).

s – sygnały resztkowe toluenu- d_8 p – sygnały pochodzące od pentanu
 ★ sygnały pochodzące od produktów rozkładu kompleksu **9** (integracja mniejsza niż 1H)



Symbol	δH [ppm]	#H
a	79,69	1H
b	35,52 ^{os}	8H
	34,77 ^{os}	2H
c	33,02	6H
d	-11,96 ^{os}	12H
	-94,92	12H
e	-12,10 ^{os}	4H
f	-74,02	2H
g	-99,68	4H

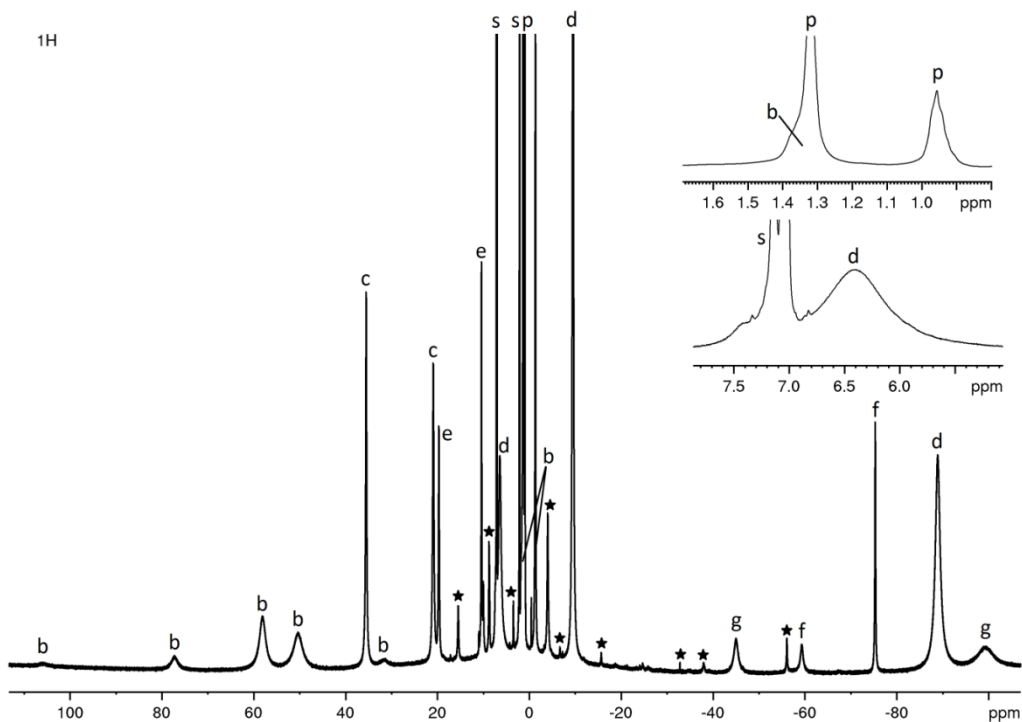
^{os} sygnały nakładające się (b oraz b, d oraz e)

Rysunek 62. Widmo 1H NMR obojętnego kompleksu fosfidowego żelaza(II) [(Dippnacnac)FePPh₂] (11) (toluen- d_8 , temperatura pokojowa) wykonane dla kryształów wystawionych na działanie wysokiej próżni.

s – sygnały resztkowe toluenu- d_8 p – sygnały pochodzące od pentanu

★ sygnały pochodzące od produktów rozkładu kompleksu 11 (integracja mniejsza niż 1H)

W odróżnieniu od kompleksów 9 oraz 11, związek 10 charakteryzuje się niższą symetrią czego powodem jest obecność w strukturze grup cykloheksylowych liganda fosfidowego, których protony nie są równocenne. Powoduje to występowanie większej liczby sygnałów na widmie pochodzących zarówno do protonów grup Cy, jak i protonów liganda β -diketiminowego (Rysunek 63).



Symbol	δH [ppm]	#H
a	brak sygnału	1H
b	105,78	2H
	77,22	4H
	58,12	1H
	50,33	1H
	31,74	2H
	1,33 ^{bs,p}	4H + 4H
c	-1,33	4H
	35,50	3H
d	20,90	3H
	6,45 ^t	6H
	-9,51 ^{bs}	6H + 6H
e	-88,88	6H
	19,67	2H
f	10,41	2H
	-59,31	1H
g	-75,35	1H
	-45,04 ^{bs}	2H
	-99,89 ^{bs}	2H

^{bs} szerokie sygnały, ^p sygnał nałożony z sygnałami pochodzącymi od pentanu,

^t sygnał nałożony z sygnałami pochodzącymi od toluenu

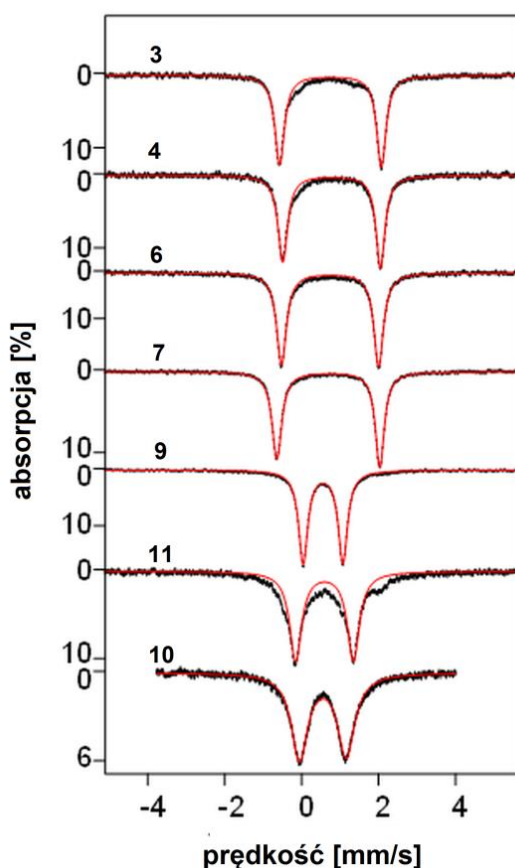
Rysunek 63. Widmo 1H NMR obojętnego kompleksu fosfidowego żelaza(II) [(Dippnacnac)FePCy₂] (10) (toluen-d₈, temperatura pokojowa).

s – sygnały resztkowe toluenu-d₈ p – sygnały pochodzące od pentanu

★ sygnały pochodzące od produktów rozkładu kompleksu 10 (integracja mniejsza niż 1H)

3.2.4. Spektroskopia Mössbauera ^{57}Fe

Widma zmierzone za pomocą spektroskopii Mössbauera ^{57}Fe w zerowym polu magnetycznym w temperaturze 4,2 K dla kompleksów **3**, **4**, **6**, **7**, **9**, **11** oraz w 100 K dla kompleksu **10** przedstawiają bardzo dobrze zdefiniowane dublety kwadrupolowe (Rysunek 64). W przypadku kompleksu **11** widmo zostało wykonane dla kryształów uprzednio poddanych kilkudniowej ekspozycji na działanie wysokiej próżni.



Rysunek 64. Widma wykonane za pomocą spektroskopii Mössbauera ^{57}Fe w zerowym polu magnetycznym w temperaturze 4,2 K dla kompleksów **3, **4**, **6**, **7**, **9**, **11** oraz w 100 K dla kompleksu **10**. Widmo dla kompleksu **11** zostało otrzymane dla kryształów wystawionych na działanie wysokiej próżni. Czerwona linia przedstawia widma symulowane.** Rysunek zaczerpnięty z publikacji Kaniewska, K.; Dragulescu-Andrasi, A.; Ponikiewski, Ł.; Pikies, J.; Stoian, S. A.; Grubba, R. Syntheses, Structures and Reactivity of Terminal Phosphido Complexes of Iron(II) Supported by a β -Diketiminato Ligand. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 4298–4308²⁷⁸.

Wyznaczone na podstawie otrzymanych widm wartości przesunięcia izomerycznego δ , a także wartości rozszczepienia kwadrupolowego ΔE_Q (Tabela 3) są charakterystyczne dla wysokospinowych kompleksów żelaza(II)²⁷⁹ odpowiednio cztero- (**3**, **4**, **6**, **7**) jak i trójkoordinacyjnych (**9**, **10**) stabilizowanych ligandem β -diketiminowym²⁸⁰. Ponadto, główny komponent w próbkach zawiera więcej niż 95% żelaza. Kompleks **11** składa się z dwóch komponentów – głównego, stanowiącego 75% żelaza o parametrach odpowiadających kompleksom trójkoordinacyjnym oraz niewielkiej ilości drugiego składnika, którego wartość przesunięcia kwadrupolowego odpowiada opisanym wyżej kompleksom czterokoordinacyjnym.

Na podstawie otrzymanych danych można wnioskować, że wystawienie kryształów kompleksu **11** na działanie wysokiej próżni powoduje zmianę w jego liczbie koordynacyjnej. Najprawdopodobniej usunięcie cząsteczki DME powoduje przekształcanie się kompleksu z czterooskoordynacyjnego w trójkoordynacyjny.

Tabela 3. Wartości przesunięcia izomerycznego δ oraz rozszczepienia kwadrupolowego ΔE_Q dla fosfidowych kompleksów żelaza stabilizowanych ligandem β -diketiminowym wyznaczone na podstawie widm wykonanych za pomocą spektroskopii Mössbauera w zerowym polu magnetycznym w temperaturze 4,2 K dla kompleksów **3, **4**, **6**, **7**, **9**, **11** oraz w 100 K dla kompleksu **10**.**

Kompleks	Liczba koordynacyjna	δ [mm/s]	ΔE_Q [mm/s]
3	4	0,746(4)	2,644(3)
4	4	0,778(3)	2,532(3)
6	4	0,735(4)	2,526(4)
7	4	0,690(4)	2,676(3)
9	3	0,552(5)	1,033(3)
10	3	0,54(2)	1,21(2)
11*	3	0,575(6)	1,497(5)

* dane odczytane z widma otrzymanego dla kryształów poddanych działaniu wysokiej próżni

3.2.5. Badania reaktywności

Reakcje sprzęgającego odwodornienia fosfin (DHC) są obecnie jedną z lepszych oraz wydajniejszych metod tworzenia wiązania P-P, w których jedynym produktem ubocznym jest gazowy wodór. W reakcjach takich, swoje zastosowanie jako aktywny prekatalizator, znalazł właśnie β -diketiminowy kompleks żelaza [(Dippnacnac)Fe(CH₂SiMe₃)] otrzymany przez Webster i współpracowników^{72,265–267,269,281,282} (punkt 2.3.4.). Postulowano istnienie przejściowego aktywnego kompleksu fosfidowego żelaza jako właściwego katalizatora DHC, analogicznego do tych otrzymanych przez mnie w ramach prowadzonych badań naukowych.

W związku z chęcią zweryfikowania tej hipotezy swoje badania rozpoczęłam od sprawdzenia stabilności termicznej w toluenie analizowanych kompleksów **3**, **4**, **6**, **7**, **9** – **11** (wszystkie kryształy zostały wysuszone z wykorzystaniem wysokiej próżni, co w przypadku kompleksu **11** skutkuje usunięciem cząsteczki DME). Na wybór badanych kompleksów miały wpływ przede wszystkim wyżej wspomniane cechy strukturalne kompleksów (punkt 3.2.2.), a także wysoka wydajność ich otrzymywania. Ogrzewanie roztworów tych związków (0,025 mmola w 0,35 mL toluenu) w temperaturze 120°C przez 24h prowadzi do rozkładu wyjściowych kompleksów z utworzeniem diamagnetycznych związków fosforowych scharakteryzowanych za pomocą spektroskopii ³¹P oraz ³¹P{¹H} NMR (Tabela 4).

Kompleksy zawierające ligandy fosfidowe z grupami Ph (**7**, **11**) w takich warunkach ulegają rozkładowi do 1,1,2,2-tetrafenylodifosfanu Ph₂P-PPh₂ oraz Ph₂P(*p*-tol)²⁸³. Symetryczne difosfany takie jak *i*-Pr₂P-P*i*-Pr₂ (wraz *i*-Pr₂PH) oraz Cy₂P-PCy₂ są produktami rozkładu kompleksów odpowiednio **3**, **6** i **10**. W przypadku kompleksu **9** z grupami *t*-Bu połączonymi z atomem fosforu liganda fosfidowego, jedynym produktem rozkładu jest *t*-Bu₂PH. Należy zauważyć, że mieszanie roztworów wszystkich tych kompleksów w toluenie w temperaturze

pokoju również prowadzi, chociaż zdecydowanie wolniej, do ich rozkładu i do powstawania wyżej wymienionych związków fosforowych.

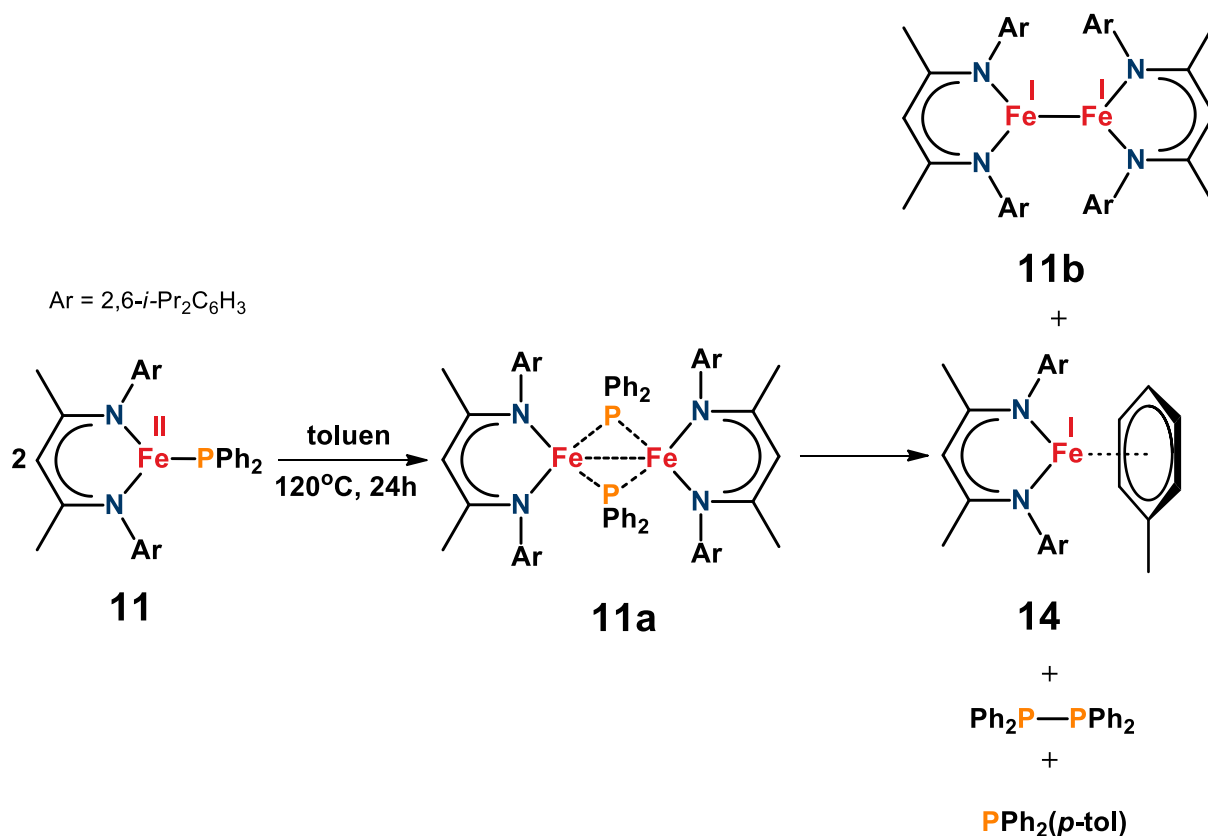
Tabela 4. Zestawienie produktów otrzymanych w ramach badania stabilności termicznej fosfidowych kompleksów żelaza stabilizowanych ligandem β -diketiminowym.

Kompleks [Fe]	Zidentyfikowane produkty na widmie $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR
3	$i\text{-Pr}_2\text{P-P}i\text{-Pr}_2$ $i\text{-Pr}_2\text{PH}$
4	$\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2$ $\text{PPh}_2(p\text{-tol})$
6	$\text{Cy}_2\text{P-PCy}_2$
7	$\text{PPh}_2(p\text{-tol})$
9	$t\text{-Bu}_2\text{PH}$
10	$\text{Cy}_2\text{P-PCy}_2$
11*	$\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2$ $\text{PPh}_2(p\text{-tol})$

* dane odczytane z widma otrzymanego dla kryształów poddanych działaniu wysokiej próżni

Powyższe eksperymenty prowadzą do wniosku, że kompleksy fosfidowe zachowują się jak generatory rodników fosfanylowych, a otrzymane produkty są albo wynikiem rekombinacji rodników fosfanylowych, albo ich reakcji z rozpuszczalnikiem. Ze względu na to, iż samego kompleksu w badanych roztworach jest bardzo mało (0,025 mmola) w porównaniu do użytego rozpuszczalnika (0,35 mL), zdecydowanie bardziej uprzywilejowaną reakcją powinna być ta, w której uwolnione rodniki reagują z cząsteczkami toluenu. Zaskakujące jest to, że ilość otrzymanych difosfanów jest bardzo duża, a co za tym idzie przebieg tej reakcji może być wyjaśniony jedynie w taki sposób, że łączenie się rodników fosfanylowych ma miejsce w sferze koordynacyjnej atomów żelaza występujących w kompleksach.

Analiza otrzymanych wyników pozwoliła na sformułowanie pewnych prawidłowości w mechanizmie reakcji (Rysunek 65). Prawdopodobnie, modelowy kompleks obojętny $[(\text{Dippnacnac})\text{FePPh}_2]$ (**11**) ulega reakcji dimeryzacji, co prowadzi do utworzenia się nietrwałego kompleksu **11a**. Następnie, kompleks ten **11a**, eliminując cząsteczkę $\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2$, przekształca się w dimeryczny kompleks Fe(I) $[(\text{Dippnacnac})\text{Fe}]_2$ (**11b**) bądź w monomeryczny kompleks Fe(I) $[(\text{Dippnacnac})\text{Fe}(\text{tol})]$ (**14**), który po raz pierwszy został otrzymany przez Scheera i współpracowników¹¹¹ w 2016 roku. Kompleks **14** otrzymałam alternatywnie w reakcji pomiędzy $[(\text{Dippnacnac})\text{FeCl}_2\text{Li}(\text{dme})_2]$ (**1**) i amalgamatem Na/Hg w toluenie.

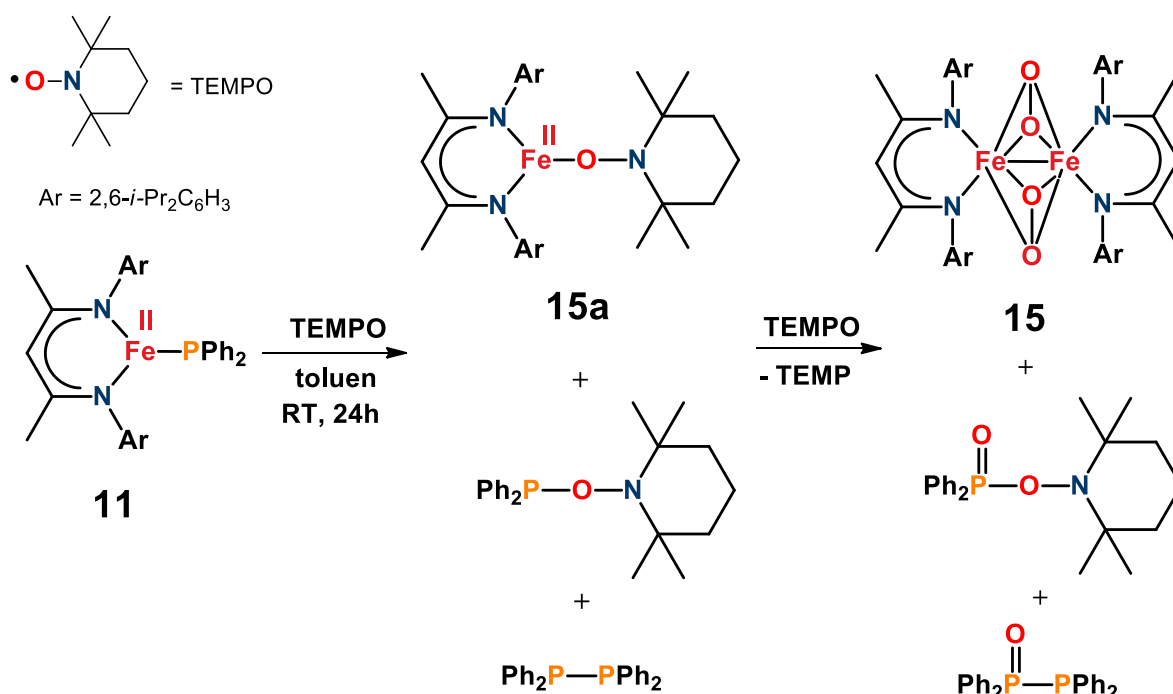


Rysunek 65. Proponowany przebieg termicznego rozkładu fosfidowych kompleksów żelaza stabilizowanych ligandem β -diketiminowym na przykładzie kompleksu [(Dippnacnac)FePPh₂] (11).

Analogicznie do opisanej powyżej reakcji powinien zachodzić termiczny rozkład kompleksów **3**, **4**, **6** oraz **10**, w których powstają difosfany. W świetle tego, kluczowym jest przeanalizowanie różnic w termicznej stabilności anionowego kompleksu dipodstawionego **7** oraz wspomnianego kompleksu **11**. Ze względu na budowę strukturalną kompleks dipodstawiony **7** nie wykazuje tendencji do dimeryzacji, a jedynym produktem rozkładu nie jest symetryczny difosfan a Ph₂P(*p*-tol). Podobnie jest w przypadku kompleksu **9**, gdzie sterycznie wymagające grupy *t*-Bu liganda fosfidowego zapobiegają utworzeniu się dimeru analogicznego do **11a**. Dopiero generowanie rodników *t*-Bu₂P \cdot uwalnianych do roztworu, reagujących bezpośrednio z rozpuszczalnikiem, prowadzi do otrzymania fosfiny *t*-Bu₂PH i prawdopodobnie kompleksu Fe(I) takiego jak **11b** czy **14**.

Analiza rozkładu termicznego kompleksów **3** – **11** potwierdza udział reakcji rodnikowych. W związku z dalszymi badaniami reaktywności fosfidowych kompleksów żelaza, wykonałam reakcję pomiędzy kompleksem **11** a 10-krotnym nadmiarem trwałego rodnika, jakim jest 2,2,6,6-tetrametylopiperodynylooksył, w skrócie TEMPO. Reakcja ta, prowadzona w toluenie w temperaturze pokojowej, powoduje eliminację fosfanylowego rodnika Ph₂P \cdot , którego dalsza reakcja, między innymi z nadmiarem TEMPO, prowadzi do otrzymania Ph₂P(O)-TEMPO (43%), Ph₂P-PPh₂ (45%) oraz Ph₂P(O)PPh₂ (12%). Ph₂P(O)-TEMPO został ostatnio opisany przez Streubela i współpracowników²⁸⁴ jako główny produkt utleniania termicznie nietrwałego związku

Ph₂P-TEMPO powstającego w reakcji pomiędzy Ph₂PH i nadmiarem TEMPO. Co ciekawe w odróżnieniu do powyższego, na widmie ³¹P NMR wykonanym dla mieszaniny reakcyjnej otrzymanej w reakcji pomiędzy kompleksem **11** i TEMPO w stosunku molowym 1:1, możemy zauważyć sygnał pochodzący tylko i wyłącznie od symetrycznego difosfanu Ph₂P-PPh₂. Krystalizacja doprowadziła do ciemnoczerownych kryształów dimerycznego kompleksu żelaza(III) [(Dippnacnac)Fe(OO)]₂ (**15**, Rysunek 66 oraz 67). Identyfikacja produktów fosforoorganicznych oraz izolacja i określenie struktury związku **15** pozwoliły mi na zaproponowanie prawdopodobnej drogi reakcji **11** z TEMPO (Rysunek 66). W pierwszym etapie reakcji następuje koordynacji TEMPO do centrum metalicznego powodująca uwolnienie rodnika fosfanylowego Ph₂P• i utworzenie kompleksu **15a**. Powstały rodnik może dimeryzować, co będzie prowadzić do Ph₂P-PPh₂ lub reagować z TEMPO dając Ph₂P-TEMPO. W wyniku utlenienia nadmiarem TEMPO powstaje **15** oraz rozpoznane w roztworze związku fosforu(V).



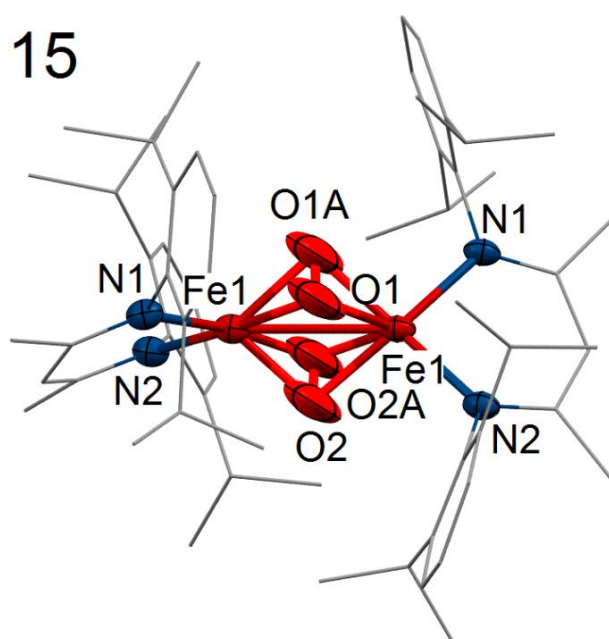
Rysunek 66. Proponowany przebieg reakcji [(Dippnacnac)FePPh₂] (11**) z TEMPO w stosunku molowym 1:10.**

Związek **15** jest rzadko spotykanym przykładem kompleksów żelaza(III) z ligandami nadtlenkowymi^{285–287} i może być uważany za produkt utlenienia kompleksu **11b**. Jest to pierwszy kompleks żelaza z ligandem nacnac oraz ligandem O₂²⁻, w którym występuje wiązanie między dwoma centrami metalicznymi. Struktura krystalograficzna otrzymanego układu została przedstawiona na Rysunku 67.

Jednordzeniowe kompleksy tlenkowe metali M-O₂ są interesujące ze względu na to, iż mogą okazać się kluczowymi produktami przejściowymi w badaniach umożliwiających określenie mechanizmu aktywacji cząsteczki tlenu przez metaloenzymy. Pomimo różnych możliwości wiązania O₂ przez enzym ogólny mechanizm polega na reakcji centrum metalicznego charakteryzującego się niskim stopniem utlenienia z cząsteczką tlenu, prowadząc do

ponadtlenkowego $M-O_2^-$ lub nadtlennkowego $M-O_2^{2-}$. W kolejnym etapie następuje rozerwanie wiązania O-O i utworzenie kompleksu tlenkowego²⁸⁸.

Obok szeroko badanych kompleksów żelaza na szczególną uwagę zasługują także jednordzeniowe β -diketimiowe kompleksy nadtlennkowe miedzi i niklu²⁸⁸, które są homologami przedstawionego kompleksu **15**. W tym dwurdzeniowym związku **15** każdy z atomów żelaza oprócz wiązania występującego między dwoma centrami metalicznymi (2,7493(5) Å) związany jest także z ligandem nacnac oraz bocznie z dwoma ligandami nadtlennkowymi (*side on*), na charakter których wskazuje długość wiązania O-O wynosząca 1,39(2) Å (ligand ponadtlenkowy 1,2 – 1,3 Å, ligand nadtlennkowy 1,4 – 1,5 Å)²⁸⁸. Płaszczyzny wyznaczone przez dwa ligandy β -diketiminowe są ustawione prostopadłe względem siebie. Długości wiązań Fe-O są analogiczne jak w przypadku innych kompleksów nadtlennkowych żelaza(III)^{285–287} opisanych w literaturze.

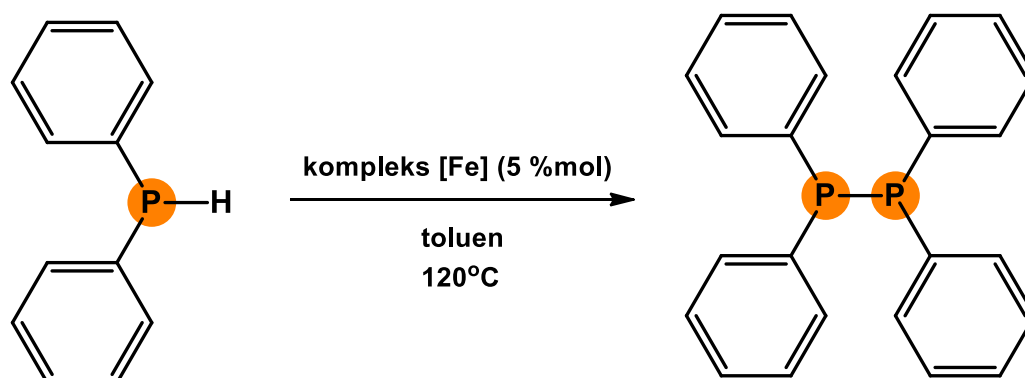


Rysunek 67. Struktura krystalograficzna dimerycznego kompleksu Fe(III) [(Dippnacnac)Fe(OO)]₂ (15**). Dla lepszej czytelności rysunku atomy wodoru zostały pominięte. Elipsoidy termiczne 50%.**

Najważniejsze długości wiązań [Å] i kąty [°]: Fe1-Fe1 2,7493(5); Fe1-N1 2,020(2); Fe1-N2 2,010(2); Fe-O1 1,82(1); Fe-O1A 1,86(1); Fe-O2 1,80(1); Fe-O2A 1,84(1); O1-O1A 1,39(2); O2-O2A 1,39(2); N1-Fe1-N2 91,76(9); Fe1-O1-Fe1 92,9(5); Fe1-O1A-Fe1 94,9(5); Fe1-O2-Fe1 97,1(5); Fe1-O2A-Fe1 93,0(5).

W kolejnym etapie związanym z badaniem reaktywności otrzymanych kompleksów sprawdziłam ich właściwości katalityczne. Przeprowadzone badania polegały na reakcji sprzęgającego odwodornienia różnego typu drugorzędowych fosfin $t\text{-Bu}_2\text{PH}$, $i\text{-Pr}_2\text{PH}$, $(i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{PH}$, $t\text{-BuPhPH}$, Ph_2PH oraz Cy_2PH w obecności dodatku 5% molowych otrzymanych kompleksów fosfidowych żelaza(II) (**3** – **7** oraz **9** – **11**) w rozpuszczalnikach o odmiennej polarności (DME, toluen) oraz w różnych temperaturach (temperatura pokojowa, +50°C, +70°C, +120°C). Przebieg reakcji był monitorowany za pomocą spektroskopii $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR. Eksperymenty te doprowadziły do wniosku, że wszystkie otrzymane kompleksy są katalizatorami reakcji DHC. Oczekiwane rezultaty w postaci difosfanu otrzymałam tylko i wyłącznie w przypadku difenylofosfiny. Najwyższy

stopień przereagowania (86 – 98%, Tabela 5) był zaobserwowany dla reakcji prowadzonych w toluenie, gdzie mieszanina reakcyjna była mieszana przez noc w 120°C.

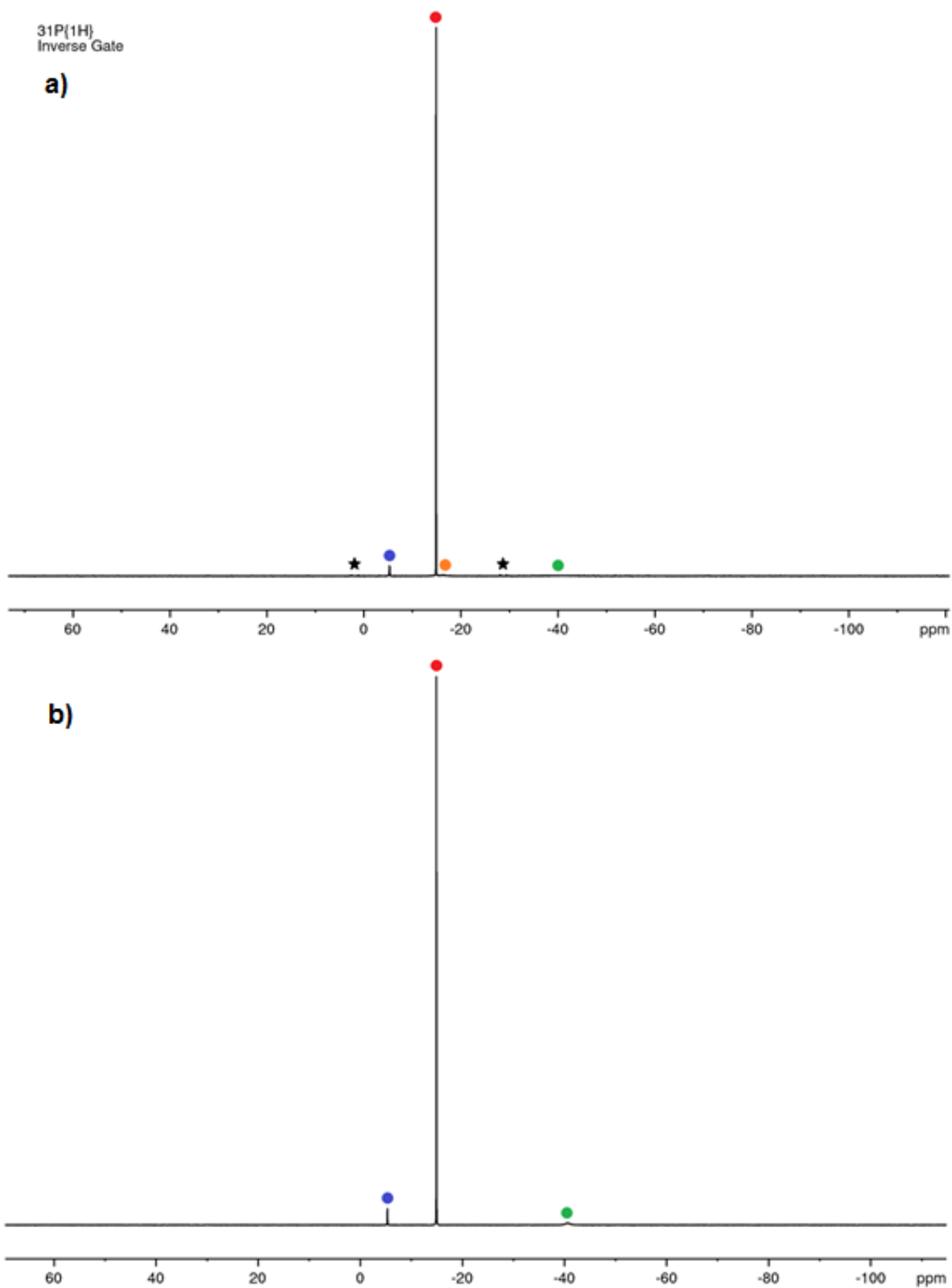


Rysunek 68. Ogólny schemat reakcji sprzęgającego odwodornienia Ph₂PH w obecności 5% molowych fosfidowych kompleksów żelaza stabilizowanych ligandem β-diketiminowym.

Należy zauważyć, że w każdej reakcji otrzymania symetrycznego difosfanu towarzyszyło tworzenie się niewielkiej ilości (5 – 8% mol) Ph₂P(*p*-tol), który jest najbardziej prawdopodobnym produktem reakcji ubocznej rodnika fosfanylowego z rozpuszczalnikiem. Ponadto, w przypadku reakcji przeprowadzanych w obecności katalitycznych ilości kompleksów zawierających w swoich strukturach grupy inne niż Ph połączone z fosfidowym atomem fosforu, czyli *i*-Pr, *t*-Bu czy Cy, na widmach widoczne są także sygnały pochodzące od reakcji rodników fosfanylowych z rozpuszczalnikiem, co prowadzi do powstania odpowiedniego rodzaju fosfin (*i*-Pr₂PH, *t*-Bu₂PH czy Cy₂PH) bądź reakcji zachodzącej na centrum metalicznym w początkowym etapie cyklu katalitycznego dając niewielką ilość niesymetrycznych difosfanów takich jak *i*-Pr₂P-PPh₂ czy Cy₂P-PPh₂ (Rysunek 69a).

Co więcej, w przypadku reakcji katalitycznej kompleksu **11** z Ph₂PH zaobserwowałam, że rozcieńczenie mieszaniny reakcyjnej dwu- oraz czterokrotnie przyczynia się do spadku stopnia przereagowania fosfiny z 89% do odpowiednio 64 i 44%. Także w odniesieniu do wcześniejszych badań z dodatkiem TEMPO, moje podejrzenia, iż dodatek tego trwałego rodnika wpłynie na zmianę aktywności katalitycznej kompleksu, zostały potwierdzone, czego wynikiem jest drastyczny spadek wydajności otrzymywania difosfanu Ph₂P-PPh₂ z 89% na 26%.

Przeprowadziłam także analogiczną reakcję w obecności wyjściowego kompleksu żelaza **1** [(Dippnacnac)FeCl₂Li(dme)₂], wykorzystywanego we wszystkich syntezach prowadzących do otrzymania kompleksów fosfidowych²⁷⁸, jednakże związek ten nie wykazał właściwości katalitycznych wobec Ph₂PH.



Rysunek 69. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR dla reakcji sprzęgającego odwodornienia Ph_2PH w obecności 5% kompleksu żelaza jako katalizatora: a) $[(\text{Dippnacnac})\text{Fe}(\text{Cl})\text{P}i\text{-Pr}_2][\text{Li}(\text{dme})_3]$ (3),

b) $[(\text{Dippnacnac})\text{Fe}(\text{Cl})\text{PPh}_2][\text{Li}(\text{dme})_3]$ (7).

• $\text{PPh}_2(p\text{-tol})$ • $\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2$ • $i\text{-Pr}_2\text{PH}$ • Ph_2PH ★ $i\text{-Pr}_2\text{P-PPh}_2$ (ślady)

Tabela 5. Zestawienie przeprowadzonych reakcji sprzęgającego odwodornienia Ph₂PH w obecności kompleksów fosfidowych żelaza stabilizowanych ligandem β-diketiminowym.

Kompleks [Fe]	Stopień przereagowania Ph ₂ PH w Ph ₂ PPPh ₂ [%]**
3	89
4	88
5	86
6	90
7	88
9	98
10	86
11*	89
14	84
11* (24h w 120°C)	90
11* + TEMPO (10% mol)	26
1	0

* dane odczytane z widma otrzymanego dla kryształów poddanych działaniu wysokiej próżni

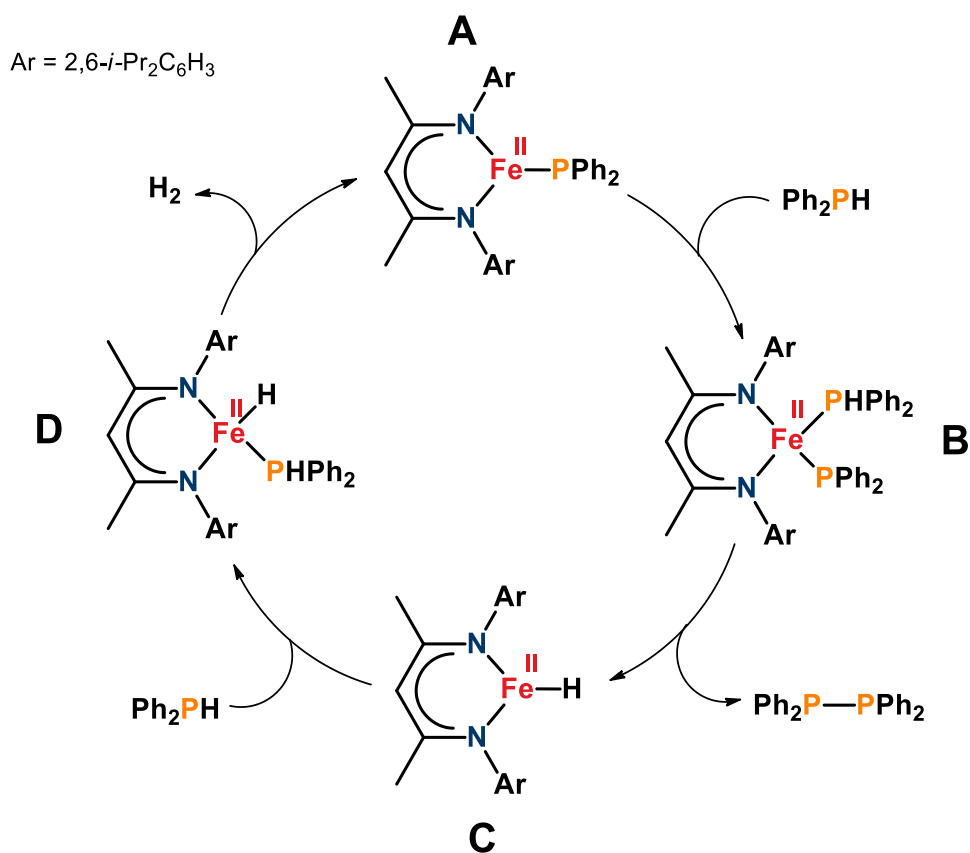
** stopień przereagowania wyznaczony na podstawie stosunku sygnałów Ph₂PH oraz Ph₂PPPh₂ występujących na widmie ³¹P{¹H} NMR (*Inverse Gate*, 64 skany w zakresie -250 do 150 ppm przy opóźnionym czasie relaksacji 80s)

Ostatnim etapem badań reaktywności otrzymanych kompleksów było sprawdzenie, czy roztwory analizowanych kompleksów fosfidowych w toluenie są nadal aktywne katalityczne w reakcjach DHC, nawet po ich 24-godzinnym termostataowaniu w temperaturze 120°C. Przykładowe reakcje przeprowadziłam z dodatkiem kompleksu **11**. Pomimo rozkładu kompleksu **11** badany roztwór wykazywał nadal bardzo wysoki stopień przereagowania Ph₂PH do symetrycznego difosfanu (90%, Tabela 5). Takie zachowanie, przy braku katalitycznej aktywności badanych kompleksów w temperaturze pokojowej, sugeruje, że prawdopodobnie tworzący się kompleks Fe(I) odgrywa kluczową rolę w reakcjach sprzęgającego odwodornienia. Dodatkowym potwierdzeniem powyższej tezy jest reakcja DHC difenylofosfiny Ph₂PH w obecności 5% molowych kompleksu Fe(I) [(Dippnacnac)Fe(tol)] (**14**), w której stopień przereagowania fosforowego substratu do symetrycznego difosfanu jest równy 84% (Tabela 5).

Ciekawym i zastanawiającym jest fakt, że w przypadku badanych kompleksów żelaza, reakcje sprzęgającego odwodornienia zachodzą tylko i wyłącznie dla fosfin podstawionych grupami aryłowymi. Reakcje te i ich obserwacje są odmienne w stosunku do opisanych w literaturze kompleksów Zr, które są aktywnymi katalizatorami reakcji sprzęgającego odwodornienia różnego rodzaju fosfin, które bieżą według mechanizmu polegającego na metatezie wiązań σ¹⁸⁴ (punkt 2.2.2., Rysunek 24). W świetle powyższego oraz na podstawie wyników badań reaktywności omawianych katalizatorów, mogę sformułować wniosek, że reakcje DHC drugorzędowych fosfin w obecności kompleksów Fe jako katalizatorów bieżą mechanizmem rodnikowym. Potwierdzeniem tej hipotezy są przeprowadzone we współpracy z mgr inż. Natalią Szynekiewicz obliczenia kwantowo-mechaniczne, które pokazują, iż trwałość rodników fosfanylowych mocno zależy od rodzaju oraz wielkości podstawników połączonych bezpośrednio z atomem fosforu. Wszystkie obliczenia zostały przeprowadzone z użyciem pakietu

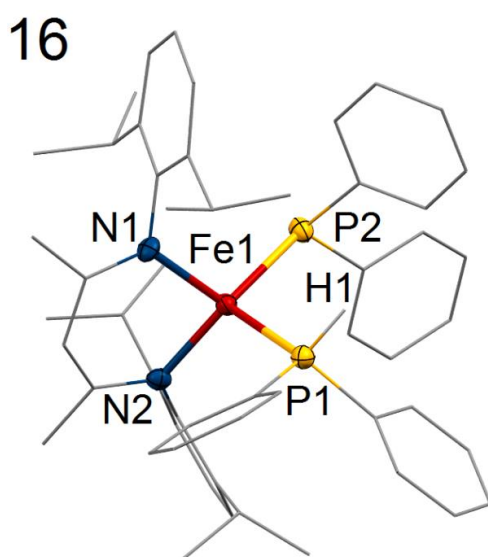
Gaussian09 za pomocą metody ω B97XD/cc-pVDZ. Za pomocą obliczeń zostały wyznaczone wartości energii stabilizacji rodnika fosfanylowego otrzymanego w reakcji odpowiedniego rodzaju fosfiny z rodnikiem $\cdot\text{PH}_2$. Wyznaczona trwałość termodynamiczna zmniejsza się w szeregu $\text{Ph}_2\text{P}\cdot > t\text{-BuPhP}\cdot > (i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{P}\cdot > t\text{-Bu}_2\text{P}\cdot$. Rodnik $\text{Ph}_2\text{P}\cdot$ ma najwyższą wartość stabilizacji energii rodnika z całej serii przebadanych struktur, ponieważ obecność aromatycznych pierścieni w strukturze powoduje osiągnięcie najwyższego stopnia delokalizacji spinu. Warty podkreślenia jest też fakt, iż w przypadku rodników istnieje zależność pomiędzy trwałością termodynamiczną a reaktywnością: jeśli dany rodnik jest trwały termodynamicznie to znaczy, że jest bardzo reaktywny.

Doniesienia literaturowe Webster^{265–268} dotyczących reaktywności β -diketiminowych kompleksów żelaza, prace Watermana¹⁸⁹ o fosfidowych kompleksach cyrkonu oraz wykonane przeze mnie eksperymenty, pozwoliły mi na zaproponowanie cyklu katalitycznego reakcji sprzęgającego odwodornienia Ph_2PH (Rysunek 70). W pierwszym etapie reakcja pomiędzy kompleksem żelaza z ligandem PPh_2 **A** a fosfiną może powodować DHC i poprzez fosfinowo-fosfidowy kompleks **B**, doprowadzić do utworzenia symetrycznego układu z wiązaniem P-P oraz kompleksu wodorkowego żelaza **C**. Związek ten, reagując z kolejną cząsteczką difosfanu, tworzy **D**, z którego po uwolnieniu cząsteczki H_2 , który jest jedynym produktem ubocznym tej reakcji, odtwarza się aktywny katalizator **A**.



Rysunek 70. Sugerowany cykl katalityczny reakcji sprzęgającego odwodornienia fosfin w obecności fosfidowego kompleksu żelaza stabilizowanego ligandem β -diketiminowym opracowany na podstawie wcześniejszych doniesień literaturowych.

Ze względu na to, iż posiadałam kluczowy fosfidowy kompleks żelaza [(Dippnacnac)FePPh₂] **11** (Rysunek 70, **A**), postanowiłam sprawdzić sugerowany przebieg reakcji. W pierwszej kolejności otrzymałam kompleks fosfino-fosfidowy żelaza **16** (Rysunek 70, **B**) działając na **11** Ph₂PH w stosunku molowym 1:1. Następnie przeprowadziłam badania trwałości termicznej związku **16**, w taki sam sposób jak w przypadku wcześniej opisanych kompleksów fosfidowych. Stwierdziłam, oprócz difosfanu w mieszaninie reakcyjnej znajdują się Ph₂P(*p*-tol) oraz Ph₂PH zidentyfikowane za pomocą ³¹P NMR. Taki rezultat wskazuje, że mechanizm analizowanych reakcji jest dużo bardziej skomplikowany niż ten przedstawiony na rysunku 70.

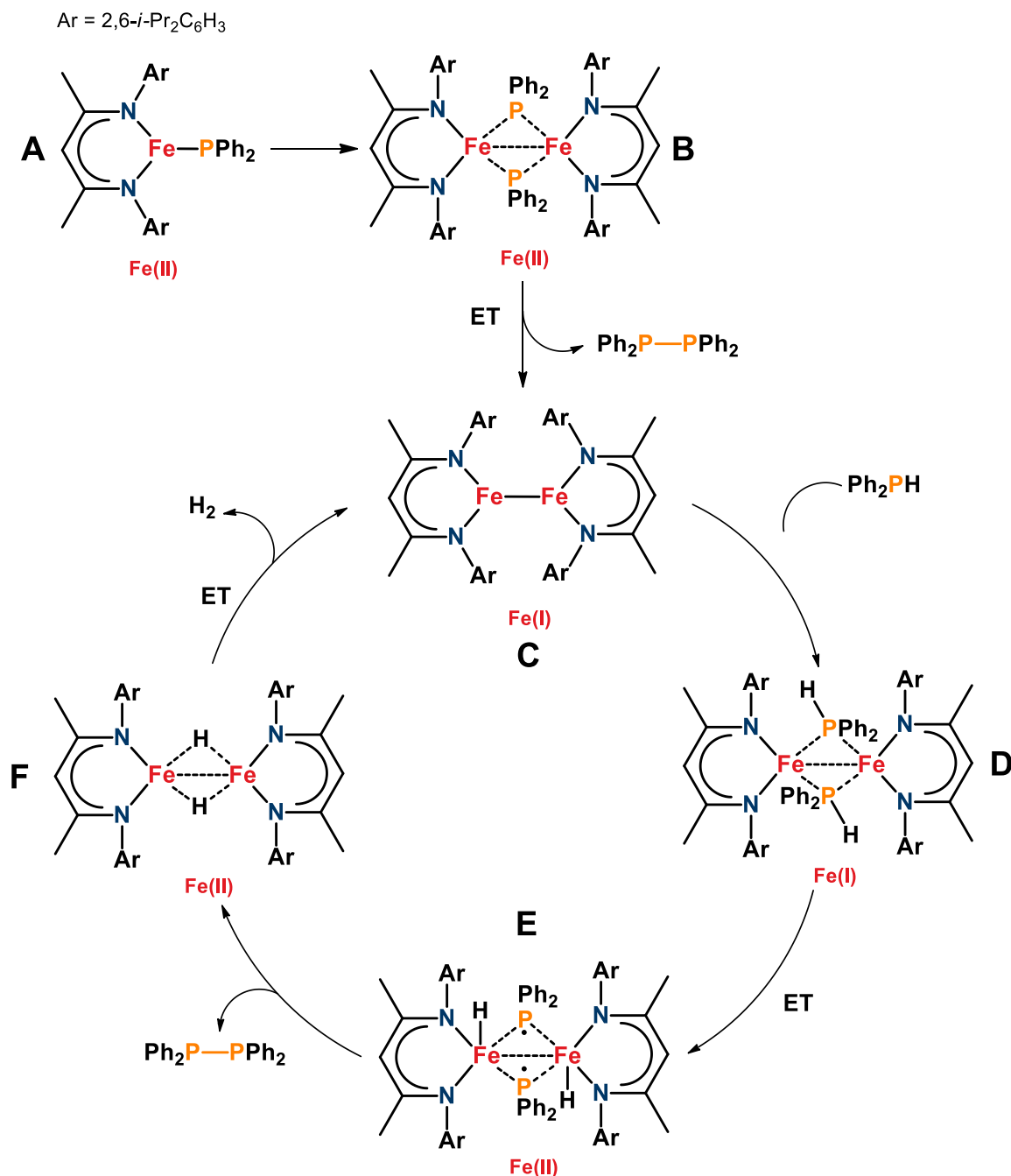


Rysunek 71. Struktura krystalograficzna fosfino-fosfidowego kompleksu żelaza(II) stabilizowanego ligandem β -diketiminowym [(Dippnacnac)Fe(PPh₂H)PPh₂] (16**). Dla lepszej czytelności rysunku wszystkie atomy wodoru, oprócz H1 połączonego z fosfinowym atomem węgla, zostały pominięte. Najważniejsze długości wiązań [Å] i kąty [°]: Fe1-P1 2,488(2); Fe1-P2 2,374(2); Fe1-N1 2,026(6); Fe1-N2 2,021(6); N1-Fe1-N2 93,61; P1-Fe1-P2 106,43.**

Struktura fosfino-fosfidowego kompleksu żelaza **16** (Rysunek 71) jest analogiczna do wyżej opisanych struktur anionowych kompleksów fosfidowych (**3 – 7**). Natomiast długości wiązań i ułożenie atomów w przestrzeni przypomina kompleks dipodstawiony **7**. Podobnie, geometria atomu centralnego jest zniekształconym tetraedrem, a ligand fosfinowy ułożony jest prostopadle do płaszczyzny wyznaczonej przez Dippnacnac oraz PPh₂. Długość wiązania Fe1-P1_{fosfinowy} wynosząca 2,488(2) Å jest większa niż długość wiązania Fe1-P2_{fosfidowy} (2,374(2) Å). Obecność atomu wodoru H1 połączonego z fosfinowym atomem P1 wyznaczyłam na podstawie mapy gęstości elektronowej.

Na podstawie przeprowadzonych badań trwałości oraz reaktywności otrzymanych fosfidowych kompleksów żelaza zaproponowałam jedną z możliwych dróg przebiegu reakcji sprzęgającego odwodornienia drugorzędowej fosfiny Ph₂PH w obecności 5% molowych ilości kompleksu **11** (Rysunek 72). Pragnę podkreślić, że kompleks **11** nie jest trwały w warunkach reakcyjnych, dlatego też najbardziej odpowiednim wyjaśnieniem na zaobserwowaną aktywność katalityczną wydaje się występowanie w badanym katalitycznym układzie przejściowych

kompleksów dimerycznych. Dimery Fe(I)-Fe(I) odgrywają znaczącą rolę w wielu reakcjach biologicznych w tym w działaniu enzymów hydrogenazy²⁸⁹. Niski stopień utlenienia żelaza w związku **11b** sugeruje utworzenie się wiązania Fe-Fe, jednakże doniesienia o wyizolowaniu takich związków pojawiają się niezwykle rzadko²⁹⁰.



Rysunek 72. Proponowany cykl katalityczny reakcji sprzęgającego odwodornienia fosfin w obecności dimerycznego kompleksu żelaza (I).

W pierwszym etapie cyklu, ogrzewanie terminalnego kompleksu żelaza(II) **A** w 120°C prowadzi do utworzenia się fosfidowego kompleksu diżelazowego **B**. Kompleks ten, eliminując cząsteczkę difosfanu Ph₂P-PPh₂, przekształca się w dwurdzeniowy kompleks Fe(I) **C**. Następnie

dwie cząsteczki fosfiny Ph_2PH koordynują do kompleksu **C**, powodując tym samym utworzenie fosfinowego związku **D**. Biorąc pod uwagę silne właściwości redukujące Fe(I) , szczególnie w przypadku dimerów żelazowych, można się spodziewać, iż kolejnym krokiem będzie redukcja przyłączonych cząsteczek fosfiny, co doprowadzi do utworzenia kompleksu dimerycznego Fe(II) **E** z dwoma ligandami wodorkowymi i dwoma skoordynowanymi rodnikami fosfanylowymi $\text{Ph}_2\text{P}\cdot$. Teraz, te dwa rodniki mogą razem rekombinować, tworząc symetryczny difosfan w sferze koordynacyjnej obu atomów żelaza. Eliminacja $\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2$ prowadzi do utworzenia diwodorkowego kompleksu **F**, z którego następnie uwolniona zostaje cząsteczka wodoru, powodując odtworzenie się dimerycznego związku Fe(I) **C**.

Przedstawiony powyżej cykl katalityczny jest wysoce prawdopodobny w świetle uzyskanych wyników. Pełne jego potwierdzenie wymaga jednak bezpośredniej syntezy i izolacji sugerowanych kompleksów diżelazowych oraz zbadania ich reaktywności wobec drugorzędowych fosfin.

Otrzymane wyniki stały się tematem publikacji:

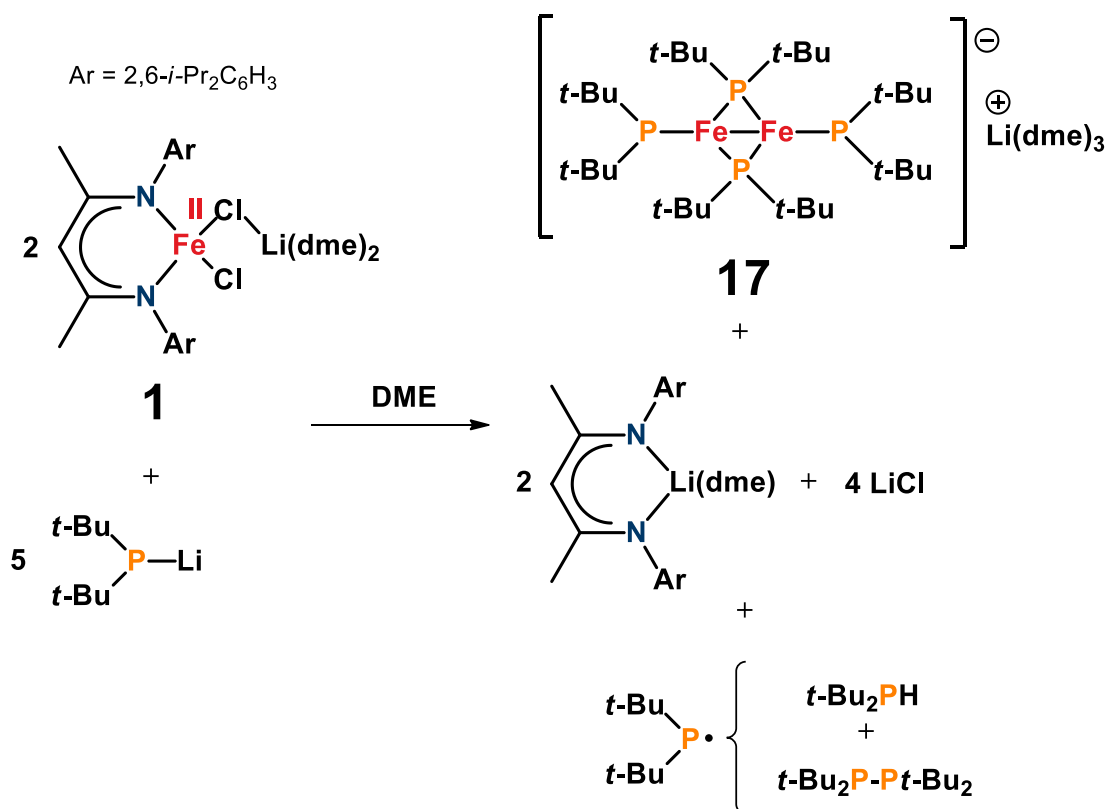
- 1) **Kaniewska, K.**; Dragulescu-Andrasi, A.; Ponikiewski, Ł.; Pikies, J.; Stoian, S. A.; Grubba, R. Syntheses, Structures and Reactivity of Terminal Phosphido Complexes of Iron(II) Supported by a β -Diketiminato Ligand. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 4298–4308.

3.3. Homoleptyczne kompleksy fosfidowe żelaza

3.3.1. Synteza

Dalsze badania reakcji wyjściowego substratu metalicznego $[(\text{Dippnacnac})\text{FeCl}_2\text{Li}(\text{dme})_2]$ (**1**) z fosfidami R_2PLi ($\text{R} = t\text{-Bu}, t\text{-BuPh}, \text{Cy}, i\text{-Pr}$) doprowadziły do otrzymania nowych homoleptycznych fosfidowych kompleksów żelaza, których struktury budują tylko i wyłącznie te same ligandy PR_2 łączące ze sobą centra żelazowe. Kompleksy homoleptyczne otrzymałam przy użyciu dużego nadmiaru substratu fosforowego lub fosfidu $t\text{-Bu}_2\text{PLi}$ charakteryzującego się podstawnikami o dużej zawadzie sterycznej.

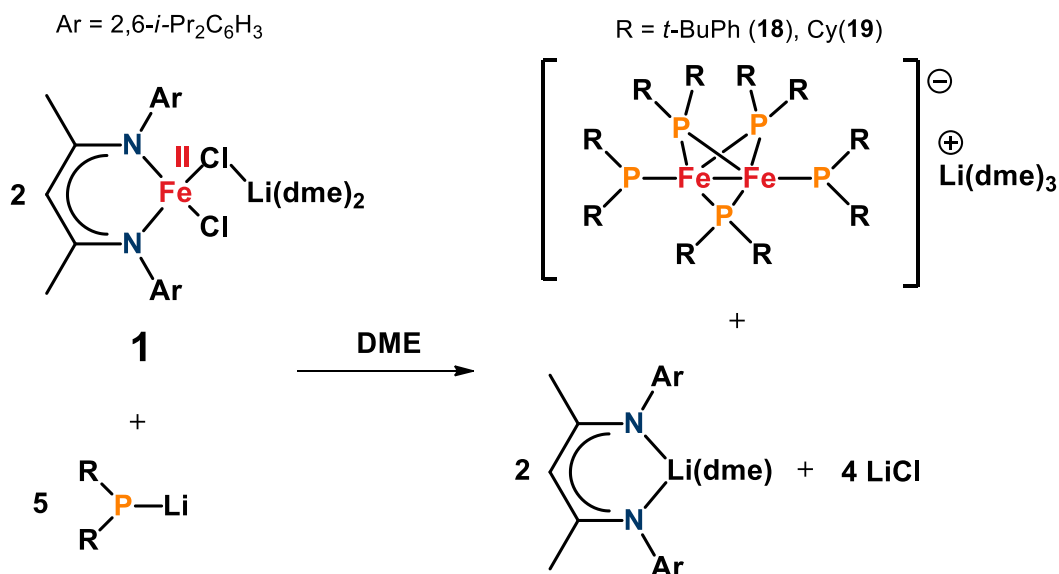
Reakcje pomiędzy wyjściowym kompleksem żelaza(II) **1** i $t\text{-Bu}_2\text{PLi}$ w DME, niezależnie od stosunku molowego reagentów, mają zaskakujący przebieg i prowadzą do otrzymania dwurdzeniowego kompleksu fosfidowego żelaza $[\text{Fe}(\mu\text{-P}t\text{-Bu}_2)(\text{P}t\text{-Bu}_2)]_2[\text{Li}(\text{dme})_3]$ (Rysunek 73, **17**). W kompleksie tym oba atomy żelaza są formalnie na +1,5 stopnia utlenienia, co prawdopodobnie jest wynikiem silnych właściwości redukujących wykorzystanych w reakcjach fosfidów, a które same utleniają się do rodników fosfanylowych. Potwierdzeniem powyższego jest analiza zmierzonych widm $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR mieszaniny reakcyjnej, która wskazuje na występowanie w omawianym układzie $t\text{-Bu}_2\text{PH}$ oraz symetrycznego difosfanu $t\text{-Bu}_2\text{P-P}t\text{-Bu}_2$. Mogą one być uważane za produkty reakcji rodnika $t\text{-Bu}_2\text{P}\cdot$ odpowiednio z rozpuszczalnikiem bądź dimeryzacji.



Rysunek 73. Reakcja syntezy homoleptycznego kompleksu diżelazowego z ligandami fosfidowymi $[\text{Fe}(\mu\text{-P}t\text{-Bu}_2)(\text{P}t\text{-Bu}_2)]_2[\text{Li}(\text{dme})_3]$ (**17**).

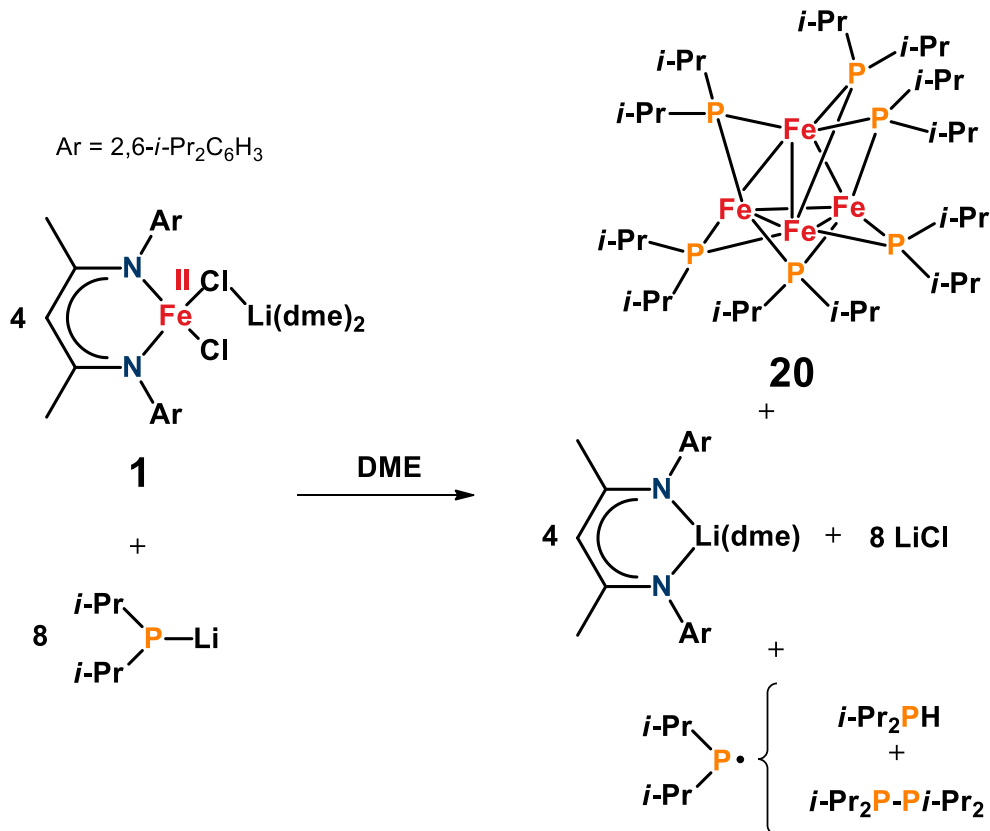
Zawada steryczna grup połączonych z atomem fosforu liganda fosfidowego wywiera znaczący wpływ na przebieg prowadzonych reakcji. Reakcja wyjściowego kompleksu metalicznego **1** z mniej zatłoczonymi fosfidami takimi jak *t*-BuPhPLi czy Cy₂PLi w DME doprowadziła do otrzymania dwóch homoleptycznych dwurdzeniowych kompleksów żelaza $[\text{Fe}_2(\mu\text{-PR}_2)_3(\text{PR}_2)_2][\text{Li}(\text{dme})_3] \cdot (\text{dme})_{0,25}$ (Rysunek 74, **18** R = *t*-BuPh, **19** R = Cy). Związki te, w porównaniu z kompleksem **17**, oprócz dwóch terminalnie związanych ligandów PR₂, charakteryzują się obecnością trzech ligandów mostkujących. Oba atomy żelaza przyjmują +2 stopień utlenienia, czyli taki sam jak w substracie **1**, co sugeruje brak zachodzących reakcji redoks na centrum metalicznym. W komórce elementarnej **18** i **19** na jedną cząsteczkę kompleksu przypada dodatkowo formalnie 0,25 cząsteczki DME, która może być usunięta ze struktury przez suszenie otrzymanych kryształów pod obniżonym ciśnieniem.

Analogicznie jak w przypadku kompleksu **17**, tak i w przypadku syntezy **18** oraz **19** oprócz głównych związków żelazowych tworzą się produkty uboczne takie jak $[(\text{Dippnacnac})\text{Li}(\text{dme})]$ oraz LiCl. Ich powstawanie w mieszaninie reakcyjnej nie stanowi jednakże problemu i mogą one zostać usunięte za pomocą odpowiednio przeprowadzonej krystalizacji frakcyjnej.



Rysunek 74. Reakcja syntezy dwurdzeniowych homoleptycznych kompleksów żelazowych z ligandami fosfidowymi $[\text{Fe}_2(\mu\text{-PR}_2)_3(\text{PR}_2)_2][\text{Li}(\text{dme})_3] \cdot (\text{dme})_{0,25}$ (R = *t*-BuPh (18), Cy (19)).

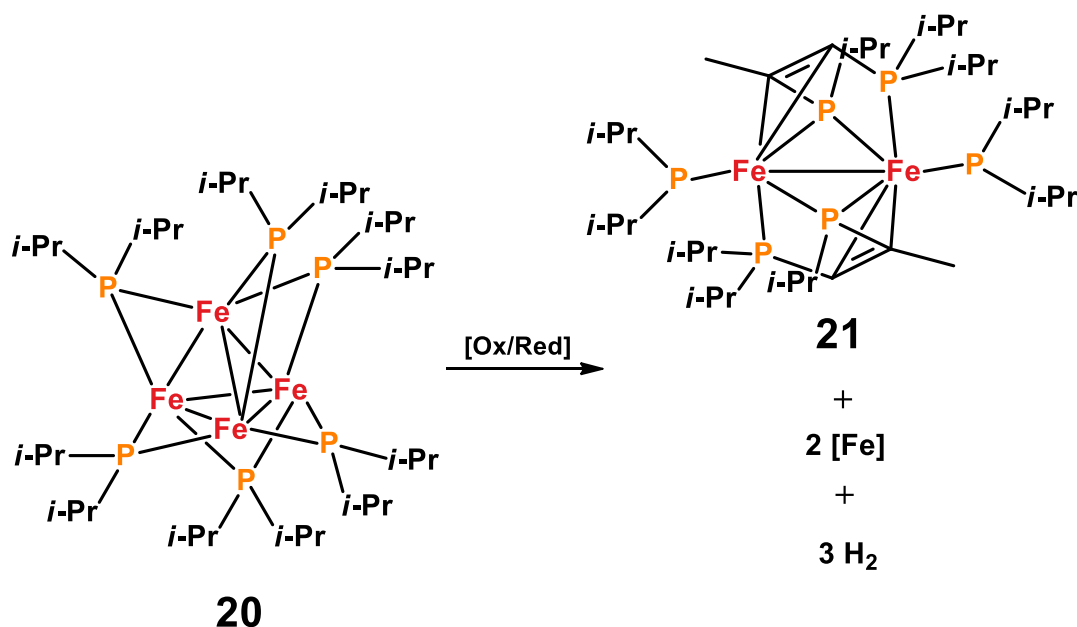
Zastosowanie nadmiaru prekursorów fosforowych w stosunku molowym do substratu metalicznego 3:1 charakteryzujących się podstawnikami o jeszcze mniejszej zawadzie sterycznej takimi jak grupa *i*-Pr i krystalizacja z pentanu, prowadziło do otrzymania czterordzeniowego obojętnego homoleptycznego kompleksu żelaza $[\text{Fe}_4(\mu\text{-P}i\text{-Pr}_2)_6]$ (20), w którym cztery atomy Fe ułożone są na kształt tetraedru (Rysunek 75).



Rysunek 75. Reakcja syntezy czterordzeniowego homoleptycznego kompleksu żelaza z ligandami fosfidowymi $[\text{Fe}_4(\mu\text{-P}i\text{-Pr}_2)_6]$ (20).

Ponownie, tak jak i w przypadku wyżej opisanego kompleksu dwurdzeniowego **17**, także i tutaj atomy żelaza występują formalnie na +1,5 stopnia utlenienia, a tym samym przebieg reakcji wydaje się analogiczny. Nadmiar fosfidu w układzie, w odniesieniu do stechiometrii przebiegającej reakcji, działa jako czynnik redukujący utleniając się do rodnika fosfanylowego, powodując tym samym obniżenie stopnia utlenienia żelaza oraz odłączenie się dużego chelatującego liganda β -diketiminowego. Tak jak już napisałam wcześniej, powstałe rodniki mogą reagować z cząsteczkami rozpuszczalnika lub dimeryzować, czego potwierdzeniem są silne sygnały pochodzące od $i\text{-Pr}_2\text{PH}$ i słaby sygnał symetrycznego difosfanu $i\text{-Pr}_2\text{PP}i\text{-Pr}_2$ na widmach $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR.

W wyniku ponownie wykonanej reakcji pomiędzy **1** a $i\text{-Pr}_2\text{PLi}$ w stosunku molowym 1:3 oraz bezpośredniej krystalizacji z DME otrzymałam nowy związek **21** w postaci krystalicznej (Rysunek 76). Na podstawie rentgenowskiej analizy strukturalnej pojedynczego kryształu stwierdziłam, że w komórce elementarnej występuje cząsteczka wyżej opisanego czterordzeniowego kompleksu $[\text{Fe}_4(\mu\text{-P}i\text{-Pr}_2)_6]$ (**20**) oraz cząsteczka dwurdzeniowego kompleksu **21**. Związek ten jest produktem wewnątrzcząsteczkowej reakcji redoks kompleksu **20**, w którym nastąpiła aktywacja wiązań C-H przy metinowym i metylowym atomie węgla grupy izopropylowej dwóch mostkujących ligandów fosfidowych. Aktywacja ta doprowadziła do utworzenia nowych wiązań, dwóch P-C oraz czterech Fe-C oraz podwójnego wiązania C=C, co jednocześnie spowodowało eliminację gazowego H_2 oraz wytrącenie się metalicznego żelaza widocznego na ściankach naczynia Schlenka, w którym prowadzona była reakcja (Rysunek 76).



Rysunek 76. Wzór strukturalny kompleksu żelaza otrzymanego w wyniku wtórnej reakcji $[(\text{Dippnacnac})\text{FeCl}_2\text{Li}(\text{dme})_2]$ oraz nadmiaru $i\text{-Pr}_2\text{PLi}$ (**21**).

Negatywnym skutkiem powyższych reakcji są problemy z ich powtarzalnością, a co za tym idzie z optymalizacją, co doprowadziło do jednokrotnego otrzymania kompleksów **20** i **21** w postaci krystalicznej, pomimo dobrej wydajności kompleksu **20** (58%). Przypuszczam, iż ze



względu na trudności w otrzymywaniu tych związków, a także ze względu na ich różnorodność i budowę, może się okazać, iż prawdopodobnie nie są one głównymi produktami tej reakcji. Niemniej jednak kompleksy te, ze względu na swoją specyficzną strukturę i występowanie nie tylko tych samych ligandów, ale także kilku centrów metalicznych połączonych bezpośrednio ze sobą, wydają się być bardzo interesujące szczególnie pod względem magnetycznym.

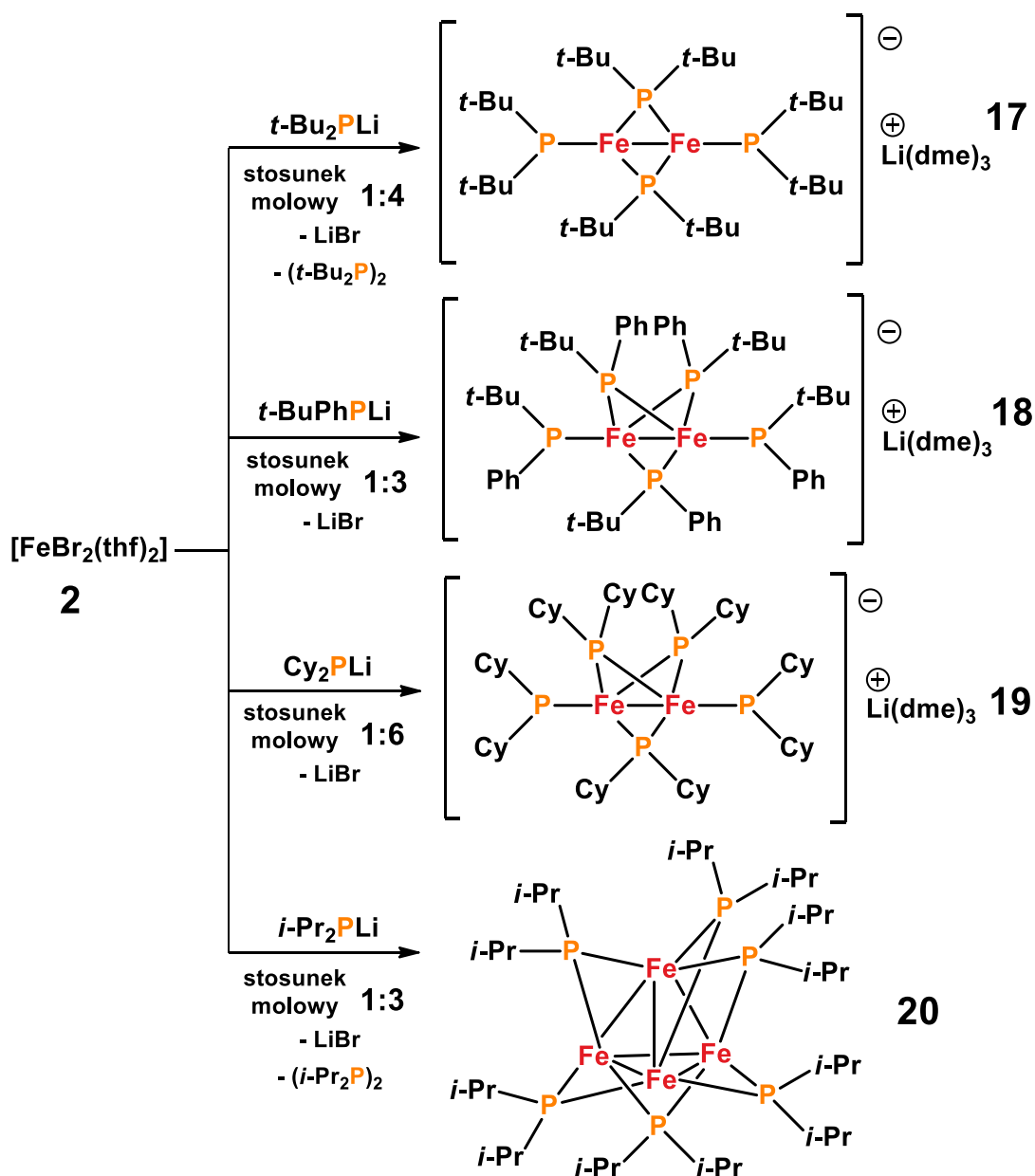
Moje poszukiwania nowych sposobów syntezy kompleksów z wykorzystaniem prostszych tańszych substratów doprowadziła do otrzymania wszystkich wyżej przedstawionych homoleptycznych kompleksów fosfidowych żelaza **17** – **20** w reakcji, w której zastąpiłam $[(\text{Dippnacnac})\text{FeCl}_2\text{Li}(\text{dme})_2]$ (**1**) kompleksem bromku żelaza koordynowanym dwiema cząsteczkami tetrahydrofuranu $[\text{FeBr}_2(\text{thf})_2]$ (**2**). Dla każdego z kompleksów przeprowadziłam reakcje w rozpuszczalniku polarnym takim jak DME przy trzech różnych stosunkach molowych substratu metalicznego do fosfidu 1:3, 1:4 oraz 1:6, a najefektywniejsze z nich zostały przedstawione na rysunku 77.

Reakcje te okazały się zdecydowanie bardziej skuteczne w przypadku kompleksów **17** oraz **18**, które otrzymałam w postaci krystalicznej z ponad 60% wydajnością. Gorsze wyniki, w porównaniu z pierwszą metodą z wykorzystaniem $[(\text{Dippnacnac})\text{FeCl}_2\text{Li}(\text{dme})_2]$ (**1**), uzyskałam w reakcjach prowadzących do kompleksów **19** i **20** z wydajnościami rzędu kilku procent. Takie wyniki prowadzą do wniosku, że obie metody w zależności od pożądanego produktu są do siebie komplementarne (Tabela 6).

Tabela 6. Zestawienie wydajności reakcji otrzymywania kompleksów homoleptycznych żelaza z ligandami fosfidowymi metodami z wykorzystaniem $[(\text{Dippnacnac})\text{FeCl}_2\text{Li}(\text{dme})_2]$ (1**) oraz $[\text{FeBr}_2(\text{thf})_2]$ (**2**).**

Kompleks [Fe]	Wydajność reakcji z wykorzystaniem $[(\text{Dippnacnac})\text{FeCl}_2\text{Li}(\text{dme})_2]$ (1) [%]	Wydajność reakcji z wykorzystaniem $[\text{FeBr}_2(\text{thf})_2]$ (2) [%]
17	18	65
18	38	63
19	82	8
20	58	3

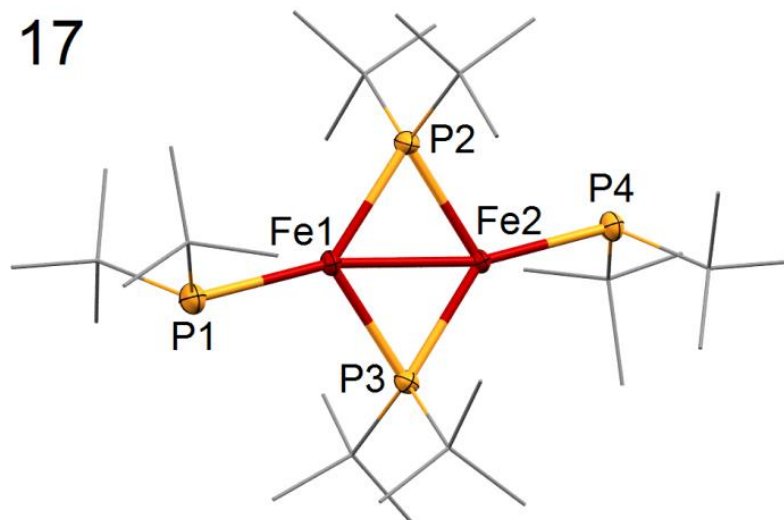
Analogiczne przeprowadziłam także reakcje pomiędzy $[(\text{Dippnacnac})\text{FeCl}_2\text{Li}(\text{dme})_2]$ (**1**) czy $[\text{FeBr}_2(\text{thf})_2]$ (**2**) z nadmiarem Ph_2PLi , ale niestety w żadnej z nich nie powstawały produkty w postaci krystalicznej. Ponadto, badania wykonane za pomocą spektroskopii NMR wskazują, że wszystkie prezentowane homoleptyczne kompleksy fosfidowe żelaza są związkami paramagnetycznymi.



Rysunek 77. Schemat reakcji syntezy homoleptycznych kompleksów żelaza z ligandami fosfidowymi zmodyfikowaną metodą z użyciem jako substratu metalicznego $[FeBr_2(thf)_2]$.

3.3.2. Badania strukturalne

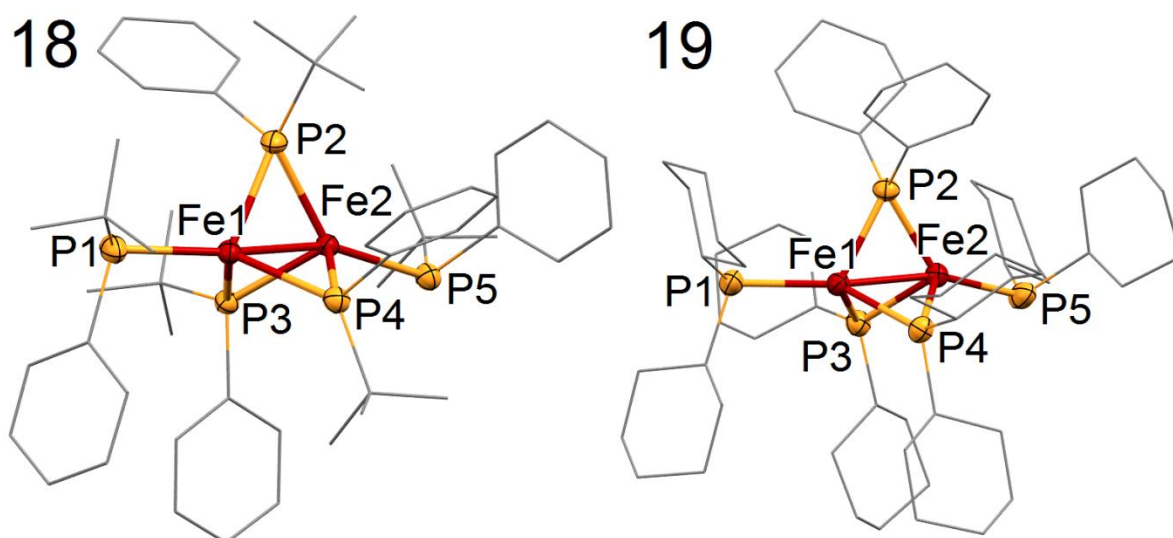
Długość wiązania Fe1-Fe2 w otrzymanym kompleksie żelaza $[Fe(\mu-Pt-Bu_2)(Pt-Bu_2)_2][Li(dme)_3]$ (17) składającego się z diżelazowego rdzenia $[Fe_2]^{3+}$ i dwóch różnych rodzajów liganda fosfidowego, wynosi 2,6034(5) Å. Wskazuje to na oddziaływania pomiędzy tymi dwoma atomami i wielkość ta jest charakterystyczna dla wiązania pojedynczego występującego w dwurdzeniowych heteroleptycznych kompleksach fosfidowych $Fe^{153,154,158,217,291-295}$. Długości wiązań Fe-P różnią się o około 0,15 Å w zależności, czy jest to dłuższe wiązanie pomiędzy atomem żelaza a atomem fosforu liganda terminalnie związanego, czy mostkującego, jednakże mieszczą się w granicach charakterystycznych dla wiązań pojedynczych.



Rysunek 78. Struktura krystalograficzna anionu dwurdzeniowego kompleksu fosfidowego żelaza $[\text{Fe}(\mu\text{-Pt-Bu}_2)(\text{Pt-Bu}_2)]_2[\text{Li}(\text{dme})_3]$ (17). Dla lepszej czytelności rysunku atomy wodoru zostały pominięte. Elipsoidy termiczne 50%. Najważniejsze długości wiązań [Å] i kąty [°]: Fe1-Fe2 2,6034(5); Fe1-P1 2,4173(7); Fe1-P2 2,265(7); Fe1-P3 2,2797(7); Fe2-P2 2,2737(7); Fe2-P3 2,2668(7); Fe2-P4 2,4198(7); Fe1-P2-Fe2 69,99(2); Fe1-P3-Fe2 69,87(2).

Znakomita większość z opisanych do tej pory fosfidowych kompleksów diżelazowych charakteryzuje się występowaniem w ich strukturach pierścienia $[\text{Fe}_2\text{P}_2]$ zgiętego na kształt motyla wzdłuż wiązania Fe-Fe bądź wzdłuż wektora wyznaczanego przez atomy fosforu^{158,291,293,296–298}. W odrożnieniu od tego, w przypadku kompleksu **17** pierścień zbudowany z atomów Fe1-P3-Fe2-P4 jest płaski. Co więcej, atomy fosforu terminalnie związanych ligandów fosfidowych, choć są koplanarne z tą płaszczyzną (wielkość kątów P1-Fe1-Fe2 oraz Fe1-Fe2-P4 ma wartość $\sim 167^\circ$). Geometria wokół obu atomów żelaza, nie biorąc pod uwagę wiązania Fe-Fe, może być określona jako płaska trygonalna ($\Sigma\text{Fe1 } 360,00^\circ$; $\Sigma\text{Fe2 } 359,98^\circ$). Geometria wokół atomów fosforu fosfidowego liganda mostkującego jest tetraedryczna ($\Sigma\text{P2 } 417,44^\circ$; $\Sigma\text{P3 } 417,70^\circ$) zaś terminalnie związanego liganda fosfidowego jest piramidalna ($\Sigma\text{P1 } 328,15^\circ$; $\Sigma\text{P2 } 328,29^\circ$) (Rysunek 78).

Kompleksy **18** oraz **19** mają bardzo dużo podobieństw w budowie strukturalnej, począwszy od ilości i rodzaju ligandów fosfidowych, przez długości wiązań i wielkość najważniejszych kątów, co sprawia, że można je uznać za związki izostrukuralne, dlatego też zostaną omówione wspólnie (Rysunek 79). Związki te, charakteryzujące się występowaniem diżelazowego rdzenia $[\text{Fe}_2]^{4+}$, są doskonałym przykładem układów, w których znaczący wpływ na ich strukturę mają właściwości steryczne podstawników liganda fosfidowego. Co więcej, kompleksy **18** i **19** są pierwszymi fosfidowymi kompleksami metalu przejściowego, gdzie dwa centra metaliczne zostały połączone aż trzema ligandami mostkującymi PR_2 .



Rysunek 79. Struktury krystalograficzne anionów dwurdzeniowych kompleksów fosfidowych żelaza $[\text{Fe}(\mu\text{-P}\textit{t}\text{BuPh})_3(\text{P}\textit{t}\text{BuPh})_2][\text{Li}(\text{dme})_3] \cdot (\text{dme})_{0,25}$ (18) oraz $[\text{Fe}_2(\mu\text{-PCy}_2)_3(\text{PCy}_2)_2][\text{Li}(\text{dme})_3] \cdot (\text{dme})_{0,25}$ (19).

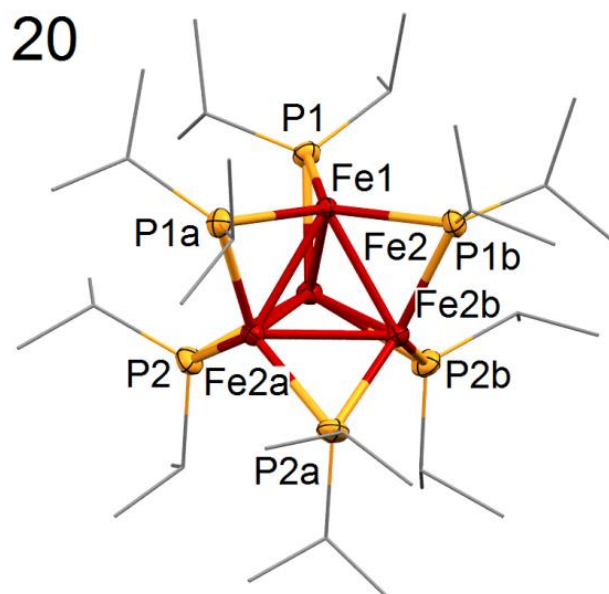
Dla lepszej czytelności rysunku atomy wodoru zostały pominięte. Elipsoidy termiczne 50%.

Najważniejsze długości wiązań [Å] i kąty [°] dla **18**: Fe1-Fe2 2,3678(7); Fe1-P1 2,368(1); Fe1-P2 2,378(1); Fe1-P3 2,355(1); Fe1-P4 2,345(1); Fe2-P5 2,377(1); Fe2-P2 2,338(1); Fe2-P3 2,3238(9); Fe2-P4 2,3552(9); Fe1-P2-Fe2 60,27(3); Fe1-P3-Fe2 60,82(3); Fe1-P4-Fe2 60,50(3); dla **19**: Fe1-Fe2 2,3743(8); Fe1-P1 2,351(1); Fe1-P2 2,338(1); Fe1-P3 2,305(2); Fe1-P4 2,323(1); Fe2-P5 2,353(2); Fe2-P2 2,304(1); Fe2-P3 2,325(2); Fe2-P4 2,359(2); Fe1-P2-Fe2 61,51(4); Fe1-P3-Fe2 61,71(4); Fe1-P4-Fe2 60,94(4).

Długość wiązania Fe1-Fe2 w obu analizowanych kompleksach jest zdecydowanie krótsza niż w przypadku kompleksu **17** i wynosi odpowiednio 2,3678(7) Å dla **18** oraz 2,3743(8) Å dla **19**. Wartości te wskazują na silne oddziaływania pomiędzy dwoma połączonymi centrami metalicznymi, a według bazy krystalograficznej CSD (*ang.* Cambridge Structural Database) są to najkrótsze wiązania Fe-Fe występujące w opisanych dotychczas kompleksach fosfidowych²⁹⁹. Długości wiązań Fe-P, niezależnie od tego, czy dotyczą atomów fosforu liganda mostkującego, czy terminalnego, są zbliżone w przypadku obu tych związków i wynoszą około 2,3 Å, co jednocześnie wskazuje to na wiązania pojedyncze. Natomiast różnice w długościach są zdecydowanie bardziej zauważalne w przypadku kompleksu z $\text{P}\textit{t}\text{Bu}_2$ (**17**).

Geometria wokół obu atomów żelaza jest zniekształcona tetraedryczna (bez rozważania wiązania Fe-Fe). Wielkości kątów pomiędzy płaszczyznami wyznaczonymi przez $\text{Fe}_2\text{P}_{\text{mostkujący}}$ są prawie jednakowe dla **18** (119,38°; 119,92°; 120,70°) i nieco bardziej zróżnicowane w przypadku **19** (125,45°; 118,21°; 116,33°). Podobnie jak w kompleksie **17**, tak i tutaj atomy fosforu ligandów terminalnie połączonych z atomami żelaza nie są współliniowe z wiązaniem Fe-Fe, a kąty wyznaczone wzdłuż $\text{P}_{\text{terminalny}}\text{-Fe2-Fe1-P}_{\text{terminalny}}$ wynoszą 158,49 – 162,96°. Geometria, również analogicznie do wyżej przedstawionego kompleksu **17**, wokół atomów fosforu terminalnie związanego liganda fosfidowego jest piramidalna, a suma kątów wokół atomu fosforu w kompleksie **18** wynosi odpowiednio ΣP1 321,84° i ΣP5 316,58°, natomiast w przypadku kompleksu **19** ΣP1 323,89° i ΣP5 323,15°. Geometria wokół atomów fosforu fosfidowego liganda mostkującego jest tetraedryczna.

Kolejnym homologiem w całym cyklu otrzymanych przez mnie homoleptycznych kompleksów fosfidowych żelaza jest kompleks **20** [$\text{Fe}_4(\mu\text{-P}i\text{-Pr}_2)_6$] (Rysunek 80), charakteryzujący się występowaniem w jego strukturze czteroczłonowego metalicznego rdzenia [Fe_4]⁶⁺ i aż sześciu mostkujących ligandów fosfidowych $\text{P}i\text{-Pr}_2$ (Rysunek 80). Co ciekawe, brak jest w jego strukturze ligandów terminalnych, co odróżnia ten związek od pozostałych przedstawionych tutaj homoleptycznych kompleksów żelaza. Ten obojętny kompleks krystalizuje w grupie przestrzennej $R\bar{3}$, co wskazuje na wysoką symetrię całego układu.



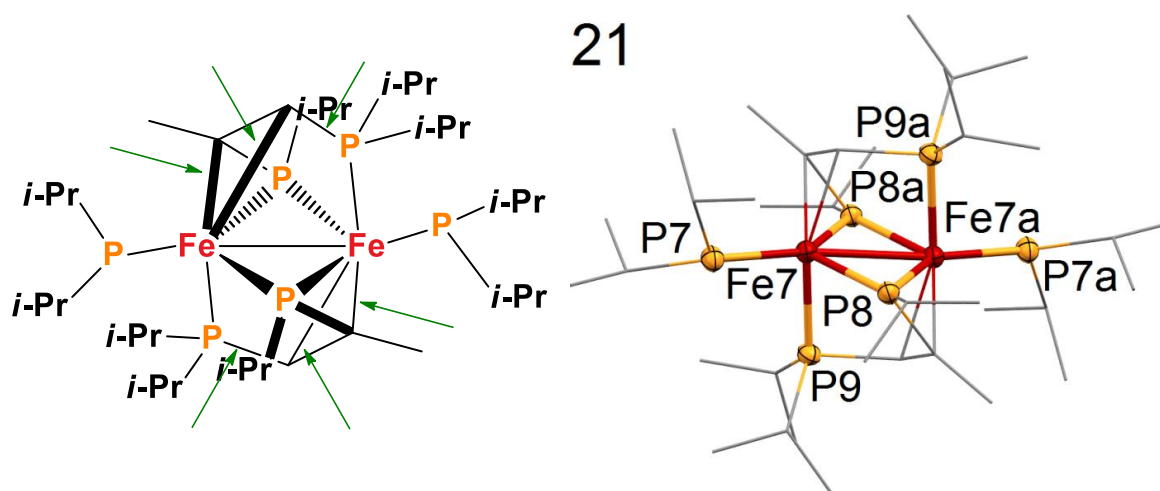
Rysunek 80. Struktura krystalograficzna czterordzeniowego kompleksu fosfidowego żelaza [$\text{Fe}_4(\mu\text{-P}i\text{-Pr}_2)_6$] (20**). Dla lepszej czytelności rysunku atomy wodoru zostały pominięte. Elipsoidy termiczne 50%. Najważniejsze długości wiązań [Å] i kąty [°]: Fe1-Fe2 2,4052(6); Fe1a-Fe2a 2,4012(7); Fe1-P1 2,2714(8); Fe2-P1 2,2830(8); Fe2-P2 2,2865(9); Fe1-P1-Fe2 63,75; Fe1-P1a-Fe2a 63,47(3).**

Średnia długość wiązań pomiędzy atomami żelaza wynosi 2,4032 Å w **20**, co daje wartość pośrednią między długością Fe-Fe w kompleksie **17** (2,6034(5) Å) a kompleksami **18** i **19** (2,3678(7) i 2,3743(8) Å). Ponadto, według bazy krystalograficznej CSD, wiązania te są krótsze o około 0,20 Å w porównaniu z innymi czterordzeniowymi kompleksami Fe występującymi w literaturze ($\pm 2,6$ Å)^{299–305}, co wskazuje na pewen udział wiązania podwójnego. Długość wiązań Fe-P w kompleksie **20** jest zbliżona do Fe-P_{mostkujący} w **17** i zdecydowanie krótsza niż analogiczne wiązania w **18** i **19**. Ponownie nie biorąc pod uwagę wiązań Fe-Fe, każde centrum metaliczne leży w jednej płaszczyźnie z trzema połączonymi z nim atomami fosforu oraz posiada geometrię płaską trygonalną (ΣFe1 358,86° i ΣFe2 358,94°). Geometria wokół atomów fosforu jest tetraedryczna.

Wyżej przedstawiony kompleks może pretendować do bycia pierwszym tego typu czterordzeniowym homoleptycznym związkiem żelaza z ligandami fosfidowymi. W bazie krystalograficznej CSD²⁹⁹ można oczywiście znaleźć inne tego typu klastery, w których występuje tetraedr zbudowany z atomów żelaza, jednakże nie są one związkami homoleptycznymi z ligandami PR_2 , co stanowi dowód powyższego stwierdzenia. Kompleksy te są zazwyczaj

stabilizowane karbonylkami lub ligandami siarkowymi. Znanych także jest kilka klastrów z ligandami fosfinowymi, które charakteryzują się występowaniem w ich strukturze także innych metali, np. telluru^{300–305}.

Dwurdzeniowy kompleks fosfidowy żelaza **21**, krystalizujący wraz z kompleksem **20** tworząc roztwór stały (Rysunek 81). Tak jak zostało to przedstawione już wcześniej, wewnątrzcząsteczkowa reakcja redoks w kompleksie **20** doprowadziła do utworzenia nowych wiązań pomiędzy Fe i C=C, a także pomiędzy atomami węgla oraz atomami fosforu pozostałych dwóch ligandów terminalnych, powodując tym samym prawdopodobnie uwolnienie trzech cząsteczek H₂ i metalicznego żelaza. Te nowe wiązania zostały zaznaczone zielonymi strzałkami na Rysunku 81.



Rysunek 81. Struktura krystalograficzna dwurdzeniowego kompleksu fosfidowego żelaza (21) występującego w związku 20. Dla lepszej czytelności rysunku drugi kompleks [Fe₄(μ-P*i*-Pr₂)₆] (20) występujący w komórce elementarnej oraz atomy wodoru zostały pominięte. Elipsoidy termiczne 50%. Najważniejsze długości wiązań [Å] i kąty [°]: Fe7-Fe7a 2,596(2); Fe7-P7 2,189(3); Fe7-P8 2,153(2); Fe7a-P8 2,191(3); Fe7-P9 2,208(2); Fe7-P8-Fe7a 73,40(8); P7-Fe7-P9 100,4(1).

Finalny kompleks nie jest już homoleptyczny, a dwa ligandy difosforowe łączące oba atomy żelaza wykazują ciekawe właściwości strukturalne, w których każdy fosfidowy atom fosforu koordynuje do dwóch centrów metalicznych, każdy fosfinowy tylko do jednego atomu Fe (Fe7a czy Fe9). Ponadto każde z dwóch wiązań podwójnych C=C (1,43(1) Å) występujących w strukturze każdego z dwóch ligandów mostkujących *i*-Pr₂PC(H)=C(CH₃)P*i*-Pr, koordynuje tylko do jednego centrum metalicznego. Biorąc pod uwagę ładunki formalne ligandów, kompleks **21** zawiera rdzeń [Fe₂]⁴⁺.

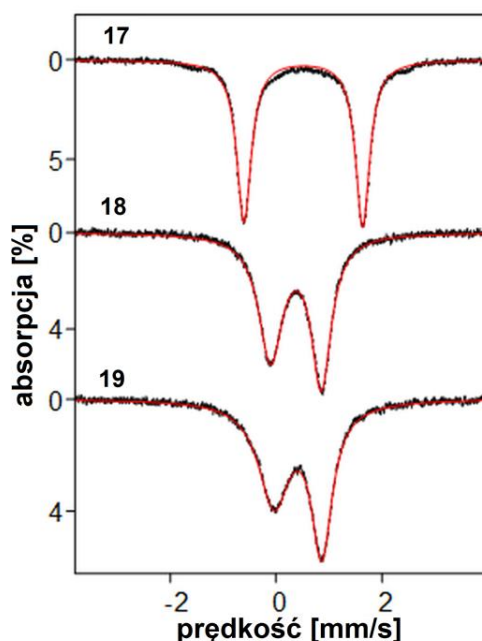
Długość wiązania Fe7-Fe7a w **21** wynosi 2,596(2) Å i jest analogiczna do tej występującej w przypadku kompleksu **17**. Co ciekawe, długości wiązań Fe-P_{terminalny} (P7, P7a) wynoszące 2,189(3) Å, czy długości wiązań Fe-P_{mostkujący} (P8, P8a) mające 2,153(2) oraz 2,191(3) Å, są krótsze od typowych wiązań pojedynczych. Wiązania Fe7-P9 oraz Fe7a-P9a są najdłuższe (2,208(2) Å) prawdopodobnie ze względu na to, iż te atomy fosforu mają tutaj już charakter fosfinowy. Geometria atomów fosforu ligandów terminalnie połączonych z centrami metalicznymi

jest pomiędzy piramidalną a płaską trygonalną ($\Sigma P7$, $P7a$ $348,52^\circ$), co rzeczywiście wskazuje na znaczny udział wiązania wielokrotnego między atomami żelaza a fosforu. Geometria pozostałych atomów fosforu jest zniekształcona tetraedryczna. Geometrię centrów metalicznych, nie wliczając w nią wiązania Fe-Fe, możemy określić jako silnie zniekształcona bipiramida trygonalna. Ponadto wartym wspomnienia jest również fakt, iż pierścień składający się z dwóch atomów żelaza oraz dwóch atomów fosforu ligandów mostkujących $[Fe_2P_2]$ jest płaski, oraz że podobnie jak w kompleksie **17**, atomy P7 oraz P7a choć są koplanarne z wyznaczoną płaszczyzną, to nie są współliniowe z wiązaniem Fe7-Fe7a, a zgięcie wzdłuż tego wektora wynosi $162,44^\circ$.

3.3.3. Spektroskopia Mössbauera ^{57}Fe

Struktury elektronowe kompleksów **17** – **19** zostały zbadane za pomocą spektroskopii Mössbauera ^{57}Fe w zerowym polu magnetycznym w temperaturze 80 K (Rysunek 82).

Widmo pomierzone dla kompleksu **17** (Rysunek 82) przedstawia dobrze zdefiniowany symetryczny dublet kwadrupolowy wskazujący na to, że oba centra metaliczne posiadają takie samo otoczenie elektronowe. Analiza ta potwierdza wspomniany wcześniej niski stopień utlenienia obu atomów Fe (punkt 3.3.1.), co oznacza, że **17** można uważać za związek o mieszanej walencyjności Fe^I/Fe^{II} (*ang.* mixed-valent species), gdzie obydwa centra metaliczne posiadają zasadniczo ten sam stopień utlenienia na skutek delokalizacji niesparowanego elektronu.



Rysunek 82. Widma wykonane za pomocą spektroskopii Mössbauera w zerowym polu magnetycznym w temperaturze 80 K dla kompleksów 17 – 19. Czerwona linia przedstawia widma symulowane. Rysunek zaczerpnięty z publikacji Kaniewska, K.; Ponikiewski, Ł.; Pikies, J.; Ryl, J.; Zielińska-Jurek, A.; Krzystek, J.; Dragulescu-Andrasi, A.; Stoian, S. A.; Grubba, R. Homoleptic mono-, di-, and tetra-iron complexes featuring phosphido ligands: a synthetic, structural, and spectroscopic study. *Dalton Trans.* 2019, w recenzji.

Porównując wartości przesunięcia kwadrupolowego δ , a także wartości rozszczepienia kwadrupolowego ΔE_Q dla badanych związków **17** – **19** (Tabela 7) można zauważyć, iż w przypadku kompleksów **18** i **19** charakteryzujących się występowaniem w ich strukturach trzech fosfidowych ligandów mostkujących oraz krótkiego wiązania Fe-Fe, są one mniejsze niż w przypadku kompleksu **17**. Spadek wartości obu tych parametrów jest potwierdzeniem wyższego stopnia utlenienia atomów Fe w **18** i **19**. Wartości te są jednakże zdecydowanie mniejsze niż w przypadku typowych wysokospinowych kompleksów żelaza, co może wskazywać na silne oddziaływania orbitali $3d_z^2/4s$, powodując tym samym skrócenie wiązania pomiędzy dwoma centrami metalicznymi. Ponadto, oba dublety kwadrupolowe zarówno dla **18** jak i **19** są asymetryczne i dość szerokie, co prawdopodobnie świadczy o rozszczepieniu nadsubtelnym (*ang.* magnetic hyperfine splitting) wywołanym sprzężeniem jądrowego momentu magnetycznego z momentami elektronów oraz degeneracją najniższego z położonych podpoziomów energetycznych.

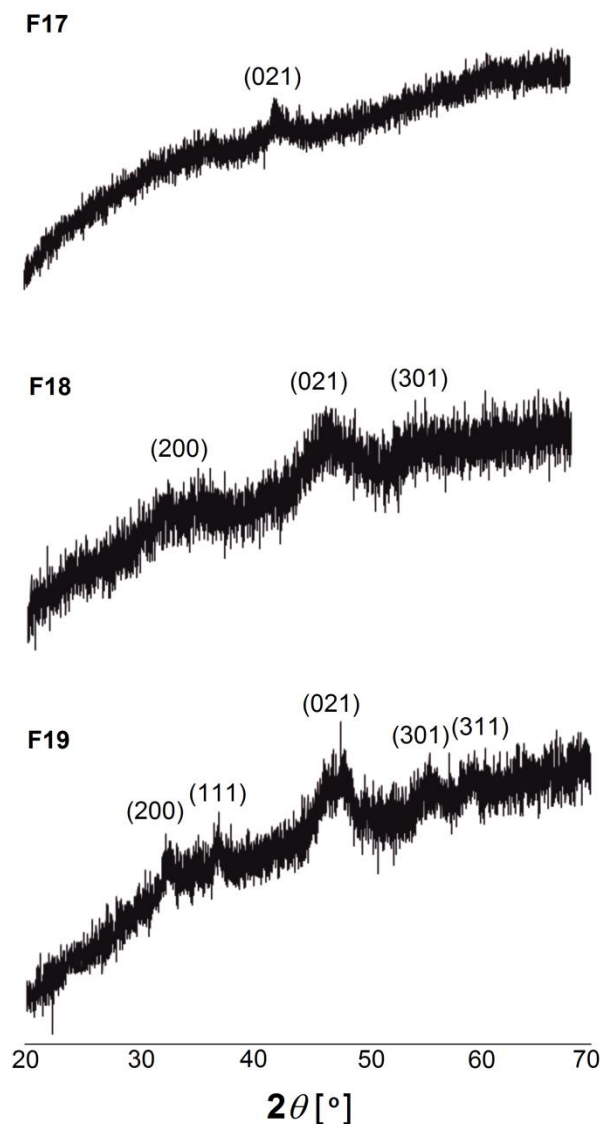
Tabela 7. Wartości przesunięcia izomerycznego δ oraz rozszczepienia kwadrupolowego ΔE_Q dla fosfidowych kompleksów żelaza stabilizowanych ligandem β -diketiminowym wyznaczone na podstawie widm wykonanych za pomocą spektroskopii Mössbauera w zerowym polu magnetycznym w temperaturze 80 K dla kompleksów **17 – **19**.**

Kompleks	δ [mm/s]	ΔE_Q [mm/s]
17	0,515(3)	2,224(2)
18	0,37(2)	0,96(2)
19	0,41(1)	0,90(1)

3.3.4. Synteza fosforu żelaza FeP

Przeprowadzony przegląd literaturowy zainspirował mnie do sprawdzenia możliwości wykorzystania homoleptycznych fosfidowych kompleksów żelaza charakteryzujących się ciekawą budową strukturalną jako prekursorów fosforu żelaza FeP. Wykorzystana przeze mnie metoda syntezy była analogiczna do tej przedstawionej wcześniej przez Meyera, Grützmachera i Driessa¹⁵ dotyczącej β -diketiminowego kompleksu żelaza zawierającego w swojej strukturze rdzeń $[\text{Fe}_2\text{P}_3]$ (punkt 3.3.5.). Polega ona na przekształceniu wyjściowego kompleksu w pożądaną fosforek żelaza w roztworze aminy o wzorze $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{NH}_2$ w 300°C.

Modelowymi związkami wykorzystanymi do wyżej opisanych badań, ze względu na wysoką wydajność ich otrzymywania, były dwurdzeniowe kompleksy fosfidowe żelaza **17** – **19**. W każdym z trzech przypadków przeprowadziłam reakcję rozkładu, która doprowadziła do otrzymania produktu końcowego w postaci czarnego proszku (**F17**, **F18**, **F19**) o właściwościach magnetycznych, który został zbadany za pomocą rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej XRD oraz spektroskopii fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim XPS.

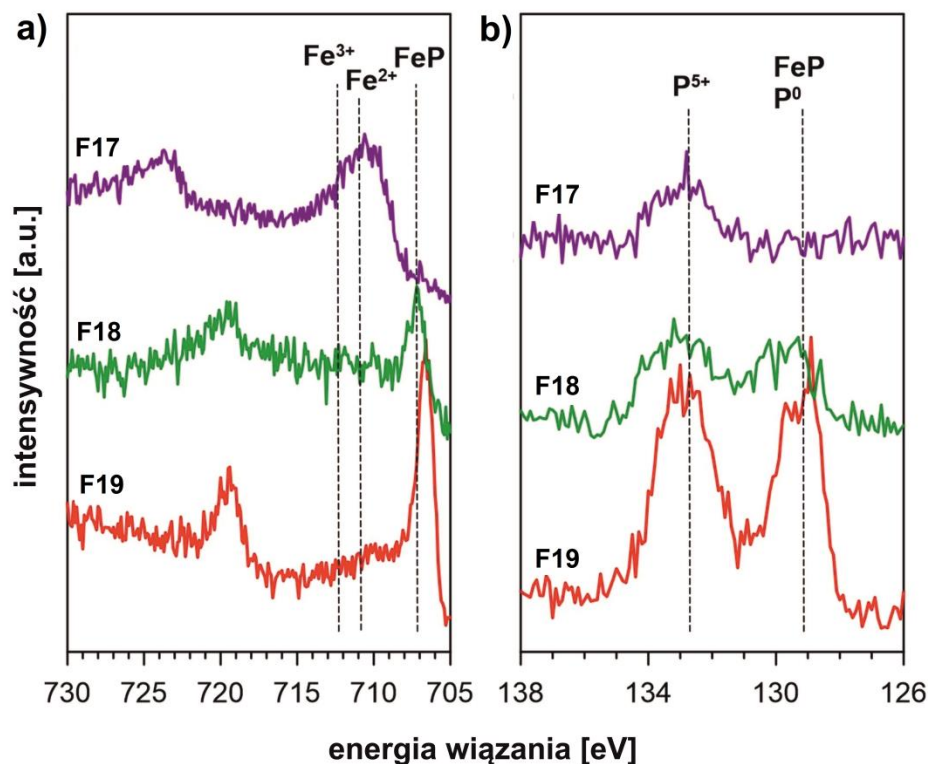


Rysunek 83. Dyfraktogramy czarnych proszków F17, F18 oraz F19 otrzymanych w wyniku rozkładu wyjściowych homoleptycznych kompleksów fosfidowych żelaza 17 – 19 wraz z zaznaczonymi płaszczyznami sieciowymi odpowiadającymi FeP.

Analiza otrzymanych dyfraktogramów wskazała na obecność FeP w próbkach **F18** oraz **F19** cechujących się wysoką krystalicznością (Rysunek 83). Według Międzynarodowego Centrum Danych Dyfrakcyjnych (*ang.* International Centre for Diffraction Data) linie dyfrakcyjne charakterystyczne dla FeP leżą przy kącie 2θ równym $33,36^\circ$; $37,03^\circ$; $46,65^\circ$; $55,55^\circ$ oraz $59,76^\circ$ (karta JCPDS nr 9008932), co odpowiada płaszczyznom sieciowym (200), (111), (021), (301), (311) widocznym na dyfraktogramie. Próbka **F17** o niskiej krystaliczności nie zawierała w swoim składzie FeP (linia dyfrakcyjna przy kącie $2\theta = 43^\circ$ mogłaby zostać rozpatrzona jako Fe_2P , co odpowiada płaszczyźnie (021)).

Potwierdzeniem powyższych wyników są pomiary otrzymanych czarnych proszków **F18** – **F19** wykonane za pomocą spektroskopii XPS w zakresie energii wiązania (*ang.* binding energy, BE) charakterystycznej dla $\text{Fe}2p$ oraz $\text{P}2p$ (Rysunek 84). Dekonwolucja widma $\text{Fe}2p$ (Rysunek 84a) pozwoliła na sprawdzenie trzech głównych stanów chemicznych żelaza i wskazała, iż

dominującym jest $Fe2p_{3/2}$ (BE = $706,6 \pm 0,2$ eV) co odpowiada opisanemu wcześniej w literaturze FeP ^{15,306}. Ponadto, w próbce **F17** oraz **F19** można zaobserwować dwa inne mniejsze piki, które odpowiadają tlenkom Fe^{2+} (BE = 709,0 eV) oraz Fe^{3+} (BE = 711,5 eV)^{15,307,308}.



Rysunek 84. Widma XPS czarnych proszków F18 – F19 otrzymanych w wyniku przekształcenia kompleksów 17 – 19 w olejaminie w temperaturze 300°C dla żelaza: a) $Fe2p$ oraz dla fosforu, b) $P2p$.

Rysunek zaczerpnięty z publikacji Kaniewska, K.; Ponikiewski, Ł.; Pikies, J.; Ryl, J.; Zielińska-Jurek, A.; Krzystek, J.; Dragulescu-Andrasi, A.; Stoian, S. A.; Grubba, R. Homoleptic mono-, di-, and tetra-iron complexes featuring phosphido ligands: a synthetic, structural, and spectroscopic study. *Dalton Trans.* 2019, w recenzji.

Analiza widma XPS $P2p$ (Rysunek 84b) pozwoliła na końcową identyfikację pożądanego produktu FeP tylko w próbkach **F18** oraz **F19** (podstawowy komponent $P2p_{3/2}$, BE = $129,1 \pm 0,1$ eV)^{15,306} wykluczając tym samym **F17**. Drugi pik, obecny we wszystkich trzech próbkach, przesunięty o +3,4 eV w stosunku do wcześniej omawianego sygnału, wskazuje na P^{5+} , który występuje zazwyczaj w fosforanach(V)^{309,310} i wskazuje na powierzchniowe utlenienie się próbki. Co więcej, dzięki porównaniu otrzymanych widm możliwym było wyznaczenie stosunku Fe:P w analizowanych próbkach, który wynosił dla **F18** 1:1,8, natomiast dla **F19** 1:2,4. Wytlumaczeniem tak wysokiej zawartości fosforu w próbkach, przy braku linii dyfrakcyjnych odpowiadających FeP_2 na otrzymanych wyżej dyfraktogramach (Rysunek 83), jest obecność w próbkach amorficznego fosforu. Dodatkowo na podstawie wyznaczonego stosunku Fe:P w otrzymanych próbkach możliwe było obliczenie wydajności otrzymywania FeP z wykorzystaniem homoleptycznych kompleksów fosfidowych żelaza, które wyniosły odpowiednio dla **F18** 100% oraz dla **F19** 57% (punkt 5.8.7., Tabela 11).

Otrzymane wyniki stały się tematem publikacji:

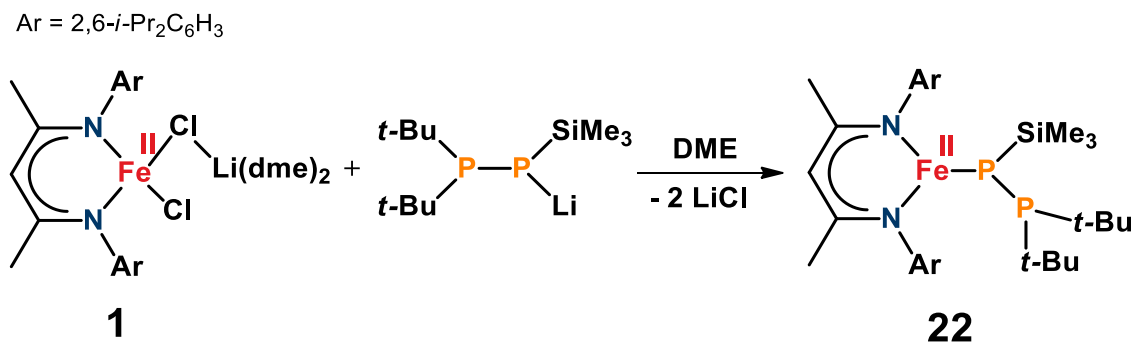
- 1) **Kaniewska, K.**; Ponikiewski, Ł.; Pikies, J.; Ryl, J.; Zielińska-Jurek, A.; Krzystek, J.; Dragulescu-Andrasi, A.; Stoian, S. A.; Grubba, R. Homoleptic mono-, di-, and tetra-iron complexes featuring phosphido ligands: a synthetic, structural, and spectroscopic study. *Dalton Trans.* **2019**, w recenzji.

3.4. Kompleksy fosfanylofosfidowe żelaza(II) stabilizowane ligandem β -diketiminowym

3.4.1. Synteza

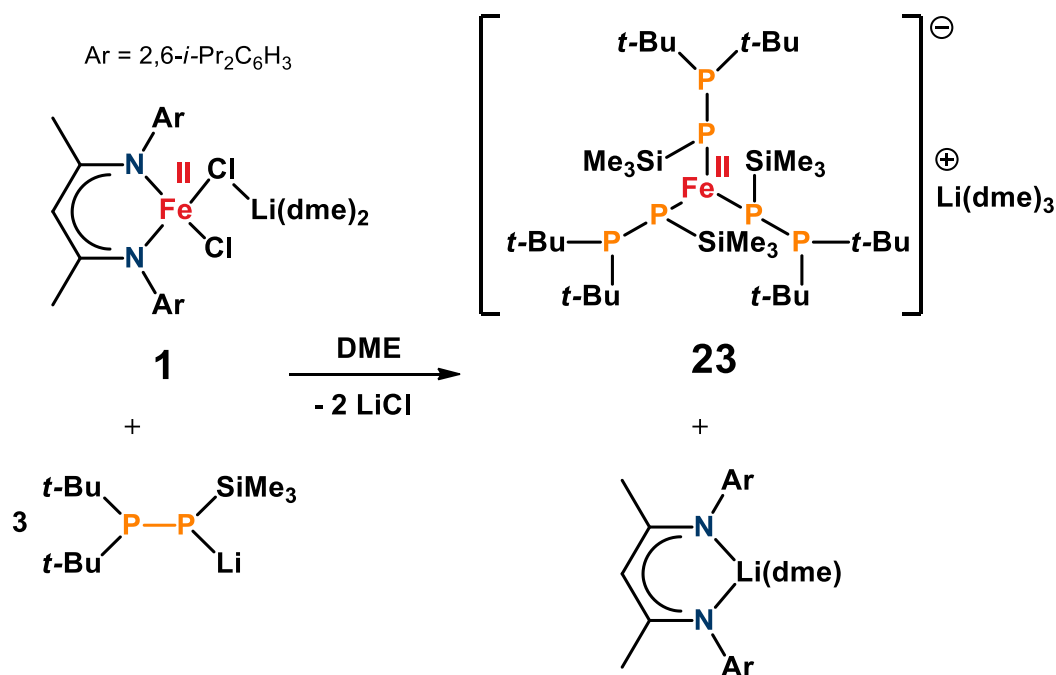
Przedmiotem moich badań były także fosfanylofosfidowe kompleksy żelaza charakteryzujące się obecnością w swoich strukturach dwóch atomów fosforu połączonych ze sobą wiązaniem chemicznym (Rysunek 1). W układach takich, stanowiących swoiste rozwinięcie chemii ligandów fosfidowych PR_2 , występowanie dodatkowego P-donorowego atomu wyraźnie wpływa na ich geometrię oraz właściwości, czyniąc ten temat jeszcze ciekawszym.

W reakcji stechiometrycznych ilości $t\text{-Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ i wyjściowego kompleksu [(Dippnacnac)FeCl₂Li(dme)₂] (**1**) głównym produktem jest kompleks żelaza(II) z terminalnie związanym ligandem fosfanylofosfidowym [(Dippnacnac)Fe(η^1 -Me₃SiPP- $t\text{-Bu}_2$)] (Rysunek 85, **22**). Kluczowym etapem reakcji jest substytucja nukleofilowa atomu chloru w β -diketiminowym kompleksie żelaza.



Rysunek 85. Reakcja syntezy terminalnego fosfanylofosfidowego kompleksu żelaza(II) [(Dippnacnac)Fe(η^1 -Me₃SiPP- $t\text{-Bu}_2$)] (**22**).

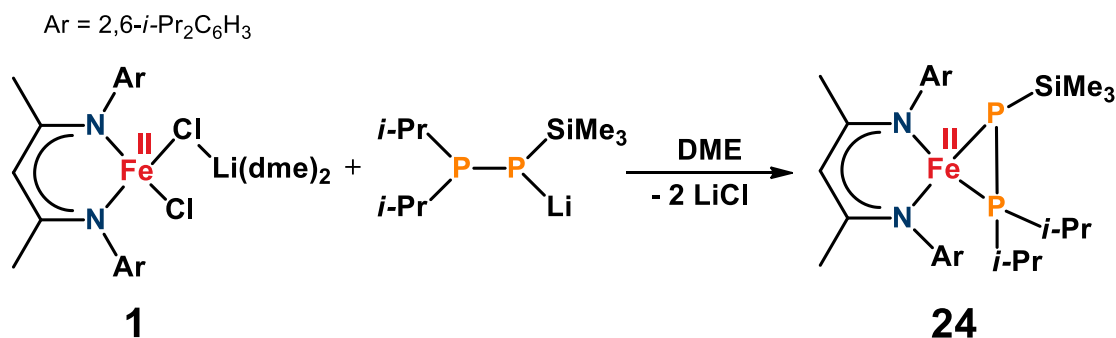
W przypadku użycia trójrotnego nadmiaru pochodnej litowej difosfanu powstaje homoleptyczny kompleks fosfanylofosfidowy Fe(II) [Fe(η^1 -Me₃SiPP- $t\text{-Bu}_2$)₃][Li(dme)₃] (Rysunek 86, **23**), gdzie metal otoczony jest trzema ligandami $t\text{-Bu}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)$. Reakcja ta, której towarzyszy zaskakująca wymiana liganda β -diketiminowego na ligand fosfanylofosfidowy, niestety nie jest powtarzalna, a wielokrotne próby jej powtórzenia, także przy zmianie substratów i warunków reakcji, nie prowadziły do pożądanego produktu **23** w postaci krystalicznej.



Rysunek 86. Reakcja syntezy pierwszego homoleptycznego fosfanylofosfidowego kompleksu żelaza(II) $[\text{Fe}(\eta^1\text{-Me}_3\text{SiPP-}t\text{-Bu}_2)_3][\text{Li(dme)}_3]$ (23).

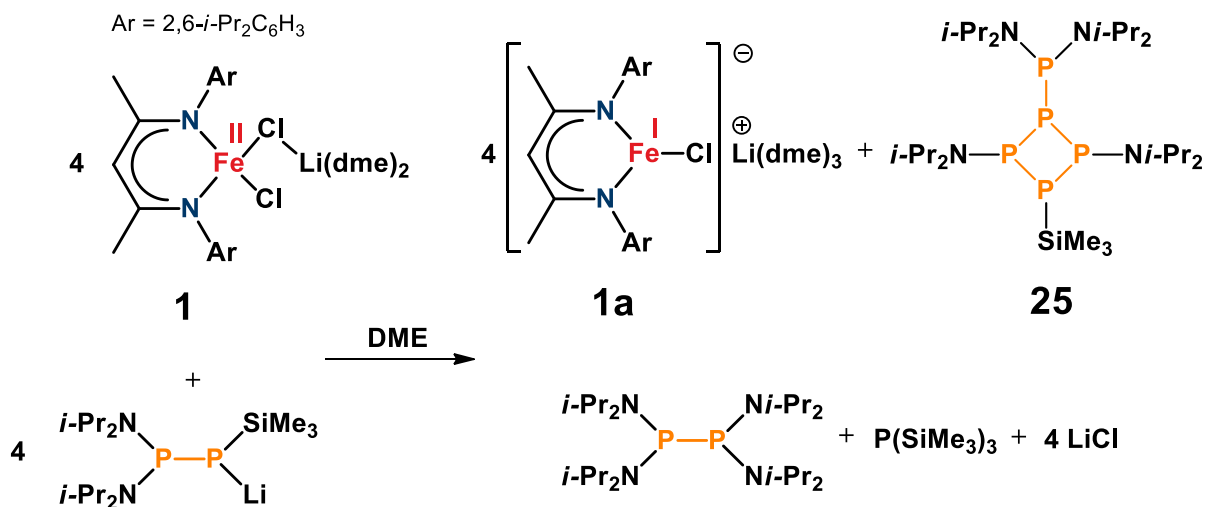
Reakcja β -diketiminowego związku żelaza(II) $[(\text{Dippnacnac})\text{FeCl}_2\text{Li(dme)}_2]$ (1) z solą litową difosfanu $i\text{-Pr}_2\text{P-P(SiMe}_3)\text{Li}$ ma nieco odmienny przebieg i prowadzi do kompleksu fosfanylofosfidowego żelaza(II) o koordynacji bocznej typu *side-on* $[(\text{Dippnacnac})\text{Fe}(\eta^2\text{-}i\text{-Pr}_2\text{PPSiMe}_3)]$ (Rysunek 87, 24). Kompleks ten jest nie tylko pierwszym fosfanylofosfidowym kompleksem żelaza, ale także rzadkim przykładem kompleksu o koordynacji bocznej liganda $\text{R}_2\text{P-P(SiMe}_3)$, w którym atom żelaza połączony jest jednocześnie z fosfidowym i fosfanylowym atomem fosforu^{8,9}. Na rodzaj koordynacji liganda fosforowego ma wpływ zawada steryczna podstawników ($\text{R} = t\text{-Bu}$ lub $i\text{-Pr}$) na fosfanylowym atomie fosforu.

Jak można zauważyć, przedstawione powyżej syntezy prowadzone w rozpuszczalniku polarnym takim jak DME prowadzą tylko i wyłącznie do otrzymania kompleksów fosfanylofosfidowych, a nie fosfanylofosfinidenowych, w przeciwieństwie do innych wcześniej opisanych w literaturze reakcji dotyczących kompleksów platyny³¹¹, cyrkonu^{3,4,312} czy wolframu^{12,313,314}. W reakcjach tych grupa trimetylosililowa w fosfanylofosfidowym kompleksie ulega litowaniu za pomocą soli litowej difosfanu $\text{R}_2\text{P-P(SiMe}_3)\text{Li}$ z jednoczesną eliminacją LiCl oraz $\text{R}_2\text{P-P(SiMe}_3)_2$ (punkt 2.2.5., Rysunek 32). W odróżnieniu od tych wyników, kompleksy **22** i **24** nie wykazują tendencji do litowania grupy SiMe_3 także w reakcjach prowadzonych w rozpuszczalnikach donorowych.



Rysunek 87. Reakcja syntezy pierwszego fosfanylofosfidowego kompleksu żelaza(II) typu *side-on* [(Dippnacnac)Fe(η^2 -*i*-Pr₂PPSiMe₃)] (**24**).

Całkowicie odmiennym przebiegiem charakteryzuje się reakcja pomiędzy wyjściowym kompleksem żelaza **1** a dwukrotnym nadmiarem (*i*-Pr₂N)₂P-P(SiMe₃)Li w DME, która nie prowadzi do otrzymania kompleksów fosfanylofosfidowych. Wynikiem tej reakcji są natomiast bezbarwne kryształy, zdefiniowane jako 1-[(diizopropylamino)fosfino]-2,4-bis-(diizopropylamino)-3-(trimetylosililo)-tetrafosfetanu (Rysunek 88, **25**) i otrzymane z wysoką wydajnością. Prawdopodobnie, podczas tej reakcji β -diketiminowy kompleks żelaza(II) **1** redukowany jest przez sól litową difosfanu do kompleksu żelaza(I) **1a**, co prowadzi jednocześnie do powstania związku polifosforowego **25**. Badania spektroskopią NMR mieszaniny reakcyjnej wskazują na otrzymanie, oprócz związku **25**, dużej ilości P(SiMe₃)₃ oraz symetrycznego difosfanu (*i*-Pr₂N)₂P-P(Ni-Pr₂)₂.



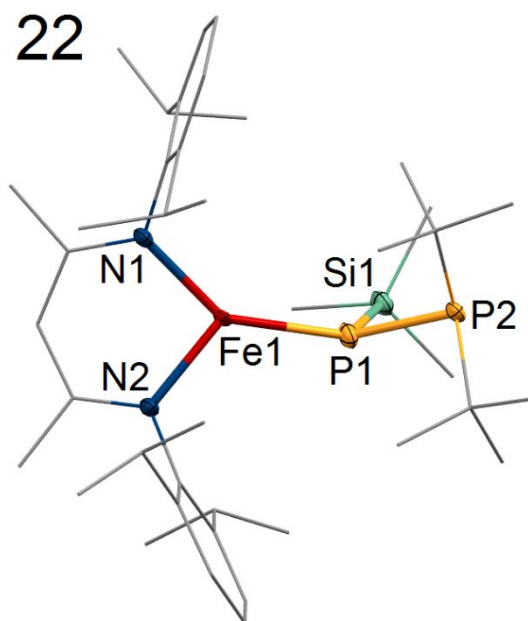
Rysunek 88. Reakcja prowadząca do otrzymania 1-[(diizopropylamino)fosfino]-2,4-bis-(diizopropylamino)-3-(trimetylosililo)-tetrafosfetanu (**25**).

Związek **25** został po raz pierwszy zidentyfikowany jako niewyzolowany produkt uboczny reakcji soli litowej difosfanu (*i*-Pr₂N)₂P-P(SiMe₃)Li z cyklopentadienylowym kompleksem cyrkonu [Cp₂ZrCl₂]. Reakcja ta prowadziła do otrzymania 1,3-bis(trimetylosilylo)-2,4-bis(diizopropylamino)tetrafosfetanu⁴ jako głównego produktu. Warto zauważyć, że roztwór (*i*-Pr₂N)₂P-P(SiMe₃)Li w THF nie jest stabilny i po pewnym czasie w temperaturze pokojowej stwierdza się śladowe ilości związku **25** oraz P(SiMe₃)₂Li.

3.4.2. Badania strukturalne

Wstępna analiza otrzymanych danych strukturalnych została przedstawiona już w ramach pracy magisterskiej²⁷². Jednakże, ze względu na optymalizację syntezy, w których związki **22**, **24** oraz **25** zostały otrzymane z dużą wydajnością w postaci monokryształów, co umożliwiło ponowne wykonanie badania za pomocą rentgenografii strukturalnej oraz dogłębną analizę otrzymanych danych i ich usystematyzowanie, zostaną one przedstawione w niniejszym opracowaniu.

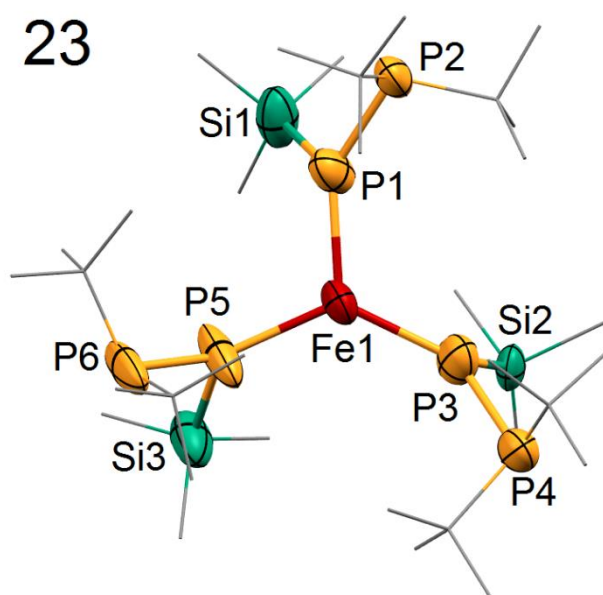
W przypadku niewysoczonego koordynacyjnie terminalnego kompleksu fosfanylofosfidowego żelaza **22** (Rysunek 89) geometria centrum metalicznego jest płaska trygonalna, a suma kątów wokół atomu żelaza jest równa 359,34°. Geometria wokół fosfidowego atomu fosforu P1 jest również bliska płaskiej trygonalnej ($\Sigma P1$ 354,03°), zaś geometria wokół fosfanylowego atomu fosforu jest piramidalna ($\Sigma P2$ 318,8°). Długość wiązania Fe1-P1 wynosząca 2,3144(17) Å wskazuje na wiązanie pojedyncze, natomiast wiązanie P1-P2 wynosi 2,167(2) Å, co wskazuje na charakter wiązania podwójnego i możliwość rozpatrywania tego nietypowego liganda jako η^2 -wiążącego kationu difosfeniowego³¹⁵. Płaszczyzny wyznaczone przez N1-Fe1-N2 oraz Si1-P1-P2 są prostopadle (ortogonalnie) ustawione w stosunku do siebie. Miara kąta pomiędzy N1-Fe1-N2 wynosi 94,57°, co jest charakterystyczne, łącznie z długościami wiązań N-Fe, dla trójkoordynacyjnych kompleksów β -diketimnowych żelaza²⁷⁶.



Rysunek 89. Struktura krystalograficzna terminalnego fosfanylofosfidowego kompleksu żelaza(II) [(Dippnacnac)Fe(η^1 -Me₃SiPP-*t*-Bu₂)] (22**). Dla lepszej czytelności rysunku atomy wodoru zostały pominięte. Elipsoidy termiczne 50%. Najważniejsze długości wiązań [Å] i kąty [°]: Fe1-N1 1,999(4); Fe1-N2 1,987(4); Fe1-P1 2,3144(17); P1-P2 2,168(2); N1-Fe1-N2 94,57(18); N1-Fe1-P1 124,27(13); N2-Fe1-P1 140,50(15); Fe1-P1-P2 127,40(10).**

Geometria centrum metalicznego homoleptycznego kompleksu fosfanylofosfidowego **23** (Rysunek 90) jest płaska trygonalna, a suma kątów wokół atomu żelaza jest równa 358,87°. Geometria wokół fosfidowych atomów fosforu jest także płaska trygonalna, a suma kątów wokół

tych atomów wynosi odpowiednio dla P1 356,59°, dla P3 354,13° oraz dla P5, który znajduje się najbliżej kationu litu solwatowanego przez trzy cząsteczki DME, jest najbardziej zbliżona do wartości idealnej i wynosi 357,78°. Geometria wokół fosfanylowych atomów fosforu P2, P4 oraz P6 jest piramidalna ($\Sigma P \sim 319^\circ$). Podobnie jak w przypadku kompleksu **22**, tak i tutaj, długości wiązań Fe-P_{fosfidowy} wskazują na wiązanie pojedyncze, natomiast długości wiązań P-P wskazują na udział wiązania podwójnego. Sugeruje to, wraz z płaską geometrią fosfidowych atomów fosforu, że wolne pary elektronowe znajdujące się na tych atomach oddziałują z fosfanylowymi atomami fosforu powodując zwiększenie charakteru π wiązania P-P w fosfanylofosfidowym ligandzie. Co ważne, kompleks ten jest pierwszym homoleptycznym fosfanylofosfidowym związkiem żelaza oraz bliskim analogiem homoleptycznego kompleksu amidowego żelaza [Fe{N(SiMe₃)₃][Li(15-korona-5)] opisanego przez Weiganda i współpracowników³¹⁶.

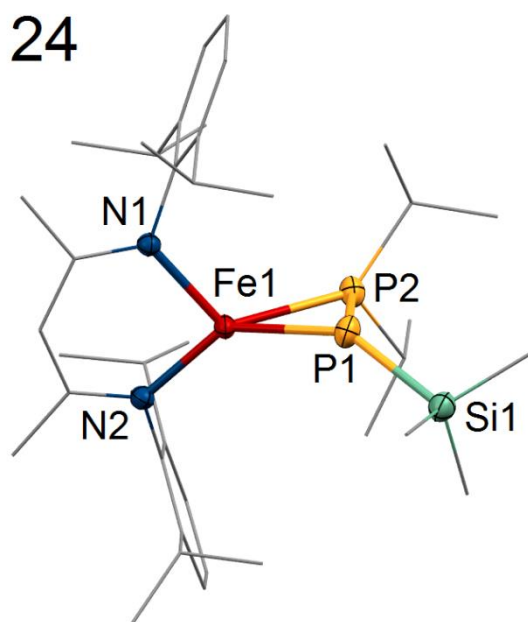


Rysunek 90. Struktura krystalograficzna anionu homoleptycznego fosfanylofosfidowego kompleksu żelaza(II) [Fe(η^1 -Me₃SiPP-*t*-Bu₂)₃][Li(dme)₃] (23). Dla lepszej czytelności rysunku atomy wodoru zostały pominięte. Elipsoidy termiczne 50%. Najważniejsze długości wiązań [Å] i kąty [°]: Fe1-P1 2,346(1); Fe1-P3 2,345(1); Fe1-P5 3,334(2); P1-P2 2,167(2); P3-P4 2,167(2); P5-P6 2,167(2); P1-Fe1-P3 118,85(5); P2-Fe1-P5 129,29(6); P5-Fe1-P1 110,73(5).

W przypadku kompleksu **24** geometria centrum metalicznego ma kształt zniekształconego tetraedru (Rysunek 91). Geometria fosfanylowego atomu fosforu P2 jest również zniekształcona tetraedryczna, natomiast fosfidowy atom fosforu P1 charakteryzuje się geometrią pośrednią pomiędzy piramidalną a płaską trygonalną ($\Sigma P1$ 332,27°). Płaszczyzny wyznaczone przez N1-Fe1-N2 oraz Fe1-P1-P2 są ustawione prostopadłe do siebie. Miara kąta pomiędzy N1-Fe1-N2 wynosi 93,02° i jest mniejsza od tych występujących w typowych trójkoordynacyjnych kompleksach β -diketimnowych²⁷⁶. Długość wiązania Fe1-P1 wynosząca 2,3638(9) Å jest analogiczna do wartości tego wiązania w kompleksie **22** i wskazuje na wiązanie pojedyncze. W odróżnieniu od powyższego, wartość długości Fe1-P2 jest zdecydowanie większa i wynosi 2,5070(10) Å, co związane jest z tym, iż wiązanie fosfanylowego atomu fosforu z centrum



metalicznym jest wiązaniem pośrednim pomiędzy terminalnym, a *side-on*. Warte uwagi jest to, że długości wiązań Fe-P_{fosfidowy} we wszystkich omawianych tutaj kompleksach z ligandami difosforowymi są krótsze w porównaniu z wcześniej opisanymi kompleksami fosfidowymi żelaza (Tabela 2). Długość wiązania P1-P2 jest krótsza w porównaniu z kompleksem **22** i wynosi 2,1490(10) Å, co wskazuje na udział wiązania podwójnego.

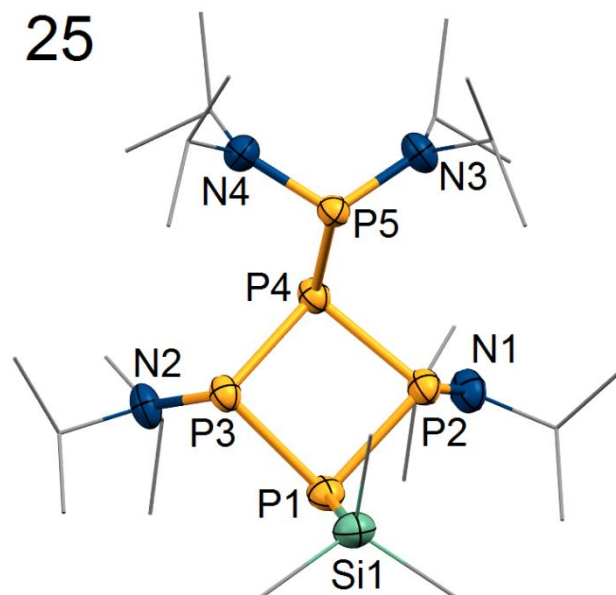


Rysunek 91. Struktura krystalograficzna terminalnego fosfanylofosfidowego kompleksu żelaza(II) [(Dippnacnac)Fe(η^2 -*i*-Pr₂PPSiMe₃)] (24). Dla lepszej czytelności rysunku atomy wodoru zostały pominięte. Elipsoidy termiczne 50%. Najważniejsze długości wiązań [Å] i kąty [°]: Fe1-N1 2,003(2); Fe1-N2 2,0218(19); Fe1-P1 2,3638(9); Fe1-P2 2,5070(10); P1-P2 2,1490(10); N1-Fe1-N2 93,02(8); P1-Fe1-P2 52,26(3); Fe1-P1-P2 67.30(4).

Przeprowadzone wcześniej badania w grupie Pikiesa dotyczące fosfanylofosfidowych kompleksów metali przejściowych wskazywały, iż obecność w cząsteczce takich koligandów jak reszty cyklopentadienylowe stabilizuje struktury, w których ligand R₂P-PSiMe₃ jest połączony z centrum metalicznym terminalnie^{4,4,5,221,317}. Natomiast koligandy azotowe takie jak imidowe^{11,12,314} czy właśnie β -diketiminowe^{3,8} stabilizowały kompleksy o koordynacji bocznej *side-on*. Jak można już zauważyć z racji wyżej przedstawionych wyników, ta zasada nie sprawdza się w przypadku kompleksów żelaza, a ułożenie liganda R₂P-PSiMe₃ zależne jest tylko i wyłącznie od zawady sterycznej podstawników bezpośrednio połączonych z fosfanylowym atomem fosforu.

Kolejnym otrzymanym przeze mnie związkiem w postaci krystalicznej w reakcji prekursora grupy fosfanylofosfidowej z kompleksem żelaza jest 1-[(diizopropylamino)fosfino]-2,4-bis-(diizopropylamino)-3-(trimetylosililo)-tetrafosfetan (**25**). Jest on przykładem bardzo interesujących cyklicznych związków fosforowych, które obecnie są wykorzystywane jako syntony w projektowaniu nowego rodzaju ligandów charakteryzujących się między innymi ciekawymi właściwościami katalitycznymi³¹⁸. W przypadku tego tetrafosfetanu składającego się z czteroczłonowego fosforowego pierścienia (Rysunek 92), długości aż pięciu wiązań P-P są charakterystyczne dla wiązań pojedynczych, w tym także dla aminopodstawionych fosfetanów.

Geometria wszystkich atomów fosforu jest piramidalna. Pierścień wyznaczony przez atomy P1-P2-P3-P4 jest zgięty pod kątem $\Theta = 19,75^\circ$, a atomy go tworzące układają się na kształt motyla, co jest cechą charakterystyczną struktur fosfetanów³¹⁹. Atomy azotu w ligandzie fosfidowym (*i*-Pr₂N)₂P mają geometrię płaską, natomiast atomy azotu połączone bezpośrednio z pierścieniem fosforowym posiadają geometrię prawie płaską.



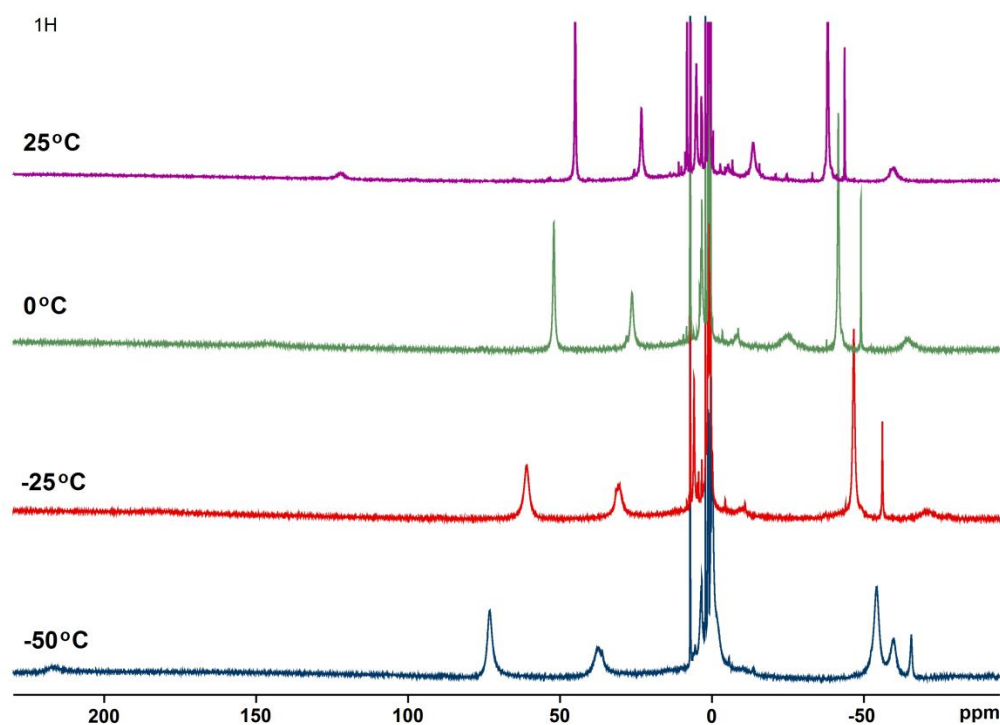
Rysunek 92. Struktura krystalograficzna 1-[(diizopropylamino)fosfino]-2,4-bis-(diizopropylamino)-3-(trimetylosililo)-tetrafosfetanu (25). Dla lepszej czytelności rysunku atomy wodoru zostały pominięte. Elipsoidy termiczne 50%. Najważniejsze długości wiązań [Å] i kąty [°]: P1-P2 2,2353(7); P1-P3 2,2446(1); P2-P4 2,2336(7); P3-P4 2,2294(7); P4-P5 2,2460(6); P2-P1-P3 89,82(2); P4-P3-P1 87,02(2); P2-P4-P3 90,28(2); P2-P4-P5 97,97(2).

3.4.3. Badania spektroskopowe ¹H NMR oraz badanie stabilności w roztworze

Kompleksy **22**, **24** oraz związek polifosforowy **25** zostały poddane analizie za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego NMR. W przypadku związków **22** i **24** na widmach ³¹P NMR badanych próbek brak sygnałów pochodzących od kompleksów fosfanylofosfidowych sugerował, iż analizowane związki, podobnie jak kompleksy fosfidowe żelaza, mogą mieć właściwości paramagnetyczne. Korzystając z wcześniejszych prac Hollanda¹⁰⁰, dla badanych związków zostały wykonane zmiennotemperaturowe widma ¹H NMR, na których w przypadku obu kompleksów można zaobserwować sygnały w szerokim zakresie: od 97,59 do -66,13 ppm dla kompleksu **22** oraz od 122,38 do -59,93 ppm dla kompleksu **24**.

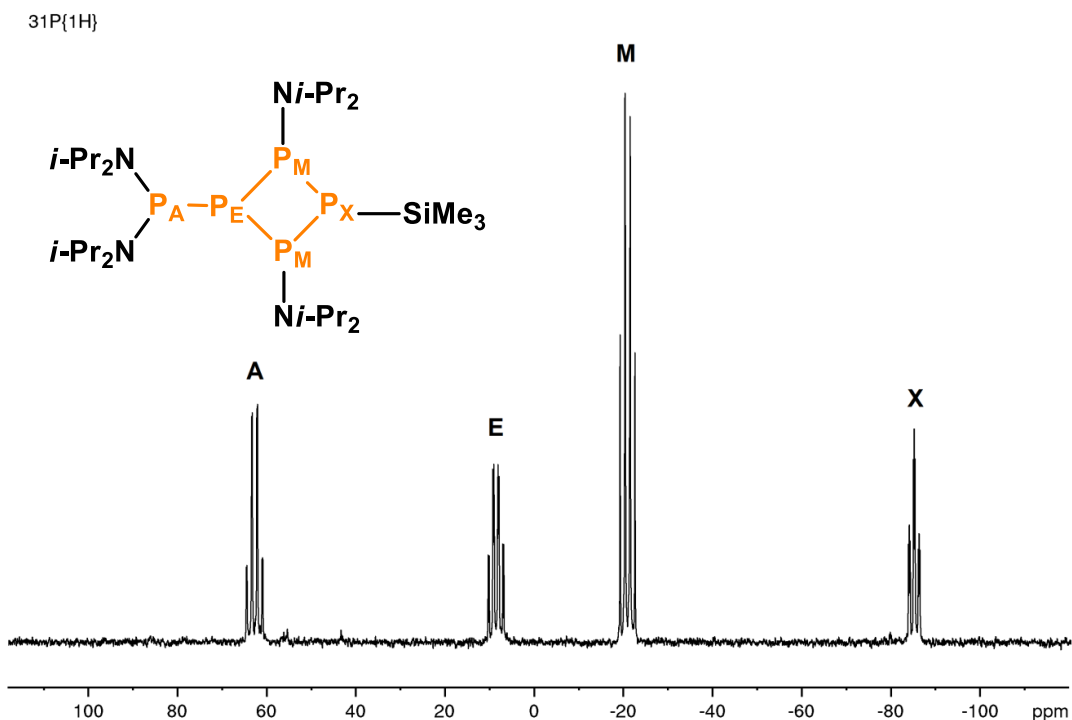
Przeprowadzone badania wskazują, iż kompleks fosfanylofosfidowy Fe(II) o geometrii *side-on* **24** jest trwały w roztworze, a przesunięcia chemiczne sygnałów związane są tylko i wyłącznie z różnicą w temperaturach, w których mierzone były widma (Rysunek 93). Kompleks terminalny **22** w porównaniu z **24** jest mniej trwały w roztworze, a na widmie wykonanym w 25°C oprócz stosunkowo ostrych pików pochodzących od analizowanego kompleksu są także bardzo szerokie sygnały charakterystyczne dla kompleksów żelaza(III). Obserwacje te wskazują na częściową reakcję dysproporcjonowania związku **22** w roztworze w temperaturze pokojowej, co

proceeds to the formation of new complexes Fe(III) and Fe(I). This difference in stability is caused by the difference in the structure of the analyzed compounds: in the case of complex **24** the metal center coordinates not only the phosphorus atom P1, but also the phosphanyl P2, forming a three-membered ring Fe1-P1-P2. This reduces its coordination unsaturation and additionally contributes to the increase in its thermal stability compared to the terminal complex **22**.



Rysunek 93. Widma ^1H fosfanylofosfidowego kompleksu żelaza(II) $[(\text{Dippnacnac})\text{Fe}(\eta^2\text{-}i\text{-Pr}_2\text{PPSiMe}_3)]$ (24**) zmierzone w różnych temperaturach.**

The obtained tetraphosfate **25** is a diamagnetic complex, in which the phosphorus atoms in the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum are coupled in an AEM_2X spin system, as I presented in Figure 94.



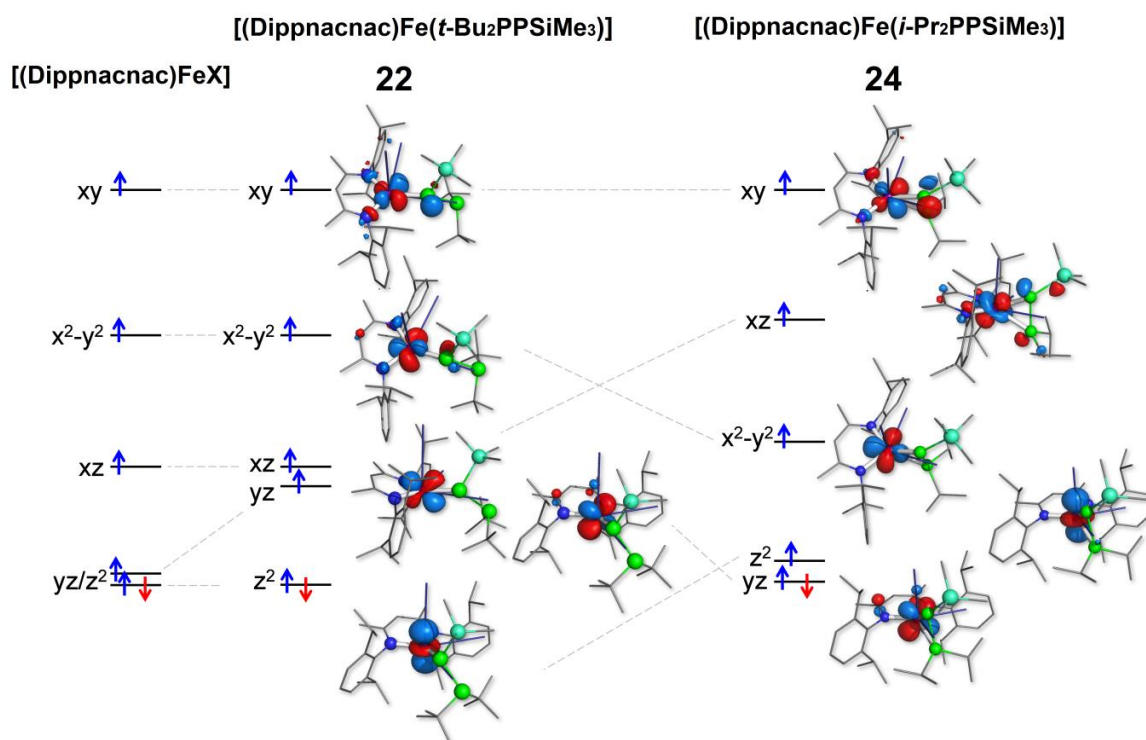
Rysunek 94. Widmo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR
1-[(diizopropylamino)fosfino]-2,4-bis-(diizopropylamino)-3-(trimetylosililo)-tetrafosfetanu (**25**).

3.4.4. Badania magnetyczne

Przeprowadzone badania za pomocą spektroskopii EPR w wysokiej częstotliwości i wysokim polu, spektroskopii Mössbauera ^{57}Fe oraz SQUID, wskazują, że oba kompleksy **22** i **24** są wysokospinowymi związkami żelaza na +2 stopniu utlenienia. Charakteryzują się one jednakże różnymi właściwościami magnetycznymi, czego przykładem są różnice w wartościach parametru anizotropii magnetycznej D opisującego zjawisko rozszczepienia w polu zerowym (*ang.* ZFS-zero-field splitting). Dla kompleksu **22** zjawisko to opisywane jest przez dodatni parametr D wynoszący $+17,4 \text{ cm}^{-1}$, natomiast dla kompleksu **24** jest on ujemny i wynosi $D = -25(5) \text{ cm}^{-1}$. Różnice te związane są ściśle z budową strukturalną analizowanych kompleksów, w których ligand fosfanylofosfidowy połączony jest terminalnie lub bocznie z centrum metalicznym, co ma wpływ nie tylko na liczbę koordynacyjną, ale także na właściwości elektronowe, a tym samym na charakter oddziaływań pomiędzy spinowym a orbitalnym momentem magnetycznym. W związku z powyższym, właściwości kompleksu **24** są w zasadzie identyczne z obserwowanymi dla analogicznych kompleksów żelaza(II) z ligandem β -diketiminowym, a szczególnym przykładem jest czterokoordynacyjny kompleks $[(\text{Dippnacnac})\text{Fe}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_2]^{320}$. W odróżnieniu, właściwości trójkoordynacyjnego kompleksu **22** są zdecydowanie bliższe homoleptycznym, płaskim trygonalnym kompleksom z ligandami sulfidowymi^{321,322}, a nie kompleksom Fe(II) z Dippnacnac.

Wykonane przez prof. Sebastiana A. Stoiana obliczenia kwantowo-mechaniczne DFT pozwoliły na zrozumienie występujących różnic, a także na racjonalne uzasadnienie struktury subtelnej i nadsubtelnej analizowanych kompleksów **22** i **24**. Wszystkie obliczenia zostały

przeprowadzone z użyciem pakietu *Gaussian09* (wersje A02 oraz C01) za pomocą metody B3LYP/6-311G, B3LYP/6-311++G* oraz BPW91/cc-pvtz. Obliczenia dowiodły, że w stanie podstawowym kompleksu terminalnego **22** orbital z^2 jest podwójnie obsadzony, a konfiguracja elektronowa może być przedstawiona jako $|(z^2)^2(x^2 - y^2)^\alpha(xy)^\alpha(xz)^\alpha(yz)^\alpha|$. Wartość D , a tym samym zjawisko ZFS, jest wynikiem silnego sprzężenia spinowo-orbitalnego elektronów z^2 z nisko położonymi elektronami orbitali xz , yz ($\{z^2 \rightarrow xz\}$ i $\{z^2 \rightarrow yz\}$, Rysunek 92). Dla kompleksu **24** obliczenia wykazały, że podwójnie obsadzonym orbitalem jest yz , a konfiguracja elektronowa Fe(II) może zostać zapisana jako $|(z^2)^\alpha(x^2 - y^2)^\alpha(xy)^\alpha(xz)^\alpha(yz)^2|$. W tym przypadku zaobserwowane ZFS jest ściśle związane z silnym oddziaływaniem spin-orbita elektronów dwóch bardzo blisko położonych orbitali yz i z^2 ($\{yz \rightarrow z^2\}$, Rysunek 95).



Rysunek 95. Schemat rozszczepienia orbitali 3d jonów Fe(II) w kompleksach fosfanylofosfidowych **22 i **24**. Do porównania na rysunku został przedstawiony schemat rozszczepienia orbitali 3d jonu Fe(II) we wcześniej opisanym w literaturze trójkoordynacyjnym kompleksie żelaza.** Schemat został zaczerpnięty z publikacji Kaniewska, K.; Ponikiewski, Ł.; Cristóvão, B.; Ferenc, W.; Dragulescu-Andrasi, A.; Krzystek, J.; Stoian, S. A.; Pikies, J. *Synthetic, Structural, and Spectroscopic Characterization of a Novel Family of High-Spin Iron(II) [(β-Diketiminato)(phosphanylphosphido)] Complexes*. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 11030–11042¹³.

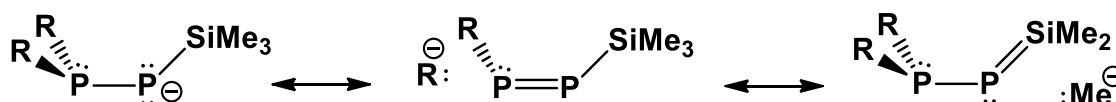
3.4.5. Stereochemia oraz struktura elektronowa anionu fosfanylofosfidowego

We współpracy z prof. Sebastianem A. Stoianem zostały również wykonane obliczenia kwantowo-mechaniczne pozwalające na dyskusję stereochemii (na podstawie badania powierzchni energii potencjalnej, *ang.* PESs – Potential Energy Surfaces) oraz struktury elektronowej anionów fosfanylofosfidowych $R_2PPSiMe_3^-$ (na podstawie analizy naturalnych orbitali wiążących, *ang.* NBO - Natural Bond Orbital). Dogłębna analiza otrzymanych wyników znajduje

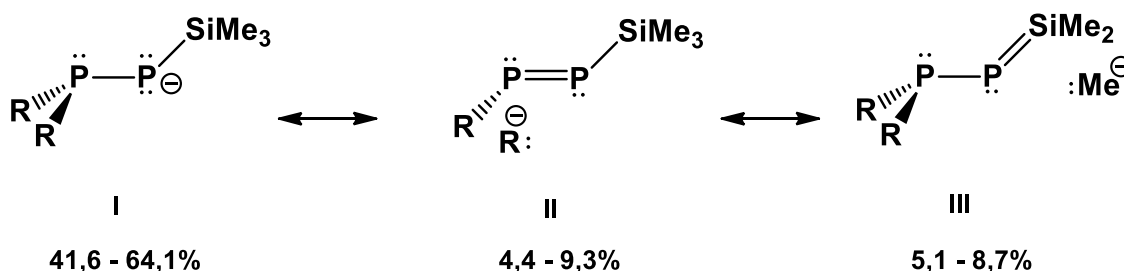
się w wyżej wspomnianej publikacji dotyczącej kompleksów fosfanylofosfidowych, a w tym miejscu zostaną przedstawione tylko i wyłącznie najważniejsze wnioski z niej płynące.

Aniony fosfananylofosfidowe mogą łączyć się z jonami metali przyjmując konformację synklinalną lub antyklinalną (Rysunek 96), czego dowodem są otrzymane kompleksy **22**, **23** i **24**, których liczba koordynacyjna oraz geometria zależy właśnie od ułożenia się atomów tworzących ligand fosfanylofosfidowy w przestrzeni. Analizując energię potencjalną powierzchni wzdłuż obrotu o kąt dwuścienny $\angle(\text{CPPSi})$ oraz $\angle(\text{HPPH})$ dla teoretycznych anionów H_2PPH^- oraz $\text{H}_2\text{PPSiH}_3^-$, nieposiadających dużych sterycznie podstawników, minima dla konformacji synklinalnej oraz antyklinalnej są zdegenerowane, a odpowiadające im energie różnią się około 0,5 kcal/mol. Wzrost rozmiaru podstawników połączonych bezpośrednio z fosfanylowym atomem fosforu liganda, przy niezmienniej grupie SiMe_3 połączonej z fosfidowym atomem fosforu, powoduje destabilizację konformacji synklinalnej w kolejności $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, i\text{-Pr}, t\text{-Bu}$, co prowadzi jednocześnie do dużo bardziej skomplikowanych powierzchni energii potencjalnej.

Konformacja synklinalna



Konformacja antyklinalna



Rysunek 96. Rezonansowe struktury Lewisa dla konformerów synklinalnego oraz antyklinalnego anionu fosfanylofosfidowego, których udział jest powyżej 1,5%.

W związku z powyższym, kompleksy **22**, **23** i **24**, różniące się liczbą koordynacyjną, charakteryzują się odpowiednio występującą konformacją antyklinalną liganda fosfanylofosfidowego jako liganda monodentnego (**22**, **23**) oraz konformacją synklinalną, pozwalającą na kleszczowe, bidentne połączenie liganda z centrum metalicznym (**24**). Korzystniejsza energetycznie dla kompleksów z ligandem fosfanylofosfidowym charakteryzującym się występowaniem dużych podstawników jest konformacja antyklinalna, co jest wynikiem oddziaływania pomiędzy tymi podstawnikami a parami elektronowymi znajdującymi się na atomach fosforu. Jednakże, ze względu na utworzenie korzystnego energetycznie układu metalocyklicznego możliwe jest także otrzymanie kompleksu **24**, gdzie ligand fosfanylofosfidowy posiada konformację synklinalną. Co więcej, porównując kompleksy **22** i **24** z innymi scharakteryzowanymi wcześniej analogicznymi kompleksami β -diketiminowymi^{103,104,263,277,320}, budowa strukturalna tych związków jest zdecydowanie inna, a jedną z różnic jest to, iż w

analizowanych kompleksach atom żelaza nie leży w płaszczyźnie liganda Dippnacnac. Związane jest to przede wszystkim z asymetrią kształtu liganda fosfanylofosfidowego oraz jego oddziaływaniami ze sterycznie wymagającymi *N*-podstawnikami liganda β -diketiminowego, powodując ich jeszcze większe wzajemne odpychanie oraz przesunięcie atomu żelaza poza tę płaszczyznę.

Jak już wspomniałam na początku, do określenia struktury elektronowej anionów fosfanylofosfidowych została przeprowadzona analiza NBO pokazująca między innymi, że ładunek ujemny jest przede wszystkim zlokalizowany głównie w części fosfidowej liganda oraz że wiązanie P-P ma częściowo charakter wiązania podwójnego, na co wskazują wartości rzędowości wiązań Wiberga w zakresie od 1,03 do 1,17 (w zależności od użytej do obliczeń bazy i funkcjonu), a także częściowy udział struktur rezonansowych z wiązaniem podwójnym pomiędzy dwoma atomami fosforu (Rysunek 96). Wnioski te są zgodne z wynikami eksperymentalnymi, gdzie dla kompleksów **22** i **24** wiązanie P-P ma długość odpowiednio 2,168(2) oraz 2,1490(10) Å i jest ono krótsze w porównaniu z typowym wiązaniem pojedynczym, którego długość wynosi 2,22 Å³²³.

Otrzymane wyniki stały się tematem dwóch publikacji:

- 1) Grubba, R.; **Kaniewska, K.**; Ponikiewski, Ł.; Cristóvão, B.; Ferenc, W.; Dragulescu-Andrasi, A.; Krzystek, J.; Stoian, S. A.; Pikies, J. Synthetic, Structural, and Spectroscopic Characterization of a Novel Family of High-Spin Iron(II) [(β -Diketimate)(phosphanylphosphido)] Complexes. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 11030–11042. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b01374;
- 2) **Kaniewska, K.**; Ponikiewski, Ł.; Pikies, J.; Ryl, J.; Zielińska-Jurek, A.; Krzystek, J.; Dragulescu-Andrasi, A.; Stoian, S. A.; Grubba, R. Homoleptic mono-, di-, and tetra-iron complexes featuring phosphido ligands: a synthetic, structural, and spectroscopic study. *Dalton Trans.* **2019**, w recenzji.

Rozdział 4.

Podsumowanie wyników badań

Głównym przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie metody syntezy kompleksów żelaza(II) z ligandami fosfidowymi oraz fosfanylofosfidowymi, a także określenie ich struktury oraz zbadanie ich właściwości. W wyniku przeprowadzonych reakcji pomiędzy substratem metalicznym $[(Dippnacnac)FeCl_2Li(dme)_2]$ (**1**) a prekursorami R_2PLi oraz $R_2P-P(SiMe_3)Li$ otrzymałam 21 nowych związków w postaci krystalicznej, które można podzielić na 3 grupy:

- czterokoordinacyjne anionowe (**3 – 7** oraz **3' i 7'**) oraz trójkoordinacyjne obojętne (**8 – 11** oraz **13**) fosfidowe kompleksy żelaza(II) stabilizowane ligandem β -diketiminowym, wśród których można wyróżnić zarówno kompleksy mono- (**3 – 6, 3', 8 – 11** oraz **13**), jak i difosfidowe (**7** oraz **7'**),
- dwu- (**17 – 19** oraz **21**) oraz czterordzeniowe (**20**) homoleptyczne kompleksy fosfidowe żelaza, różniące się nie tylko liczbą centrów metalicznych, ale także liczbą oraz rodzajem łączących ich ligandów. Ponadto, dla tych kompleksów opracowałam także alternatywną metodę ich syntezy z wykorzystaniem bromku żelaza $[FeBr_2(thf)_2]$ (**2**) jako substratu metalicznego,
- fosfanylofosfidowe kompleksy żelaza stabilizowane ligandem β -diketiminowym o koordynacji terminalnej (**22** oraz **23**) oraz bocznej typu *side-on* (**24**) liganda $R_2PP(SiMe_3)$ do centrum metalicznego wraz ze związkiem polifosforowym 1-[(diizopropylamino)fosfino]-2,4-bis-(diizopropylamino)-3-(trimetylosililo)-tetrafosfetanem (**25**).

Dzięki wykonanym eksperymentom udowodniłam, że przebiegiem reakcji można sterować dobierając odpowiednio stosunek molowy reagentów, charakter medium reakcyjnego czy też wielkość podstawników połączonych z atomem fosforu w cząsteczkach prekursorów ligandów fosfidowych oraz fosfanylofosfidowych. Ponadto:

- dla większości otrzymanych kompleksów, oprócz wyznaczenia ich struktury w cieple stałym za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej zostały przeprowadzone badania mające na celu określenie ich właściwości magnetycznych przy użyciu spektroskopii Mössbauera (**3, 4, 6, 7, 9 – 11, 17 – 19, 22** oraz **24**), spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego HF EPR (**22** oraz **24**) oraz dzięki pomiarom magnetyzacji z wykorzystaniem SQUID (**22** oraz **24**),
- dla obojętnych kompleksów fosfidowych **9 – 11** oraz fosfanylofosfidowych **22** i **24**, pomimo właściwości paramagnetycznych możliwe było określenie ich struktury

w roztworze za pomocą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądowego ^1H NMR na podstawie widm zmierzonych w szerokim zakresie od -200 do +200 ppm,

- dla kompleksów **22** oraz **24** zostały przeprowadzone obliczenia kwantowo-mechaniczne, które pozwoliły na dyskusję geometrii kompleksów oraz struktury elektronowej anionu fosfanylofosfidowego.

Druga część badań własnych opierała się na sprawdzeniu reaktywności otrzymanych anionowych (**3 – 7**) oraz obojętnych (**9 – 11**) fosfidowych kompleksów żelaza stabilizowanych ligandem β -diketiminowym. Wykonane przeze mnie eksperymenty, począwszy od badań trwałości termicznej analizowanych związków, przez reakcje kluczowego kompleksu [(Dippnacnac)FePPh₂] (**11**) z TEMPO, aż do katalizowanych reakcji różnego rodzaju fosfin R₂PH w obecności dodatku 5% molowych związków Fe, doprowadziły do wniosku, że wszystkie badane kompleksy żelaza są katalizatorami w reakcjach sprzęgającego odwodornienia drugorzędowej fosfiny Ph₂PH (*ang.* dehydrocoupling, DHC) prowadzących do otrzymania układu z wiązaniem P-P z wydajnościami rzędu 86 – 98%. Co więcej, w wyniku tych doświadczeń otrzymałam kolejne dwa kompleksy Fe w postaci krystalicznej, których wyizolowanie wraz z wcześniejszymi obserwacjami, przyczyniło się do zaproponowania przeze mnie cyklu katalizacyjnego reakcji DHC, w którym postuluję tworzenie się dwurdzeniowych kompleksów żelaza(I):

- kompleks żelaza(III) z ligandem nadtlenkowym [(Dippnacnac)Fe(OO)]₂ (**15**) otrzymany w reakcji [(Dippnacnac)FePPh₂] z TEMPO w stosunku 1:1, który jest jednym z niewielu przykładów kompleksów Fe z ligandami O₂²⁻,
- fosfidowo-fosfinowy kompleks żelaza(II) [(Dippnacnac)Fe(Ph₂PH)PPh₂] (**16**).

Ostatni etap prowadzonych prac dotyczył homoleptycznych fosfidowych kompleksów żelaza (**17 – 19**), które ze względu na swoją ciekawą strukturę zbudowaną z kilku centrów metalicznych połączonych ze sobą za pomocą tylko i wyłącznie tego samego rodzaju ligandów fosfidowych, mogą być uważane za prekursorów fosforków żelaza. Reakcje polegające na rozkładzie badanych związków w gorącym roztworze aminy (CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₂NH₂) oraz analiza otrzymanych produktów za pomocą rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej XRD i rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów XPS potwierdziły możliwość otrzymania fosorku żelaza FeP z dwurdzeniowych kompleksów fosfidowych **17 – 19**.

Podsumowując, otrzymane przeze mnie w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej fosfidowe oraz fosfanylofosfidowe kompleksy żelaza są nie tylko bardzo interesujące ze względu na niespotykane struktury, ale także ze względu na swoje ciekawe właściwości. Wykonane i opisane eksperymenty jeszcze bardziej rozpały we mnie chęć do dalszych badań. Na szczególną uwagę zasługują obojętne kompleksy fosfidowe żelaza stabilizowane ligandem β -diketiminowym, które jako niewysyczone koordynacyjnie układy, mogą przyłączać i aktywować małe cząsteczki nieorganiczne bądź organiczne. Znajdują one także swoje potencjalne zastosowanie jako katalizatory w reakcjach hydrofosfinowania. Ponadto, możliwość otrzymania fosorku żelaza FeP z homoleptycznych fosfidowych kompleksów żelaza otwiera przede mną drzwi do świata chemii materiałów.

Rozdział 5.

Część eksperymentalna

5.1. Technika pracy

Wykorzystane substraty i opisane w niniejszej pracy produkty są związkami bardzo wrażliwymi na hydrolizę i utlenienie. Wszystkie reakcje i manipulacje (z wyłączeniem syntezy DippnacnacH) zostały przeprowadzone w atmosferze argonu z wykorzystaniem techniki Schlenka przy użyciu linii próżniowo-argonowej o próżni 10^{-2} mmHg oraz komory rękawicowej (*ang.* glovebox) firmy Mbraun model LabmasterPro przeznaczonej do pracy w warunkach bezwodnych i beztlenowych. Używany gaz obojętny charakteryzował się czystością 99,999%_{v/v} w przypadku linii próżniowo-argonowej oraz 99,998%_{v/v} w przypadku komory rękawicowej. Każdorazowo, przed przystąpieniem do pracy, zestaw uprzednio przygotowanej aparatury był przeze mnie ewakuowany i wypełniany argonem.

Pierwszą czynnością, jaką należy wykonać przed przystąpieniem do właściwych syntez, jest przygotowanie potrzebnych rozpuszczalników. Wszystkie używane rozpuszczalniki zostały poddane oczyszczaniu, osuszaniu i odtlenianiu. Sposoby postępowania w przypadku każdego z rozpuszczalników przedstawiłam w Tabeli 8.

Tabela 8. Sposoby przygotowania rozpuszczalników.

Rozpuszczalnik	Oczyszczanie	Osuszanie i odtlenianie	
THF DME Et ₂ O	Destylacja z nad KOH (usunięcie nadtlenczków).	Destylacja z nad potasu i benzofenonu.	
toluen	-	Destylacja z nad sodu i benzofenonu.	
pentan eter naftowy	1 sposób	Mieszanie ze stężonym H ₂ SO ₄ . Wytrąsanie z roztworem KOH.	Osuszanie za pomocą MgSO ₄ . Destylacja z nad sodu i benzofenonu z dodatkiem diglymu.
	2 sposób	Ogrzewanie do wrzenia ze stopem K/Na przez kilka dni. Odgazowanie przy użyciu linii próżniowo-argonowej.	

Do pomiarów widm magnetycznego rezonansu jądrowego NMR użyłam aparatu Bruker Avance III HD 400 MHz znajdujący się w Laboratorium Badań Strukturalnych w Katedrze Chemii Nieorganicznej na Politechnice Gdańskiej. Próbki z otrzymanych w postaci krystalicznej związków zostały przygotowane poprzez rozpuszczenie ok. 0,020 g wysuszonych pod zmiejszonym ciśnieniem kryształów każdego kompleksu w 0,7 mL benzenu- d_6 , toluenu- d_8 bądź THF- d_8 w odpowiedniej temperaturze (w tym także widma zmiennotemperaturowe -50, -250, 0, 25°C). Jeśli chodzi o pozostałe produkty fosforowe w stanie ciekłym, a także badania reaktywności fosfidowych kompleksów żelaza stabilizowanych ligandem β -diketiminowym względem drugorzędowych fosfin przygotowanie próbki polegało na pobraniu odpowiednio 0,1 mL bądź 0,025 mL badanej substancji i dopełnieniu do 0,7 mL deuterowanym rozpuszczalnikiem (zazwyczaj benzenem- d_6). Widma otrzymane za pomocą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ i ^{31}P NMR zostały wykonane przez dra hab. inż. Rafała Grubbę, dr inż. Aleksandrę Wiśniewską oraz mgr Katarzynę Kowalewską, a w końcowym etapie mojej pracy badawczej również przeze mnie. Interpretację pomierzonych widm NMR dla kompleksów fosfanylofosfidowych (**22**, **24**) przeprowadził dr hab. inż. Rafał Grubba, natomiast dla kompleksów fosfidowych (**9** – **11**) już ja.

Analiza elementarna otrzymanych związków została przeprowadzona przez dr Danutę Augustin-Nowacką na Uniwersytecie Gdańskim w laboratorium dysponującym aparatem Vario El Cube CHNS firmy Elementar w ramach współpracy międzyuczelnianej. Próbki przygotowane przeze mnie przez odważenie około 0,005 g wysuszonych z wykorzystaniem wysokiej próżni monokryształów do uprzednio zważonych analitycznych cynowych naczynek oraz odpowiednio zwinięte, zostały umieszczone w naczyniu Schlenka w atmosferze gazu obojętnego i przetransportowane na Uniwersytet Gdański, gdzie zostały poddane dalszemu badaniu. Co więcej, analiza elementarna udowodniła, iż w przypadku kompleksów **3**, **5**, **6**, **18** oraz **19** suszenie pod obniżonym ciśnieniem powoduje usunięcie nieskoordynowanej cząsteczki DME z ich struktur, lub jak w przypadku kompleksu **11** również i związanej z centrum metalicznym i w takiej postaci zostały wykorzystane do dalszych badań (brak DME został uwzględniony w obliczeniach).

Monokryształy kompleksów **3** – **11** (w tym **3'** oraz **7'**), **13** – **16**, **18** – **22**, **24** oraz **25** analizowane były za pomocą dyfraktometru IPDS 2T firmy STOE wyposażonego w płytę obrazującą wykorzystującą promieniowanie $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) oraz $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54186 \text{ \AA}$) znajdujący się w Katedrze Chemii Nieorganicznej Politechniki Gdańskiej. Struktury kompleksów **17** oraz **19** zostały zmierzone za pomocą dyfraktometru Oxford Diffraction Gemini S-Ultra wyposażonym w lampę miedziową $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54186 \text{ \AA}$) na Technicznym Uniwersytecie w Kaiserslautern w czasie mojego 3-miesięcznego stażu w ramach projektu InterPhD, gdzie zostały wstępnie wyznaczone przez dra Harald Kelma. Struktura krystalograficzna kompleksu **23** została natomiast określona z wykorzystaniem dyfraktometru Gemini R-Ultra z detektorem Ruby CCD firmy Oxford Diffraction znajdującym się na Uniwersytecie Gdańskim. Otrzymane dane pomiarowe zostały udokładnione z użyciem pakietu SHELXL-97 oraz SHELXS-97 (WinGX.³) przez dra inż. Łukasza Ponikiewskiego (**3** – **11** w tym **3'** oraz **7'**, **13** – **15**, **17** – **25**) oraz dr hab.

inż. Jarosława Chojnackiego, profesora nadzwyczajnego PG (16). Wszystkie dane rentgenostrukturalne zmierzonych struktur zostały zebrane w rozdziale 7 w Tabelach 12 – 19.

Badania struktury elektronowej wykonane przy użyciu spektroskopii Mössbauera (3, 4, 6, 7, 9 – 11, 17 – 19, 22, 24) oraz spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego EPR (22, 24) zostały przeprowadzone w National High Magnetic Field Laboratory (Tallahassee, Stany Zjednoczone) w ramach projektu badawczego dotyczącego wykorzystania dużej infrastruktury badawczej, a także w czasie mojego 3-miesięcznego stażu zagranicznego (stypendium doktorskie ETIUDA 6, Narodowe Centrum Nauki). Otrzymane przeze mnie produkty w postaci krystalicznej umieszczone w naczyniach szklanych w atmosferze argonu zostały przetransportowane drogą lotniczą do NHMFL, gdzie zostały otwarte w komorze rękawicowej i poddane dalszym badaniom. Pomiary z wykorzystaniem spektroskopii EPR zostały wykonane we współpracy z dr. Jerzym Krzystkiem za pomocą zbudowanego na zamówienie spektrometru, w którym promieniowanie subterahercowe o określonej częstotliwości było wytworzone przez generator mikrofal Virginia Diodes działający w częstotliwości 13 ± 1 GHz wyposażony w zestaw powielaczy częstotliwości. Spektrometr był sprzężony z magnesem nadprzewodzącym o maksymalnej indukcji pola 15 T i wyposażony w kriostat zapewniający temperaturę pomiędzy ciekłym helem a otoczeniem. Spektrometr Mössbauera o stałym przyspieszeniu był wyposażony w kriostat wypełniony ciekłym helem (3, 4, 6, 7, 9 – 11, 22, 24) bądź ciekłym azotem (17 – 19). W przypadku badań kompleksów 22 oraz 24 w celu otrzymania widm w zmiennym polu magnetycznym spektrometr był wyposażony w magnes nadprzewodzący o indukcji pola 8 T. Badania z wykorzystaniem tej techniki zostały przeprowadzone przez prof. Sebastiana A. Stoiana. Ponadto, dla kompleksów 22 oraz 24 została zbadana podatność magnetyczna przy użyciu magnetometru SQUID-VSM (w zakresie temperatur 1,8 – 300 K przy wartości indukcji pola 0,1 T) znajdującego się na Uniwersytecie Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Zależności pola od magnetyzacji zmierzone zostały w zakresie temperatur 2 – 6 K przy wartości indukcji pola do 7 T. Przygotowane przeze mnie próbki poprzez dokładne roztacie monokryształów w agatowym moździerzku i umieszczenie ich w odpowiedniego rodzaju polimerowych naczynkach, zostały przetransportowane w szczelnie zamkniętych szklanych probówkach. Analiza wszystkich otrzymanych danych wykonanych badań magnetycznych została przeprowadzona przez prof. Sebastiana A. Stoiana (spektroskopia Mössbauera, SQUID, widma Mössbauera zostały zinterpretowane w oparciu o Hamiltonian spinowy $S = 2$ z wykorzystaniem oprogramowania WMOSS) oraz dra Jerzego Krzystka (spektroskopia EPR, widma zostały zinterpretowane na podstawie Hamiltonianu spinowego $S = 2$ i zasymulowane w programie SPIN, którego twórcą jest dr Andrzej Ożarowski).

Pomiary dyfrakcji proszkowej otrzymanych próbek F17 – F19 przeprowadzone zostały z wykorzystaniem aparatu Rigaku MiniFlex 600, w który wyposażone jest laboratorium Katedry Technologii Chemicznej na Politechnice Gdańskiej. Dane zostały zebrane w zakresie kąta $2\theta = 5 - 80^\circ$ ze skanowaniem co $0,01^\circ$ z prędkością $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. Otrzymane dyfraktogramy zostały zinterpretowane przez dr hab. inż. Annę Zielińską-Jurek na podstawie bazy danych Międzynarodowego Centrum Danych Dyfrakcyjnych (karta JCPDS numer 9008932).



Widma XPS o wysokiej rozdzielczości dla otrzymanych czarnych proszków **F17 – F19** zostały wykonane za pomocą spektroskopu Escalab 250 Xi (ThermoFisher Scientific) wyposażonego w źródło promieniowania $AlK\alpha$, który znajduje się w Katedrze Elektrochemii, Korozji i Inżynierii Materiałowej na Politechnice Gdańskiej. Dekonwolucja otrzymanych widm z wykorzystaniem zaawansowanego oprogramowania (ThermoFisher Scientific) oraz analiza otrzymanych danych została wykonana przez dra hab. inż. Jacka Ryla.

5.2. Synteza substratów fosforowych oraz ich pochodnych

5.2.1. Synteza $P(SiMe_3)_3$

Etap 1. Oczyszczenie czerwonego fosforu: W kolbie o pojemności 1 L zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne umieściłam 100 g mokrego czerwonego fosforu (zanieczyszczonego H_3PO_4) oraz około 500 mL 7% wodnego roztworu NaOH. Reakcja przebiegała w temperaturze wrzenia przez około 11 h. Następnie, roztwór NaOH zdekantowałam z nad czerwonego fosforu, a do pozostałości dodałam około 500 mL wody destylowanej. Całość utrzymywałam w temperaturze wrzenia przez kolejne 11 h. Po upływie tego czasu wodę zdekantowałam i ponownie pozostałość zalałam porcją wody destylowanej i mieszałam przez 24 h w temperaturze pokojowej. Całą procedurę wirowania i dekantowania powtórzyłam kilkakrotnie aż do momentu, gdy odczyn roztworu był obojętny. Dokładnie zdekantowany osad czerwonego fosforu umieściłam w kolbie Schlenka i suszyłam na wysokiej próżni, aż do momentu, gdy czerwony fosfor był sypki. Otrzymałam 93,65 g suchego czerwonego fosforu.

Uwaga. *Na tym etapie syntezy $P(SiMe_3)_3$ należy pamiętać, iż mokry czerwony fosfor tworzy bardzo gęstą zawiesinę, dlatego też sączenie za pomocą nuczy filtracyjnej jest bardzo długotrwałe i jest procesem niewskazanym. Ponadto, suchy czerwony fosfor jest bardzo pylisty i podczas suszenia przy użyciu linii próżniowej, konieczne jest zastosowanie dodatkowego adsorbenta.*

Etap 2. Przygotowanie stopu Na/K: W kolbie o pojemności 500 mL umieściłam 38,5 g (1,67 mola) metalicznego sodu oraz 48,9 g (1,25 mola) metalicznego potasu. Wcześniej, oba metale po wyjęciu z oleju parafinowego oczyściłam z wierzchniej warstwy tlenków i przemyłam heksanem. W atmosferze argonu ogrzewałam kolbę aż do momentu stopienia się całości. Tak otrzymany stop, który pozostaje w postaci płynnej po ostudzeniu, przesączałam przez nuczę filtracyjną w celu oddzielenia nierozpuszczonych pozostałości Na_2O_2 i KO_2 , które następnie zneutralizowałam przy użyciu izopropanolu i metanolu.

Etap 3. Otrzymanie fosforków metali Na_3P/K_3P : W kolbie dwuszynowej o pojemności 2 L, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, płaszcz grzejny i mieszadło magnetyczne, umieściłam wcześniej przygotowany stop Na/K w 800 mL DME. Całość doprowadziłam do wrzenia i utrzymywałam taki stan przez ok. 3,5 – 4 h w celu usunięcia śladów H_2O . Kolor roztworu zmieniał się od niebieskiego, przez granatowy do mleczno-białego. Następnie, do ostudzonego stopu Na/K w DME wsypałam powoli 30,3 g (0,98 mola) czerwonego fosforu i całość ogrzewałam

do wrzenia przez trzy dni. Kolor mieszaniny zmieniał się od ciemnoczerwonego, przez brązowy, do czarnego.

Etap 4. Otrzymanie $P(\text{SiMe}_3)_3$: Do otrzymanej mieszaniny fosforków $\text{Na}_3\text{P}/\text{K}_3\text{P}$ wkropliłam 391 mL (3,081 mola, $d = 0,856 \text{ g/mL}$) Me_3SiCl w 376 mL DME energicznie mieszając. W trakcie wkraplania temperatura mieszaniny rosła. Po doprowadzeniu do temperatury pokojowej całość mieszałam przez 2 dni. Po upływie tego czasu mieszaninę doprowadziłam do wrzenia i utrzymywałam w tym stanie przez następne 4 h energicznie mieszając. Po wystudzeniu całość przesączałam, a osad dokładnie przemyłam dużą ilością DME. W celu zwiększenia wydajności reakcji, z osadu znajdującego się na nuczyci filtracyjnej, dodatkowo odkondensowałam pod obniżonym ciśnieniem pozostałe ilości produktu ogrzewając całość ciepłym powietrzem. Następnie, nadmiar rozpuszczalnika oddestylowałam (ciśnienie normalne 85°C), a pozostałość poddałam próżniowej destylacji frakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymałam 158 g (0,63 mola) destylatu zbieranego w temperaturze $65 - 80^\circ\text{C}$ (lit. $30 - 35^\circ\text{C}$)³²⁴ pod ciśnieniem 10 mmHg (lit. 10^{-3} mmHg)³²⁴. Wydajność reakcji 65% (lit. 75%³²⁴). Produkt miał postać bezbarwnej cieczy, której czystość została potwierdzona za pomocą spektroskopii NMR.

Uwaga. Po wkropleniu ClSiMe_3 do mieszaniny fosforków wytrąca się bardzo duża ilość objętościowego osadu NaCl/KCl co prowadzi do dużych trudności z mieszaniem. W związku z powyższym, w trakcie gotowania mieszaniny należy ją co jakiś czas zamieszać ręcznie, aby zminimalizować przywieranie osadu w dolnej części kolby bezpośrednio stykającej się z czaszą grzejną. Tą czynność należy wykonać z bardzo dużą starannością zachowując wszelkie zasady bezpieczeństwa!

$P(\text{SiMe}_3)_3$

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , Me_4Si) δ [ppm]: 0,31(d, 27H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $^3J_{\text{P-H}} = 4,6 \text{ Hz}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (400 MHz, C_6D_6 , H_3PO_4 , 25°C) δ [ppm]: -252,5 (s).

^{31}P NMR (400 MHz, C_6D_6 , H_3PO_4 , 25°C) δ [ppm]: -252,5 (bs).

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

W kolbie o pojemności 500 mL zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i wkraplacz, umieściłam 40 g (0,16 mola) $P(\text{SiMe}_3)_3$ (0,16 mola) w 200 mL THF. Do tak przygotowanego oraz intensywnie mieszanego roztworu fosfanu, oziębionego uprzednio w łaźni chłodzącej do temperatury 0°C , wkropliłam 70,4 mL (0,176 mola; $c = 2,5 \text{ M}$ w heksanie) roztworu $n\text{-BuLi}$. Przez cały czas wkraplania temperaturę mieszaniny reakcyjnej utrzymywałam na poziomie 0°C . Po zakończeniu wkraplania mieszaninę reakcyjną doprowadziłam do temperatury pokojowej i tak otrzymany roztwór mieszałam przez noc w celu całkowitego przereagowania substratów. Następnie, pod obniżonym ciśnieniem odparowałam rozpuszczalnik i lotne produkty uboczne. Do pozostałości o konsystencji miodu dodałam kolejno 200 mL eteru naftowego oraz 31 mL THF, co doprowadziło do rozpuszczenia powstałego osadu. Otrzymany klarowny roztwór poddałam krystalizacji w temperaturze -30°C . Po upływie jednego dnia otrzymano 41,761 g soli, której można przypisać wzór $P(\text{SiMe}_3)_2\text{Li} \cdot 2,5 \text{ THF}$. Wydajność reakcji 72% (lit. 70%²²⁰). Czystość otrzymanego produktu,

a także ilość cząsteczek rozpuszczalnika (THF) została określona za pomocą spektroskopii NMR.

P(SiMe₃)₂Li · 2,5 THF

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, Me₄Si) δ [ppm]: 3,72 (m, 10H, OCH₂CH₂); 1,49 (m, 10H, OCH₂CH₂); 0,53 (os, d, 9H + 9H, Si(CH₃)₃, ³J_{P-H} = 2,1 Hz).

³¹P{¹H} NMR (400 MHz, C₆D₆, H₃PO₄, 25°C) δ [ppm]: -298,2 (s).

³¹P{¹H} (400 MHz, C₆D₆, H₃PO₄, 25°C) δ [ppm]: -298,2 (bs).

5.2.3. Synteza *i*-Pr₂PCI

Etap 1. Przygotowanie odczynnika Grignarda: W kolbie dwuszyjnej o pojemności 1 L zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i wkraplacz oraz mieszadło magnetyczne umieściłam 26,73 g (1,1 mola) wiórków magnezowych w 140 mL Et₂O. W celu aktywacji Mg dodałam kilka kryształów jodu, tak aby kolor mieszaniny zmienił się w brunatny. Do tak przygotowanej mieszaniny zaczęłam powoli wkraplać 91,2 mL (1 mol, d = 0,859 g/mL) *i*-PrCl w 200 mL Et₂O tak, aby mieszanina reakcyjna pozostawała w stanie łagodnego wrzenia. Mieszaninę reakcyjną należy intensywnie mieszać. Po wdropleniu całości roztworu chlorku całość utrzymywałam w stanie wrzenia przez 2 h, do momentu prawie całkowitego przereagowania magnezu. Po ochłodzeniu otrzymaną zawiesinę pozostawiłam na noc w temperaturze +4°C do opadnięcia osadu, a następnie przesączyłam na warstwie waty szklanej w celu oddzielenia klarownego roztworu od reszty nieprzereagowanych wiórków magnezowych i innych stałych zanieczyszczeń.

Uwaga. W związku z tym, iż wiórki magnezowe, a także wata szklana mogą mieć zaadsorbowaną wodę na swojej powierzchni, należy przed przystąpieniem do syntezy, wysuszyć je pod obniżonym ciśnieniem.

Etap 2. Otrzymanie chlorodiizopropylfosfanu: W kolbie dwuszyjnej o pojemności 2 L zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną oraz wkraplacz umieściłam 43,6 mL (0,5 mola, d = 1,574 g/mL) PCl₃ w 300 mL Et₂O i ochłodziłam do temperatury -40°C. Do tak przygotowanego roztworu wdropiłam wcześniej przygotowany odczynnik Grignarda, cały czas intensywnie mieszając i cały czas utrzymując -40°C. Po wdropleniu całości chlorku izopropylmagnezowego mieszaninę reakcyjną doprowadziłam do temperatury pokojowej, dodałam dodatkowe 100 mL Et₂O i utrzymywałam w stanie wrzenia przez kolejną 1 h. Aby oddzielić otrzymany roztwór *i*-Pr₂PCI od wytrąconego podczas reakcji osadu MgCl₂, mieszaninę reakcyjną przesączyłam, a pozostały osad chlorku magnezu przemyłam czterema porcjami Et₂O po 100 mL. W celu zwiększenia wydajności, z osadu znajdującego się na nuczyci filtracyjnej odkondensowałam pod zmniejszonym ciśnieniem pozostałe ilości roztworu (około 250 mL), ogrzewając nuczycie ciepłym powietrzem. Oba otrzymane przesącze połączyłam i z nich oddestylowałam większość rozpuszczalnika. Pozostałość poddałam destylacji frakcyjnej pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymałam 51,748 g (0,339 mola) destylatu zbieranego w temperaturze 34,5 – 36,5°C (lit. 45 – 48°C²²⁰) pod ciśnieniem 16 – 17 mmHg (lit. 10 mmHg)²²⁰. Wydajność

reakcji 68% (lit. 46,7%)²²⁰. Produkt miał postać bezbarwnej cieczy, której czystość została potwierdzona za pomocą spektroskopii NMR.

Uwaga. Reakcja ta jest reakcją silnie egzoenergetyczną, a wytrącający się osad $MgCl_2$, w związku z wysoką temperaturą w układzie, unosi się w kolbie w postaci białego dymu lub zostaje wyrzucany i pryska na ścianki kolby. W związku z powyższym, pragnę podkreślić jak ważnym aspektem jest utrzymywanie niskiej i stałej temperatury mieszaniny reakcyjnej oraz jej ciągłe mieszanie, co nie jest tylko związane z wymogami bezpieczeństwa, ale także takie postępowanie zapobiega zajściu niepożądanych reakcji ubocznych.

***i*-Pr₂PCI**

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, Me₄Si) δ [ppm]: 1,66 (m, 2H, CH(CH₃)₂); 0,99 (bs, 12H, CH(CH₃)₂).

³¹P{¹H} NMR (400 MHz, C₆D₆, H₃PO₄, 25°C) δ [ppm]: 133,4 (s).

³¹P NMR (400 MHz, C₆D₆, H₃PO₄, 25°C) δ [ppm]: 133,4 (bs).

5.2.4. Synteza *i*-Pr₂P-P(SiMe₃)₂

Do kolby o pojemności 500 mL zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne oraz umieszczonej w łaźni lodowej dodałam 11,057 g (0,072 mola) *i*-Pr₂PCI w 150 mL THF. Następnie, utrzymując temperaturę 0°C, wkropliłam roztwór 26,249 g (0,072 mola) P(SiMe₃)₂Li·2,5 THF w 180 mL THF. Po wkropleniu całości temperaturę mieszaniny reakcyjnej doprowadziłam do temperatury pokojowej, a otrzymany roztwór mieszałam przez noc w celu całkowitego przereagowania substratów. Po tym czasie odparowałam rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, a do pozostałości dodałam około 100 mL eteru naftowego w celu wytrącenia się LiCl. Po chwili całość przesączałam przez nuczę filtracyjną i ponownie odkondensowałam rozpuszczalnik. Oleistą pozostałość poddałam próżniowej destylacji frakcyjnej. Otrzymałam 8,682 g (0,0295 mola) destylatu zbieranego w temperaturze 70 – 85°C (lit. 73 – 75°C²²⁰) pod ciśnieniem 10⁻³ mmHg (lit. 10⁻³ mmHg)²²⁰. Wydajność reakcji 47% (lit. 45,7%)²²⁰. Otrzymany produkt miał postać bezbarwnej cieczy, której czystość została potwierdzona za pomocą spektroskopii NMR.

***i*-Pr₂P-P(SiMe₃)₂**

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, Me₄Si) δ [ppm]: 2,04 (m, 2H, CH(CH₃)₂); 1,12 (m, 12H, CH(CH₃)₂); 0,35 (s, 18H, Si(CH₃)₃).

³¹P{¹H} NMR (400 MHz, C₆D₆, H₃PO₄, 25°C) δ [ppm]: 8,8 (d, *J*_{P-P} = 316,4 Hz); -216,6 (d, *J*_{P-P} = 316,4 Hz).

³¹P NMR (400 MHz, C₆D₆, H₃PO₄, 25°C) δ [ppm]: 8,8 (d, *J*_{P-P} = 316,4 Hz); -216,6 (d, *J*_{P-P} = 316,4 Hz).

5.2.5. Synteza *i*-Pr₂P-P(SiMe₃)Li · n THF

Do kolby o pojemności 100 mL zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i wkraplacz umieszczonej w łaźni lodowej dodałam 8,682 g (0,0295 mola) *i*-Pr₂P-P(SiMe₃)₂ oraz 40 mL THF. Następnie, do tak przygotowanego roztworu wkropliłam 13 mL (0,032 mola; c = 2,5 M w heksanie) roztworu *n*-BuLi w 0°C. Po zakończeniu wkraplania roztwór mieszałam jeszcze przez 2 godziny

w temperaturze 0°C. Po tym czasie temperaturę mieszaniny reakcyjnej doprowadziłam do temperatury pokojowej, a otrzymany roztwór pozostawiłam na mieszanii przez noc w celu całkowitego przereagowania substratów. Następnie odparowałam rozpuszczalnik i pozostałe lotne produkty uboczne pod obniżonym ciśnieniem. Do pozostałości dodałam kolejno 50 mL eteru naftowego oraz 11,5 mL THF co doprowadziło do rozpuszczenia powstałego osadu. Otrzymany roztwór poddałam krystalizacji w -30°C (pierwsza frakcja), a następnie w -70°C (druga frakcja). Otrzymałam 8,682 g (0,031 mola) białej krystalicznej soli, której można przypisać wzór $i\text{-Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 3 \text{ THF}$. Wydajność reakcji 42% (lit. 53%)²²⁰. Czystość otrzymanego produktu, a także ilość cząsteczek rozpuszczalnika (THF) została określona za pomocą spektroskopii NMR.

$i\text{-Pr}_2\text{P-P}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 3 \text{ THF}$

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , Me_4Si) δ [ppm]: 3,66 (m, 12H, OCH_2CH_2); 1,93 (m, 1H + 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,40 (m, 12H, OCH_2CH_2); 1,30 (m, 6H + 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 0,56 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (400 MHz, C_6D_6 , H_3PO_4 , 25°C) δ [ppm]: 15,4 (d, $J_{\text{P-P}} = 365,6$ Hz); -257,6 (d, $J_{\text{P-P}} = 365,6$ Hz).

^{31}P NMR (400 MHz, C_6D_6 , H_3PO_4 , 25°C) δ [ppm]: 15,4 (d, $J_{\text{P-P}} = 365,6$ Hz); -257,6 (d, $J_{\text{P-P}} = 365,6$ Hz).

5.2.6. Synteza $i\text{-Pr}_2\text{PH}$

Do kolby dwuszyjnej o pojemności 1 L zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną oraz mieszadło magnetyczne oraz umieszczonej w łaźni lodowej dodałam 5,178 g (0,137 mola) LiAlH_4 w 330 mL Et_2O . Następnie, do tak przygotowanego roztworu wkropliłam 27 mL (0,170 mola, $d = 0,959$ g/mL) $i\text{-Pr}_2\text{PCl}$ w 135 mL Et_2O . Całość doprowadziłam do temperatury pokojowej i pozostawiłam na mieszanii przez noc. W celu neutralizacji nieprzereagowanego LiAlH_4 , do mieszaniny reakcyjnej dodałam porcjami kolejno: 5,3 mL wody, 5,3 mL 15% roztworu NH_4Cl w wodzie oraz 16 mL wody. Następnie otrzymaną zawiesinę przesączyłam, a pozostały osad przemyłam trzema porcjami Et_2O po 20 mL każda. Rozpuszczalniki (Et_2O oraz H_2O) oddestylowałam jako pierwsze, a następnie pozostałość ponownie poddałam destylacji pod normalnym ciśnieniem. Otrzymałam 11,144 g (0,094 mola) destylatu zbieranego w temperaturze 108 – 110°C (lit. 118°C)³²⁵. Wydajność reakcji 56% (lit. 93%)³²⁵. Produkt miał postać bezbarwnej cieczy, której czystość została potwierdzona za pomocą spektroskopii NMR.

$i\text{-Pr}_2\text{PH}$

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , Me_4Si) δ [ppm]: 2,91 (dt, 1H, **PH**, $J_{\text{P-H}} = 191,9$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 5,6$ Hz); 1,78 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,02 (m, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (400 MHz, C_6D_6 , H_3PO_4 , 25°C) δ [ppm]: -16,6 (s).

^{31}P NMR (400 MHz, C_6D_6 , H_3PO_4 , 25°C) δ [ppm]: -16,6 (d, $J_{\text{P-H}} = 191,9$ Hz).

5.2.7. Synteza $(i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{PH}$

Do kolby dwuszyjnej o pojemności 250 mL zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne odważyłam 11,934 g (0,045 mola) $(i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{PCl}$ oraz 2,387 g (0,063 mola) LiAlH_4

i dodałam 150 mL Et₂O energicznie mieszając. Mieszanina reakcyjna zaczęła się ogrzewać i po paru godzinach wróciła do temperatury pokojowej. Całość mieszałam jeszcze przez kolejne 72h. Następnie, w celu oddzielenia powstałego osadu, całość przesączyłam przez nuczę filtracyjną a osad przemyłam dodatkowo trzema porcjami Et₂O po 10 mL każda. Nadmiar rozpuszczalnika z przesączu odkondensowałam pod ciśnieniem 380 mmHg lekko ogrzewając. Oleistą pozostałość ekstrahowałam 120 mL eteru naftowego, który ponownie odkondensowałam pod ciśnieniem 380 mmHg lekko ogrzewając. W czasie odparowywania ze względu na obniżenie temperatury w kolbie reakcyjnej zaczęła wytrącać się fosfina, którą poddałam kondensacji w temperaturze 70 – 90°C (lit. 80 – 85°C)³²⁶ pod ciśnieniem 380 mmHg (lit. 25 mmHg)³²⁶. Otrzymałam 6,12 g (0 026 mola) produktu w postaci bezbarwnej cieczy krystalizującej w temperaturze 24 – 25°C, której czystość została potwierdzona za pomocą spektroskopii NMR. Wydajność reakcji 59% (lit. 57%)³²⁶.

(i-Pr₂N)₂PH

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, Me₄Si) δ [ppm]: 5,92 (d, 1H, P-H, *J*_{P-H} = 250,1 Hz); 3,28 (m, 4H, CH(CH₃)₂); 1,14 (dd, 24H, CH(CH₃)₂, ²*J*_{H-H} = 6,7 Hz, ³*J*_{H-H} = 3,8Hz).

³¹P{¹H} NMR (400 MHz, C₆D₆, H₃PO₄, 25°C) δ [ppm]: 44,1 (s).

³¹P NMR (400 MHz, C₆D₆, H₃PO₄, 25°C) δ [ppm]: 44,1 (d, *J*_{P-H} = 250,1 Hz).

5.2.8. Synteza fosfidów R₂PLi

Ogólna metoda syntezy: Do roztworu R₂PH w eterze naftowym umieszczonego w łaźni chłodzącej o temperaturze -30°C bardzo powoli wkropiłam n-BuLi (c = 2,5 M w heksanie) lub t-BuLi (c = 1,7 M w pentanie). Następnie, otrzymaną mieszaninę reakcyjną doprowadziłam do temperatury pokojowej i mieszałam przez noc w celu całkowitego przereagowania substratów. Po tym czasie wytrącony R₂PLi w postaci osadu oddzieliłam od roztworu za pomocą nuczy filtracyjnej i przemyłam trójrotnie niewielką ilością eteru naftowego. Dokładne wysuszenie otrzymanego osadu pod obniżonym ciśnieniem doprowadziło do otrzymania pożądanego produktu z bardzo dużą wydajnością. Czystość otrzymanych produktów została potwierdzona za pomocą spektroskopii ³¹P{¹H} NMR.

Uwaga. W tej reakcji w zależności od jakości czynnika litującego należy użyć jego 5 – 10% nadmiar molowy w stosunku do użytych ilości moli wyjściowej fosfiny. Ponadto, osady otrzymanych fosfidów są bardzo pyliste dlatego ich suszenie powinno odbywać się bardzo powoli. Otrzymanych fosfidów nie należy także suszyć przy użyciu wysokich temperatur w celu uniknięcia tworzenia się niepożądanych związków polifosforowych.

i-Pr₂PLi: W reakcji 11,024 g (0,093 mola) i-Pr₂PH z 60,6 mL (0,103 mola, c = 1,7 M w pentanie) t-BuLi otrzymałam 11,024 g (0,089 mola) i-Pr₂PLi z wydajnością 96%.

³¹P{¹H} NMR (400 MHz, C₆D₆, H₃PO₄, 25°C) δ [ppm]: -1,2 (s).

Ph₂PLi: W reakcji 5,428 g (0,029 mola) Ph₂PH z 12,8 mL (0,032 mola, c = 2,5 M w heksanie) n-BuLi otrzymałam 5,431 g (0,028 mola) Ph₂PLi z wydajnością 97%.

W reakcji 10,922 g (0,059 mola) Ph₂PH z 38,2 mL (0,065 mola, c = 1,7 M w pentanie) *t*-BuLi otrzymałam 11,001 g (0,057 mola) Ph₂PLi z wydajnością 97%.

³¹P{¹H} NMR (400 MHz, C₆D₆, H₃PO₄, 25°C) δ [ppm]: -21,5 (s); po dłuższym mieszanu w roztworze -15,9 (s).

Cy₂PLi: W reakcji 5,212 g (0,026 mola) Cy₂PH z 11,6 mL (0,029 mola, c = 2,5 M w heksanie) *n*-BuLi otrzymałam 4,261 g (0,021 mola) Cy₂PLi z wydajnością 81%.

W reakcji 4,751 g (0,024 mola) Cy₂PH z 15,5 mL (0,026 mola, c = 1,7 M w pentanie) *t*-BuLi otrzymałam 4,618 g (0,023 mola) *i*-Pr₂PLi z wydajnością 96%.

³¹P{¹H} NMR (400 MHz, C₆D₆, H₃PO₄, 25°C) δ [ppm]: -12,2 (s).

***t*-Bu₂PLi:** W reakcji 5,063 g (0,035 mola) *t*-Bu₂PH w 50 mL eteru naftowego z 15,6 mL (0,039 mola, c = 2,5 M w heksanie) *n*-BuLi otrzymałam 4,760 g (0,031 mola) *t*-Bu₂PLi z wydajnością 89%.

W reakcji 7,903 g (0,054 mola) *t*-Bu₂PH w 80 mL eteru naftowego z 34,9 mL (0,059 mola, c = 1,7 M w pentanie) *t*-BuLi otrzymałam 7,760 g (0,051 mola) *t*-Bu₂PLi z wydajnością 94%.

³¹P{¹H} NMR (400 MHz, C₆D₆, H₃PO₄, 25°C) δ [ppm]: -42,3 (s).

5.3. Synteza substratów żelazowych

5.3.1. Synteza β-diketiminowego kompleksu żelaza(II) [(Dippnacnac)FeCl₂Li(dme)₂]

Etap 1. Synteza DippnacnacH: W kolbie kulistej o pojemności 1 L zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, płaszcz grzejny i mieszadło magnetyczne, w której znajdowało się 600 mL EtOH, umieściłam 13,6 mL (0,133 mola, d = 0,980 g/mL) 2,4-pentadionu i 61 mL (0,321 mola, d = 0,940 g/mL) 2,6-diizopropylolaniliny, a następnie mieszając, powoli wkropliłam 15 mL (0,180 mola; c = 12 M) stężonego HCl. Otrzymany roztwór ogrzewałam do wrzenia przez 3 dni. Następnie rozpuszczalnik usunęłam pod obniżonym ciśnieniem, a ciemnoróżową pozostałość rozpuściłam w 500 mL eteru naftowego, w celu rozpuszczenia zanieczyszczeń i ogrzewałam do wrzenia przez dodatkową 1 h pod chłodnicą zwrotną. Po upływie tego czasu całość przesączyłam przez nuczę filtracyjną i przemyłam dodatkowo 180 mL eteru naftowego. Osad pozostały po przefiltrowaniu wysuszyłam pod zmniejszonym ciśnieniem i przenieśliam do kolby kulistej o pojemności 1 L, gdzie został zobojętniony za pomocą 600 mL nasyconego roztworu Na₂CO₃. Roztwór przenieśliam do rozdzielacza i ekstrahowałam 900 mL CH₂Cl₂. Po dokładnym wymieszaniu w rozdzielaczu zaczęła wytrącać się osad, a następnie zaczęła tworzyć się emulsja. Aby doprowadzić do rozdzielania emulsji na dwie warstwy dodałam stałego NH₄Cl i wody destylowanej w celu rozcieńczenia. Warstwę organiczną oddzieliłam i wysuszyłam za pomocą stałego MgSO₄. Po zdekantowaniu roztworu z nad czynnika suszącego, usunęłam ponownie rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem. Jasnożółty produkt przemyłam dodatkowo 100 mL MeOH (5 x 20 mL) na zimno. Otrzymałam 31,801 g (0,076 mola) związku DippnacnacH w postaci białego proszku. Wydajność reakcji 57% (lit. 73%)³⁶. Czystość związku została potwierdzona poprzez sprawdzenie temperatury topnienia – związek topił się w zakresie temperatur 140 – 141°C (lit. 140 – 141°C)³⁶.

Etap 2. Synteza [(Dippnacnac)Li(dme)]: W kolbie o pojemności 250 mL wyposażonej w mieszadło magnetyczne umieściłam 22,535 g (0,054 mola) DippnacnacH w 100 mL DME. Następnie do tak przygotowanego roztworu schłodzonego w łaźni lodowej powoli wkropiłam 21,6 mL (0,054 mola, $c = 2,5$ M w heksanie) n-BuLi. Roztwór zmieniał swój kolor od jasnożółtego (zabarwienie DippnacnacH) do pomarańczowego. Całość, po doprowadzeniu do temperatury pokojowej, mieszałam przez noc. Otrzymany roztwór bez etapu izolacji wykorzystałam do dalszego etapu syntezy [(Dippnacnac)FeCl₂Li(dme)₂].

Uwaga. Z roztworu po reakcji może zacząć wytrącać się już pożądaný produkt. W związku z powyższym przed przystąpieniem do dalszego etapu otrzymywania [(Dippnacnac)FeCl₂(dme)₂] należy rozpuścić otrzymaną zawiesinę [(Dippnacnac)Li] poprzez dodanie większej ilości DME.

Etap 3. Synteza [(Dippnacnac)FeCl₂Li(dme)₂] (kompleks 1): W kolbie o pojemności 250 mL, wyposażonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną umieściłam 6,79 g (0,054 mola) FeCl₂ w 40 mL DME, a następnie do tak przygotowanej zawiesiny wkropiłam nasycony roztwór [(Dippnacnac)Li] w temperaturze pokojowej. Kolory roztworu zmieniały się od jasnożółtego przez wszystkie odcienie żółtego i zielonego, aż do ciemnopomarańczowego. Całość mieszałam jeszcze przez jeden dzień. Po upływie tego czasu otrzymany klarowny roztwór zatężyłam pod obniżonym ciśnieniem do połowy jego objętości i poddałam krystalizacji w obniżonej temperaturze (pierwsza szarża kryształów w +4°C, kolejne szarże poprzez krystalizację ługu poreakcyjnego w -30°C). Otrzymałam 31,757 g (0,043 mola) produktu w postaci jasnożółtych kryształów z wydajnością 81% (lit. 82,4%²⁷¹; w przypadku kompleksu koordynowanego THF 90%¹⁰¹). Struktura otrzymanego związku została potwierdzona za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej pojedynczego kryształu.

Uwaga. Czasami zdarza się tak, że roztwór nie jest klarowny po reakcji. W takim przypadku należy otrzymaną mieszaninę przesączyć przez nuczę filtracyjną.

5.3.2. Synteza β-diketiminowego kompleksu żelaza(III) [(Dippnacnac)FeCl₂]

Etap 1. Synteza [(Dippnacnac)Li(thf)]: W kolbie o pojemności 250 mL wyposażonej w mieszadło magnetyczne umieściłam 9,266 g (0,022 mola) DippnacnacH (przygotowanego według przepisu w podrozdziale 5.3.1.) w 60 mL THF. Następnie do tak przygotowanego roztworu schłodzonego do -30°C powoli wkropiłam 8,8 mL (0,022 mola, $c = 2,5$ M w heksanie) n-BuLi. Roztwór zmieniał swój kolor od jasnożółtego (zabarwienie DippnacnacH) do pomarańczowego. Całość, po doprowadzeniu do temperatury pokojowej, mieszałam jeszcze przez noc.

Etap 2. Synteza [(Dippnacnac)FeCl₂] (kompleks 12): Otrzymany roztwór [(Dippnacnac)Li] odparowałam do sucha i dodałam 15 mL toluenu. Tak otrzymaną zawiesinę wkropiłam do wcześniej przygotowanej zawiesiny 3,564 g (0,022 mola) FeCl₃ w 15 mL toluenu umieszczonej w kolbie o pojemności 100 mL wyposażonej w mieszadło magnetyczne. Podczas wkraplania mieszanina reakcyjna zaczęła się ogrzewać. Całość mieszałam jeszcze przez noc. Po upływie tego czasu, do otrzymanego roztworu zawierającego bardzo dużo czarnego osadu dodałam dodatkowe 100 mL toluenu w celu jego rozpuszczenia. Następnie całość przesączyłam za

pomocą nuczcy filtracyjnej, a otrzymany roztwór zatężyłam do połowy jego objętości i poddałam krystalizacji w obniżonej temperaturze (pierwsza szarża kryształów +4°C, druga szarża -20°C). Otrzymałam 3,562 g (0,007 mola) czarnych kryształów z wydajnością 32% (lit. 53%)³²⁷. Struktura została potwierdzona za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej pojedynczego kryształu.

5.3.3. Synteza halogenkowych kompleksów żelaza [FeCl₂(thf)₂] oraz [FeBr₂(thf)₂]

[FeCl₂(thf)₂]: 10 g (0,079 mola) bezwodnego FeBr₂ umieszczonego w 300 mL THF ekstrahowałam przy użyciu aparatu Soxhleta w ciągu 5 dni. Roztwór po ekstrakcji poddałam krystalizacji w obniżonej temperaturze (pierwsza szarża kryształów +4°C, druga szarża w -20°C). Otrzymałam 10,644 g (0,048 mola) kompleksu w postaci jasnobeżowych kryształów z wydajnością 61%.

[FeBr₂(thf)₂] (kompleks 2): 10 g (0,046 mola) bezwodnego FeBr₂ umieszczonego w 300 mL THF ekstrahowałam przy użyciu aparatu Soxhleta w ciągu 2 dni. Roztwór po ekstrakcji poddałam krystalizacji w obniżonej temperaturze (pierwsza szarża kryształów +4°C, druga szarża w -20°C). Otrzymałam 13,568 g (0,038 mola) kompleksu w postaci jasnobeżowych kryształów z wydajnością 83%.

5.4. Synteza kompleksów fosfidowych żelaza z ligandem β-diketiminowym

5.4.1. Synteza anionowych kompleksów fosfidowych żelaza

Ogólna metoda syntezy anionowych kompleksów fosfidowych z ligandem (Dippnacnac): Do umieszczonej w łaźni chłodzącej o temperaturze -30°C mieszanej zawiesiny [(Dippnacnac)FeCl₂Li(dme)₂] w DME, powoli wkropiłam roztwór R₂PLi w DME. Temperatura reakcji była utrzymywana w granicach od -30°C do -20°C. Po osiągnięciu przez mieszaninę reakcyjną temperatury pokojowej, całość była mieszana przez noc w celu całkowitego przereagowania substratów. Po tym czasie otrzymany roztwór zatężyłam do połowy objętości, a wytrącony LiCl i pozostałe osady oddzieliłam od mieszaniny reakcyjnej przy użyciu nuczcy filtracyjnej. Filtrat przechowywałam w temperaturze +4°C co doprowadziło do otrzymania ciemnych kryształów. Dalsze chłodzenie ługu krystalicznego do -20°C przyniosło kolejną frakcję kryształów. Otrzymane produkty w postaci krystalicznej każdorazowo przemyłam pentanem w -50°C i wysuszyłam pod obniżonym ciśnieniem.

[(Dippnacnac)Fe(Cl)P*i*-Pr₂][Li(dme)₃](dme) (kompleks 3): W reakcji 0,732 g (1 mmol) [(Dippnacnac)FeCl₂Li(dme)₂] w 5 mL DME z 0,124 g (1 mmol) *i*-Pr₂PLi w 3 mL DME otrzymałam 0,415 g (0,459 mmola) ciemnofioletowych kryształów z wydajnością 46%. Suszenie kryształów pod obniżonym ciśnieniem powoduje usunięcie dodatkowej nieskoordynowanej cząsteczki DME. Analiza elementarna dla C₄₇H₈₅ClFeLiN₂O₆P (903,40 g/mol): wartości obliczone C 62,49; H 9,484; N 3,10%; wartości zmierzone C 62,31; H 9,006; N 3,41%.

[(Dippnacnac)Fe(Cl)PPh₂][Li(dme)₃] (kompleks 4): W reakcji 0,366 g (0,5 mmola) [(Dippnacnac)FeCl₂Li(dme)₂] w 2,5 mL DME z 0,096 g (0,5 mmola) Ph₂PLi w 1,5 mL DME otrzymałam 0,140 g (0,144 mmola) ciemnoczerwonych kryształów z wydajnością 29%.

Analiza elementarna dla C₅₃H₈₁ClFeLiN₂O₆P (971,45 g/mol): wartości obliczone C 65,53; H 8,404; N 2,88%; wartości zmierzone C 65,02; H 8,000; N 3,29%.

[(Dippnacnac)Fe(Cl)PCy₂Li(dme)₂](dme) (kompleks 5): W reakcji 0,732 g (1 mmol) [(Dippnacnac)FeCl₂Li(dme)₂] w 5 mL DME z 0,204 g (1 mmol) Cy₂PLi w 3 mL DME otrzymałam 0,517 g (0,526 mmola) ciemnofioletowych kryształów z wydajnością 53%. Suszenie kryształów pod obniżonym ciśnieniem powoduje usunięcie dodatkowej nieskoordynowanej cząsteczki DME.

Analiza elementarna dla C₅₃H₉₃ClFeLiN₂O₆P (983,54 g/mol): wartości obliczone C 64,72; H 9,531; N 2,84%; wartości zmierzone C 64,42; H 9,309; N 3,09%.

[(Dippnacnac)Fe(Cl)PCy₂][Li(dme)₃](dme)_{1,5} (kompleks 6): W reakcji 0,366 g (0,5 mmola) [(Dippnacnac)FeCl₂Li(dme)₂] w 2,5 mL DME z 0,204 g (1 mmol) Cy₂PLi w 3 mL DME otrzymałam 0,218 g (0,222 mmola) ciemnofioletowych kryształów z wydajnością 44%. Suszenie kryształów pod obniżonym ciśnieniem powoduje usunięcie dodatkowej nieskoordynowanej cząsteczki DME.

Analiza elementarna dla C₅₇H₁₀₃ClFeLiN₂O₈P (1073,65 g/mol): wartości obliczone C 63,76; H 9,670; N 2,61%; wartości zmierzone C 63,28; H 9,228; N 2,53%.

[(Dippnacnac)Fe(PPh₂)₂][Li(dme)₃] (kompleks 7): W reakcji 0,366 g (0,5 mmola) [(Dippnacnac)FeCl₂Li(dme)₂] w 2,5 mL DME z 0,288 g (1,5 mmola) Ph₂PLi w 4,5 mL DME otrzymałam 0,217 g (kompleks: 0,194 mmola) ciemnobrązowych kryształów (kokryształacja z LiCl w stosunku 1:1) z wydajnością 39%. W przypadku syntezy tego kompleksu, mieszanina reakcyjna musi być pozostawiona w temperaturze pokojowej na kilka dni w celu całkowitego przereagowania substratów.

Analiza elementarna dla C₆₅H₉₁FeLiN₂O₆P₂ + LiCl (1163,56 g/mol): wartości obliczone C 67,10; H 7,883; N 2,41%; wartości zmierzone C 67,40; H 7,825; N 2,63%.

5.4.2. Synteza obojętnych kompleksów fosfidowych żelaza

Ogólna metoda syntezy obojętnych kompleksów fosfidowych z ligandem (Dippnacnac): Do umieszczonej w łaźni chłodzącej o temperaturze -30°C mieszanej zawiesiny [(Dippnacnac)FeCl₂Li(dme)₂] w toluenie, powoli wkropliłam roztwór R₂PLi w toluenie. Temperatura reakcji była utrzymywana w granicach od -30°C do -20°C. Po osiągnięciu przez mieszaninę reakcyjną temperatury pokojowej, całość była mieszana przez noc w celu całkowitego przereagowania substratów. Następnie odparowałam rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem, a suchą pozostałość ługowałam pentanem (1 × 20 mL). Nierozpuszczalne amorficzne osady (w tym LiCl) oddzieliłam od roztworu za pomocą nuczy filtracyjnej. Otrzymany filtrat zatężyłam do połowy objętości i przechowywałam w temperaturze +4°C co doprowadziło do otrzymania ciemnych kryształów. Dalsze chłodzenie ługu krystalicznego do -20°C przyniosło kolejną frakcję

kryształów. Otrzymane produkty w postaci krystalicznej każdorazowo przemyłam pentanem w -50°C i wysuszyłam pod obniżonym ciśnieniem.

[(Dippnacnac)FeP*i*-Pr₂] (kompleks 8): W reakcji 0,366 g (0,5 mmola) [(Dippnacnac)FeCl₂Li(dme)₂] w 2,5 mL toluenu z 0,062 g (0,5 mmola) *i*-Pr₂PLi w 3 mL toluenu otrzymałam 0,015 g (0,025 mmola) ciemnozielonych kryształów z wydajnością 5%. Ze względu na tak niską wydajność brak analizy elementarnej oraz ¹H NMR.

[(Dippnacnac)FeP*t*-Bu₂] (kompleks 9): W reakcji 0,732 g (1 mmol) [(Dippnacnac)FeCl₂Li(dme)₂] w 5 mL toluenu z 0,152 g (1 mmol) *t*-Bu₂PLi w 6 mL toluenu otrzymałam 0,208 g (0,336 mmola) ciemnofioletowych kryształów z wydajnością 34%.

Analiza elementarna dla C₃₇H₅₉FeN₂P (618,70 g/mol): wartości obliczone C 71,83; H 9,612; N 4,53%; wartości zmierzone C 71,69; H 9,630; N 4,76%.

¹H NMR (400 MHz, toluen-d₈, Me₄Si) δ [ppm]: 57,28 (6H, CH₃ nacnac); 50,78 (18H, ((CH₃)₃C)₂P); 48,02 (1H, CH nacnac); 9,99 (4H, *m*-H); 1,66 (12H, CH(CH₃)₂); -46,02 (12H, CH(CH₃)₂); -46,52 (4H, CH(CH₃)₂); -112,42 (2H, *p*-H).

[(Dippnacnac)FePCy₂] (kompleks 10): W reakcji 0,732 g (1 mmol) [(Dippnacnac)FeCl₂Li(dme)₂] w 5 mL toluenu i 0,204 g (1 mmol) Cy₂PLi w 6 mL toluenu otrzymałam 0,187 g (0,279 mmola) ciemnozielonych kryształów z wydajnością 28%.

Analiza elementarna dla C₄₁H₆₃FeN₂P (670,77 g/mol): wartości obliczone C 73,41; H 9,467; N 4,18%; wartości zmierzone C 73,42; H 9,563; N 4,24.

¹H NMR (400 MHz, toluen-d₈, Me₄Si) δ [ppm]: 105,78 (2H, (C₆H₁₁)₂P); 77,22 (4H, (C₆H₁₁)₂P); 58,12 (1H, (C₆H₁₁)₂P); 50,33 (1H, (C₆H₁₁)₂P); 35,50 (3H, CH₃ nacnac); 31,74 (2H, (C₆H₁₁)₂P); 20,90 (3H, CH₃ nacnac); 19,67 (2H, *m*-H); 10,41 (2H, *m*-H); 6,45 (6H, CH(CH₃)₂); 1,33 (bs, 4H + 4H, (C₆H₁₁)₂P); -9,51 (bs, 6H + 6H, CH(CH₃)₂); -1,33 (4H, (C₆H₁₁)₂P); -45,04 (bs, 2H, CH(CH₃)₂); -59,31 (1H, *p*-H); -75,35 (1H, *p*-H); -88,88 (6H, CH(CH₃)₂); -99,89 (bs, 2H, CH(CH₃)₂). Brak sygnału pochodzącego od metinowego protonu CH liganda Dippnacnac.

[(Dippnacnac)FePPh₂(dme)] (kompleks 11): W reakcji 0,732 g (1 mmol) [(Dippnacnac)FeCl₂Li(dme)₂] w 5 mL toluenu i 0,192 g (1 mmol) Ph₂PLi w 6 mL toluenu otrzymałam 0,256 g (0,365 mmola) ciemnozielonych kryształów (kokrystalizacja z LiCl w stosunku 1:1) z wydajnością 37%. Suszenie kryształów pod obniżonym ciśnieniem powoduje usunięcie dodatkowej nieskoordynowanej cząsteczki DME.

Analiza elementarna dla C₄₁H₅₁FeN₂P + LiCl (701,07 g/mol): wartości obliczone C 70,24; H 7,332; N 3,99%; wartości zmierzone C 70,22; H 7,357; N 3,99%.

¹H NMR (400 MHz, toluen-d₈, Me₄Si) δ [ppm]: 79,69 (1H, CH nacnac); 35,52 (8H, (C₆H₅)₂P); 34,77 (2H, (C₆H₅)₂P); 33,02 (6 H, CH₃ nacnac); -11,96 (12 H, CH(CH₃)₂); -12,10 (4 H, *m*-H); -74,02 (2 H, *p*-H); -94,92 (12 H, CH(CH₃)₂); -99,68 (4 H, CH(CH₃)₂).

5.5. Synteza homoleptycznych kompleksów fosfidowych żelaza

Ogólna metoda syntezy homoleptycznych kompleksów fosfidowych żelaza

Metoda A: Do umieszczonej w łaźni chłodzącej o temperaturze -30°C mieszanej zawiesiny $[(\text{Dippnacnac})\text{FeCl}_2\text{Li}(\text{dme})_2]$ w DME, powoli wkropiłam roztwór R_2PLi w DME. Temperatura reakcji była utrzymywana w granicach od -30°C do -20°C . Po osiągnięciu przez mieszaninę reakcyjną temperatury pokojowej całość była mieszana przez noc w celu całkowitego przereagowania substratów. Następnie zatężyłam otrzymaną mieszaninę do połowy jej objętości i przesączałam. Ochłodzenie roztworu do temperatury -20°C skutkowało bezbarwnymi kryształami $[(\text{Dippnacnac})\text{Li}(\text{dme})]$, co potwierdziłam za pomocą spektroskopii ^1H NMR. Dalsza krystalizacja ługu reakcyjnego doprowadziła do otrzymania pożądaných produktów w postaci krystalicznej. Oddzielone kryształy każdorazowo przemyłam pentanem w -50°C i wysuszyłam pod obniżonym ciśnieniem.

Metoda B: Do umieszczonej w łaźni chłodzącej o temperaturze -30°C mieszanej zawiesiny $[\text{FeBr}_2(\text{thf})_2]$ w DME, dodałam roztwór R_2PLi w DME. Temperatura reakcji była utrzymywana w granicach od -30°C do -20°C . Po osiągnięciu przez mieszaninę reakcyjną temperatury pokojowej całość była mieszana przez noc w celu całkowitego przereagowania substratów. Następnie zatężyłam otrzymaną mieszaninę do połowy jej objętości i przesączałam. Ochłodzenie roztworu do temperatury -20°C skutkowało wypadaniem bezbarwnych kryształów LiBr , co potwierdziłam za pomocą rentgenografii strukturalnej pojedynczego kryształu. Dalsza krystalizacja ługu reakcyjnego doprowadziła do otrzymania pożądaných produktów w postaci krystalicznej. Oddzielone kryształy każdorazowo przemyłam pentanem w -50°C i wysuszyłam pod obniżonym ciśnieniem.

$[\text{Fe}_2(\mu\text{-Pt-Bu}_2)_2(\text{Pt-Bu}_2)_2][\text{Li}(\text{dme})_3]$ (kompleks 17)

Metoda A: W reakcji 0,366 g (0,5 mmola) $[(\text{Dippnacnac})\text{FeCl}_2\text{Li}(\text{dme})_2]$ w 2,5 mL DME z 0,228 g (1,5 mmola) $\text{t-Bu}_2\text{PLi}$ w 4,5 mL DME otrzymałam 0,047 g (0,046 mmola) czarnych kryształów (kokrystalizacja z LiCl w stosunku molowym 1:1) z wydajnością 18%. Monokryształy otrzymałam w wyniku krystalizacji otrzymanego ługu reakcyjnego zatężonego do połowy objętości w obniżonej temperaturze (pierwsza szarża kryształów $+4^{\circ}\text{C}$, druga szarża -20°C).

Metoda B: W reakcji 0,180 g (0,5 mmola) $[\text{FeBr}_2(\text{thf})_2]$ w 2,5 mL DME z 0,304 g (2 mmole) $\text{t-Bu}_2\text{PLi}$ w 9 mL DME otrzymałam 0,172 g (0,163 mmola) ciemnoczerwonych kryształów (kokrystalizacja z LiBr w stosunku molowym 1:1) z wydajnością 65%. Monokryształy otrzymałam w wyniku krystalizacji otrzymanego ługu reakcyjnego zatężonego do połowy objętości w obniżonej temperaturze (pierwsza szarża kryształów $+4^{\circ}\text{C}$, druga szarża -20°C).

Analiza elementarna dla $\text{C}_{44}\text{H}_{102}\text{Fe}_2\text{LiO}_6\text{P}_4 + \text{LiBr}$ (1056,65 g/mol): wartości obliczone C 50,01; H 9,730%; wartości zmierzone C 49,63; H 9,636%.

$[\text{Fe}_2(\mu\text{-Pt-BuPh})_3(\text{Pt-BuPh})_2][\text{Li}(\text{dme})_3](\text{dme})_{0,25}$ (kompleks 18)

Metoda A: W reakcji 0,183 g (0,25 mmola) [(Dippnacnac)FeCl₂Li(dme)₂] w 1 mL DME z 0,129 g (0,75 mmola) *t*-BuPhPLi w 3,5 mL DME otrzymałam 0,061 g (0,048 mmola) czarnych kryształów (kokryształizacja z LiCl w stosunku molowym 1:0,5) z wydajnością 38%. Monokryształy otrzymałam w wyniku krystalizacji dyfuzyjnej pentanu (6 mL) nawarstwionego na otrzymany ług reakcyjny w temperaturze pokojowej. Suszenie kryształów pod obniżonym ciśnieniem skutkuje usunięciem nieskoordynowanych cząsteczek DME z sieci krystalicznej.

Metoda B: W reakcji 0,180 g (0,5 mmola) [FeBr₂(thf)₂] w 2,5 mL DME z 0,258 g (1,5 mmola) *t*-BuPhPLi w 4,5 mL DME otrzymałam 0,200 g (0,158 mmola) czarnych kryształów (kokryształizacja z LiBr w stosunku molowym 1:0,5) z wydajnością 63%. Monokryształy otrzymałam w wyniku krystalizacji dyfuzyjnej pentanu (6 mL) nawarstwionego na otrzymany ług reakcyjny w temperaturze pokojowej. Suszenie kryształów pod obniżonym ciśnieniem skutkuje usunięciem nieskoordynowanych cząsteczek DME z sieci krystalicznej.

Analiza elementarna dla C₆₂H₁₀₀Fe₂LiO₆P₅ + 0,5 LiBr (1258,38 g/mol): wartości obliczone C 59,18; H 8,010%; wartości zmierzone C 59,59; H 8,097%.

[Fe₂(μ-PCy₂)₃(PCy₂)₂][Li(dme)₃]·(dme)_{0,25} (kompleks 19)

Metoda A: W reakcji 0,366 g (0,5 mmol) [(Dippnacnac)FeCl₂Li(dme)₂] w 2,5 mL DME z 0,306 g (1,5 mmola) Cy₂PLi w 4,5 mL DME otrzymałam 0,305 g (0,206 mmola) ciemnofioletowych kryształów (kokryształizacja z LiCl w stosunku molowym 1:1) z wydajnością 82%. Monokryształy otrzymałam w wyniku krystalizacji otrzymanego ługu reakcyjnego zatężonego do połowy objętości w obniżonej temperaturze (pierwsza szarża kryształów +4°C, druga szarża -20°C). Suszenie kryształów pod obniżonym ciśnieniem skutkuje usunięciem nieskoordynowanych cząsteczek DME z sieci krystalicznej.

Metoda B: W reakcji 0,090 g (0,25 mmola) [FeBr₂(thf)₂] w 2 mL DME z 0,306 g (1,5 mmola) Cy₂PLi w 4,5 mL DME otrzymałam 0,015 g (0,010 mmola) czarnych kryształów (kokryształizacja z LiBr w stosunku molowym 1:1) z wydajnością 8%. Monokryształy otrzymałam w wyniku krystalizacji otrzymanego ługu reakcyjnego zatężonego do połowy objętości w obniżonej temperaturze (pierwsza szarża kryształów +4°C, druga szarża -20°C). Suszenie kryształów pod obniżonym ciśnieniem skutkuje usunięciem nieskoordynowanych cząsteczek DME z sieci krystalicznej.

Analiza elementarna dla C₇₂H₁₄₀Fe₂LiO₆P₅ + LiCl (1417,77 g/mol): wartości obliczone C 61,00; H 9,953%; wartości zmierzone C 60,93; H 9,925%.

[Fe₄(μ-P*i*Pr₂)₆] (kompleks 20):

Metoda A: W reakcji 0,366 g (0,5 mmola) [(Dippnacnac)FeCl₂Li(dme)₂] w 2,5 mL DME z 0,186 g (1,5 mmol) *i*-Pr₂PLi w 4,5 mL DME otrzymałam tylko jeden raz 0,070 g (0,072 mmola) czarnych kryształów (kokryształizacja z LiCl w stosunku molowym 1:1) z wydajnością 58%. Monokryształy otrzymałam w wyniku 3-miesięcznej krystalizacji otrzymanego ługu reakcyjnego zatężonego do połowy objętości w -70°C.

Metoda B: W reakcji 0,180 g (0,5 mmol) $\text{FeBr}_2(\text{thf})_2$ w 2,5 mL DME z 0,186 g (1,5 mmol) $i\text{-Pr}_2\text{PLi}$ w 4,5 mL DME otrzymałam 0,005 g (0,038 mmola) czarnych kryształów (kokryształizacja z LiBr w stosunku molowym 1:1) z wydajnością 3%. Monokryształy otrzymałam w wyniku krystalizacji otrzymanego ługu reakcyjnego zatężonego do połowy objętości w obniżonej temperaturze (pierwsza szarża kryształów $+4^\circ\text{C}$, druga szarża -20°C).

Analiza elementarna dla $\text{C}_{36}\text{H}_{84}\text{Fe}_4\text{P}_6$ (926,27 g/mol): wartości obliczone C 46,68; H 9,141%; wartości zmierzone C 46,78; H 9,029%.

5.6. Synteza kompleksów fosfanylofosfidowych żelaza z ligandem β -diketiminowym

[(Dippnacnac)Fe(η^1 -Me₃SiPP*t*-Bu₂)] (kompleks 22): Do umieszczonej w łaźni chłodzącej -30°C mieszanej zawiesiny 0,366 g (0,5 mmola) [(Dippnacnac)FeCl₂Li(dme)₂] w 2 mL DME, powoli wkropiłam roztwór 0,207 g (0,5 mmola) $t\text{-Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 2,2\text{THF}$ w 2,5 mL w DME. Temperatura reakcji była utrzymywana w granicach od -30°C do -20°C . Kolor mieszaniny reakcyjnej zmieniał się od jasnopomarańczowego do ciemnobrązowego. Po osiągnięciu przez mieszaninę reakcyjną temperatury pokojowej odparowałam rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem. Suchą pozostałość ługowałam 10 mL pentanu, co spowodowało wytrącenie bardzo dużych ilości osadu LiCl. Całość przesączałam przez nuczę filtracyjną, a otrzymany filtrat zatężyłam do objętości około 3,5 mL i poddałam krystalizacji w obniżonej temperaturze (pierwsza szarża kryształów w $+4^\circ\text{C}$, druga szarża w -20°C). Otrzymałam 0,127 g (0,176 mmola) ciemnoczerwonych kryształów z wydajnością 35%.

Analiza elementarna dla $\text{C}_{40}\text{H}_{68}\text{FeN}_2\text{P}_2\text{Si}$ (722,86 g/mol): wartości obliczone C 66,46; H 9,482; N 3,88%; wartości zmierzone C 65,94; H 9,507; N 3,87%.

^1H NMR (400 MHz, toluen- d_8 , Me₄Si) δ [ppm]: 97,59 (1H, CH nacnac); 10,03 (6H, CH₃ nacnac); 7,88 (9H, Si(CH₃)₃); 7,14 (4H, *m*-H); 3,08 (18H, ((CH₃)₃C)₂P); 2,35 (6H, CH(CH₃)₂); 1,19 (6H, CH(CH₃)₂); 0,33 (2H, *p*-H); -16,75 (6H, CH(CH₃)₂); -33,39 (6H, CH(CH₃)₂); -39,37 (1H, CH(CH₃)₂); -43,61 (1H, CH(CH₃)₂); -66,13 (2H, CH(CH₃)₂).

[Fe(η^1 -Me₃SiP-*t*Bu₂)₃][Li(dme)₃] (kompleks 23): Do umieszczonej w łaźni chłodzącej -30°C mieszanej zawiesiny 0,274 g (0,375 mmola) [(Dippnacnac)FeCl₂Li(dme)₂] w 1,5 mL DME, powoli wkropiłam roztwór 0,338 g (0,910 mmola) $t\text{-Bu}_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot 1,6\text{THF}$ w 3 mL w DME. Temperatura reakcji była utrzymywana w granicach od -30°C do -20°C . Kolor mieszaniny reakcyjnej zmieniał się od jasnopomarańczowego do czarnego. Po osiągnięciu przez mieszaninę reakcyjną temperatury pokojowej zatężyłam ją do połowy objętości i przesączałam. Ochłodzenie otrzymanego roztworu doprowadziło do otrzymania bezbarwnych kryształów [(Dippnacnac)Li(dme)] co potwierdziłam za pomocą spektroskopii ^1H NMR. Dalsza krystalizacja oddzielonego ługu poprzez nawarstwienie 3 mL pentanu w temperaturze pokojowej doprowadziła jednorazowo do pożądanego produktu. Otrzymałam 0,140 g (kompleks: 0,130 g, 0,120 mmola) ciemnobrązowych kryształów (kokryształizacja z LiCl w stosunku 1:2) z wydajnością 32%.

Analiza elementarna dla $C_{45}H_{111}FeLiO_6P_6Si_3 + 2LiCl$ (1166,03 g/mol): wartości obliczone C 46,35; H 9,595%; wartości zmierzone C 46,59; H 9,168%.

[(Dippnacnac)Fe(η^2 -Me₃SiPP*i*-Pr₂)] (kompleks 24): Do umieszczonej w łaźni chłodzącej -30°C mieszanej zawiesiny 0,366 g (0,5 mmola) [(Dippnacnac)FeCl₂Li(dme)₂] w 2 mL DME, powoli wkropiłam roztwór 0,222 g (0,5 mmola) *i*-Pr₂PP(SiMe₃)Li·3THF w 2,5 mL w DME. Temperatura reakcji była utrzymywana w granicach od -30°C do -20°C. Kolor mieszaniny reakcyjnej zmieniał się od jasnopomarańczowego do ciemnoczerwonego. Po osiągnięciu przez mieszaninę reakcyjną temperatury pokojowej odparowałam rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem. Suchą pozostałość ługowałam 10 mL pentanu, co spowodowało wytrącenie bardzo dużych ilości osadu LiCl. Całość przesączyłam przez nuczę filtracyjną, a otrzymany filtrat zatężyłam do objętości około 3,5 mL i poddałam krystalizacji w obniżonej temperaturze (pierwsza szarża kryształów w +4°C, druga szarża w -20°C). Otrzymałam 0,183 g (0,263 mmola) jasnoczerwonych kryształów z wydajnością 53%.

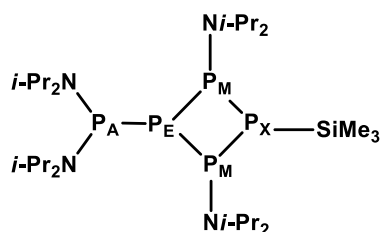
Analiza elementarna dla $C_{38}H_{65}N_2P_2SiFe$ (695,81 g/mol): wartości obliczone C 65,59; H 9,416; N 4,03%; wartości zmierzone C 65,31; H 9,232; N 3,89%.

¹H NMR (400 MHz, toluen-d₈, Me₄Si) δ [ppm]: 122,38 (1H, CH nacnac); 44,95 (9H, Si(CH₃)₃); 23,17 (6H, CH₃ nacnac); 8,19 (4H, *m*-H); 5,09 (6H, ((CH₃)₂CH)₂P); 0,72 (12H, CH(CH₃)₂); 0,34 (2H, *p*-H); -13,67 (6H, ((CH₃)₂CH)₂P); -38,16 (12H, CH(CH₃)₂); -43,70 (2H, CH(CH₃)₂); -59,93 (2H, CH(CH₃)₂). Sygnały pochodzące od protonu metinowego liganda fosfanylofosfidowego ((CH₃)₂CH)₂P są niewidoczne ze względu na bliskość centrum metalicznego.

5.7. Synteza 1-[(diizopropylamino)fosfino]-2,4-bis-(diizopropylamino)-3-(trimetylosilylo)tetrafosfetanu

Do umieszczonej w łaźni chłodzącej -30°C mieszanej zawiesiny 0,320 g (0,440 mmola) [(Dippnacnac)FeCl₂Li(dme)₂] w 2 mL DME, powoli wkropiłam roztwór 0,450 g (1 mmol) (*i*-Pr₂N)₂PP(SiMe₃)Li · 1,5 THF w 2,5 mL w DME. Temperatura reakcji była utrzymywana w granicach od -30°C do -20°C. Po osiągnięciu przez mieszaninę reakcyjną temperatury pokojowej roztwór zatężyłam do objętości około 3,5 mL i poddałam krystalizacji w obniżonej temperaturze (-20°C). Otrzymałam 0,230 g (0,366 mmola) bezbarwnych kryształów z wydajnością 91%.

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, Me₄Si) δ [ppm]: 3,96 (bm, 2H, CH(CH₃)₂); 3,96 (bm, 2H, CH(CH₃)₂); 3,62 (hpt, 2H, CH(CH₃)₂, $J_{H-H} = 6,4$ Hz); 3,59 (hpt, 2H, CH(CH₃)₂, $J_{H-H} = 6,4$ Hz); 1,37 (m, 12H, CH(CH₃)₂); 1,26 (m, 12H, CH(CH₃)₂); 0,60 (d, 9H, Si(CH₃)₃, $^2J_{H-H} = 3,4$ Hz).



³¹P{¹H} NMR (400 MHz, C₆D₆, H₃PO₄, 25°C) δ [ppm]: (układ spinowy AEM₂X): 62,7 (A, m, (*i*-Pr₂N)₂P); 8,5 (E, m, P niepodstawiony); -20,6 (M, m, *i*-Pr₂NP); -84,7 (X, m, Me₃SiP). $J_{E-M} = -169,9$ Hz; $^2J_{E-X} = 36,9$ Hz; $J_{A-E} = -185,6$ Hz; $J_{M-X} = -177,5$ Hz; $^2J_{A-M} = 192,6$ Hz; $^3J_{A-X} = 25,8$ Hz.

5.8. Badanie reaktywności fosfidowych kompleksów żelaza

5.8.1. Reakcje sprzęgającego odwodornienia Ph_2PH w obecności kompleksów żelaza stabilizowanych ligandem β -diketiminowym

Ogólna metoda przeprowadzenia reakcji sprzęgającego odwodornienia drugorzędowych fosfin w obecności fosfidowych kompleksów żelaza stabilizowanych ligandem β -diketiminowym: Do mieszającego się roztworu kompleksu żelaza (5 % molowych w stosunku do badanej fosfiny) w 0,35 mL toluenu wkropliłam Ph_2PH . Następnie tak otrzymaną mieszaninę reakcyjną ogrzewałam w 120°C przez 24 h. Stopień konwersji Ph_2PH do $\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2$ był monitorowany i określony za pomocą integracji sygnałów na widmach $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (*inverse gate*).

Uwaga 1. W przypadku reakcji numer 9 (Tabela 9) roztwór 0,021 g (0,03 mmola) kompleksu 11 w 0,35 mL toluenu ogrzewałam w temperaturze 120°C przez 24 h. Po tym czasie roztwór pozostawiłam do schłodzenia do temperatury pokojowej, a następnie wkropliłam do niego 0,111 g (0,6 mmola) Ph_2PH . Ponownie otrzymaną mieszaninę reakcyjną ogrzewałam w temperaturze 120°C przez 24 h energicznie mieszając. Stopień konwersji Ph_2PH do $\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2$ był monitorowany i określony za pomocą integracji sygnałów na widmach $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (*inverse gate*).

Uwaga 2. W przypadku reakcji numer 10 (Tabela 9) 0,009 g TEMPO rozpuściłam w 0,3 mL toluenu i wkropliłam do 0,021 g (0,03 mmola) kompleksu 11. Całość pozostawiłam na mieszanii przez 15 minut. Po upływie tego czasu do wcześniej otrzymanego układu reakcyjnego wkropliłam 0,112 g (0,6 mmola) Ph_2PH (dodatkowe 0,05 mL toluenu wykorzystałam do przemycia naczynia Schlenka, w którym znajdowała się odważona uprzednio fosfina). Następnie energicznie mieszany roztwór reakcyjny ogrzewałam w temperaturze 120°C przez 24 h. Stopień konwersji Ph_2PH do $\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2$ był monitorowany i określony za pomocą integracji sygnałów na widmach $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (*inverse gate*) oraz ^{31}P NMR.

Ph_2PH

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (400 MHz, C_6D_6 , H_3PO_4 , 25°C) δ [ppm]: -40,6 (s).

^{31}P NMR (400 MHz, C_6D_6 , H_3PO_4 , 25°C) δ [ppm]: -40,6 (d, $J_{\text{P-H}} = 215,2$ Hz).

$\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2$

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (400 MHz, C_6D_6 , H_3PO_4 , 25°C) δ [ppm]: -14,9 (s).

^{31}P NMR (400 MHz, C_6D_6 , H_3PO_4 , 25°C) δ [ppm]: -14,9³²⁸ (s).

Tabela 9. Zestawienie ilości substratów [g] wykorzystanych w przeprowadzonych reakcjach sprzęgającego odwodornienia Ph₂PH w obecności fosfidowych kompleksów żelaza stabilizowanych ligandem β-diketiminowym (rozszerzona Tabela 5).

Lp	Kompleks [Fe]	Masa [Fe] [g]	Masa Ph ₂ PH [g]	Stopień przereagowania Ph ₂ PH w Ph ₂ P-PPh ₂ [%]
1	3	0,027	0,111	89
2	4	0,026	0,100	88
3	5	0,027	0,101	86
4	6	0,028	0,098	90
5	7	0,030	0,096	88
6	9	0,018	0,107	98
7	10	0,019	0,107	86
8	11*	0,020	0,106	89
9	11* (po ogrzewaniu)	0,021	0,111	90
10	11* + 0,009 g TEMPO	0,021	0,112	26
11	1	0,018	0,093	0

* dane odczytane z widma otrzymanego dla kryształów poddanych działaniu wysokiej próżni

5.8.2. Badanie stabilności termicznej fosfidowych kompleksów żelaza stabilizowanych ligandem β-diketiminowym

Ogólna metoda badania stabilności termicznej fosfidowych kompleksów żelaza stabilizowanych ligandem β-diketiminowym: Dla każdego z badanych kompleksów fosfidowych żelaza przygotowałam po dwa roztwory poprzez rozpuszczenie czystych kryształów (0,025 mmola) w 0,35 mL toluenu. Jedna część z nich mieszana była przez 24 h w temperaturze pokojowej, zaś druga przez 24 h w 120°C. Przebieg reakcji był monitorowany za pomocą spektroskopii ³¹P oraz ³¹P{¹H} NMR.

***i*-Pr₂PH**

³¹P{¹H} NMR (400 MHz, C₆D₆, H₃PO₄, 25°C) δ [ppm]: -16,6 (s).

³¹P NMR (400 MHz, C₆D₆, H₃PO₄, 25°C) δ [ppm]: -16,6 (d, J_{P-H} = 191,9 Hz).

***t*-Bu₂PH**

³¹P{¹H} NMR (400 MHz, C₆D₆, H₃PO₄, 25°C) δ [ppm]: 19,6 (s).

³¹P NMR (400 MHz, C₆D₆, H₃PO₄, 25°C) δ [ppm]: 19,6 (d, J_{P-H} = 195,9 Hz).

***i*-Pr₂P-P-*i*-Pr₂³²⁹**

³¹P{¹H} NMR (400 MHz, C₆D₆, H₃PO₄, 25°C) δ [ppm]: -12,1 (s).

³¹P NMR (400 MHz, C₆D₆, H₃PO₄, 25°C) δ [ppm]: -12,1 (s).

Cy₂P-PCy₂³²⁸

³¹P{¹H} NMR (400 MHz, C₆D₆, H₃PO₄, 25°C) δ [ppm]: -21,7 (s).

³¹P NMR (400 MHz, C₆D₆, H₃PO₄, 25°C) δ [ppm]: -21,7 (s).

PPh₂(*p*-tol)²⁸³³¹P{¹H} NMR (400 MHz, C₆D₆, H₃PO₄, 25°C) δ [ppm]: -5,3 (s).³¹P NMR (400 MHz, C₆D₆, H₃PO₄, 25°C) δ [ppm]: -5,3 (s).**Tabela 10. Zestawienie produktów otrzymanych w ramach badania stabilności termicznej fosfidowych kompleksów żelaza stabilizowanych ligandem β-diketiminowym (rozszerzona Tabela 4).**

Kompleks [Fe]	Masa [Fe] [g]	Zidentyfikowane produkty na widmie ³¹ P{ ¹ H} NMR
3	0,023	<i>i</i> -Pr ₂ P-P <i>i</i> -Pr ₂ <i>i</i> -Pr ₂ PH
4	0,022	Ph ₂ P-PPh ₂ PPh ₂ (<i>p</i> -tol)
6	0,027	Cy ₂ P-PCy ₂
7	0,030	PPh ₂ (<i>p</i> -tol)
9	0,016	<i>t</i> -Bu ₂ PH
10	0,017	Cy ₂ P-PCy ₂
11*	0,018	Ph ₂ P-PPh ₂ PPh ₂ (<i>p</i> -tol)

* dane odczytane z widma otrzymanego dla kryształów poddanych działaniu wysokiej próżni

5.8.3. Reakcja [(Dippnacnac)FeCl₂] z Ph₂PLi

Do mieszanej zawiesiny 0,272 g (0,5 mmola) [(Dippnacnac)FeCl₂] w 2,5 mL rozpuszczalnika (DME lub toluen) dodałam zawiesinę 0,096 g (0,5 mmola) Ph₂PLi w 4 mL toluenu lub w 2 mL DME w temperaturze pokojowej. Tak otrzymana mieszanina reakcyjna była mieszana jeszcze przez noc. Po upływie tego czasu roztwór zatężyłam do połowy jego objętości i w wyniku krystalizacji w -20°C otrzymałam 0,083 g (0,113 mmola) [(Dippnacnac)FeCl₂Li(dme)₂] (1) z wydajnością 23%.

5.8.4. Reakcje [(Dippnacnac)FePPh₂] z TEMPO

Reakcja kompleksu 11 z TEMPO w stosunku molowym 1:1 (synteza kompleksu 15): Do mieszającego się roztworu 0,070 g (0,1 mmola) kompleksu 11 w 0,7 mL toluenu wkropliłam 0,016 g (0,1 mmola) TEMPO w 0,35 mL toluenu w temperaturze pokojowej. Kolor mieszaniny reakcyjnej zmieniał się od ciemnoniebieskiego do brązowego. Całość była mieszana przez noc w celu całkowitego przereagowania substratów. Po upływie tego czasu odparowałam rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem, a suchą pozostałość ługowałam pentanem (2 mL). Otrzymaną mieszaninę zatężyłam do objętości około 1,5 mL, a następnie przesączyłam przez nuczę filtracyjną w celu usunięcia amorficznego białego osadu. Tak otrzymany filtrat przechowywałam w temperaturze +4°C co doprowadziło do otrzymania czerwonych kryształów kompleksu [(Dippnacnac)Fe(OO)]₂ z wydajnością mniejszą niż 5%. Analiza ługu pokryształicznego za pomocą spektroskopii ³¹P{¹H} NMR wskazała, że jedynym produktem występującym w roztworze był symetryczny difosfan Ph₂P-PPh₂.

Reakcja kompleksu 11 z 10-krotnym nadmiarem molowym TEMPO: Do 0,018 g (0,025 mmola) kompleksu dodałam roztwór 0,039 g (0,25 mmola) TEMPO w 0,35 mL w temperaturze

pokojoyej i pozostawiłam na mieszanii jeszcze przez 1 h. Po upływie tego czasu otrzymana mieszanina reakcyjna została przebadana za pomocą spektroskopii $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (*inverse gate*), co wskazało na obecność w analizowanym układzie produktów takich jak TEMPO-P(O)PPh₂ (43%), Ph₂P-PPh₂ (45%) oraz Ph₂P(O)PPh₂ (12%).

TEMPO-P(O)PPh₂²⁸⁴

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (400 MHz, C₆D₆, H₃PO₄, 25°C) δ [ppm]: -31,0 (s).

^{31}P NMR (400 MHz, C₆D₆, H₃PO₄, 25°C) δ [ppm]: -31,0 (s).

Ph₂P(O)PPh₂³³⁰

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (400 MHz, C₆D₆, H₃PO₄, 25°C) δ [ppm]: 33,8, -23,6 (d, $J_{\text{P-P}} = 216,5$ Hz).

^{31}P NMR (400 MHz, C₆D₆, H₃PO₄, 25°C) δ [ppm]: sygnały w szumach linii bazowej.

5.8.5. Synteza [(Dippnacnac)Fe(Ph₂PH)PPh₂]

Do 0,158 g (0,226 mmola) kompleksu [(Dippnacnac)FePPh₂] (**11**) umieszczonego w 2,5 mL toluenu dodałam 0,042 g (0,226 mmola) Ph₂PH w temperaturze pokojowej i pozostawiłam na mieszanii jeszcze przez noc. Do przemycia naczynia, w którym umieszczona była uprzednio zważona Ph₂PH użyłam dodatkowo 0,6 mL toluenu. Po upływie tego czasu odparowałam rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem, a suchą pozostałość ługowałam pentanem (2,5 mL). W czasie rozpuszczania zaczęły się wytrącać ciemnozielone kryształy. W wyniku krystalizacji w temperaturze pokojowej otrzymałam 0,105 g (0,124 mmola) [(Dippnacnac)Fe(Ph₂PH)PPh₂] (**16**) w postaci ciemnozielonych kryształów z wydajnością 55%.

5.8.6. Synteza [(Dippnacnac)Fe(tol)]

0,732 g (1 mmol) kompleksu [(Dippnacnac)FeCl₂Li(dme)₂] rozpuszczonego w 1 mL toluenu dodałam do amalgamatu 0,028 g (1,2 mmola) Na w 4 mL rtęci w temperaturze pokojowej i pozostawiłam na mieszanii jeszcze przez noc. Po upływie kilku minut można było zauważyć wytrącenie się bezbarwnego osadu. Po upływie tego czasu mieszaninę reakcyjną przetransferowałam za pomocą drenu do innego schlenka oddzielając od pozostałego amalgamatu. Następnie całość przesączyłam za pomocą nuczy filtracyjnej, a otrzymany roztwór zatężyłam do połowy objętości i przechowywałam w +4°C co doprowadziło do otrzymania produktu w postaci ciemnoczerwonych kryształów. Dalsze chłodzenie ługu krystalicznego do -20°C przyniosło kolejną frakcję kryształów. Otrzymałam 0,375 g (0,663 mmola) [(Dippnacnac)Fe(tol)] (**14**). Wydajność reakcji 66% (lit. 52%)¹¹¹.

5.8.7. Synteza fosforu żelaza FeP

0,2 mmola kompleksu żelaza (**17** – **19**) rozpuszczonego w 10 mL osuszonej olejajiny umieściłam we wkraplaczu i połączyłam z kolbą trój szyjną o pojemności 100 mL wyposażoną w chłodnicę zwrotną oraz termometr. W kolbie umieściłam dodatkowo 15 mL olejajiny, które następnie ogrzałam do 300°C. Po osiągnięciu tej temperatury dodałam całą zawartość wkraplacza do gorącego energicznie mieszanego roztworu olejajiny. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej, która

spadła w wyniku wstrzyknięcia roztworu kompleksu, ponownie doprowadziłam do 300°C i utrzymywałam jeszcze przez godzinę. Po upływie tego czasu i ochłodzeniu mieszaniny do temperatury pokojowej całość podzieliłam na dwie równe części i umieściłam w dwóch probówkach wirówkowych, do których dodałam następnie po 20 – 30 mL acetonu. Wirowanie przez 30 minut przy maksymalnych obrotach 5000 rpm doprowadziło do wydzielenia się czarnego proszku (F17 – F19). Czynność ta została przeze mnie powtórzona 2 – 3 razy. Końcowy produkt przemyłam jeszcze kilkakrotnie acetonem w celu usunięcia pozostałości ligandów oraz olejminy i wysuszyłam pod obniżonym ciśnieniem.

Uwaga 1. *Przed użyciem do syntezy FeP olejminę (zawartość 80 – 90 % C18, ACROS) gotowałam przez 1h na wysokiej próżni (10^{-2} mmHg) w temperaturze 120°C w celu usunięcia wody, a następnie umieściłam w atmosferze argonu.*

Uwaga 2. *Aceton oziębiłam do temperatury -30°C w łaźni chłodzącej i odgazowałam poprzez zastosowanie wysokiej próżni (10^{-2} mmHg) w celu usunięcia resztek O_2 , a następnie umieściłam w atmosferze argonu.*

Tabela 11. Zestawienie ilości substratów [g, mmole] potrzebnych do otrzymania FeP.

Kompleks	Masa użytego kompleksu [g] [mmole]	Masa otrzymanego czarnego proszku [g]	Stosunek molowy FeP:P*	Masa otrzymanego FeP [g] [mmole]	Wydajność [%]
17	0,211 0,2	0,035	-	-	-
18	0,252 0,2	0,045	1:0,8	0,035 0,4	100
19	0,284 0,2	0,030	1:1,4	0,020 0,23	57

* według danych otrzymanych na podstawie widma XPS

Rozdział 6.

Dorobek naukowy

6.1. Publikacje

- 1) Grubba, R.; Ordyszewska, A.; **Kaniewska, K.**; Ponikiewski, Ł.; Chojnacki, J.; Gudat, D.; Pikies, J. Reactivity of Phosphanlyphosphinidene Complex of Tungsten(VI) toward Phosphines: A New Method of Synthesis of catena-Polyphosphorus Ligands. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8380 – 8387. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01063,
- 2) Grubba, R.; **Kaniewska, K.**; Ponikiewski, Ł.; Cristóvão, B.; Ferenc, W.; Dragulescu-Andrasi, A.; Krzystek, J.; Stoian, S. A.; Pikies, J. Synthetic, Structural, and Spectroscopic Characterization of a Novel Family of High-Spin Iron(II) [(β -Diketiminato)(phosphanlyphosphido)] Complexes. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 11030–11042. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b01374,
- 3) **Kaniewska, K.**; Dragulescu-Andrasi, A.; Ponikiewski, Ł.; Pikies, J.; Stoian, S. A.; Grubba, R. Syntheses, Structures and Reactivity of Terminal Phosphido Complexes of Iron(II) Supported by a β -Diketiminato Ligand. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 4298–4308. DOI: 10.1002/ejic.201800850,
- 4) **Kaniewska, K.**; Ponikiewski, Ł.; Pikies, J.; Ryl, J.; Zielińska-Jurek, A.; Krzystek, J.; Dragulescu-Andrasi, A.; Stoian; S. A.; Grubba, R. Homoleptic mono-, di-, and tetra-iron complexes featuring phosphido ligands: a synthetic, structural, and spectroscopic study. *Dalton Trans.* **2019**, w recenzji.

6.2. Konferencje

- 1) Wystąpienia ustne:
 - a) **Kaniewska, K.**; Grubba, R.; Ponikiewski, Ł.; Pikies, J. 'Phosphanlyphosphido complexes of transition metals', XV International Seminar of PhD Students on Organometallic and Coordination Chemistry, Świeradów Zdrój, Polska, 5-9.04.2014, materiały konferencyjne OP29,
 - b) **Kaniewska, K.**; Grubba, R.; Pikies, J. „Fosfanylofosfidowe kompleksy metali przejściowych”, I Mikrosymposium Sekcji Studenckiej Oddziału Gdańskiego Polskiego Towarzystwa Chemicznego „Hybryda”, Gdańsk, Polska, 12.04.2014,
 - c) **Kaniewska, K.**; Grubba, R.; Pikies, J. „Kompleksy metali przejściowych z ligandami difosforowymi”, II Mikrosymposium Sekcji Studenckiej Oddziału Gdańskiego Polskiego Towarzystwa Chemicznego „Hybryda”, Gdańsk, Polska, 10.01.2015,

- d) **Kaniewska, K.**; Grubba, R.; Ponikiewski, Ł.; Pikies, J. 'Low coordinated iron complexes with diphosphorous ligands', 12th European Workshop in Phosphorus Chemistry EWPC, Kassel, Niemcy, 16-18.03.2015, materiały konferencyjne OC12,
- e) **Kaniewska, K.**; Grubba, R.; Pikies, J. „Kompleksy metali przejściowych z ligandami β -diketiminowymi”, III Mikrosymposium Sekcji Studenckiej Oddziału Gdańskiego Polskiego Towarzystwa Chemicznego „Hybryda”, Gdańsk, Polska, 14.11.2015,
- f) **Kaniewska, K.**; Grubba, R.; Ponikiewski, Ł.; Stoian, S. A.; Krzystek, J.; Pikies, J. 'Phosphido iron complexes: synthesis, magnetic and catalytic properties', 3rd International Conference on Functional Molecular Materials FUNMAT2017, Kraków, Polska, 8-10.11.2017, flashpresentation, materiały konferencyjne FP10,
- g) **Kaniewska, K.**; Grubba, R.; Ponikiewski, Ł.; Pikies, J. 'Homoleptic Phosphido Complexes of Iron: a Summary of the Differences in the Synthesis and Structures', 18th International Seminar of PhD Students on Organometallic and Coordination Chemistry, Świeradow Zdrój, Poland, 23-27.09.2018, materiały konferencyjne OP4.

2) Postery:

- a) **Kaniewska, K.**; Grubba, R.; Pikies, J. „Kompleksy żelaza(II) z ligandami fosfanylofosiidowymi”, 56. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego PTChem, Siedlce, Polska, 16-20.09.2013, materiały konferencyjne S02P26, str. 235,
- b) **Kaniewska, K.**; Grubba, R.; Ponikiewski, Ł.; Pikies, J. „Niskokoordynacyjne kompleksy Fe(II) z ligandami fosfidowymi”, 58. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Gdańsk, Polska, 21-25.09.2015, materiały konferencyjne S02P09, str. 85,
- c) **Kaniewska, K.**; Grubba, R.; Ponikiewski, Ł.; Pikies, J. 'Synthesis of tetraphosphetane: reaction of Fe(II) complex with diphosphide', XIX International Symposium „Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds”, Łódź, Polska, 25.11.2016, materiały konferencyjne P-077,
- d) **Kaniewska, K.**; Grubba, R.; Ponikiewski, Ł.; Stoian, S. A.; Krzystek, J.; Pikies, J. 'Phosphido iron complexes: synthesis, magnetic and catalytic properties', 3rd International Conference on Functional Molecular Materials FUNMAT2017, Kraków, Polska, 8-10.11.2017, materiały konferencyjne FP10,
- e) **Kaniewska, K.**; Dragulescu-Andrasi, A.; Ponikiewski, Ł.; Pikies, J.; Stoian, S. A.; Grubba, R. 'Terminal phosphido complexes of iron supported by β -diketiminates. Catalytic activity in dehydrocoupling of phosphines.', 15th European Workshop in Phosphorus Chemistry EWPC, Uppsala, Szwecja, 14-16.03.2018, materiały konferencyjne P21.

3) Współautorstwo referatu:

- a) Grubba, R.; **Kaniewska, K.**; Ordyszewska, A.; Wiśniewska, A.; Zauliczny, M.; Ponikiewski, Ł.; Pikies, J. 'Transition metal complexes with new diphosphorous ligands', 20th International Conference of Phosphorous Chemistry, Dublin, Irlandia, 28.06-02.07.2014, materiały konferencyjne str. 17,
- b) Grubba, R.; Ordyszewska A.; **Kaniewska, K.**; Ponikiewski, Ł.; Pikies, J. „Badania reaktywności fosfanylofosfinidowego kompleksu wolframu(VI) wobec fosfin – nowa metoda syntezy acyklicznych ligandów polifosforowych”, 58. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Gdańsk, Polska, 21-25.09.2015, materiały konferencyjne S02KS07, str. 79,
- c) Siedzielnik, M.; **Kaniewska, K.**; Ponikiewski, Ł. „Synteza aminofosfanów zawierających zróżnicowane podstawniki”, 61. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Kraków, Polska, 17-21.09.2018, Forum Młodych, materiały konferencyjne S15KS02.

6.3. Projekty badawcze

- 1) Grant Harmonia nr 2012/06/M/ST5/00472 (NCN) pt. „Nowe ligandy zawierające wiązanie P-P - synteza i badania strukturalne” realizowany w latach 2013-2016, uczestnictwo w projekcie: dyplomant - wykonanie badań naukowych w ramach pracy magisterskiej „Synteza i badania strukturalne fosfanylofosfidowych kompleksów żelaza”,
- 2) Projekt Iuventus Plus nr IP2012 037772 (NCN) pt. „Badania właściwości chemicznych kompleksów fosfanylofosfinidowych - nowe drogi syntezy związków fosforoorganicznych” realizowany w latach 2013-2015, kierownik projektu dr hab. inż. Rafał Grubba, uczestnictwo w projekcie - główny wykonawca,
- 3) Projekt we współpracy z National High Magnetic Field Laboratory na Florydzie (USA) pt. 'Phosphanylphosphido complexes of iron: synthesis, chemical and magnetic properties' realizowany w latach 2014-2017 na wykorzystanie dużej infrastruktury badawczej, kierownik projektu dr hab. inż. Rafał Grubba,
- 4) Grant OPUS 11 nr 2016/21/B/ST5/03088 (NCN) pt. „Sfrustrowane pary Lewisa (FLP): nowa klasa związków fosforu z zastosowaniem w syntezie i katalizie” realizowany w latach 2017-2020, kierownik projektu dr hab. inż. Rafał Grubba, uczestnictwo w projekcie – główny wykonawca,
- 5) Stypendium doktorskie przyznane w ramach konkursu ETIUDA 6 nr UMO-2018/28/T/ST5/00120 (NCN) pt. „Kompleksy fosfidowe żelaza: synteza, struktura i właściwości magnetyczne” realizowane przez 12 miesięcy od 1.10.2018 do 30.09.2019, które także pozwoliło mi na odbycie 3-miesięcznego stażu zagranicznego w National High Magnetic Field Laboratory w Stanach Zjednoczonych.

6.4. Staże zagraniczne

- 1) Austria, Technische Universität Wien, Institut für Chemische Technologien und Analytik, kierownik grupy badawczej: prof. dr. Herbert Danner, staż zagraniczny w ramach projektu SILTRANS (EU FP7), okres pobytu: 1-31.07.2011, 1-31.07.2012, 1.07-9.08.2013,
- 2) Niemcy, Universität zu Köln, Institut für Anorganische Chemie, kierownik grupy badawczej prof. dr. Gerd Meyer, staż zagraniczny, okres pobytu: 1.08-12.09.2011, 1-31.08.2012,
- 3) Niemcy, Universität Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie, kierownik grupy badawczej: prof. dr. Dietrich Gudat, staż w związku z wykonaniem własnych zadań badawczych dotyczących fosfanylofosfidowych kompleksów żelaza, okres pobytu: 2-14.09.2013,
- 4) Holandia, Vrije Universiteit Amsterdam, Department of Chemistry and Pharmacology, kierownik grupy badawczej: prof. dr. Koop Lammertsma, bezpośrednia współpraca z drem J.Chris Slootweg (Associate Professor), staż w ramach projektu Marie Curie ITN SusPhos (EU FP7) oraz NWO VIDI, okres pobytu: 1.07-19.09.2014,
- 5) Niemcy, Technische Universität Kaiserslautern, Fachbereich Chemie, kierownik grupy badawczej: prof. dr. Hans-Jörg Krüger, staż w ramach projektu Inter PhD (Projekt: POKL.04.01.01-00-368/09), okres pobytu: 29.06-29.09.2015,
- 6) Stany Zjednoczone, National High Magnetic Field Laboratory, Electron Magnetic Resonance Facility, kierownik grupy badawczej: prof. Stephen Hill, bezpośrednia współpraca z drem Jerzym Krzystkiem, staż w ramach stypendium doktorskiego ETIUDA 6 organizowanego przez Narodowe Centrum Nauki (UMO-2018/28/T/ST5/00120), okres pobytu: 2.04-1.07.2019.

6.5. Stypendia i nagrody

- 1) ZŁOTA ODZNAKA ABSOLWENTA Politechniki Gdańskiej za ukończenie studiów inżynierskich z oceną celującą (Katedra Chemii Nieorganicznej, kierunek i specjalność: Chemia), Gdańsk, Polska, 25.01.2013,
- 2) ZŁOTA ODZNAKA ABSOLWENTA Politechniki Gdańskiej za ukończenie studiów Magisterskich z oceną celującą (Katedra Chemii Nieorganicznej, kierunek: Technologia Chemiczna, specjalność: Technologia Organiczna), Gdańsk, Polska, 4.06.2014,
- 3) Stypendium Rektora Politechniki Gdańskiej dla najlepszych doktorantów na rok akademicki 2014/2015 oraz 2017/2018,
- 4) Stypendium InterPhD "Rozwój interdyscyplinarnych studiów doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w zakresie nowoczesnych technologii" (Projekt: POKL.04.01.01-00-368/09) na wyjazd zagraniczny na Uniwersytet Techniczny w Kaiserslautern, Niemcy (Technische Universität Kaiserslautern, Fachbereich Chemie) w czasie 29.06-29.09.2015,
- 5) Wyróżnienie za pracę magisterską obronioną na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej w roku akademickim 2013/14 pt. „Synteza i badania strukturalne fosfanylofosfidowych kompleksów żelaza” przyznane przez Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej oraz Oddział Gdańskiego Polskiego Towarzystwa Chemicznego PTChem, Gdańsk, 14.11.2014.

Rozdział 7.

Załączniki

Tabela 12. Dane krystalograficzne struktur kompleksów 3, 3' oraz 4.

	3	3'	4
Wzór sumaryczny	$C_{51}H_{95}ClFeLiN_2O_8P$	$C_{51}H_{87}ClFeLiN_2O_8P$	$C_{53}H_{81}ClFeLiN_2O_6P$
Numer w bazie CCDC	1560598	1560594	1560592
Masa cząsteczkowa [g/mol]	993,49	985,43	971,40
Temperatura pomiaru [K]	150	150	130
Długość promieniowania [Å] (Mo/Cu Kα)	0,71073	0,71073	0,71073
Układ krystalograficzny	jednoskośny	ortorombowy	trójskośny
Grupa przestrzenna	$P2_1/c$	$Pna2_1$	$P\bar{1}$
a [Å]	13,3787(10)	17,9610(7)	11,9136(5)
b [Å]	18,1893(12)	18,2046(6)	15,2525(8)
c [Å]	24,4293(17)	16,4816(6)	15,6353(7)
α [°]	90	90	86,578(4)
β [°]	100,144(7)	90	83,614(4)
γ [°]	90	90	82,602(4)
V [Å³]	5851,9(7)	5389,0(3)	2797,0(2)
Liczba cząsteczek w komórce Z	4	4	2
Gęstość teoretyczna [Mg/m³]	1,128	1,215	1,153
Rozmiar kryształu (mm)	0,25x0,24x0,24	0,22x0,21x0,21	0,27x0,26x0,19
Zakres kąta θ [°]	2,36 – 28,7371	3,32 – 29,45	2,57 – 29,58
Liczba refleksów zmierzonych/ liczba refleksów niezależnych	26054/12535	26784/10131	29789/14970
Kompletność [%]	98,2	99,6	98,5
Liczba więzów/ liczba parameterów	0/586	1/590	0/590
Wskaźnik jakości udokładniania GooF dla F^2	1,028	1,03	1,03
Wskaźnik rozbieżności dla $I > 2\sigma(I)$ dla wszystkich refleksów	$R_1 = 0,0528$ $wR_2 = 0,1266$ $R_1 = 0,0764$ $wR_2 = 0,1756$	$R_1 = 0,0449$ $wR_2 = 0,115$ $R_1 = 0,0522$ $wR_2 = 0,124$	$R_1 = 0,0539$ $wR_2 = 0,1483$ $R_1 = 0,0747$ $wR_2 = 0,1594$

Tabela 13. Dane krystalograficzne struktur kompleksów 5, 6 oraz 7.

	5	6	7
Wzór sumaryczny	$C_{53}H_{93}ClFeLiN_2O_6P$	$C_{59}H_{108}ClFeLiN_2O_9P$ [$C_{41}H_{63}ClFeLiN_2P + (Li(dme)_3 + (dme)_{1,5})$]	$C_{65}H_{91}FeLiN_2O_6P_2$
Numer w bazie CCDC	1560591	1560595	1560596
Masa cząsteczkowa [g/mol]	983,50	1118,68	1121,12
Temperatura pomiaru [K]	130	293	120
Długość promieniowania [Å] (Mo/Cu Kα)	0,71073	0,71073	0,71073
Układ krystalograficzny	jednoskośny	trójskośny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	$P 2_1/n$	$P\bar{1}$	$P 2_1/c$
a [Å]	11,3179(6)	12,9977(11)	13,1073(5)
b [Å]	27,2798(9)	13,3684(12)	12,5252(3)
c [Å]	17,958(9)	19,949(2)	39,0336(16)
α [°]	90	93,777(8)	90
β [°]	92,525(2)	99,341(8)	99,095(3)
γ [°]	90	103,519(7)	90
Objętość komórki elementarnej [Å³]	5539(3)	3306,1(6)	6327,6(4)
Liczba cząsteczek w komórce Z	4	2	4
Gęstość teoretyczna [Mg/m³]	1,176	0,707	1,177
Rozmiar kryształu [mm]	0,22x0,21x0,2	0,24x0,23x0,21	0,22x0,21x0,21
Zakres kąta θ [°]	2,58 – 27,68	2,1639 – 28,6174	3,15 – 29,62
Liczba refleksów zmierzonych/ liczba refleksów niezależnych	31855/14692	19758/12617	34361/16748
Kompletność [%]	97,3	97,0	97,1
Liczba więzów/ liczba parameterów	0/586	0/415	0/698
Wskaźnik jakości udokładniania GooF dla F^2	0,972	1,037	1,051
Wskaźnik rozbieżności dla $I > 2\sigma(I)$ dla wszystkich refleksów	$R_1 = 0,0967$ $wR_2 = 0,2770$ $R_1 = 0,1344$ $wR_2 = 0,3113$	$R_1 = 0,0967$ $wR_2 = 0,2770$ $R_1 = 0,1344$ $wR_2 = 0,3113$	$R_1 = 0,0911$ $wR_2 = 0,2622$ $R_1 = 0,1387$ $wR_2 = 0,2994$

Tabela 14. Dane krystalograficzne struktur kompleksów 7', 8 oraz 9.

	7'	8	9
Wzór sumaryczny	$C_{130}H_{178}Fe_2Li_2N_4O_{12}P_4$	$C_{70}H_{110}FeN_4P_2$	$C_{37}H_{59}FeN_2P$
Numer w bazie CCDC	1560593	1560590	1560588
Masa cząsteczkowa [g/mol]	2236,20	1179,24	618,68
Temperatura pomiaru [K]	150	120	120
Długość promieniowania [Å] (Mo/Cu Kα)	0,71073	0,71073	0,71073
Układ krystalograficzny	jednoskośny	jednoskośny	ortorombowy
Grupa przestrzenna	$P 2_1/c$	$P 2_1/n$	$Pbcn$
a [Å]	19,1720(8)	8,8524(2)	10,1790(5)
b [Å]	12,4946(6)	23,0119(8)	17,5088(5)
c [Å]	52,2426(12)	33,4388(8)	20,6319(8)
α [°]	90	90	90
β [°]	96,899(8)	96,504(2)	90
γ [°]	90	90	90
Objętość komórki elementarnej [Å³]	12423,9(9)	6768,0(3)	3677,1(3)
Liczba cząsteczek w komórce Z	4	4	4
Gęstość teoretyczna [Mg/m³]	1,196	1,159	1,118
Rozmiar kryształu [mm]	0,23x0,22x0,22	0,23x0,22x0,2	0,2x0,2x0,19
Zakres kąta θ [°]	2,56 – 29,48	4,44 – 29,68	3,65 – 29,65
Liczba refleksów zmierzonych/ liczba refleksów niezależnych	53385/24306	30996/14702	34177/3582
Kompletność [%]	99,5	99,5	98,8
Liczba więzów/ liczba parameterów	1/1327	0/711	15/184
Wskaźnik jakości udokładniania GooF dla F²	1,026	1,055	1,078
Wskaźnik rozbieżności dla I>2σ(I) dla wszystkich refleksów	$R_1 = 0,1002$ $wR_2 = 0,2323$ $R_1 = 0,1542$ $wR_2 = 0,2703$	$R_1 = 0,0661$ $wR_2 = 0,1850$ $R_1 = 0,0963$ $wR_2 = 0,2429$	$R_1 = 0,098$ $wR_2 = 0,2422$ $R_1 = 0,103$ $wR_2 = 0,2469$

Tabela 15. Dane krystalograficzne struktur kompleksów 10, 11 oraz 13.

	10	11	13
Wzór sumaryczny	C ₄₁ H ₆₃ FeN ₂ P	C ₄₅ H ₆₁ FeN ₂ O ₂ P	C ₄₁ H ₅₁ FeN ₂ P
Numer w bazie CCDC	1560589	1560597	-
Masa cząsteczkowa [g/mol]	670,75	748,77	658,65
Temperatura pomiaru [K]	120	120	120
Długość promieniowania [Å] (Mo/Cu Kα)	0,71073	0,71073	0,71073
Układ krystalograficzny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ /c	<i>P</i> 2 ₁ /n
a [Å]	12,9999(3)	8,8084(5)	12,2972(6)
b [Å]	13,2900(4)	24,1113(10)	18,9168(11)
c [Å]	22,2599(6)	19,1986(5)	16,7147(9)
α [°]	90	90	90
β [°]	93,283(2)	90,000(4)	108,143(4)
γ [°]	90	90	90
Objętość komórki elementarnej [Å³]	3839,50(18)	4077,4(3)	3694,9(4)
Liczba cząsteczek w komórce Z	4	4	4
Gęstość teoretyczna [Mg/m³]	1,16	1,22	1,184
Rozmiar kryształu [mm]	0,24x0,23x0,21	0,24x0,23x0,21	0,23x0,23x0,22
Zakres kąta θ [°]	3,06 – 29,72	3,93 – 29,54	2,05 – 29,57
Liczba refleksów zmierzonych/ liczba refleksów niezależnych	29632/20001	23145/10933	23116/9923
Kompletność [%]	98,5	97,7	98,9
Liczba więzów/ liczba parameterów	1/812	0/464	0/406
Wskaźnik jakości udokładniania Goof dla F²	1,105	1,037	1,042
Wskaźnik rozbieżności dla I > 2σ(I) dla wszystkich refleksów	R ₁ = 0,0747 wR ₂ = 0,2044 R ₁ = 0,1002 wR ₂ = 0,2639	R ₁ = 0,0497 wR ₂ = 0,1063 R ₁ = 0,0813 wR ₂ = 0,1238	R ₁ = 0,0432 wR ₂ = 0,1062 R ₁ = 0,0675 wR ₂ = 0,1141

Tabela 16. Dane krystalograficzne struktur kompleksów 15, 16 oraz 17.

	15	16	17
Wzór sumaryczny	C ₅₈ H ₈₀ Fe ₂ N ₄ O ₄	C ₅₃ H ₆₂ FeN ₂ P ₂	C ₄₄ H ₁₀₂ Fe ₂ LiO ₆ P ₄
Numer w bazie CCDC	1838279	-	1911161
Masa cząsteczkowa [g/mol]	1008,96	844,83	969,77
Temperatura pomiaru [K]	120	293	150
Długość promieniowania [Å] (Mo/Cu Kα)	0,71073	0,71073	1,54184
Układ krystalograficzny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	C 2 ₁ /c	P 1 2 ₁ /n 1	P 2 ₁ /n
a [Å]	15,2087(5)	13,0214(6)	16,3033(2)
b [Å]	16,7415(4)	17,9453(5)	18,5678(2)
c [Å]	21,4353(7)	19,9999(7)	19,4935(2)
α [°]	90	90	90
β [°]	89,568(3)	95,876(3)	104,1070(10)
γ [°]	90	90	90
Objętość komórki elementarnej [Å³]	5457,6(3)	4648,9(3)	5723,04(11)
Liczba cząsteczek w komórce Z	4	4	4
Gęstość teoretyczna [Mg/m³]	1,228	1,207	1,126
Rozmiar kryształu [mm]	0,22x0,21x0,21	-	0,4798x0,4760x0,2721
Zakres kąta θ [°]	1,90 – 29,55	2,116 – 25,100	3,65 – 62,612
Liczba refleksów zmierzonych/ liczba refleksów niezależnych	16793/7309	8212/6143	31171/9133
Kompletność [%]	98,9	99,1	99,7
Liczba więzów/ liczba parameterów	2/308	0/537	0/547
Wskaźnik jakości udokładniania Goof dla F²	1,033	1,202	1,022
Wskaźnik rozbieżności dla I > 2σ(I) dla wszystkich refleksów	R ₁ = 0,0659 wR ₂ = 0,1958 R ₁ = 0,088 wR ₂ = 0,2173	R ₁ = 0,1003 wR ₂ = 0,2525 R ₁ = 0,1320 wR ₂ = 0,2679	R ₁ = 0,0392 wR ₂ = 0,1011 R ₁ = 0,0429 wR ₂ = 0,1039

Tabela 17. Dane krystalograficzne struktur kompleksów 18, 19 oraz 20.

	18	19	20
Wzór sumaryczny	$C_{126}H_{205}Fe_4Li_2O_{13}P_{10}$ [2 ($C_{50}H_{70}Fe_2P_5$), 2 ($C_{12}H_{30}LiO_6$), 0,5 ($C_4H_{10}O_2$)]	$C_{132}H_{250}Fe_4LiO_6P_{10}$ [2 ($C_{60}H_{110}Fe_2P_5$), $C_{12}H_{30}LiO_6$]	$C_{36}H_{84}Fe_4P_6$
Numer w bazie CCDC	1911163	1911164	1911162
Masa cząsteczkowa [g/mol]	2474,87	2473,34	926,25
Temperatura pomiaru [K]	120	120	120
Długość promieniowania [Å] (Mo/Cu Kα)	0,71073	0,71073	0,71073
Układ krystalograficzny	trójskośny	ortorombowy	trygonalny
Grupa przestrzenna	$P\bar{1}$	$Pnn2$	$R\bar{3}$
a [Å]	11,8564(3)	23,6571(2)	18,1444(11)
b [Å]	22,9887(6)	25,8470(4)	18,1444(11)
c [Å]	25,0117(7)	13,2128(6)	26,8759(16)
α [°]	86,698(2)	90	90
β [°]	89,512(2)	90	90
γ [°]	83,754(2)	90	120
Objętość komórki elementarnej [Å³]	6767,2(3)	8079,2(4)	7662,6(10)
Liczba cząsteczek w komórce Z	2	2	6
Gęstość teoretyczna [Mg/m³]	1,215	1,017	1,204
Rozmiar kryształu [mm]	0,22x0,21x0,19	0,22x0,22x0,20	0,2x0,2x0,18
Zakres kąta θ [°]	2,38 – 27,19	2,70 – 29,46	3,20 – 29,56
Liczba refleksów zmierzonych/ liczba refleksów niezależnych	52159/28177	83344/21750	7803/4514
Kompletność [%]	96,5	98,6	98,2
Liczba więzów/ liczba parameterów	9/1420	21750/45/727	4514/0/128
Wskaźnik jakości udokładniania GooF dla F²	1,028	1,052	1,069
Wskaźnik rozbieżności dla I>2σ(I) dla wszystkich refleksów	$R_1 = 0,0521$ $wR_2 = 0,1273$ $R_1 = 0,0866$ $wR_2 = 0,1509$	$R_1 = 0,058$ $wR_2 = 0,1421$ $R_1 = 0,0814$ $wR_2 = 0,1547$	$R_1 = 0,048$ $wR_2 = 0,1261$ $R_1 = 0,0701$ $wR_2 = 0,1338$

Tabela 18. Dane krystalograficzne struktur kompleksów 21, 22 oraz 23.

	21	22	23
Wzór sumaryczny	C ₅₄ H ₁₂₃ Fe ₅ P ₉ [C ₃₆ H ₈₄ Fe ₄ P ₆ , 0,5 (C ₃₆ H ₇₈ Fe ₂ P ₆)]	C ₄₀ H ₆₈ FeN ₂ P ₂ Si	C ₃₃ H ₈₁ FeP ₆ Si ₃
Numer w bazie CCDC	-	1053578	1911165
Masa cząsteczkowa [g/mol]	1330,5	722,84	803,91
Temperatura pomiaru [K]	120	150	121
Długość promieniowania [Å] (Mo/Cu Kα)	0,71073	1,54186	0,71073
Układ krystalograficzny	trójskośny	jednoskośny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a [Å]	11,6359(5)	11,7326(3)	17,6278(6)
b [Å]	17,8563(7)	34,6053(14)	17,5183(7)
c [Å]	18,9978(8)	11,471(3)	24,0113(8)
α [°]	61,606(3)	90	90
β [°]	87,236(3)	114,776(2)	94,002(3)
γ [°]	88,488(3)	90	90
Objętość komórki elementarnej [Å ³]	3468,3(3)	4228,6(11)	7396,8(5)
Liczba cząsteczek w komórce Z	2	4	4
Gęstość teoretyczna [Mg/m ³]	1,274	1,135	0,722
Rozmiar kryształu [mm]	0,23x0,22x0,2	0,25x0,24x0,22	0,22x0,21x0,21
Zakres kąta θ [°]	2,71 – 29,68	2,55 – 62,81	3,5210 – 26,6180
Liczba refleksów zmierzonych/ liczba refleksów niezależnych	31045/16558	12097/5820	116535 /16119
Kompletność [%]	98,9	96,0	99,7
Liczba więzów/ liczba parameterów	9/613	0/415	16119/0/414
Wskaźnik jakości udokładniania GooF dla F²	1,016	0,88	0,925
Wskaźnik rozbieżności dla I>2σ(I) dla wszystkich refleksów	R ₁ = 0,095 wR ₂ = 0,2269 R ₁ = 0,1853 wR ₂ = 0,2923	R ₁ = 0,0698 wR ₂ = 0,1626 R ₁ = 0,1184 wR ₂ = 0,1822	R ₁ = 0,0323 wR ₂ = 0,0745 R ₁ = 0,0499 wR ₂ = 0,0788

Tabela 19. Dane krystalograficzne struktur kompleksów 24 oraz 25.

	24	25
Wzór sumaryczny	C ₃₈ H ₆₄ FeN ₂ P ₂ Si	C ₈₁ H ₁₉₅ N ₁₂ P ₁₅ Si ₃
Numer w bazie CCDC	1053579	1053580
Masa cząsteczkowa [g/mol]	694,79	1886,31
Temperatura pomiaru [K]	150	150
Długość promieniowania [Å] (Mo/Cu Kα)	0,71073	0,71073
Układ krystalograficzny	trójskośny	trójskośny
Grupa przestrzenna	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a [Å]	9,0559(18)	11,4536(3)
b [Å]	12,145(2)	18,8332(5)
c [Å]	18,108(4)	27,6617(6)
α [°]	89,32(3)	77,921(2)
β [°]	82,64(3)	81,158(2)
γ [°]	89,63(3)	78,085(2)
Objętość komórki elementarnej [Å ³]	1975,0(7)	5670,8(2)
Liczba cząsteczek w komórce Z	2	2
Gęstość teoretyczna [Mg/m ³]	1,168	1,105
Rozmiar kryształu [mm]	0,30x0,27x0,25	0,28x0,27x0,15
Zakres kąta θ [°]	1,13 – 35,24	1,24 – 26,33
Liczba refleksów zmierzonych/ liczba refleksów niezależnych	17809/6841	40601/19877
Kompletność [%]	98,4	99,3
Liczba więzów/ liczba parameterów	0/397	0/1000
Wskaźnik jakości udokładniania Goof dla F²	1,013	0,913
Wskaźnik rozbieżności dla I>2σ(I) dla wszystkich refleksów	R ₁ = 0,038 wR ₂ = 0,0963 R ₁ = 0,0523 wR ₂ = 0,1015	R ₁ = 0,0314 wR ₂ = 0,0718 R ₁ = 0,049 wR ₂ = 0,076

Rozdział 8.

Literatura

- (1) Dillon, K. B.; Mathey, F.; Nixon, J. F. *Phosphorus the Carbon Copy: From Organophosphorus to Phospha-Organic Chemistry*; John Wiley and Sons: New York, 1998.
- (2) Łapczuk-Krygier, A.; Baranowska, K.; Ponikiewski, Ł.; Matern, E.; Pikies, J. π -Indenyl Substituted Zirconium Compounds Containing Terminal Bonded Phosphanylphosphido Ligands [Ind₂Zr(Cl){(Me₃Si)P-PR₂- κ P¹}. Synthesis, X-Ray Analysis and NMR Studies. *Inorganica Chim. Acta* **2012**, *387*, 361–365.
- (3) Zauliczny, M.; Grubba, R.; Ponikiewski, Ł.; Pikies, J. Phosphanylphosphido and phosphanylphosphinidene complexes of zirconium(IV) supported by bidentate N,N ligands. *Polyhedron* **2017**, *123*, 353–360.
- (4) Grubba, R.; Wiśniewska, A.; Baranowska, K.; Matern, E.; Pikies, J. Syntheses and structures of the first terminal phosphanylphosphido complex of hafnium [Cp₂Hf(Cl){ η ¹-(Me₃Si)P-P(NEt₂)₂}] and the first zirconocene-phosphanylphosphinidene dimer [Cp₂Zr{ μ ²-P-P(NEt₂)₂}₂ZrCp₂]. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2017–2024.
- (5) Kruczyński, T.; Grubba, R.; Baranowska, K.; Pikies, J. Syntheses and structures of the first terminal phosphanylphosphido complexes of molybdenum(IV). *Polyhedron* **2012**, *39*, 25–30.
- (6) Grubba, R.; Baranowska, K.; Gudat, D.; Pikies, J. Reactions of Lithiated Diphosphanes R₂P-P(SiMe₃)Li (R = ^tBu, ⁱPr, ⁱPr₂N, Et₂N) with [Cp₂WCl₂]. Syntheses and Structures of the First Terminal Phosphanylphosphido Complexes of Tungsten(IV). *Organometallics* **2011**, *30*, 6655–6660.
- (7) Ponikiewski, Ł.; Kruczyński, T.; Caporali, M.; Peruzzini, M.; Gudat, D.; Walaszowska, M.; Pikies, J. Reactions of the Lithiated Diphosphane ^tBu₂P-P(SiMe₃)Li with [(η ⁶-C₆H₆)RuCl₂]₂ in the Presence of Tertiary Phosphines. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 4241–4249.
- (8) Ponikiewski, Ł.; Ziółkowska, A.; Pikies, J. Reactions of Lithiated Diphosphanes R₂P-P(SiMe₃)Li (R = ^tBu and ⁱPr) with [^{Me}NacnacTiCl₂·THF] and [^{Me}NacnacTiCl₃]. Formation and Structure of Titanium^{III} and Titanium^{IV} β -Diketiminato Complexes Bearing the Side-on Phosphanylphosphido and Phosphanylphosphinidene Functionalities. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 1094–1103.



- (9) Ponikiewski, Ziółkowska, A.; Zauliczny, M.; Pikies, J. Reactions of lithiated diphosphanes $R_2P-P(SiMe_3)Li \cdot nTHF$ ($R = tBu, iPr$) with $[(PNP)TiCl_2]$. Two different coordination types of phosphanylphosphido ligand to the metal center. *Polyhedron* **2017**, *137*, 182–187.
- (10) Grubba, R.; Wiśniewska, A.; Ponikiewski, Ł.; Caporali, M.; Peruzzini, M.; Pikies, J. Reactivity of Diimido Complexes of Molybdenum and Tungsten towards Lithium Derivatives of Diphosphanes and Triphosphanes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 1811–1817.
- (11) Wiśniewska, A.; Grubba, R.; Ponikiewski, Ł.; Zauliczny, M.; Pikies, J. The new diphosphanylphosphido complexes of tungsten(VI) and molybdenum(VI). Their synthesis, structures and properties. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 10213–10222.
- (12) Grubba, R.; Ordyszewska, A.; Kaniewska, K.; Ponikiewski, Ł.; Chojnacki, J.; Gudat, D.; Pikies, J. Reactivity of Phosphanylphosphinidene Complex of Tungsten(VI) toward Phosphines: A New Method of Synthesis of *catena*-Polyphosphorus Ligands. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8380–8387.
- (13) Grubba, R.; Kaniewska, K.; Ponikiewski, Ł.; Cristóvão, B.; Ferenc, W.; Dragulescu-Andrasi, A.; Krzystek, J.; Stoian, S. A.; Pikies, J. Synthetic, Structural, and Spectroscopic Characterization of a Novel Family of High-Spin Iron(II) $[(\beta\text{-Diketiminato})(\text{phosphanylphosphido})]$ Complexes. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 11030–11042.
- (14) Menezes, P. W.; Indra, A.; Das, C.; Walter, C.; Göbel, C.; Gutkin, V.; Schmeißer, D.; Driess, M. Uncovering the Nature of Active Species of Nickel Phosphide Catalysts in High-Performance Electrochemical Overall Water Splitting. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 103–109.
- (15) Yao, S.; Forstner, V.; Menezes, P. W.; Panda, C.; Mebs, S.; Zalnhofer, E. M.; Miehlich, M. E.; Szilvási, T.; Kumar, N. A.; Humann, M.; Meyer, K.; Grützmacher, H.; Driess, M. From a unique Fe_2P_3 complex to FeP nanoparticles acting as efficient bifunctional electrocatalysts for water-splitting. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 8590–8597.
- (16) Callejas, J. F.; Mcenaney, J. M.; Read, C. G.; Crompton, J. C.; Biacchi, A. J.; Popczun, E. J.; Gordon, T. R.; Lewis, N. S.; Schaak, R. E. Electrocatalytic and Photocatalytic Hydrogen Production from Acidic and Neutral-pH Aqueous Solutions Using Iron Phosphide Nanoparticles. *ACS Nano* **2014**, *8*, 11101–11107.
- (17) Zhang, T.; Du, J.; Xi, P.; Xu, C. Hybrids of Cobalt/Iron Phosphides Derived from Bimetal-Organic Frameworks as Highly Efficient Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 362–370.
- (18) Callejas, J. F.; Read, C. G.; Roske, C. W.; Lewis, N. S.; Schaak, R. E. Synthesis, Characterization, and Properties of Metal Phosphide Catalysts for the Hydrogen-Evolution Reaction. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 6017–6044.
- (19) McGeachin, S. G. Synthesis and properties of some β -Diketimines derived from

acetylacetone, and their metal complexes. *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 1903–1912.

- (20) Holm, R. H.; Everett, G. W.; Chakraborty, A. Metal Complexes of Schiff Bases and β -Ketoamines. *Prog. Inorg. Chem.* **1966**, *7*, 83–214.
- (21) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Liu, D.-S. Transformation of the Bis(trimethylsilyl)methyl into Aza-Allyl and β -Diketiminato Ligands; the X-Ray Structures of $[\text{Li}\{\text{N}(\text{R})\text{C}(\text{Bu}^t)\text{CH}(\text{R})\}]_2$ and $[\text{Zr}\{\text{N}(\text{R})\text{C}(\text{Bu}^t)\text{CHC}(\text{Ph})\text{N}(\text{R})\}\text{Cl}_3]$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3$). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2637–2638.
- (22) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Liu, D.-S. Transformation of Bis(trimethylsilyl)methyl into a β -Diketiminato Ligand; the X-Ray Structure of $[\text{Li}(\text{L}'\text{L}')_2]$, $\text{SnCl}(\text{Me})_2(\text{L}'\text{L}')$ and $\text{SnCl}(\text{Me})_2(\text{LL})$, $[\text{L}'\text{L}' = \text{N}(\text{R})\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{Ph})\text{NR}$, $\text{LL} = \text{N}(\text{H})\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{Ph})\text{NH}$, $\text{R} = \text{SiMe}_3$). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1699–1700.
- (23) Camp, C.; Arnold, J. On the non-Innocence of “Nacnacs”: ligand-based reactivity in β -diketiminato supported coordination compounds. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 14462–14498.
- (24) Bourget-Merle, L.; Lappert, M. F.; Severn, J. R. The Chemistry of β -Diketiminato-metal Complexes. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3031–3065.
- (25) Mindiola, D. J.; Holland, P. L.; Warren, T. H. COMPLEXES OF BULKY β -DIKETIMINATE LIGANDS. In *Inorganic Syntheses*, *35*; John Wiley and Sons, 2010; pp 1–55.
- (26) Hohloch, S.; Kriegel, B. M.; Bergman, R. G.; Arnold, J. Group 5 chemistry supported by β -diketiminato ligands. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 15725–15745.
- (27) Dorman, L. C. 2-BENZYLAMINO-4-BENZYLIMINO-2-PENTANE. EVIDENCE FOR ANOTHER NON-CLASSICAL AROMATIC SYSTEM INVOLVING π -ELECTRONIC INTERACTION THROUGH THE HYDROGEN BOND. *Tetrahedron Lett.* **1966**, *4*, 459–464.
- (28) Barry, W. J.; Finar, I. L.; Mooney, E. F. A comparison of the structures of some dianils with those of analogous diazepines. *Spectrochim. Acta* **1965**, *21*, 1095–1099.
- (29) Kuhn, N.; Lanfermann, H.; Schmitz, P. Synthesis of *N-tert-Butyl-4-(tert-Butylimino)-2-penten-2-amine*. *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, *8*, 727–728.
- (30) Kuhn, N.; Fahl, J.; Fuchs, S.; Steimann, M.; Henkel, G.; Maulitz, A. H. Vinamidin-Chelate des Aluminiums and Galliums. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 2108–2114.
- (31) Grubba, R.; Ponikiewski, Ł.; Tomorowicz, Ł.; Pikies, J. $[\text{N},\text{N}'\text{-Bis}(2,6\text{-diisopropylphenyl})\text{pentane-}2,4\text{-diamine}(1\text{-})\text{-}2\kappa^2\text{N},\text{N}']\text{-}\mu^2\text{-chlorido-}1:2\kappa^2\text{Cl:Cl-chlorido-}2\kappa\text{Cl-bis}(1,2\text{-di-Methoxyethane-}1\kappa^2\text{O},\text{O}')\text{iron(II)lithium}$. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2010**, *66*, m77.
- (32) Lappert, M. F.; Liu, D. S. Recent studies on metal and metalloid bis(trimethylsilyl)methyls

- and the transformation of the bis(trimethylsilyl)methyl into the azaallyl and β -diketiminato ligands. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 203–217.
- (33) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Tian, S. Synthesis, characterisation and alkylation reactions of lanthanide β -diketiminates; crystal structures of $[\text{Nd}(\text{L-L})_2\text{Cl}]$ and $[\text{Ce}(\text{L-L})(\text{CHR}_2)_2]$ [$\text{L-L} = \text{N}(\text{R})\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{Ph})\text{NR}$, $\text{R} = \text{SiMe}_3$]. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1945–1952.
- (34) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Layh, M.; Liu, D. S.; Sablong, R.; Shun, T. Reactions of LiCHR_2 and related lithium alkyls with α -H free nitriles and the crystal structures of eleven representative lithium 1,3-diazaallyls, 1-azaallyls and β -diketiminates. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2301–2312.
- (35) Rake, B.; Zulch, F.; Ding, Y.; Prust, J.; Roesky, H. W.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H.-G. Synthese, Struktur und Eigenschaften von $[\text{nacnac}]\text{MX}_3$ -Verbindungen ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 836–840.
- (36) Feldman, J.; McLain, S. J.; Parthasarathy, A.; Marshall, W. J.; Calabrese, J. C.; Arthur, S. D. Electrophilic Metal Precursors and a β -Diimine Ligand for Nickel(II)- and Palladium(II)-Catalyzed Ethylene Polymerization. *Organometallics* **1997**, *16*, 1514–1516.
- (37) Clegg, W.; Coles, S. J.; Cope, E. K.; Mair, F. S. Alkaline Earth Diazapentadienyl Compounds: Structure of $[\text{Ba}_2\{(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{NC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{-N}(\text{C}_6\text{H}_{11})\}_3\{(\text{SiMe}_3)_2\text{N}\}]$. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 796–798.
- (38) Bercaw, J. E.; Davies, D. L.; Wolczanski, P. T. Reactions of Alkyl and Hydride Derivatives of Permethylscandocene and -zirconocene with Nitriles and Amines. Catalytic Hydrogenation of *tert*-Butyl Cyanide with Permethylscandocene Hydride. *Organometallics* **1986**, *5*, 443–450.
- (39) Lee, L. W. M.; Piers, W. E.; Elsegood, M. R. J.; Clegg, W.; Parvez, M. Synthesis of Dialkylscandium Complexes Supported by β -Diketiminato Ligands and Activation with Tris (pentafluorophenyl)borane. *Organometallics* **1999**, *18*, 2947–2949.
- (40) Hayes, P. G.; Piers, W. E.; Lee, L. W. M.; Knight, L. K.; Parvez, M.; Elsegood, M. R. J.; Clegg, W. Dialkylscandium Complexes Supported by β -Diketiminato Ligands: Synthesis, Characterization, and Thermal Stability of a New Family of Organoscandium Complexes. *Organometallics* **2001**, *20*, 2533–2544.
- (41) Zauliczny, M. Kompleksy Metali Przejściowych Zawierające Ligand $\text{R}_2\text{P-P}$; *Praca doktorska*; Politechnika Gdańska, 2018.
- (42) Kim, W.-K.; Fevola, M. J.; Liable-Sands, L. M.; Rheingold, A. L.; Theopold, K. H. $[(\text{Ph})_2\text{nacnac}]\text{MCl}_2(\text{THF})_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$): A New Class of Homogeneous Olefin Polymerization Catalysts Featuring β -Diimine Ligands. *Organometallics* **1998**, *17*, 4541–

4543.

- (43) Kakaliou, L.; Scanlon; Qian, B.; Baek, S. W.; Smith, M. R.; Motry, D. H. Five- and Six-Coordinate Group 4 Compounds Stabilized by β -Ketiminato and Diketiminato Ligands: Syntheses and Comparisons between Solid-State and Solution Structures. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5964–5977.
- (44) Budzelaar, P. H. M.; Bart van Ort, A.; Orpen, A. G. β -Diiminato Complexes of V^{III} and Ti^{III} - Formation and Structure of Stable Paramagnetic Dialkylmetal Compounds. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1485–1494.
- (45) Basuli, F.; Aneetha, H.; Huffman, J. C.; Mindiola, D. J. A Fluorobenzene Adduct of $Ti(IV)$, and Catalytic Carboamination to Prepare α,β -Unsaturated Imines and Triaryl-Substituted Quinolines. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17992–17993.
- (46) Zhao, G.; Basuli, F.; Kilgore, U. J.; Fan, H.; Aneetha, H.; Huffman, J. C.; Wu, G.; Mindiola, D. J. Neutral and Zwitterionic Low-Coordinate Titanium Complexes Bearing the Terminal Phosphinidene Functionality. Structural, Spectroscopic, Theoretical, and Catalytic Studies Addressing the Ti-P Multiple Bond. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13575–13585.
- (47) Tsai, Y. C.; Wang, P. Y.; Lin, K. M.; Chen, S. A.; Chen, J. M. Synthesis and reactions of β -diketiminato divanadium(I) inverted-sandwich complexes. *Chem. Commun.* **2008**, 205–207.
- (48) Tomson, N. C.; Arnold, J.; Bergman, R. G. Halo, Alkyl, Aryl, and Bis(imido) Complexes of Niobium Supported by the β -Diketiminato Ligand. *Organometallics* **2010**, *29*, 2926–2942.
- (49) Tomson, N. C.; Arnold, J.; Bergman, R. G. Synthesis, Characterization, and Reactions of Isolable (β -Diketiminato)niobium(III) Imido Complexes. *Organometallics* **2010**, *29*, 5010–5025.
- (50) Kriegel, B. M.; Bergman, R. G.; Arnold, J. Generation of low-valent tantalum species by reversible C-H activation in a cyclometallated tantalum hydride complex. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 10046–10056.
- (51) Nechayev, M.; Gianetti, T. L.; Bergman, R. G.; Arnold, J. C-F sp^2 bond functionalization mediated by niobium complexes. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 19494–19500.
- (52) Tsai, Y.-C.; Wang, P.-Y.; Chen, S.-A.; Chen, J.-M. Inverted-Sandwich Dichromium(I) Complexes Supported by Two β -Diketiminates: A Multielectron Reductant and Syntheses of Chromium Dioxo and Imido. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8066–8067.
- (53) Monillas, W. H.; Yap, G. P. A.; Theopold, K. H. A Tale of Two Isomers : A Stable Phenyl Hydride and a High-Spin ($S=3$) Benzene Complex of Chromium. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2007**, *46*, 6692–6694.

- (54) MacLeod, K. C.; Patrick, B. O.; Smith, K. M. Chromium-Catalyzed Radical Cyclization of Bromo and Chloro Acetals. *Organometallics* **2010**, *29*, 6639–6641.
- (55) Zhou, W.; MacLeod, K. C.; Patrick, B. O.; Smith, K. M. Controlling Secondary Alkyl Radicals: Ligand Effects in Chromium-Catalyzed C-P Bond Formation. *Organometallics* **2012**, *31*, 7324–7327.
- (56) Filippou, A. C.; Völkl, C.; Rogers, R. D. Metal-centred C-C coupling of nitriles with 1-azaallyl ligands; synthesis and structure of β -diiminato complexes of tungsten. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *463*, 135–142.
- (57) Lyashenko, G.; Saischek, G.; Pal, A.; Herbst-Irmer, R.; Mösch-Zanetti, N. C. Molecular oxygen activation by a molybdenum(IV) monooxo bis(β -ketiminato) complex. *Chem. Commun.* **2007**, 701–703.
- (58) Lyashenko, G.; Herbst-Irmer, R.; Jancik, V.; Pal, A.; Mösch-Zanetti, N. C. Molybdenum Oxo and Imido Complexes of β -Diketiminato Ligands: Synthesis and Structural Aspects. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 113–120.
- (59) Hille, R. The Mononuclear Molybdenum Enzymes. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2757–2816.
- (60) Enemark, J. H.; Cooney, J. J. A.; Wang, J. J.; Holm, R. H. Synthetic Analogues and Reaction Systems Relevant to the Molybdenum and Tungsten Oxotransferases. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1175–1200.
- (61) Mukhopadhyay, T. K.; Flores, M.; Groy, T. L.; Trovitch, R. J. A β -diketiminato manganese catalyst for alkene hydrosilylation: substrate scope, silicone preparation, and mechanistic insight. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 7673–7680.
- (62) Lohrey, T. D.; Bergman, R. G.; Arnold, J. Oxygen Atom Transfer and Intramolecular Nitrene Transfer in a Rhenium β -Diketiminato Complex. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 11993–12000.
- (63) Lohrey, T. D.; Bergman, R. G.; Arnold, J. Olefin-Supported Rhenium(III) Terminal Oxo Complexes Generated by Nucleophilic Addition to a Cyclopentadienyl Ligand. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14241–14245.
- (64) Lohrey, T. D.; Bergman, R. G.; Arnold, J. Reductions of a Rhenium(III) Terminal Oxo Complex by Isocyanides and Carbon Monoxide. *Organometallics* **2018**, *37*, 3552–3557.
- (65) Holland, P. L.; Cundari, T. R.; Perez, L. L.; Eckert, N. A.; Lachicotte, R. J. Electronically Unsaturated Three-Coordinate Chloride and Methyl Complexes of Iron, Cobalt, and Nickel. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14416–14424.
- (66) Seravalli, J.; Kumar, M.; Ragsdale, S. W. Rapid Kinetic Studies of Acetyl-CoA Synthesis:

Evidence Supporting the Catalytic Intermediacy of a Paramagnetic NiFeC Species in the Autotrophic Wood-Ljungdahl Pathway. *Biochemistry* **2002**, *41*, 1807–1819.

- (67) Lindahl, P. A. The Ni-Containing Carbon Monoxide Dehydrogenase Family: Light at the End of the Tunnel? *Biochemistry* **2002**, *41*, 2097–2105.
- (68) Ermler, U.; Grabarse, W.; Shima, S.; Goubeaud, M.; Thauer, R. K. Crystal Structure of Methyl-Coenzyme M Reductase: The Key Enzyme of Biological Methane Formation. *Science* **1997**, *278*, 1457–1462.
- (69) Horng, Y.-C.; Becker, D. F.; Ragsdale, S. W. Mechanistic Studies of Methane Biogenesis by Methyl-Coenzyme M Reductase: Evidence That Coenzyme B Participates in Cleaving the C-S Bond of Methyl-Coenzyme M. *Biochemistry* **2001**, 12875–12885.
- (70) Chen, C.; Dugan, T. R.; Brennessel, W. W.; Weix, D. J.; Holland, P. L. Z-Selective Alkene Isomerization by High-Spin Cobalt(II) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 945–955.
- (71) McMullin, C. L.; Pierpont, A. W.; Cundari, T. R. Complete methane-to-methanol catalytic cycle: A DFT study of oxygen atom transfer from N₂O to late-row (M = Ni, Cu, Zn) β -diketiminato C-H Activation Catalysts. *Polyhedron* **2013**, *52*, 945–956.
- (72) Webster, R. L. β -diketiminato complexes of the first row transition metals: applications in catalysis. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 4483–4498.
- (73) Yao, S.; Driess, M. Lessons from Isolable Nickel(I) Precursor Complexes for Small Molecule Activation. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 276–287.
- (74) Holze, P.; Horn, B.; Limberg, C.; Matlachowski, C.; Mebs, S. The Activation of Sulfur Hexafluoride at Highly Reduced Low-Coordinate Nickel Dinitrogen Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2750–2753.
- (75) Holze, P.; Corona, T.; Frank, N.; Braun-Cula, B.; Herwig, C.; Company, A.; Limberg, C. Activation of Dioxygen at a Lewis Acidic Nickel(II) Complex: Characterization of a Metastable Organoperoxide Complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2307–2311.
- (76) Holze, P.; Braun-Cula, B.; Mebs, S.; Limberg, C. Stabilization of β -Diketiminato Nickel(I) with Alkaline Metal Halide Entities for Small Molecule Activation. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 973–981.
- (77) Tolman, W. B. *Activation of Small Molecules: Organometallic and Bioinorganic Perspectives*; Wiley-VCH, 2006.
- (78) Schreiber, D. F.; O'Connor, C.; Grave, C.; Ortin, Y.; Müller-Bunz, H.; Phillips, A. D. Application of β -Diketiminato Arene-Substituted Ru(II) Complexes in Highly Efficient H₂ Dehydrocoupling of Amine Boranes. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2505–2511.

- (79) Moreno, A.; Pregosin, P. S.; Laurenczy, G.; Phillips, A. D.; Dyson, P. J. Influence of Ion Pairing on Styrene Hydrogenation Using a Cationic η^6 -Arene β -Diketiminato-Ruthenium Complex. *Organometallics* **2009**, *28*, 6432–6441.
- (80) Schreiber, D. F.; O'Connor, C.; Grave, C.; Müller-Bunz, H.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J.; Phillips, A. D. Synthesis, Characterization, and Reactivity of the First Osmium β -Diketiminato Complexes and Application in Catalysis. *Organometallics* **2013**, *32*, 7345–7356.
- (81) O'Connor, C.; Lawlor, D. C.; Robinson, C.; Müller-Bunz, H.; Phillips, A. D. Comprehensive Experimental and Computational Study of η^6 -Arene Ruthenium(II) and Osmium(II) Complexes Supported by Sulfur Analogues of the β -Diketiminato Ligand. *Organometallics* **2018**, *37*, 1860–1875.
- (82) York, J. T.; Llobet, A.; Cramer, C. J.; Tolman, W. B. Heterobimetallic Dioxygen Activation: Synthesis and Reactivity of Mixed Cu-Pd and Cu-Pt Bis(μ -Oxo) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7990–7999.
- (83) Hope, J. M.; Wilson, J. J.; Lippard, S. J. Photoluminescent DNA binding and cytotoxic activity of a platinum(II) complex bearing a tetradentate β -diketiminato ligand. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 3176–3180.
- (84) Shon, J. H.; Teets, T. S. Potent Bis-Cyclometalated Iridium Photoreductants with β -Diketiminato Ancillary Ligands. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 15295–15303.
- (85) Tian, X.; Goddard, R.; Pörschke, K. (β -Diketiminato)palladium Complexes. *Organomet. Chem. Catal.* **2006**, *25*, 5854–5862.
- (86) Lee, E. J.; Won, W. K.; Lee, B.; Kye, Y. H.; Lee, I. M. Novel Pd Catalysts with β -diketiminates for Homopolymerization of Functionalized Norbornene Derivatives in Water/Organic Mixed Solvents. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2013**, *34*, 2720–2724.
- (87) Olson, J. A.; Paulose, T. A. P.; Wennek, P.; Quail, J. W.; Foley, S. R. Synthesis, structure and norbornene polymerization activity of a bulky β -diketiminato palladium(II) complex. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 1297–1299.
- (88) Lee, D. H.; Jung, J. Y.; Jin, M. J. General and highly active catalyst for mono and double Hiyama coupling reactions of unreactive aryl chlorides in water. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 9046–9048.
- (89) Lee, D.-H.; Jin, M.-J. An Extremely Active and General Catalyst for Suzuki Coupling Reactions of Unreactive Aryl Chlorides. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 252–255.
- (90) Lee, D. H.; Kwon, Y. J.; Jin, M. J. Highly Active Palladium Catalyst for the Sonogashira Coupling Reaction of Unreactive Aryl Chlorides. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 3090–3094.

- (91) Lee, D. H.; Qian, Y.; Park, J. H.; Lee, J. S.; Shim, S. E.; Jin, M. J. A Highly Active and General Catalyst for the Stille Coupling Reaction of Unreactive Aryl, Heteroaryl, and Vinyl Chlorides under Mild Conditions. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 1729–1735.
- (92) Chuang, W. J.; Hsu, S. P.; Chand, K.; Yu, F. L.; Tsai, C. L.; Tseng, Y. H.; Lu, Y. H.; Kuo, J. Y.; Carey, J. R.; Chen, H. Y.; Chen, H. Y.; Chiang, M. Y.; Hsu, S. C. N. Reactivity Study of Unsymmetrical β -Diketiminato Copper(I) Complexes: Effect of the Chelating Ring. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 2722–2735.
- (93) Shimokawa, C.; Itoh, S. The First β -Diketiminato-Ag(I) Complexes. Macrocyclic Dinuclear and Tetranuclear Ag(I)-Complexes and Linear Coordination Polymer Ag(I)-Complex. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3010–3012.
- (94) Chiong, H. A.; Daugulis, O. Monomeric Silver(I) β -Diketiminato Complexes. *Organometallics* **2006**, *25*, 4054–4057.
- (95) Venugopal, A.; Ghosh, M. K.; Jürgens, H.; Törnroos, K. W.; Swang, O.; Tilset, M.; Heyn, R. H. (β -Diketiminato)dimethylgold(III): Synthesis, Structure, and Reactivity. *Organometallics* **2010**, *29*, 2248–2253.
- (96) Carrera, N.; Savjani, N.; Simpson, J.; Hughes, D. L.; Bochmann, M. Syntheses and structures of thermally stable diketiminato complexes of gold and copper. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1016–1019.
- (97) Savjani, N.; Schormann, M.; Bochmann, M. Structural variation in gold(I)-chelate systems: synthesis of an asymmetrically bridged β -diketiminato complex of gold. *Polyhedron* **2012**, *38*, 137–140.
- (98) Dias, H. V. R.; Flores, J. A. Thermally Stable Gold(I) β -Diketiminato Complexes. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5841–5843.
- (99) Guan, B.; Xing, D.; Cai, G.; Wan, X.; Yu, N.; Fang, Z.; Yang, L.; Shi, Z. Highly Selective Aerobic Oxidation of Alcohol Catalyzed by a Gold(I) Complex with an Anionic Ligand. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18004–18005.
- (100) Holland, P. L. Electronic Structure and Reactivity of Three-Coordinate Iron Complexes. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 905–914.
- (101) Smith, J. M.; Lachicotte, R. J.; Holland, P. L. Tuning metal coordination number by ancillary ligand steric effects: synthesis of a three-coordinate iron(II) complex. *Chem. Commun.* **2001**, 1542–1543.
- (102) Vela, J.; Vaddadi, S.; Cundari, T. R.; Smith, J. M.; Gregory, E. A.; Lachicotte, R. J.; Flaschenriem, C. J.; Holland, P. L. Reversible Beta-Hydrogen Elimination of Three-Coordinate Iron(II) Alkyl Complexes: Mechanistic and Thermodynamic Studies.

Organometallics **2004**, *23*, 5226–5239.

- (103) Chen, C.; Bellows, S. M.; Holland, P. L. Tuning steric and electronic effects in transition-metal β -diketiminato complexes. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 16654–16670.
- (104) Smith, J. M.; Lachicotte, R. J.; Holland, P. L. Three-Coordinate, 12-Electron Organometallic Complexes of Iron(II) Supported by a Bulky β -Diketiminato Ligand: Synthesis and Insertion of CO To Give Square-Pyramidal Complexes. *Organometallics* **2002**, *21*, 4808–4814.
- (105) Smith, J. M.; Sadique, A. R.; Cundari, T. R.; Rodgers, K. R.; Lukat-Rodgers, G.; Lachicotte, R. J.; Flaschenriem, C. J.; Vela, J.; Holland, P. L. Studies of Low-Coordinate Iron Dinitrogen Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 756–769.
- (106) Andres, H.; Bominaar, E. L.; Smith, J. M.; Eckert, N. A.; Holland, P. L.; Münck, E. Planar Three-Coordinate High-Spin Fe^{II} Complexes with Large Orbital Angular Momentum: Mössbauer, Electron Paramagnetic Resonance, and Electronic Structure Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3012–3025.
- (107) Grupa badawcza Patrycja L. Hollanda <https://holland.chem.yale.edu/>.
- (108) Arnet, N. A.; McWilliams, S. F.; Derosha, D. E.; Mercado, B. Q.; Holland, P. L. Synthesis and Mechanism of Formation of Hydride-Sulfide Complexes of Iron. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 9185–9193.
- (109) McWilliams, S. F.; Bill, E.; Lukat-Rodgers, G.; Rodgers, K. R.; Mercado, B. Q.; Holland, P. L. Effects of N₂ Binding Mode on Iron-Based Functionalization of Dinitrogen to Form an Iron(III) Hydrazido Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 8586–8598.
- (110) Rodriguez, M. M.; Bill, E.; Brennessel, W. W.; Holland, P. L. N₂ Reduction and Hydrogenation to Ammonia by a Molecular Iron-Potassium Complex. *Science* **2014**, *334*, 780–783.
- (111) Spitzer, F.; Graßl, C.; Balázs, G.; Zolnhofer, E. M.; Meyer, K.; Scheer, M. Influence of the nacnac Ligand in Iron(I)-Mediated P₄ Transformations. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55*, 4340–4344.
- (112) Carty, A. J.; MacLaughlin, S. A.; Nucciarone, D. Stereochemistry of Metal Complexes: Phosphido Bridging Ligands. *Methods Stereochem. Anal.* **1987**, *8*, 559–619.
- (113) Wang, W.; Low, P. J.; Carty, A. J.; Sappa, E.; Gervasio, G.; Mealli, C.; Ienco, A.; Perez-Carreño, E. Synthesis and Structure of the Cluster Ion Pair {Ru₃(CO)₉[μ -P(NPrⁱ₂)₂]₃}{Ru₆(CO)₁₅(μ -C)[μ -P(NPrⁱ₂)₂]}. A Theoretical Overview of M₃(μ -PR₂)₃ Frameworks. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 998–1005.

- (114) Werner, H. The Chemistry of the Binuclear 34-Electron System $[C_5R_5M(\mu-PMe_2)]_2$: How Inert Are M-PMe₂-M Bridges? *Comments Inorg. Chem.* **1990**, *10*, 267–295.
- (115) Lindenberg, F.; Shribman, T.; Sieler, J.; Hey-Hawkins, E.; Eisen, M. S. Dinuclear phosphido- and arsenido-bridged early/late transition metal complexes. Efficient catalysts for ethylene polymerization. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *515*, 19–25.
- (116) Boni, G.; Blacque, O.; Sauvageot, P.; Poujaud, N.; Moïse, C.; Kubicki, M. M. Tantalocene-hydride-phosphorus chemistry. Some new complexes and crystal structures of $[CpCp'TaH_2(PMe_2H)]PF_6$ (Cp = C₅H₅, Cp' = C₅H₂^tBu(Me)₂) and Cp₂Ta(H)(μ-PPh₂,H)Fe(CO)₃. *Polyhedron* **2002**, *21*, 371–379.
- (117) Buhro, W. E.; Zwick, B. D.; Georgiou, S.; Hutchinson, J. P.; Gladysz, J. A. Synthesis, Structure, Dynamic Behavior, and Reactivity of Rhenium Phosphido Complexes (η^5 -C₅H₅)Re(NO)(PPh₃)(PR₂): The “Gauche Effect” in Transition-Metal Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2427–2439.
- (118) Mastorilli, P. Bridging and Terminal (Phosphanido)platinum Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4835–4850.
- (119) Planas, J. G.; Hampel, F.; Gladysz, J. A. Generation and Reactions of Ruthenium Phosphido Complexes $[(\eta^5-C_5H_5)Ru(PR'_3)_2(PR_2)]$: Remarkably High Phosphorus Basicities and Applications as Ligands for Palladium-Catalyzed Suzuki Cross-Coupling Reactions. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1402–1416.
- (120) Rosenberg, L. Metal complexes of planar PR₂ ligands: Examining the carbene analogy. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 606–626.
- (121) Astruc, D. *Organometallic Chemistry and Catalysis*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2007.
- (122) Cowley, A. H. Terminal Phosphinidene and Heavier Congeneric Complexes. The Quest Is Over. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 445–451.
- (123) Lammertsma, K.; Vlaar, M. J. M. Carbene-Like Chemistry of Phosphinidene Complexes - Reactions, Applications, and Mechanistic Insights. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1127–1138.
- (124) Lammertsma, K. Phosphinidenes. *Top. Curr. Chem.* **2003**, *229*, 95–119.
- (125) Aktaş, H.; Chris Sloopweg, J.; Lammertsma, K. Nucleophilic Phosphinidene Complexes: Access and Applicability. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2102–2113.
- (126) Brothers, P. J.; Roper, W. R. Transition-Metal Dihalocarbene Complexes. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1293–1326.
- (127) Gallop, M. A.; Roper, W. R. Carbene and Carbyne Complexes of Ruthenium, Osmium,

- and Iridium. *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *25*, 121–198.
- (128) Lein, M.; Szabó, A.; Kovács, A.; Frenking, G. Energy decomposition analysis of the chemical bond in main group and transition metal compounds. *Faraday Discuss.* **2003**, *124*, 365–378.
- (129) Hahn, F. E.; Jahnke, M. C. Heterocyclic Carbenes: Synthesis and Coordination Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122–3172.
- (130) Whited, M. T.; Grubbs, R. H. Late Metal Carbene Complexes Generated by Multiple C–H Activations: Examining the Continuum of M=C Bond Reactivity. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1607–1616.
- (131) Casey, C. P.; Vosejka, P. C.; Askham, F. R. Amphiphilic Carbene Complexes: Both Electrophiles and Nucleophiles Attack the Carbene Carbon of $C_5H_5(CO)_2Re=CHR$. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3713–3715.
- (132) Jarzemska, K.; Seal, S.; Woźniak, K.; Szadkowska, A.; Bieniek, M.; Grela, K. X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Reactivity Studies of a Series of Ruthenium Catalysts. *ChemCatChem* **2009**, *1*, 144–151.
- (133) Gudat, D. Cationic low coordinated phosphorus compounds as ligands: recent developments. *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 71–106.
- (134) Cowley, A. H.; Kemp, R. A. Synthesis and Reaction Chemistry of Stable Two-Coordinate Phosphorus Cations (Phosphenium Ions). *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 367–382.
- (135) Cowley, A. H.; Kemp, R. A.; Wilburn, J. C. Reaction of (Chlorophosphine)iron Tetracarbonyl Complexes with Aluminum Chloride. Iron Tetracarbonyl Complexes of Two-Coordinate Phosphorus Cations. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4289–4293.
- (136) Nakazawa, H.; Ohta, M.; Miyoshi, K.; Yoneda, H. Reaction of Molybdenum Complexes Containing Phosphite with Boron Trihalides. Formation of Cationic Molybdenum Phosphenium Complexes. *Organometallics* **1989**, *8*, 638–644.
- (137) Baker, R. T.; Whitney, J. F.; Wreford, S. S. Characterization and Interconversion of Metal-Phosphorus Single and Double Bonds: Bis(cyclopentadienyl)zirconium and -hafnium Bis(diorganophosphide) Complexes. *Organometallics* **1983**, *2*, 1049–1051.
- (138) Roddick, D. M.; Santarsiero, B. D.; Bercaw, J. E. Synthesis and Reactivity of Cyclopentadienylhafnium Phosphido Complexes. Hydrogenolysis and Carbon Monoxide Insertion for Hf-PR₂ Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4670–4678.
- (139) Baker, R. T.; Calabrese, J. C.; Harlow, R. L.; Williams, I. D. New $(\eta-C_5Me_5)M(PR_2)_x$ Complexes (M = Ta, Mo, and W): Reversible P–H Bond Activation, sp³ C–H Bond

Activation, and P-C Bond Formation. *Organometallics* **1993**, *12*, 830–841.

- (140) Brazeau, A. L.; Caputo, C. A.; Martin, C. D.; Jones, N. D.; Ragogna, P. J. A new approach to internal Lewis pairs featuring a phosphonium acid and a pyridine base. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 11069–11073.
- (141) Burck, S.; Daniels, J.; Gans-Eichler, T.; Gudat, D.; Nättinen, K.; Nieger, M. *N*-Heterocyclic Phosphonium, Arsenium, and Stibonium Ions as Ligands in Transition Metal Complexes: A Comparative Experimental and Computational Study. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1403–1412.
- (142) Caputo, C. A.; Jennings, M. C.; Tuononen, H. M.; Jones, N. D. Phospha-Fischer Carbenes: Synthesis, Structure, Bonding, and Reactions of Pd(0)– and Pt(0)–Phosphonium Complexes. *Organometallics* **2009**, *28*, 990–1000.
- (143) Caputo, C. A.; Price, J. T.; Jennings, M. C.; McDonald, R.; Jones, N. D. *N*-Heterocyclic phosphonium cations: syntheses and cycloaddition reactions. *Dalton Trans.* **2008**, 3461–3469.
- (144) Day, G. S.; Pan, B.; Kellenberger, D. L.; Foxman, B. M.; Thomas, C. M. Guilty as charged: non-innocent behavior by a pincer ligand featuring a central cationic phosphonium donor. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3634–3636.
- (145) Madadi, M.; Khalili Najafabadi, B.; Fard, M. A.; Corrigan, J. F. NHC-Stabilized Bis(trimethylsilyl)phosphido Complexes of Pd^{II} and Ni^{II}. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 3094–3101.
- (146) Dahlenburg, L.; Hock, N.; Berke, H. Chelatphosphan-stabilisierte Rhodium(I)-Komplexe mit terminalen Phosphido-Liganden: Synthese, Reaktionen und Elektronenstruktur. *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 2083–2093.
- (147) Light, R. W.; Paine, R. T. Interaction of the Dicoordinate Phosphorus Cation 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaphospholidide with Transition Metal Nucleophiles. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2230–2231.
- (148) Derrah, E. J.; Pantazis, D. A.; McDonald, R.; Rosenberg, L. A Highly Reactive Ruthenium Phosphido Complex Exhibiting Ru-P π -Bonding. *Organometallics* **2007**, *26*, 1473–1482.
- (149) Issleib, K.; Frohlich, H. O. Various Reactions of Tertiary Phosphines with Alkali Metals. *Zeitschrift fur Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.* **1959**, *14*, 349–350.
- (150) Zschunke, A.; Riemer, M.; Krech, F.; Issleib, K. STRUKTUR ASSOZIERT LITHIUM-ORGANOPHOSPHIDE. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1985**, *22*, 349–352.
- (151) Pfister, H.; Malisch, W. Regioselektive Cycloaddition chiraler Phosphonium-Komplexe

- Cp(OC)[Ph₂(R)P]M=PPh₂ (M = Mo, W; R = H, Me) mit Isothiocyanaten. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 439, C11–C15.
- (152) Lukan, N.; Lavigne, G.; Bonnet, J.-J.; Réau, R.; Neibecker, D.; Tkatchenko, I. Evidence for the Lability of a Bridging Phosphido Ligand under Hydrogen Atmosphere. Reactions of the Cluster Complex Ru₃(μ₃-P(C₆H₅)(C₅H₄N))(μ-P(C₆H₅)₂)(CO)₈. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5369–5376.
- (153) Sugiura, J.; Kakizawa, T.; Hashimoto, H.; Tobita, H.; Ogino, H. Synthesis of μ-Phosphido Diiron Complexes Having a P-H Bond: Hydrophosphination of Phenylacetylene and Methyl Acrylate with the Cationic μ-Phosphido Diiron Complex. *Organometallics* **2005**, 24, 1099–1104.
- (154) Arif, A. M.; Cowley, A. H.; Pakulski, M.; Pearsall, M.-A.; Clegg, W.; Norman, N. C.; Orpen, A. G. Synthesis and Structures of Phosphinidene and Phosphido Complexes of Iron and Cobalt. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2713–2721.
- (155) Arias, A.; Forniés, J.; Fortuño, C.; Martín, A.; Latronico, M.; Mastroilli, P.; Todisco, S.; Gallo, V. Formation of P-C Bond through Reductive Coupling Between Bridging Phosphido and Benzoquinolate Groups. Isolation of Complexes of the Pt(II)/Pt(IV)/Pt(II) Sequence. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 12682–12696.
- (156) Alvarez, M. A.; García, M. E.; García-Vivó, D.; Lozano, R.; Ramos, A.; Ruiz, M. A. Mild P-P Bond Cleavage in the Methylidiphosphenyl Complex [Mo₂Cp₂(μ-PCy₂)(μ-κ²:κ²-P₂Me)(CO)₂] To Give Novel Phosphido-Bridged Trinuclear Derivatives. *Inorg. Chem* **2014**, 53, 11261–11273.
- (157) Breen, M. J.; Duttera, M. R.; Geoffroy, G. L.; Novotnak, G. C.; Roberts, D. A.; Shulman, P. M.; Steinmetz, G. R. Heterobimetallic Phosphido-Bridged Complexes Containing Coordinatively Unsaturated Rhodium(I) and Iridium(I) Centers. *Organometallics* **1982**, 1, 1008–1010.
- (158) Jones, R. A.; Stuart, A. L.; Atwood, J. L.; Hunter, W. E.; Rogers, R. D. Steric Effects of Phosphido Ligands. Synthesis and Crystal Structure of Di-*tert*-butylphosphido-Bridged Dinuclear Metal-Metal Bonded Complexes of Fe(II), Co(I, II), and Ni(I). *Organometallics* **1982**, 1, 1721–1723.
- (159) Targos, T. S.; Rosen, R. P.; Whittle, R. R.; Geoffroy, G. L. Binuclear Phosphido-Bridged Complexes That Link Titanium and Zirconium to Tungsten and Iron. Crystal and Molecular Structure of ZrW(μ-PPh₂)₂Cp₂(CO)₄. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1375–1379.
- (160) Fürholz, U.; Haim, A. Synthesis of Heterobimetallic Complexes from Metal Carbonyl Complexes of Bis(diisopropylamino)phosphine. *Inorg. Chem* **1985**, 24, 3094–3095.
- (161) Lin, J. T.; Yeh, A. C.; Chou, Y. C.; Tsai, T. Y. . R.; Wen, Y. S. Phosphido bridged

- heterodinuclear (Mn/Fe, Mn/Cr, Mn/W) complexes. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *486*, 147–154.
- (162) Messaoudi, A.; Deglmann, P.; Braunstein, P.; Hofmann, P. Investigations on a Novel Silyl Transfer Reaction in Heterodimetallic Chemistry. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7899–7909.
- (163) Forniés, J.; Fortuño, C.; Ibáñez, S.; Martín, A.; Mastroilli, P.; Gallo, V. Behavior of Neutral Phosphido Derivatives of Platinum and Palladium toward Silver Centers. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10798–10809.
- (164) Bu, X.-H.; Zuo, J.-L. Preface: Special Topic on Metal-Organic Frameworks (MOFs). *Sci. China Chem.* **2016**, *59*, 927–928.
- (165) Prins, R.; Brussell, M. E. Metal Phosphides: Preparation, Characterization and Catalytic Reactivity. *Catal. Lett.* **2012**, *142*, 1413–1436.
- (166) Muthuswamy, E.; Kharel, P. R.; Lawes, G.; Brock, S. L. Control of Phase in Phosphide Nanoparticles Produced by Metal Nanoparticle Transformation: Fe₂P and FeP. *ACS Nano* **2009**, *3*, 2383–2393.
- (167) Lo, C. T.; Kuo, P. Y. Synthesis and Magnetic Properties of Iron Phosphide Nanorods. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4808–4815.
- (168) Zhang, W.; Dahbi, M.; Amagasa, S.; Yamada, Y.; Komaba, S. Iron phosphide as negative electrode material for Na-ion batteries. *Electrochem. commun.* **2016**, *69*, 11–14.
- (169) Chun, Y.-M.; Shin, H.-C. Electrochemical Synthesis of Iron Phosphides as Anode Materials for Lithium Secondary Batteries. *Electrochim. Acta* **2016**, *209*, 369–378.
- (170) Li, W.-J.; Chou, S.-L.; Wang, J.-Z.; Liu, H.-K.; Dou, S.-X. A new, cheap, productive FeP anode material for sodium-ion batteries. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3682–3685.
- (171) Liu, L.; Li, Q.; Wang, Z.; Yan, J.; Chen, Y. Progress of Metal-Phosphide Electrodes for Advanced Sodium-Ion Batteries. *Funct. Mater. Lett.* **2018**, *11*.
- (172) Schisler, A.; Lönnecke, P.; Huniar, U.; Ahlrichs, R.; Hey-Hawkins, E. Sodium Tetra-*tert*-butylcyclopentaphosphanide: Synthesis, Structure, and Unexpected Formation of a Nickel(0) Tri-*tert*-butylcyclopentaphosphene Complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4217–4219.
- (173) Gómez-Ruiz, S.; Wolf, R.; Bauer, S.; Bittig, H.; Schisler, A.; Lönnecke, P.; Hey-Hawkins, E. Coordination Chemistry of the Cyclo-(P₅tBu₄)⁻ Ion: Monomeric and Oligomeric Copper(I), Silver(I) and Gold(I) Complexes. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4511–4520.
- (174) Gómez-Ruiz, S.; Schisler, A.; Lönnecke, P.; Hey-Hawkins, E. The Versatile Reactivity of cyclo-(P₅tBu₄)⁻ with Complexes of the Nickel Triad. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7974–7982.

- (175) Schisler, A.; Lönnecke, P.; Hey-Hawkins, E. Synthesis and Molecular Structure of the First Rhodium (I) Complex Containing a Tetra-*tert*-butylcyclopentaphosphanide Ligand. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 461–464.
- (176) Kircalı Akdag, A.; Lönnecke, P.; Hey-Hawkins, E. Synthesis and Thermolysis of the Homoleptic Iron(II) Complex $[\text{Fe}\{\text{cyclo}-(\text{P}_5\text{tBu}_4)\}_2]$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 271–274.
- (177) Rabe, G. W.; Yap, G. P. A.; Rheingold, A. L. Lanthanide Phosphido Complexes: A Comparison of the Divalent Homoleptic Species $\text{Ln}[(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2\text{Li}(\text{thf})]_2$ (Ln = Yb, Eu, Sm) Including the Structural Characterization and a Europium-151 Mössbauer Spectrum of $\text{Eu}[(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2\text{Li}(\text{thf})]_2$. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3212–3215.
- (178) Clegg, W.; Izod, K.; Liddle, S. T. Synthesis and crystal structure of a homoleptic, alkali metal-free lanthanide(II) phosphide complex. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *613*, 128–131.
- (179) Stefanescu, D. M.; Yuen, H. F.; Glueck, D. S.; Golen, J. A.; Rheingold, A. L. Synthesis and Structure of Cyclic Gold(I) Phosphanyl Complexes $[\{\text{Au}(\text{PR}_2)\}_n]$. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1046–1048.
- (180) Coburger, P.; Demeshko, S.; Rödl, C.; Hey-Hawkins, E.; Wolf, R. Oxidative P-P Bond Addition to Cobalt (–I): Formation of a Low-Spin Cobalt (III) Phosphanido Complex. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, *56*, 15871–15875.
- (181) Baker, R. T.; Krusic, P. J.; Tulip, T. H.; Calabrese, J. C.; Wreford, S. S. Synthesis and molecular structures of homoleptic dicyclohexylphosphide complexes of early transition metals. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6763–6765.
- (182) Goel, S. C.; Matchett, M. A.; Cha, D.; Chiang, M. Y.; Buhro, W. E. HOMOLEPTIC DISILYLPHOSPHIDO COMPLEXES $(\text{M}[\text{P}(\text{SiR}_3)_2]_x)_n$ AND THEIR USE AS PRECURSORS TO PHOSPHIDE SEMICONDUCTOR NANOCLUSTERS. *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.* **1993**, *76*, 289–292.
- (183) Hey-Hawkins, E. Bis(cyclopentadienyl)zirconium(IV) or -hafnium(IV) Compounds with Si-, Ge-, Sn-, N-, P-, As-, Sb-, O-, S-, Se-, Te-, or Transition Metal-Centered Anionic Ligands. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1661–1717.
- (184) Waterman, R. Metal-phosphido and -phosphinidene complexes in P–E bond-forming reactions. *Dalton Trans.* **2009**, 18–26.
- (185) Jaska, C. A.; Bartole-Scott, A.; Manners, I. Metal-catalyzed routes to rings, chains and macromolecules based on inorganic elements. *Dalton Trans.* **2003**, 4015–4021.
- (186) Leitao, E. M.; Jurca, T.; Manners, I. Catalysis in service of main group chemistry offers a versatile approach to *p*-block molecules and materials. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 817–829.

- (187) Waterman, R. Mechanisms of metal-catalyzed dehydrocoupling reactions. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5629–5641.
- (188) Geer, A. M.; Serrano, Á. L.; De Bruin, B.; Ciriano, M. A.; Tejel, C. Terminal Phosphanido Rhodium Complexes Mediating Catalytic P-P and P-C Bond Formation. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54*, 472–475.
- (189) Waterman, R. Selective Dehydrocoupling of Phosphines by Triamidoamine Zirconium Catalysts. *Organometallics* **2007**, *26*, 2492–2494.
- (190) Serrano, Á. L.; Casado, M. A.; Ciriano, M. A.; De Bruin, B.; López, J. A.; Tejel, C. Nucleophilicity and P-C Bond Formation Reactions of a Terminal Phosphanido Iridium Complex. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 828–839.
- (191) Itazaki, M.; Katsube, S.; Kamitani, M.; Nakazawa, H. Synthesis of vinylphosphines and unsymmetric diphosphines: iron-catalyzed selective hydrophosphination reaction of alkynes and vinylphosphines with secondary phosphines. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 3163–3166.
- (192) Koshti, V.; Gaikwad, S.; Chikkali, S. H. Contemporary avenues in catalytic P-H bond addition reaction: A case study of hydrophosphination. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *265*, 52–73.
- (193) Rosenberg, L. Mechanisms of Metal-Catalyzed Hydrophosphination of Alkenes and Alkynes. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2845–2855.
- (194) Glueck, D. S. Recent Advances in Metal-Catalyzed C-P Bond Formation. *Top. Organomet. Chem.* **2010**, *31*, 65–100.
- (195) Glueck, D. S. Catalytic Asymmetric Synthesis of Chiral Phosphanes. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7108–7117.
- (196) Glueck, D. S. Metal-Catalyzed Nucleophilic Carbon-Heteroatom (C-X) Bond Formation: The Role of M-X Intermediates. *Dalton Trans.* **2008**, 5276–5286.
- (197) Kamitani, M.; Itazaki, M.; Tamiya, C.; Nakazawa, H. Regioselective Double Hydrophosphination of Terminal Arylacetylenes Catalyzed by an Iron Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11932–11935.
- (198) Bange, C. A.; Waterman, R. Challenges in Catalytic Hydrophosphination. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 12598–12605.
- (199) Ganushevich, Y. S.; Miluykov, V. A.; Polyancev, F. M.; Latypov, S. K.; Lönnecke, P.; Hey-Hawkins, E.; Yakhvarov, D. G.; Sinyashin, O. G. Nickel Phosphanido Hydride Complex: An Intermediate in the Hydrophosphination of Unactivated Alkenes by Primary Phosphine.

Organometallics **2013**, *32*, 3914–3919.

- (200) Zhou, J.; Li, T.; Maron, L.; Leng, X.; Chen, Y. A Scandium Complex Bearing Both Methylidene and Phosphinidene Ligands: Synthesis, Structure, and Reactivity. *Organometallics* **2015**, *34*, 470–476.
- (201) Barrow, M. J.; Sim, G. A. Metal-Carbonyl and Metal-Nitrosyl Complexes. Part XVI.¹ Comparison of the Molecular Structures of Dicarbonyl(π -cyclopentadienyl) [bis-(trifluoromethyl)phosphino]iron, $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{CF}_3)_2]$, and Its Oxidation Product, $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{:O})(\text{CF}_3)_2]$, as Determined by X-Ray Crystallography. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 291–295.
- (202) Malish, W.; Angerer, W.; Cowley, A. H.; Norman, N. C. Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ferrio(*t*-butyl)chlorophosphine: a Metallo-Phosphine exhibiting Multifaceted Reactivity. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1811–1812.
- (203) Okazaki, M.; Yoshitomi, T.; Naito, J.; Sato, A.; Komuro, T.; Tobita, H. Recombination of an Fe-Si-P Linkage to an Fe-P-Si Linkage through an Isolable Intermediate Phosphasilaferracyclopropane. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17674–17675.
- (204) Weber, L.; Kaminski, O.; Stammler, H. G.; Neumann, B.; Romanenko, V. D. Synthese Und Strukturbestimmung von 1-Metallo-1,2-Dihydrophospheten ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)(CO)₂M-PCH(E)-C(E)=C-NMe₂ (M = Fe, Ru; E = CO₂Me, CN). *Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.* **1993**, *48*, 1784–1794.
- (205) Brombach, H.; Niecker, E.; Nieger, M. Synthetic Routes to the First P-Metalated Phosphiranes: Synthesis and Structure of (η^5 -Cyclopentadienyl)dicarbonyl[2,2,3-tris(trimethylsilyl)-1 λ^3 -phosphacyclopropyl]iron. *Organometallics* **1991**, *10*, 3949–3951.
- (206) Weber, L.; Frebel, M.; Boese, R. Spaltung Der P=P-Bindung eines Diphosphens Mit N-Methylmaleinsäureimid. Synthese Und Struktur eines Bicyclo[3.1.0]-1-Aza-4-phosphahexa-2,6-dions. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *607*, 139–145.
- (207) Weber, L.; Misiak, H.; Stammler, H.-G.; Neumann, B. Insertionen von Hexafluoraceton in die PX-Bindung von Metallophosphanen des Typs ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)(CO)₂M-PX₂ (M = Fe, Ru; X = Me₃Si, Cl). Strukturbestimmung von ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)(CO)₂Fe-P(SiMe₃)C(CF₃)₂(OSiMe₃). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1730–1735.
- (208) Weber, L.; Schumann, I.; Stammler, H.-G.; Neumann, B. Zum Einfluß des Ringliganden auf Bildungstendenz und Stabilität von Diphosphenyleisenkomplexen des Typs ($\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$)(CO)₂Fe-P=P-Mes* (Mes* = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂). Röntgenstrukturanalyse von ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$)(CO)₂Fe-P(SiMe₃)₂. *Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.* **1992**, *47*, 1134–1140.
- (209) Weber, L.; Kirchoff, R.; Stammler, H. G.; Neumann, B. Synthese und Struktur des

- Diphosphirans ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)(CO)₂Fe-P-C(SiMe₃)₂-PH[Cr(CO)₅]. *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1553–1557.
- (210) Driess, M.; Pritzkow, H.; Winkler, U. Synthesis of (fluorosilyl) phosphido iron and nickel complexes and ferriosilyl-substituted (fluorosilyl) phosphanes and evidence for the formation of a metallo phosphasilene of the type [M]-P=SiR₂. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 313–321.
- (211) Weber, L.; Kleinebeckel, S.; Pumpenmeier, L.; Stammler, H. G.; Neumann, B. Fumarodinitrile: A Versatile Reagent in Phosphaalkene and Arsaalkene Chemistry. *Organometallics* **2002**, *21*, 1998–2005.
- (212) Cooke, M.; Green, M.; Kirkpatrick, D. Pentafluorophenyl Phosphorus and Arsenic Complexes of Iron, Ruthenium, and Molybdenum. *J. Chem. Soc.* **1968**, 1507–1510.
- (213) Weber, L.; Reizig, K.; Boese, R. (Phosphinocarbonyl)eisen-Komplexe - eine neuartige Komplexklasse. *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1193–1203.
- (214) Schäfer, V. H. Phosphido- und Bistrimethylsilylphosphidokomplexe des Eisens. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *467*, 105–122.
- (215) Hickey, A. K.; Muñoz, S. B.; Lutz, S. A.; Pink, M.; Chen, C.-H.; Smith, J. M. Arrested α -hydride migration activates a phosphido ligand for C–H insertion. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 412–415.
- (216) Pyykkö, P. Understanding the eighteen-electron rule. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4336–4340.
- (217) Hashimoto, H.; Kurashima, K.; Tobita, H.; Ogino, H. Reactions of a phosphido-bridged unsymmetrical diiron complex ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)Fe₂(CO)₄(μ -CO)(μ -PPh₂) with various alkynes. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1481–1495.
- (218) Layfield, R. A. Organometallic Single-Molecule Magnets. *Organometallics* **2014**, *33*, 1084–1099.
- (219) Gimbert-Suriñach, C.; Bhadbhade, M.; Colbran, S. B. Bridgehead Hydrogen Atoms Are Important : Unusual Electrochemistry and Proton Reduction at Iron Dimers with Ferrocenyl-Substituted Phosphido Bridges. *Organometallics* **2012**, *31*, 3480–3491.
- (220) Domańska-Babul, W. REAKCJE DIFOSFANÓW R₂P-P(SiMe₃)₂ ORAZ ICH POCHODNYCH LITOWYCH R₂P-P(SiMe₃)Li Z FOSFANOWYMI KOMPLEKSAMI [(R'₃P)₂MCl₂], M = Pt, Pd, Ni; *Praca doktorska*; Politechnika Gdańska, 2007.
- (221) Zauliczny, M.; Ordyszewska, A.; Pikies, J.; Grubba, R. Bonding in Phosphanylphosphinidene Complexes of Transition Metals and Their Correlation with

- Structures , ^{31}P NMR Spectra , and Reactivities. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 3131–3141.
- (222) Grubba, R.; Zauliczny, M.; Ponikiewski, Ł.; Pikies, J. The reactivity of 1,1-dichloro-2,2-di-*tert*-butyldiphosphane towards lithiated metal carbonyls. The new entry to phosphanylphosphinidene dimers. *Dalton Trans.* **2016**, 45, 4961–4964.
- (223) Ertl, G.; Knözinger, H.; Schüth, F.; Weitkamp, J. *Handbook of Heterogenous Catalysis*; Wiley-VCH: Weinheim, 2008.
- (224) Fürstner, A. Iron Catalysis in Organic Synthesis: A Critical Assessment of What It Takes To Make This Base Metal a Multitasking Champion. *ACS Cent. Sci.* **2016**, 2, 778–789.
- (225) Bauer, I.; Knölker, H.-J. Iron Catalysis in Organic Synthesis. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 3170–3387.
- (226) Bolm, C.; Legros, J.; Le Paih, J.; Zani, L. Iron-Catalyzed Reactions in Organic Synthesis. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 6217–6254.
- (227) Plietker, B. *Iron Catalysis. Fundamentals and Applications*; Springer: Heidelberg, 2011.
- (228) Bauer, E. *Iron Catalysis II*; Springer International Publishing: Cham, 2015.
- (229) Bullock, R. M. *Catalysis without Precious Metals*; Wiley-VCH: Weinheim, 2010.
- (230) Marek, I.; Rappoport, Z. *The Chemistry of Organoiron Compounds*; Wiley: Chichester, 2014.
- (231) Bertini, I.; Gray, H. B.; Lippard, S. J.; Valentine, J. S. *Bioinorganic Chemistry*; University of Science Books: Mill Valey, 1994.
- (232) Reppe, W.; Vetter, H. Synthesen mit Metallcarbonylwasserstoffen. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1953**, 582, 133–161.
- (233) Mond, L.; Quinke, F. Note on Volatile Compound of Iron with Carbonic Oxide. *J. Chem. Soc.* **1891**, 59, 604–607.
- (234) Kealy, T. J.; Pauson, P. L. A New Type of Organo-Iron Compound. *Nature* **1951**, 168, 1039–1040.
- (235) Collman, J. P. Disodium Tetracarbonylferrate—a Transition-Metal Analog of a Grignard Reagent. *Acc. Chem. Res.* **1975**, 8, 342–347.
- (236) Riener, K.; Haslinger, S.; Raba, A.; Högerl, M. P.; Cokoja, M.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. Chemistry of Iron *N*-Heterocyclic Carbene Complexes: Syntheses, Structures, Reactivities, and Catalytic Applications. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 5215–5272.
- (237) Gopalaiah, K. Chiral Iron Catalysts for Asymmetric Synthesis. *Chem. Rev.* **2013**, 113,

3248–3296.

- (238) Bézier, D.; Sortais, J. B.; Darcel, C. N-Heterocyclic Carbene Ligands and Iron: An Effective Association for Catalysis. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 19–33.
- (239) Correa, A.; García Mancheño, O.; Bolm, C. Iron-catalysed carbon-heteroatom and heteroatom-heteroatom bond forming processes. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1108–1117.
- (240) Bielański, A. *Podstawy Chemii Nieorganicznej*; Wydawnictwo Naukowe PWN: Warszawa, 2007.
- (241) Ochocki, J.; Kotyński, A.; Zyner, E.; Kalinowska-Lis, U.; Nawrot-Modranka, J.; Modranka, R.; Dzierkacz, I. *Ćwiczenia Z Chemii Ogólnej Z Elementami Chemii Nieorganicznej I Bionieorganicznej*; Wydawnictwo Uniwersytetu Medycznego: Łódź, 2010.
- (242) Wstęp do ćwiczenia: Katalityczne Odwodornienie Heksanu
http://beta.chem.uw.edu.pl/people/JSkupinska/cw12/cw_12_wstep.pdf.
- (243) Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; Mctavish, S. J.; Solan, G. A.; White, J. P.; Williams, D. J. Novel olefin polymerization catalysts based on iron and cobalt. *Chem. Commun.* **1998**, *311*, 849–850.
- (244) Small, B. L.; Brookhart, M. Iron-Based Catalysts with Exceptionally High Activities and Selectivities for Oligomerization of Ethylene to Linear α -Olefins. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7143–7144.
- (245) Louie, J.; Grubbs, R. H. Highly active iron imidazolydene catalysts for atom transfer radical polymerization. *Chem. Commun.* **2000**, *1363*, 1479–1480.
- (246) Shang, R.; Ilies, L.; Nakamura, E. Iron-Catalyzed C–H Bond Activation. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9086–9139.
- (247) Chatt, J.; Davidson, J. M. The Tautomerism of Arene and Ditertiary Phosphine Complexes of Ruthenium(0), and the Preparation of New Types of Hydrido-complexes of Ruthenium(II). *J. Chem. Soc.* **1965**, *111*, 843–855.
- (248) Lyons, T.; Sanford, M. Palladium-Catalyzed Ligand-Directed C–H Functionalization Reactions. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1147–1169.
- (249) Arockiam, P. B.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H. Ruthenium(II)-Catalyzed C–H Bond Activation and Functionalization. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5879–5918.
- (250) Colby, D. A.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. Rhodium-Catalyzed C–C Bond Formation via Heteroatom-Directed C–H Bond Activation. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 624–655.
- (251) Colby, D. A.; Tsai, A. S.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. Rhodium Catalyzed Chelation-

- Assisted C-H Bond Functionalization Reactions. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 814–825.
- (252) Wong, M. Y.; Yamakawa, T.; Yoshikai, N. Iron-Catalyzed Directed C2-Alkylation and Alkenylation of Indole with Vinylarenes and Alkynes. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 442–445.
- (253) Hindson, K. Cooperative & Redox Non-Innocent Ligands in Directing Organometallic Reactivity. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 340–342.
- (254) Grützmacher, H. Cooperating Ligands in Catalysis. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47*, 1814–1818.
- (255) Zell, T.; Milstein, D. Hydrogenation and Dehydrogenation Iron Pincer Catalysts Capable of Metal–Ligand Cooperation by Aromatization/Deaomatization. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1979–1994.
- (256) Lichtenberg, C.; Viciu, L.; Adelhardt, M.; Sutter, J.; Meyer, K.; De Bruin, B.; Grützmacher, H. Low-Valent Iron(I) Amido Olefin Complexes as Promoters for Dehydrogenation Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5766–5771.
- (257) Hazari, N. Homogeneous iron complexes for the conversion of dinitrogen into ammonia and hydrazine. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4044–4056.
- (258) Sacco, A.; Aresta, M. Nitrogen Fixation: Hydrido- and Hydrido-Nitrogen-Complexes of Iron(II). *Chem. Commun.* **1968**, 1223–1224.
- (259) Hills, A.; Hughes, D. L.; Jimenez-Tenorio, M.; Leigh, G. J.; Rowley, A. T. Bis[1,2-bis(dimethylphosphino)ethane]dihydrogenhydridoiron(II) Tetrphenylborate as a Model for the Function of Nitrogenases. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 3041–3049.
- (260) Leigh, G. J.; Jimenez-Tenorio, M. Exchange of Dinitrogen between Iron and Molybdenum Centers and the Reduction of Dinitrogen Bound to Iron: Implications for the Chemistry of Nitrogenases. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5862–5863.
- (261) Hall, D. A.; Leigh, G. J. Reduction of dinitrogen bound at an iron(0) centre. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3539–3541.
- (262) Chatt, J.; Dilworth, J. R.; Richards, R. L. Recent Advances in the Chemistry of Nitrogen Fixation. *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 589–625.
- (263) Vela, J.; Smith, J. M.; Yu, Y.; Ketterer, N. A.; Flaschenriem, C. J.; Lachicotte, R. J.; Holland, P. L. Synthesis and Reactivity of Low-Coordinate Iron(II) Fluoride Complexes and Their Use in the Catalytic Hydrodefluorination of Fluorocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7857–7870.
- (264) Bernoud, E.; Oulié, P.; Guillot, R.; Mellah, M.; Hannedouche, J. Well-Defined Four-Coordinate iron(II) Complexes For Intramolecular Hydroamination of Primary Aliphatic

Alkenylamines. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4930–4934.

- (265) King, A. K.; Buchard, A.; Mahon, M. F.; Webster, R. L. Facile, Catalytic Dehydrocoupling of Phosphines Using β -Diketiminato Iron(II) Complexes. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 15960–15963.
- (266) Espinal-Viguri, M.; King, A. K.; Lowe, J. P.; Mahon, M. F.; Webster, R. L. Hydrophosphination of Unactivated Alkenes and Alkynes Using Iron(II): Catalysis and Mechanistic Insight. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7892–7897.
- (267) King, A. K.; Gallagher, K. J.; Mahon, M. F.; Webster, R. L. Markovnikov *versus* anti-Markovnikov hydrophosphination: Divergent reactivity using an iron(II) β -diketiminato pre-catalyst. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 9039–9043.
- (268) Espinal-Viguri, M.; Neale, S.; Coles, N. T.; Macgregor, S. A.; Webster, R. L.; Espinal-viguri, M.; Neale, S. E.; Coles, N. T.; Macgregor, S. A.; Webster, R. L. Room Temperature Iron-Catalyzed Transfer Hydrogenation and Regioselective Deuteration of Carbon-Carbon Double Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 572–582.
- (269) Coles, N. T.; Mahon, M. F.; Webster, R. L. Phosphine- and Amine-Borane Dehydrocoupling Using a Three-Coordinate Iron(II) β -Diketiminato Precatalyst. *Organometallics* **2017**, *36*, 2262–2268.
- (270) Coles, N. T.; Webster, R. L. Iron Catalyzed Dehydrocoupling of Amine- and Phosphine-Boranes. *Isr. J. Chem.* **2017**, *57*, 1070–1081.
- (271) Kaniewska, K. Kompleksy Żelaza Z Ligandami Fosfinidowymi; *Praca Inżynierska*; Politechnika Gdańska, 2013.
- (272) Kaniewska, K. Synteza i Badania Strukturalne Fosfanylofosfidowych Kompleksów Żelaza; *Praca Magisterska*; Politechnika Gdańska, 2014.
- (273) Bai, G.; Wei, P.; Das, A. K.; Stephan, D. W. P–H and P–P bond activation by Ni(I) and Fe(I) β -diketiminato-complexes. *Dalton Trans.* **2006**, 1141–1146.
- (274) Itazaki, M.; Katsube, S.; Kamitani, M.; Nakazawa, H. Synthesis of vinylphosphines and unsymmetric diphosphines: iron-catalyzed selective hydrophosphination reaction of alkynes and vinylphosphines with secondary phosphines. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 3163–3166.
- (275) Petz, W.; Weller, F. Über die Reaktion von $KPPh_2$ mit $Fe(CO)_5$ Und $Fe(CO)_4CS$; Molekülstruktur von $[(CO)_4FePPh_2]$. *Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.* **1996**, *51*, 715–721.
- (276) Eckert, N. A.; Smith, J. M.; Lachicotte, R. J.; Holland, P. L. Low-Coordinate Iron(II) Amido

- Complexes of β -Diketiminates: Synthesis, Structure, and Reactivity. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3306–3321.
- (277) Cowley, R. E.; Deyonker, N. J.; Eckert, N. A.; Cundari, T. R.; Debeer, S.; Bill, E.; Ottenwaelder, X.; Flaschenriem, C.; Holland, P. L. Three-Coordinate Terminal Imidoiron(III) Complexes: Structure, Spectroscopy, and Mechanism of Formation. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (13), 6172–6187.
- (278) Kaniewska, K.; Dragulescu-Andrasi, A.; Ponikiewski, Ł.; Pikies, J.; Stoian, S. A.; Grubba, R. Syntheses, Structures and Reactivity of Terminal Phosphido Complexes of Iron(II) Supported by a β -Diketiminato Ligand. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 4298–4308.
- (279) Gütlich, P.; Bill, E.; Trautwein, A. X. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and Applications*; Springer-Verlag: Berlin, 2011.
- (280) McWilliams, S. F.; Brennan-Wydra, E.; Cory MacLeod, K.; Holland, P. L. Density Functional Calculations for Prediction of ^{57}Fe Mössbauer Isomer Shifts and Quadrupole Splittings in β -Diketiminato Complexes. *ACS Omega* **2017**, *2*, 2594–2606.
- (281) Espinal-Viguri, M.; Mahon, M. F.; Tyler, S. N. G.; Webster, R. L. Iron catalysis for the synthesis of ligands: Exploring the products of hydrophosphination as ligands in cross-coupling. *Tetrahedron* **2017**, *73*, 64–69.
- (282) Espinal-Viguri, M.; Woof, C. R.; Webster, R. L. Iron-catalyzed hydroboration: unlocking reactivity through ligand modulation. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11605–11608.
- (283) Sun, M.; Zhang, H. Y.; Han, Q.; Yang, K.; Yang, S. D. Nickel-Catalyzed C-P Cross-Coupling by C-CN Bond Cleavage. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9566–9570.
- (284) Heurich, T.; Qu, Z.-W.; Nožinović, S.; Schnakenburg, G.; Matsuoka, H.; Grimme, S.; Schiemann, O.; Streubel, R. Synthesis and Rearrangement of *P*-Nitroxyl-Substituted P^{III} and P^{V} Phosphanes: A Combined Experimental and Theoretical Case Study. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 10102–10110.
- (285) Cho, J.; Jeon, S.; Wilson, S. A.; Liu, L. V.; Kang, E. A.; Braymer, J. J.; Lim, M. H.; Hedman, B.; Hodgson, K. O.; Valentine, J. S.; Solomon, E. I.; Nam, W. Structure and reactivity of a mononuclear non-haem iron(III)-peroxo complex. *Nature* **2011**, *478*, 502–505.
- (286) Sekino, M.; Furutachi, H.; Tojo, R.; Hishi, A.; Kajikawa, H.; Suzuki, T.; Suzuki, K.; Fujinami, S.; Akine, S.; Sakata, Y.; Ohta, T.; Hayami, S.; Suzuki, M. New mechanistic insight into intramolecular aromatic ligand hydroxylation and benzyl alcohol oxidation initiated by well-defined (μ -peroxo)diiron(III) complex. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8838–8841.
- (287) Nam, W. Synthetic Mononuclear Nonheme Iron–Oxygen Intermediates. *Acc. Chem. Res.*

2015, 48, 2415–2423.

- (288) Zapata-Rivera, J.; Caballol, R.; Calzado, C. J. Comparing the peroxo/superoxo nature of the interaction between molecular O₂ and β-diketiminato-copper and nickel complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 20241–20247.
- (289) Lindahl, P. A. Metal-metal bonds in biology. *J. Inorg. Biochem.* **2012**, 106, 172–178.
- (290) Hess, C. R.; Weyhermüller, T.; Bill, E.; Wieghardt, K. {[Fe(tim)}₂]: An Fe-Fe Dimer Containing an Unsupported Metal-Metal Bond and Redox-Active N₄ Macrocyclic Ligands. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, 48, 3703–3706.
- (291) Böttcher, H.-C.; Krug, A.; Hartung, H. SYNTHESIS AND X-RAY CRYSTAL STRUCTURE OF [Fe₂(CO)₅(μ-PBu^t)₂(μ-PCy₂)(dppm-P)]: A COMPLEX CONTAINING Dppm [Dppm = BIS(DIPHENYLPHOSPHINO)METHANE] IN THE RARE MONODENTATE COORDINATION. *Polyhedron* **1995**, 14, 901–905.
- (292) Smith, W. F.; Yule, J.; Taylor, N. J.; Paik, H. N.; Carty, A. J. Synthesis and Spectroscopic Characterization of Binuclear, Phosphido-Bridged σ-π-Acetylido Complexes of Iron. X-Ray Structure of a Triphenylphosphine Derivative. *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 1593–1600.
- (293) Walther, B.; Hartung, H.; Reinhold, J.; Jones, P. G.; Mealli, C.; Böttcher, H.; Baumeister, U.; Krug, A.; Moeckel, A. Structure and Bonding of the Coordinatively Unsaturated Complexes [Fe₂(CO)₅(μ-PR₂)(μ-PR'₂)] (Fe = Fe) (R = R' = Bu^t; R = Ph, R' = Bu^t). Reaction of Na[Fe₂(μ-CO)(CO)₆(μ-PR₂)] with R'₂PCl, (R, R' = Ph, Cy, Me, Bu^t). *Organometallics* **1992**, 11, 1542–1549.
- (294) Ginsburg, R. E.; Berg, J. M.; Rothrock, R. K.; Collman, J. P.; Hodgson, K. O.; Dahl, L. F. Geometrical Influence of Solid-State Ion-Pair Interactions of Alkali Metal Ions with a Binuclear Iron Acyl Monoanion, [Fe₂(CO)₅(C(O)R)(μ²-PPh₂)₂] (Where R = Ph, Me). Structural Analyses of the [Li(THF)₃]⁺, [Na(THF)₂]⁺, and [(Ph³P)²N]⁺ Salts. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 7218–7231.
- (295) Shi, Y.-C.; Yang, Wei, Shi, Ying, Cheng, D.-C. Syntheses, Crystal Structures, and Electrochemical Studies of Fe₂(CO)₆(μ-PPh₂)(μ-L) (L = OH, OPh₂, PPh₂). *J. Coord. Chem.* **2014**, 67, 2330–2343.
- (296) Clegg, W. Crystal Structure of Bis[μ-bis(trifluoromethyl)phosphido]-tetranitrosyldiiron, Fe₂(NO)₄[μ-P(CF₃)₂]₂. *Inorg. Chem* **1976**, 15, 2928–2931.
- (297) Walther, B.; Hartung, H.; Reinhold, J.; Jones, P. G.; Böttcher, H.-C.; Baumeister, U.; Krug, A. Ein ungewöhnliches Paar Bis(phosphido)-verbrückter Dieisencarbonylkomplexe: [Fe₂(CO)_n{μ-P(tBu)₂}{μ-PCy₂}] (n = 5,6). *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1379–1382.
- (298) Böttcher, H.-C.; Mayer, P.; Mayer, T. Synthesis and Molecular Structure of [Fe₂(μ-Pt

- $\text{Bu}_2)_2(\text{NO})_4]$. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2013**, 639, 2609–2611.
- (299) CCDC. CSD v. 5.39, aktualizacja wrzesień 2018.
- (300) Femoni, C.; Iapalucci, M. C.; Longoni, G.; Zacchini, S. The chemistry of hydridocarbonylferrates revisited: syntheses and structures of the new $[\text{H}_2\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}]^{2-}$ and $[\text{HFe}_5(\text{CO})_{14}]^{3-}$ anions, and the $[\text{Fe}(\text{DMF})_4][\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}(\mu_5\text{-}\eta^2\text{-CO})(\mu\text{-H})]_2$ adduct containing an unprecedented isocarbonyl. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 8685–8694.
- (301) Steigerwald, M. L.; Siegrist, T.; Stuczynski, S. M.; Kwon, Y.-U. $(\text{Et}_3\text{P})_4\text{Fe}_4\text{Te}_4$ - An Intermediate between Molecular Reagents And Solid-State Products. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3155–3156.
- (302) Steigerwald, M. L.; Siegrist, T.; Gyorgy, E. M.; Hessen, B.; Kwon, Y.-U.; Tanzler, S. M. Effect of Diverse Ligands on the Course of a Molecules-to-Solids Process and Properties of Its Intermediates. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3389–3395.
- (303) Holt, E. M.; Whitmire, K. H.; Shriver, D. F. Nucleophilic Attack and Structural Rearrangements in Some Iron Carbonyl Cluster Carbides. Syntheses, Structures, and Reactions of the Tetrahedral Four-Iron Clusters $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-COCH}_3)]^-$ and $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}(\text{CCH}_3)]^-$. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5621–5626.
- (304) Laskowski, E. J.; Frankerl, R. B.; Gillum, W. O.; Papaefthymiou, G. C.; Renaud, J.; Ibers, J. A.; Holm, R. H.; Holm, R. H. Synthetic Analogues of the 4-Fe Active Sites of Reduced Ferredoxins. Electronic Properties of Tetranuclear Trianions $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{3-}$ and the Structure of $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{N}]_3[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SC}_6\text{H}_5)_4]$. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 5315–5322.
- (305) Goh, C.; Segal, B. M.; Huang, J.; Long, J. R.; Holm, R. H. Polycubane Clusters: Synthesis of $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{PR}_3)_4]^{1+,0}$ (R = But, Cy, Pri) and $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^{0}$ Core Aggregation upon Loss of Phosphine. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11844–11853.
- (306) Masud, J.; Umapathi, S.; Ashokaan, N.; Nath, M. Iron phosphide nanoparticles as an efficient electrocatalyst for the OER in alkaline solution. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 9750–9754.
- (307) Flak, D.; Chen, Q.; Mun, B. S.; Liu, Z.; Rękas, M.; Braun, A. *In situ* ambient pressure XPS observation of surface chemistry and electronic structure of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, 455, 1019–1028.
- (308) Amin, M.; Saracoglu, M.; El-Bagoury, N.; Sharshar, T.; Ibrahim, M.; Wysocka, J.; Ryl, J. Microstructure and Corrosion Behaviour of Carbon Steel and Ferritic and Austenitic Stainless Steels in NaCl Solutions and the Effect of *p*-Nitrophenyl Phosphate Disodium Salt. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2016**, 11, 10029–10052.
- (309) Puziy, A. M.; Poddubnaya, O. I.; Socha, R. P.; Gurgul, J.; Wisniewski, M. XPS and NMR

studies of phosphoric acid activated carbons. *Carbon* **2008**, *46*, 2113–2123.

- (310) Ryl, J.; Wysocka, J.; Cieslik, M.; Gerengi, H.; Ossowski, T.; Krakowiak, S.; Niedzialkowski, P. Understanding the origin of high corrosion inhibition efficiency of bee products towards aluminium alloys in alkaline environments. *Electrochim. Acta* **2019**, *304*, 263–274.
- (311) Domańska-Babul, W.; Chojnacki, J.; Matern, E.; Pikies, J. Reactions of $R_2P-P(SiMe_3)Li$ with $[(R'_3P)_2PtCl_2]$. A general and efficient entry to phosphanylphosphinidene complexes of platinum. Syntheses and structures of $[(\eta^2-P=P^iPr_2)Pt(p-Tol_3P)_2]$, $[(\eta^2-P=P^iBu_2)Pt(p-Tol_3P)_2]$, $[(\eta^2-P=P(N^iPr_2)_2)Pt(p-Tol_3P)_2]$ and $[(Et_2PhP)_2Pt]_2P_2$. *Dalton Trans.* **2009**, 146–151.
- (312) Pikies, J.; Baum, E.; Matern, E.; Chojnacki, J.; Grubba, R.; Robaszkiewicz, A. A new synthetic entry to phosphinophosphinidene complexes. Synthesis and structural characterisation of the first side-on bonded and the first terminally bonded phosphinophosphinidene zirconium complexes $[\mu-(1,2:2-\eta^1-Bu_2P=P)\{Zr(Cl)Cp_2\}_2]$ and $\{Zr(PPhMe_2)Cp_2\}(\eta^1-P-P^iBu_2)$. *Chem. Commun.* **2004**, 2478–2479.
- (313) Grubba, R.; Baranowska, K.; Chojnacki, J.; Pikies, J. Access to Side-On Bonded Tungsten Phosphanylphosphinidene Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3263–3265.
- (314) Grubba, R.; Ordyszewska, A.; Ponikiewski, Ł.; Gudat, D.; Pikies, J. An investigation on the chemistry of the $R_2P=P$ ligand: Reactions of a phosphanylphosphinidene complex of tungsten(VI) with electrophilic reagents. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 2172–2179.
- (315) Wiśniewska, A.; Baranowska, K.; Grubba, R.; Matern, E.; Pikies, J. Reactions of Lithium Salts of Triphosphanes $tBu_2P-PLi-PtBu_2$ and $tBu_2P-PLi-P(NEt_2)_2$ with Metal Complexes $[(R_3P)_2MCl_2]$ ($M = Ni, Pd, Pt, R_3P = Et_3P, pTol_3P, Ph_2EtP, iPr_3P$). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1549–1556.
- (316) Eichhöfer, A.; Lan, Y.; Mereacre, V.; Bodenstein, T.; Weigend, F. Slow Magnetic Relaxation in Trigonal-Planar Mononuclear Fe(II) and Co(II) Bis(trimethylsilyl)amido Complexes - A Comparative Study. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1962–1974.
- (317) Grubba, R.; Wiśniewska, A.; Baranowska, K.; Matern, E.; Pikies, J. General route for the synthesis of terminal phosphanylphosphido complexes of Zr(IV) and Hf(IV): Structural investigations of the first zirconium complex with a phosphanylphosphido ligand. *Polyhedron* **2011**, *30*, 1238–1243.
- (318) Marinetti, A.; Genêt, J. P. Recent developments in the synthesis and catalytic applications of chiral phosphetanes. *Comptes Rendus Chim.* **2003**, *6*, 507–514.
- (319) Appel, R.; Gudat, D.; Niecke, E.; Nieger, M.; Porz, C.; Westermann, H. Synthese und Struktur aminosubstituierter Tetrachosphetane. *Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.* **1991**, *46* (7), 865–883.

- (320) Stoian, S. A.; Smith, J. M.; Holland, P. L.; Münck, E.; Bominaar, E. L. Mössbauer, Electron Paramagnetic Resonance, and Theoretical Study of a High-Spin, Four-Coordinate Fe(II) Diketimate Complex. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8687–8695.
- (321) MacDonnell, F. M.; Ruhlandt-Senge, K.; Ellison, J. J.; Holm, R. H.; Power, P. P. Sterically Encumbered Iron(II) Thiolate Complexes: Synthesis and Structure of Trigonal Planar $[\text{Fe}(\text{SR})_3]^-$ ($\text{R} = 2,4,6\text{-}t\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) and Mössbauer Spectra of Two- and Three-Coordinate Complexes. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1815–1822.
- (322) Sanakis, Y.; Power, P. P.; Stubna, A.; Münck, E. Mössbauer Study of the Three-Coordinate Planar Fe^{II} Thiolate Complex $[\text{Fe}(\text{SR})_3]^-$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_2\text{-}2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3$): Model for the Trigonal Iron Sites of the MoFe_7S_9 :Homocitrate Cofactor of Nitrogenase. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2690–2696.
- (323) Pyykkö, P.; Atsumi, M. Molecular single-bond covalent radii for elements 1-118. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186–197.
- (324) Becker, G.; Schmidt, H.; Uhl, G.; Uhl, W. TRIS(TRIMETHYLSILYL)PHOSPHINE AND LITHIUM BIS(TRIMETHYLSILYL)PHOSPHIDE·BIS(TETRAHYDROFURAN). *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 243–249.
- (325) Zhu, K.; Achord, P. D.; Zhang, X.; Krogh-Jespersen, K.; Goldman, A. S. Highly Effective Pincer-Ligated Iridium Catalysts for Alkane Dehydrogenation. DFT Calculations of Relevant Thermodynamic, Kinetic, and Spectroscopic Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13044–13053.
- (326) King, R. B.; Sundaram, P. M. Bis(dialkylamino)phosphines. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1784–1789.
- (327) Panda, A.; Stender, M.; Wright, R. J.; Olmstead, M. M.; Klavins, P.; Power, P. P. Synthesis and Characterization of Three-Coordinate and Related β -Diketimate Derivatives of Manganese, Iron, and Cobalt. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3909–3916.
- (328) Dodds, D. L.; Haddow, M. F.; Orpen, A. G.; Pringle, P. G.; Woodward, G. Stereospecific Diphosphination of Activated Acetylenes: A General Route to Backbone-Functionalized, Chelating 1,2-Diphosphinoethenes. *Organometallics* **2006**, *25*, 5937–5945.
- (329) Aime, S.; Harris, R. K.; McVicker, E. M.; Fild, M. Multinuclear Magnetic Resonance Studies. Part 2. Diphosphanes and Dithioxodi- λ^5 -phosphanes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2144–2153.
- (330) Köster, R.; Tsay, Y.; Synoradzki, L. Reaktionen des Diphenylphosphanoxids mit Organodiboranen(6) - Struktur einer Zwitterionischen POB -Verbindung. *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1117–1123.