



Uniwersytet  
ŁÓDZKI

## **Autoreferat**

(załącznik 2a)

dr Arkadiusz Kłys

Pracownia Spektroskopii Molekularnej

Wydział Chemii

Uniwersytet Łódzki

2016

### 1.1 Imiona i Nazwisko: Arkadiusz Feliks Kłys

### 1.2 Zdobyte wykształcenie i uzyskane stopnie zawodowe

- 1991-1996 studia na Wydziale Matematyczno-Fizyczno-Chemicznym Uniwersytetu Łódzkiego
- 1996 – tytuł magistra chemii, Uniwersytet Łódzki
- 2001- stopień doktora nauk chemicznych w zakresie chemii
- 2002-2009 - studia na Wydziale Farmaceutycznym Uniwersytetu Medycznego w Łodzi
- 2009- tytuł magistra farmacji, Uniwersytet Medyczny w Łodzi

### 1.3 Przebieg pracy zawodowej

- 1996- uzyskanie tytułu magistra Uniwersytet Łódzki, Wydział Mat-Fiz-Chem, kierunek Chemia
- 1996-2001 – zatrudnienie na stanowisku asystenta w Katedrze Chemii Organicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki
- 2001- uzyskanie stopnia doktora nauk chemicznych, Uniwersytet Łódzki, Wydział Fizyki i Chemii, specjalizacja chemia
- 2001-2009– zatrudnienie na stanowisku adiunkta w Katedrze Chemii Organicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki
- lata 2001 -2005 staż podoktorski w McMaster University Hamilton Canada sumaryczna długość stażu 18 m-cy
- 2009-2014 zatrudnienie na stanowisku adiunkta i powierzenie funkcji kierownika Pracowni Spektroskopii Molekularnej, Wydziału Chemii, Uniwersytetu Łódzkiego
- 2014- 2016 - zatrudnienie na stanowisku asystenta naukowego i powierzenie funkcji kierowniczych w Pracowni Spektroskopii Molekularnej, Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki
- 09.2016 – zatrudnienie na stanowisku starszego specjalisty chemika etat (naukowo-techniczny) w Katedrze Chemii Organicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki

### 1.4 Statystyka dorobku naukowo-badawczego

Wynikiem mojej pracy naukowej jest zbiór recenzowanych publikacji w czasopiśmie specjalistycznych z listy Filadelfijskiego Instytutu Naukowego, wystąpienia konferencyjne oraz inna działalność naukowa. Zestawienia statystyczne, podsumowujące wyniki mojej pracy naukowej przedstawione są poniżej (wg bazy Scopus i Web of Science, dane z 01.12.2016r.):

- całkowita lista publikacji: - **28**, w tym:
  - przed doktoratem **5** publikacji wszystkie z listy filadelfijskiej
  - po doktoracie **23** publikacje (w tym **1** spoza listy filadelfijskiej)
- sumaryczny Impact Factor dla wszystkich publikacji: **57,042** (2,113 na jedną pracę)
- suma punktów MNiSW: **700** ( 25,0 na jedną pracę)
  
- sumaryczny IF prac stanowiących podstawę habilitacji: **15,167** ( 2,17 na jedną pracę)
- suma punktów MNiSW prac stanowiących podstawę habilitacji: **190** (27,1 na jedną pracę)
  
- sumaryczny IF prac przed uzyskaniem stopnia doktora: **12,616** ( 2,52 na jedną pracę)
- suma punktów MNiSW prac przed uzyskaniem stopnia doktora: **145** ( 29 na jedna pracę)
  
- sumaryczny IF prac po uzyskaniu stopnia doktora: **42,318** ( 2,015 na jedną pracę)
- suma punktów MNiSW prac po uzyskaniu stopnia doktora: **530** ( 35,3 na jedna pracę)
  
- liczba cytowań: **165** (Scopus); **146** (Web of Science) ; bez autocytowań : **120** (Scopus); **124** (Web of Science)
- indeks Hirscha: **8** (wg. Scopus i Web of Science)
- wystąpienia na konferencjach krajowych i zagranicznych :25
- granty naukowo- badawcze: jako kierownik – **1**, jako wykonawca - **5**
- 1** - grant habilitacyjny MNiSWN **204 331837** Synteza i właściwości pochodnych 1,1'-difosfaferrocenu jako potencjalnych materiałów dla optyki nieliniowej w ramach konkursu 37 z 01.02.2009 – kierownik grantu

## **2. Wskazanie osiągnięcia naukowego wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):**

### 2.1 Tytuł osiągnięcia naukowego:

**„Pochodne heterometalocenów: czynność optyczna i kompleksy koordynacyjne”**

### 2.2 Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego

H1. Kłys, A., Zakrzewski, J., Jerzykiewicz, L.

*Resolution and determination of the absolute configuration of 3,3',4,4'-tetramethyl-1,1'-diphosphaferrocene-2-carboxaldehyde.*

**Tetrahedron Asymmetry**, 2003, Vol. 14, Issue 21, pp. 3343-3346

IF(2015) = 2,108, IF<sub>5</sub>(2015) = 1,973, punkty MNiSW – 25 pkt

Liczba cytowań (bez autocytowań): 6 (4)

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu i wykonaniu syntez, opracowaniu metodologii rozdzielania otrzymanej serii diastereoizomerów, dyskusji podczas współredagowania manuskryptu, napisaniu części eksperymentalnej wraz z analizą uzyskanych widm NMR i IR. Mój udział procentowy w odniesieniu do całości pracy oceniam na: 85%.

H2. **Kłys, A., Małecka, M., Zakrzewski, J.**

*Synthesis and structure determination of stereoisomeric 2,2'-dibenzoyl-3,3',4,4'-tetramethyl-1,1'-diphosphaferrocenes.*

**J. Arkivoc** Vol. 2007, Issue 6, pp. 172-178

IF(2015)= 1,165, IF<sub>5</sub>(2015)= 1.181 punkty MNiSW – 20 pkt

Liczba cytowań (bez autocytowań): 0 (0)

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu i wykonaniu syntez, opracowaniu metody rozdzielania otrzymanych związków, współredagowaniu manuskryptu, dyskusji otrzymanych wyników, napisaniu części eksperymentalnej wraz z analizą uzyskanych widm NMR. Mój udział procentowy w odniesieniu do całości pracy oceniam na: 75%.

H3. **Mucha, B., Kłys, A., Rybarczyk-Pirek, A., Zakrzewski, J.**

*Diastereospecific addition of Grignard reagents to 3,3',4,4'-tetramethyl-1,1'-diphosphaferrocene-2-carbox aldehyde.*

**Tetrahedron Asymmetry**, 2007, Vol. 18, Issue 15, pp. 1766-1768

IF(2015)= 2,108, IF<sub>5</sub>(2015)= 1,973 punkty MNiSW – 25 pkt

Liczba cytowań (bez autocytowań): 5 (4)

Mój wkład w powstanie pracy polegał na wykonaniu części syntez, zaplanowaniu przeprowadzonych eksperymentów, opracowaniu metody rozdzielania otrzymanych związków, współredakcji manuskryptu, dyskusji wyników, napisaniu części

eksperymentalnej wraz z analizą uzyskanych widm NMR. Mój udział procentowy w odniesieniu do całości pracy oceniam na: 60%.

H4. **Kłys, A.**, Rybarczyk-Pirek, A., Zakrzewski, J.

*Reaction of 3,3',4,4'-tetramethyl-1,1'-diphosphaferrocene with [Re<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]: Novel coordination modes of the 1,1'-diphosphaferrocene ligand.*

**Journal of Organometallic Chemistry**, 2008, 693 (7), pp. 1166-1170

IF(2015)= 2,336, IF<sub>5</sub>(2015)=2,090 punkty MNiSW – 30 pkt

Liczba cytowań (bez autocytowań): 4 (4)

Mój wkład w powstanie pracy polegał z wykonaniu zaplanowaniu syntez, opracowanie metody rozdziału otrzymanych związków, współredagowaniu manuskryptu, dyskusji otrzymanych wyników, napisaniu części eksperymentalnej wraz z analizą uzyskanych widm NMR i MS. Mój udział procentowy w odniesieniu do całości pracy oceniam na: 75%.

H5. Mucha, B., **Kłys, A.**, Zakrzewski, J., Makal, A., Woźniak, K.

*Unusual diastereoselective reduction of 2-propionyl-3,3',4,4'- tetramethyl-1,1'-diphosphaferrocene to the corresponding alcohol by BH<sub>3</sub>·Me<sub>2</sub>S. X-Ray diffraction and DFT study.*

**New Journal of Chemistry**, 2009, 33 (4) , pp. 807-812

IF(2015)= 3,006, IF<sub>5</sub>(2015)= 2,940 punkty MNiSW – 30 pkt

Liczba cytowań (bez autocytowań): 3 (3)

Mój wkład w powstanie pracy polegał na wykonaniu i zaplanowaniu syntez, przeprowadzeniu całości obliczeń, dyskusji otrzymanych wyników, współredagowaniu manuskryptu, napisaniu części eksperymentalnej i obliczeniowej wraz z analizą uzyskanych widm NMR i MS. Mój udział procentowy w odniesieniu do całości pracy oceniam na: 55%.

H6. **Kłys, A.**\*

*Resolution and determination of the absolute configuration 2,2'-diacetyl-3,3', 4,4'-tetramethyl-1,1'- diphosphaferrocenes.*

**Journal of Organometallic Chemistry**, 700, pp. 1-3

\*autor korespondencyjny

IF(2015)= 2,336, IF<sub>5</sub>(2015)= 2,090 punkty MNiSW – 25 pkt

Liczba cytowań (bez autocytaowań): 0

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu, wykonaniu syntez, opracowaniu metody rozdziału otrzymanych enancjomerów, redakcji całości manuskryptu, analizę uzyskanych widm NMR i CD oraz danych rentgenostrukturalnych. Mój udział procentowy w odniesieniu do całości pracy oceniam na: 100%.

**H7. Kłys, A. \*, Makal, A, Zdzienicka, A.**

*Properties and separation method of enantiomers of the monoandbis-substituted derivatives of 3,30,4,40-tetramethyl-1,10diphosphaferrocene: structural analysis using X-ray diffraction and circular dichroism*

**Tetrahedron Asymmetry**, DOI information: 10.1016/j.tetasy.2016.11.003

\*autor korespondencyjny

IF(2015)= 2,108, IF<sub>5</sub>(2015)= 1,973 punkty MNiSW – 30 pkt

Liczba cytowań (bez autocytaowań): 0

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu całości pracy, opracowaniu metody rozdziału otrzymanych enancjomerów, przeprowadzeniu obliczeń zawartych w pracy, redakcji manuskryptu, dyskusji wyników rentgenostrukturalnych. Mój udział procentowy w odniesieniu do całości pracy oceniam na: 75%.

**2.3 Omówienie celu naukowego pracy i osiągniętych wyników.****Wstęp**

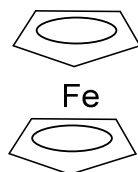
Celem naukowym przedstawionego cyklu prac było:

- opracowanie wydajnych metod pozwalających na otrzymanie czystych enancjomerycznie chiralnych pochodnych wybranego 1,1'-diheterometalocenu,
- określenie konfiguracji absolutnej uzyskanych związków

- zbadanie ich zdolności kreacji kolejnego centrum stereogenicznego w reakcji addycji nukleofilowej,
- podjęcie próby wyznaczenia widm CD wraz próbą określenia reguł pozwalających na ich podstawie na określenie konfiguracji absolutnej otrzymanych enancjomerów,
- przedstawieniu możliwości otrzymania skoordynowanych związków kompleksowych w tego typu pochodnych.
- opracowaniu wydajnych metod syntezy wcześniej znanych już związków, które stosowałem w swoich badaniach
- symulacji właściwości chiralooptycznych na podstawie obliczeń teoretycznych w tego typu związkach

### 1,1'-dihetereometaloceny

W roku 1951 Pauson i Kealy<sup>1</sup> został opisany ferrocen pierwszy związek metaloorganiczny o unikalnej i nieznannej do tego roku strukturze „sandwiczowej”.



Mimo niezaprzeczalnego pierwszeństwa tej dwójki badaczy należy wspomnieć o pracy Millera i wsp<sup>2</sup>, która ukazała się w roku 1952 jednak była przesłana do redakcji przed pracą Pausona i Kealy. Odkrycie dało początek nowej gałęzi chemii- „Chemii Metaloorganicznej”, stanowiło też inspirację dla dalszych poszukiwań i badań w tym hetereometalocenów. Pierwszy heterometalocen- azafferrocen został opisany przez dwie niezależne grupy badaczy Pausona<sup>3</sup> i Kinga<sup>4</sup> w 1964 roku. Pierwsze doniesienie na temat fosfaferrocenu również pojawiło się w 1964 roku, na konferencji Organo-phosphorous Compounds, Joshi zaprezentował jego syntezę. Praca opisująca tą syntezę datowana jest na rok 1971<sup>5</sup>. Autorzy przedstawili uzyskanie oczekiwanego produktu mimo obecności pasm w podczerwieni wskazujących na skoordynowany tlenek węgla, wycofali się oni ze swojego odkrycia w 1973r. Pierwsza udokumentowana i potwierdzona synteza fosfaferrocenu została przedstawiona przez Mathey i wsp w 1977r<sup>6</sup>, w roku 1979 został opisany 1-arsafferrocen<sup>7</sup>. Kolejny hetero analog stibaferrocen opisał Ashe w 1987r. Pierwsze doniesienie na temat

1,1'-diheteroferrocenu pochodzi z grupy Seela z roku 1968<sup>8</sup> autor opisał, że uzyskany produkt 1,1'-diazafierrocen był bardzo nietrwały.

Bujny rozwój chemii 1,1'-diheteroferrocenów grupy 15 rozpoczął się pod koniec lat siedemdziesiątych, kiedy to Mathey i wsp opisał 1,1'-diarsafierrocen<sup>7</sup>, w roku 1980 Mathey i wsp.<sup>9</sup> opisał syntezę i właściwości 3,3',4,4'-tetrametylo-1,1'-difosafierrocenu, Ashe i wsp. w roku 1980 zaprezentowali syntezę 2,2',5,5'-tetrametylo-1,1'-distibafierrocenu<sup>10</sup>, w roku 1988 Kuhn opisał znacznie trwalszy 1,1',2,2',3,3',4,4'-octametylo-1,1'-diazafierrocen<sup>11</sup>, najcięższy z 1,1'-heteroferrocenów 1,1-dibismafierrocen opisany został przez Ashe i wsp. w 1992r<sup>12</sup>. Ilość pozycji literaturowych dotyczących pochodnych fosfa- i difosafierrocenów niewielka i było to dla mnie pewną inspiracją do podjęcia badań dotyczących tego kierunku chemii.

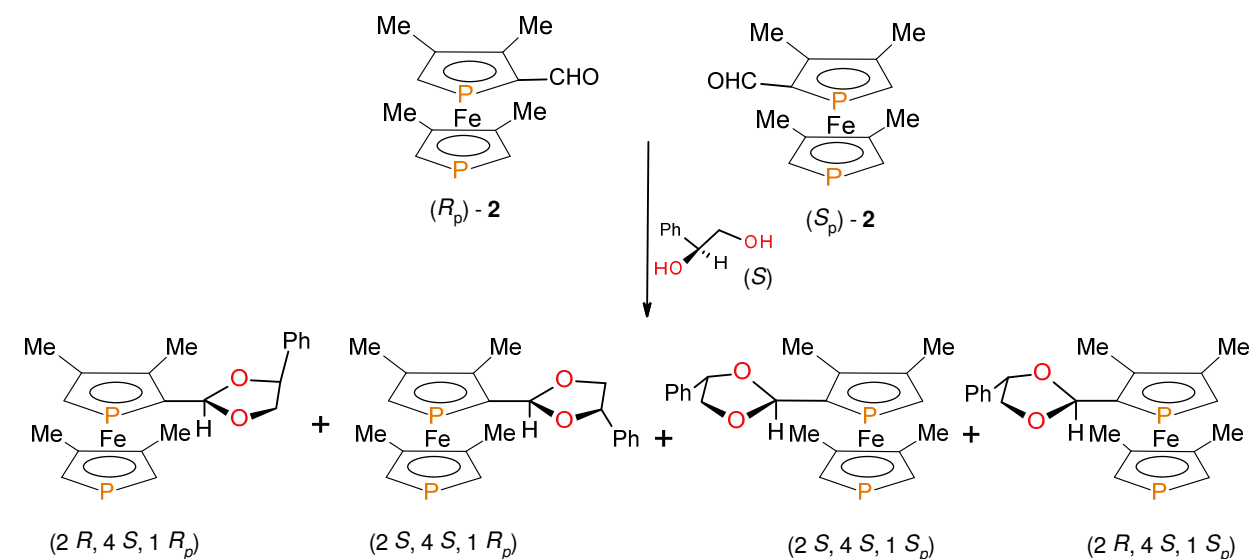
### Uzyskane wyniki:

Do 2001 roku opisano tylko trzy chiralne czyste enancjomerycznie pochodne 1,1'-difosafierrocenu dla których ustalono ich konfigurację absolutną. Były to jedyne znane chiralne pochodne diheteroferrocenów. Jako pierwszy rozdział na enancjomery pochodnych tego typu opisał G. Fu<sup>13</sup> w 1998r. Opisał on metodę rozdziału na enancjomery pochodnej o symetrii  $C_2$  2,2'-difenylo-3,3',4,4'-tetrametylo-1,1'-difosafierrocenu za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej na chiralnej fazie stacjonarnej. Kolejne prace dotyczą rozdziału na enancjomery związków o symetrii  $C_1$  tj: amidu (S)-(α)-metylobenzylowego z kwasem 2-karboksy-3,3',4,4'-tetrametylo-1,1'-difosafierrocenowego<sup>14</sup>, oraz samego 2-karboksy-3,3',4,4'-tetrametylo-1,1'-difosafierrocenowego<sup>15</sup> którego enancjomery uzyskano na drodze krystalizacji z chiralnym pomocnikiem – brucyną. Opublikowano także metodę rozdziału 3,3',4,4'-tetrametylo-1,1'-difosafierroceno-2-karboaldehydu<sup>16</sup> **1**. Metoda ta jednak charakteryzowała się niską wydajnością oraz trudnościami podczas rozdziału par diasterymerycznych imin. W pracy tej nie ustalono również konfiguracji absolutnej uzyskanych enancjomerów.

W ramach swoich badań postanowiłem opracować nową wydajną metodę dla ostatniego z wyżej wymienionych związków, którą można by było zastosować do otrzymania czystych enancjomerów w ilościach prawie gramowych. Ważnym elementem było wyeliminowanie wad poprzedniej metody oraz określenie konfiguracji absolutnej rozdzielonych enancjomerów opisałem to w pracy **H1**. W zaproponowanej metodzie użyto chiralnego pomocnika, którym był (S)-(+)-1-fenylo-1,2-ethanodiol. W wyniku reakcji 3,3',4,4'-tetrametylo-1,1'-difosafierroceno-2-karboaldehydu **1** z (S)-(+)-1-fenylo-1,2-

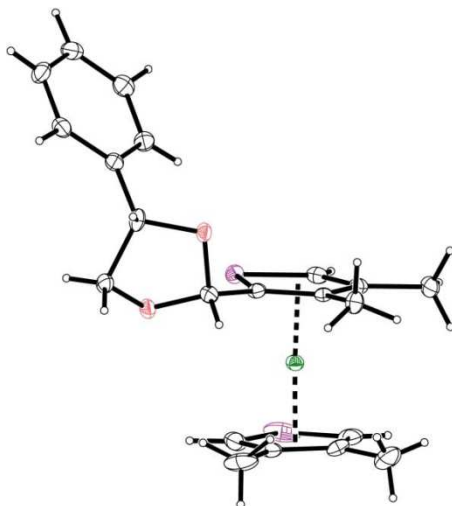


ethanodiolem powstają cztery diastereoizomeryczne acetale co zostało przedstawione na schemacie 1.



Schemat. 1: Synteza diastereoizomerycznych acetali 3,3',4,4'-tetrametylo1,1'-difosfaferroceno-2-karboaldehydu

Uzyskane w stosunku 1:1:1:1 acetale rozdzielono za pomocą chromatografii kolumnowej na silikażelu. Eluowany jako czwarty acetal występował w formie krystalicznej, trzy pozostałe były olejami. Dla krystalicznego acetalu przeprowadzono badania rentgenostrukturalne, któremu przypisano konfigurację absolutną ( $2''R, 4''S, 1R$ ) uzyskana struktura jest przedstawiona na rysunku 2.



Rysunek 2. Struktura ( $2''R, 4''S, 1R$ ) acetalu 3,3',4,4'-tetrametylo-1,1'-difosfaferroceno-2-karboaldehydu z 1-fenyl-1,2-ethanodiolem

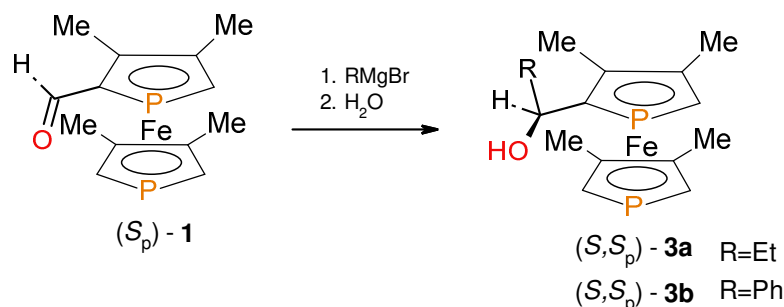
W otrzymanej strukturze odległość pomiędzy atomami fosforu wynosi 3,646 Å. i jest niższa niż suma promieni Van der Waalsa 1,9 Å. Może to wskazywać na sugerowany przez Strzyżewską i wsp<sup>17</sup>, tzw „back-bonding” pomiędzy atomami fosforu, oddziaływanie to

postulowane jest także przez Asche w przypadku 1,1'-diheterometalocenów zawierających cięższy heteroatom takich jak: arsen, antymon lub bizmut<sup>18</sup>. Badania Asche były oparte tylko i wyłącznie na analizie odległości pomiędzy heteroatomami wraz z porównaniem promieni Van der Waalsa i niestety nie zawierają żadnych danych z pomiarów min. gęstości elektronowej a prezentowane obliczenia teoretyczne zostały przeprowadzone na dość niskim poziomie. W uzyskanej strukturze kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyznami przechodzącymi przez atom fosforu, środek pierścienia i atom żelaza wynosi 48.4(2)° a stała sprzężenia w widmach <sup>1</sup>H NMR w CDCl<sub>3</sub> pomiędzy atomami fosforu  $J_{P-P'}=14,1$  Hz.

Uzyskane diastereoizomeryczne acetale zhydrolizowano celem uzyskania enancjomerów 3,3',4,4'-tetrametylo-1,1'-difosfaferroceno-2-karboaldehydu. Przypisanie odpowiednich konfiguracji nastąpiło poprzez analizę widm <sup>1</sup>H NMR wykonanych w obecności chiralnego pomocnika, kompleksu tris[3-(trifluorometylohydroksymetyleno-d-kamforo)]-(+)-Europu<sup>III</sup> oraz uzyskanej struktury acetalu. Stwierdzono, że frakcje 1 i 4 zawierają związek o konfiguracji (*S<sub>p</sub>*) a frakcje 2 i 3 o konfiguracji (*R<sub>p</sub>*). Czystość uzyskanych enancjomerów oceniono na >99%, co potwierdzono badaniem <sup>31</sup>P NMR w obecności wyżej podanego kompleksu. Uzyskane wyniki stanowiły podstawę artykułu **H1**.

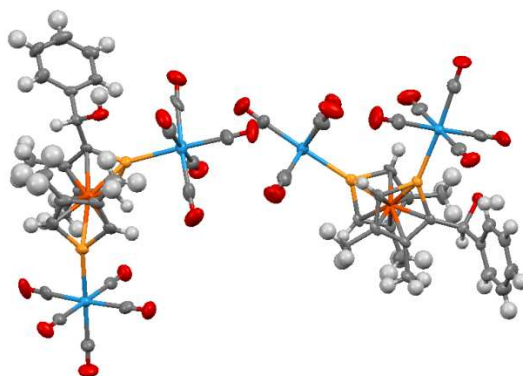
Dysponując odpowiednią metodą pozwalającą pozyskać czysty enancjomerycznie aldehyd **1** postanowiłem sprawdzić czy element chiralności płaszczyznowej będzie miał wpływ na reakcję addycji nukleofilowej do grupy karbonylowej w przypadku tego typu metalocenów. Reakcje diastereoselektywne mogą być w badane z użyciem związków racemicznych, chciałem jednak poszerzyć swoje badania o możliwość wykonania widm CD- (dichroizmu kołowego) wymagało to uzyskania czystych par diastereoizomerów. Reakcja addycji nukleofilowej do grupy karbonylowej w przypadku związków metaloorganicznych była już szeroko opisywana, pokazano jej przykłady między innymi w przypadku kompleksów: 2-podstawionych ferroceno-<sup>19</sup>, ( $\eta^4$ -dien)trikarbonyl żelazo-<sup>20</sup>, ( $\eta^3$ -allylo)trikarbonyllaktonżelazo-<sup>20</sup>, (trimetylenometano)trikarbonyl żelazo<sup>20</sup>- czy fosfaferroceno-<sup>21</sup> aldehydów i ketonów z reagentami metaloorganicznymi.

Do swoich badań wybrałem dwa bromki etylo- i fenylo- magnezowy. W wyniku reakcji wyżej wymienionych odczynników z (*S<sub>p</sub>*)-**1** uzyskano parę odpowiednich alkoholi (*S,S<sub>p</sub>*)-**3a** oraz (*S,S<sub>p</sub>*)-**3b** przedstawionych na schemacie 2.



Schemat 2. Reakcja  $(S_p)$ -3,3',4,4'-tetrametylo-1,1'-difosfaferroceno-2-karboaldehydu ze związkami Grignarda

Widma  $^1H$  i  $^{31}P$  NMR potwierdziły, że w wyniku tej reakcji powstaje tylko i wyłącznie jeden diastereoizomer, co dowodzi o jej pełnej stereoselektywności. W celu potwierdzenia słuszności wyciągniętych wniosków przeprowadzono tą reakcję używając jako substratu enancjomery  $(R_p)$ - $\mathbf{1}$  również uzyskano w tym wypadku parę diastereoizomerów o przeciwnej konfiguracji  $(R, R_p)$ - $\mathbf{3a}$  oraz  $(R, R_p)$ - $\mathbf{3b}$ . Zgodnie z oczekiwaniem nie stwierdzono produktu o konfiguracji mieszanej  $(R, S_p)$  lub  $(S, R_p)$ . W widmach  $^1H$  i  $^{31}P$  NMR nie obserwowano powielenia odpowiednich sygnałów, pełne potwierdzenie dała otrzymana struktura rentgenograficzna dla produktu  $\mathbf{3b}$  w postaci krystalicznej pochodnej z kompleksem bis- $W(CO)_5$ . Uzyskana struktura została pokazana na rysunku 3.



Rysunek 3. Struktura dwóch niezależnych krystalograficznie molekuł  $(S, S_p) - \mathbf{3b}$  skompleksowanych z dwoma fragmentami  $W(CO)_5$

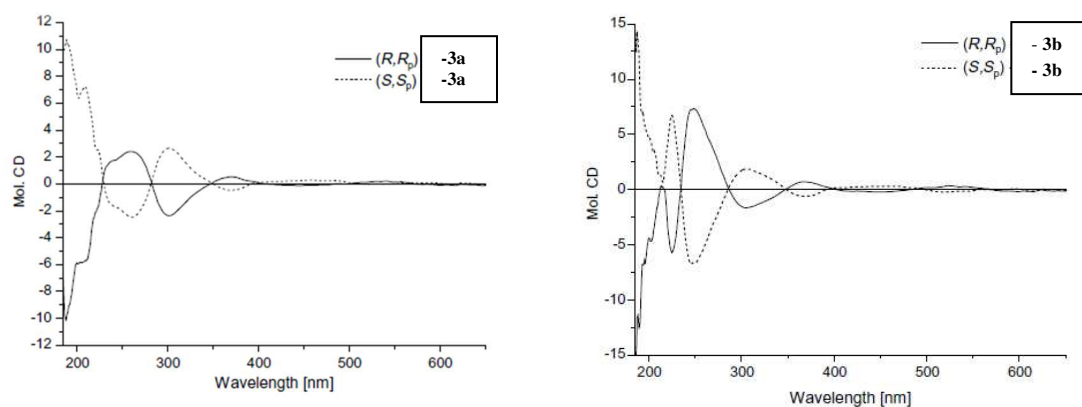
W przypadku tej struktury, gdzie komórka elementarna zawiera dwie niezależne molekuly odległość pomiędzy atomami fosforu (w tej samej molekule) wynosi odpowiednio 3,971 Å oraz 4,247 Å. A zdefiniowany wcześniej kąt dwuścienny  $-81,87^\circ$  oraz  $-114,23^\circ$ . Odległości te są znacznie większe niż opisywane wcześniej, podyktowane jest to zapewne obecnością dużej zawady sterycznej w postaci grupy  $W(CO)_5$ .

Uzyskane rezultaty pozwalają wysnuć wniosek, że konfiguracja utworzonego centrum stereogenicznego w wyniku addycji związku Grignarda do grupy karbonylowej jest w pełni

zgodna z modelem ataku *exo* nukleofila na grupę karbonylową w konformacji *s-cis*. Na taką a nie inną konfigurację grupy karbonylowej (*s-cis*) w przypadku **1** wskazują pomiary oddziaływań NOE w widmach  $^1\text{H}$  NMR pomiędzy grupą metylową pierścienia fosfolilowego a protonem grupy aldehydowej. Ważną poszlaką prowadzącą do takiego wniosku są również rentgenostrukturalne dane literaturowe uzyskane dla 3,4-dimetylo-1-fosfaferroceneo-2-karboaldehydu<sup>22</sup>.

Dodatkowym potwierdzeniem obrazującym uzyskanie tylko jednego enancjomeru w każdej z powyższych reakcji są widma CD uzyskane dla obu par enancjomerów, widoczna jest pełna symetria widma dla obu pochodnych, zarówno w zakresie widzialnym jak i UV. Obserwowane efekty Cottona występują w podobnych miejscach i charakteryzują się podobną efektywnością. Oba centra stereogenne mają przeciwne konfiguracje. Można oczekiwać, że silne efekty Cottona w zakresie 220-250 nm są wynikiem przejść  $\pi\text{-}\pi^*$  w podstawniku fenylowym z kolei za efekty obserwowane w zakresie 300-600 nm odpowiadają przejścia d-d w układzie metalocenu. Uzyskane rezultaty opisane zostały w publikacji **H3**.

Widma CD wykonane dla par otrzymanych diastereoizomerów przedstawione są Rys. 3

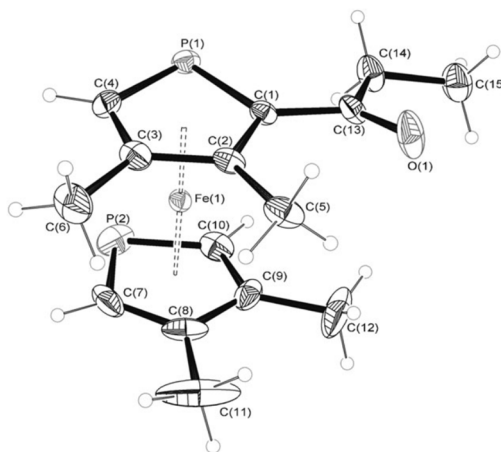


Rysunek 3. Widma CD par związków **3a** i **3b**

W odróżnieniu od przedstawionych powyżej danych znacznie mniej informacji jest aktualnie dostępnych na temat addycji nukleofilowej do grupy karbonylowej w związkach metaloorganicznych w przypadku metaloorganicznych chiralnych ketonów. Mathey i wsp.<sup>9</sup> wykazali, że redukcja 2-acetylo-3,3',4,4'-tetrametylo-1,1'-difosfaferrocenu borowodorkiem sodowym prowadzi do mieszaniny diastereoizomerycznych alkoholi w stosunku 2 : 1, nie określono jednak konfiguracji absolutnej ważniejszego produktu. Roberts i wsp.<sup>23</sup> wykazali, że redukcja 2-acetylo-3,4-dimetylofosfaferrocenu prowadzi do równomolowej mieszaniny

diastereoizomerycznych alkoholi. Fakt ten przy założeniu, że jest możliwy tylko i wyłącznie atak ze strony *exo* może sugerować, że w czasie reakcji były dostępne dwie reaktywne konformacje tych ketonów-*cis* oraz *s-trans*. Postanowiłem zatem sprawdzić czy redukcja 2-propionylo-3,3',4,4'-tetrametylo-1,1'-difosfaferrocenu **4** przy pomocy kompleksu  $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_2\text{S}$  (BMS) będzie przebiegała w sposób stereoselektywny. Wybór substratu **4** nie był przypadkowy gdyż założyłem, że w przypadku przebiegu reakcji w sposób stereoselektywny doprowadzi ona do odpowiednich uzyskanych już wcześniej alkoholi opisanych w **H3**.

Bazując na wcześniejszych doniesieniach literaturowych oraz mając na uwadze fakt, że w przypadku pochodnych acetylowych reakcja nie przebiegała w sposób stereoselektywny, przeprowadziłem obliczenia teoretyczne energii odpowiednich konformerów **4**. Obliczenia przeprowadzono metodą DFT z użyciem potencjału B3LYP i bazy 6-31G\*. Uzyskane dane wykazały, że preferowana termodynamicznie jest konfiguracja *s-trans* inaczej niż w przypadku **1**. Różnica energii pomiędzy odpowiednimi konfiguracjami **4** wynosi 4,0 kcal mol<sup>-1</sup> według rozkładu Boltzmana daje to nadwyżkę jednej formy nad drugą na poziomie 99,9% do 0,1%,. Dodatkowo wyliczono, że energia stanu przejściowego pomiędzy konfiguracją *s-cis* a *s-trans* wynosi ponad 10 kcal mol<sup>-1</sup>. Pełnym potwierdzeniem przewidywanej konfiguracji była struktura rentgenograficzna **4** w której widoczna jest konfiguracja grupy karbonylowej jako *s-trans* przedstawiona na rysunku 4.

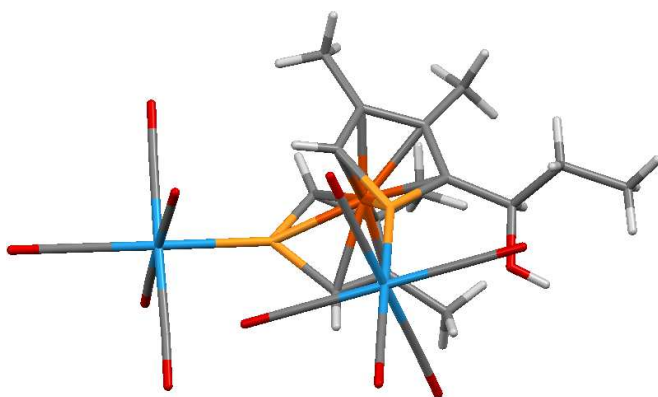


Rysunek 4. Struktura 2-propionylo-3,3',4,4'-tetrametylo-1,1'-difosfaferrocenu

Otrzymana struktura spowodowała pewną wątpliwość w pełną poprawność przeprowadzonych obliczeń, gdyż w preferowanej konformacji karbonylowy atom tlenu znajduje się poniżej płaszczyzny pierścienia fosfolilowego odwrotnie niż w uzyskanej strukturze (obliczenia wskazują na schowanie się atomu tlenu pod płaszczyznę pierścienia fosfolilowego bliżej atomu żelaza). Analiza upakowania kryształu wykazała istnienie krótkiego oddziaływania (2,423(3) Å) pomiędzy atomem tlenu a wodorem grupy metylowej

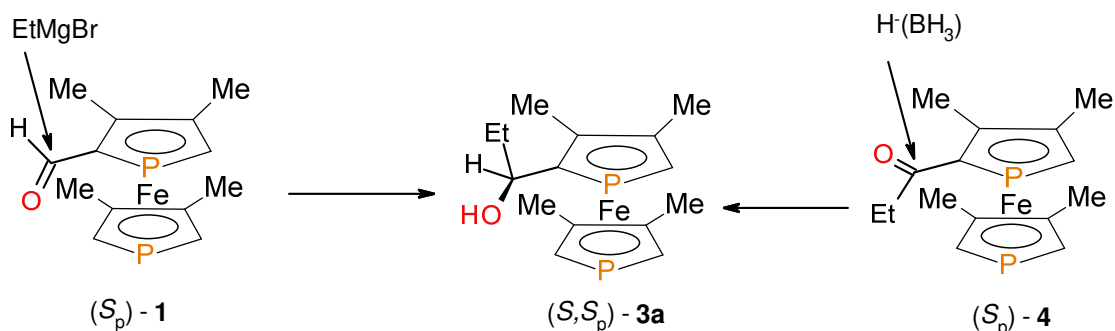
C5H z sąsiedniej molekuly. Cząsteczki połączone tym kontaktem tworzą łańcuch w kierunku (101) i efekt ten jest zapewne odpowiedzialny za takie a nie inne pozycjonowanie grupy karbonylowej. Należy dodać, że w uzyskanej strukturze odległość pomiędzy atomami fosforu wynosi 3,610 Å a kąt dwuścienny P1-Cg1-Cg2-P2 -42,86°.

W wyniku redukcji **4** przy pomocy kompleksu BMS uzyskano produkt **5**, którego dane porównano z produktem reakcji **1** z EtMgBr, stwierdzono, że obie reakcje prowadzą do utworzenia tego samego produktu. Nie można było określić konfiguracji otrzymanego produktu poprzez widma NMR a uzyskany produkt był olejem. Postanowiono przekształcić go w krystaliczną pochodną na drodze reakcji z labilnym kompleksem  $W(CO)_5THF$ . Uzyskana struktura jest pokazana na rys. 5.



Rysunek 5. Struktura kompleksu **5** z dwoma jednostkami  $W(CO)_5$

Struktura ta jest bardzo podobna do struktury uzyskanej wcześniej dla pochodnej fenylowej **3b**. Na podstawie przedstawionych danych widać, że jest możliwe przeprowadzenie stereoselektywnej redukcji pochodnej propionylowej 3,3',4,4'-tetrametylo-1,1'-difosfaferrocenu przy pomocy BMS. Reakcja redukcji przebiega inaczej niż w przypadku pochodnych acetylowych<sup>9,24</sup> w których prawdopodobnie w warunkach reakcji w roztworze obecne są oba konformery substratu. Dowodzi to również małego zróżnicowania w wielkości grupy metylowej i tlenu karbonylowego, przez co rotacja wokół wiązania C-C=O może nie być zahamowana. W obu badanych przypadkach (praca **H3** i **H5**) addycji nukleofilowej. Atak nukleofila następuje ze strony *exo*. Co przy zahamowanej lub braku rotacji prowadzi do tego samego produktu o określonej konfiguracji. Przykłady te pokazują, że chiralność planarna w tego typu związkach może kontrolować konfigurację absolutną kolejnego centrumstereogenicznego<sup>3</sup>. Kierunki przewidywanego ataku zostały pokazane na schemacie 3.

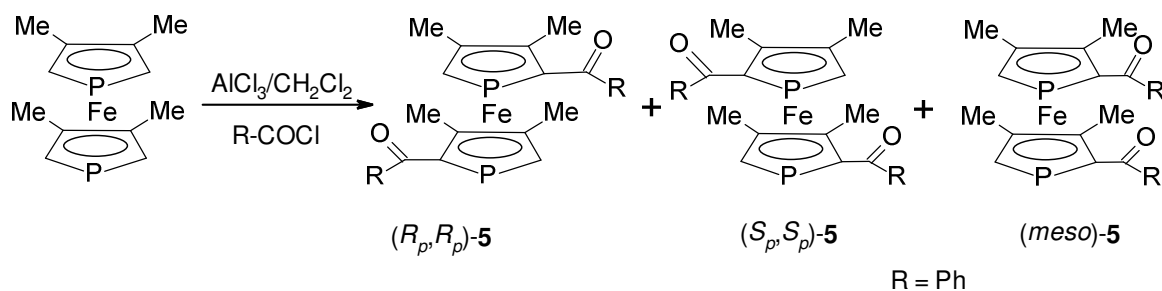


Schemat 3: Porównanie stereochemii addycji nukleofilowej

Kolejnym elementem przedstawionym w niniejszym autoreferacie jest synteza i rozdział na enancjomery dwupodstawionych pochodnych 1,1'-difosfaferrocenu o symetrii  $C_2$ .

Synteza tego typu pochodnych została opisana w literaturze między innymi przez Mathey i wsp.<sup>9,13,25-27</sup>, otrzymano min. pochodne 2,2'-diacetylowe- których nie rozdzielono na enancjomery ani nie ustalono, które z uzyskanych frakcji związków są mieszaniną *meso* lub *rac*. Po raz pierwszy rozdział na enancjomery 2,2'-bisfenylo-3,3',4,4'-tetrametylo-1,1'-difosfaferrocenu przeprowadził Fu i wsp.<sup>13</sup> w 1998r, z użyciem preparatywnej wysokosprawnej chromatografii kolumnowej na kolumnie z chiralnym wypełnieniem DiacelChiracel OD. Kolejna metoda pozwalająca na uzyskanie chiralnych pochodnych 1,1'-difosfaferrocenu o symetrii  $C_2$  została przedstawiona przez Carmichaela i wsp., gdzie enancjomer (*S*)-(+)-2,2'-bis(tert-butyldimethylsilyl)-1,1'-difosfaferrocenu uzyskano na drodze syntezy diastereomerycznych kompleksów z palladem<sup>26</sup>.

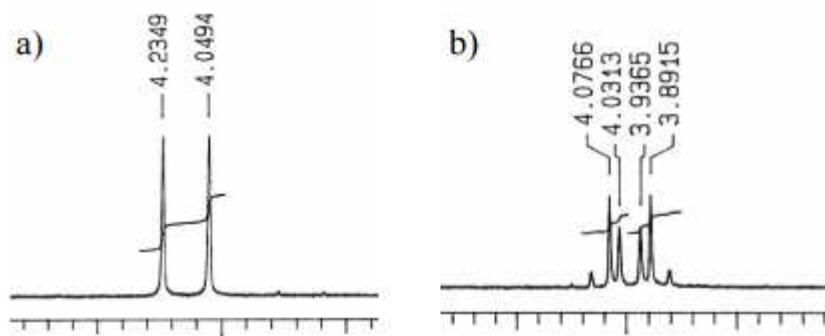
W pierwszym etapie moich badań opracowałem syntezę 2,2'-dibenzoilo-3,3',4,4'-tetrametylo-1,1'-difosfaferrocenu **H2**. Oczekiwane pochodne uzyskano na drodze reakcji Friedla-Craftsa. Reakcja ta prowadzi do uzyskania mieszaniny enancjomerów ( $S_p, S_p$ ) i ( $R_p, R_p$ ) oraz formy *meso*. Zostało to przedstawione na schemacie 4.



Schemat 4. Synteza 2,2'-dibenzoilo-3,3',4,4'-tetrametylo-1,1'-difosfaferrocenu



W pracy **H2** udało się rozdzielić przy pomocy chromatografii kolumnowej uzyskane produkty na parę *rac* i związek *meso*. Nie udało się otrzymać czystych enancjomerów na tym etapie pracy. W widmie  $^1\text{H}$  NMR sygnał protonu H5 ma 'nienaturalny' wygląd, co jest przedstawione na rysunku 6.



Rysunek.6 Widmo  $^1\text{H}$  NMR, sygnał protonu H5 w 2,2'-dibenzoilo-3,3',4,4'-tetrametylo-1,1'-difosfaferrocenie a) *rac* b) *meso*

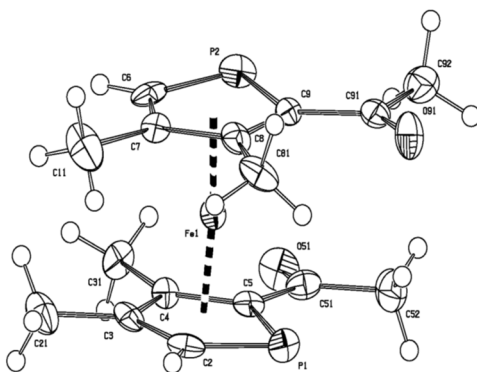
Problem ten został już wcześniej zauważony przez Mathey i wsp. w 1992r. w przypadku pochodnych 2,2'-(difenylfosfinowych) jednak nie podjęto próby przeprowadzenia dokładnego opisu<sup>25</sup>, nie przedstawiono wyglądu samego widma. Pełny opis występowania tego efektu spowodowanego nierównocnością magnetyczną jąder  $^{31}\text{P}$  opisałem w swojej pracy **H7**. W pracy **H2** przedstawiono także strukturę rentgenograficzną formy *meso* jako pochodnej w której do atomów fosforu zostały skoordynowane jednostki  $\text{W}(\text{CO})_5$ . Na podstawie uzyskanych danych stwierdzono, że forma *meso* charakteryzowała się mniejszą polarnością, zatem bardziej polarna podczas rozdzielania na kolumnie chromatograficznej była forma *rac*. Dzięki temu możliwe było odpowiednie przypisanie wyglądu widma NMR do konfiguracji związku, na tym etapie zaproponowałem wykorzystanie widma  $^1\text{H}$  NMR w obszarze protonu fosfolilowego H5 do identyfikacji formy *rac/meso* w tego typu pochodnych.

W wyniku dalszych badań wykazałem, że zastosowanie wysokosprawnej chromatografii kolumnowej może być z powodzeniem wykorzystane do uzyskania chiralnych pochodnych 1,1'-difosfaferrocenu zarówno mono- o symetrii  $C_1$  jak i bis- podstawionych o symetrii  $C_2$ . Uzyskane rezultaty pokazałem w pracach **H6** i **H7**. W pracy **H6** wykazałem, że jest możliwe uzyskanie czystych enancjomerów 2,2'-diacetylo-3,3',4,4'-tetrametylo-1,1'-difosfaferrocenu **6** poprzez rozdział na kolumnie z chiralnym wypełnieniem Lux Cellulose-2 firmy Sophadex (wypełnienie stanowi modyfikowana celuloza tri(3-chloro-4-metylophenylokarbaminianem)). Rozdział ten może zostać przeprowadzony w ilościach setek



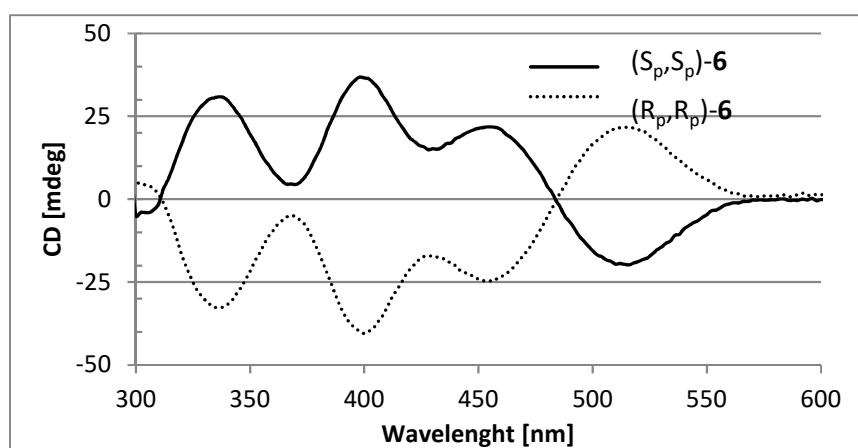
miligramów

w stosunkowo krótkim czasie. W przypadku zastosowania nowoczesnego chromatografu HPLC można stosować zamknięty obieg rozpuszczalnika w celu zmniejszenia kosztów, proces też może zostać w pełni zautomatyzowany. Struktura jednego z enancjomerów tu ( $S_p,S_p$ )-**6** została ustalona przy pomocy rentgenografii strukturalnej przedstawionej na rysunku 7.



Rysunek 7. Struktura rentgenograficzna ( $S_p,S_p$ )-2,2'-diacetylo-3,3',4,4'-tetrametylo-1,1'-difosfaferrocenu

W strukturze tej odległość pomiędzy atomami fosforu wynosi 4,238Å a kąt dwuścienny P1-Cg1-Cg2-P2 101.3(5)°. Dla rozdzielonej pary enancjomerów **6** wykonano również widma CD (dichroizmu kołowego) przedstawione na rysunku 8.



Rysunek 8. Widma CD dla ( $S_p,S_p$ )- i ( $R_p,R_p$ )- 2,2'-diacetylo-3,3',4,4'-tetrametylo-1,1'-difosfaferrocenu.

Zauważyłem, że widmo to ma charakterystyczny przebieg, zaproponowałem zatem aby wykorzystać widma CD do identyfikacji konfiguracji absolutnej dla tego typu związków. Element ten został poparty danymi eksperymentalnymi i teoretycznymi przedstawionymi w kolejnej pracy **H7** gdzie zwiększono liczbę zbadanych widm CD a także przeprowadzono

obliczenia teoretyczne mające na celu sprawdzenie możliwości przewidzenia widm CD w tego typu połączeniach.

W dalszym etapie moich badań postanowiłem wykorzystać w celu uzyskania kolejnych enancjomerów sprawdzoną wcześniej metodę przedstawioną powyżej. Do badań wybrałem między innymi wcześniej zsyntezowane i opisane przeze mnie pochodne. Były to 2-propionylo-3,3',4,4'-tetrametylo-1,1'-difosfaferrocen **4**, 2,2'-bispropionylo-3,3',4,4'-tetrametylo-1,1'-difosfaferrocen **6**, 2-benzoilo-3,3',4,4'-tetrametylo-1,1'-difosfaferrocen **7**, 2,2'-bisbenzoilo-3,3',4,4'-tetrametylo-1,1'-difosfaferrocen **5**. Związki te zostały uzyskane na drodze reakcji Friedla-Craftsa. Bardzo dużym udogodnieniem w przypadku rozdziału tych związków była możliwość pracy kolumny zarówno w fazie normalnej jak i odwrotnej. Okazało się niemożliwe uzyskanie zadowalających rozdziałów w przypadku użycia fazy normalnej dla pochodnych propionylowych. Warunki rozdziału zostały pokazane w tabeli 1.

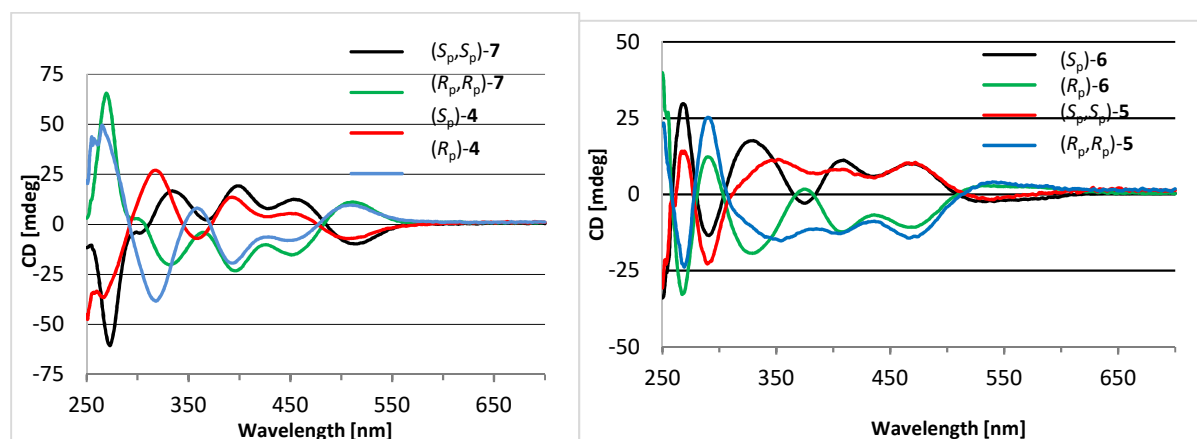
<i>rac</i> -pochodna	Mieszanina rozpuszczalników	Skład	Czas retencji i konfiguracja eluowanej frakcji.
<b>4</b>	Methanol: H <sub>2</sub> O	9:1	( <i>S<sub>p</sub></i> ) 15.9 : 17.6 ( <i>R<sub>p</sub></i> )
<b>6</b>	Hexane : IPA	20:1	( <i>R<sub>p</sub></i> ) <sup>[a]</sup> 5.7 : 6.8 ( <i>S<sub>p</sub></i> ) <sup>[a]</sup>
<b>7</b>	Methanol : H <sub>2</sub> O	9:1	( <i>S<sub>p</sub></i> , <i>S<sub>p</sub></i> ) <sup>[a]</sup> 10.7 : 13.2 ( <i>R<sub>p</sub></i> , <i>R<sub>p</sub></i> ) <sup>[a]</sup>
<b>5</b>	Hexane : IPA	40:1	( <i>R<sub>p</sub></i> , <i>R<sub>p</sub></i> ) <sup>[a]</sup> 6.1 : 7.1 ( <i>S<sub>p</sub></i> , <i>S<sub>p</sub></i> ) <sup>[a]</sup>

Tabela 1 Warunki rozdziału na enancjomery <sup>[a]</sup>-konfiguracja absolutna została ustalona poprzez rentgenografie strukturalną

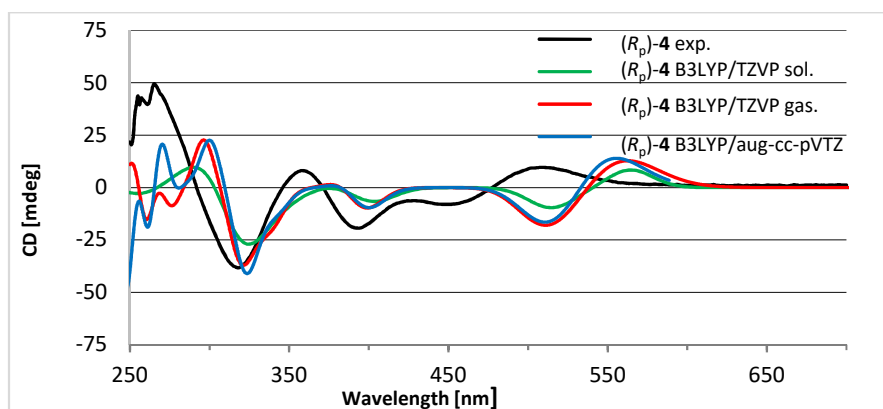
Konfiguracja absolutna dla trzech pochodnych została ustalona przy pomocy rentgenografii strukturalnej w przypadku pochodnej **4** konfiguracja została przypisana na podstawie widm CD.

W związku z potrzebą wykorzystania widm CD w celu ustalenia konfiguracji absolutnej jednej z par rozdzielonych enancjomerów zdecydowałem się na szersze studia nad tym tematem. Postanowiłem również sprawdzić jak na przebieg widma CD będzie wpływała konfiguracja podstawnika w pozycji 2 (*cis/trans*) lub konfiguracje pośrednie w przypadku mono- pochodnych oraz czy konfigurację absolutną mono- i di- pochodnych można z dużym prawdopodobieństwem określić poprzez widma CD. Obliczenia przeprowadzono dwustopniowo, najpierw metodą DFT B3LYP<sup>28</sup> z użyciem bazy 6-31G(d) przeprowadzono optymalizację geometrii, następnie widma CD były symulowane przy pomocy metody TDDFT B3LYP z użyciem różnych baz TZVP<sup>29</sup> oraz aug-cc-VTZ<sup>30,31</sup>, wpływ rozpuszczalnika symulowano przy pomocy modelu IEFPCM. Przeprowadzone obliczenia

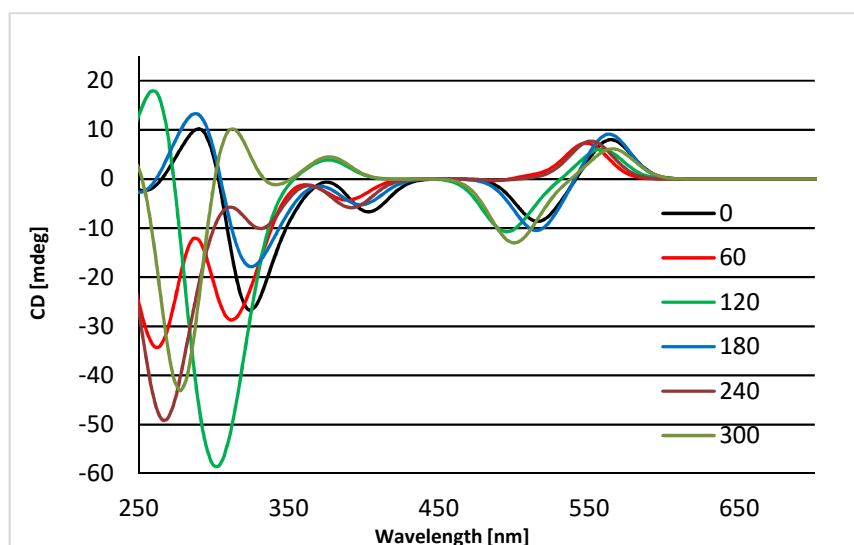
pozwołyły udzielić odpowiedzi na następujące pytania: która z metod TDDFT najlepiej przewiduje rzeczywisty przebieg widma CD oraz jaki jest wpływ konfiguracji podstawnika w pozycji 2 ( w przypadku mono- podstawionych pochodnych) na obraz widma CD. Stwierdzono zgodnie z danymi literaturowymi<sup>32,33</sup>, że symulowane widma CD charakteryzują się pewnym błędem jeżeli chodzi o położenie pasma jest to błąd dochodzący nawet do 0.31 eV jednakże sam kształt widma oraz liczba i znak efektów Cottona jest zgodny z widmem eksperymentalnym. Zauważono również zgodnie z oczekiwaniem, że lepszą zgodnością z danymi eksperymentalnymi uzyskujemy w przypadku obliczeń przeprowadzonych wraz z symulacją efektu rozpuszczalnika. Nie stwierdzono również znacznego wpływu konfiguracji podstawnika w pozycji 2 na obraz widma CD szczególnie w zakresie proponowanym jako diagnostyczny. Uzyskane dane teoretyczne i eksperymentalne zostały pokazane na rysunkach 9 -14



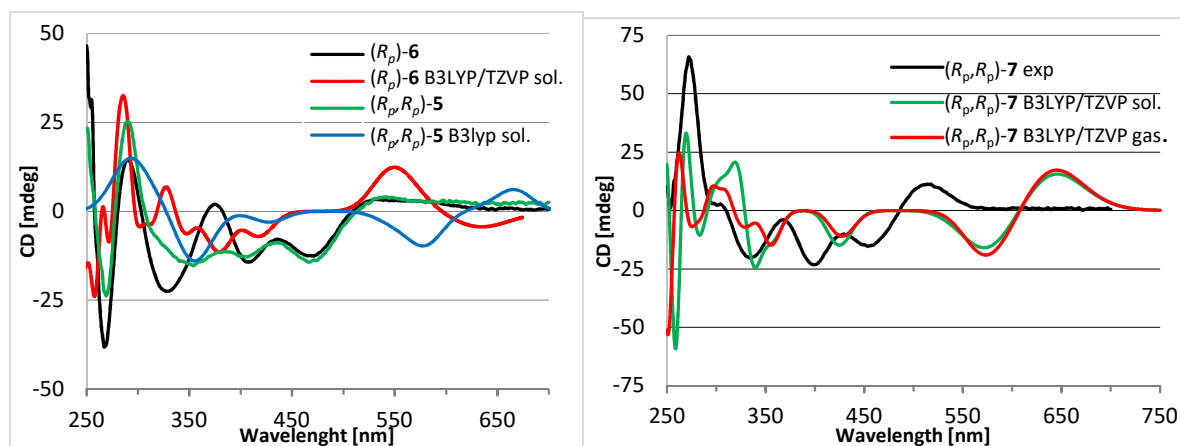
Rysunek 9 i 10 Eksperymentalne widma CD rozdzielonych enancjomerów 4, 5, 6, 7



Rysunek 11. Porównanie widm CD eksperymentalnego i wyliczonych teoretycznie dla (Rp)-4



Rysunek 12. Zależność przebiegu teoretycznego widma CD w zależności od kąta torsyjnego P1-C2-C7-O1 dla  $(R_p)$ -4



Rysunek 13 i 14. Porównanie widm obliczonych teoretycznie i eksperymentalnych dla  $(R_p, R_p)$ -5,  $(R_p)$ -6,  $(R_p, R_p)$ -7,

Na podstawie uzyskanych danych stwierdziłem, że w przypadku pochodnych 1,1'-difosfaferrocenu

- najlepszym do ustalenia konfiguracji absolutnej będzie region w zakresie 350-600nm w którym obecne są głównie pasma związane z przejściami d-d lub/i „charge-transfer” układu metalocenu;

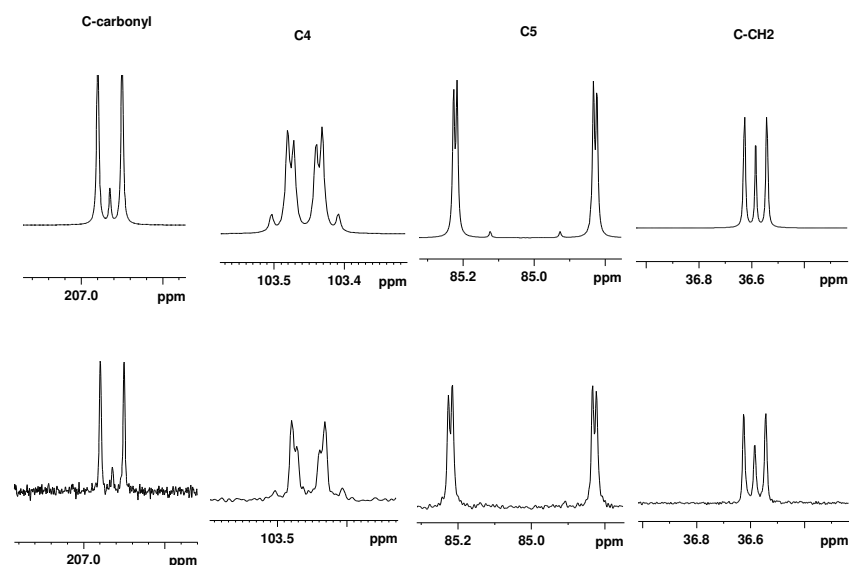
Zaproponowałem następujące reguły pozwalające na ustalenie konfiguracji absolutnej:

- obserwując widmo CD od strony niższej energii dla pochodnej  $(S_p)$  lub  $(S_p, S_p)$  występuje efekt Cottona ze znakiem minus a następnie dwa-trzy efekty Cottona ze znakiem plus
- obserwując widmo CD od strony niższej energii dla pochodnej  $(R_p)$  lub  $(R_p, R_p)$  występuje efekt Cottona ze znakiem plus a następnie dwa-trzy efekty Cottona ze znakiem minus.

W publikacji **H7** opisano dużą liczbę danych rentgenograficznych, struktury te udało się uzyskać bez pomocy przeprowadzenia związków w pochodne z elementem  $W(CO)_5$ . Monopochodne **6** charakteryzowały się bardzo dużą odległością pomiędzy atomami fosforu oraz wartością kąta dwuściennego P1-Ct1-Ct2-P2, który wynosił  $\pm 155^\circ$ . W strukturze  $(S_p, S_p)$ -**7** obserwowano występowanie w komórce elementarnej trzech niezależnych cząsteczek, dwie z nich są bardzo podobne, charakteryzują się odległością pomiędzy atomami fosforu 3.450 Å i 3.464 Å a także wartościami kąta dwuściennego P1-Ct1-Ct2-P2  $19,2^\circ$  i  $17,7^\circ$ . Trzecia z nich charakteryzuje się wartością kąta dwuściennego P1-Ct1-Ct2-P2  $116,4^\circ$  przez co odległości P1-P1' jest bardzo duża. W przypadku  $(R_p, R_p)$ -**5** kąt ten wynosi tylko  $-29,6^\circ$ . Podobne rezultaty zostały uzyskane podczas obliczeń teoretycznych w roztworze które przeprowadziłem celem symulacji widm CD.

Elementem który pojawił się w pracy **H2** a następnie został kontynuowany w pracach **H6** i **H7** jest zauważona nierównocенność magnetyczna atomów fosforu. Objawia się to tym, że w niektórych badanych przypadkach w widmach  $^1H$  NMR sygnał protonu fosfolilowego H5 jest sygnałem o układzie spinowym AA'XX' (rysunek6) a nie jak w wielu innych przypadkach dubletem lub dubletem-dubletów. Propozycję takiego opisu zaproponował Carmichael<sup>26</sup> nie podjął on jednak głębszych studiów w tym temacie.

Jako pierwszy w pracy **H7** dokonałem pełnego opisu widm NMR dla 2,2' dipodstawionych pochodnych, wykazałem, że również widmo  $^{31}P$  NMR wykonane bez odsprzęgnięcia protonów jest widmem o układzie spinowym AA'XX' i może być obserwowane stała sprzężenia  $^2J_{P-P'}$  wynosząca zwykle ponad 20 Hz. Z kolei widma  $^{13}C$  NMR powinny być prawidłowo charakteryzowane jako układy spinowe AA'X lub ABX. Zgodnie z opisem zaproponowanym między innymi dla kompleksów metali z dwoma ligandami fosfinowymi<sup>34</sup>, difosfonianów<sup>34,35</sup> czy dimerów fosfoli<sup>36</sup>. W celu dokonania pełnego opisu widma  $^{13}C$  wykonałem symulacje ich widm gdyż nie jest możliwe bezpośrednio z widma wyznaczenie stałych sprzężenia dla układów spinowych drugiego rzędu. Porównanie przykładowych fragmentów widma eksperymentalnego z symulowanym przedstawiono na rysunku 15.



Rysunek 15. Porównanie widma symulowanego (u góry) z widmem eksperymentalnym  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR dla *rac* **5**

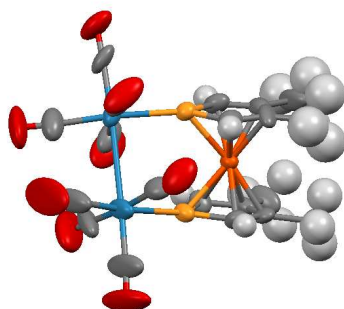
W pracy **H7** opisałem także, że stała sprzężenia  $^2J_{\text{P-P'}}$  może być również obserwowana w przypadku związków *meso*, dotychczas sądziłem, że występowanie nierównoczenności atomów fosforu w tego typu związkach jest charakterystyczne tylko dla związków *rac*. Na podstawie przeprowadzonych obliczeń teoretycznych geometrii odpowiednich cząsteczek oraz danych rentgenostrukturalnych można sądzić, że pojawienie się stałej sprzężenia  $^2J_{\text{P-P'}}$  oraz jej wielkość jest zależna od wielkości kąta torsyjnego P1-Ct1-Ct2-P2 i może zachodzić zależność podobna do zależności Karplusa<sup>37,38</sup>.

Jako uzupełnienie w tej pracy zaprezentowałem modyfikację syntezy 3,3',4,4'-tetrametylo-1,1'-difosfaferrocenu która znacznie podwyższa wydajność (do blisko 85%) przy jednoczesnym paru skróceniu czasu reakcji.

W pracach **H2**, **H3**, **H5** wykorzystywałem możliwość koordynacji atomów fosforu do centrum metalicznego w kompleksie  $\text{W}(\text{CO})_5$ . Zdolność do koordynacji atomów fosforu do centrów metalicznych była już szeroko opisywana<sup>39</sup>. Nie była znana zdolność koordynacji 1,1'-difosfaferrocenu do centrów metalicznych w metaloklastkach. Badania te mogą mieć znaczenie między innymi w przypadku prób wykorzystania chiralnych pochodnych 1,1'-difosfaferrocenu o symetrii  $\text{C}_2$  w katalizie asymetrycznej czy badaniu oddziaływań tych związków z powierzchnią.

Badania podjęte w tym zakresie opisałem w pracy **H4** gdzie pokazałem możliwość otrzymania kompleksu w którym oba atomy fosforu są skoordynowane do obu metali w kompleksie bimetalicznym. Do swoich badań wybrałem kompleks  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  gdyż było wiadomo, że w przypadku np.  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  otrzymano kompleksy liniowe<sup>39</sup> gdzie tylko jeden

metal jest połączony z atomem fosforu w 1,1'-difosfaferrocenu. Wynika to prawdopodobnie ze zbyt małej długości wiązania Mn-Mn, w przypadku Renu długość wiązania jest dłuższa przez co powinno umożliwić powstanie oczekiwanego kompleksu. Jak prekursor został wybrany labilny kompleks  $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ . Który utworzył oczekiwany związek koordynacyjny z 3,3',4,4'-tetrametylo-1,1'-difosfaferrocenem. Scharakteryzowano go między innymi przy pomocy rentgenografii strukturalnej a uzyskana struktura została przedstawiona na rysunku 16.



Rysunek 16. Struktura kompleksu 3,3',4,4'-tetrametylo-1,1'-difosfaferrocenem z  $\text{Re}_2(\text{CO})_8$

W uzyskanej długość wiązania Re-Re wynosi  $3,095 \text{ \AA}$  i jest większa niż w  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  –  $3,041 \text{ \AA}$  ale podobna do długości wiązań w klasycznych kompleksach dwufosfinowych np.: (Z)- $\text{Ph}_2\text{PCH=CHPh}_2$ . Odległość pomiędzy atomami fosforu wynosi  $3,279 \text{ \AA}$  a kąt dwuścienny P1-Cg1-CG2-P1'  $17,0^\circ$ .

W przedstawionym cyklu badań:

- opracowałem metodę rozdzielania na enancjomery 3,3',4,4'-tetrametylo-1,1'-difosfaferroceno-2-karboaldehydu
- ustaliłem jego konfigurację absolutną
- wykazałem że chiralność płaszczyznowa w tego typu związkach ma wpływ na konfigurację absolutną nowego wykreowanego centrum chiralności  $\text{sp}^3$  w reakcjach addycji nukleofilowej
- pokazałem, że metoda wysokosprawnej chromatografii kolumnowej przy zastosowaniu kolumn z chiralnym wypełnieniem, może być zastosowana do uzyskania czystych enancjomerów mono- i bis- pochodnych 1,1'-difosfaferrocenu
- pokazałem, że jest możliwe użycie spektroskopii dichroizmu kołowego do określenia konfiguracji absolutnej w tego typu związkach, zaproponowałem odpowiednie reguły

- dokonałem pełnego opisu „niestandardowego” wyglądu widm  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , i  $^{31}\text{P}$  w przypadku bis- pochodnych 1,1'-difosfaferrocenu
- wykazałem, że pochodne 1,1'-difosfaferrocenu są zdolne do tworzenia kompleksów koordynacyjnych z klastkami metali oraz, że układ ten może przyjąć konfigurację gdzie oba atomy fosforu są ustawione liniowo blisko siebie

W przyszłości planuję się skupić nad:

- zastosowaniem metod chiralno optycznych do określenia konfiguracji absolutnej metalocenów i heterometalocenów
- zastosowaniem bis -pochodnych 1,1'-difosfaferrocenu w katalizie asymetrycznej
- użyciem metod DNMR do badań dynamiki i możliwości rotacji podstawników w pozycji dwa w wyżej wymienionych pochodnych
- badaniem oddziaływań pochodnych 1,1'-difosfaferrocenów z powierzchnią
- rozwijać swoje zainteresowania nad zastosowaniem rezonansu magnetycznego do analizy substancji naturalnych

#### Literatura:

- (1) KEALY, T. J.; PAUSON, P. L. *Nature* **1951**, 168 (4285), 1039–1040.
- (2) Miller, S. A.; Tebboth, J. A.; Tremaine, J. F. *J. Chem. Soc.* **1952**, No. 0, 632.
- (3) Joshi, K. K.; Pauson, P. L.; Qazi, A. R.; Stubbs, W. H. *J. Organomet. Chem.* **1964**, 1 (6), 471–475.
- (4) King, R. B.; Bisnette, M. B. *Inorg. Chem.* **1964**, 3 (6), 796–800.
- (5) Joshi, K. . K. B. E. H. *Bull. Soc. Chim. Beleges* **1971**, No. 80, 651.
- (6) Mathey, F. *J. Organomet. Chem.* **1977**, 139 (1), 77–87.
- (7) Thiollot, G.; Mathey, F.; Poilblanc, R. *1-Arsa- and 1,1'-diarsaferrocenes*; Elsevier, 1979; Vol. 32.
- (8) Seel, F.; Sperber, V. *J. Organomet. Chem.* **1968**, 14 (2), 405–410.
- (9) De Lauzon, G.; Deschamps, B.; Fischer, J.; Mathey, F.; Mitschler, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102 (3), 994–1000.
- (10) Ashe, A. J.; Diephouse, T. R. *J. Organomet. Chem.* **1980**, 202 (4), C95–C98.
- (11) Kuhn, N.; Horn, E. -M; Boese, R.; Augart, N. **1988**, 27 (10), 1368–1369.
- (12) Ashe, A. J.; Kampf, J. W.; Al-Taweel, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114 (1), 372–374.
- (13) Qiao, S.; Hoic, D. A.; Fu, G. C. *Organometallics* **1998**, 17 (4), 773–774.
- (14) Kłys, A.; Nazarski, R. B.; Zakrzewski, J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 627 (2), 135–138.
- (15) Kłys, A.; Zakrzewski, J.; Rybarczyk-Pirek, A.; Olszak, T. A. *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, 12 (4), 533–534.
- (16) Kłys, A.; Zakrzewski, J.; Nakatani, K.; Delaire, J. A. *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, 4 (4), 205–207.
- (17) Zakrzewski, J.; Kłys, A.; Bukowska-Strzyzewska, M.; Tosik, A. *Organometallics* **1998**, 17 (26), 5880–5886.
- (18) Ashe, A. J.; Kampf, J. W.; Pilotek, S.; Rousseau, R. *Organometallics* **1994**, 13 (10), 4067–4071.
- (19) Riant, O.; Samuel, O.; Flessner, T.; Taudien, S.; Kagan, H. B. *J. Org. Chem.* **1997**, 62 (20), 6733–6745.
- (20) R Cox, L.; et. al. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27 (5), 301.
- (21) Brassat, L.; Ganter, B.; Ganter, C. *Chem. - A Eur. J.* **1998**, 4 (11), 2148–2153.
- (22) Ganter, C.; Brassat, L.; Ganter, B. *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8 (15), 2607–2611.



- (23) Roberts, R. M. G.; Silver, J.; Wells, A. S. *Inorganica Chim. Acta* **1989**, 155 (2), 197–201.
- (24) Roberts, R. M. G.; Silver, J.; Wells, A. S. *Inorganica Chim. Acta* **1989**, 155 (2), 197–201.
- (25) Deschamps, B.; Mathey, F. *Organometallics* **1992**, 11 (3), 1411–1413.
- (26) Cabon, Y.; Carmichael, D.; Le Goff, X.-F. *Organometallics* **2009**, 28 (1), 370–373.
- (27) Escobar, A.; Donnadiou, B.; Mathey, F. *Organometallics* **2008**, 27 (8), 1887–1891.
- (28) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98 (7), 5648.
- (29) Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100 (8), 5829.
- (30) Kendall, R. A.; Dunning, T. H.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, 96 (9), 6796.
- (31) Woon, D. E.; Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98 (2), 1358.
- (32) Goerigk, L.; Grimme, S. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113 (4), 767–776.
- (33) Salzner, U. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, 9 (9), 4064–4073.
- (34) Harris, R. K.; Jones, M. S.; Kenwright, A. M. *Magn. Reson. Chem.* **1993**, 31 (12), 1085–1087.
- (35) Hersh, W. H. *J. Chem. Educ.* **1997**, 74 (12), 1485.
- (36) Quin, L. D.; Mesch, K. A.; Bodalski, R.; Pietrusiewicz, K. M. *Org. Magn. Reson.* **1982**, 20 (2), 83–91.
- (37) Karplus, M. *J. Chem. Phys.* **1959**, 30 (1), 11.
- (38) Karplus, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85 (18), 2870–2871.
- (39) Deschamps, B.; Mathey, F.; Fischer, J.; Nelson, J. H. *Inorg. Chem.* **1984**, 23 (22), 3455–3462.

Arkadiusz Kłys