**Tomasz Lubera** 

# Synteza i badanie właściwości nitrozylowych związków kompleksowych molibdenu



Praca doktorska wykonana w Zakładzie Chemii Fizycznej Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej pod opieką dr hab. inż. Andrzeja Włodarczyka, prof. PK

Kraków 2011

## Spis treści

| 1 | Od au                                      | itora   | 4    |  |  |  |  |
|---|--|---|------|--|--|--|--|
| 2 | Cel pracy5                                 |   |      |  |  |  |  |
| 3 | Część teoretyczna – analiza literaturowa   |   |      |  |  |  |  |
|   | 3.1 Skorpioniany – ligandy wielokleszczowe |   |      |  |  |  |  |
|   | 3.2  | Charakterystyka i właściwości ugrupowania {Mo(NO)(Tp*)} <sup>2+/1+/0</sup>  | . 10 |  |  |  |  |
|   |  | 3.2.1 Charakterystyka liganda skorpionianowego Tp*  | . 11 |  |  |  |  |
|   |  | 3.2.2 Charakterystyka liganda nitrozylowego NO <sup>+</sup>   | . 11 |  |  |  |  |
|   |  | 3.2.3 Charakterystyka atomu centralnego Mo <sup>2+/1+/0</sup>   | . 11 |  |  |  |  |
|   |  | 3.2.4 Połączenie molibdenu z ligandami  | . 12 |  |  |  |  |
|   |  | 3.2.5 Przejawy deficytu elektronów  | . 15 |  |  |  |  |
|   | 3.3  | Jednocentrowe i wielocentrowe kompleksy molibdenu   | . 15 |  |  |  |  |
|   |  | 3.3.1 Kompleksy o mieszanej walencyjności   | . 18 |  |  |  |  |
|   |  | 3.3.2 Właściwości elektrochemiczne  | . 24 |  |  |  |  |
|   |  | 3.3.3 Spektroskopia <sup>1</sup> H NMR  | . 27 |  |  |  |  |
|   |  | 3.3.4 Spektroskopia IR  | . 29 |  |  |  |  |
|   |  | 3.3.5 Spektrometria mas   | . 29 |  |  |  |  |
|   |  | 3.3.6 Synteza   | . 30 |  |  |  |  |
|   |  | 3.3.7 Przykłady i zastosowania  | . 32 |  |  |  |  |
| 4 | Część                                      | doświadczalna – metodologia badań   | . 36 |  |  |  |  |
| 5 | Część                                      | doświadczalna – opis przeprowadzonych badań   | . 39 |  |  |  |  |
|   | 5.1  | Synteza związku wyjściowego i halogenowych prekursorów  | . 39 |  |  |  |  |
|   |  | 5.1.1 Synteza [Mo(NO)(Tp*)(CO) <sub>2</sub> ]   | . 40 |  |  |  |  |
|   |  | 5.1.2 Synteza [Mo(NO)(Tp*)I <sub>2</sub> ]  | . 42 |  |  |  |  |
|   |  | 5.1.3 Synteza [Mo(NO)(Tp*)Cl <sub>2</sub> ]   | . 43 |  |  |  |  |
|   |  | 5.1.4 Synteza [Mo(NO)(Tp*)Br <sub>2</sub> ]   | . 43 |  |  |  |  |
|   | 5.2  | Pochodne alkoksylowe i aryloksylowe   | . 44 |  |  |  |  |
|   |  | 5.2.1 Synteza [Mo(NO)(Tp*)(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]  | . 45 |  |  |  |  |
|   |  | 5.2.2 Synteza [Mo(NO)(Tp*)(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]  | . 46 |  |  |  |  |
|   |  | 5.2.3 Synteza [Mo(NO)(Tp*)(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]  | . 47 |  |  |  |  |
|   |  | 5.2.4 Synteza [Mo(NO)(Tp*){OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] i [Mo(NO)(Tp*)(OH){OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }]   | . 48 |  |  |  |  |
|   |  | 5.2.5 Synteza [Mo(NO)(Tp*){O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ] i [{Mo(NO)(Tp*){O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> } <sub>2</sub> O]       | . 50 |  |  |  |  |
|   |  | 5.2.6 Synteza [Mo(NO)(Tp*)( <i>m</i> -OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]   | . 53 |  |  |  |  |
|   |  | 5.2.7 Synteza [Mo(NO)(Tp*)( <i>p</i> -OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] i [Mo(NO)(Tp*)(OH)( <i>p</i> -OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> )] | . 55 |  |  |  |  |



|    | 5.3     | Pochodne hydroksyloamidowe i związki wielocentrowe  | 7      |
|----|---------|---|--------|
|    |         | 5.3.1 Przygotowanie NH <sub>2</sub> OH5   | 8      |
|    |         | 5.3.2 Synteza [{Mo(NO)(Tp*)(OH)} <sub>2</sub> O] oraz [{Mo(NO)(Tp*)(OH)}O{Mo(NO)(Tp*)I}]<br>[{Mo(NO)(Tp*)(OH)}O{Mo(NO)(Tp*)CI}] | i<br>9 |
|    |         | 5.3.3 Synteza dwóch izomerów [Mo(NO)(Tp*)(ONH <sub>2</sub> )I]6   | 5      |
|    |         | 5.3.4 Synteza [{Mo(NO)(Tp*)I} <sub>2</sub> O]6  | 7      |
|    |         | 5.3.5 Synteza kompleksu wielocentrowego   | 9      |
| 6  | Wynil   | si 7  | 2      |
|    | 6.1     | Synteza związku wyjściowego i halogenowych prekursorów7   | '2     |
|    | 6.2     | Aktywność elektrokatalityczna pochodnych alkoksylowych i aryloksylowych7  | 3      |
|    | 6.3     | Pochodne hydroksyloamidowe i związki wielocentrowe  | '5     |
|    |         | 6.3.1 Współkrystalizacja7   | 6      |
|    |         | 6.3.2 Termiczna izomeryzacja [Mo(NO)(Tp*)I(ONH <sub>2</sub> )]7   | 7      |
|    |         | 6.3.3 Wiązanie halogenowe w strukturze kompleksu [{Mo(NO)(Tp*)I} <sub>2</sub> O}]7  | 9      |
|    |         | 6.3.4 Cykliczny układ czterocentrowy  | 0      |
| 7  | Wnios   | ski 8   | 1      |
| 8  | Biblio  | grafia 8  | 32     |
| 9  | Spis r  | ycin 8  | 57     |
| 10 | Spis ta | abel9   | 13     |

#### 1 Od autora

Droga Czytelniczko, drogi Czytelniku, niniejsza praca doktorska powstała w ciągu czterech lat (październik 2007 - wrzesień 2011) studiów doktoranckich w Zakładzie Chemii Fizycznej Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Praca ta opisuje badania nad nitrozylowymi, skorpionanowymi kompleksami molibdenu, ich syntezę, wydzielanie oraz charakterystykę spektroskopową, strukturalną i elektrochemiczną. W kolejnych pięciu rozdziałach omówiłem cel pracy (rozdział 2), podstawy teoretyczne tej tematyki (rozdział 3), metodykę (rozdział 4), przeprowadzone badania wraz z kompletną charakterystyką otrzymanych kompleksów (rozdział 5) oraz uzyskane wyniki (rozdział 6). Na samym końcu w rozdziale 7 przedstawiłem wnioski podsumowujące całe badania.

Opisane prace badawcze nie byłyby możliwe, gdyby nie przyznane mi stypendia badawcze w ramach współfinansowanych przez Województwo Małopolskie i Unią Europejską programów stypendialnych "InnoGrant – program wspierania innowacyjnej działalności doktorantów" oraz "Doctus – Małopolski fundusz stypendialny dla doktorantów".

Te dziewięćdziesiąt trzy strony to tak naprawdę niezliczona ilość dni spędzonych w laboratorium, dziesiątki litrów zużytych rozpuszczalników, setki godzin przed ekranem komputera.... Te cztery lata to wyjątkowy okres mojego życia, pełen zarówno wspaniałych jak i też trudnych chwil. To wspaniali ludzie których poznałem, którzy mnie otaczali, to sukcesy naukowe, nowe doświadczenia życiowe i odkrywanie nieznanych mi wcześniej zagadnień chemicznych. To także trudy adaptacji do nowej uczelni, nowego środowiska, nowej tematyki badawczej, a także poważne problemy zdrowotne z którymi przyszło mi się w tym czasie zmierzyć.

Niniejsza praca doktorska nie powstałaby gdyby nie szereg osób którym w tym miejscu pragnę podziękować. W pierwszej kolejności dziękuję mojemu promotorowi, profesorowi Andrzejowi Włodarczykowi za wprowadzenie w tematykę badawczą, sprawowaną opiekę, pomoc naukową i wyrozumiałość w trakcie choroby. Bardzo dziękuję mojemu starszemu koledze, doktorowi Piotrowi Romańczykowi za życzliwość, wszelką udzieloną mi pomoc, zarówno na etapie badań jak i redagowania oraz poprawiania niniejszej rozprawy a także za liczne dysputy naukowe. Doktorowi Stefanowi Kurkowi za wprowadzenie mnie w tajniki pomiarów metodą woltamperometrii cyklicznej. Szczególne podziękowania należą się Pani Teresie Kubarek i Pani Lucynie Bielińskiej za serdeczność, życzliwość, rady i wsparcie w codziennych uczelnianych problemach. W realizacji badań pomogli mi również: prof. dr hab. inż. Dariusz Bogdał oraz dr inż. Agnieszka Leszczyńska i dr inż. Sławomir Michałowski z Katedry Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej, dr Marek Żylewski z Pracowni Spektroskopii Magnetycznego Rezonansu Jądrowego Katedry Chemii Organicznej Wydziału Farmaceutycznego Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego; Pani Marta Chmielewska z Krakchemii i Pani Cristina Geada z Mestrelab Research, którym bardzo serdecznie dziękuję.

W sposób szczególny dziękuję tym których rola w moim życiu jest nie do przecenienia, bez których nie byłbym tym kim jestem, nie robiłbym tego co robię: mojej mamie Barbarze, tacie Tadeuszowi i siostrze Ewie.

Na zakończenie, korzystając z przywileju przysługującemu autorowi pragnę podziękować mojemu koledze Pawłowi Stalicy i jego żonie Iwonie za przyjaźń i serdeczność jaka spotyka mnie z ich strony.

### 2 Cel pracy

Celem niniejszej pracy doktorskiej była synteza, charakterystyka spektroskopowa, badanie właściwości elektrochemicznych i elektrokatalitycznych grupy kompleksów molibdenu zbudowanych z ugrupowania {Mo(NO)(Tp\*)}<sup>2+</sup> (podrozdział 3.2) oraz anionowych ligandów L koordynujących atom centralny poprzez heteroatomy E obdarzone ładunkiem -1 (podrozdział 3.3, Ryc. 17). W ramach ogólnego celu pracy prowadzone były badania realizujące trzy cele szczegółowe przedstawione na Ryc. 1.



#### Ryc. 1 Cele pracy doktorskiej.

Mniej więcej rok przed rozpoczęciem prac badawczych opisywanych w niniejszej pracy doktorskiej w Zakładzie Chemii Fizycznej Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej została zidentyfikowana aktywność elektrokatalityczna kompleksu [Mo(NO)(Tp\*)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] w katodowej redukcji chloroformu (podrozdział 3.3.7). Na tym etapie wiadomo było, że podobnej aktywności można spodziewać się po analogicznych układach z ligandami OR a może też OAr. Ponieważ zagadnienie to budziło spore emocje z racji braku wcześniejszych doniesień na temat właściwości katalitycznych kompleksów z ugrupowaniem {Mo(NO)(Tp\*)}<sup>2+/1+/0</sup> stało się ono pierwszym, szczegółowym celem badań. Obejmował on syntezę i wykonanie testów aktywności elektrokatalitycznej serii monometalicznych kompleksów z ligandami alkoksylowymi i aryloksylowymi typu [Mo(NO)(Tp\*)(A1)(A2)] gdzie A1 = A2 = OR, OAr oraz A1 = OR, OAr i A2 = OH. Opis przeprowadzonych eksperymentów przedstawiono w podrozdziale 5.2, zaś uzyskane wyniki omówiono w podrozdziale 6.2.

Układy z krótkimi mostkami są niezmiernie interesującą grupą połączeń, szczególnie pod kątem elektroniki molekularnej. Długość i budowa mostka mają ogromne znaczenie w kontekście sprawności cząsteczki w pełnieniu funkcji przewodnika jak również decydują o mechanizmie transferu ładunku [1]. Przykładem najkrótszego mostka z różnymi atomami zdolnymi do koordynacji atomu centralnego jest hydroksyloamina NH<sub>2</sub>OH. Dlatego też drugim, szczegółowym celem pracy była synteza układów zawierających w swojej strukturze ugrupowanie hydroksyloamidowe. Opis przeprowadzonych eksperymentów przedstawiono w podrozdziale 5.3, zaś uzyskane wyniki omówiono w podrozdziale 6.3.

Jak zaznaczono w podrozdziale 3.3.7 wielocentrowość w układach aktywnych elektrochemicznie jest cechą pożądaną w kontekście elektroniki molekularnej dlatego też trzecim, szczegółowym celem pracy była próba syntezy układów wielocentrowych składających się z kilku ugrupowań {Mo(NO)(Tp\*)}<sup>2+</sup> połączonych mostkami koordynującymi molibden przez atomy azotu i tlenu. Opis przeprowadzonych eksperymentów przedstawiono w podrozdziale 5.3, zaś uzyskane wyniki omówiono w podrozdziale 6.3.

### 3 Część teoretyczna – analiza literaturowa

W 1966 roku Swiatoslaw Trofimenko – chemik pracujący dla DuPont – opublikował pracę [2], w której opisał nową grupę ligandów poli(pirazolilo)boranowych które nazwał "skorpionianami" (ang. scorpionates).



Ryc. 2 Analogia ligandów Trofimienki do skorpiona [3].

Ligandy te koordynują atom centralny [4] tworzonego kompleksu w analogiczny sposób jak skorpion atakuje swoją ofiarę. Tak jak to przedstawiono na Ryc. 2 atomy azotu z dwóch pierścieni pirazolilowych oddziałują z metalem na wzór szczękoczułek zaś grupa R1 (np.: pirazolil) na wzór kolca jadowego przekręca się w stronę atomu metalu zajmując trzecie, facjalne miejsce w jego sferze koordynacyjnej. Ogólny wzór ligandów skorpionianowych przedstawia Ryc. 3.



Ryc. 3 Wzór ogólny ligandów poli(pirazolilo)boranowych.

#### 3.1 Skorpioniany – ligandy wielokleszczowe

W związku z dynamicznym rozwojem chemii skorpionianów i otrzymaniem przez badaczy szeregu pochodnych i analogów poli(pirazolilo)boranów wprowadzono podział na homoskorpioniany i heteroskorpioniany. Pierwsza kategoria obejmuje układy zawierające trzy (R1 = pz<sup>R3,R4,R5</sup> na Ryc. 3) lub cztery (R1 = R2 = pz<sup>R3,R4,R5</sup> na Ryc. 3) identyczne pierścienie pirazolilowe. Do najważniejszych przykładów należą hydrotris(pirazol-1-ilo)boran [HB(pz)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> oznaczany skrótem Tp (R2 = H; R1 = pz<sup>R3,R4,R5</sup>, R3 = R4 = R5 = H na Ryc. 3) oraz hydrotris(3,5dimetylopirazol-1-ilo)boran [HB(3,5-Me<sub>2</sub>pz)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> / [HB(pz<sup>Me<sub>2</sub></sup>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> oznaczany skrótem Tp\* lub Tp<sup>Me<sub>2</sub></sup> (R2 = H; R1 = pz<sup>R3,R4,R5</sup>, R3 = R5 = CH3, R2 = H na Ryc. 3). Druga grupa obejmuje układy w których R1 i R2 są różne od pz<sup>R3,R4,R5</sup> przy czym R1 ≠ R2 lub R1 = R2. Grupy R1 i R2 mogą być dowolnym, innym niż pirazolil pz<sup>R3,R4,R5</sup> ugrupowaniem nawet nie koordynującym atomu metalu (wtedy heteroskorpionian jest ligandem dwukleszczowym) lub R1 ewentualnie R1 i R2 mogą być pirazolilami, ale inaczej podstawionym niż pz<sup>R3,R4,R5</sup>.

Poza szeregiem pochodnych homoskorpionianów i heteroskorpionianów różniących się podstawnikami w pierścieniach pirazolilowych otrzymano liczne analogi wykorzystujące inne

pierwiastki niż bor (Ryc. 4a) a także inne niż pirazolil ligandy koordynujące atom centralny tworzonego kompleksu (Ryc. 4b) nie tylko przez atom azotu, ale np.: przez atomy siarki czy fosforu.



Ryc. 4 Przykładowe analogi skorpionianów a) zawierające w swojej strukturze inne niż bor atomy mostkujące, b) z innymi niż pirazolil pierścieniami [5].



Ryc. 5 Możliwe sposoby koordynacji atomu metalu przez ligandy poli(pirazol-1-ilo)boranowe [6].



BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Skorpioniany ze względu na znaczne zróżnicowanie strukturalne wykazują dużą zmienność sposobu koordynacji atomu centralnego. W zależności od ilości i sposobu podstawienia pierścieni pirazolilowych, a także od koordynowanego metalu i pozostałych ligandów związki te zajmują od jednego do sześciu miejsc w sferze koordynacyjnej atomu centralnego (Ryc. 5).

Ligandy Tp<sup>X</sup> (X symbolizuje podstawnik lub podstawniki w pozycjach 3, 4 i 5 pierścieni pirazolilowych np.: H, CH<sub>3</sub>, Cl) charakteryzują się znaczną zawadą przestrzenna, co ma niebagatelne znaczenie dla struktury i właściwości tworzonych przez nie kompleksów. Do celów analizy jakościowej i ilościowej efektu sterycznego homoskorpionianów wykorzystuje się głownie kąt stożkowy (ang. cone angle) definiowany, jako kąt bryłowy (Ryc. 6a), którego wierzchołek stanowi atom metalu zaś obwód stożka wyznaczają promienie Van der Walsa atomów wodoru podstawników w pozycji 3 pierścieni pirazolilowych [6].



Ryc. 6 Sposób wyznaczania kąta stożkowego a) homoskorpionianów, b) heteroskorpionianów [7].

Parametr ten wywodzi się od kąta stożkowego Tolmana wprowadzonego przez amerykańskiego chemika pracującego w latach 1965-1996 dla DuPont, Chadwicka Tolmana [8] do charakteryzowania efektu sterycznego symetrycznych (PR<sub>3</sub>) a później też niesymetrycznych (PR1R2R3) ligandów fosfinowych [7]. Przez analogię do pomysłu Tolmana można zaproponować odpowiednią metodę wyznaczania kąta stożkowego heteroskorpionianów (Ryc. 6b) wykorzystując zależność  $\Theta = \frac{2}{3} \sum_{i=1}^{3} \frac{\Theta_i}{2}$ .

| Symbol                           | Kompleks<br>Struktura: oznaczenia jak na Ryc. 3                 | Kąt stożkowy<br>[°] |
|----------------------------------|---|---------------------|
| Тр                               | R1 = pz <sup>R3R4R5</sup> ; R3 = R4 = R5 = H                    | 183                 |
| Tp <sup>Cpr</sup>                | R1 = pz <sup>R3R4R5</sup> ; R3 = $\bigtriangleup$ , R4 = R5 = H | 223                 |
| Tp <sup>Cbu</sup>                | R1 = pz <sup>R3R4R5</sup> ; R3 = , R4 = R5 = H                  | 234                 |
| Tp*/Tp <sup>Me<sub>2</sub></sup> | R1 = pz <sup>R3R4R5</sup> ; R3 = R5 = Me, R4 = H                | 239                 |
| Tp <sup>tBu</sup>                | R1 = pz <sup>R3R4R5</sup> ; R3 = <i>t</i> -Bu, R4 = R5 = H      | 251                 |
| Tp <sup>Cpe</sup>                | R1 = pz <sup>R3R4R5</sup> ; R3 = , R4 = R5 = H                  | 253                 |
| Tp <sup>3Bo,7tBu</sup>           | 3Bo - fenyl skondensowany z pirazolilem w poz. 3, 4 (Ryc. 7)    | 277                 |
| Tp <sup>Cy</sup>                 | R1 = pz <sup>R3R4R5</sup> ; R3 = , R4 = R5 = H                  | 281                 |

Tabela 1 Wartości kąta stożkowego dla wybranych homoskorpionianów. Zastosowano obowiązujące symbole kompleksów wprowadzone przez M. D. Curtis'a i współpracowników [6] [9], [10].





Wzrost głebokości hydrofobowej wnęki tworzonej wokół M

Ryc. 7 Schematyczna reprezentacja kątów stożkowych (Tabela 1 i Ryc. 6) dla przykładowych homoskorpionianów. Kolorem czerwonym wykreślono stożki zaś zielonym zaznaczono kąty [6].

Wartość kąta stożkowego informuje nas o ilości zajmowanej przez ligand przestrzeni wokół atomu centralnego. Zależy ona od podstawników (Ryc. 7) w pierścieniach pirazolilowych (a rozszerzając stosowalność kąta stożkowego na heteroskorpioniany od struktury ligandów połączonych z borem lub zastępującym go atomem centralnym skorpionianu) a także od długości wiązania M-N<sub>pirazolil</sub>. Tabela 1 zawiera zestawienie wartości kąta stożkowego dla wybranych homoskorpionianów. Z przedstawionych danych widać, że wartość O ligandów skorpionianowych nie spada poniżej 180° a zazwyczaj jest dużo od niej wyższa. Układy, które zajmują mniej więcej połowę sfery koordynacyjnej metalu ( $\Theta \approx 180^\circ$ ) wykazują tendencje do tworzenia związ-ków [M(Tp<sup>X</sup>)<sub>2</sub>] i destabilizowania połączeń typu [M(Tp<sup>X</sup>)(L<sub>i</sub>)<sub>n</sub>] gdzie L<sub>i</sub> = halogen, R. Przeciwnie zachowują się skorpioniany o dużych ( $\Theta > 180^\circ$ ) kątach stożkowych.

W związku z opisaną powyżej różnorodnością struktur i cech ligandy te zostały użyte do budowy ogromnej liczby przeróżnych związków koordynacyjnych. Wykorzystano w tym celu prawie wszystkie metale z układu okresowego. Dzięki temu znalazły one szereg zastosowań od katalizy homogenicznej zaczynając przez elektronikę molekularną a kończąc na chemii bionieorganicznej. Interesującym przykładem jest przedstawiony na Ryc. 8, opracowany przez grupę Boncella [5] kompleks z tetrafenyloporfiryną i ligandem Tp wykazujący właściwości elektroluminescencyjne, który został wbudowany w warstwę aktywną polimerowej diody emitującej światło (PLED, ang. polymer light emitting diode).



Ryc. 8 Przykład kompleksu lantanowców (Ln) wykazującego elektroluminescencje [5].

Dzięki dwóm rozbudowanym przestrzennie ligandom chroniącym atom lantanowca przed czynnikami zewnętrznymi kompleks ten wykazuje zwiększoną efektywność w stosunku do układów zawierających ligandy jednokleszczowe i dwukleszczowe.



Ryc. 9 Przykład kompleksu o właściwościach elektrochromowych [11].

Inny ciekawy przykład stanowi przedstawiony na Ryc. 9 dwurdzeniowy okso kompleks molibdenu z ligandami Tp\* i Cl<sup>-</sup> oraz mostkiem  $\{4,4'-OC_6H_4(2,5-C_4H_2S)_2C_6H_4O\}^{2-}$  wykazujący właściwości elektrochromowe w zakresie bliskiej podczerwieni (NIR). W wyniku utleniania, przeźroczysty w zakresie bliskiej podczerwieni barwnik ze stanu podstawowego Mo(V)-Mo(V) przechodzi w formę Mo(VI)-Mo(V) wykazującą maksimum absorbcji przy 1340nm. Przeprowadzone badania wykazały możliwość wielokrotnego, odwracalnego przeprowadzania opisanego cyklu.

#### 3.2 Charakterystyka i właściwości ugrupowania {Mo(NO)(Tp\*)}<sup>2+/1+/0</sup>

Przedmiotem badań opisywanych w niniejszej pracy są jednocentrowe i wielocentrowe nitrozylowe kompleksy molibdenu z ligandem hydrotris(3,5-dimetylopirazol-1-ilo)boranowym. Częścią wspólną wszystkich otrzymanych związków jest tytułowe ugrupowanie {Mo(NO)(Tp\*)}<sup>2+/1+/0</sup>, którego ładunek zdeterminowany stopniem utlenienia metalu, jest uzależniony od ligandów L1, L2 a w szczególnych przypadkach również dodatkowego liganda L3.



Ryc. 10 Wzór strukturalny ugrupowania {MoNO(Tp\*)}<sup>2+/1+/0</sup> z zaznaczonymi miejscami koordynacji ligandów L1, L2 i opcjonalnego liganda L3.

Ugrupowanie {MoNO(Tp\*)}<sup>2+/1+/0</sup> składa się z trzech kluczowych elementów decydujących o właściwościach badanych układów (Ryc. 10): skorpionianowego liganda Tp\*, liganda nitrozylowego NO<sup>+</sup> i atomu centralnego Mo<sup>2+/1+/0</sup>. Unikalne właściwości tego typu kompleksów wynikają zarówno z cech komponentów jak również z wzajemnych oddziaływań pomiędzy nimi.

#### 3.2.1 Charakterystyka liganda skorpionianowego Tp\*

Homoskorpionian **Tp**\* (hydrotris(3,5-dimetylopirazol-1-ilo)boran) charakteryzuje się dużym kątem stożkowym  $\Theta$  = 239° utworzonym dzięki obecności grup metylowych w pozycji 3 pierścieni pirazolilowych (Ryc. 7, podrozdział 3.2). Z tego względu ligand Tp\* tworzy ochronną wnękę, w której znajduje się atom centralny (co potwierdzają wyniki licznych badań krystalograficznych [12]) i tym samym gwarantuje wysoką stabilność tworzonych kompleksów, szczególnie względem powietrza i wody. Przeciwdziała on również procesom oligomeryzacji i polimeryzacji. Zawada przestrzenna utrudnia zbliżenie się do metalu kolejnego liganda, zapobiegając tym samym powiększeniu liczby koordynacyjnej metalu do siedmiu to jest do wartości typowej dla izoelektronowych cyklopentadienylowych, nitrozylowych kompleksów molibdenu. Ligand Tp\* zajmuje w kompleksach trzy sąsiednie miejsca (konfiguracja *fac*) w sferze koordynacyjnej metalu przyjmując konformację o symetrii pseudo-C<sub>3</sub>. Pod względem elektronowym Tp\* wykazuje silne właściwości  $\sigma$ -donorowe, ale słabe  $\pi$ -akceptorowe. Z formalnego punktu widzenia wolne pary elektronowe trzech atomów azotu z pierścieni pirazolilowych są przekazywane atomowi metalu tworząc trzy wiązania koordynacyjne.

#### 3.2.2 Charakterystyka liganda nitrozylowego NO+

W opisywanych związkach ligand nitrozylowy NO<sup>+</sup> jest izoelektronowy z tlenkiem węgla CO o czym świadczy liniowe ułożenie atomów Mo-N-O, wykazane w wielu strukturach krystalicznych. Obecność fragmentu {MoNO} objawia się występowaniem w widmie IR pasm od drgań rozciągających  $v_{NO}$  w zakresie około 1700–1600[cm<sup>-1</sup>]. Nie istnieje jednak wiarygodna korelacja pomiędzy położeniem pasma  $v_{NO}$  i kątem M-N-O (M = metal przejściowy [13]). Strukturę orbitali molekularnych dla formy kationowej liganda można wyprowadzić ze struktury orbitali molekularnych cząsteczki obojętnej NO [13] przez usunięcie jednego elektronu [14] tak jak to przedstawiono na Ryc. 11. W efekcie dwa orbitale antywiążące  $\pi^*$  powstałe z nakładania się orbitali atomowych 2p<sub>x</sub> i 2p<sub>y</sub> atomów azotu i tlenu stają się LUMO. Wpływa to na silny  $\pi$ akceptorowy charakter tego liganda, co znajduje odzwierciedlenie w charakterze oddziaływań z atomem metalu. Z formalnego punktu widzenia NO<sup>+</sup> donuje parę elektronową do molibdenu tworząc wiązanie koordynacyjne.





#### 3.2.3 Charakterystyka atomu centralnego Mo<sup>2+/1+/0</sup>

Funkcję atomu centralnego w badanych związkach pełni molibden Mo<sup>2+/1+/0</sup>, pierwiastek odkryty przez Carla Wilhelma Scheelego w 1778 roku. Stopień utlenienia metalu i jego ładunek są uzależnione od ilości i ładunków skoordynowanych ligandów L. Przy obliczaniu stopnia utlenienia przyjmuje się następujące stopnie utlenienia elementów składowych kompleksu: dla NO<sup>+</sup> +1, dla Tp\* -1, dla ligandów anionowych -1 zaś dla ligandów obojętnych 0. W kompleksach z dwoma ligandami anionowymi (np.: L1 = L2 = Cl<sup>-</sup> na Ryc. 10) molibden jest na plus drugim stopniu utlenienia ([ $_{42}$ Mo<sup>2+</sup>]: [ $_{36}$ Kr]4d<sup>4</sup>) i jest koordynacyjnie nienasycony posiadając 16 elektronów walencyjnych [12]. Pomimo niespełnienia reguły 18 elektronów takie związki charakteryzują się znaczną trwałością, co zawdzięczają opisanemu powyżej ligandowi Tp\* oraz silnie  $\pi$ -akceptorowemu charakterowi liganda NO<sup>+</sup> i opisanej w podrozdziale 3.2.4 donacji p<sub>(L)</sub>  $\rightarrow$  d<sub>(Mo)</sub> polaryzowalnych ligandów L1 i L2 (Ryc. 12). Opisywane związki kompleksowe są diamagnetyczne.

Gdy jeden ligand jest obojętny (np.: L1 = py = pirydyna na Ryc. 10) a drugi anionowy (np.: L2 = I<sup>-</sup> na Ryc. 10) molibden znajduje się na plus pierwszym stopniu utlenienia ([<sub>42</sub>Mo<sup>+</sup>]: [<sub>36</sub>Kr]4d<sup>5</sup>). Z racji posiadania niesparowanego elektronu na orbitalu  $4d_{xy}$  otrzymywane związki są paramagnetyczne [15].

W przypadku dwóch ligandów obojętnych należy rozważyć zarówno związki obojętne (L1 = L2 = pyr = pirol-1-il na Ryc. 10) jak również kompleksy kationowe (np.: L1 = L2 = py na Ryc. 10) występujące w postaci soli. W przypadku kompleksów obojętnych mamy do czynienia z osiemnastoelektronowymi, diamagnetycznymi związkami, w których molibden jest na zerowym stopniu utlenienia ( $[_{42}Mo^0]$ :  $[_{36}Kr]4d^55s^1$ ). Zaś w siedemnastoelektronowych, paramagnetycznych kationach kompleksowych molibden znajduje się na plus pierwszym stopniu utlenienia ( $[_{42}Mo^+]$ :  $[_{36}Kr]4d^5$ ). Układy te można stosunkowo łatwo zredukować do diamagnetycznych związków obojętnych [16].

W kontekście zależności stopnia utlenienia atomu centralnego od typu i ilości ligandów należy wspomnieć o opisywanym w podrozdziale 5.3.3 a otrzymanym w trakcie niniejszych badań siedmiokoordynacyjnym, osiemnastoelektronowym kompleksie z hydroksyloaminą jako ligandem chelatującym (L1 = I<sup>-</sup>, L2-L3 = NH<sub>2</sub>-O<sup>-</sup> Ryc. 10, dodatkowe wyjaśnienia zastosowanej symboliki czytelnik znajdzie w podrozdziale 3.3). Molibden formalnie jest w nim na plus drugim stopniu utlenienia ([<sub>42</sub>MO<sup>2+</sup>]: [<sub>36</sub>Kr]4d<sup>4</sup>), a kompleks jest diamagnetyczny [17].

#### 3.2.4 Połączenie molibdenu z ligandami

Omawiane badania dotyczą przede wszystkim sześciokoordynacyjnych kompleksów z anionowymi ligandami L1 i L2 (Ryc. 10) i molibdenem na drugim stopniu utlenienia, dlatego też w niniejszym podrozdziale ograniczono się tylko do tego przypadku.



Ryc. 12 Fragment struktury krystalicznej przedstawiający budowę ugrupowania {Mo(NO)(Tp\*)}<sup>2+</sup> z zaznaczonymi osiami układu współrzędnych. L1 i L2 obrazują położenia ligandów.

Przedstawiony na Ryc. 12 fragment struktury krystalicznej obejmujący omawiane ugrupowanie {Mo(NO)(Tp\*)}<sup>2+</sup> z naniesionymi osiami układu kartezjańskiego lokuje wiązanie Mo-NO wzdłuż osi Z. Przy takiej orientacji przestrzennej konfiguracja elektronowa molibdenu dla tetragonalnie zdeformowanej geometrii oktaedrycznej [16] wygląda następująco: [ $_{42}Mo^{2^+}$ ]: [ $_{36}Kr$ ]  $4d_{xz}^24d_{yz}^24d_{xy}^04d_{x^2-y^2}^04d_{z^2}^0$ . Puste orbitale  $4d_{z^2}$  i  $4d_{x^2-y^2}$  uczestniczą w two-rzeniu wiązań o z ligandami NO<sup>+</sup>, Tp\* oraz L1 i L2. Z formalnego punktu widzenia są to wiązania koordynacyjne, w których para elektronowa pochodzi od liganda i jest przekazywana atomowi metalu. Pozostałe orbitale walencyjne uczestniczą w tworzeniu wiązań  $\pi$  z: ligandem NO<sup>+</sup> (Ryc. 13) a przy spełnieniu odpowiednich warunków także z ligandami L1 i L2 (Ryc. 15).



Ryc. 13 Powstawanie wiązania  $\sigma_{Mo^{2+} \leftarrow NO^{+}}$  i wstecznego wiązania  $\pi_{Mo^{2+} \rightarrow NO^{+}}$  - schemat nakładania się orbitali Mo<sup>2+</sup> i NO<sup>+</sup>. Rycina autorska z wykorzystaniem [18].

Wiązanie  $\sigma_{Mo^{2+}\leftarrow NO^{+}}$  powstaje w wyniku nakładania się niezajętego orbitalu  $4d_{z^{2}}$  molibdenu z zajętym orbitalem molekularnym  $\sigma_{2p_{z}}$  liganda nitrozylowego (Ryc. 13, Ryc. 14). Wsteczne wiązanie  $\pi_{Mo^{2+}\rightarrow NO^{+}}$  analogiczne do tych tworzonych przez ligandy CO [19] powstaje dzięki nakładaniu się orbitali LUMO NO<sup>+</sup> (Ryc. 11) z zajętymi orbitalami  $4d_{xz}$ ,  $4d_{yz}$  molibdenu (Ryc. 13). Energia orbitalu  $4d_{xy}$  pozostaje niezmieniona zaś orbitali  $4d_{xz}$ ,  $4d_{yz}$  ulega obniżeniu (Ryc. 14).





Utworzone wsteczne wiązanie  $\pi_{Mo^{2+}\rightarrow NO^{+}}$  będące wyrazem silnie π-akceptorowych właściwości liganda NO<sup>+</sup> odpowiada za wyższe potencjały utleniania molibdenu na plus drugim stopniu utlenienia w kompleksach typu [Mo(NO)(Tp\*)(L1)(L2)] niż w analogicznych układach z molibdenem na plus piątym stopniu utlenienia typu [MoO(Tp\*)(L1)(L2)] co kontrastuje z ogólną regułą według której łatwiej utlenić układ na niższym stopniu utlenienia. Wiązanie to odpowiada również za przejmowanie znacznej części gęstości elektronowej molibdenu przez ligand nitrozylowy, co znajduje odzwierciedlenie w położeniu pasma IR od drgań rozciągających NO<sup>+</sup> i stanowi element diagnostyczny w charakteryzowaniu nowych związków metodą spektroskopii w podczerwieni (podrozdział 3.3.4).



Jeżeli ligandy L1 i L2 łączą się z centrum metalicznym przez heteroatomy E1 i E2 takie jak O<sup>-</sup>, N<sup>-</sup> czy S<sup>-</sup> to przy odpowiedniej symetrii poza wiązaniami  $\sigma_{Mo^{2+}\leftarrow L}$  powstają wiązania  $\pi_{Mo^{2+}\leftarrow L}$ . Wiązania  $\sigma$  powstają w wyniku nakładania się wolnego orbitalu  $4d_{x^2-y^2}$  molibdenu z odpowiednim (zależnie od typu atomu donorowego) orbitalem p heteroatomu E (Ryc. 15).



Ryc. 16 Powstawanie wiązań  $\sigma_{Mo^{2+}\leftarrow L1}$  i  $\pi_{Mo^{2+}\leftarrow L1}$  - diagram orbitali molekularnych uwzgledniający najważniejsze orbitale Mo<sup>2+</sup> (dla tetragonalnej deformacji geometrii oktaedrycznej) i E1<sub>(L1)</sub> (Ryc. 15).

Utworzenie wiązania  $\pi$  jest możliwe przy nakładaniu się niezmienionego w trakcie powstawania wstecznego wiązania  $\pi_{Mo^{2+} \rightarrow NO^{+}}$  pustego orbitalu  $4d_{xy}$  z odpowiednimi pod względem symetrii pozostałymi orbitalami p heteroatomów E1 i E2 ligandów L1 i L2 lub ich hybrydami. Efektem opisanej donacji  $p_{(L)} \rightarrow d_{(Mo)}$  jest skrócenie długości wiązań Mo-E względem przewidywanych dla wiązań jednokrotnych wartości (suma promieni atomowych) do około: 1,90Å dla Mo-O (2,13Å), 1,95Å dla Mo-NHR (2,13Å) i 2,17Å dla Mo-SR (2,53Å) [12].

#### 3.2.5 Przejawy deficytu elektronów

Centrum metaliczne ugrupowania  $\{Mo(NO)(Tp^*)\}^{2^+}$  jest elektronowo-deficytowe ze względu na jego nienasyconą koordynacyjnie, szesnastoelektronową konfigurację oraz silne właściwości  $\pi$ -akceptorowe liganda nitrozylowego skutkujące powstawaniem opisanego powyżej wstecznego wiązania  $\pi_{Mo^{2+}\to NO^+}$ . Ponadto słabe właściwości  $\pi$ -akceptorowe liganda Tp\* oraz obecność polaryzowalnych ligandów anionowych L1 i L2 z atomami donorowymi E1 i E2 powoduje że ugrupowanie  $\{Mo(NO)(Tp^*)\}^{2^+}$  jest silnie elektroujemne [12].

Właściwości elektrono-deficytowe ugrupowania  $\{Mo(NO)(Tp^*)\}^{2^+}$  objawiają się na dwóch polach. Po pierwsze w intensywnych barwach kompleksów (Tabela 2) wynikających z przenoszenia ładunku od ligandów do metalu (LMCT). Bezpośrednim tego powodem jest istnienie wiązania  $\pi_{Mo^{2+}\leftarrow L}$ , którego powstaniu sprzyja deficyt elektronów na molibdenie.

| Kompleks                        | Barwa        |
|---------------------------------|--------------|
| [Mo(NO)(Tp*)Cl(OR)]             | Niebieska    |
| [Mo(NO)(Tp*)I(OR)]              | Zielona      |
| [Mo(NO)(Tp*)(OR) <sub>2</sub> ] | Czerwona     |
| [Mo(NO)(Tp*)I(NHR)]             | Pomarańczowa |
| [Mo(NO)(Tp*)I(NHAr)]            | Czerwona     |

Tabela 2 Typowe barwy wybranych kompleksów [12].

Po drugie w łatwości ulegania jednoelektronowej redukcji prowadzącej do powstania siedemnastoelektronowych układów typu [Mo(NO)(Tp\*)(L1)(L2)]<sup>-</sup>. Konfiguracja elektronowa formy zredukowanej jest analogiczna do konfiguracji kompleksowych kationów z ligandami obojętnymi (podrozdział 3.2.3). Proces ten jest zazwyczaj termodynamicznie quasi-odwracalny lub nieodwracalny zaś pod względem chemicznym najczęściej odwracalny lub quasi-odwracalny z wyjątkiem układów zawierających L = I<sup>-</sup> z powodu dysocjacji formy zredukowanej skutkującej oderwaniem I<sup>-</sup>. Potencjał redukcji silnie zależy od natury ligandów L1 i L2 ze względu na opisaną powyżej donację  $p_{(L)} \rightarrow d_{(Mo)}$ . Destabilizuje ona LUMO kompleksu, mającego w przeważającym stopniu charakter orbitalu  $4d_{xy}$  molibdenu (Ryc. 16). Im silniejsza donacja  $p_{(L)} \rightarrow d_{(Mo)}$ tym większa destabilizacja LUMO, wyższa jego energia, słabsze właściwości akceptorowe kompleksu i tym samym bardziej ujemne potencjały redukcji.

#### 3.3 Jednocentrowe i wielocentrowe kompleksy molibdenu

Pod pojęciem kompleksów jednocentrowych rozumiemy układy zawierające jedno centrum metaliczne zaś pod pojęciem kompleksów wielocentrowych układy zawierające, co najmniej dwa (takie same lub różne) centra metaliczne. W niniejszej pracy ugrupowanie {Mo(NO)(Tp\*)}<sup>2+/1+/0</sup> (podrozdział 3.2) stanowi podstawowy blok budulcowy wszystkich związ-ków i tym samym kompleksy wielocentrowe są zbudowane z kilku takich ugrupowań połączo-nych ze sobą za pomocą ligandów wielokleszczowych pełniących funkcję mostków. Do dalszych rozważań konieczne jest jednoznaczne zdefiniowanie symboliki używanej do opisu ligandów L (Ryc. 10 i podrozdział 3.2.4). L na schematach i rysunkach sygnalizuje zajęcie jednego miejsca koordynacyjnego molibdenu przez ligand. Jest to oznaczenie ogólne nieprecyzujące typu i budowy liganda. Może to być ligand jednokleszczowy jak również ligand wielokleszczowy zajmu-

jący pojedyncze miejsce koordynacji przy danym centrum metalicznym, który może, ale nie musi pełnić funkcji mostka między dwoma centrami metalicznymi. W odniesieniu do liganda dwukleszczowego zajmującego dwa miejsca koordynacyjne wokół tego samego centrum metalicznego należy go utożsamiać z dwoma ligandami L połączonymi ze sobą wiązaniem. **M** oznacza atom metalu. **A** jednoznacznie definiuje ligandy jednokleszczowe. Symbol **E** oznacza heteroatomy (ewentualnie połączone z atomami wodoru jak np. w aminach NH<sub>2</sub>) takie jak N, S, O, I, Cl, Br koordynujące atom molibdenu, **G** dowolną grupę (w szczególnych przypadkach brak grupy np. dla I, Cl, Br) mogącą zawierać dodatkowe atomy zdolne do koordynacji Mo, ale z różnych powodów niepełniące w danym przypadku tej funkcji np.: alkil, aryl, OH, NH<sub>2</sub>. **Q** oznacza ligand wielokleszczowy mogący łączyć kilka centów metalicznych (pełniący funkcję mostka) lub zajmować kilka miejsc koordynacyjnych przy jednym centrum. Numery po symbolach oznaczają, że wskazane elementy mogą, ale nie muszą się różnić.



Ryc. 17 Schematyczne przedstawienie najważniejszych możliwych typów kompleksów jednocentrowych i wielocentrowych zbudowanych w oparciu o ugrupowanie {Mo(NO)(Tp\*)}<sup>2+</sup>. Objaśnienia symboliki zamieszczono w tekście powyżej.

Mimo znacznych ograniczeń narzuconych przez budowę jednostki budulcowej {Mo(NO)(Tp\*)}<sup>2+/1+/0</sup> takich jak: a) zdeterminowanie czterech spośród sześciu (w wyjątkowym przypadku spośród siedmiu - podrozdział 5.3.3) miejsc koordynacyjnych molibdenu i b) znaczna zawada steryczna liganda Tp\* (podrozdział 3.2.1) uniemożliwiająca polimeryzację, mamy szerokie spektrum możliwych układów (Ryc. 17).



Ryc. 18 Możliwe stereoziomery [{Mo(NO)(Tp\*)I}<sub>2</sub>O] wynikające z utrudnionej rotacji wokół wiązań Mo-O-Mo. Szary trójkąt oznacza trójkleszczowy ligand Tp\*. Dla związków chiralnych symbolicznie przedstawiono płaszczyznę odbicia [21].

1) Układu jednocentrowe:

- a) podstawione symetrycznie: L1 = L2,
- b) podstawione niesymetrycznie:  $L1 \neq L2$ ,

c) z ligandem dwufunkcyjnym zajmującym oba miejsca koordynacyjne: L1 połączone z L2.2) Układy dwucentrowe:

a) z podwójnym, symetrycznym mostkiem: Q1 = Q2,

- b) z podwójnym, niesymetrycznym mostkiem: Q1 ≠ Q2.
- 3) Układy wielocentrowe (o dwóch lub więcej centrach):
  - a) o liniowym układzie mostków:
    - i) z identycznymi mostkami Q1 = Q2 = ..., kompleksy symetrycznie podstawione L1 = L2,
    - ii) z identycznymi mostki Q1 = Q2 = ..., kompleksy niesymetrycznie podstawione L1  $\neq$  L2,
    - iii) z różnymi mostkami Q1 ≠ Q2 ≠ ..., kompleksy symetrycznie podstawione L1 = L2, , (jako wariant należy traktować układy, w których tylko część mostków jest różna),
    - iv) z różnymi mostki Q1 ≠ Q2 ≠ ..., kompleksy niesymetrycznie podstawione L1 ≠ L2, (jako wariant należy traktować układy, w których tylko część mostków jest różna),
  - b) o rozgałęzionym, minimum trójkleszczowym mostku:
    - i) kompleksy symetrycznie podstawione L1 = L2 = L3 = ...,
    - ii) kompleksy niesymetrycznie podstawione L1 ≠ L2 ≠ L3 ≠ ..., (jako wariant należy traktować układy, w których tylko część ligandów L jest różna),
  - c) o cyklicznym układzie mostków:
    - i) o identycznych mostkach: Q1 = Q2 = ....
    - ii) o różnych mostkach: Q1 ≠ Q2 ≠ ..., (jako wariant należy traktować układy, w których tylko część mostków jest różna).

Powyższe zestawienie nie uwzględnia bardzo złożonych układów łączących w sobie kilka z wymienionych typów np.: dwa układy z punktu 3)b) połączone ze sobą pojedynczym mostkiem. Dodatkowo należy uwzględnić: niesymetryczność i izomerię ligandów wielokleszczowych, izomerię geometryczną i stereoizomerię (Ryc. 18) kompleksów [21] a także efekty steryczne różnicujące takie same ligandy przez wymuszanie na nich różnej konformacji. Wszystko to znajduje odzwierciedlenie w wynikach metod analitycznych za pomocą, których charakteryzuje się omawiane związki. Najistotniejsze z nich to: woltamperometria cykliczna CV, spektroskopia protonowego rezonansu jądrowego <sup>1</sup>H NMR, spektroskopia w podczerwienie IR, spektroskopia elektronowego rezonansu jądrowego EPR oraz spektrometria mas MS.

#### 3.3.1 Kompleksy o mieszanej walencyjności

Pod pojęciem związków o mieszanej walencyjności (ang. mixed valence) rozumiemy układy zawierające minimum dwa atomy tego samego pierwiastka na różnych stopniach utlenienia [22]. W przypadku związków koordynacyjnych oznacza to układy wielocentrowe [23] zawierające w swojej strukturze kilka takich samych atomów centralnych na różnych stopniach utlenienia. Omawiane w niniejszej pracy wielocentrowe kompleksy molibdenu zbudowane z kilku ugrupowań {Mo(NO)(Tp\*)}<sup>2+/1+/0</sup> często pozwalają na otrzymanie układów o mieszanej walencyjności na drodze selektywnej redukcji (jest to możliwe gdy  $\Delta E_{1/2,red} > 200mV$  [24]) jednego z centrów metalicznych wyjściowego kompleksu.

Zwyczajowo przyjęło się omawiać zagadnienie mieszanej walencyjności na przykładzie układów dwucentrowych typu [{M1<sup>N</sup>(L)<sub>n</sub>}Q{M2<sup>M</sup>(L)<sub>n</sub>}] zapisywanych skrótowo, z pominięciem wypadkowego ładunku kompleksu jako [M1<sup>N</sup>-M2<sup>M</sup>] (indeksy górne N i M oznaczają stopień utlenienia atomu centralnego). Tak też będzie w dalszej części niniejszego rozdziału omawiają-cego zjawisko mieszanej walencyjności.

Po selektywnym utlenieniu lub, co zdarza się dużo rzadziej, selektywnym zredukowaniu pojedynczego centrum metalicznego kompleksu [M1<sup>N</sup>-M2<sup>N</sup>] otrzymuje się kompleksy o mie-

szanej walencyjności typu [ $\{M1^{N}(L)_{n}\}Q\{M2^{(N+1)}(L)_{n}\}$ ] w których centra metaliczne różnią się tylko stopniem utlenienia (N i N+1). Pod pojęciem walencyjności należy rozumieć stopień utlenienia atomów metalu lub ilość elektronów walencyjnych przypisanych poszczególnym centrom metalicznym. Układy [M1<sup>N</sup>-M2<sup>N+1</sup>] [22] zawierające parę reduktor-utleniacz połączoną kowalencyjnym mostkiem bardzo często przejawiają wewnątrzsferowe przeniesienie elektronu (ISET, ang.: inner sphere electron transfer). Od szybkości przeniesienia elektronu zależą właściwości układów o mieszanej walencyjności. W 1967 roku Melvin B. Robin i Peter Day [25] wprowadzili podział na trzy klasy, który został następnie uzupełniony o czwartą klasę (oznaczaną jako II-III) o pośrednich właściwościach. Klasa I obejmuje układy, w których nie zachodzi wewnątrzsferowe przeniesienie elektronu, pozostałe odnoszą się do związków, w których taki proces ma miejsce. Klasa II obejmuje układy, w których niesparowany elektron jest częściowo zlokalizowany na jednym z centrów metalicznych i w pewnych warunkach może zostać przeniesiony na drugie centrum metaliczne. Klasa III jest przypadkiem skrajnym i dotyczy związków o całkowitej delokalizacji niesparowanego elektronu, który w równym stopniu przynależy do obu centrów [26].

| Tabela 3 Charakterystyka trzech głównych klas Robina-Daya. Zastosowane symbole oznaczają: $\alpha$ – pa-      |
|---|
| rametr sprzężenia R – opór, K <sub>c</sub> – stałą komproporcjonowania, IVCT – pasma międzywalencyjnego prze- |
| niesienia ładunku i zostały szerzej omówione w tekście poniżej [22], [25], [27], [28] i [29].                 |

| Element                             | Klasa I  | Klasa II  | Klasa III   |  |  |
|-------------------------------------|--|---|---|--|--|
| Niesparowany<br>elektron            | Całkowicie<br>zlokalizowany  | Częściowo<br>zlokalizowany  | Całkowicie<br>zdelokalizowany   |  |  |
| Centra<br>metaliczne                | Rozróżnialne, w różnym<br>polu ligandów  | Rozróżnialne, w prawie identycznym polu ligandów  | Nierozróżnialne (iden-<br>tyczne pole ligandów).  |  |  |
| Walencyjność                        | Zlokalizowana na po-<br>szczególnych centrach<br>metalicznych bez możli-<br>wości zamiany (ang.<br>interconversion). | Zlokalizowana na poszcze-<br>gólnych centrach metalicz-<br>nych z możliwością zamiany<br>(ang. interconversion).      | Zdelokalizowana między<br>oboma centrami meta-<br>licznymi (centra należy<br>traktować, jako jedno<br>połączone centrum). |  |  |
| Parametr<br>sprzężenia              | α = 0  | α > 0   | α maksymalne  |  |  |
| Widma<br>spektroskopii<br>optycznej | Takie jak jednocentro-<br>wych kompleksów M1 <sup>N</sup> i<br>M2 <sup>(N+1)</sup>                                   | Takie jak jednocentrowych<br>kompleksów M1 <sup>N</sup> i M2 <sup>(N+1)</sup><br>z niewielkimi zmianami<br>częstości. | Całkowicie inne niż jed-<br>nocentrowych komplek-<br>sów M1 <sup>N</sup> i M2 <sup>(N+1)</sup>                            |  |  |
| Pasma IVCT                          | Brak   | W zakresie widzialnym,<br>słabe, szerokie, zależne od<br>rozpuszczalnika  | W zakresie podczerwieni,<br>silne, wąskie niezależne<br>od rozpuszczalnika  |  |  |
| Przewodnictwo<br>elektryczne        | Isolatory:<br>R ≥ 10 <sup>10</sup> [Ωcm]   | Półprzewodniki:<br>10 < R < 10 <sup>7</sup> [Ωcm]   | Przewodniki:<br>$10^{-6} < R < 10^{-2}[\Omega cm]$  |  |  |
| Właściwości<br>magnetyczne          | Paramagnetyki lub dia-<br>magnetyki (nawet w<br>niskich temperaturach)   | W niskich temperaturach<br>oddziaływania ferromagne-<br>tyczne i antyferromagne-<br>tyczne                            | Ferromagnetyki o wyso-<br>kiej temperaturze Curie<br>lub diamagnetyki   |  |  |
| Stała kompro-<br>porcjonowania      | K <sub>c</sub> = 4   | $10^2 < K_c < 10^5$   | $K_{c} > 10^{6}$  |  |  |

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Związki należące do poszczególnych klas różnią się między sobą szeregiem właściwości (Tabela 3). Do najważniejszych różnic należą: kształt widm spektroskopii optycznych, właściwości magnetyczne i elektryczne a przede wszystkim siła (lub jej brak) oddziaływań elektronowych między centrami metalicznymi. Tę ostatnią cechę charakteryzuje parametr sprzężenia α zwany również współczynnikiem mieszania (ang. mixing coefficient). Im jest on wyższy tym silniejsze oddziaływania, łatwiejsze przeniesienie niesparowanego elektronu (zamiana walencyjności ang. valances interconversion) i tym samym większa jego delokalizacja pomiędzy centrami metalicznymi [22].



Ryc. 19 Otrzymywanie jonu Creutz-Taubego (związku o mieszanej walencyjności zaliczanego do III klasy Robina-Daya) w wyniku utleniania [{Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>(pz)]<sup>4+</sup>, pz = pirazyna [30].

Historycznie najważniejszym przykładem tego typu układów jest jon Creutz-Tabego (Ryc. 19). Jego nazwa pochodzi od nazwisk badaczy Henry'ego Taube i Carol Creutz [30] którzy w 1969 roku przeprowadzili selektywne utlenianie  $[{Ru(NH_3)_5}_2(pz)]^{4+}$  zawierającego dwa centra metaliczne Ru<sup>II</sup> (Ryc. 19) do układu o mieszanej walencyjności  $[{Ru(NH_3)_5}_2(pz)]^{5+}$  zawierającego dwa centra Ru<sup>III+1/2</sup> (określanego pierwotnie jako układ  $[{Ru^{2+}(NH_3)_5}(pz){Ru^{3+}(NH_3)_5}]$  zawierający centra Ru<sup>II</sup> i Ru<sup>III</sup> ulegające zamianie zgodnie z równaniem:  $[{Ru^{II}(NH_3)_5}(pz){Ru^{III}(NH_3)_5}]^{5+} + hv \rightarrow [{Ru^{III}(NH_3)_5}(pz){Ru^{II}(NH_3)_5}]^{5+*})$ . Obecnie większość badaczy zalicza go do klasy III [23]. Niektórzy ze względu na szczątkową lokalizację zaliczają go do Klasy II-III [31]. W widmie IR formy utlenionej w odróżnieniu od widma związku wyjściowego obserwuje się intensywne pasmo z maksimum przy 1570nm (Ryc. 20).



Ryc. 20 Widmo IR jonu Creutz-Taubego [{Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>(pz)]<sup>5+</sup> ukazujące intensywne pasmo przy 1750nm i widmo formy nieutlenionej [{Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>(pz)]<sup>4+</sup> nie wykazującej absorbcji w zakresie IR [30].

Innym ważnym przykładem jest należący do klasy II barwnik Błękit Pruski otrzymany po raz pierwszy w 1704 roku przez niemieckiego malarza Diesbacha w wyniku zmieszania roztworów zawierających jony  $[Fe(H_2O)_6]^{3^+}$  i  $[Fe(CN)_6]^{4^-}$  [32]. Utworzony związek o wzorze sumarycznym Fe<sup>III</sup>[Fe<sup>III</sup>Fe<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>\*14H<sub>2</sub>O tworzy sześcienną sieć krystaliczną, w której centra Fe<sup>III</sup> i Fe<sup>III</sup> połączone są mostkami CN<sup>-</sup>. Uporządkowanie to zaburza nieobsadzenie niektórych węzłów sieci przez jednostki {Fe(CN)<sub>6</sub>}, a także zastępowanie części ligandów CN<sup>-</sup> przez cząsteczki wody w sferze koordynacyjnej atomów Fe<sup>III</sup> [33]. W widmie UV-Vis Błękitu Pruskiego obserwuje się pasmo z maksimum przy 680nm pochodzące od przejścia elektronu między centrami o różnym stopniu utlenienia:  $[Fe<sup>III</sup>-Fe<sup>III</sup>] + hv \rightarrow [Fe<sup>IIII</sup>-Fe<sup>III</sup>]* (Ryc. 21).$ 



Ryc. 21 Zamiana stopni utlenienia atomów żelaza w Błękicie Pruskim związana z obserwowanym pasmem w zakresie widzialnym z maksimum przy 680nm.

Podstawowym kryterium umożliwiającym przypisywanie związków chemicznych do poszczególnych klas są wyniki badań spektroskopowych i elektrochemicznych różniących się skalą czasową pomiarów. W efekcie może się zdarzyć, że konkretny układ w świetle jednej metody należy już do klasy III zaś w świetle wyników innej jeszcze do klasy II-III. Najważniejsze metody analityczne stosowane w analizie układów o mieszanej walencyjności to: IR (~10<sup>-13</sup>[s]), UV-Vis-NIR (~10<sup>-15</sup>—10<sup>-13</sup>[s]), EPR (~10<sup>-8</sup>[s]) i CV [24]. Dla związków należących do klas od II do III w widmach spektroskopii optycznej obserwuje się pasma pochodzące od międzywalencyjnego przeniesienia ładunku (IVCT lub IT, ang. intervalence charge transfer). Pod tym pojęciem rozumiemy przeniesienie elektronu indukowane światłem lub energią cieplną (wzrostem temperatury) [27] pomiędzy dwoma centrami metalicznymi różniącymi się tylko stopniem utlenienia (jak ma to miejsce w związkach o mieszanej walencyjności). Zachodzi ono zgodnie z równaniem: [{ $M1^{N}(L)_n$ }Q{ $M2^{(N+1)}(L)_n$ }] +  $hv \rightarrow$  [{ $M1^{(N+1)}(L)_n$ }Q{ $M2^{N}(L)_n$ }]\*.

Interpretację obserwowanych pasm wraz z charakterystyką ilościową wprowadza teoria Marcusa-Husha. Jest ona rozszerzeniem teorii Marcusa [34] wprowadzonej w 1956 roku przez Rudolpha Arthura Marcusa dotyczącej zewnątrzsferowego transferu elektronu (OSET, ang. outer sphere electron transfer). Noel Hush w latach 60 XX wieku wprowadził model teoretyczny umożliwiający połączenie parametrów obserwowanych pasm IVCT z barierą aktywacji transferu elektronu z teorii Marcusa. W jej świetle [26] energia pasm IVCT ( $v_{max} = hv$ ) jest proporcjonalna do sumy czynników Franka-Condona  $\lambda_i$  i  $\lambda_o$  odnoszących się do energii reorganizacji wewnątrzsferowej (przegrupowanie kątów i długości wiązań) i zewnątrzsferowej (przegrupowanie rozpuszczalnika) oraz asymetrii redoks  $\Delta E_0$  będącej różnicą energii wibracyjnie zrelaksowanych, początkowych i końcowych stanów dla hipotetycznego braku oddziaływań elektronowych (związanych z interakcja anionów i zniekształceniami strukturalnymi) oraz dodatkowego wkładu energii  $\Delta E'$  wynikającego ze sprzężenia spinowo-orbitalnego a także z asymetrii pola ligandów:  $v_{max} = hv = \lambda_i + \lambda_o + \Delta E_0 + \Delta E'$  [35]. Sumę czynników Franka-Condona ( $\lambda_i + \lambda_o$ ) określamy, jako energię reorganizacji λ. Klasyczna wersja teorii posługuje się modelem dwustanowym (ang. two-state). Wykorzystywane jest w niej przybliżenie diabatyczne [36], w którym szybkość zmian układu uniemożliwia adaptację konfiguracji systemu do nowych warunków (gęstość prawdopodobieństwa pozostaje niezmieniona) oraz przybliżenie adiabatyczne, w którym stopniowa zmiana warunków umożliwia adaptację konfiguracji systemu do nowych warunków (gęstość prawdopodobieństwa ulega zmianie).



Ryc. 22 Diagramy energetyczne Marcusa-Husha dla klas Robina-Daya. Kolorem czerwonym zaznaczono stany wzbudzone, niebieskim pasma IVCT. Powierzchnie energii potencjalnej przedstawiono dla  $\lambda = 8000 \text{ cm}^{-1}$  gdy dla klasy I 2H<sub>ab</sub>/ $\lambda = 0,02$  i H<sub>ab</sub> = 80 cm<sup>-1</sup>, dla klasy II 2H<sub>ab</sub>/ $\lambda = 0,2$  i H<sub>ab</sub> = 800 cm<sup>-1</sup>, dla klasy III 2H<sub>ab</sub>/ $\lambda = 0,75$  i H<sub>ab</sub> = 3000 cm<sup>-1</sup> i dla klasy III 2H<sub>ab</sub>/ $\lambda = 1,25$  oraz H<sub>ab</sub> = 5000 cm<sup>-1</sup> [26].

Powiązanie pasm IVCT z właściwościami związków o mieszanej walencyjności i obserwowanymi pasmami IVCT obrazują profile energetyczne na Ryc. 22. Przedstawione krzywe odpowiadają powierzchniom energii potencjalnej (przecięcie z płaszczyzną odpowiadającą symetrycznej współrzędnej reakcji Z = 0,5; Ryc. 23) w odniesieniu do współrzędnej reakcji X rozumianej, jako antysymetryczna kombinacja drgań rozciągających układu M-L i rozpuszczalnika.



Ryc. 23 Powierzchnie energii potencjalnej dla klasy I. Kolorem niebieskim zobrazowano płaszczyznę o Z = 0,5, której przecięcie z powierzchniami energii potencjalnej tworzy krzywe profili energetycznych z Ryc. 22. Rysunek autorski z wykorzystaniem [37].

W przypadku klasy I krzywe odpowiadają funkcjom falowym stanów podstawowych zlokalizowanych układów [M1<sup>N</sup>-M2<sup>(N+1)</sup>] oraz [M1<sup>(N+1)</sup>-M2<sup>N</sup>]. Jak wspomniano wyżej układy te nie wykazują oddziaływań między centrami (H<sub>ab</sub> = 0, dla opisanych poniżej klas od II do III, z racji występujących oddziaływań H<sub>ab</sub> > 0), nie ma możliwości zamiany stopni utlenienia i w związku z tym nie obserwuje się pasm IVCT. Na wykresach pozostałych klas linia przerywana odpowiada funkcjom falowym  $\boldsymbol{\Psi}_{a}$  i  $\boldsymbol{\Psi}_{b}$  diabatycznych stanów [M1<sup>N</sup>-M2<sup>(N+1)</sup>] i [M1<sup>(N+1)</sup>-M2<sup>N</sup>], w których elektron walencyjny jest w pełni zlokalizowany na danym centrum (czyli tak jak dla klasy I). Odpowiadające im energie H<sub>a</sub> i H<sub>b</sub> można przedstawić za pomocą dwu-stanowego operatora Hamiltonianu  $\hat{H}$ : H<sub>a</sub> =  $\langle \boldsymbol{\Psi}_{a} | \hat{H} | \boldsymbol{\Psi}_{a} \rangle = \lambda X^{2}$ , H<sub>b</sub> =  $\langle \boldsymbol{\Psi}_{b} | \hat{H} | \boldsymbol{\Psi}_{b} \rangle = \lambda (X-1)$ . W miejscu przecinania się powierzchni diabatycznych przy X = 0,5 w wyniku mieszania funkcji falowych zniesiona zostaje degeneracja i powstają dwie nowe diabatyczne powierzchnie przedstawione za pomocą linii ciągłej (kolor czarny odpowiada stanom podstawowym, czerwony stanom wzbudzonym, Ryc. 22). Energię stanu podstawowego E- i wzbudzonego E<sub>+</sub> wyrażona za pomocą energii reorganizacji  $\lambda$ , współrzędnej reakcji X i parametru sprzężenia elektronowego H<sub>ab</sub> określa zależność:

$$E_{\pm} = \frac{[\lambda(2X^2 - 2X + 1)]}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\{[\lambda(2X - 1)]^2 + 4H_{ab}^2\}}$$

Wspomniany parametr H<sub>ab</sub> odnosi się do rozszczepienia powierzchni adiabatycznych i jest definiowany zależnością: H<sub>ab</sub> =  $\langle \Psi_a | \hat{H} | \Psi_b \rangle$ , co umożliwia nam uzyskanie ostatecznej postaci:  $H_{ab} = 2,06 \times 10^{-2} \times \sqrt{v_{max} \varepsilon_{max} \Delta v_{max}}/r_{ab}$  przy założeniu gaussowskiego kształtu pasm lub:

 $H_{ab} = |\mu_{12}| \times v_{max}/e/r_{ab}$  dla dowolnego kształtu pasm. Pierwsza postać powyższego równania odnosi się wprost do parametrów obserwowanych pasm: ich energii (v<sub>max</sub>), intensywności  $(\epsilon_{max})$  i szerokości połówkowej ( $\Delta v_{max}$ ) oraz odległości między oboma stanami diabatycznymi  $(r_{ab})$ . W wersji ogólniejszej użyty jest moment dipolowy przejścia adiabatycznego  $(|\mu_{12}|)$  i jednostkowy ładunek elektronu (e). Proces przeniesienia elektronu może odbywać się na dwa sposoby. Pierwszy – z punktu widzenia niniejszych rozważań ważniejszy – polega na indukowanym optycznie pionowym przejściu układu (Ryc. 22, klasy od II do III) ze stanu podstawowego [M1<sup>N</sup>-M2<sup>(N+1)</sup>] do stanu wzbudzonego [M1<sup>(N+1)</sup>-M2<sup>N</sup>]\*. Gdy proces ten jest szybszy niż reorganizacja położenia atomów, centrum [M1<sup>(N+1)</sup>]\* znajduje się w otoczeniu charakterystycznym dla  $[M1^N]$  i przeciwnie centrum  $[M2^N]^*$  znajduje się w otoczeniu charakterystycznym dla  $[M2^{(N+1)}]$ . Powrót ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego kończy proces przeniesienia elektronu (zamiany stopni utlenienia) prowadząc do finalnego układu [M1<sup>(N+1)</sup>-M2<sup>N</sup>]. Obserwowane pasma IVCT są wynikiem absorbcji światła o odpowiedniej energii niezbędnej do przejścia w stan wzbudzony. Długość fali odpowiada różnicy energetycznej pomiędzy poziomem podstawowym i poziomem wibracyjnie wzbudzonym, która rośnie wraz ze wzrostem oddziaływań i zbliżaniem się minimów stanów adiabatycznych. Procesowi temu towarzyszy wzrost wartości parametru sprzężenia od  $2H_{ab} \ll \lambda$  dla klasy II do  $2H_{ab} \gg \lambda$  dla klasy III. Drugi sposób przeniesienia elektronu między centrami o różnym stopniu utlenienia odbywa się z pominięciem wibracyjnie wzbudzonego stanu [M1<sup>(N+1)</sup>-M2<sup>N</sup>]\*. W wyniku aktywacji termicznej układ uzyskuje energie niezbędną do pokonania bariery energetycznej oznaczanej jako E<sub>th</sub> (Ryc. 22). Jest ona powiązana z parametrem sprzężenia następującą zależnością:  $E_{th} = \lambda/4 - H_{ab} + H_{ab}^2/\lambda$ . Podsumowując, przechodząc od klasy II do klasy III bariera E<sub>th</sub> maleje do zera, rozszczepienie poziomów podstawowego i wzbudzonego rośnie a razem z nim rośnie parametr sprzężenia H<sub>ab</sub>. Pasma IVCT zmieniają się od mało intensywnych ( $\varepsilon_{max} \leq 5000 \text{ Imol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), szerokich ( $\Delta v_{max} \geq 2000 \text{ cm}^{-1}$ ) i zależnych od rozpuszczalnika dla kasy II do intensywnych ( $\varepsilon_{max} \ge 5000 \text{Imol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ), wąskich  $(\Delta v_{max} \leq 2000 \text{ cm}^{-1})$  i niezależnych od rozpuszczalnika dla klasy III, dla której energia pasma pozwala wprost wyznaczyć parametr sprzężenia gdyż hv = 2H<sub>ab</sub>. Należy podkreślić, że w przypadku układów należących do klasy III mamy do czynienia z dwoma nierozróżnialnymi (w skali czasowej stosowanych metod spektroskopowych) centrami o połówkowym stopniu utlenienia  $[M1^{(N+1/2)}-M2^{(N+1/2)}]$ . Powierzchnia energii potencjalnej (Ryc. 22) wykazuje pojedyncze minimum przy X = 0,5 i w związku z tym pasmom IVCT nie towarzyszy reorganizacja cząsteczki i zamiana stopni utlenienia [26].

#### 3.3.2 Właściwości elektrochemiczne

Jednocentrowe i wielocentrowe kompleksy zbudowane w oparciu o ugrupowanie {Mo(NO)(Tp\*)}<sup>2+</sup> wzbudzają od lat duże zainteresowanie badaczy na świecie ze względu na unikalne właściwości elektrochemiczne. Do ich badania standardowo wykorzystywana jest woltamperometria cykliczna CV a czasem również różnicowa woltamperometria impulsowa DPV (ang. differential pulse voltammetry).

Pomiary metodą woltamperometrii cyklicznej wykonuje się zazwyczaj w układzie trójelektrodowym (stacjonarna elektroda pracująca, platynowa elektroda pomocnicza i elektroda odniesienia np.: chlorosrebrowa) w atmosferze ochronnej gazu obojętnego. Zachodzącym procesom redukcji i utlenienia odpowiadają fale na wykresie zależności natężenia mierzonego prądu od potencjału elektrody pracującej zmieniającego się piłokształtnie od E1 do E2 i z powrotem do E1 (wstawka na Ryc. 24). Najważniejszymi parametrami charakteryzującymi rejestrowane fale są: potencjał połówkowy  $E_{1/2}$  oraz różnica potencjałów pików  $\Delta E_{\rm p}$ . Pierwszy wyznacza się jako wartość średnią potencjałów procesu redukcji/utlenienia i towarzyszącemu mu procesowi odtwarzającemu układ do stanu wyjściowego (utlenianiu/redukcji):  $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pk})/2$ . Gdy proces jest odwracalny i współczynniki dyfuzji formy zredukowanej i utlenionej są sobie równe E1/2 jest równy potencjałowi formalnemu Ef. Jeśli dodatkowo współczynniki aktywności są równe jedności a wymiar stężeń pod logarytmem naturalnym w równaniu Nernsta jest równy 1 to potencjał połówkowy jest równy potencjałowi standardowemu  $E^{\circ}$ [38]. Drugi parametr wyznacza się, jako wartość bezwzględną różnicy potencjałów pary pików  $\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pk}|$  przy założeniu, że obie wartości mają ten sam znak. Parametr ten dla procesu idealnie odwracalnego w 25°C zależy od ilości elektronów n biorących w nim udział zgodnie z równaniem  $\Delta E_p \approx 0.059/n$  [39]. Częstą praktyką jest podawanie wartości potencjałów połówkowych odniesionych do  $E_{1/2}$  procesu redoks ferrocenu (Fc/Fc<sup>+</sup>) używanego, jako wzorzec wewnętrzny, co ułatwia porównywanie wyników wykonywanych przy użyciu różnych aparatów.



Ryc. 24 Wyidealizowany kształt typowego woltamperogramu jednocentrowego kompleksu ulegającemu odwracalnym, jednoelektronowym procesom redukcji i utlenienia.

W większości wypadków jednocentrowe kompleksy typu [Mo(NO)(Tp\*)(A1)(A2)] ulegają jednoelektronowym procesom redukcji  $[M1^N] + e^- \rightarrow [M1^{(N-1)}]$  i utlenienia  $[M1^N] - e^- \rightarrow [M1^{(N+1)}]$ . Są one zazwyczaj odwracalne lub quasi-odwracalne pod względem chemicznym (podrozdział 3.2.5) z wyjątkiem układów zawierających A = I<sup>-</sup>, który odrywając się od formy zredukowanej uniemożliwia odtworzenie związku wyjściowego w procesie utleniania. Kształt typowego woltamperogramu rejestrowanego dla tego typu związków przedstawia Ryc. 24. Potencjał redukcji takich układów silnie zależy od natury ligandów A1 i A2 zmieniając się w niebywale szerokim zakresie od -0,35[V] do -2,55[V] vs. Fc/Fc<sup>+</sup> [40].



Ryc. 25 Wyidealizowany kształt typowego woltamperogramu dwucentrowego kompleksu ulegającego dwóm odwracalnym procesom jednoelektronowej redukcji i dwóm odwracalnym procesom jednoelektronowego utlenienia.

W układach wielocentrowych każde z centrów metalicznych może ulegać procesom redoks przy innym potencjale. W związku z tym do wspomnianych na początku podrozdziału parametrów charakteryzujących krzywe woltamperometryczne  $E_{1/2}$  i  $\Delta E_p$  dochodzi wielkość różnicy potencjałów połówkowych  $\Delta E_{1/2}$  (Ryc. 25). Charakteryzuje ona wielkość oddziaływań pomiędzy centrami metalicznymi i jest obliczana (przy założeniu, że obie wielkości mają ten sam znak), jako wartość bezwzględna różnicy potencjałów połówkowych następujących po sobie procesów redukcji  $\Delta E_{1/2,red} = |E_{1/2,red1} - E_{1/2,red2}|$  lub utlenienia  $\Delta E_{1/2,utl} = |E_{1/2,utl1} - E_{1/2,utl2}|$ . Jest ona powiązana ze stałą komproporcjonowania  $K_c$  zależnością:  $K_c = \exp(\Delta E_{1/2}F/R/T)$ . Pod pojęciem stałej komproporcjonowania [26] rozumiemy stałą równowagi procesu  $[M1^M-M2^M] + [M1^{(M+1)}-M2^{(M+1)}] \leftrightarrow 2[M1^M-M2^{(M+1)}]$  (na Ryc. 25 M = N, N-1) i wynoszącą:

$$\frac{C^2_{[M1}M_{-M2}(M+1)]}{C_{[M1}M_{-M2}M]^{\times C}[M1^{(M+1)}-M2^{(M+1)}]}.$$

Wygląd woltamperogramu dla układów wielocentrowych zależy od równocenności centrów. Niesymetrycznie podstawione centra metaliczne będą ulegały procesom redoks przy różnych potencjałach. W przypadku związków symetrycznie podstawionych wygląd krzywych woltamperometrycznych zależy od siły oddziaływań pomiędzy atomami metalu zarówno poprzez wiązania (ISET) jak i przestrzeń (OSET). Jeśli oddziaływania poprzez wiązania nie występują to mamy do czynienia z układami klasy I Robina-Daya. Gdy dodatkowo brak jest oddziaływań przez przestrzeń (Tabela 4 kompleks [{Mo(NO)(Tp\*)Cl}<sub>2</sub>O]) to wtedy oba centra ulegają redukcji/utlenianiu praktycznie przy tym samym potencjale. Separacja potencjałów osiąga niewy-krywalną wartość  $\Delta E_{1/2} = 36,5$ mV wynikającą z ustalającego się stanu równowagi statystycznej, której odpowiada stała komproporcjonowania K<sub>c</sub> = 4 [24]. Gdy zaś mamy do czynienia ze związkami należącymi do klas od II do III procesy redoks poszczególnych centrów przebiegają przy różnych potencjałach. Jest to spowodowane odczuwaniem przez jedno centrum zmian

zachodzących na drugim centrum w wyniku jego redukcji/utleniania. Skutkuje to zmianą pierwszego centrum i w związku z tym ulega ono procesom redoks przy innym potencjale niż to drugie centrum, (mimo że z punktu widzenia konstytucji oba centra w wyjściowym związku są identyczne). Wielkość różnicy  $\Delta E_{1/2}$  rośnie proporcjonalnie do wzrostu siły oddziaływań między centrami a wraz z nią rośnie stała K<sub>c</sub>. Dla wielocentrowych związków zbudowanych z ugrupowania {Mo(NO)(Tp\*)}<sup>2+</sup>  $\Delta E_{1/2}$  często osiąga wyjątkowo duże wartości (Tabela 4), znacznie przewyższające 390mV (pomiar w roztworze wodnym) zmierzone dla jonu Creutz-Taubego [24].

Tabela 4 Przykłady symetrycznych, dwurdzeniowych kompleksów zbudowanych z jednostek  $\{Mo(NO)(Tp^*)\}^{2^+}$  o wyjątkowo dużych wartościach  $\Delta E_{1/2}$  (pomiar w  $CH_2Cl_2$ ) wraz z informacją o przynależności do konkretnej klasy Robina-Daya z uwzględnieniem skali czasowej EPR i IR (podrozdział 3.3.1) [23], [24], [41].

| Kompleks   | AE [m]/] | V                    | Klasa Robina-Daya |          |
|--|----------|----------------------|-------------------|----------|
| Kompieks   |          | N <sub>c</sub>       | w EPR             | w IR     |
| $[{Mo(NO)(Tp*)Cl}_2(OC_2H_4O)]$  | 310      | 1,7×10 <sup>5</sup>  | Nieznana          | I        |
| [{Mo(NO)(Tp*)Cl} <sub>2</sub> (1,4-OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O)]          | 460      | 6,0×10 <sup>7</sup>  | I                 | I        |
| $[{Mo(NO)(Tp^*)Cl}_2{N(CH_2CH_2)_2N}]$   | 560      | 2,9×10 <sup>9</sup>  | I                 | Nieznana |
| [{Mo(NO)(Tp*)Cl} <sub>2</sub> ( <i>o</i> -NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH)] | 779      | 1,5×10 <sup>13</sup> | III               | I        |
| [{Mo(NO)(Tp*)Br} <sub>2</sub> (o-NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH)]          | 803      | 3,8×10 <sup>13</sup> | III               | I        |
| [{Mo(NO)(Tp*)I} <sub>2</sub> ( <i>o</i> -NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH)]  | 852      | 25×10 <sup>13</sup>  | III               | I        |
| [{Mo(NO)(Tp*)Cl} <sub>2</sub> ( <i>p</i> -NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH)] | 923      | 4,0×10 <sup>15</sup> | III               | I        |
| [{Mo(NO)(Tp*)Br} <sub>2</sub> (p-NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH)]          | 928      | 4,9×10 <sup>15</sup> | III               | I        |
| [{Mo(NO)(Tp*)I}2( <i>p</i> -NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH)]               | 995      | 66×10 <sup>15</sup>  | III               | I        |
| [{Mo(NO)(Tp*)Cl} <sub>2</sub> O]   | 1220     | 4,2×10 <sup>20</sup> | I                 | I        |

Należy podkreślić iż kompleks [{Mo(NO)(Tp\*)Cl}<sub>2</sub>O] mimo że wykazuje bardzo duże oddziaływania między centrami metalicznymi należy do klasy I. Badania za pomocą spektroskopii IR (obserwuje się dwa pasma pochodzące od drgań rozciągających N-O) i spektroskopii EPR (zarówno dla formy obojętnej i zredukowanej stała sprzężenia nadsubtelnego A<sub>iso</sub>  $\approx$  5,0mT) wskazują na lokalizację elektronu na jednym z centrów metalicznych [21]. Brak oddziaływań przez wiązania wynika z wzajemnie prostopadłego ułożenia grup NO<sup>+</sup> [24], zaś rejestrowana separacja potencjałów połówkowych wynika z oddziaływań przez przestrzeń (OSET) nie zaś poprzez wiązania (ISET) jak to ma miejsce w układach należących do klas od II do III.

#### 3.3.3 Spektroskopia <sup>1</sup>H NMR

Widma protonowego rezonansu jądrowego stanowią kluczowy element procesu analizy struktury opisywanych związków. Ich kształt zależy od ilości i równocenności centrów metalicznych. Pomimo tego możemy wyróżnić charakterystyczne regiony widma wynikające z budowy ugrupowania {Mo(NO)(Tp\*)}<sup>2+/1+/0</sup>. Sygnały od protonów metinowych pierścieni pirazolilowych pojawiają się zazwyczaj jako singlety w zakresie 5,0—6,0[ppm]. Ilość sygnałów jest uzależniona od symetrii układu i waha się od 2 do 3 dla układów jednocentrowych (Ryc. 26) i od 4 do 6 dla układów dwucentrowych (Ryc. 27). Drugim charakterystycznym regionem widma jest zakres od około 0,8ppm do około 3,5ppm, w którym pojawiają się sygnały od protonów grup metylowych pierścieni pirazolilowych. Ilość obserwowanych singletów również zależy od symetrii układu i waha się od 2 do 6 dla układów jednocentrowych (Ryc. 27) oraz od 4 do nawet 12 dla układów dwucentrowych (Ryc. 27). Należy podkreślić, że ilość sygnałów nie wystarcza do określenia ilości centrów metalicznych ze względu na możliwą równocenność grup protonów np.: układ czterocentrowy może dawać widmo typowe dla układu dwucentrowego (podrozdział 5.3.5).



Ryc. 26 Charakterystyczne rejony położenia pików w widmie <sup>1</sup>H NMR związków jednocentrowych.



Ryc. 27 Charakterystyczne rozmieszczenie pików w widmie <sup>1</sup>H NMR związków dwucentrowych.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

#### 3.3.4 Spektroskopia IR

W widmach spektroskopii w podczerwieni obserwuje się kilka charakterystycznych pasm (Ryc. 28) pochodzących od składników ugrupowania {Mo(NO)(Tp\*)}<sup>2+</sup> [42]. Należą do nich pasma od drgań rozciągających C-H w zakresie 2965—2850[cm<sup>-1</sup>], pasmo od drgań rozciągających B-H około 2550cm<sup>-1</sup>, pasmo od drgań szkieletowych około 1543cm<sup>-1</sup>, pasma od drgań rozciągających C-Me w zakresie 1366—1451[cm<sup>-1</sup>] oraz bardzo intensywne, wąskie pasma od drgań rozciągających N-O położone w okolicach 1600cm<sup>-1</sup>. Dokładne położenie tych ostatnich informuje nas o gęstości elektronowej zlokalizowanej na atomie Mo i przejmowanej przez ligand NO<sup>+</sup> dzięki wstecznemu wiązaniu  $\pi_{Mo^{2+}\to NO^+}$  (podrozdział 3.2.4). Położenie to ma charakter diagnostyczny gdyż silnie zależy od ligandów L połączonych z molibdenem. W przypadku kompleksów o mieszanej walencyjności ilość obserwowanych pasm ułatwia przyporządkowanie związku do którejś z klas Robina-Daya. Niejednokrotnie obecność kilku pasm wskazuje na nierównocenność centrów metalicznych.



Ryc. 28 Widmo IR z zaznaczonymi typowymi dla ugrupowania {Mo(NO)(Tp\*)}<sup>2+</sup> pasmami. Szczególnie ważną rolę odgrywają pasma od drgań rozciągających N-O zaznaczone jasnozielonym kolorem.

#### 3.3.5 Spektrometria mas

W przypadku opisywanych związków, ze względu na ich znaczne masy rzędu 1000Da dla układów jednocentrowych i 2000Da dla układów dwucentrowych, aby móc zarejestrować pik molekularny należy stosować łagodne metody jonizacji typu elektrorozpylanie (ESI, ang. electrospray ionization), bombardowanie szybkimi atomami (FAB, ang. fast-atom bombardment) lub laserowa desorpcja wspomagana matrycą (MALDI, ang. matrix assisted laser desorption ionisation).

| Tabela 5 Zestawienie stabilnych izotopow molibdenu wraz z masami atomowymi i rozpowszechnieniem | Tabela 5 | 5 Zestawienie sta | abilnych izotopów | molibdenu wraz a | z masami atomowymi | i rozpowszechnieniem |
|---|----------|-------------------|-------------------|------------------|--------------------|----------------------|
|---|----------|-------------------|-------------------|------------------|--------------------|----------------------|

| Izotop           | Rozpowszechnienie | Masa [Da] | Izotop            | Rozpowszechnienie                          | Masa [Da]              |
|------------------|-------------------|-----------|-------------------|--|------------------------|
| <sup>92</sup> Mo | 14,84%            | 91,90681  | <sup>97</sup> Mo  | 9,55%                                      | 96,90602               |
| <sup>94</sup> Mo | 9,25%             | 93,905087 | <sup>98</sup> Mo  | 24,13%                                     | 97,905407              |
| <sup>95</sup> Mo | 15,92%            | 94,905841 | <sup>100</sup> Mo | 9,63%                                      | 99,907476              |
| <sup>96</sup> Mo | 16,68%            | 95,604678 | Okres półtry      | wania <sup>100</sup> Mo: $\tau_{1/2}$ = 7, | 8×10 <sup>18</sup> lat |

Najczęściej wykorzystywana jest jonizacja przez elektrorozpylanie powodująca rejestrowanie pików pseudomolekularnych w postaci adduktów z wodorem [M+H]<sup>+</sup>, sodem [M+Na]<sup>+</sup>, pota-



sem [M+K]<sup>+</sup>. Czasami w trakcie pomiaru powstają dimery rejestrowane jako: [2M+H]<sup>+</sup>, [2M+Na]<sup>+</sup>, [2M+K]<sup>+</sup>. Ze względu na bogaty rozkład izotopowy molibdenu (Tabela 5) w widmach obserwuje się klastry zamiast pojedynczych pików przy czym pik o maksymalnej intensywności w klastrze nie zawsze w pełni zgadza się z wartościami obliczonymi co jest spowodowane brakiem dominującego izotopu i sumowaniem przez oprogramowanie serii pojedynczych pomiarów. Typowy rozpad omawianych kompleksów obejmuje oderwanie ligandów A (np.: I, Cl, Br, OR, OAr), oderwanie liganda nitrozylowego, rozpad liganda Tp\* przez oderwanie pierścienia pirazolilowego (Ryc. 29) a niekiedy oderwanie całego ugrupowania {Mo(NO)(Tp\*)}<sup>2+</sup> (czasem razem z ligandem A lub mostkiem Q) od związku wielocentrowego.



Ryc. 29 Widmo spektrometrii mas z jonizacją przez elektrorozpylanie (ESI-MS) ukazujące klastry wynikające z bogatego rozkładu izotopowego molibdenu oraz widmo fragmentacyjne (ESI-MS/MS) ukazujące typowe drogi rozpadu opisywanych kompleksów na przykładzie [{Mo(NO)(Tp\*)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)}<sub>2</sub>O].

#### 3.3.6 **Synteza**

Ligand hydrotris(3,5-dimetylopirazol-1-ilo)boran otrzymuje się według ogólnej metody syntezy ligandów Tp<sup>X</sup> [4] w bezpośredniej reakcji borowodorku potasowego (K<sup>+</sup> BH<sub>4</sub><sup>-</sup>) z nadmiarem odpowiednio podstawionego pirazol-1-ilu, w tym wypadku grupami metylowymi w pozycjach 3 i 5 (Ryc. 30).



Ryc. 30 Otrzymywanie liganda Tp\* [6].



BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

W pierwszym etapie powstaje dihydrobis(3,5-dimetylopirazol-1-ilo)boran, który po zmianie temperatury prowadzenia procesu przekształca się w pochodną z trzema a następnie czterema pierścieniami pirazolilowymi. Proces kontroluje się analizując ilość wydzielonego wodoru i przerywa w pożądanym momencie. Obecnie ligand ten można także kupić od kilku producentów np.: Acros Organics, Chemos GmbH lub TCI Europe.



Ryc. 31 Synteza związku wyjściowego [Mo(NO)(Tp\*)(CO)<sub>2</sub>] [43].

Do przeprowadzenia syntezy dowolnego układu bazującego na ugrupowaniu  $\{MO(NO)(Tp^*)\}^{2+}$  niezbędny jest związek wyjściowy hydrotris(3,5-dimetylopirazol-1ilo)boranodikarbonylnitrozylomolibden(0)  $[Mo(NO)(Tp^*)(CO)_2]$ . Układ ten otrzymuje się (Ryc. 31) w trójetapowej syntezie rozpoczynając od reakcji heksakarbonylmolibdenu  $[Mo(CO)_6]$  z solą potasową [43] liganda Tp\*. Kolejnym etapem jest zakwaszenie mieszaniny poreakcyjnej lodowatym kwasem octowym prowadzące do powstania siedmiokoordynacyjnego kompleksu wodorkowego. Trzecim etapem jest nitrozylowanie prowadzące do usunięcia liganda wodorkowego i zastąpienia jednego z ligandów karbonylowych ligandem nitrozylowym. Do tego celu wykorzystuje się czynnik nitrozylujący jakim jest *N*-metylo-*N*-nitrozo-*p*-toluenosulfonoamid CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)(NO) (nazwa handlowa Diazald<sup>®</sup>).



Ryc. 32 Otrzymywanie dihalogenowych pochodnych związku wyjściowego [Mo(NO)(Tp\*)(CO)<sub>2</sub>] wykorzystywanych jako prekursory do dalszych syntez [43], [44].

Bezpośrednie wykorzystywanie  $[Mo(NO)(Tp^*)(CO)_2]$  jako prekursora do dalszych syntez jest trudne ze względu na niewielką jego labilność. W związku z tym jako prekursorów używa się dihalogenowych (I, Cl, Br) pochodnych związku wyjściowego:  $[Mo(NO)(Tp^*)I_2]$ ,  $[Mo(NO)(Tp^*)CI_2]$ ,  $[Mo(NO)(Tp^*)Br_2]$ . Kompleks hydrotris(3,5-dimetylopirazol-1-ilo)boranodijodonitrozylomolibden(II) otrzymuje się w bezpośredniej reakcji krystalicznego jodu z  $[Mo(NO)(Tp^*)(CO)_2]$  (Ryc. 32) w toluenie w bezwodnej atmosferze gazu obojętnego w celu uniknięcia reakcji z wodą zawartą w rozpuszczalnikach i powietrzu [43]. Kompleksy dibromohydrotris(3,5-dimetylopirazol-1-ilo)boranonitrozylomolibden(II) i dichlorohydrotris(3,5-dimetylopirazol-1-ilo)boranonitrozylomolibden(II) otrzymuje się w reakcji  $[Mo(NO)(Tp^*)(CO)_2]$  z odpowiednim halogenkiem benzylu w obecności jodu (Ryc. 32) w warunkach bezwodnych [44]. Warto zwrócić uwagę na wykorzystanie jodu w tej syntezie. Ze względu na duży rozmiar jest on łatwiej wymienialnym ligandem niż brom czy chlor. W związku z tym mamy tu do czynienia z dwoma reakcjami na raz (ang. one pot reaction): stosunkowo łatwą wymianą liganda karbonylowego na ligand jodkowy a następnie wymianą jodu na chlor lub brom.

Na koniec rozważań na temat syntezy kompleksów zbudowanych z ugrupowania {Mo(NO)(Tp\*)}<sup>2+/1+/0</sup> należy podkreślić że tego typu związki dzięki ochronnej wnęce tworzonej przez liganda Tp\* są kinetycznie i termodynamicznie trwałe (podrozdział 3.2.1). Niejednokrotnie można je przechowywać w normalnych warunkach przez relatywnie długi okres czasu bez ryzyka rozkładu. Natomiast w podwyższonej temperaturze, w roztworze związki te z łatwością reagują z wodą zawartą w zawilgoconych rozpuszczalnikach i powietrzu. Stąd konieczność stosowania bezwodnych rozpuszczalników, niejednokrotnie przez badaczy dodatkowo osuszanych i destylowanych bezpośrednio przed wykorzystaniem oraz atmosfery ochronnej gazu obojętnego [45].

#### 3.3.7 Przykłady i zastosowania

Omawiana grupa związków oparta na ugrupowaniu {Mo(NO)(Tp\*)}<sup>2+/1+/0</sup> nieprzypadkowo znajduje się w centrum zainteresowania wielu badaczy. Związki tego typu ze względu na swoje właściwości elektrochemiczne związane z procesami transferu elektronu (podrozdział 3.3.2) znajdują potencjalne zastosowanie, co najmniej w dwóch dziadzinach. Po pierwsze w modelowaniu procesów transferu elektronu w układach biologicznych, co ma niebagatelne znaczenie w zrozumieniu ich mechanizmu i tym samym pomaga w opracowywaniu nowych leków i terapii a także daje szanse na "skopiowanie" natury w zakresie produkcji energii ze źródeł odnawialnych. Po drugie w pracach nad elektroniką molekularną. Zagadnienie to jest bardzo intensywnie badane gdyż ma w przyszłości zastąpić wykorzystywaną obecnie elektronike opartą na krzemowych półprzewodnikach [41]. Problemem obecnego podejścia do konstrukcji tradycyjnych elementów elektroniki, polegającego na ciągłym ich pomniejszaniu (ang. top-down), jest kwestia odprowadzania ciepła w trakcie ich pracy. Im mniejszy układ tym trudniej skutecznie odprowadzić produkowane ciepło i zapobiec przepaleniu układów. Dodatkowym problemem są koszty produkcji tych elementów rosnące wykładniczo ze zmniejszaniem skali. Elektronika molekularna to przeciwne podejście do problemu określane, jako powiększanie skali (ang. bottom up). Polega ono na tworzeniu elementów elektronicznych w skali nanometrycznej z atomów i cząsteczek przy wykorzystaniu reakcji chemicznych a w szczególności procesów samoskładania (ang. self assembly). Kluczową rolę odgrywają tu procesy fotochemiczne, transfer elektronu i reakcje kwas-zasada [46]. Potencjalne wykorzystanie związków bazujących na ugrupowaniu {Mo(NO)(Tp\*)}<sup>2+/1+0</sup> zależy od łatwości przeniesienia elektronu a więc od przynależności do którejś z klas Robina-Daya (podrozdiał 3.3.1). Układy należące do klasy I i II (o dużej barierze) mogą pełnić funkcję oporników, diod i tranzystorów zaś należące do klasy III mogą być wykorzystywane, jako druty molekularne i przełączniki sterowane zmianą potencjału [24].



Ryc. 33 Struktura kompleksu [ $Mo(NO)(Tp^*)Br$ <sub>2</sub>(pz)] gdzie pz = pirazyna [47].

Na zakończenie kilka przykładów ciekawych pod względem struktury i właściwości związków opartych na ugrupowaniu  $\{Mo(NO)(Tp^*)\}^{2+/1+/0}$ . Niezwykle interesującym układem jest dwucentrowy kompleks z pirazyną w funkcji mostka (Ryc. 33). Jego wyjątkowość wynika z możliwości przekształcenia go, bez znaczących modyfikacji struktury, w związki o mieszanej walencyjności zarówno w procesie redukcji jak i utleniania [47]. Cały cykl przemian elektrochemicznych obejmuje pięć układów  $[Mo^N-Mo^M]^Z$  o ładunku Z = -2, -1, 0, 1, 2, którym odpowiadają stopnie utlenienia atomów metalu II:II, II:I, 0:I i 0:0 (Tabela 6). W wyniku jednoelektronowej redukcji [ $\{Mo(NO)(Tp^*)Br\}_2(pz)$ ] powstaje kompleks o wyjątkowo dużej wartości  $\Delta E_{1/2} = 1440$ mV (Tabela 4) należący do klasy III Robina-Daya w przeciwieństwie do jednoelektronowego utleniania które prowadzi do powstania kompleksu o słabych oddziaływaniach między centrami metalicznymi ( $\Delta E_{1/2} = 100$ mV) należącego do klasy I Robina-Daya.

| Kompleks /<br>proces redoks                         | Konfiguracja<br>elektronowa | Barwa     | v <sub>NO</sub> [cm <sup>-1</sup> ] | Klasa<br>Robina-Daya | E <sub>1/2</sub> [V] | ΔE <sub>1/2</sub> [mV] | K <sub>c</sub>       |
|---|-----------------------------|-----------|-------------------------------------|----------------------|----------------------|------------------------|----------------------|
| $[Mo^{0}-Mo^{0}]^{-2}$                              | 18:18                       | Nieznana  | Nieznana                            | Nie dotyczy          |                      |                        |                      |
| -e⁻ ↓1 +e⁻  |                             |           |                                     |                      | -2,39                | ן                      |                      |
| [Mo <sup>0</sup> -Mo <sup>1</sup> ] <sup>-1</sup>   | 18:17                       | Niebieska | 1585                                | III (IR, EPR)        |                      | - 1440                 | 2,2×10 <sup>24</sup> |
| -e⁻ ↓1 +e⁻  |                             |           |                                     |                      | -0,95                | J                      |                      |
| [Mo <sup>l</sup> -Mo <sup>l</sup> ]                 | 17:17                       | Zielona   | 1626                                | Nie dotyczy          |                      |                        |                      |
| -e⁻ ↓1 +e⁻  |                             |           |                                     |                      | 1,08                 | 1                      |                      |
| [Mo <sup>ll</sup> -Mo <sup>l</sup> ] <sup>+1</sup>  | 17:16                       | Brązowa   | 1720, 1606                          | I (IR, EPR)          |                      | 100                    | 49,0                 |
| -e⁻ ↓1 +e⁻  |                             |           |                                     |                      | 1,18                 | 1                      |                      |
| [Mo <sup>II</sup> -Mo <sup>II</sup> ] <sup>+2</sup> | 16:16                       | Brązowa   | Nieznana                            | Nie dotyczy          |                      |                        |                      |

Tabela 6 Ciąg przemian redoks kompleksu [{Mo(NO)(Tp\*)Br}2(pz)] (oznaczonego [Mo<sup>l</sup>-Mo<sup>l</sup>], podrozdział 3.3.1) wraz z charakterystyką produktów i zachodzących przemian elektrochemicznych [47].

Innym interesującym przykładem są wielocentrowe, cykliczne kompleksy zbudowane z jednostek {Mo(NO)(Tp\*)}<sup>2+</sup> i ligandów aryloksylowych (Ryc. 34).



Ryc. 34 Cyklofany [{Mo(NO)(Tp\*)(2,7-O<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>)}<sub>2</sub>], syn,syn-[{Mo(NO)(Tp\*)(1,4-O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)}<sub>3</sub>] i anti,syn,syn-{[Mo(NO)(Tp\*)(1,3-O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)}<sub>4</sub>] jako potencjalne elementy elektroniki molekularnej. Przedstawiono równania procesów redoks (zapis schematyczny: kraski reprezentują mostki, symbole atomów odnoszą się do ugrupowania {Mo(NO)(Tp\*)}<sup>2+/1+0</sup> z naciskiem na stopień utlenienia metalu) oraz odpowiadające im woltamperogramy [20].

## BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Przedstawione układy należą do cyklofanów (ang. cyclophane) – węglowodorów zawierających fragment aromatyczny i mostek alifatyczny łączący dwa niesąsiadujące ze sobą atomy pierścienia aromatycznego [48]. Kompleksy [{Mo(NO)(Tp\*)(2,7-O<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>)}<sub>2</sub>], syn,syn-[{Mo(NO)(Tp\*)(1,4- $O_2C_6H_4$ ]<sub>3</sub>] i anti,syn,syn-{[Mo(NO)(Tp\*)(1,3- $O_2C_6H_4$ )]<sub>4</sub>] podobnie jak prostsze układy z ugrupowaniem  $\{Mo(NO)(Tp^*)\}^{2+/1+/0}$  są elektrochemicznie aktywne i ulegają kilku procesom redoks. Ich ilość uzależniona jest od wielkości i symetrii układu. Związek dwucentrowy i trójcentrowy ulegają odpowiednio dwóm i trzem procesom redukcji, co znajduje odzwierciedlenie w rejestrowanych woltamperogramach (Ryc. 34). Związek czterocentrowy wbrew analogii ulega tylko dwóm procesom redukcji. Jest to spowodowane znaczną odległością naprzeciwległych centrów w skutek, czego zmiana na pierwszym centrum powstała w wyniku jego redukcji nie jest odczuwalna przez trzecie, naprzeciwległe (równanie redoks na Ryc. 34) centrum metaliczne. Analogicznie wygląda sytuacja pozostałych dwóch naprzeciwległych centrów (drugiego i czwrtego). W efekcie mamy do czynienia z dwoma dwuelektronowymi procesami redoks. Związki te (w szczególności czterocentrowy) ze względu na swój kształt mogą pełnić funkcję gospodarza dla mniejszych cząsteczek gościa, co w połączeniu z właściwościami redukcyjnymi stwarza szerokie możliwości w kontekście elektroniki molekularnej. Stanowią one swoisty magazyn do przechowywania elektronów. Gdy nastąpi przyłączenie odpowiedniej cząsteczki gościa ze zredukowaną postacią gospodarza może nastąpić przekazanie elektronów od reduktora do przyłączonej cząsteczki redukowanej [20].

Kolejnym wartym odnotowania układem jest kompleks [Mo(NO)(Tp\*)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] i nie chodzi tu o względy strukturalne ale o nietypową właściwość zredukowanej formy tego kompleksu polegającą na obniżaniu bariery energetycznej procesu redukcji chloroformu.



Ryc. 35 Aktywność katalityczna [Mo(NO)(Tp\*)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] w katodowej redukcji CHCl<sub>3</sub> zidentyfikowana przez P. Romańczyka w pracy doktorskiej. Przedstawiono fragmenty krzywych woltamperometrycznych dla CHCl<sub>3</sub> (c  $\approx$  20mmol/l), [Mo(NO)(Tp\*)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (c = 1mmol/l) i ich mieszaniny [44].

Przeprowadzone pomiary metodą cyklicznej woltamperometrii (typowe warunki, podrozdział 3.3.2) z wykorzystaniem elektrody platynowej, złotej i z węgla szklistego wykazały, że obecność wspomnianego kompleksu obniża potencjał redukcji chloroformu (dodawanego porcjami do roztworu kompleksu) o ponad 500mV. Widoczne na Ryc. 35 charakterystyczne zapętlenie świadczy o aktywacji układu. Stwierdzono ponadto, że dodatek etanolu blokuje aktywność kompleksu, którego potencjał redukcji wynosi  $E_{1/2,red} = -1,90V vs. Fc/Fc^+$ . [44].

#### 4 Część doświadczalna – metodologia badań

Większość reakcji chemicznych prowadzona była w standardowym zestawie reakcyjnym (Ryc. 36) obejmującym dwuszyjną lub trójszyjną kolbę okrągłodenną, chłodnicę zwrotną (Liebiega lub Alhina) i nasadkę umożliwiającą doprowadzenie argonu zapewniającego możliwość prowadzenia reakcji w atmosferze bezwodnej (poza przypadkami, gdy jednym z reagentów była woda). Mieszanina reakcyjna była ogrzewana do wrzenia zazwyczaj w łaźni olejowej na mieszadle magnetycznym z kontrolą temperatury, a czasami w płaszczu grzejnym podłączonym do sieci elektrycznej przez transformator. Reakcje monitorowano za pomocą chromatografii cienkowarstwowej TLC z wykorzystaniem aluminiowych płytek pokrytych żelem krzemionkowym 60 (Merck) i odpowiedniego eluentu, najczęściej dichlorometanu albo jego mieszanin z heksanem lub acetonem. Do syntez wykorzystywane były handlowo dostępne odczynniki klasy cz.d.a. (Merck, POCH), w niektórych przypadkach dodatkowo osuszane przez destylacje znad środka suszącego w ochronnej atmosferze argonu (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> i THF znad CaH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> i N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> znad metalicznego sodu). Przeważnie do mieszaniny reakcyjnej dodawano niewielkie ilości zasady ułatwiającej odrywanie protonu od cząsteczek liganda: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> lub C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> (1,3,5,7-tetraazatricyklo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]dekan = heksamina)



Po ostudzeniu do temperatury pokojowej, do mieszaniny poreakcyjnej dodawano niewielką ilość heksanu i zostawiano ją na kilka godzin w lodówce w celu wytrącenia się produktów ubocznych (soli powstających z dodawanych zasad, nieprzereagowanych ligandów i odrywanych ligandów jodkowych, najczęściej ( $CH_3CH_2$ )<sub>3</sub>NH<sup>+</sup> I<sup>-</sup>), które następnie odsączano. Zazwyczaj procedurę tę powtarzano kilkukrotnie. Jeżeli na tym etapie nie otrzymano czystego produktu dalsze wydzielanie i oczyszczanie produktów kontynuowano po zatężeniu przesączu do sucha za pomocą próżniowej wyparki obrotowej. Mieszaninę związków rozdzielano za pomocą preparatywnej chromatografii kolumnowej. Jako wypełnienie stosowano żel krzemionkowy 60 (70-230 mesh ASTM, Merck) zaś, jako eluent dichlorometan, chloroform i ich mieszaniny z
heksanem stosowanym do selektywnego wymycia mało polarnych frakcji, tetrahydrofuranem i acetonem stosowanymi do wymycia bardziej polarnych, zostających na starcie związków. Acetonu używano w możliwie małych ilościach gdyż przy większym stężeniu wymywa on składniki żelu, których późniejsze oddzielenie od produktów jest prawie niemożliwe. Frakcje będące czystymi produktami odparowywano do sucha za pomocą próżniowej wyparki obrotowej i jeśli uzyskana ilość na to pozwalała, próbowano otrzymać monokryształy na drodze krystalizacji zazwyczaj z mieszaniny dichlorometanu z heksanem. Otrzymane związki ważono i analizowano pod kątem czystości, struktury i właściwości elektrochemicznych włącznie z testem aktywności elektrokatalitycznej (rozdział 2) za pomocą zestawu metod analitycznych: spektroskopii w podczerwieni (IR), protonowego rezonansu jądrowego (<sup>1</sup>H NMR), spektrometrii mas z jonizacją przez elektrorozpylanie (ESI-MS), analizy elementarnej (AE), woltamperometrii cyklicznej (CV) i rentgenografii strukturalnej. Ilość i wybór stosowanych metod uzależniony był od typu związku (znany/nieznany), stopnia trudności zidentyfikowania i udowodnienia struktury, celu w jakim został otrzymany (prekursor, półprodukt, związek finalny) oraz ilości i formy, w jakiej został otrzymany (mało/dużo, kryształ/osad).

Pomiary protonowego rezonansu jądrowego wykonano w Pracowni Spektroskopii Magnetycznego Rezonansu Jądrowego Katedry Chemii Organicznej Wydziału Farmaceutycznego Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego na aparacie Mercury-VX 300MHz firmy Varian oraz w pracowni spektroskopii NMR Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego na aparacie Bruker Avance II 300MHz i Bruker Avance II 500MHz (tylko widmo po dodaniu D<sub>2</sub>O, podrozdział 5.3.3). Widma <sup>1</sup>H NMR rejestrowano w CDCl<sub>3</sub> (Merck) i opracowywano za pomocą programu MestReNova edycja Lite i Suite, wersje z gałęzi 6 i 7 (http://mestrelab.com) każdorazowo kalibrując skalę przesunięcia chemicznego względem sygnału rozpuszczalnika ( $\delta = 7,26$ ppm).

Pomiary spektroskopii w podczerwieni wykonano na aparacie FTS-165 firmy FTIR Biorad w Katedrze Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych (C-4) Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej Widma IR rejestrowano w pastylce KBr w standardowym zakresie liczb falowych 4000—400[cm<sup>-1</sup>].

Pomiary spektrometrii mas wykonano w Pracowni Wysokorozdzielczej Spektrometrii Masowej Środowiskowego Laboratorium Analiz Fizykochemicznych i Badań Strukturalnych Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego na aparacie Bruker Esquire 3000 oraz w Katedrze Biochemii i Neurobiologii Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo Hutniczej na aparacie Bruker Amazon ETD. Oba urządzenia wykorzystują jonizację przez elektrorozpylanie (ESI), analizator typu pułapka jonów (IT, ang. ion trap) i umożliwiają wykonanie widm fragmentacyjnych (eksperyment MS/MS). Jako rozpuszczalnik stosowano mieszanine CHCl<sub>3</sub> i CH<sub>3</sub>OH w stosunku objętościowym 1:1 z dodatkiem 0,5% HCOOH. Analizowano piki o największej intensywności w klastrze porównując je z wartościami obliczonymi dla postulowanego wzoru sumarycznego z uwzględnieniem najbardziej rozpowszechnionych izotopów. Do darmowa ACD/ChemSketch obliczeń wykorzystano edycję programu 12.01 (http://www.acdlabs.com/resources/freeware/chemsketch).

Analizę elementarną wykonano w Zakładzie Chemii Farmaceutycznej Katedry Chemii Farmaceutycznej Wydziału Farmaceutycznego Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego na analizatorze Vario EL III 2 firmy Elementar Analysensysteme GmbH.

Pomiary krystalograficzne i rozwiązanie struktury dostarczonych próbek wykonał dr Wojciech Nitek z Pracowni Badań Dyfrakcyjnych Zakładu Krystalochemii i Krystalofizyki Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego na aparacie Nonius Kappa CCD z lampą molibdenową w ramach nawiązanej współpracy naukowej. Prezentowane w dalszej części pracy wizualizacje struktur krystalograficznych zostały wykonane w programie Mercury 2.4.5 (http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/mercury). Wszystkie atomy poza atomami wodoru przedstawione zostały, jako elipsy z zastosowaniem domyślnego poziomu prawdopodobień-stwa wynoszącego 50%. Atomy wodoru przedstawiono, jako sfery o stałym promieniu wyno-szącym 0,3Å.



Ryc. 37 Zestaw do badań elektrochemicznych obejmujący układ trójelektrodowy, naczyńko elektrochemiczne z mieszadełkiem i doprowadzeniem argonu. Podano stężenia używanych roztworów.

Pomiary elektrochemiczne wykonano za pomocą analizatora elektrochemicznego BAS 100B/W w Zakładzie Chemii Fizycznej Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Do pomiarów wykorzystywano standardowy układ trójelektrodowy złożony z dyskowej, platynowej elektrody pracującej, chlorosrebrowej elektrody odniesienia z podwójnym płaszczem (czyli elektrody Ag/AgCl połączonej z roztworem analitu przez klucz elektrolityczny wypełniony wodnym roztworem NaCl o stężeniu 3mol/l i roztworem elektrolitu podstawowego  $[(C_4H_9)_4N][PF_6]$  w dichlorometanie o stężeniu 0,1mol/l) oraz pomocniczej elektrody platynowej w postaci drutu (Ryc. 37). Badania prowadzono na wysuszonych w próżni próbkach analitu o stężeniu około 0,0001mol/l w środowisku bezwodnym (stosowano dichlorometan świeżo przedestylowany znad CaH<sub>2</sub> w atmosferze argonu) i beztlenowym (roztwór przed i między pomiarami przepłukiwano argonem) zawierającym elektrolit podstawowy  $[(C_4H_9)_4N][PF_6]$ (> 99% Analitycal grade, Fluka) o stężeniu 0,1mol/l. Rejestrowano krzywe woltamperometryczne w zakresie nie większym niż -2,4-+2,0[V vs. Ag/AgCl] przy prędkości zmian potencjału 0,1V/s (głównie) oraz 0,05V/s i 0,2V. Po zarejestrowaniu zestawu krzywych wykonywano testy aktywności elektrokatalitycznej w katodowej redukcji chloroformu dodając do roztworu analitu kolejne porcje o objętości 40µl roztworu chloroformu w dichlorometanie (28µl/2ml). Na zakończenie wykonywano dodatkowy pomiar po dodaniu ferrocenu wykorzystywanego, jako wewnętrzny wzorzec. Wszystkie wyniki podane w dalszej części pracy odniesione są do piku ferrocen/ferrocen<sup>+</sup> ( $E_{1/2,analit}$  vs. Fc/Fc<sup>+</sup> =  $E_{1/2,analit}$  vs. Ag/AgCl -  $E_{1/2,ferrocen}$  vs. Ag/AgCl).

Badania opisane w rozdziale 5 zostały wykonane przeze mnie w latach 2007-2011 w ramach studiów doktoranckich. Niejednokrotnie stanowiły one część składową szerszych projektów realizowanych wspólnie z promotorem dr. hab. inż. Andrzejem Włodarczykiem, prof. PK oraz dr. Piotrem Romańczykiem i dr. Stefanem Kurkiem z macierzystej jednostki badawczej.

# 5 Część doświadczalna – opis przeprowadzonych badań

Realizacja celu badań przedstawionego w rozdziale 2 wymagała przeprowadzenia szeregu eksperymentów zmierzających do otrzymania pożądanych kompleksów. Prace te były realizowane zgodnie z metodyką omówioną w rozdziale 4. Obejmowały one syntezę, wydzielanie i oczyszczanie powstałych związków, potwierdzenie (w przypadku związków znanych, opisanych w literaturze) lub określenie (w przypadku związków nowych, nieopisanych w literaturze) ich struktury z wykorzystaniem odpowiedniej ilości i typu metod analitycznych (IR, <sup>1</sup>H NMR, ESI-MS, AE, rentgenografia strukturalna) oraz zbadanie ich właściwości elektrochemicznych (CV) i określenie ich aktywności elektrokatalitycznej w katodowej redukcji chloroformu (podrozdiał 3.3.7). Łącznie, w okresie od listopada 2007 do stycznia 2011, przeprowadzono około 50 syntez, z których kilkanaście zakończyło się pełnym sukcesem, czyli wydzieleniem i pełnym scharakteryzowaniem produktów. Najtrudniejszym i zajmującym najwięcej czasu elementem badań były prace zmierzające do wyizolowania czystych produktów (głównie z wykorzystaniem preparatywnej, cieczowej chromatografii kolumnowej, rozdział 4).

Niniejszy rozdział ma na celu przedstawienie wspomnianych prac badawczych i zebranie otrzymanych wyników wraz z krótkim podsumowaniem opisywanych syntez. Dla każdej reakcji podano zestaw informacji obejmujący:

- 1) sposób przeprowadzenia syntezy wraz z równaniem reakcji uwzględniającym warunki prowadzenia procesu,
- sposób wydzielenia i oczyszczania otrzymanych produktów wraz z informacją o uzyskanej wydajności (liczonej względem ilości wyjściowego kompleksu),
- wyniki dla każdego z wyizolowanych, oczyszczonych i zidentyfikowanych związków przeprowadzonych badań strukturalnych takich jak: spektroskopia w podczerwieni (IR), spektroskopia protonowego rezonansu jądrowego (<sup>1</sup>H NMR), spektrometria mas (ESI-MS), analiza elementarna (AE) czy też rentgenografia strukturalna,
- wyniki pomiarów woltamperometrycznych (CV) wraz z informacją czy dany związek wykazuje aktywność elektrokatalityczną w katodowej redukcji chloroformu (podrozdział 3.3.7 i rozdział 2).

Z racji specyfiki opisywanych badań (podrozdział 3.3.6) i realizacji trzech powiązanych ze sobą, ale różnych celów szczegółowych (rozdział 2) niniejszy rozdział podzielony jest na trzy części. Pierwszy podrozdział dotyczy syntezy związku wyjściowego i halogenowych prekursorów, kolejny opisuje badania nad zjawiskiem elektrokatalizy (pierwszy, szczegółowy cel pracy), zaś trzeci omawia łącznie syntezy związane z realizacją dwóch kolejnych szczegółowych celów pracy – syntezy układów wielocentrowych i z ugrupowaniem hydroksyloamidowym. Uzyskane wyniki i płynące z nich wnioski zostały omówione w rozdziałe 6.

# 5.1 Synteza związku wyjściowego i halogenowych prekursorów

Prace wstępne obejmowały syntezę związku wyjściowego  $[Mo(NO)(Tp^*)(CO)_2]$  oraz jego dihalogenowych pochodnych  $[Mo(NO)(Tp^*)A_2]$ , A = I, Cl, Br niezbędnych do prowadzenia dalszych prac syntetycznych (podrozdział 3.3.6). Związki te otrzymano w sposób opisany w literaturze [43], [49] z wykorzystaniem znajdującej się w zapasach Promotora soli potasowej hydrotris(3,5-dimetylopirazol-1-ilo)boranu (K<sup>+</sup> Tp<sup>\*</sup>).

# 5.1.1 Synteza [Mo(NO)(Tp\*)(CO)<sub>2</sub>]





W kolbie trójszyjnej umieszczonej w łaźni olejowej na mieszadle magnetycznym, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, przez 8h ogrzewano do wrzenia w atmosferze ochronnej argonu 35,5g (0,106mol) Tp\* K<sup>+</sup> i 27,5g (0,104mol) [Mo(CO)<sub>6</sub>] w 250ml destylowanego znad CaH<sub>2</sub> tetrahydrofuranu (Ryc. 38). Mieszaninę poreakcyjną ostudzono do temperatury pokojowej i pozostawiono w atmosferze argonu do następnego dnia.



Do mieszaniny poreakcyjnej z pierwszego etapu dodano 11ml (0,192mol) 99% kwasu octowego i całość mieszano w temperaturze pokojowej w atmosferze argonu przez 1h15' (Ryc. 39).



Ryc. 40 Synteza [Mo(NO)(Tp\*)(CO)<sub>2</sub>] – etap III. Zaznaczono powstawanie wyizolowanego produktu ubocznego [Mo(NO)(Tp\*)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

Do mieszaniny poreakcyjnej z drugiego etapu dodano 22,5g (0,105mol)  $CH_3C_6H_4SO_2N(CH_3)(NO)$  (*N*-metylo-*N*-nitrozo-*p*-toluenosulfonoamidu) i 75ml tetrahydrofuranu świeżo destylowanego znad CaH<sub>2</sub>. Całość mieszano w temperaturze pokojowej w atmosferze ochronnej argonu przez 8h (Ryc. 40). Mieszaninę poreakcyjną pozostawiono na noc.

### WYDZIELANIE I OCZYSZCZANIE

Odsączono żółtopomarańczowy osad, który następnie rozpuszczono w niewielkiej ilości CHCl<sub>3</sub>. Odsączono od nierozpuszczalnego zanieczyszczenia w kolorze kości słoniowej, przesącz zadano bezwodnym etanolem i pozostawiono do krystalizacji. Odsączono łącznie 25,16g (0,0525mol) żółtopomarańczowych kryształów [Mo(NO)(Tp\*)(CO)<sub>2</sub>]. Wydajność wyniosła 50,5%.

Ponieważ w reakcji powstały znaczne ilości produktów ubocznych podjęto próbę wydzielenia i zbadania poszczególnych związków. Pozostałość po krystalizacji odsączono oddzielając brunatnożółty osad od zielonego roztworu, który po dodatkowych badaniach zutylizowano gdyż nie wykazywał typowych dla badanych kompleksów pasm w widmach IR. Osad rozpuszczono w niewielkiej ilości CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> i rozdzielono na kolumnie chromatograficznej (SiO<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) zbierając pięć frakcji: żółtą, czerwoną, fioletową, żółtą i zieloną (wymytą za pomocą THF). Frakcję fioletową odparowano do sucha, rozpuszczono w niewielkiej ilości CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> i rozdzielono na składniki na kolumnie chromatograficznej (SiO<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) zbierając sześć frakcji: żółtą, jasnoróżową, zieloną (bardzo mało), fioletową, zieloną (bardzo mało) i czerwoną (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + THF). Po analizie TLC (SiO<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) drugą frakcję (jasnoróżową) uznano za czystą i w oparciu o dane spektroskopowe zidentyfikowano związek, jako [Mo(NO)(Tp\*)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Pozostałe frakcje po dalszych, bezskutecznych próbach wyizolowania czystych składników zutylizowano.

# **BADANIA FIZYKOCHEMICZNE**

Ponieważ [Mo(NO)(Tp\*)(CO)<sub>2</sub>] jest substancją znaną [43], otrzymaną w postaci krystalicznej według przepisu literaturowego badania strukturalne ograniczono wyłącznie do spektroskopii w podczerwieni, której wynik potwierdził czystość otrzymanego produktu.

**IR:**  $v_{N-O} = 1652 \text{ cm}^{-1}$ ;  $v_{C-O} = 1903 \text{ cm}^{-1}$ ;  $v_{C-O} = 2006 \text{ cm}^{-1}$ .

Produkt uboczny reakcji [Mo(NO)(Tp\*)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] został zidentyfikowany w oparciu o wyniki IR, <sup>1</sup>H NMR oraz ESI-MS (dodatkowe informacje na temat tego związku zamieszczono w podrozdziale 5.2.2).

**IR**:  $v_{N-0} = 1638 \text{ cm}^{-1}$ .

**ESI-MS**:  $[M+K]^+=554m/z$  (wartość obliczona 554m/z),  $[M+Na]^+=538m/z$  (wartość obliczona 538m/z,  $[M+H]^+=516m/z$  (wartość obliczona 516m/z),  $[M-OCH_2CH_3]^+=470m/z$  (wartość obliczona 470m/z) wyjątkowo pomiary wykonano za pomocą zestawu do ultrasprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas (UPLC-MS/MS, ang. ultra performance liquid chromatography), na aparacie ACQUITY TQD firmy Waters z jonizacją przez elektrorozpylanie (ESI) i analizatorem kwadrupolowym (Q, ang. quadrupole).

<sup>1</sup>**H NMR**: δ=5,81ppm (s, 2H), δ=5,73ppm (s, 1H) – protony H5, H8, H11 na Ryc. 40; δ=2,55ppm (s, 6H), δ=2,31 (s, 12H) – protony H6, H7, H9, H10, H12, H13 na Ryc. 40; δ=1,43ppm (t, 6H, J=7Hz) – protony H2, H4 na Ryc. 40; δ=5,39ppm (m, 2H), δ=5,63ppm (m, 2H) – protony H1 i H3 na Ryc. 40, multiplety wynikają z występowania geminalnej stałej sprzężenia pomiędzy nierównocennymi, ze względu na zahamowaną rotację, protonami ugrupowań OCH<sub>2</sub>.

# PODSUMOWANIE

Synteza **związku wyjściowego** została zrealizowana według przepisu literaturowego. Uzyskano bardzo dobrą wydajnością, jak na trójetapową reakcję.

Wyizolowanie  $[Mo(NO)(Tp^*)(OCH_2CH_3)_2]$  z pozostałości po syntezie związku wyjściowego było dużym zaskoczeniem gdyż – jak wspominano w podrozdziale 3.3.6 - $[Mo(NO)(Tp^*)(CO)_2]$  jest związkiem mało labilnym i nie reaguje z alkoholami. Wnioski opisano w podrozdziale 6.1.

# 5.1.2 Synteza [Mo(NO)(Tp\*)I<sub>2</sub>]

SYNTEZA



Ryc. 41 Synteza [Mo(NO)(Tp\*)I<sub>2</sub>].

W kolbie dwuszyjnej umieszczonej w płaszczu grzejnym, połączonej z aparatem Soxleta zawierającym 5,83g (0,023mol) krystalicznego jodu, przez 8h ogrzewano do wrzenia w atmosferze ochronnej argonu 10,0g (0,021mol) [Mo(NO)(Tp\*)(CO)<sub>2</sub>] w 500ml toluenu (Ryc. 41). Mieszaninę poreakcyjną ostudzono do temperatury pokojowej i pozostawiono w lodówce do następnego dnia.

### WYDZIELANIE I OCZYSZCZANIE

Odsączono czarne kryształy, które przemywano heksanem i pentanem w celu usunięcia wolnego jodu aż do zaniku fioletowej barwy przesączu. Kryształy wysuszono w suszarce w temperaturze 80°C. Łącznie otrzymano 9,29g (0,013mol) [Mo(NO)(Tp\*)I<sub>2</sub>]. Wydajność wyniosła 65,8%.

# **BADANIA FIZYKOCHEMICZNE**

Ponieważ [Mo(NO)(Tp\*)I<sub>2</sub>] otrzymano w postaci krystalicznej i jest to substancja znana [43], badania strukturalne ograniczono wyłącznie do spektroskopii w podczerwieni której wynik potwierdził czystość otrzymanego produktu.

| IR: $v_{N-O}$ =1698.78cm <sup>-1</sup> . |  |  |
|--|--|--|
|  |  |  |

# PODSUMOWANIE

Reakcję prowadzono w trakcie trwania prac badawczych trzykrotnie. Drugą syntezę zrealizowano według opisanego powyżej sposobu osiągając wydajność 75,0%. Trzecią syntezę przeprowadzono w analogiczny sposób z tą tylko różnicą, że zrezygnowano z używania Soxleta (reakcję prowadzono w kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną) i krystaliczny jod dodano bezpośrednio do mieszaniny reakcyjnej porcjami osiągając wydajność 63,7%. Przy pracach związanych z wydzielaniem i oczyszczaniem [Mo(NO)(Tp\*)I<sub>2</sub>] należy pamiętać o łatwości z jaką związek ten reaguje z wodą tworząc [{Mo(NO)(Tp\*)I<sub>2</sub>O] (podrozdział 5.3.4). Dotyczy to też rozdziału za pomocą kolumny chromatograficznej z żelem krzemionkowym pełniącym w tym wypadku funkcję katalizatora tego procesu (stąd na TLC pojawiają się zielone plamki).

# 5.1.3 Synteza [Mo(NO)(Tp\*)Cl<sub>2</sub>]

#### **SYNTEZA**



Ryc. 42 Synteza [Mo(NO)(Tp\*)Cl<sub>2</sub>].

W kolbie trójszyjnej umieszczonej w płaszczu grzejnym, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, przez 8h ogrzewano do wrzenia w atmosferze ochronnej argonu 5,0g (0,010mol) [Mo(NO)(Tp\*)(CO)<sub>2</sub>] i 2,65g (0,010mol) krystalicznego jodu w 250ml toluenu. Po godzinie ogrzewania dodano 25ml (0,217mol) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cl (Ryc. 42). Mieszaninę poreakcyjną ostudzono do temperatury pokojowej i pozostawiono na noc w lodówce.

### WYDZIELANIE I OCZYSZCZANIE

Odsączono brunatne kryształy, które przemywano eterem naftowym w celu usunięcia wolnego jodu aż do zaniku fioletowej barwy przesączu. Kryształy wysuszono w suszarce w temperaturze 50°C. Łącznie otrzymano 4,62g (0,00935mol) [Mo(NO)(Tp\*)Cl<sub>2</sub>]. Wydajność wyniosła 89,6%.

#### **BADANIA FIZYKOCHEMICZNE**

Ponieważ [Mo(NO)(Tp\*)Cl<sub>2</sub>] otrzymano w postaci krystalicznej i jest to substancja znana [49], badania strukturalne ograniczono wyłącznie do spektroskopii w podczerwieni której wynik potwierdził czystość otrzymanego produktu.

IR:  $v_{N-0}=1703.27$  cm<sup>-1</sup>.

### PODSUMOWANIE

Związek otrzymano z wysoką wydajnością według przepisu literaturowego.

# 5.1.4 Synteza [Mo(NO)(Tp\*)Br<sub>2</sub>]

### SYNTEZA



Ryc. 43 Synteza [Mo(NO)(Tp\*)Br<sub>2</sub>].



W kolbie trójszyjnej umieszczonej w płaszczu grzejnym, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, przez 8h ogrzewano do wrzenia w atmosferze ochronnej argonu 5,0g (0,010mol) [Mo(NO)(Tp\*)(CO)<sub>2</sub>] i 2,65g (0,010mol) krystalicznego jodu w 250ml toluenu. Po godzinie ogrzewania dodano 25ml (0,210mol) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Br (Ryc. 43). Mieszaninę poreakcyjną ostudzono do temperatury pokojowej i pozostawiono na noc w lodówce.

# WYDZIELANIE I OCZYSZCZANIE

Odsączono brązowe kryształy, które przemywano eterem naftowym w celu usunięcia wolnego jodu aż do zaniku fioletowej barwy przesączu. Kryształy wysuszono w suszarce w temperaturze 50°C. Łącznie otrzymano 5,01g (0,00859mol) [Mo(NO)(Tp\*)Br<sub>2</sub>]. Wydajność wyniosła 82,6%.

# **BADANIA FIZYKOCHEMICZNE**

Ponieważ [Mo(NO)(Tp\*)Br<sub>2</sub>] otrzymano w postaci krystalicznej i jest to substancja znana [49], badania strukturalne ograniczono wyłącznie do spektroskopii w podczerwieni której wynik potwierdził czystość otrzymanego produktu.

| IR: | $v_{\rm N} = 1714.08  {\rm cm}^{-1}$ | 1 |
|-----|--------------------------------------|---|
|     |                                      | • |

# PODSUMOWANIE

Związek otrzymano z wysoką wydajnością według przepisu literaturowego.

# 5.2 Pochodne alkoksylowe i aryloksylowe



Ryc. 44 Badane związki w ramach realizacji pierwszego, szczegółowego celu pracy, R = alkil, Ar = aryl.

W celu realizacji pierwszego, szczegółowego celu pracy otrzymano szereg alkoksylowych i aryloksylowych kompleksów bazujących na ugrupowaniu {Mo(NO)(Tp\*)}<sup>2+</sup> (Ryc. 44) które następnie scharakteryzowano spektroskopowo oraz elektrochemicznie metodą woltamperometrii cyklicznej (CV) i przebadano pod kątem ich aktywności elektrokatalitycznej w katodowej redukcji chloroformu. Pomiary wykonano w sposób opisany w rozdziale 4 stosując, jako rozpuszczalnik świeżo destylowany, odwodniony dichlorometan. W przypadku kompleksu [Mo(NO)(Tp\*)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] wykonano dodatkowy test aktywności elektrokatalitycznej w dimetyloformamidzie i acetonitrylu. Do badań przygotowano następujące kompleksy:

- [Mo(NO)(Tp\*)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>],
- [Mo(NO)(Tp\*)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>],
- [Mo(NO)(Tp\*)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>],
- [Mo(NO)(Tp\*){OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>],
- [Mo(NO)(Tp\*)(OH){OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}],

- [Mo(NO)(Tp\*)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>],
- [{Mo(NO)(Tp\*)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)}<sub>2</sub>O],
- [Mo(NO)(Tp\*)(*m*-OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>],
- [Mo(NO)(Tp\*)(p-OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>],
- [Mo(NO)(Tp\*)(OH)(*p*-OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)].

Podsumowanie uzyskanych wyników przedstawiono w podrozdziale 6.2.

### 5.2.1 Synteza [Mo(NO)(Tp\*)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]



**SYNTEZA** 

Ryc. 45 Synteza [Mo(NO)(Tp\*)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

W kolbie trójszyjnej umieszczonej w łaźni olejowej na mieszadle magnetycznym, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, ogrzewano do wrzenia w atmosferze ochronnej argonu 0,495g (0,732mmol) [Mo(NO)(Tp\*)I<sub>2</sub>] w 50ml bezwodnego metanolu (Ryc. 45). Gdy ciemnobrązowy roztwór zmienił barwę na zieloną (co świadczyło o podstawieniu jednego liganda I<sup>-</sup> grupą OCH<sub>3</sub><sup>-</sup>) dodano około 0,5g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i kontynuowano ogrzewanie aż do zmiany barwy na fioletoworóżową. Mieszaninę poreakcyjną ostudzono do temperatury pokojowej.

# WYDZIELANIE I OCZYSZCZANIE

Odsączono wykrystalizowaną sól i przesącz pozostawiono na noc w lodówce. Klarowny roztwór zatężono na próżniowej wyparce obrotowej, zostawiono na noc w lodówce i ponownie zatężono do małej objętości. Odsączono fioletowe kryształy, które wygotowano w heksanie w celu usunięcia resztek metanolu, odsączono, przemyto heksanem i pentanem. Następnie rozpuszczono je w małej ilości dichlorometanu, roztwór zdekantowano znad białego osadu soli i oczyszczono na kolumnie chromatograficznej (SiO<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) zbierając główną, fioletową frakcje, którą zadano heksanem. Roztwór zatężono, odsączono osad, który zważono i wysuszono. Otrzymano łącznie 0,0935g (0,193mmol) [Mo(NO)(Tp\*)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Wydajność wyniosła 26,4%.

# **BADANIA FIZYKOCHEMICZNE**

Ponieważ [Mo(NO)(Tp\*)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] jest substancją zananą [50], badania strukturalne ograniczono do protonowego rezonansu jądrowego, którego wynik potwierdził czystość otrzymanego produktu. Związek scharakteryzowano elektrochemicznie i przetestowano pod kątem aktywności elektrokatalitycznej w katodowej redukcji chloroformu.

<sup>1</sup>**H NMR**: δ=5,82ppm (s, 2H), δ=5,71ppm (s, 1H) – protony H1, H4, H7 na Ryc. 45; δ=2,55ppm (s, 6H), δ=2,32ppm (s, 6H), 2,30ppm (s, 3H), δ=2,23ppm (s, 3H) – protony H2, H3, H5, H6, H8, H9 na Ryc. 45; δ=5,17ppm (s, 6H) – protony H10, H11 na Ryc. 45. **CV**:  $E_{1/2,red}$ =-1,84V *vs* Fc/Fc<sup>+</sup>,  $\Delta E_{p,red}$ =150mV;  $E_{1/2,utl}$ =+0,91V *vs* Fc/Fc<sup>+</sup>  $\Delta E_{p,utl}$ =82mV. **Aktywność elektrokatalityczna**: aktywny (rozpuszczalnik CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

# PODSUMOWANIE

Związek otrzymano według standardowych metod w ilości wystarczającej do przeprowadzenia niezbędnych badań fizykochemicznych. Zgodnie z przewidywaniami wykazuje on aktywność elektrokatalityczną w redukcji chloroformu.

# 5.2.2 Synteza [Mo(NO)(Tp\*)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]





Ryc. 46 Synteza [Mo(NO)(Tp\*)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

W kolbie trójszyjnej umieszczonej w łaźni olejowej na mieszadle magnetycznym, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, ogrzewano do wrzenia w atmosferze ochronnej argonu 0,5g (0,739mmol) [Mo(NO)(Tp\*)I<sub>2</sub>] w 50ml bezwodnego etanolu (Ryc. 46). Gdy ciemnobrązowy roztwór zmienił barwę na zieloną (co świadczyło o podstawieniu jednego liganda I<sup>-</sup> grupą OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub><sup>-</sup>) dodano około 0,5g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i kontynuowano ogrzewanie aż do zmiany barwy na różowoczerwoną. Mieszaninę poreakcyjną ostudzono do temperatury pokojowej.

### WYDZIELANIE I OCZYSZCZANIE

Mieszaninę poreakcyjną odparowano do sucha na wyparce obrotowej. Pozostałość rozpuszczono w  $CH_2Cl_2$  i dwukrotnie odsączono biały osad soli. Roztwór odparowano do sucha, rozpuszczono w niewielkiej ilości  $CH_2Cl_2$  i oczyszczono na kolumnie chromatograficznej  $(SiO_2/CH_2Cl_2)$  zbierając główną, różową frakcję, którą zatężono do około 10% objętości. Dodano niewielką ilość heksanu, ponownie zatężono na próżniowej wyparce obrotowej i odsączono różowy osad, który następnie wysuszono. Otrzymano łącznie 0,1g (0,195mmol) [Mo(NO)(Tp\*)(OCH\_2CH\_3)\_2]. Wydajność wyniosła 26,4%.

### **BADANIA FIZYKOCHEMICZNE**

Ponieważ [Mo(NO)(Tp\*)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] jest substancją znaną [50] badania strukturalne ograniczono do protonowego rezonansu jądrowego, którego wynik potwierdził czystość otrzymanego produktu. W widmie <sup>1</sup>H NMR obserwujemy typowe dla kompleksów alkoksylowych multipletowe sygnały od ugrupowania OCH<sub>2</sub> spowodowane nierównocennością geminalnych protonów.Związek scharakteryzowano elektrochemicznie i przetestowano w kilku rozpuszczalnikach pod kątem aktywności elektrokatalitycznej w katodowej redukcji chloroformu. [Mo(NO)(Tp\*)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] został również otrzymany, jako produkt uboczny syntezy związku wyjściowego [Mo(NO)(Tp\*)(CO)<sub>2</sub>] (podrozdział 5.1.1).

<sup>1</sup>**H NMR**: δ=5,80ppm (s, 2H), δ=5,73ppm (s, 1H) – protony H5, H8, H11 na Ryc. 46; δ=2.55ppm (s, 6H), δ=2,31ppm (s, 12H) – protony H6, H7, H9, H10, H12, H13 na Ryc. 46; δ=5,62ppm (m, 2H), δ=5,39ppm (m, 2H) – protony H1, H3 na Ryc. 46, multiplety wynikają z nierównocenności geminalnych protonów spowodowanej efektami sterycznymi; δ=1,43ppm (t, 6H, J=6,9Hz) – protony H2, H4 na Ryc. 46.

**CV**: E<sub>1/2,red</sub>=-1,90V vs Fc/Fc<sup>+</sup>, ΔE<sub>p,red</sub>=250mV; E<sub>1/2,utl</sub>=+0,93V vs Fc/Fc<sup>+</sup>, ΔE<sub>p,utl</sub>=97mV.

**Aktywność elektrokatalityczna**: aktywny (rozpuszczalnik CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); nieaktywny (rozpuszczalnik DMF); nieaktywny (rozpuszczalnik CH<sub>3</sub>CN).

### PODSUMOWANIE

Związek otrzymano według standardowych metod w ilości wystarczającej do przeprowadzenia niezbędnych badań fizykochemicznych. Pomiary elektrochemiczne wykazały zanik aktywności elektrokatalitycznej przy zmianie rozpuszczalnika z chloroformu na dimetyloformamid czy acetonitryl.

# 5.2.3 Synteza [Mo(NO)(Tp\*)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

# **SYNTEZA**



Ryc. 47 Synteza [Mo(NO)(Tp\*)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

W kolbie trójszyjnej umieszczonej w łaźni olejowej na mieszadle magnetycznym, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, ogrzewano do wrzenia w atmosferze ochronnej argonu 0,501g (0,740mmol) [Mo(NO)(Tp\*)I<sub>2</sub>] w 50ml bezwodnego propanolu (Ryc. 47). Gdy ciemnobrązowy roztwór zmienił barwę na zieloną (co świadczyło o podstawieniu jednego liganda I<sup>-</sup> grupą OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub><sup>-</sup>) dodano około 0,5g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i kontynuowano ogrzewanie aż do zmiany barwy na fioletową (około 40'). Mieszaninę poreakcyjną ostudzono do temperatury pokojowej i pozostawiono na noc w lodówce.

# WYDZIELANIE I OCZYSZCZANIE

Ponieważ produkt nie wykrystalizował roztwór zatężono, dwukrotnie dodano heksanu a gdy to nie pomogło odparowano do sucha na próżniowej wyparce obrotowej. Osad rozpuszczono w niewielkiej ilości  $CH_2Cl_2$  i oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej  $(SiO_2/CH_2Cl_2)$  zbierając główną, fioletową frakcję, którą zadano heksanem. Odsączono fioletowy osad, przemyto heksanem i wysuszono w suszarce w 50°C. Otrzymano łącznie 0,2g (0,369mmol) [Mo(NO)(Tp\*)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Wydajność wyniosła 49,9%.

# **BADANIA FIZYKOCHEMICZNE**

[Mo(NO)(Tp\*)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] jest substancją znaną [51] dla której wykonano komplet badań strukturalnych (IR, <sup>1</sup>H NMR, ESI-MS, AE) których wyniki w pełni potwierdzają czystość i postulowaną strukturę otrzymanego produktu. W widmie <sup>1</sup>H NMR obserwujemy typowe dla kompleksów alkoksylowych multipletowe sygnały od protonów grup CH<sub>2</sub> łańcuchów węglowych spowodowane dużą liczbą nierównocennych sąsiadów i nierównocennością geminalnych protonów ugrupowania OCH<sub>2</sub>. Związek scharakteryzowano elektrochemicznie i przetestowano pod kątem aktywności elektrokatalitycznej w katodowej redukcji chloroformu. **IR**:  $v_{N-0} = 1637 \text{ cm}^{-1}$ .

**ESI-MS**:  $[M+H]^{+}=544m/z$  (wartość obliczona 544m/z);  $[M-OCH_2CH_2CH_3]^{+}=484m/z$  (wartość obliczona 484m/z).

<sup>1</sup>**H NMR**: δ=5,80ppm (s, 2H), δ=5,72ppm (s, 1H) – protony H7, H10, H13 na Ryc. 47; δ=2.55ppm (s, 6H), δ=2,31ppm (s, 9H) δ=2,30ppm (s, 3H) – protony H8, H9, H11, H12, H14, H15 na Ryc. 47; δ=5,45ppm (m, 2H), δ=5,26ppm (m, 2H) – protony H2, H5 na Ryc. 47, multiplety wynikają z nierównocenności geminalnych protonów spowodowanej efektami sterycznymi; δ=1,79ppm (m, 4H) – protony H1, H4 na Ryc. 47, złożona struktura multipletowa wynika z dużej ilości nierównocennych sąsiadów; δ=0,99ppm (t, J=7,2Hz, 6H) – protony H3, H6 na Ryc. 47.

**AE:** C: 47,00% (wartość obliczona 46,60%), H: 6,82% (wartość obliczona 6,70%), N: 18,29% (wartość obliczona 18,11%).

**CV**:  $E_{1/2,red}$ =-1,92V vs Fc/Fc<sup>+</sup>,  $\Delta E_{p,red}$ =221mV;  $E_{1/2,utl}$ =+0,91V vs Fc/Fc<sup>+</sup>,  $\Delta E_{p,utl}$ =121. **Aktywność elektrokatalityczna**: aktywny (rozpuszczalnik CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

### PODSUMOWANIE

Związek otrzymano według standardowych metod z dobrą wydajnością na poziomie pięćdziesięciu procent. Zgodnie z przewidywaniami wykazuje on aktywność elektrokatalityczną w redukcji chloroformu. Badania opisano w Czasopiśmie Technicznym w 2008 roku [52].

# 5.2.4 Synteza [Mo(NO)(Tp\*){OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] i [Mo(NO)(Tp\*)(OH){OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]



SYNTEZA

# Ryc. 48 Synteza [Mo(NO)(Tp\*){OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] i [Mo(NO)(Tp\*)(OH){OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}].

W kolbie trójszyjnej umieszczonej w łaźni olejowej na mieszadle magnetycznym, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, ogrzewano do wrzenia w atmosferze ochronnej argonu 0,5g (0,739mmol) [Mo(NO)(Tp\*)I<sub>2</sub>] w 50ml izopropanolu (Ryc. 48). Gdy ciemnobrązowy roztwór zmienił barwę na zieloną (co świadczyło o podstawieniu jednego liganda I<sup>-</sup> grupą OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>) dodano około 0,5g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i kontynuowano ogrzewanie. Ponieważ nie zaobserwowano wyraźnej zmiany barwy świadczącej o postępie reakcji dodano około 1cm<sup>3</sup> (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N i ogrzewano aż do zmiany barwy na fioletową. Mieszaninę poreakcyjną ostudzono do temperatury pokojowej.

# WYDZIELANIE I OCZYSZCZANIE

Odsączono biały osad soli, przesącz zatężono i dodano heksanu. Po analizie TLC  $(SiO_2/CH_2Cl_2 i SiO_2/CH_2Cl_2:CH_3(CO)CH_3=8:1)$  klarowny roztwór odparowano do sucha na próżniowej wyparce obrotowej, osad rozpuszczono w niewielkiej ilości  $CH_2Cl_2$  i rozdzielono na składniki za pomocą chromatografii kolumnowej  $(SiO_2/CH_2Cl_2:CH_3(CO)CH_3=8:1)$  zbierając dwie frakcje: jasnoczerwoną i ciemnoczerwoną. Odparowano obie frakcje do sucha i krystalizowano z mieszaniny  $CH_2Cl_2$  i  $C_6H_{14}$ . Otrzymano łącznie 0,23g (0,425mmol)  $[Mo(NO)(Tp^*){OCH(CH_3)_2}_2]$ (pierwsza frakcja) i 0,12g (0,240mmol)  $[Mo(NO)(Tp^*)(OH){OCH(CH_3)_2}]$  (druga frakcja). Wydajności wyniosły odpowiednio 57,5% i 32,45%.

# **BADANIA FIZYKOCHEMICZNE**

[Mo(NO)(Tp\*){OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] to substancja znana [50], której strukturę i czystość potwierdzono wykonując komplet badań strukturalnych (IR, <sup>1</sup>H NMR, ESI-MS). Na uwagę zasługuje widmo <sup>1</sup>H NMR ukazujące wszystkie sygnały wraz z multipletowością i pełną zgodnością stałych sprzężenia. Związek scharakteryzowano elektrochemicznie i przetestowano pod kątem aktywności elektrokatalitycznej w katodowej redukcji chloroformu.

**IR**:  $v_{N-0} = 1637 \text{ cm}^{-1}$ .

**ESI-MS**:  $[M+H]^+=544m/z$  (wartość obliczona 544m/z);  $[M-OCH(CH_3)_2]^+=484m/z$  (wartość obliczona 484m/z).

<sup>1</sup>**H NMR**: δ=5,77ppm (s, 2H), δ=5,72ppm (s, 1H) – protony H4, H7, H10 na Ryc. 48; δ=2,54ppm (s, 6H), δ=2,35ppm (s, 3H), δ =2,32ppm (s, 6H), δ=2,30ppm (s, 3H) – protony H8, H9, H11, H12, H14, H15 na Ryc. 48; δ=5,81ppm (septet, 2H, J=6,2Hz) – protony H2, H5 na Ryc. 48; δ=1,49ppm (6H, d, J=6,2Hz),  $\delta$ =1,22ppm (6H, d, J=6,2Hz) – protony H1, H3, H4, H6 na Ryc. 48.

**CV**:  $E_{p,red}$ =-2,22V vs Fc/Fc<sup>+</sup> (proces nieodwracalny);  $E_{1/2,utl}$ =+0,86V vs Fc/Fc<sup>+</sup>  $\Delta E_{p,utl}$ =88mV. **Aktywność elektrokatalityczna**: aktywny (rozpuszczalnik CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

[Mo(NO)(Tp\*)(OH){OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] to związek nowy, do tej pory nieopisany w literaturze. Z tego względu wykonano komplet niezbędnych badań strukturalnych (IR, <sup>1</sup>H NMR, ESI-MS, AE), których wyniki w pełni potwierdzają czystość i postulowaną strukturę otrzymanego produktu. Na uwagę zasługuje widmo <sup>1</sup>H NMR ukazujące wszystkie sygnały wraz z multipletowością i pełną zgodnością stałych sprzężenia. Dodatkowo warto zwrócić uwagę na nietypowe występowanie dwóch pasm odpowiadających drganiom rozciągającym N-O w widmie IR w pastylce KBr. Związek scharakteryzowano elektrochemicznie i przetestowano pod kątem aktywności elektrokatalitycznej w katodowej redukcji chloroformu.

**IR**:  $v_{N-O}=1663$  cm<sup>-1</sup>,  $v_{N-O}=1624$  cm<sup>-1</sup>, dwa piki od drgań rozciągających N-O są zjawiskiem nietypowym i świadczą o występowaniu specyficznych oddziaływań w ciele stałym, co potwierdza obecność jednego piku  $v_{N-O}=1646$  cm<sup>-1</sup> obserwowanego w widmie wykonanym w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>;  $v_{O-H}=3586$  cm<sup>-1</sup>.

**ESI-MS**:  $[2M+H]^+=1000m/z$  (wartość obliczona 1003m/z);  $[M+H]^+=502m/z$  (wartość obliczona 502m/z);  $[M-OH]^+=485m/z$  (wartość obliczona 484m/z);  $[M-OCH(CH_3)_2]^+=442m/z$  (wartość obliczona 442m/z).

<sup>1</sup>**H NMR**: δ=5,86ppm (s, 1H), δ=5,79ppm (s, 1H), δ=5,74ppm (s, 1H) – protony H4, H7, H10 na Ryc. 48; δ=2,53ppm (s, 3H), δ=2,50ppm (s, 3H), δ=2,36ppm (s, 3H), δ=2,35ppm (s, 3H), δ=2,33ppm (s, 3H), δ=2,32ppm (s, 3H) – protony H5, H6, H8, H9, H11, H12 na Ryc. 48; δ=8,66ppm (s, 1H) – proton H13 na Ryc. 48; δ=6,11ppm (septet, 1H, J=6,11Hz) – proton H1 na Ryc. 48; δ=1,51ppm (d, 3H, J=6,11Hz), δ=1,33ppm (d, 3H, J=6,11Hz) – protony H2, H3 na Ryc. 48.

**AE:** C: 42,81% (wartość obliczona 43,31%), H: 5,90% (wartość obliczona 6,06%), N: 19,14% (wartość obliczona 19,64%).

**CV**:  $E_{p,red}$ =-2,22V vs Fc/Fc<sup>+</sup> (proces nieodwracalny);  $E_{1/2,utl}$ =+0,86V vs Fc/Fc<sup>+</sup>,  $\Delta E_{p,utl}$ =88mV. **Aktywność elektrokatalityczna**: nieaktywny (rozpuszczalnik CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

#### PODSUMOWANIE

[Mo(NO)(Tp\*){OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] otrzymano z dobrą, ponad pięćdziesięcioprocentową wydajnością w sposób analogiczny do syntez kompleksów z prostszymi ligandami alkoksylowymi. Zasadnicza różnica polegała na konieczności zastosowania silniejszej niż węglanu sodu zasady, jaką jest trietyloamina. Zgodnie z przewidywaniami kompleks ten wykazuje aktywność elektrokatalityczną w redukcji chloroformu. Syntezę związku opisano w Czasopiśmie Technicznym w 2008 roku [52].

[Mo(NO)(Tp\*)(OH){OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] był drugim produktem opisywanej reakcji. Powstawania tego związku związane jest z dwustopniowym mechanizmem podstawiania ligandów jodkowych ligandami alkoksylowymi. Woda obecna w niewielkich ilościach w handlowym izopropanolu przereagowała z [Mo(NO)(Tp\*)I{OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] obecnym w mieszaninie reakcyjnej po zmianie barwy roztworu na zielony. Związek ten nie przejawia właściwości elektrokatalitycznych. Syntezę kompleksu opisano w Czasopiśmie Technicznym w 2010 roku [53].

**SYNTEZA** 

# 5.2.5 Synteza [Mo(NO)(Tp\*){O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>}] i [{Mo(NO)(Tp\*){O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>}}<sub>2</sub>O]



Ryc. 49 Synteza [Mo(NO)(Tp\*){O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>}] i [{Mo(NO)(Tp\*){O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>}}<sub>2</sub>O].

W kolbie dwuszyjnej umieszczonej w łaźni olejowej na mieszadle magnetycznym, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, ogrzewano do wrzenia w atmosferze ochronnej argonu 0,6778g (1,00mmol) [Mo(NO)(Tp\*)I<sub>2</sub>] w 50ml butanolu (Ryc. 49). Przebieg reakcji monitorowano za pomocą TLC (SiO<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Po 1h dodano 0,5ml (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N i kontynuowano ogrzewanie przez następne 2h30'. Wykonano kontrolne TLC (SiO<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oraz SiO<sub>2</sub>/CHCl<sub>3</sub>:C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>=3:2) wskazujące na zakończenie reakcji i powstanie co najmniej dwóch produktów. Mieszaninę poreakcyjną ostudzono do temperatury pokojowej i zostawiono na noc w lodówce.

### WYDZIELANIE I OCZYSZCZANIE

Odsączono wykrystalizowaną sól i przesącz umieszczono na noc w lodówce. Klarowny roztwór zatężono do niewielkiej objętości na próżniowej wyparce obrotowej, dodano heksanu i odsączono biały osad soli. Dodano heksanu i pozostawiono na koleją noc w lodówce. Klarowny roztwór odparowano do sucha na próżniowej wyparce obrotowej i przystąpiono do rozdziału mieszaniny poreakcyjnej za pomocą chromatografii kolumnowej, posiłkując się chromatografią cienkowarstwową w sposób przedstawiony na Ryc. 50. Otrzymano łącznie 0,1836g (0,322mmol) [ $Mo(NO)(Tp^*){O(CH_2)_3CH_3}_2$ ] w postaci malinowego osadu, oraz 0,021g (0,0208mmol) [ $Mo(NO)(Tp^*){O(CH_2)_3CH_3}_2$ O] w postaci bordowopomarańczowego osadu. Wydajność wyniosła odpowiednio 32,2% oraz 2,8%.



Ryc. 50 Chromatograficzne wydzielanie [Mo(NO)(Tp\*){O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] i [{Mo(NO)(Tp\*){O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>}<sub>2</sub>O]. Kwadraciki symbolizują: szare – mieszaniny frakcji, szare z czerwoną obwódką – wydzielone produkty, kolorowe – barwne frakcje, białe – frakcje o nieokreślonej barwie, przekreślone czerwonym krzyżykiem – frakcje zutylizowane. W prostokątach podano warunki prowadzenia rozdziału.

### **BADANIA FIZYKOCHEMICZNE**

[Mo(NO)(Tp\*){O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] to substancja znana [51], dla której wykonano komplet badań strukturalnych (IR, <sup>1</sup>H NMR, ESI-MS, AE) których wyniki w pełni potwierdzają czystość i postulowaną strukturę otrzymanego produktu. W widmie <sup>1</sup>H NMR obserwujemy typowe dla kompleksów alkoksylowych multipletowe sygnały od protonów grup CH<sub>2</sub> łańcuchów węglowych spowodowane dużą liczbą nierównocennych sąsiadów i nierównocennością geminalnych protonów ugrupowania OCH<sub>2</sub>. Związek scharakteryzowano elektrochemicznie i przetestowano pod kątem aktywności elektrokatalitycznej w katodowej redukcji chloroformu.

# **IR**: $v_{N-0} = 1637,28 \text{ cm}^{-1}$ .

**ESI-MS**:  $[M+H]^{+}=572 \text{ m/z}$  (wartość obliczona 572m/z);  $[M-C_3HN_2(CH_3)_2]^{+}=475 \text{ m/z}$  (wartość obliczona 476m/z);  $C_3HN_2(CH_3)_2=1,3$ -dimetylopirazol-1-il;  $[M-O(CH_2)_3CH_3]^{+}=496 \text{ m/z}$  (wartość obliczona 498m/z);  $[M-2\times O(CH_2)_3CH_3]^{+}=425 \text{ m/z}$  (wartość obliczona 425m/z).

<sup>1</sup>**H NMR**: δ=5,80ppm (s, 2H), δ=5,72ppm (s, 1H) – protony H9, H12, H15 na Ryc. 49; δ=2,55ppm (s, 6H), δ=2,31ppm (s, 9H), 2,30ppm (s, 3H) – protony H10, H11, H13, H14, H16, H17 na Ryc. 49; δ=5,53ppm (m, 2H), δ=5,31ppm (m, 2H) – proton H4, H8 na Ryc. 49, multiplety wynikają z nierównocenności geminalnych protonów spowodowaną efektami sterycznymi; δ=1,77ppm (m, 4H) – protony H1, H5 na Ryc. 49, złożona struktura multipletowa wynika z dużej ilości nierównocennych sąsiadów; δ=1,46ppm (m, 4H) – protony H2, H6 na Ryc. 49, złożona struktura multipletowa wynika z dużej ilości nierównocennych sąsiadów; 0,98ppm (t, 6H, J=7,4Hz) – proton H3, H7 na Ryc. 49.

**AE:** C: 49,24% (wartość obliczona 48,52%), H: 7,24% (wartość obliczona 7,08%), N: 16,88% (wartość obliczona 17,22%).

**CV**:  $E_{1/2,red}$ =-1,96V vs Fc/Fc<sup>+</sup>,  $\Delta E_{p,red}$ =487mV;  $E_{1/2,utl}$ =+0,90V vs Fc/Fc<sup>+</sup>,  $\Delta E_{p,utl}$ =138mV. **Aktywność elektrokatalityczna**: aktywny (rozpuszczalnik CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

[{Mo(NO)(Tp\*){O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>}}<sub>2</sub>O] to związek nowy, do tej pory nieopisany w literaturze. Z tego względu wykonano komplet niezbędnych badań strukturalnych (IR, <sup>1</sup>H NMR, ESI-MS, AE), których wyniki w pełni potwierdzają czystość i postulowaną strukturę otrzymanego produktu. W widmie <sup>1</sup>H NMR obserwujemy typowe dla kompleksów alkoksylowych multipletowe sygnały od protonów grup CH<sub>2</sub> łańcuchów węglowych spowodowane dużą liczbą nierównocennych sąsiadów i nierównocennością geminalnych protonów ugrupowania OCH<sub>2</sub>. Związek scharakteryzowano elektrochemicznie i przetestowano pod kątem aktywności elektrokatalitycznej w katodowej redukcji chloroformu.

**IR**:  $v_{N-O}$ =1625,1cm<sup>-1</sup>,  $v_{N-O}$ =1645,96cm<sup>-1</sup>

**ESI-MS**:  $[M+H]^{+}=1008m/z$  (wartość obliczona 1013m/z);  $[M-O(CH_2)_3CH_3]^{+}=935m/z$  (wartość obliczona 939m/z);  $[M-2\times O(CH_2)_3CH_3]^{+}=862m/z$  (wartość obliczona 866m/z);  $[M-O(CH_2)_3CH_3-C_3HN_2(CH_3)_2]^{+}=840m/z$  (wartość obliczona 844m/z);  $[M-O(CH_2)_3CH_3-C_3HN_2(CH_3)_2-NO]^{+}=810m/z$  (wartość obliczona 814m/z); Ryc. 29, obserwowane rozbieżności wynikają ze specyfiki pracy aparatu i bogatego rozkładu izotopowego molibdenu (podrozdział 3.3.5).

<sup>1</sup>**H NMR**: δ=5,89ppm (s, 1H), δ=5,74ppm (s, 1H), δ=5,72ppm (s, 1H), δ=5,70ppm (s, 1H), δ=5,34ppm (s, 1H), δ=5,24ppm (s, 1H) – protony H9, H12, H15, H18, H21, H24 na Ryc. 49; δ=2,98ppm (s, 3H), δ=2,69ppm (s, 3H), 2,62ppm (s, 3H), δ=2,54ppm (s, 3H), δ=2,33ppm (s, 3H), δ=2,33ppm (s, 3H), δ=2,32ppm (s, 6H), δ=2,26ppm (s, 3H), δ=2,24ppm (s, 3H), δ=1,01ppm (s, 3H), δ=0,80ppm (s, 3H) – protony H10, H11, H13, H14, H16, H17 H19, H20, H22, H23, H25, H26 na Ryc. 49; δ=5,58ppm (m, 2H), δ=5,37ppm (m, 2H), δ=5,22ppm (m, 2H), δ=4,97ppm (m, 2H) –

protony H1, H4, H5, H8 na Ryc. 49;  $\delta$ =1,48-1,28[ppm] (m, 4H) – protony H2, H6 na Ryc. 49;  $\delta$ =0,96ppm (t, 3H, J=7,1Hz),  $\delta$ =0,90ppm (t, 3H, J=7,1Hz) – protony H3, H7 na Ryc. 49.

**AE:** C: 45,28% (wartość obliczona 45,26%), H: 6,29% (wartość obliczona 6,20%), N: 17,85% (wartość obliczona 19,44%).

**CV**:  $E_{1/2,red}$ =-1,96V vs Fc/Fc<sup>+</sup>,  $\Delta E_{p,red}$ =273mV;  $E_{1/2,utl}$ =+0,55V vs Fc/Fc<sup>+</sup>,  $\Delta E_{p,utl}$ =88mV. **Aktywność elektrokatalityczna**: aktywny (rozpuszczalnik CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

### PODSUMOWANIE

[Mo(NO)(Tp\*){O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] otrzymano w ilości wystarczającej do przeprowadzenia niezbędnych badań fizykochemicznych z zadowalającą ponad trzydziestoprocentową wydajnością. Podobnie jak w przypadku izopropanolu (podrozdział 5.2.4) konieczne było zastosowanie silniejszej niż węglanu sodu zasady, trietyloaminy. Zgodnie z przewidywaniami kompleks ten wykazuje aktywność elektrokatalityczną w redukcji chloroformu.

[{Mo(NO)(Tp\*{O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>}}<sub>2</sub>O] był drugim produktem opisywanej reakcji. Został otrzymany w niewielkiej, ale wystarczającej do przeprowadzenia badań fizykochemicznych ilości. Mała wydajność wynika ze stłoczenia sterycznego dwucentrowego kompleksu z most-kiem tlenkowym stanowiącego szkielet tego związku. Kompleks ten wykazuje aktywność elek-trokatalityczną w redukcji chloroformu.

# 5.2.6 Synteza [Mo(NO)(Tp\*)(*m*-OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]





Ryc. 51 Synteza [Mo(NO)(Tp\*)(m-OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

W kolbie trójszyjnej umieszczonej w łaźni olejowej na mieszadle magnetycznym, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, ogrzewano do wrzenia w atmosferze ochronnej argonu 0,5g (0,739mmol) [Mo(NO)(Tp\*)I<sub>2</sub>], 0,31ml (0,00295mol) *m*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH, 6ml (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N w 50ml dichlorometanu (Ryc. 51). Po 10' ogrzewania wykonano kontrolne TLC (SiO<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) i zakończono reakcję.

## WYDZIELANIE I OCZYSZCZANIE

Mieszaninę poreakcyjną zatężono maksymalnie na próżniowej wyparce obrotowej i zdekantowano pozostały roztwór znad osadu. Osad i roztwór przerabiano oddzielnie.

Osad przemyto heksanem, wysuszono a następnie rozpuszczono w niewielkiej ilości CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> i oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) zbierając główną, brunatną frakcję, którą zadano heksanem, nieznacznie zatężono na próżniowej wyparce obro-

towej i odsączono od osadu soli. Dodano heksanu i roztwór pozostawiono na noc w lodówce. Odsączono osad produktu, który przemyto heksanem i wysuszono.

Roztwór zadano heksanem, odsączono od soli i pozostawiono na noc w lodówce. Klarowny roztwór odparowano do sucha, przemyto eterem dietylowym i wysuszono.

Obie porcje to ten sam związek. Łącznie otrzymano 0,22g (0,345mmol)  $[Mo(NO)(Tp^*)(m-OC_6H_5CH_3)_2]$ . Wydajność wyniosła 46,7%.

### **BADANIA FIZYKOCHEMICZNE**

[Mo(NO)(Tp\*)(*m*-OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] to związek nowy, do tej pory nieopisany w literaturze. Z tego względu wykonano komplet niezbędnych badań strukturalnych (IR, <sup>1</sup>H NMR, ESI-MS, AE), których wyniki w pełni potwierdzają czystość i postulowaną strukturę otrzymanego produktu. Związek scharakteryzowano elektrochemicznie i przetestowano pod kątem aktywności elektrokatalitycznej w katodowej redukcji chloroformu. Otrzymane kryształy umożliwiły wykonanie pomiarów krystalograficznych i rozwiązanie struktury tego związku (Ryc. 52).



Ryc. 52 Struktura krystaliczna [Mo(NO)(Tp\*)(m-OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Atomy przedstawiono, jako elipsoidy z prawdopodobieństwem 50% za wyjątkiem atomów wodoru wykreślonych, jako sfery o stałym promieniu 0,3Å.

**IR**:  $v_{N-0} = 1655 \text{ cm}^{-1}$ .

**ESI-MS**:  $[M+H]^{\dagger}=640 \text{ m/z}$  (wartość obliczona 640m/z),  $[M-C_6H_4CH_3]^{\dagger}=550 \text{ m/z}$  (wartość obliczona 548m/z).

<sup>1</sup>**H NMR**: δ=5,83ppm (s, 2H), δ=5,74ppm (s, 1H) – protony H15, H18, H21 na Ryc. 51; δ=2,40ppm (s, 3H), δ=2,32ppm (s,6H), 2,23ppm (s, 6H), δ=2,10ppm (s, 3H) – protony H16, H17, H19, H20, H22, H23 na Ryc. 51; δ=2,40ppm (s, 6H) – protony H7, H14 na Ryc. 51; δ=6,98ppm (s, 2H) – protony H6, H9 na Ryc. 51; δ=7,19ppm (t, 2H, J=7,4Hz) – protony H3, H12 na Ryc. 51; δ=7,00ppm (d, 2H, J=6,9Hz), δ=6,79ppm (d, 2H, J=7,2Hz) – protony H2, H4, H9, H11 na Ryc. 51. **Struktura krystaliczna**: układ krystalograficzny: trójskośny; centrowanie: P; grupa punktowa:  $\overline{1}$ ; wymiary komórki elementarnej: a=8,041Å, b=13,562Å, c=14,591Å, α=86,103°, β=83,533°, γ=74,597°; opis: W strukturze krystalicznej atom molibdenu wykazuje zdeformowaną geometrie oktaedryczną. Krótkie wiązania Mo-O (1,935Å i 1,971Å) oraz duże kąty Mo-O-C (134,2° i 143,5°) ligandów krezolanowych wskazują na donację π:  $p_{(O)} \rightarrow d_{(MO)}$ . Jeden z ligandów *m*-OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> wykazuje nieuporządkowanie w postaci wahania w płaszczyźnie pierścienia. Ligand NO<sup>+</sup> połączony jest z atomem centralnym w układzie liniowym: kąt Mo-N-O mierzy 179,3° (podrozdział 3.2.2), zaś długości wiązań Mo-N i N-O wynoszą odpowiednio 1,760Å i 1,205Å. W strukturze krystalicznej (Ryc. 52) zaobserwowano oddziaływania międzycząsteczkowe i wewnątrzcząsteczkowe pomiędzy atomami wodoru pierścieni fenylowych i podstawników metylowych a układem elektronów π pierścieni fenylowych rzędu 2,743-2,886[Å].

**AE:** C: 55,04% (wartość obliczona 54,65%), H: 6,10% (wartość obliczona 5,69%), N: 14,82% (wartość obliczona 15,38%).

**CV**:  $E_{1/2,red}$ =-1,32V vs Fc/Fc<sup>+</sup>,  $\Delta E_{p,red}$ =225mV;  $E_{p,utl1}$ =+0,98V vs Fc/Fc<sup>+</sup> (proces nieodwracalny);  $E_{p,utl2}$ =+1,27V vs Fc/Fc<sup>+</sup> (proces nieodwracalny).

Aktywność elektrokatalityczna: nieaktywny (rozpuszczalnik CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

# PODSUMOWANIE

[Mo(NO)(Tp\*)(*m*-OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] otrzymano w ilości wystarczającej do przeprowadzenia niezbędnych badań fizykochemicznych z dobrą, prawie pięćdziesięcioprocentową wydajnością. Otrzymane kryształy pozwoliły na rozwiązanie struktury krystalicznej. Związek ten nie przejawia właściwości elektrokatalitycznych. Syntezę związku opisano w Czasopiśmie Technicznym w 2008 roku [54] a jego strukturę opublikowano na łamach Acta Crystalographica w 2010 roku [55].

# 5.2.7 Synteza [Mo(NO)(Tp\*)(p-OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] i [Mo(NO)(Tp\*)(OH)(p-OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)]



SYNTEZA

Ryc. 53 Synteza  $[Mo(NO)(Tp^*)(p-OC_6H_5CH_3)_2]$  i  $[Mo(NO)(Tp^*)(OH)(p-OC_6H_5CH_3)]$ .

W kolbie trójszyjnej umieszczonej w łaźni olejowej na mieszadle magnetycznym, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, ogrzewano do wrzenia w atmosferze ochronnej argonu 0,5g (0,739mmol) [Mo(NO)(Tp\*)I<sub>2</sub>], 0,11g (1,02mmol) *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH i 10ml (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N w 50ml dichlorometanu (Ryc. 53). Postęp reakcji monitorowano za pomocą TLC (SiO<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>=3:1). Ponieważ już po 15' ogrzewania większość substratu przestała być widoczna na TLC, oddzielono połowę mieszaniny reakcyjnej by uniknąć ewentualnego rozkładu powstałych produktów, a pozostałą część ogrzewano kolejne 40'. Zakończono ogrzewanie i obie porcje ostudzono do temperatury otoczenia.

### WYDZIELANIE I OCZYSZCZANIE

Na podstawie wyników analizy TLC  $(SiO_2/CH_2Cl_2:CH_3(CO)CH_3=8:1, SiO_2/CH_2Cl_2:C_6H_{14}=5:2$ i  $SiO_2/CH_2Cl_2$ ,) połączono obie porcje (ogrzewane 15' i 55'), odsączono od białego osadu i pozostawiono na noc w lodówce. Odsączono od soli, odparowano do sucha i rozpuszczono w niewielkiej ilości CH\_2Cl\_2. Wykonano rozdział na kolumnie chromatograficznej  $(SiO_2/CH_2Cl_2:C_6H_{14}=10:1)$  zbierając cztery frakcje: brązową, żółtozielonobrązową (CH\_2Cl\_2), czerwonobordową i fioletową (obie CH\_2Cl\_2:CH\_3(CO)CH\_3). Do dalszej przeróbki wybrano frakcję pierwszą i trzecią.

Brązową frakcję odparowano do sucha. Krystalizowano z mieszaniny  $CH_2Cl_2:C_6H_{14}$ . Ponieważ uzyskany osad nie był w pełni czysty rozpuszczono go w niewielkiej ilości  $CH_2Cl_2$  i oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>=1:1) zbierając dwie frakcje: ciemnobordową i czerwoną. Drugą frakcje zutylizowano zaś do pierwszej dodano heksanu, odsączono od białego osadu i krystalizowano z mieszaniny  $CH_2Cl_2:C_6H_{14}$ . Otrzymano łącznie 0,0895g (0,140mmol) [Mo(NO)(Tp\*)(p-OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Wydajność wyniosła 18,9%.

Czerwonobrązową frakcje dwukrotnie odsączono od białego osadu soli, przemyto pentanem i sprawdzono pod kątem czystości za pomocą TLC (SiO<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:THF=8:1). Ze względu na negatywny wynik odparowano do sucha, rozpuszczono w niewielkiej ilości CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> i rozdzielono na składniki za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:THF=8:1) zbierając pięć frakcji: czerwoną (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), bordową, czerwoną, pomarańczową i różową. Pierwszą frakcję odparowano do sucha, wysuszono i zważono. Pozostałe frakcje zutylizowano. Otrzymano kilkanaście miligramów [Mo(NO)(Tp<sup>\*</sup>)(OH)(p-OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)]. Wydajności nie określono.

### **BADANIA FIZYKOCHEMICZNE**

[Mo(NO)(Tp\*)(*p*-OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] to związek nowy, do tej pory nieopisany w literaturze. Z tego względu wykonano komplet niezbędnych badań strukturalnych (IR, <sup>1</sup>H NMR, ESI-MS, AE), których wyniki w pełni potwierdzają czystość i postulowaną strukturę otrzymanego produktu. Związek scharakteryzowano elektrochemicznie i przetestowano pod kątem aktywności elektrokatalitycznej w katodowej redukcji chloroformu

**IR**:  $v_{N-0} = 1653 \text{ cm}^{-1}$ .

**ESI-MS**:  $[M-OC_6H_4CH_3]^+=532m/z$  (wartość obliczona 532m/z);  $[M-C_6H_4CH_3]^+=550m/z$  (wartość obliczona 548m/z).

<sup>1</sup>**H NMR**: δ=5,82ppm (s, 2H), δ=5,74ppm (s, 1H) – protony H15, H18, H21 na Ryc. 53; δ=2,40ppm (s, 3H), δ=2,33ppm (s, 6H), 2,22ppm (s, 6H), δ=2,11ppm (s, 3H) – protony H16, H17, H19, H20, H22, H23 na Ryc. 53; δ=2,36ppm (s, 6H) – protony H7, H14 na Ryc. 53; δ=7,09ppm (m, 8H) – protony H1, H3, H4, H6, H8, H8, H11, H12 na Ryc. 53, modelowo powinny być dwa dublety, jednak efekty steryczne znoszą równocenność atomów H4, H6, H9, H11. **AE:** C: 54,08% (wartość obliczona 54,65%), H: 5,62% (wartość obliczona 5,69%), N: 15,27% (wartość obliczona 15,38%).

**CV**:  $E_{1/2,red}$ =-1,31V vs Fc/Fc<sup>+</sup>,  $\Delta E_{p,red}$ =68mV;  $E_{p,utl1}$ =+0,77V vs Fc/Fc<sup>+</sup> (proces nieodwracalny);  $E_{p,utl2}$ =+0,89V vs Fc/Fc<sup>+</sup> (proces nieodwracalny);  $E_{p,utl3}$ =+1,32V vs Fc/Fc<sup>+</sup> (proces nieodwracalny). **Aktywność elektrokatalityczna**: nieaktywny (rozpuszczalnik CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

[Mo(NO)(Tp\*)(OH)(*p*-OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)] to związek nowy, do tej pory nieopisany w literaturze. Otrzymany został w bardzo niewielkiej ilości, dlatego wykonano tylko najważniejsze badania strukturalne (IR, <sup>1</sup>H NMR), których wyniki w pełni potwierdzają czystość i postulowaną strukturę otrzymanego produktu. Związek scharakteryzowano elektrochemicznie i przetestowano pod kątem aktywności elektrokatalitycznej w katodowej redukcji chloroformu.

**IR**:  $v_{N-0}=1681,99$  cm<sup>-1</sup>,  $v_{O-H}=3450$  cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>**H NMR**: δ=5,92ppm (s, 1H), δ=5,88ppm (s, 1H), δ=5,76ppm (s, 1H) – protony H8, H11, H14 na Ryc. 53; δ=2,41ppm (s, 6H), δ=2,39ppm (s, 6H), δ=2,19ppm (s, 3H), δ=2,06ppm (s, 3H) – protony H9, H10, H12, H13, H15, H16 na Ryc. 53; δ=9,01ppm (s, 1H) – proton H17 na Ryc. 53, integracja sygnału jest zaniżona, co jest typowe dla protonów hydroksylowych z racji łatwości wymiany z otoczeniem; δ=7,29ppm (d, 2H, sygnał częściowo nakłada się z sygnałem CDCl<sub>3</sub>), δ=7,23ppm (d, 3H, J=4Hz) – protony H1, H3, H4, H6 na Ryc. 53; δ=2,59ppm (s, 3H) – proton H7 na Ryc. 53.

**CV**:  $E_{1/2,red}$ =-1,00V vs Fc/Fc<sup>+</sup>,  $\Delta E_{p,red}$ =88,2mV;  $E_{p,utl}$ =+0,78V vs Fc/Fc<sup>+</sup> (proces nieodwracalny). **Aktywność elektrokatalityczna**: nieaktywny (rozpuszczalnik CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

#### PODSUMOWANIE

 $[Mo(NO)(Tp^*)(p-OC_6H_5CH_3)_2]$  otrzymano w ilości wystarczającej do przeprowadzenia niezbędnych badań fizykochemicznych. Związek ten nie przejawia właściwości elektrokatalitycznych. Syntezę związku opisano w Czasopiśmie Technicznym w 2008 roku [54].

[Mo(NO)(Tp\*)(OH)(*p*-OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)] otrzymano w bardzo niewielkiej ilości co uniemożliwiło wykonanie pomiarów spektrometrii mas i analizy elementarnej. Mimo to poprawność postulowanej struktury nie budzi wątpliwości. Związek ten nie przejawia właściwości elektrokatalitycznych.

### 5.3 Pochodne hydroksyloamidowe i związki wielocentrowe

Realizacja obu zagadnień stanowiących drugi i trzeci, szczegółowy cel badań nakładała się na siebie, dlatego też zostały one omówione łącznie w jednym podrozdziale. Dodatkowym wspólnym elementem tych zagadnień były problemy natury syntetycznej wynikające ze specyfiki prowadzonych reakcji i właściwości wykorzystywanych reagentów. NH<sub>2</sub>OH charakteryzuje się bardzo dużą higroskopijnością i już w temperaturze pokojowej łatwo rozkłada się na powietrzu. Swego rodzaju remedium na tego typu trudności jest wykorzystanie w syntezie łatwo dostępnych i stosunkowo tanich soli takich jak chlorowodorek hydroksyloaminy (NH<sub>2</sub>OH•HCl). Niestety ich wadą jest dużo mniejsza reaktywność wynikająca z obecności cząsteczki kwasu, która musi zostać "zneutralizowana" w trakcie reakcji tak by możliwa była późniejsza "neutralizacja" odrywanych ligandów I<sup>-</sup>. W przypadku prób syntezy układów wielocentrowych pojawiają się problemy innej natury. Po pierwsze, stosowane metody pociągają za sobą mnogość możliwych produktów, z których większość faktycznie powstaje, co bardzo utrudnia a niejednokrotnie uniemożliwia wyizolowanie czystych produktów nadających się do dalszych badań. Dodatkowo długotrwały i skomplikowany proces rozdzielania mieszaniny często skutkuje rozpadem związków lub ich reagowaniem z wodą zawartą w powietrzu pod wpływem żelu krzemionkowego. Drugim problemem są efekty steryczne, obserwowane zwłaszcza przy rozbudowanych przestrzennie ligandach i mostkach, znacznie zmniejszające wydajność procesu a często wręcz uniemożliwiające powstawanie pożądanych układów. W trakcie realizacji obu celów pracy przeprowadzono szereg prób syntetycznych, z których kilka zakończyło się pełnym sukcesem, czyli wyizolowaniem i scharakteryzowaniem pod względem strukturalnym i elektrochemicznym nowych związków kompleksowych.

### 5.3.1 Przygotowanie NH<sub>2</sub>OH



**SYNTEZA** 

W kolbie umieszczonej w łaźni olejowej na mieszadle magnetycznym, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną ogrzewano do wrzenia w atmosferze ochronnej argonu 7,0g (0,305mol) świeżo wyciśniętego drutu sodowego i 90,0ml (0,978mol) świeżo destylowanego butanolu (Ryc. 54) do momentu całkowitego przereagowania metalu. Mieszaninę poreakcyjną ostudzono do temperatury pokojowej i pozostawiono w atmosferze argonu do następnego dnia.



W kolbie dwuszyjnej umieszczonej na mieszadle magnetycznym, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, w atmosferze ochronnej argonu mieszano 17,5g (0,252mol) wysuszonego i sproszkowanego NH<sub>2</sub>OH•HCl z 25ml bezwodnego butanolu w obecności około 0,1g fenoloftaleiny. Po 10' rozpoczęto powolne (tak by nie nastąpiła trwała zmiana barwy wynikająca ze zbyt powolnego mieszania) wkraplanie (z wkraplacza z rurką do wyrównywania ciśnień) całego, przygotowanego w etapie I butanolanu sodu nieznacznie rozcieńczonego bezwodnym butanolem i podgrzanego w celu zmniejszenia lepkości i gęstości roztworu (Ryc. 55).

#### WYDZIELANIE I OCZYSZCZANIE

W atmosferze ochronnej argonu odsączono osad soli (NaCl), przemyto bezwodnym butanolem i eterem dietylowym. Połączone przesącze pozostawiono w lodówce do krystalizacji. Odsączoną w atmosferze ochronnej argonu porcję produktu, przemyto bezwodnym butanolem oraz eterem dietylowym i rozpoczęto suszenie pod próżnią w czasie którego związek zaczął się rozkładać i dlatego operacje przerwano a związek wykorzystano od razu w reakcji opisanej w podrozdziale 5.3.2 . Przesącz pozostawiono w lodówce do dalszej krystalizacji. W atmosferze ochronnej argonu zdekantowano roztwór znad kryształów hydroksyloaminy i zadano je eterem dietylowym. Przygotowany roztwór wykorzystano w reakcji opisanej w podrozdziale 5.3.3. Ze względu na higroskopijność związku nie określono wydajności powstającej hydroksyloaminy.

### **BADANIA FIZYKOCHEMICZNE**

Ze względu na bardzo dużą higroskopijność i łatwość rozkładu na powietrzu nie wykonywano żadnych badań fizykochemicznych w celu potwierdzenia czystości produktu.

#### PODSUMOWANIE

W czasie przygotowywania reagenta natrafiono na problemy z zapewnieniem w pełni bezwodnego środowiska pracy. Stosowana linia próżniowo-argonowa doskonale nadaje się do zapewnienia odpowiednich warunków na etapie syntezy, jednakże na etapie sączenie nie jest wystarczająca. Do tego celu należałoby się posłużyć niedostępną komorą rękawicową (ang. glove box lub dry box). Mimo tych trudności udało się otrzymać niewielkie ilości czystego reagenta, które wykorzystano w kolejnych syntezach.

# 5.3.2 Synteza [{Mo(NO)(Tp\*)(OH)}<sub>2</sub>O] oraz [{Mo(NO)(Tp\*)(OH)}O{Mo(NO)(Tp\*)I}] i [{Mo(NO)(Tp\*)(OH)}O{Mo(NO)(Tp\*)Cl}]



**SYNTEZA** 

[{Mo(NO)(Tp\*)(OH)}O{Mo(NO)(Tp\*)Cl}].

W kolbie trójszyjnej umieszczonej w łaźni olejowej na mieszadle magnetycznym, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, przez około 5h ogrzewano do wrzenia w atmosferze ochronnej argonu około 2,0g (2,955mmol) [Mo(NO)(Tp\*)I<sub>2</sub>] z NH<sub>2</sub>OH otrzymaną w sposób opisany w podrozdziale 5.3.1 i 10ml ( $CH_3CH_2$ )<sub>3</sub>N w 40ml toluenu (Ryc. 56). Mieszaninę poreakcyjną ostudzono do temperatury pokojowej i pozostawiono na noc w lodówce.

# WYDZIELANIE I OCZYSZCZANIE

Odsączono powstały osad. Rozdział przeprowadzono oddzielnie dla przesączu i osadu za pomocą chromatografii kolumnowej i krystalizacji, posiłkując się chromatografią cienkowarstwową w sposób przedstawiony na Ryc. 57. Z wydajnością 67,6% otrzymano 0,90g (1,0mmol) [{Mo(NO)(Tp\*)(OH)}<sub>2</sub>O] (w tym monokryształy). Następnie wyizolowano mieszaninę produktów w postaci niestechimetrycznych kryształów [{Mo(NO)(Tp\*)(OH)}O{Mo(NO)(Tp\*)(I/CI)}] w ilości 0,0184g, które rozdzielono na składniki otrzymując [{Mo(NO)(Tp\*)(OH)}O{Mo(NO)(Tp\*)I}] i [{Mo(NO)(Tp\*)(OH)}O{Mo(NO)(Tp\*)CI}]. Niewielkie ilości obu produktów przeznaczono w całości na badania fizykochemiczne. Ilości i wydajności nie określono.



Ryc. 57 Chromatograficzne wydzielanie [{Mo(NO)(Tp\*)(OH)}<sub>2</sub>O], [{Mo(NO)(Tp\*)(OH)}O{Mo(NO)(Tp\*)I}] i [{Mo(NO)(Tp\*)(OH)}O{Mo(NO)(Tp\*)CI}]. Kwadraciki symbolizują: szare – mieszaniny frakcji, szare z czerwoną obwódką – wydzielone produkty, kolorowe – barwne frakcje, białe – frakcje o nieokreślonej barwie, przekreślone czerwonym krzyżykiem – frakcje zutylizowane. Gwiazdki symbolizują otrzymane monokryształy. W prostokątach podano warunki prowadzenia rozdziału, zaś w elipsach warunki prowadzenia krystalizacji.

### **BADANIA FIZYKOCHEMICZNE**

[{Mo(NO)(Tp\*)(OH)}<sub>2</sub>O] to substancja znana [56], dla której wykonano zestaw badań strukturalnych (IR, <sup>1</sup>H NMR) których wyniki w pełni potwierdzają czystość i postulowaną strukturę otrzymanego produktu. Otrzymane kryształy umożliwiły wykonanie pomiarów krystalograficznych i rozwiązanie struktury tego związku (Ryc. 58).



Ryc. 58 Struktura krystaliczna [ $Mo(NO)(Tp^*)(OH)$ ]<sub>2</sub>O]. Atomy przedstawiono, jako elipsoidy z prawdopodobieństwem 50% za wyjątkiem atomów wodoru wykreślonych, jako sfery o stałym promieniu 0,3Å.

**IR**:  $v_{N-D}=1628$  cm<sup>-1</sup>,  $v_{N-D}=1653$  cm<sup>-1</sup>;  $v_{D-H}=3577$  cm<sup>-1</sup>,  $v_{D-H}=3614$  cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>**H NMR**: δ=5,97ppm (s, 1H), δ=5,77ppm (s, 1H), δ=5,75ppm (s, 1H), δ=5,73ppm (s, 1H), δ=5,45ppm (s, 1H), δ=5,30ppm (s, 1H) – protony H1, H4, H7. H10, H13, H16 na Ryc. 56; δ=2,85ppm (s, 3H), δ=2,52ppm (s, 3H), 2,49ppm (s, 3H), δ=2,36ppm (s, 3H), δ=2,34ppm (s, 3H), δ=2,32ppm (s, 3H), 2,31ppm (s, 3H), δ=2,27ppm (s, 3H), δ=2,25ppm (s, 3H), 1,04ppm (s, 3H), δ=0,85ppm (s, 3H) – protony H2, H3, H5, H6, H8, H9, H11, H12, H14, H15, H17, H18 na Ryc. 56; δ=8,39ppm (s, 2H) – protony H19, H20 na Ryc. 56, integracja sygnału jest zaniżona, co jest typowe dla protonów hydroksylowych z racji łatwości wymiany z otoczeniem.

**Struktura krystaliczna**: układ krystalograficzny: trójskośny; centrowanie: P; grupa punktowa:  $\overline{1}$ ; wymiary komórki elementarnej: a=12,283Å, b=14,202Å, c=15,449Å,  $\alpha$ =74,437°,  $\beta$ =79,061°,  $\gamma$ =81,930°; opis: W strukturze krystalicznej oba atomy molibdenu wykazują zdeformowaną geometrie oktaedryczną. Względna konfiguracja na centrach metalicznych to R-S (Ryc. 18). Odległość Mo-Mo wynosi 3,778Å przy prawie liniowym układzie mostka Mo-O-Mo (173,6°). Krótkie wiązania Mo-O mostka (oba 1,897Å) i ligandów OH (1,946Å i 1,951Å) wskazują na silną donację  $\pi$  p<sub>(O)</sub>  $\rightarrow$  d<sub>(Mo)</sub>. Ligandy NO<sup>+</sup> połączone są z atomami centralnymi w układzie liniowym: kąty Mo-N-O mierzą 178,4°, 176,8° (podrozdział 3.2.2), zaś długości wiązań Mo-N i N-O wynoszą odpowiednio dla każdego z centrów 1,764Å i 1,205Å oraz 1,741Å i 1,208Å. Kąt torsyjny N14-Mo1-Mo2-N24 wynosi 85,4°. Kryształ wykazuje warstwową budową, w której pomiędzy cząsteczkami kompleksu występują cząsteczki rozpuszczalnika - toluenu (w stosunku 1:2) utrzymywane poprzez oddziaływania Wan der Valsa. Jakość badanego monokryształu nie była

wystarczająca by możliwe było ustalenie położeń atomów wodoru grup hydroksylowych (Ryc. 58).

[{Mo(NO)(Tp\*)(I/CI)}O{Mo(NO)(Tp\*)(OH)}] to przykład mieszaniny dwóch analogicznych kompleksów różniących się pojedynczym ligandem (jod lub chlor) na jednym z centrów metalicznych, które współkrystalizują tworząc niestechiometryczny kryształ opisany poniżej (Ryc. 59). Związek scharakteryzowano spektroskopowo za pomocą IR i <sup>1</sup>H NMR. Mieszaninę udało się rozdzielić na składniki za pomocą chromatografii kolumnowej (Ryc. 57) wydzielając [{Mo(NO)(Tp\*)(OH)}O{Mo(NO)(Tp\*)I}] i [{Mo(NO)(Tp\*)(OH)}O{Mo(NO)(Tp\*)CI}], których charakterystyka podana jest w dalszej części podrozdziału.



Ryc. 59 Struktura krystaliczna [{Mo(NO)(Tp\*)(OH)}O{Mo(NO)(Tp\*)(I/Cl)}]. Atomy przedstawiono, jako elipsoidy z prawdopodobieństwem 50% za wyjątkiem atomów wodoru wykreślonych, jako sfery o stałym promieniu 0,3Å.

**IR**: v<sub>N-O</sub>=1648cm<sup>-1</sup>, v<sub>N-O</sub>=1673cm<sup>-1</sup>; v<sub>O-H</sub>=3591cm<sup>-1</sup>, v<sub>O-H</sub>=3613cm<sup>-1</sup>, obecność dwóch pików wynika z obecności w próbce dwóch kompleksów nieznacznie różniących się strukturą. <sup>1</sup>**H NMR**: δ=6,02ppm (s, 1H, "I"), δ=6,01ppm (s, 1,8H, "CI"), δ=5,86ppm (s, 1H, "I"), δ=5,79ppm (s, 1,8H, "CI"), δ=5,77ppm (s, 1,8H, "CI"), δ=5,77ppm (s, 1,8H, "CI"), δ=5,74ppm (s, 2H, "I"), δ=5,49ppm (s, 1,8H, "CI"), δ=5,43ppm (s, 1H, "I"), δ=5,31ppm (s, 1,8H, "CI"), δ=5,28ppm (s, 1H, "I"), δ=5,49ppm (s, 5,4H, "CI"), δ=5,43ppm (s, 1H, "I"), δ=5,31ppm (s, 1,8H, "CI"), δ=5,28ppm (s, 3H, "I"), δ=3,12ppm (s, 5,4H, "CI"), δ=3,11ppm (s, 3H, "I"), δ=2,94ppm (s, 5,4H, "CI"), δ=2,55ppm (s, 5,4H, "CI"), δ=2,48ppm (s, 5,4H, "CI"), δ=2,35ppm (s, 5,4H, "CI"), δ=2,35ppm (s, 5,4H, "CI"), δ=2,36ppm (s, 6H, "I"), δ=2,35ppm (s, 3H, "I"), δ=2,32ppm (s, 10,8H, "CI", dwa zrośnięte piki), δ=2,31ppm (s, 3H, "I"), δ=2,28ppm (s, 5,4H, "CI"), δ=0,96ppm (s, 3H, "I"), δ=0,86ppm (s, 5,4H, "CI"), δ=0,96ppm (s, 3H, "I"), δ=0,86ppm (s, 5,4H, "CI"), δ=0,96ppm (s, 3H, "I"), δ=0,96ppm (s, 3H, "I"), δ=0,86ppm (s, 5,4H, "CI"), δ=0,90ppm (s, 10,8H, "I"), δ=0,86ppm (s, 5,4H, "CI"), δ=0,84ppm (s, 3H, "I") – protony H2, H3, H5, H6, H8, H9, H11, H12, H14, H15, H17, H18 dla obu izomerów na Ryc. 56; δ=9,00ppm (s, 1H+1,8H, I + CI") – protony H19 dla obu izomerów na Ryc. 56, integracja sygnału jest mocno zaniżona, co jest typowe dla protonów hydroksylowych z racji łatwości wymiany z otoczeniem. Każdy z sygnałów przypisano do konkretnego izomeru, co było możliwe dzięki zarejestrowaniu widm <sup>1</sup>H NMR czystych składników opisanych poniżej. Porównanie widm przedstawia Ryc. 60.

Struktura krystaliczna: układ krystalograficzny: jednoskośny; centrowanie: P; grupa punktowa:  $2_1/n$ ; wymiary komórki elementarnej: a=18,323Å, b=14,253Å, c=18,681Å,  $\alpha$ =90,001°,  $\beta$ =94,500°, y=90,001°; opis: W strukturze krystalicznej oba atomy molibdenu wykazują zdeformowaną geometrie oktaedryczną. Względna konfiguracja na centrach metalicznych to R-S (Ryc. 18). Odległość Mo-Mo wynosi 3,776Å przy prawie liniowym układzie mostka Mo-O-Mo (177,9°). Krótkie wiązania Mo-O mostka (1,867Å dla Mo1, 1,909Å dla Mo2) i liganda OH (1,969Å) wskazują na donację  $\pi$ :  $p_{(0)} \rightarrow d_{(Mo)}$ . Ligandy NO<sup>+</sup> połączone są z atomami centralnymi w układzie liniowym: kąty Mo-N-O mierzą 172,8°, 171,3° (podrozdział 3.2.2), zaś długości wiązań Mo-N i N-O wynoszą odpowiednio: 1,762Å i 1,125Å (dla centrum Mo1) oraz 1,903Å i 0,931Å (dla centrum Mo2). Kat torsyjny N11-Mo1-Mo2-N21 (Ryc. 59) wynosi 89,0°. Ligand I znajduje się nieznacznie dalej (2,671Å) od centrum metalicznego niż ligand Cl (2,512Å) co wynika wprost z promieni obu atomów. Stosunek pochodnej jodkowej do chlorkowej wynosi około 1:2,7. W strukturze krystalicznej obserwujemy swoisty rodzaj nieuporządkowania w obrębie liganda nitrozylowego połączonego z Mo2 (objawia się to większymi i skręconymi względem siebie o około 90° elipsami atomów azotu i tlenu oraz wydłużonym wiązaniem Mo2-N21 i skróconym wiązaniem N21-O21), co najprawdopodobniej jest spowodowane prawie równoległym ułożeniem liganda NO względem liganda I (kąt torsyjny 8,7°) oraz liganda CI (kąt torsyjny 1,7°).



Ryc. 60 Porównanie fragmentów widm<sup>1</sup>H NMR [{Mo(NO)(Tp\*)(I/CI)}O{Mo(NO)(Tp\*)(OH)}] oraz czystych składników [{Mo(NO)(Tp\*)(OH)}O{Mo(NO)(Tp\*)I}] i [{Mo(NO)(Tp\*)(OH)}O{Mo(NO)(Tp\*)CI}].

[{Mo(NO)(Tp\*)(OH)}O{Mo(NO)(Tp\*)I}] to substancja znana [56], dla której wykonano jedynie pomiary protonowego rezonansu jądrowego gdyż została ona wyizolowana z kryształu opisanego powyżej. Uzyskany wynik w pełni potwierdza skuteczność rozdziału mieszaniny, czystość i postulowaną strukturę otrzymanego produktu. Związek scharakteryzowano elektrochemicznie i przetestowano pod kątem aktywności elektrokatalitycznej w katodowej redukcji chloroformu. <sup>1</sup>**H NMR**: δ=6,02ppm (s, 1H), δ=5,85ppm (s, 1H), δ=5,74ppm (s, 2H), δ=5,43ppm (s, 1H), δ=5,28ppm (s, 1H) – protony H1, H4, H7, H10, H13, H16 na Ryc. 56; δ=3,21ppm (s, 3H), δ=3,10ppm (s, 3H), δ=2,56ppm (s, 3H), δ=2,46ppm (s, 3H), δ=2,37ppm (s, 6H), δ=2,33ppm (s, 3H), δ=2,27ppm (s, 3H), δ=2,26ppm (s, 3H), δ=0,96ppm (s, 3H), δ=0,83ppm (s, 3H) – protony H2, H3, H5, H6, H8, H9, H11, H12, H14, H15, H17, H18 na Ryc. 56; δ=8,92ppm (s, 1H) – proton H19, integracja sygnału jest mocno zaniżona, co jest typowe dla protonów hydroksylowych z racji łatwości wymiany z otoczeniem.

**CV**:  $E_{1/2,red}$ =-1,29V vs Fc/Fc<sup>+</sup>,  $\Delta E_{p,red}$ =117mV;  $E_{p,utl}$ =+0,76V vs Fc/Fc<sup>+</sup> (proces nieodwracalny). **Aktywność elektrokatalityczna**: nieaktywny (rozpuszczalnik CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

[{Mo(NO)(Tp\*)(OH)}O{Mo(NO)(Tp\*)Cl}] to związek nowy, do tej pory nieopisany w literaturze. Ze względu na wyizolowanie tego związku z kryształu opisanego powyżej badania strukturalne ograniczono jedynie do protonowego rezonansu jądrowego, którego wynik w pełni potwierdza skuteczny rozdział mieszaniny, czystość i postulowaną strukturę otrzymanego produktu. Związek scharakteryzowano elektrochemicznie i przetestowano pod kątem aktywności elektrokatalitycznej w katodowej redukcji chloroformu.

<sup>1</sup>**H NMR**: δ=6,01ppm (s, 1H), δ=5,79ppm (s, 1H), δ=5,77ppm (s, 1H), δ=5,75ppm (s, 1H), δ=5,49ppm (s, 1H), δ=5,31ppm (s, 1H, sygnał częściowo nakłada się z sygnałem CDCl<sub>3</sub>) – protony H1, H4, H7, H10, H13, H16 na Ryc. 56; δ=3,12ppm (s, 3H), δ=2,94ppm (s, 3H), δ=2,55ppm (s, 3H), δ=2,48ppm (s, 3H), δ=2,37ppm (s, 3H), δ=2,35ppm (s, 3H), δ=2,32ppm (s, 6H, dwa zrośnięte piki), δ=2,28ppm (s, 3H), δ=2,27ppm (s, 3H), δ=0,96ppm (s, 3H), δ=0,86ppm (s, 3H) – protony H2, H3, H5, H6, H8, H9, H11, H12, H14, H15, H17, H18 na Ryc. 56; δ=8,99ppm (s, 1H) – proton H19, integracja sygnału jest mocno zaniżona, co jest typowe dla protonów hydroksylowych z racji łatwości wymiany z otoczeniem.

**CV**:  $E_{1/2,red}$ =-1,30V vs Fc/Fc<sup>+</sup>,  $\Delta E_{p,red}$ =87mV;  $E_{p,utl}$ =+0,77V vs Fc/Fc<sup>+</sup> (proces nieodwracalny). **Aktywność elektrokatalityczna**: nieaktywny (rozpuszczalnik CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

# PODSUMOWANIE

Bardzo możliwe że opisane powyżej związki kompleksowe powstały podczas procesu rozdziału chromatograficznego na żelu krzemionkowym z nietrwałych i aktywnych produktów reakcji [Mo(NO)(Tp\*)I<sub>2</sub>] z hydroksyloaminą.

[{Mo(NO)(Tp\*)(OH)}<sub>2</sub>O] otrzymano w ilości wystarczającej do przeprowadzenia niezbędnych badań fizykochemicznych Uzyskane kryształy pozwoliły na rozwiązanie struktury krystalicznej która została opublikowana w Inorganic Chemistry w 2010 roku [57].

[{Mo(NO)(Tp\*)(I/CI)}O{Mo(NO)(Tp\*)(OH)}] został wyizolowany w trakcie chromatografii kolumnowej jako mieszanina dwóch związków z której wykrystalizował niestechiometryczny kryształ umożliwiający rozwiązanie struktury krystalicznej. Dalsze prace nad rozdziałem mieszaniny pozwoliły wyizolować oba składniki mieszaniny.

[{Mo(NO)(Tp\*)(OH)}O{Mo(NO)(Tp\*)I}] został wyizolowany w niewielkiej ilości z niestechiometrycznego kryształu [{Mo(NO)(Tp\*)(I/CI)}O{Mo(NO)(Tp\*)(OH)}]. Związek ten nie przejawia właściwości elektrokatalitycznych.

[{Mo(NO)(Tp\*)(OH)}O{Mo(NO)(Tp\*)Cl}] został wyizolowany w niewielkiej ilości z niestechiometrycznego kryształu [{Mo(NO)(Tp\*)(I/Cl)}O{Mo(NO)(Tp\*)(OH)}]. Związek ten nie przejawia właściwości elektrokatalitycznych.

### 5.3.3 Synteza dwóch izomerów [Mo(NO)(Tp\*)(ONH<sub>2</sub>)I]

**SYNTEZA** 



Ryc. 61 Synteza dwóch izomerów [Mo(NO)(Tp\*)(ONH<sub>2</sub>)I]. Pomarańczową linią przerywaną zaznaczono tworzące się wiązania wodorowe obserwowane w strukturze krystalicznej (Ryc. 62) i widmach <sup>1</sup>H NMR.

W zamkniętej erlenmayerce zmieszano około 20ml roztworu  $NH_2OH$  (podrozdział 5.3.1) w eterze dietylowym z około 20ml butanolowego roztworu 0,12g (0,177mmol) [Mo(NO)(Tp\*)I<sub>2</sub>]. Mieszaninę pozostawiano na 25' w temperaturze otoczenia (około 15°C).

#### WYDZIELANIE I OCZYSZCZANIE

Odsączono żółty osad a przesącz zatężono do małej objętości i zadano heksanem. Wykonano TLC (SiO<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) porównujące osad z przesączem. Ze względu na brak różnicy połączono obie porcje, zatężono do sucha i zadano mieszaniną CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>. Przesączono i przesącz odparowano do sucha. Uzyskany osad rozpuszczono w dichlorometanie, dodano heksanu i pozostawiono do krystalizacji. Odsączono "złote" mikrokryształy. Otrzymano łącznie 0,0191g (0,034mmol) [Mo(NO)(Tp\*)I(ONH<sub>2</sub>)]. Wydajność wyniosła około 18%.

# **BADANIA FIZYKOCHEMICZNE**

[{Mo(NO)(Tp\*)I(ONH<sub>2</sub>)] izomer A to związek nowy, do tej pory nieopisany w literaturze. Z tego względu wykonano komplet niezbędnych badań strukturalnych (IR, <sup>1</sup>H NMR, ESI-MS, AE), których wyniki w pełni potwierdzają czystość i postulowaną strukturę otrzymanego produktu. W widmie <sup>1</sup>H NMR zarejestrowanym w 25°C zaobserwowano podwojoną liczbę sygnałów, co wymusiło przeprowadzenie dodatkowych pomiarów w zakresie temperatur od 5°C do 45°C, których wyniki umożliwiły pełne wyjaśnienie problemu (podrozdział 6.3.2) i identyfikację izomeru B opisanego poniżej. Związek scharakteryzowano elektrochemicznie i przetestowano pod kątem aktywności elektrokatalitycznej w katodowej redukcji chloroformu. Otrzymane kryształy umożliwiły wykonanie pomiarów krystalograficznych i rozwiązanie struktury tego związku (Ryc. 62).



Ryc. 62 Struktura krystaliczna [Mo(NO)(Tp\*)I(ONH<sub>2</sub>)]. Związek występuje w krysztale w formie dimeru poprzez parę wiązań wodorowych (pomarańczowa, kropkowana linia). Atomy przedstawiono, jako elipsoidy z prawdopodobieństwem 50% za wyjątkiem atomów wodoru wykreślonych, jako sfery o stałym promieniu 0,3Å.

**IR**:  $v_{N-O} = 1668 \text{ cm}^{-1}$ ;  $v_{N-H} = 3280 \text{ cm}^{-1}$ ,  $v_{N-H} = 3123 \text{ cm}^{-1}$ .

**ESI-MS**:  $[2M+K]^{+}=1204m/z$  (wartość obliczona 1207m/z),  $[2M+Na]^{+}=1188m/z$  (wartość obliczona 1191m/z),  $[2M+H]^{+}=1166m/z$  (wartość obliczona 1169m/z),  $[2M-I]^{+}=1037m/z$  (wartość obliczona 1041m/z),  $[2M-I-I]^{+}=912m/z$  (wartość obliczona 914m/z),  $[M+Na]^{+}=607m/z$  (wartość obliczona 607m/z),  $[M+H]^{+}=585m/z$  (wartość obliczona 585m/z),  $[M-I]^{+}=457m/z$  (wartość obliczona 457m/z).

<sup>1</sup>**H NMR**: δ=5,93ppm (s, 1H), δ=5,87ppm (s, 1H), δ=5,66ppm (s, 1H) – protony H1, H4, H7 na Ryc. 61; δ=2,76ppm (s, 3H), δ=2,65ppm (s,3H), δ=2,47ppm (s, 3H), δ=2,35ppm (s, 6H), δ=2,32ppm (s, 3H) – protony H2, H3, H5, H6, H8, H9 na Ryc. 61; δ=8,22ppm (d, 1H, J=4,9Hz) – proton H10 na Ryc. 61, silne przesunięcie w dół pola wynika z zaangażowania protonu w tworzenie wiązania wodorowego; δ=5,46ppm (d, 1H, J=4,9Hz) – proton H11 na Ryc. 61; podano wyniki pomiaru wykonanego w temperaturze 5°C.

**Struktura krystaliczna:** układ krystalograficzny: trójskośny; centrowanie: P; grupa punktowa:  $\overline{1}$ ; wymiary komórki elementarnej: a=8,228Å, b=10,769Å, c=14,832Å, α=94,638°, β=90,814°, γ=105,789°; opis: W strukturze krystalicznej atom molibdenu wykazuje zdeformowaną geometrie bipiramidy pentagonalnej. Ligand NO<sup>+</sup> połączony jest z atomem centralnym w układzie liniowym: kąt Mo-N-O mierzy 176,1° (podrozdział 3.2.2), zaś długości wiązań Mo-N i N-O wynoszą odpowiednio 1,758Å i 1,210Å. Ligand hydroksyloamidowy połączony jest z atomem metalu w układzie trójkątnym. Długości wiązań wynoszą: N7-O6 1,388Å, Mo1-N7 2,092Å, Mo1-O6 2,049Å i są typowe dla wiązań σ zaś kąty mierzą: Mo1-O6-N7 72,09°, O6-N7-Mo1 68,76°, N7-Mo1-O6 39,14°. Długość wiązania Mo1-I1 wynosi 2,833Å i jest typowa dla układów osiemnastoelektronowych z ugrupowaniem {Mo(NO)}. Cząsteczce kompleksu towarzyszy cząsteczka rozpuszczalnika, dichlorometanu w stosunku 1:1. W krysztale związek występuje w formie dimeru poprzez parę wiązań wodorowych pomiędzy atomami wodoru H7A a atomami tlenu O6. Ich długość wynosi 2,068Å (2,793Å mierzone, jako odległość N7 jednej cząsteczki i O6 drugiej cząsteczki). Dimer, jako całość posiada środek symetrii.

**AE:** C: 30,02% (wartość obliczona 29,81%), H: 4,64% (wartość obliczona 4,04%), N: 17,76% (wartość obliczona 17,94%), w krysztale na 1mol związku przypada 0,5mol dichlorometanu. **CV**:  $E_{1/2,red}$ =-1,17V vs Fc/Fc<sup>+</sup>, ΔE<sub>p,red</sub>=100mV;  $E_{p,utl}$ =+0,73V vs Fc/Fc<sup>+</sup> (proces nieodwracalny), dodatkowo rejestrowana jest anodowa fala  $E_p$ =-0,40V vs Fc/Fc<sup>+</sup>.

Aktywność elektrokatalityczna: nieaktywny (rozpuszczalnik CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

[{Mo(NO)(Tp\*)I(ONH<sub>2</sub>)] izomer B to związek nowy, do tej pory nieopisany w literaturze. Powstaje on w wyniku ogrzewania do wrzenia lub dłuższego przechowywania w temperaturze pokojowej roztworu izomeru A. Związek zidentyfikowano na podstawie pomiarów <sup>1</sup>H NMR wykonanych dla próbki otrzymanej po wygotowaniu izomeru A w dichlorometanie. Dodatkowo poprawność przypisania sygnałów protonów amidowych potwierdzono wykonując widmo <sup>1</sup>H NMR dla próbki z dodatkiem D<sub>2</sub>O powodującym zanik tych sygnałów. Otrzymane kryształy umożliwiły wykonanie pomiarów krystalograficznych jednakże nie było możliwe pełne rozwiązanie struktury tego związku. Potwierdziły one zachowanie w stanie nienaruszonym całego szkieletu cząsteczki nie było jednak możliwe rozróżnienie atomów tlenu i azotu liganda hydroksyloamidowego.

<sup>1</sup>**H NMR**: δ=5,90ppm (s, 1H), δ=5,88ppm (s, 1H), δ=5,69ppm (s, 1H) – protony H1, H4, H7 na Ryc. 61; δ=2,76ppm (s, 3H), δ=2,51ppm (s,3H), δ=2,49ppm (s, 3H), δ=2,37ppm (s, 3H), δ=2,34ppm (s, 3H), δ=2,33ppm (s, 3H) – protony H2, H3, H5, H6, H8, H9 na Ryc. 61; δ=7,21ppm (d, 1H, J=4,8Hz), δ=6,72ppm (d, 1H, J=4,7Hz) – protony H10, H11 na Ryc. 61.

### PODSUMOWANIE

[{Mo(NO)(Tp\*)I(ONH<sub>2</sub>)] izomer A jest pierwszym opisanym osiemnastoelektronowym, siedmiokoordynacyjnym związkiem z ugrupowaniem {Mo(NO)(Tp\*)}<sup>2+</sup>. Został on otrzymany w wystarczającej ilości do przeprowadzenia wszystkich badań fizykochemicznych łącznie z pomiarami elektrochemicznymi i dyfrakcyjnymi. Związek ten nie przejawia właściwości elektrokatalitycznych. Syntezę związku opisano w Inorganica Chimica Acta w 2011 roku [17].

[{Mo(NO)(Tp\*)I(ONH<sub>2</sub>)] izomer B został wyizolowany w niewielkich ilościach jako produkt izomeryzacji związku A. Strukturę związku opracowano w oparciu o widma <sup>1</sup>H NMR i częściowe wyniki pomiarów dyfrakcyjnych. Pełną analizę przemiany jednego izomeru w drugi omówiono w podrozdziale 6.3.2. Powstawanie związku opisano w Inorganica Chimica Acta w 2011 roku [17].

# 5.3.4 Synteza [{Mo(NO)(Tp\*)I}<sub>2</sub>O]



**SYNTEZA** 

Ryc. 63 Synteza [{Mo(NO)(Tp\*)I}<sub>2</sub>O].

W kolbie trójszyjnej umieszczonej w płaszczu grzejnym, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, ogrzewano do wrzenia 3,0g (6,261mmol) [Mo(NO)(Tp\*)(CO)<sub>2</sub>], 1,5g (5,910mmol) krystalicznego jodu, 0,5ml (27,754mmol) H<sub>2</sub>O w 200ml toluenu (Ryc. 63). Po analizie TLC (SiO<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) wydłużono ogrzewanie do około 25h. Mieszaninę poreakcyjną ostudzono do temperatury pokojowej.

# WYDZIELANIE I OCZYSZCZANIE

Mieszaninę poreakcyjną odparowano do sucha na próżniowej wyparce obrotowej. Pozostałość wygotowano w 300ml heksanu, odsączono i przemyto pentanem w celu usunięcia resztek jodu. Osad rozpuszczono w niewielkiej ilości dichlorometanu i oczyszczono na kolumnie chromatograficznej (SiO<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) zbierając główną, zielona frakcje, którą odparowano do sucha na próżniowej wyparce obrotowej. Czystość produktu potwierdzono za pomocą TLC (SiO<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> i SiO<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>=5:1). Związek krystalizowano z chloroformu. Łącznie otrzymano 1,3763g (1,233mmol). Wydajność wyniosła 20,9%.

# **BADANIA FIZYKOCHEMICZNE**

**[{Mo(NO)(Tp\*)I}<sub>2</sub>O]** to substancja znana [21], której strukturę i czystość potwierdzono wykonując komplet badań strukturalnych (IR, <sup>1</sup>H NMR, ESI-MS). Otrzymane kryształy umożliwiły wykonanie pomiarów krystalograficznych i rozwiązanie struktury tego związku (Ryc. 64).



Ryc. 64 Struktura krystaliczna [{Mo(NO)(Tp\*)I}<sub>2</sub>O]) ukazująca wiązania halogenowe (niebieska linia) pomiędzy cząsteczkami kompleksu i jodu. Atomy przedstawiono, jako elipsoidy z prawdopodobieństwem 50% za wyjątkiem atomów wodoru wykreślonych, jako sfery o stałym promieniu 0,3Å.

# **IR**: $v_{N-O}=1670$ cm<sup>-1</sup>, $v_{N-O}=1694$ cm<sup>-1</sup>.

**ESI-MS**:  $[M+H]^{+}=1117m/z$  (wartość obliczona 1121m/z),  $[M-C_{6}H_{4}CH_{3}]^{+}=1021m/z$  (wartość obliczona 1025m/z),  $[M-I]^{+}=989$  (wartość obliczona 993m/z),  $[M-C_{6}H_{4}CH_{3}-C_{6}H_{4}CH_{3}]^{+}=926m/z$  (wartość obliczona 930m/z),  $[M-C_{6}H_{4}CH_{3}-I]^{+}=895m/z$  (wartość obliczona 898m/z).

<sup>1</sup>**H NMR**:  $\delta$ =5,97ppm (s, 1H),  $\delta$ =5,88ppm (s, 1H)  $\delta$ =5,73ppm (s, 1H),  $\delta$ =5,70ppm (s, 1H) δ=5,53ppm (s, 1H), δ=5,39ppm (s, 1H) – protony H1, H4, H7, H10, H13, H16 na Ryc. 63;  $\delta$ =3,19ppm (s, 3H), δ=3,13ppm (s, 3H), 2,51ppm (s, 3H), δ=2,47ppm (s, 3H), δ=2,38ppm (s, 3H),  $\delta$ =2,37ppm (s,6H), δ=2,35ppm (s, 3H), δ=2,25ppm (s, 6H), δ=1,00ppm (s, 3H), δ=0,98ppm (s,3H) - protony H2, H3, H5, H6, H8, H9, H11, H12, H14, H15, H17, H18 na Ryc. 63; Przesunięcia różnią się od danych literaturowych co spowodowane jest obecnością wiązania halogenowego. **Struktura krystaliczna**: układ krystalograficzny: trójskośny; centrowanie: P; grupa punktowa:  $\overline{1}$ ; wymiary komórki elementarnej: a=10,726Å, b=13,211Å, c=18,184Å, α=99,964°, β=103,754°, y=96,891°; opis: W strukturze krystalicznej atom molibdenu wykazuje zdeformowaną geometrie oktaedryczną. Względna konfiguracja na centrach metalicznych to R-S (Ryc. 18). Odległość Mo1-Mo2 wynosi 3,768Å przy prawie liniowym układzie mostka Mo-O-Mo (172,6°). Krótkie wiązania Mo-O mostka (1,878Å i 1,898Å) wskazują na silną donację  $\pi$ :  $p_{(O)} \rightarrow d_{(Mo)}$ . Ligandy NO<sup>+</sup> połączone są z atomami centralnymi w układzie liniowym: kąty Mo-N-O mierzą 176,6°, 177,2° (podrozdział 3.2.2), zaś długości wiązań Mo-N i N-O wynoszą odpowiednio dla każdego z centrów 1,766Å i 1,202Å oraz 1,773Å i 1,184Å. Kąt torsyjny N14-Mo1-Mo2-N24 wynosi 88,3°. W strukturze krystalicznej pomiędzy dwoma cząsteczkami kompleksu a towarzyszącą im cząsteczką jodu występują specyficzne oddziaływania. Atomy 11 obu cząsteczek kompleksu oddziałują z atomami jodu cząsteczki I<sub>2</sub> poprzez wiązania halogenowe długości 3,404 Å (Ryc. 64). Cząsteczka jodu leży pod kątem w stosunku do osi łączącej ligandy I1 oddalone od siebie o 9,503Å. Kat Mo1-I1-I mierzy 131,6° zaś I1-I-I mierzy 169,1°.

### PODSUMOWANIE

[{Mo(NO)(Tp\*)I}<sub>2</sub>O] jest znanym i wszechstronnie przebadanym kompleksem jednak do tej pory nie zaobserwowano dla tego związku wiązań halogenowych z towarzyszącą cząsteczką jodu. Jego powstanie najprawdopodobniej umożliwiły zastosowane warunki: niewielki niedomiar jodu względem kompleksu i znacznie wydłużony czas prowadzenia reakcji.

**SYNTEZA** 

#### 5.3.5 Synteza kompleksu wielocentrowego



Ryc. 65 Synteza kompleksu wielocentrowego, prawdopodobnie [{Mo(NO)(Tp\*)}<sub>4</sub>(O)<sub>4</sub>].



W kolbie trójszyjnej umieszczonej w łaźni olejowej na mieszadle magnetycznym, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną ogrzewano do wrzenia przez 40' w atmosferze ochronnej argonu 2,1004g (30,226mmol) roztartego w moździerzu NH<sub>2</sub>OH•HCl w 50ml (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N. Dodano 0,1704g (0,153mmol) [Mo(NO)(Tp\*)I<sub>2</sub>] i kontynuowano ogrzewanie przez 2h45' (Ryc. 65). Ponownie dodano 0,3404g (0,305mmol) [Mo(NO)(Tp\*)I<sub>2</sub>] i kontynuowano ogrzewanie przez 1h. Mieszaninę poreakcyjną ostudzono do temperatury pokojowej.

### WYDZIELANIE I OCZYSZCZANIE

Mieszaninę poreakcyjną zadano heptanem oraz eterem dietylowym, zatężono do niewielkiej objętości na próżniowej wyparce obrotowej i odsączono od białego osadu soli. Przesącz odparowano maksymalnie, powstały olej zadano eterem dietylowym i odsączono biały osad soli. Przesącz odparowano maksymalnie, olej rozpuszczono w dichlorometanie, zadano heksanem i po dwukrotnym sączeniu kontynuowano oczyszczanie za pomocą chromatografii kolumnowej, posiłkując się chromatografią cienkowarstwową jak to przedstawiono na Ryc. 66.



Ryc. 66 Chromatograficzne wydzielanie kompleksu wielocentrowego (prawdopodobnie [{Mo(NO)(Tp\*)}<sub>4</sub>(O)<sub>4</sub>]). Kwadraciki symbolizują: szare – mieszaniny frakcji, szare z czerwoną obwódką – wydzielone produkty, kolorowe – barwne frakcje, białe – frakcje o nieokreślonej barwie, przekreślone czerwonym krzyżykiem – frakcje zutylizowane. W prostokątach podano warunki prowadzenia rozdziału.

Otrzymano łącznie 0,0047g (0,00268mmol) [ $Mo(NO)(Tp^*)$ ]<sub>4</sub>(O)<sub>4</sub>]. Wydajność wyniosła 2,34%.

# **BADANIA FIZYKOCHEMICZNE**

[{Mo(NO)(Tp\*)}<sub>4</sub>(O)<sub>4</sub>] to związek nowy, do tej pory nieopisany w literaturze. Z tego względu wykonano niezbędne badania strukturalne (IR, <sup>1</sup>H NMR, ESI-MS, AE), których wyniki sugerują poprawność proponowanej struktury. Obserwowany w widmie ESI-MS kształt pików zgadza się z wynikiem symulacji wykonanej za pomocą aplikacji internetowej Chemcalc (www.chemcalc.org), co potwierdza zasadność postulowanej, czterocentrowej struktury. Ze względu na niewielką ilość związku i obecność smaru (złożonego z długołańcuchowych, liniowych węglowodorów alifatycznych) wynik analizy elementarnej nie jest w pełni wiarygodny. Związek scharakteryzowano elektrochemicznie i przetestowano pod kątem aktywności elektrokatalitycznej w katodowej redukcji chloroformu.

# **IR**: $v_{N-O}=1635$ cm<sup>-1</sup>, $v_{N-O}=1654$ cm<sup>-1</sup>.

**ESI-MS**:  $[M+K]^{+}=1794m/z$  (wartość obliczona 1795m/z),  $[M-\{MO(NO)(Tp^{*})\}O\{MO(NO)(Tp^{*})\}]^{+}=$ =897m/z (wartość obliczona 894m/z),  $[M-\{MO(NO)(Tp^{*})\}O\{MO(NO)(Tp^{*})\}O]^{+}=881m/z$  (wartość obliczona 878m/z), wyjątkowo ze względu na wielkość cząsteczki wartości obliczone podano w oparciu o symulacje wykonaną w aplikacji internetowej Chemcalc (www.chemcalc.org).

<sup>1</sup>**H NMR**: δ=5,97ppm (s, 1H), δ=5,77ppm (s, 1H), δ=5,75ppm (s, 1H), δ=5,73ppm (s, 1H), δ=5,46ppm (s, 1H), δ=5,30ppm (s, 1H) – protony H1, H4, H7, H10, H13, H16, H19, H22, H25, H28, H31, H34 na Ryc. 65; δ=3,00ppm (s, 3H), δ=2,85ppm (s, 3H), δ=2,52ppm (s, 3H), δ=2,49ppm (s, 3H), δ=2,36ppm (s, 6H), δ=2,34ppm (s, 3H), δ=2,32ppm (s, 3H), δ=2,31ppm (s, 6H), δ=1,03ppm (s, 3H), δ=0,84ppm (s, 3H) – protony H2, H3, H5, H6, H8, H9, H11, H12, H14, H15, H17, H18, H20, H21, H23, H24, H26, H27, H39, H30, H32, H33, H35, H36 na Ryc. 65.

**AE:** C: 46,54% (wartość obliczona 47,76%), H: 6,28% (wartość obliczona 6,86%), N: 17,51% (wartość obliczona 18,39%), próbka była zanieczyszczona smarem (złożonym z długołańcuchowych, liniowych węglowodorów alifatycznych) w ilości 23 grup CH<sub>2</sub> na cząsteczkę kompleksu.

**CV**:  $E_{1/2,red1}$ =-1,76V vs Fc/Fc<sup>+</sup>,  $\Delta E_{p,red1}$ =450mV;  $E_{1/2,red2}$ =-1,31V vs Fc/Fc<sup>+</sup>,  $\Delta E_{p,red1}$ =320mV;  $E_{p,ut12}$ =+0,61V vs Fc/Fc<sup>+</sup> (proces nieodwracalny);  $E_{p,ut12}$ =+0,95V vs Fc/Fc<sup>+</sup> (proces nieodwracalny). **Aktywność elektrokatalityczna**: nieaktywny (rozpuszczalnik CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

### PODSUMOWANIE

[{Mo(NO)(Tp\*)}<sub>4</sub>(O)<sub>4</sub>] wydzielono w bardzo małej ilości z dwuprocentową wydajnością. Zaproponowana struktura w świetle wyników badań spektroskopowych wydaje się być poprawna, jednakże brak rozwiązanej struktury krystalicznej uniemożliwia jednoznaczne jej potwierdzenie. W miarę możliwości podejmowane będą próby potwierdzenia przedstawionej hipotezy. Powstanie tego związku było najprawdopodobniej możliwe dzięki stopniowemu dodawaniu substratu do mieszaniny reakcyjnej zawierającej znaczne ilości trietyloaminy pełniącej funkcję akceptora jonów jodkowych/protonów. Opisana synteza została zrealizowana, jako kontynuacja prób otrzymania układów wielocentrowych, w których centra metaliczne połączone by były mostkami hydroksyloamidowymi (podrozdział 5.3.2). Celu tego nie osiągnięto. W zamian za to zrealizowano trzeci, szczegółowy cel badań (rozdział 2).

# 6 Wyniki

Prace badawcze opisane w rozdziale 5 doprowadziły do otrzymania szeregu interesujących kompleksów bazujących na ugrupowaniu {Mo(NO)(Tp\*)}<sup>2+</sup>, co stanowiło ogólny cel niniejszej pracy doktorskiej. Wszystkie otrzymane układy zostały scharakteryzowane strukturalnie (w tym pięć połączeń również krystalograficznie) jak też elektrochemicznie. Pochodne alkoksylowe i aryloksylowe były syntetyzowane w celu dokładniejszego poznania zaobserwowanej w 2007 roku (podrodział 3.3.7) w Zakładzie Chemii Fizycznej Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej aktywności elektrokatalitycznej w katodowej redukcji chloroformu [44]. Z tego względu testy katalityczne były tu sprawą kluczową. Ponieważ proces ten ma duże znaczenie poznawcze i szerokie perspektywy aplikacyjne testom katalitycznym poddano również wszystkie pozostałe otrzymane kompleksy. Rozdział ten ma na celu zebranie i podsumowanie tego, co udało się osiągnąć. Zostały w nim przedstawione obserwacje poczynione w trakcie prac badawczych i płynące z nich wnioski. Jego struktura dostosowana jest do struktury rozdziału 5 i z wspomnianych tam powodów podzielona jest na trzy części. Pierwsza omawia interesujące obserwacje poczynione podczas syntezy związku wyjściowego i halogenowych prekursorów, druga wnioski na temat procesu elektrokatalizy wynikające z badań nad pochodnymi alkoksylowymi i aryloksylowymi zaś trzecia przedstawia rezultaty prac nad otrzymaniem pochodnych hydroksyloamidowych i układów wielocentrowych.



Ryc. 67 Wzajemne powiązania (wspólne krawędzie) elementów badań (sześciokąty) składających się na realizację trzech celów szczegółowych (kolorowe obramowania) niniejszej pracy doktorskiej.

Warto zauważyć, że czasami rezultaty poczynione podczas realizacji jednego celu pracy realizują również kolejny z celów szczegółowych. Przykładowo [{Mo(NO)(Tp\*){O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>}}<sub>2</sub>O] jest jednocześnie pochodną alkoksylową i układem wielocentrowym. Takich przypadków jest trochę więcej. Wzajemne relacje elementów składowych badań w kontekście realizacji celów szczegółowych pracy przedstawia Ryc. 67.

# 6.1 Synteza związku wyjściowego i halogenowych prekursorów

Podczas wstępnych prac syntetycznych, prowadzonych według znanych i wielokrotnie powtarzanych przepisów nie powinno pojawić się nic ciekawego i zaskakującego. Wyizolowa-
nie  $[Mo(NO)(Tp^*)(OCH_2CH_3)_2]$  z mieszaniny produktów ubocznych syntezy związku wyjściowego  $[Mo(NO)(Tp^*)(CO)_2]$  (podrozdział 3.3.6) było jednak dużym zaskoczeniem. Jak wspominano wcześniej  $[Mo(NO)(Tp^*)(CO)_2]$  jest mało labilnym kompleksem i w związku z tym aby móc z powodzeniem prowadzić syntezy mające na celu wymianę ligandów karbonylowych na inne należy w pierwszej kolejności wymienić je na ligandy halogenowe co jest stosunkowo proste. Powstawanie wyizolowanego kompleksu z ligandami etoksylowymi w trakcie syntezy  $[Mo(NO)(Tp^*)(CO)_2]$  wskazywało na jakiś inny mechanizm przebiegu tego procesu gdyż jak do tej pory nie zanotowano udanego podstawienia ligandów karbonylowych ligandami alkoksylowymi. Przeprowadzone próby w małej skali wykazały że  $[Mo(NO)(Tp^*)(CO)_2]$  reaguje z etanolem w obecności *N*-metylo-*N*-nitrozo-*p*-toluenosulfonoamidu w środowisku kwaśnym. Zostało to potwierdzone za pomocą analizy TLC. Etanol jest w omawianej syntezie (podrozdział 5.1.1) wykorzystywany do krystalizacji głównego produktu z roztworu CHCl<sub>3</sub>.

# 6.2 Aktywność elektrokatalityczna pochodnych alkoksylowych i aryloksylowych

W ramach realizacji pierwszego, szczegółowego celu pracy zsyntetyzowano dziesięć kompleksów z ligandami alkoksylowymi i aryloksywymi w tym trzy układy niesymetrycznie podstawione zawierające ligand hydroksylowy i jeden układ dwucentrowy z mostkiem tlenkowym (podrozdział 5.2). Wszystkie wymienione związki scharakteryzowano spektroskopowo i elektrochemicznie oraz przetestowano pod kątem aktywności elektrokatalitycznej w analizowanym procesie katodowej redukcji chloroformu. Uzyskane wyniki pozwoliły określić szereg istotnych parametrów tego procesu.





Gdy do roztworu zawierającego kompleks będący aktywnym katalizatorem (warunki aktywności omówiono poniżej) doda się chloroformu kształt krzywej woltamperometrycznej ulega wyraźnej zmianie. Początkowy fragment do maksimum piku katodowego procesu redukcji kompleksu jest taki sam jak w środowisku reakcji bez chloroformu (Ryc. 68). Po osiągnięciu maksimum zamiast typowego spadku natężenia prądu (obniżania się wysokości piku) obserwujemy prawie pionowy, bardzo gwałtowny wzrost natężenia mierzonego prądu. Jest on tym większy im większe jest stężenie chloroformu (Ryc. 69), przy stałym stężeniu kompleksu. Co bardzo ważne dodatek chloroformu modyfikuje kształt fali związanej z procesem redukcji i zmniejsza intensywność towarzyszącej mu fali utlenienia zredukowanego kompleksu do formy wyjściowej (zużycie kompleksu w pobliżu elektrody). Pozostała część woltamperogramu (nie pokazana na załączonych ilustracjach Ryc. 68 i Ryc. 69) nie ulega żadnym zmianom. Analizowany proces przebiega według złożonego mechanizmu (na co wskazują widoczne na Ryc. 69 zapętlenia krzywych woltamperometrycznych), którego poznanie wymaga przeprowadzenia dalszych prac badawczych.



Ryc. 69 Zmiana kształtu istotnego dla procesu elektrokatalizy fragmentu krzywej woltamperometrycznej [Mo(NO)(Tp\*)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (c = 2mmol/l) przy zmianie stężenia chloroformu od 0 do 35 [mmol/l] [58].

Porównując zestawione dane (Tabela 7) wyłania się spójny obraz analizowanego procesu. Aby kompleks katalizował rozkład chloroformu na katodzie (wcześniejsze badania dowiodły, że proces jest niezależny od typu stosowanej elektrody, podrozdział 3.3.7) musi ulegać redukcji przy potencjale nie mniej ujemnym niż -1,82 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>. Należy podkreślić iż wyniki dotychczasowych badań nie umożliwiają wskazania dolnej granicy potencjału redukcji kompleksu warunkującej jego aktywność elektrokatalityczną. Naturalną granicę stanowi wartość potencjału niekatalitycznego rozkładu chloroformu na elektrodzie wynosząca w dichlorometanie około -2,80V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>. Nie wiadomo czy powyżej tej wartości (przy mniej ujemnych potencjałach redukcji) istnieje wartość graniczna wynikająca z mechanizmu procesu katalitycznego. Najniższa zarejestrowana do tej pory wartość potencjału redukcji aktywnego elektrokatalitycznie kompleksu wynosi -2,22V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>. Ponadto stwierdzono że obecność ligandów hydroksylowych skutecznie blokuje właściwości katalityczne co widać na przykładzie związku [Mo(NO)(Tp\*)(OH){OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}], który mimo odpowiednio niskiej wartości potencjału redukcji nie katalizuje rozkładu chloroformu. Wcześniejsze wyniki wskazywały na inhibitujące właściwości etanolu obecnego w mieszaninie reakcyjnej (podrozdział 3.3.7). Obecne badania potwierdzają te obserwacje wskazując na inhibitujące właściwości nie tylko wolnego alkoholu, ale też ligandów hydroksylowych zawartych w cząsteczce kompleksu. Pomiary wykonane dla [Mo(NO)(Tp\*)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] w innych niż dichlorometan rozpuszczalnikach (dimetyloformamid i acetonitryl, podrozdział 5.2.2) wskazują na zanik aktywności katalitycznej tego typu układów w środowiskach. bardziej polarnych Zarejestrowana aktywność elektrokatalityczna [{Mo(NO)(Tp\*){O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>}}<sub>2</sub>O] i [Mo(NO)(Tp\*)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] sugeruje, że jeżeli kompleks spełnia wymagania elektrochemiczne ( $E_{red} \le 1,82V$  vs. Fc/Fc<sup>+</sup>) to wystarcza tylko jedno ugrupowanie łączące się z atomem molibdenu poprzez fragment OCH<sub>2</sub> by związek był aktywnym katalizatorem. Oczywiście musi on również spełniać drugi ze wspomnianych wcześniej warunków, czyli nie posiadać grup OH w swojej strukturze.

Tabela 7 Zestawienie wyników testu aktywności elektrokatalitycznej i potencjałów redukcji pochodnych alkoksylowych i aryloksylowych. Pogrubioną czcionką zaznaczono związki o potencjale redukcji nie mniej ujemnym niż -1,82 V vs.  $Fc/Fc^+$ [58].

| Kompleks  | Aktywność<br>katalityczna | Potencjał redukcji<br>[V <i>vs.</i> Fc/Fc <sup>+</sup> ] | Opis związku            |
|---|---------------------------|--|-------------------------|
| [Mo(NO)(Tp*)(OH) <sub>2</sub> ]   | -                         | E <sub>1/2,red</sub> = -1,74                             | Wyniki współpracowników |
| [Mo(NO)(Tp*)(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]  | +                         | E <sub>1/2,red</sub> = -1,84                             | Podrozdział 5.2.1       |
| [Mo(NO)(Tp*)(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]                          | +                         | E <sub>1/2,red</sub> = -1,90                             | Podrozdział 5.2.2       |
| [Mo(NO)(Tp*)(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]          | +                         | E <sub>1/2,red</sub> = -1,92                             | Podrozdział 5.2.3       |
| [Mo(NO)(Tp*){OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ]                        | +                         | E <sub>p,red</sub> = -2,22                               | Podrozdział 5.2.4       |
| [Mo(NO)(Tp*)(OH){OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }]                                  | -                         | E <sub>p,red</sub> = -1,87                               | Podrozdział 5.2.4       |
| [Mo(NO)(Tp*){O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ]          | +                         | E <sub>1/2,red</sub> = -1,96                             | Podrozdział 5.2.5       |
| [Mo(NO)(Tp*)(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]         | +                         | E <sub>1/2,red</sub> = -1,82                             | Wyniki współpracowników |
| [Mo(NO)(Tp*)(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub> ]                        | -                         | E <sub>1/2,red</sub> = -1,62                             | Wyniki współpracowników |
| [Mo(NO)(Tp*)( <i>m</i> -OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] | -                         | E <sub>1/2,red</sub> = -1,32                             | Podrozdział 5.2.6       |
| [Mo(NO)(Tp*)( <i>p</i> -OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] | -                         | E <sub>1/2,red</sub> = -1,31                             | Podrozdział 5.2.7       |
| [Mo(NO)(Tp*)(OH)( <i>p</i> -OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )]           | -                         | E <sub>1/2,red</sub> = -1,00                             | Podrozdział 5.2.7       |
| [{Mo(NO)(Tp*){O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> }} <sub>2</sub> O]       | +                         | E <sub>1/2,red</sub> = -1,96                             | Podrozdział 5.2.5       |

Uzyskane wyniki zostały opublikowane w Electrochemistry Communications w 2008 roku [58]. Badania zmierzające do pełniejszego poznania zjawiska elektrokatalizy redukcji chloroformu przez pochodne alkoksylowe są nadal [59] prowadzone w Zakładzie Chemii Fizycznej.

## 6.3 Pochodne hydroksyloamidowe i związki wielocentrowe

Realizując drugi i trzeci szczegółowy cel niniejszej pracy doktorskiej przeprowadzono szereg syntez, których celem było otrzymanie, wyizolowanie oraz scharakteryzowanie strukturalnie i elektrochemicznie pochodnych hydroksyloamidowych i układów wielocentrowych (podrozdział 3.3). Ich wynikiem było otrzymanie kilku interesujących układów:

- 1) współkrystalizujących, niesymetrycznie podstawionych kompleksów z mostkiem tlenkowym i ligandami halogenowymi (opis badań podano w podrozdziale 5.3.2 a wyniki omówiono w podrozdziale 6.3.1),
- jednocentrowego, siedmiokoordynacyjnego, osiemnastoelektronowego kompleksu z ligandem NH₂O<sup>-</sup> ulegającego izomeryzacji pod wpływem temperatury (opis badań podano w podrozdziale 5.3.3 a wyniki omówiono w podrozdziale 6.3.2),
- dwucentrowego kompleksu z mostkiem tlenkowym zawierającego wiązanie halogenowe w strukturze krystalicznej (opis badań podano w podrozdziale 5.3.4 a wyniki omówiono w podrozdziale 6.3.3),
- 4) cyklicznego, czterocentrowe kompleksu z mostkami tlenkowymi O<sup>2-</sup> (opis badań podano w podrozdziale 5.3.5 a wyniki omówiono w podrozdziale 6.3.4).

### 6.3.1 Współkrystalizacja

W trakcie realizacji prac badawczych dwukrotnie zaobserwowano interesujący przypadek współkrystalizacji pochodnych jodkowych i chlorkowych kompleksów bazujących na ugrupowaniu {Mo(NO)(Tp\*)}<sup>2+</sup>. Za każdym razem w strukturze krystalicznej obserwowano ułamkowe obsadzenie sfery koordynacyjnej atomu molibdenu anionami I<sup>-</sup> i Cl<sup>-</sup>. Pierwszym tego typu podrozdziale przypadkiem jest opisany w 5.3.2 dwucentrowy kompleks [{Mo(NO)(Tp\*)(OH)}O{Mo(NO)(Tp\*)(I/CI)}]. Drugim przykładem jest jednocentrowy, kompleks [Mo(NO)(Tp\*){OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}(I/Cl)] który został wydzielony z mieszaniny chlorku i jodku za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) jako pierwsza, zielona frakcja wymyta mieszaniną CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> = 2:1 z której był też krystalizowany. Struktura krystaliczna tego związku przedstawiona jest na Ryc. 70 poniżej której podany jest szczegółowy opis jej parametrów.



Ryc. 70 Struktura krystaliczna [Mo(NO)(Tp\*){OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}(I/Cl)]. Atomy przedstawiono, jako elipsoidy z prawdopodobieństwem 50% za wyjątkiem atomów wodoru wykreślonych, jako sfery o stałym promieniu 0,3Å



**Struktura krystaliczna**: układ krystalograficzny: trójskośny; centrowanie: P; grupa punktowa:  $\overline{1}$ ; wymiary komórki elementarnej: a=10,158Å, b=10,317Å, c=13,941Å,  $\alpha$ =71,686°,  $\beta$ =86,724°,  $\gamma$ =62,384°; opis: W strukturze krystalicznej atom molibdenu wykazuje zdeformowaną geometrie oktaedryczną. Krótkie wiązanie Mo-O (1,875Å) oraz duży kąt Mo-O-C (132,5°) liganda izopropoksylowego wskazuje na silną donację  $\pi$  p<sub>(O)</sub>  $\rightarrow$  d<sub>(Mo)</sub>. Ligand NO<sup>+</sup> połączony jest z atomem centralnym w układzie liniowym: kąt Mo-N-O mierzy 178,5° (podrozdział 3.2.2), zaś długości wiązań Mo-N i N-O wynoszą odpowiednio: 1,766Å i 1,194Å. Ligand I znajduje się nieznacznie dalej (2,656Å) od centrum metalicznego niż ligand Cl (2,503Å) co wynika wprost z promieni obu atomów. Stosunek pochodnej jodkowej do chlorkowej wynosi 1:1,2 (Ryc. 70).

W obu przypadkach długości wiązań Mo-I i Mo-Cl są prawie takie same. Różnice wynoszą odpowiednio 2,671Å - 2,656Å = 0,015Å dla liganda I oraz 2,512Å - 2,503Å = 0,009Å dla ligand Cl. Związki różnią się za to zasadniczo stosunkiem obu izomerów który dla układu dwucentrowego wynosi 1:2,7 a dla jednocentrowego 1:1,2.

## 6.3.2 Termiczna izomeryzacja [Mo(NO)(Tp\*)I(ONH<sub>2</sub>)]

Widmo protonowego rezonansu jądrowego "złotych" mikrokryształów (Ryc. 71) otrzymanych w trakcie syntezy opisanej w podrozdziale 5.3.3 wykonane w standardowych warunkach (rozpuszczalnik: CDCl<sub>3</sub>, temperatura pomiaru: około 25°C, czas od przygotowania próbki do zarejestrowania widma: około 2h) zawierało zwielokrotnioną liczbę sygnałów o trudnej do zinterpretowania integracji. Uwzględniając wysokie wartość m/z pików w widmie masowym powstała koncepcja wyjaśniająca postać widm uwzględniająca dimer generowany w trakcie pomiarów spektrometrii mas.



Ryc. 71 Mikrokryształy [Mo(NO)(Tp\*)I(ONH<sub>2</sub>)].

Wyniki rentgenografii strukturalnej zaowocowały powstaniem nowej koncepcji zakładającej rozpad/izomeryzację dimeru A:::A (Ryc. 72) pod wpływem temperatury i powstawanie mieszaniny dwóch form związku czego przejawem miały być dodatkowe sygnały w widmie <sup>1</sup>H NMR. Koncepcja ta została dokładnie przeanalizowana i potwierdzona serią pomiarów protonowego rezonansu jądrowego uwzględniających:

- 1) rejestrację widma kompleksu w 25°C natychmiast po rozpuszczeniu kryształów w CDCl<sub>3</sub> w celu minimalizacji czasu przebywania związku w roztworze,
- rejestrację serii widm w kolejnych temperaturach, co 10°C poczynając od 5°C do 45°C w celu określenia zmiany ilości i położenia sygnałów ze zmianą temperatury (Ryc. 72),
- rejestrację widma w 25°C dla kryształów wygotowanych w CDCl₃ w celu wyizolowania sygnałów tylko izomeru B (podrozdział 5.3.3 i Ryc. 72),
- 4) rejestrację widma dla próbki z punktu 3) po dodaniu D<sub>2</sub>O w celu potwierdzenia poprawności przypisania sygnałów od protonów amidowych.





Ryc. 72 Zmiany kształtu widma <sup>1</sup>H NMR [Mo(NO)(Tp\*)I(ONH<sub>2</sub>)] zachodzące wraz ze wzrostem temperatury roztworu pomiarowego. Gwiazdkami zaznaczono sygnały pochodzące od protonów amidowych obu izomerów. Nad każdym z widm podano przybliżona wartość stosunku ilości obu form obecnych w roztworze.

Zaraz po rozpuszczeniu "złotych" kryształów A:::A•½CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> w roztworze obecny jest dimer A:::A z parą wiązań wodorowych powodujących tak znaczną różnicę w przesunięciu chemicznym sygnałów od protonów amidowych: H (tworzącego wiązanie wodorowe) i H (niezaangażowanego w tworzenie wiązania wodorowego) oznaczonych na Ryc. 72 odpowiednio 🗡 i 🖈. Wraz ze wzrostem temperatury (lub wzrostem czasu przebywania związku w roztworze w temperaturze 25°C) wiązanie wodorowe ulega osłabieniu i zerwaniu, czego przejawem jest przesuwanie się sygnału od protonu H (\* na Ryc. 72) w dół pola. W widmie zarejestrowanym w 5°C obserwuje się prawie wyłącznie (A:B = 5:1) jeden komplet pików. Wraz ze wzrostem temperatury związek A (powstający na skutek zrywania wiązań wodorowych i rozpadu dimeru A:::A) ulega powolnej izomeryzacji do formy B (nieopublikowane, wstępne obliczenia DFT wykazały niewielki zysk energetyczny przy przejściu od izomeru A do B) czego przejawem jest pojawienie się nowego zestawu pików i zmniejszanie się intensywności sygnałów przypisanych formie A. Większość sygnałów od protonów izomeru B tylko nieznacznie różni się wartościami przesunięć chemicznych od odpowiadających im sygnałów od protonów izomeru A. Wyjątkiem są protony amidowe H formy B (oznaczone 📩 na Ryc. 72), od których sygnały położone są w zakresie 6,6ppm-7,3ppm, czyli stosunkowo blisko siebie i pomiędzy sygnałami od protonów H, H formy A. Różnice te wydają się być zrozumiałe gdyż zmiany struktury związane z postulowaną izomeryzacją zasadniczo ograniczają się do trójczłonowego pierścienia  $Mo - NH_2 - O$ .

#### 6.3.3 Wiązanie halogenowe w strukturze kompleksu [{Mo(NO)(Tp\*)I}<sub>2</sub>O}]

Pod pojęciem wiązania halogenowego rozumiemy stosunkowo słabe, kierunkowe, dalekozasięgowe oddziaływania przyciągające pomiędzy pełniącym funkcję akceptora elektronów atomem halogenku (X) a pełniącym funkcję donora elektronów n lub  $\pi$  elektroujemnym atomem takim jak halogen, azot, tlen, selen (Z) zgodnie ze schematem: G-X···Z. Do najsilniejszych wiązań halogenowych należą te tworzone przez G-X = I<sub>2</sub>, R-I (R = perfluorowany alkil) z donorowymi atomami azotu. Ich moc jest porównywalna z typowymi wiązaniami wodorowymi [60]. Jednym z możliwych zastosowań tego typu oddziaływań jest sterowanie procesami samoorganizacji cząsteczek w kierunku tworzenia agregatów o właściwościach przewodników molekularnych.



Ryc. 73 Fragment struktury krystalicznej [{Mo(NO)(Tp\*)I}<sub>2</sub>O}] ukazujący wiązanie halogenowe (niebieska linia). Przedstawiono atomy (elipsoidy z prawdopodobieństwem 50%) pierwszej sfery koordynacyjnej centrów Mo.

W trakcie prac badawczych zaobserwowano w krysztale [{ $Mo(NO)(Tp^*)I$ }\_O] (Ryc. 73) tego typu wiązanie pomiędzy współkrystalizującą cząsteczką jodu (grupa G-X) a ligandami I1 w obu cząsteczkach kompleksu (atomy Z). Długość wiązania wynosi 3,404Å zaś kąt I-I-I1 mierzy 169,09° co pozostaje w zgodzie z wartościami opublikowanymi w literaturze dla kompleksu wolframowego [IW(NO)(Tp\*)I]···I<sub>2</sub>····[IW(NO)(Tp\*)I] wynoszącymi odpowiednio 3,858Å i 177,47° [61] oraz dla kompleksu rutenu współkrystalizującego z dwoma cząsteczkami jodu i cząsteczką metanolu [IRu(H<sub>2</sub>dcbpy)(CO)<sub>2</sub>I]···I<sub>2</sub>···(MeOH)···I<sub>2</sub>···[IRuI(H<sub>2</sub>dcbpy)(CO)<sub>2</sub>] dla którego wartości te wynoszą odpowiednio 3,238Å i 172,80° [62].

#### 6.3.4 Cykliczny układ czterocentrowy

Jak wspomniano w podrozdziale 3.3.7 aktywne redoksowo, cykliczne układy wielocentrowe są bardzo pożądane w kontekście elektroniki molekularnej. W trakcie badań realizowanych w ramach niniejszej pracy doktorskiej przeprowadzono szereg eksperymentów których celem było otrzymanie związków o większej niż dwa liczbie ugrupowań {Mo(NO)(Tp\*)}<sup>2+</sup> połączonych mostkami koordynującymi molibden przez atomy azotu i tlenu. W wyniku przeprowadzonych prób syntetycznych udało się otrzymać, wyizolować i scharakteryzować strukturalnie opisany w podrozdziale 5.3.5 czterocentrowy, cykliczny kompleks, w którym centra molibdenowe połączone są mostkami tlenkowymi O<sup>2-</sup>. Proponowana struktura związku wydaje się być poprawna mimo braku ostatecznego dowodu w postaci struktury krystalicznej (otrzymany kryształ nie rozpraszał promieniowania rentgenowskiego w wystarczającym stopniu by móc zarejestrować dyfraktogram). Swego rodzaju argumentem za poprawnością postawionej hipotezy jest opisany w literaturze [63] analogiczny układ zbudowany w oparciu o ugrupowanie {MoO(Tp)}<sup>2+</sup> (Ryc. 74).



Ryc. 74 Struktura krystaliczna [ $MoO(Tp^*)$ ]<sub>4</sub>(O)<sub>4</sub>] będącego analogiem otrzymanego kompleksu [ $Mo(NO)(Tp^*)$ ]<sub>4</sub>(O)<sub>4</sub>] [63].

## 7 Wnioski

Prace badawcze zrealizowane w trakcie studiów doktoranckich (rozdział 5) i osiągnięte rezultaty (rozdział 6) umożliwiają sformułowanie przedstawionych poniżej wniosków.

- 1) Jednocentrowe i wielocentrowe, alkoksylowe związki kompleksowe zbudowane w oparciu o ugrupowanie {Mo(NO)(Tp\*)}<sup>2+</sup>, nie zawierające w swojej strukturze ligandów hydroksylowych są aktywne elektrokatalitycznie w katodowej redukcji chloroformu w dichlorometanie jeśli tylko ich potencjał redukcji jest nie większy (nie mniej ujemny) niż -1,82V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> (na obecnym etapie badań (podrozdział 6.2) nie jest znana minimalna wartość potencjału redukcji kompleksu gwarantująca jego aktywność elektrokatalityczną). Wartym odnotowania faktem jest aktywność dwucentrowego układu [{Mo(NO)(Tp\*){OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>}}<sub>2</sub>O] potwierdzająca brak inhibitującego wpływu mostka tlenkowego O<sup>2-</sup>. Uwzględniając wyniki badań współpracowników [59], [64] na temat właściwości katalitycznych związków z ligandami alkanodiolanowymi (w tym układów z podwójnym mostkiem) można postawić roboczą hipotezę o kluczowym znaczeniu ugrupowania OCH<sub>2</sub> ligandów w opisywanym procesie elektrokatalizy. Inhibitujący wpływ grupy hydroksylowej (jako ligandów a także w postaci wolnego alkoholu) może sugerować rodnikowy charakter opisywanego procesu.
- 2) Słabe oddziaływania międzycząsteczkowe takie jak wiązania wodorowe, wiązania halogenowe czy też oddziaływania z elektronami  $\pi$  mają znaczący wpływ na strukturę i właściwości grupy kompleksów bazujących na ugrupowaniu {Mo(NO)(Tp\*)}<sup>2+</sup>. Wspomniane oddziaaryloksylowych lywania zostały zaobserwowane przypadku kompleksów: W  $([Mo(NO)(Tp^*)(m-OC_6H_5CH_3)_2]$ , podrozdział 5.2.6), dwucentrowych z mostkiem tlenkowym ([{Mo(NO)(Tp\*)I}<sub>2</sub>O], podrozdział 5.3.4) i hydroksyloamidowych ([Mo(NO)(Tp\*)(ONH<sub>2</sub>)I], podrozdział 5.3.3). Szczególnie silny wpływ słabych oddziaływań międzyatomowych obserwuje się dla trzeciego z wymienionych układów będącego pierwszym opublikowanym, osiemnastoelektronowym, siedmiokoordynacyjnym kompleksem molibdenu z ligandami Tp\* i NO<sup>\*</sup>. W tym przypadku para wiązań wodorowych tworzy na tyle silny dimer, że jest on obserwowany nie tylko w stanie stałym (Ryc. 62) ale również w roztworze nawet w temperaturze 25°C. Na uwagę zasługuje sposób połączenia liganda hydroksyloamidowego z atomem molibdenu tworzący trójczłonowy pierścień.
- 3) Zaobserwowane przypadki współkrystalizacji jodkowych i chlorkowych kompleksów jednocentrowych ([Mo(NO)(Tp\*){OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}(I/Cl)], podrozdział 6.3.1) oraz dwucentrowych ([{Mo(NO)(Tp\*)(OH)}O{Mo(NO)(Tp\*)(I/Cl)}], podrozdział 5.3.2) opartych na ugrupowaniu {Mo(NO)(Tp\*)}<sup>2+</sup> wskazują na niewielki wpływ zmiany typu liganda halogenowego na strukturę krystaliczną związku kompleksowego.
- 4) Wyizolowanie i scharakteryzowanie (na podstawie wyników MS i <sup>1</sup>H NMR) czterocentrowego układu z mostkami tlenkowymi [{Mo(NO)(Tp\*)}<sub>4</sub>(O)<sub>4</sub>] potwierdza zasadność kontynuowania badań nad syntezą tego typu cyklicznych, wielocentrowych, aktywnych redoksowo, nitrozylowych kompleksów molibdenu z ligandem Tp\*. Potencjalne znaczenie takich układów dla elektroniki molekularnej wynka z dwóch powodów. Po pierwsze są one swoistym rezerwuarem elektronów (podrozdział 3.3.7), po drugie z racji posiadania szeregu centrów metalicznych mogących wzajemnie na siebie oddziaływać możliwych jest szereg wariantów zachowania układu w trakcie elektrochemicznego, selektywnego redukowania kolejnych centrów.

## 8 Bibliografia

J. R. Heath i M. A. Ratner, "Molecular Electronics," *Physic Today*, tom 56, nr 5, pp. 1] 43-49, 2003.

S. Trofimienko, "Boron-Pyrazole Chemistry," *Journal of the American Chemical* 2] *Society*, tom 88, nr 8, p. 1842–1844, 1966.

S. K. Ritter, "Pinch and sting: The scorpionates," *Chemical & Engineering News*, 3] tom 81, nr 17, pp. 40-43, 2003.

S. Trofimenko, Scorpionates: The Coordination Chemistry of Poly(pyrazolyl)borate 4] Ligands, London: Imperial College Press, 1999.

C. Pettinari, "Scorpionates: Pinch and sting... the metal," *La Chimica e l'Industria*, 5] tom 86, nr 10, pp. 94-100, 2004.

C. Pettinari, Scorpionates II: Chelating Borate Ligands - Dedicated to Swiatoslaw 6] Trofimenko, London: Imperial College Press, 2008.

G. L. Holliday, "The Tolman Cone Angle," 30 kwiecień 2006. [Online]. Available:
7] http://www.docholliday.homecall.co.uk/research/tolman.html. [Data uzyskania dostępu: 23 marzec 2011].

Wikipedyści, "Chadwick A. Tolman - Wikipedia, the free encyclopedia," 23 marzec
8] 2011. [Online]. Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Chadwick\_A.\_Tolman. [Data uzyskania dostępu: 23 marzec 2011].

M. D. Curtis, K. B. Shiu i W. M. Butler, "Sterically induced .eta.2-acyl formation:
9] syntheses and structures of TpMo(CO)2(.eta.2-COR) (R = Me, Ph) and TpMo(CO)3Br (Tp = hydridotrispyrazolylborate)," Organometallics, tom 2, nr 10, pp. 1475-1477, 1983.

M. D. Curtis, K. B. Shiu i W. M. Butler, "Synthetic, structural, and theoretical 10] studies of .eta.2-acyl complexes of molybdenum," *Journal of the American Chemical Society*, tom 108, nr 7, pp. 1550-1561, 1986.

A. M. McDonagh, S. R. Bayly, D. J. Riley, M. R. Ward, J. A. McCleverty, M. A. Cowin,
11] C. N. Morgan, R. Varrazza, R. V. Penty i I. H. White, "A Variable Optical Attenuator Operating in the Near-Infrared Region Based on an Electrochromic Molybdenum Complex," *Chemistry of Materials*, tom 12, nr 9, pp. 2523-2524, 2000.

J. A. McCleverty, M. D. Ward i C. J. Jones, "Redox-Activity in Complexes with 12] Mo(NO) and Mo(O) Cores: Facts and Consequences," *Comments on Inorganic Chemistry*, tom 22, nr 5, pp. 293-326, 2001. J. A. McCleverty, "Chemistry of Nitric Oxide Relevant to Biology," *Chemical* 13] *Reviews*, tom 104, nr 2, pp. 403-418, 2004.

- D. Gamelin, "handout\_LectureApr3.pdf," 3 kwiecień 2003. [Online]. Available:
  14] http://depts.washington.edu/chemcrs/bulkdisk/chem162U\_spr03/handout\_LectureApr3. pdf. [Data uzyskania dostępu: 19 marzec 2011].
- J. A. McCleverty i M. D. Ward, "The Role of Bridging Ligands in Controlling 15] Electronic and Magnetic Properties in Polynuclear Complexes," *Accounts of Chemical Research*, tom 31, nr 12, pp. 842-851, 1998.
- N. A. Obaidi, A. J. Edwards, C. J. Jones, J. A. McCleverty i B. D. Neaves, "Synthesis,
  16] Electrochemistry, and Electron Spin Resonance Spectra of Some Seventeen-electron Complexes containing the {Mo(NO)}2+ Core and the Molecular Structure of [Mo(NO){HB(Me2pz)3}(pyr)2]," Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, nr 1, pp. 127-132, 1989.
- A. J. Włodarczyk, P. P. Romańczyk, T. Lubera i W. Nitek, "Synthesis,
   17] characterisation and crystal structure of hydroxylamido-k2-N,O(iodo)[tris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)borato]nitrosylmolybdenum(II)," *Inorganica Chimica Acta*, tom 1, nr 367, pp. 217-221, 2011.
- J. Holler, "Molecular Orbitals of NO+," 5 wrzesień 1998. [Online]. Available: 18] http://www.uky.edu/~holler/orbitals/no/no.html. [Data uzyskania dostępu: 19 marzec 2011].
- Wikipedyści, "Metal nitrosyl complex Wikipedia, the free encyclopedia," 11 19] marzec 2011. [Online]. Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Metal\_nitrosyl\_complex. [Data uzyskania dostępu: 19 marzec 2011].
- C. J. Jones, "Transition metals as structural components in the construction of 20] molecular containers," *Chemical Society Reviews*, tom 27, pp. 289-299, 1998.
- A. Wlodarczyk, J. P. Maher, S. Coles, D. E. Hibbs, M. H. Hursthouse i K. M. A. Malik,
  21] "Oxo-bridged binuclear molybdenum nitrosyl halides: structural and redox studies, mixedvalence behaviour and characterisation of mononuclear hydroxo precursors," *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, nr 15, pp. 2597-2605, 1997.
- Wikipedyści, "Inner sphere electron transfer Wikipedia, the free encyclopedia," 722] marzec2011.[Online].Available:http://en.wikipedia.org/wiki/Inner\_sphere\_electron\_transfer.[Data uzyskania dostępu:12 maj 2011].
- A. Włodarczyk, J. P. Maher, J. A. Mccleverty i M. D. Ward, "Mixed-valence
   23] dinuclear molybdenum complexes with benzenediamido and dianilido bridges: comparison with related phenolato and dipyridyl species, and with their



pentammineruthenium analogues," *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions,* nr 18, p. 3287–3298, 1997.

- A. J. Włodarczyk i P. P. Romańczyk, "Skorpionianowe kompleksy molibdenu i
   wolframu jako potencjalne materiały molekularne dla elektroniki i katalizy," w *Postępy w Inżynierii i Technologii Chemicznej*, Kraków, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, 2011, pp. 289-304.
- M. B. Robin i P. Day, "Mixed Valence Chemistry-A Survey and Classification," 25] *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, tom 10, pp. 247-422, 1968.
- D. M. D'Alessandro i F. R. Keene, "Current trends and future challenges in the 26] experimental, theoretical and computational analysis of interivalence charge transfer (IVCT) transitions," *Chemical Society Reviews*, tom 35, nr 5, pp. 393-492, 2005.
- Wikipedyści, "Intervalence charge transfer Wikipedia, the free encyclopedia," 2327] kwiecień2010.http://en.wikipedia.org/wiki/Intervalence\_charge\_transfer.[Data uzyskania dostępu: 14maj 2011].Mata 2011
- G. K. Lahiri, "Prof.LahiriMathurAwardPresentation2011.pdf," 23 marzec 2011.
  [Online]. Available: http://www.ircc.iitb.ac.in/IRCC-Webpage/PDF/Prof.LahiriMathurAwardPresentation2011.pdf. [Data uzyskania dostępu: 19 maj 2011].
- D. M. D'Alessandro, "Lecture1.pdf," 13 marzec 2011. [Online]. Available:
  29] http://sydney.edu.au/science/chemistry/~deanna/images/chem3Adv/Lecture1.pdf. [Data uzyskania dostępu: 13 maj 2011].
- C. Creutz i H. Taube, "A Direct Approach to Measuring the Franck-Condon Barrier 30] to Electron Transfer Between Metal Ions," *Journal of the American Chemical Society*, tom 91, nr 14, pp. 3988-3989, 1969.
- R. De la Rosa, P. J. Chang, F. Salaymeh i J. C. Curtis, "Redox asymmetry and metal31] metal coupling in pyrazine-bridged ruthenium dimers," *Inorganic Chemistry*, tom 24, nr 25, p. 4229–4231, 1985.
- D. M. D'Alessandro, "Sapphire, the 'special pair' and single molecule conductivity," 32] *Chemistry in Australia*, tom 74, nr 8, pp. 25-27, 2007.
- Wikipedyści, "Prussian blue Wikipedia, the free encyclopedia," 16 maj 2011.
  33] [Online]. Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Prussian\_blue. [Data uzyskania dostępu: 16 maj 2011].

Wikipedyści, "Marcus theory - Wikipedia, the free encyclopedia," 8 kwiecień 2011.[Online]. Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Marcus\_theory. [Data uzyskania dostępu:

16 maj 2011].

- D. M. D'Alessandro, "Lecture2.pdf," 14 marzec 2011. [Online]. Available:
  35] http://sydney.edu.au/science/chemistry/~deanna/images/chem3Adv/Lecture2.pdf. [Data uzyskania dostępu: 19 maj 2011].
- Wikipedyści, "Adiabatic theorem Wikipedia, the free encyclopedia," 16 maj 2011.
  [Online]. Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Adiabatic\_theorem. [Data uzyskania dostępu: 19 maj 2011].
- D. M. D'Alessandro, "Lecture4.pdf," 28 marzec 2011. [Online]. Available:
   37] http://sydney.edu.au/science/chemistry/~deanna/images/chem3Adv/Lecture4.pdf. [Data uzyskania dostępu: 21 maj 2011].
- J. Heinze, "Cyclic Voltammetry—"Electrochemical Spectroscopy". New Analytical 38] Methods (25)," *Angewandte Chemie International Edition in English,* tom 23, nr 11, pp. 831-847, 1984.
- P. T. Kissinger i W. R. Heineman, "Cyclic Voltammetry," *Journal of Chemical* 39] *Education*, tom 60, nr 9, pp. 702-706, 1983.
- A. Abdul-Rahman, A. A. Amoroso, T. N. Branston, A. Das, J. P. Maher, J. A.
  40] McCleverty, M. D. Ward i A. Wlodarczyk, "Dinuclear molybdenum complexes derived from diphenols: electrochemical interactions and reduced species," *Polyhedron*, tom 16, nr 24, pp. 4353-4362, 1997.
- A. Włodarczyk i P. Romańczyk, "Oddziaływania elektronowe w dwucentrowych
  41] kompleksach nitrozylowych molibdenu," *Wiadomości Chemiczne*, tom 62, nr 3-4, pp. 187-208, 2008.
- J. A. McCleverty, "Tilden Lecture. Alkoxy, amido, hydrazido, and related 42] compounds of molybdenum and tungsten," *Chemical Society Reviews*, tom 12, nr 3, pp. 331-360, 1983.
- S. J. Reynolds, C. F. Smith, C. J. Jones, J. A. McCleverty, D. C. Brower i J. L. 43] Templeton, "Dicarbonylnitrosyl{Tris(3,5-Dimethylpyrazolyl)Hydroborato}-Molybdenum(III) and Iodo-, Alkoxy-, and Alkylamido-Molybdenum(III) Derivatives," *Inorganic Syntheses*, tom 23, pp. 4-9, 1985.
- P. Romańczyk, Praca doktorska: Oddziaływania elektronowe pomiędzycentrami
   44] metalicznymi w kompleksach nitrozylowych molibdenu i wolframu zawierających mostkowe ligandy n-alkanodiolanowe, Kraków, 2007.
- R. Odhiambo, G. K. Muthakia i S. M. Kagwanja, "Synthesis, characterization and
   45] electrochemistry of heterobimetallic complexes containing molybdenum(II) nitrosyl and manganese(II)-schiff base centers," *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, tom 24, nr

1, pp. 47-58, 2010.

V. Balzani, A. Credi i M. Venturi, "Molecular devices and machines," *Nanotoday*, 46] tom 2, nr 2, pp. 18-25, 2007.

- A. Wlodarczyk, G. A. Doyle, J. P. Maher, J. A. McCleverty i M. D. Ward,
  47] "Characterisation of two different mixed-valence states in a strongly interacting dimolybdenum complex," *Chemical Communications*, nr 7, pp. 769-770, 1997.
- Wikipedyści, "Cyclophane Wikipedia, the free encyclopedia," 24 wrzesień 2010.
  [Online]. Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Cyclophane. [Data uzyskania dostępu: 4 czerwiec 2011].
- S. A. Drane i J. A. McCleverty, "Alkoxy, amido and thiolato complexes of tris (3, 5-49] dimethylpyrazolyl)borato(nitrosyl) molybdenum fluoride, chloride and bromide," *Polyhedron*, tom 2, nr 1, pp. 53-57, 1983.
- J. A. McCleverty, A. E. Rae, I. Wołochowicz, N. A. Bailey i J. M. A. Smith, "Nitrosyl 50] complexes of molybdenum and tungsten. Part 16. Symmetrical and unsymmetrical bisalkoxo- and mixed alkoxo-amido-complexes of tris(3,5-dimethylpyrazolyl) boratomolybdenum, related tungsten species, and the structure of bis(ethoxo)-... molybdenum," *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, nr 5, pp. 951-965, 1982.
- I. Topaloglu, "The Amido and Bisalkoxo-Complexes of [Tri(3,5-51] Dimethylpyrazolyl)Borato]Molydenum Nitrosyl," *Turkish Journal of Chemistry*, tom 22, nr 2, pp. 115-122, 1998.
- A. J. Włodarczyk, P. P. Romańczyk, T. Lubera i W. Nitek, "Elektrochemiczne
   52] właściwości nitrozylowych kompleksów molibdenu zawierających ligandy propoksylanowe. Struktura krystaliczna [Mo(NO){HB(3,5-Me2C3N2H)3}Cl(OPri)]," *Czasopismo Techniczne*, nr 1-Ch/2008, pp. 155-164, 2008.
- P. P. Romańczyk, T. Lubera i A. J. Włodarczyk, "Synteza i właściwości
   53] spektroskopowe oraz elektrochemiczne hydrokso(izopropokso)[tris(3,5-dimetylopirazol-1ilo)borano]nitrozylmolibdenu(II)," *Czasopismo Techniczne*, nr 1-Ch/2010, pp. 285-290, 2010.
- A. J. Włodarczyk, P. P. Romańczyk i T. Lubera, "Synteza i właściwości
  54] elektrochemiczne biskrezolanowych kompleksów nitrozylowych molibdenu," *Czasopismo Techniczne*, nr 1-Ch/2008, pp. 165-170, 2008.
- W. Nitek, P. P. Romańczyk, T. Lubera i A. J. Włodarczyk, "Bis(3-methylphenolato-55] κO)(nitrosyl-κN)[tris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl-κN2)hydridoborato]molybdenum(II)," Acta Crystallographica Section E, tom 66, pp. 1239-1240, 2010.

A. Wlodarczyk, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, K. A. Malik i H. F. Lieberman,
 [56] "Symmetrically- and asymmetrically-substituted oxo-bridged binuclear molybdenum nitrosyls: synthetic, electrochemical, spectroscopic and structural studies," *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, nr 17, pp. 2921-2929, 1997.

- P. P. Romańczyk, K. Noga, A. J. Włodarczyk, W. Nitek i E. Broclawik, "Torsionally
  57] Controlled Electronic Coupling in Mixed-Valence Oxodimolybdenum Nitrosyl Scorpionates
   a DFT Study," *Inorganic Chemistry*, tom 49, nr 17, pp. 7676-7684, 2010.
- A. J. Włodarczyk, P. P. Romańczyk, T. Lubera i S. S. Kurek, "Electrocatalytic activity 58] of bisalkoxide molybdenum nitrosyl complexes in the reduction of chloroform," *Electrochemistry Communications*, tom 10, nr 12, pp. 1856-1859, 2008.
- P. P. Romańczyk, A. J. Włodarczyk i S. S. Kurek, "Electrocatalysis of dehalogenation 59] by Mo and W alkoxides," w 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Nicea, 2010.
- A. Wasilewska, Praca doktorska: Krystaliczne struktury supramolekularne z 60] udziałem związków azaheterocyklicznych, Gdańsk, 2009.
- A. J. Włodarczyk, P. P. Romańczyk, S. S. Kurek, W. Nitek i J. A. McCleverty,
  61] "Electrochemical interactions in binuclear molybdenum and tungsten nitrosyl complexes incorporating saturated n-alkanediolate bridging ligands. Crystal structures of [Mo(NO)(TpMe2)I{O(CH2)2OCOCH3}] and [W(NO)(TpMe2)I2] · 0.5I2 · 0.5C6H5CH3," *Polyhedron*, tom 27, nr 2, pp. 783-796, 2008.
- M. Tuikka, M. Niskanen, P. Hirva, K. Rissanen, A. Valkonen i M. Haukka, 62] "Concerted halogen and hydrogen bonding in [RuI2(H2dcbpy)(CO)2]...I2...(CH3OH)...I2...[RuI2(H2dcbpy)(CO)2]," Chemical Communications, tom 47, nr 12, pp. 3427-3429, 2011.
- S. Wolowiec i J. K. Kochi, "Synthesis of oxometals from carbonylmetal complexes 63] by oxidative decarbonylation with dioxirane," *Inorganic Chemistry*, tom 30, nr 6, pp. 1215-1221, 1991.
- A. J. Włodarczyk i P. P. Romańczyk, "Molybdenum doubly bridged and chelate
  64] nitrosyl complexes incorporating saturated n-alkanediolate ligands," *Inorganica Chimica Acta*, tom 362, nr 12, pp. 4635-4638, 2009.

## 9 Spis rycin

| Ryc. 2 Analogia ligandów Trofimienki do skorpiona [3]  | 6      |
|--|--------|
| Ryc. 3 Wzór ogólny ligandów poli(pirazolilo)boranowych   | 6      |
| Ryc. 4 Przykładowe analogi skorpionianów a) zawierające w swojej strukturze inne niż bor<br>atomy mostkujące, b) z innymi niż pirazolil pierścieniami [5]  | 7      |
| Ryc. 5 Możliwe sposoby koordynacji atomu metalu przez ligandy poli(pirazol-1-ilo)boranowe<br>[6].  | 7      |
| Ryc. 6 Sposób wyznaczania kąta stożkowego a) homoskorpionianów, b) heteroskorpionianów [7].  | 8      |
| Ryc. 7 Schematyczna reprezentacja kątów stożkowych (Tabela 1 i Ryc. 6) dla przykładowych homoskorpionianów. Kolorem czerwonym wykreślono stożki zaś zielonym zaznaczono kąty [6].  | ,<br>9 |
| Ryc. 8 Przykład kompleksu lantanowców (Ln) wykazującego elektroluminescencje [5]   | 9      |
| Ryc. 9 Przykład kompleksu o właściwościach elektrochromowych [11]1   | 0      |
| Ryc. 10 Wzór strukturalny ugrupowania {MoNO(Tp*)} <sup>2+/1+/0</sup> z zaznaczonymi miejscami koordynacji ligandów L1, L2 i opcjonalnego liganda L31   | 0      |
| Ryc. 11 Diagram orbitali molekularnych cząsteczek NO i NO <sup>+</sup> zorientowanych wzdłuż osi z [13],<br>[14]   | 1      |
| Ryc. 12 Fragment struktury krystalicznej przedstawiający budowę ugrupowania<br>{Mo(NO)(Tp*)} <sup>2+</sup> z zaznaczonymi osiami układu współrzędnych. L1 i L2 obrazują<br>położenia ligandów1   | 2      |
| Ryc. 13 Powstawanie wiązania $\sigma$ Mo2+← NO + i wstecznego wiązania $\pi$ Mo2+→ NO + - schemat nakładania się orbitali Mo <sup>2+</sup> i NO <sup>+</sup> . Rycina autorska z wykorzystaniem [18] 1   | 3      |
| <ul> <li>Ryc. 14 Powstawanie wiązania σMo2+← NO + i wstecznego wiązania πMo2+→ NO + -</li> <li>diagram orbitali molekularnych uwzględniający najważniejsze orbitale atomowe Mo<sup>2+</sup></li> <li>(dla tetragonalnej deformacji geometrii oktaedrycznej) i orbitale cząsteczkowe NO<sup>+</sup></li> <li>[12], [16], [20].</li> </ul> | 3      |
| Ryc. 15 Powstawanie wiązań $\sigma$ Mo2+ $\leftarrow$ L1/L2 i $\pi$ Mo2+ $\leftarrow$ L1/L2 - schemat nakładania się orbitali Mo <sup>2+</sup> oraz E1 <sub>(L1)</sub> i E2 <sub>(L2)</sub> . Rycina autorska z wykorzystaniem [20]  | 4      |
| Ryc. 16 Powstawanie wiązań σMo2+← L1 i πMo2+← L1 - diagram orbitali molekularnych<br>uwzgledniający najważniejsze orbitale Mo <sup>2+</sup> (dla tetragonalnej deformacji geometrii<br>oktaedrycznej) i E1 <sub>(L1)</sub> (Ryc. 15)   | 4      |
| Ryc. 17 Schematyczne przedstawienie najważniejszych możliwych typów kompleksów jednocentrowych i wielocentrowych zbudowanych w oparciu o ugrupowanie {Mo(NO)(Tp*)} <sup>2+</sup> . Objaśnienia symboliki zamieszczono w tekście powyżej  | 6      |
| Ryc. 18 Możliwe stereoziomery [{Mo(NO)(Tp*)I}2O] wynikające z utrudnionej rotacji wokół<br>wiązań Mo-O-Mo. Szary trójkąt oznacza trójkleszczowy ligand Tp*. Dla związków<br>chiralnych symbolicznie przedstawiono płaszczyznę odbicia [21]   | 7      |

| Ryc. 19 Otrzymywanie jonu Creutz-Taubego (związku o mieszanej walencyjności zaliczanego do<br>III klasy Robina-Daya) w wyniku utleniania [{Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> (pz)] <sup>4+</sup> , pz = pirazyna [30] 20  |
|--|
| Ryc. 20 Widmo IR jonu Creutz-Taubego [{Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> (pz)] <sup>5+</sup> ukazujące intensywne pasmo przy 1750nm i widmo formy nieutlenionej [{Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> (pz)] <sup>4+</sup> nie wykazującej absorbcji w zakresie IR [30]   |
| Ryc. 21 Zamiana stopni utlenienia atomów żelaza w Błękicie Pruskim związana z obserwowanym pasmem w zakresie widzialnym z maksimum przy 680nm 21   |
| Ryc. 22 Diagramy energetyczne Marcusa-Husha dla klas Robina-Daya. Kolorem czerwonym zaznaczono stany wzbudzone, niebieskim pasma IVCT. Powierzchnie energii potencjalnej przedstawiono dla $\lambda = 8000 \text{ cm}^{-1}$ gdy dla klasy I 2H <sub>ab</sub> / $\lambda = 0,02$ i H <sub>ab</sub> = 80 cm <sup>-1</sup> , dla klasy II 2H <sub>ab</sub> / $\lambda = 0,2$ i H <sub>ab</sub> = 800 cm <sup>-1</sup> , dla klasy II-III 2H <sub>ab</sub> / $\lambda = 0,75$ i H <sub>ab</sub> = 3000 cm <sup>-1</sup> i dla klasy III 2H <sub>ab</sub> / $\lambda = 1,25$ oraz H <sub>ab</sub> = 5000 cm <sup>-1</sup> [26]  |
| Ryc. 23 Powierzchnie energii potencjalnej dla klasy I. Kolorem niebieskim zobrazowano<br>płaszczyznę o Z = 0,5, której przecięcie z powierzchniami energii potencjalnej tworzy<br>krzywe profili energetycznych z Ryc. 22. Rysunek autorski z wykorzystaniem [37] 23   |
| Ryc. 24 Wyidealizowany kształt typowego woltamperogramu jednocentrowego kompleksu ulegającemu odwracalnym, jednoelektronowym procesom redukcji i utlenienia 25   |
| Ryc. 25 Wyidealizowany kształt typowego woltamperogramu dwucentrowego kompleksu<br>ulegającego dwóm odwracalnym procesom jednoelektronowej redukcji i dwóm<br>odwracalnym procesom jednoelektronowego utlenienia   |
| Ryc. 26 Charakterystyczne rejony położenia pików w widmie <sup>1</sup> H NMR związków jednocentrowych  |
| Ryc. 27 Charakterystyczne rozmieszczenie pików w widmie <sup>1</sup> H NMR związków dwucentrowych.<br>   |
| Ryc. 28 Widmo IR z zaznaczonymi typowymi dla ugrupowania {Mo(NO)(Tp*)} <sup>2+</sup> pasmami.<br>Szczególnie ważna role odgrywaja pasma od drgań rozcjagających N-O zaznaczone   |
| jasnozielonym kolorem  |
| <ul> <li>jasnozielonym kolorem</li></ul>   |
| <ul> <li>klastry wynikające z bogatego rozkładu izotopowego molibdenu oraz widmo fragmentacyjne (ESI-MS) ukazujące typowe drogi rozpadu opisywanych kompleksów na przykładzie [{Mo(NO)(Tp*)(OCH2CH2CH2CH3)}20].</li> <li>Ryc. 30 Otrzymywanie liganda Tp* [6].</li> </ul>  |
| <ul> <li>klastry wynikające z bogatego rozkładu izotopowego molibdenu oraz widmo fragmentacyjne (ESI-MS/ ukazujące typowe drogi rozpadu opisywanych kompleksów na przykładzie [{Mo(NO)(Tp*)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)}<sub>2</sub>O].</li> <li>Ryc. 30 Otrzymywanie liganda Tp* [6].</li> <li>Ryc. 31 Synteza związku wyjściowego [Mo(NO)(Tp*)(CO)<sub>2</sub>] [43].</li> </ul>  |
| <ul> <li>Ryc. 29 Widmo spektrometrii mas z jonizacją przez elektrorozpylanie (ESI-MS) ukazujące klastry wynikające z bogatego rozkładu izotopowego molibdenu oraz widmo fragmentacyjne (ESI-MS/MS) ukazujące typowe drogi rozpadu opisywanych kompleksów na przykładzie [{Mo(NO)(Tp*)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)}<sub>2</sub>O].</li> <li>Ryc. 30 Otrzymywanie liganda Tp* [6].</li> <li>Ryc. 31 Synteza związku wyjściowego [Mo(NO)(Tp*)(CO)<sub>2</sub>] [43].</li> <li>Ryc. 32 Otrzymywanie dihalogenowych pochodnych związku wyjściowego [Mo(NO)(Tp*)(CO)<sub>2</sub>] wykorzystywanych jako prekursory do dalszych syntez [43], [44].</li> </ul>  |
| <ul> <li>Ryc. 29 Widmo spektrometrii mas z jonizacją przez elektrorozpylanie (ESI-MS) ukazujące klastry wynikające z bogatego rozkładu izotopowego molibdenu oraz widmo fragmentacyjne (ESI-MS/MS) ukazujące typowe drogi rozpadu opisywanych kompleksów na przykładzie [{Mo(NO)(Tp*)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)}<sub>2</sub>O].</li> <li>Ryc. 30 Otrzymywanie liganda Tp* [6].</li> <li>Ryc. 31 Synteza związku wyjściowego [Mo(NO)(Tp*)(CO)<sub>2</sub>] [43].</li> <li>Ryc. 32 Otrzymywanie dihalogenowych pochodnych związku wyjściowego [Mo(NO)(Tp*)(CO)<sub>2</sub>] wykorzystywanych jako prekursory do dalszych syntez [43], [44].</li> <li>Ryc. 33 Struktura kompleksu [{Mo(NO)(Tp*)Br}<sub>2</sub>(pz)] gdzie pz = pirazyna [47].</li> </ul> |



|         | reprezentują mostki, symbole atomów odnoszą się do ugrupowania {Mo(NO)(Tp*)} <sup>2+/1+0</sup> z naciskiem na stopień utlenienia metalu) oraz odpowiadające im woltamperogramy [20]   | 34             |
|---------|---|----------------|
| Ryc. 35 | Aktywność katalityczna [Mo(NO)(Tp*)(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] w katodowej redukcji CHCl <sub>3</sub><br>zidentyfikowana przez P. Romańczyka w pracy doktorskiej. Przedstawiono fragmenty<br>krzywych woltamperometrycznych dla CHCl <sub>3</sub> (c $\approx$ 20mmol/l), [Mo(NO)(Tp*)(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]<br>(c = 1mmol/l) i ich mieszaniny [44]  | ]<br>35        |
| Ryc. 36 | Schemat standardowego zestawu reakcyjnego   | 36             |
| Ryc. 37 | Zestaw do badań elektrochemicznych obejmujący układ trójelektrodowy, naczyńko elektrochemiczne z mieszadełkiem i doprowadzeniem argonu. Podano stężenia używanych roztworów.  | 38             |
| Ryc. 38 | Synteza [Mo(NO)(Tp*)(CO) <sub>2</sub> ] – etap I  | <del>1</del> 0 |
| Ryc. 39 | Synteza [Mo(NO)(Tp*)(CO) <sub>2</sub> ] – etap II   | 10             |
| Ryc. 40 | Synteza $[Mo(NO)(Tp^*)(CO)_2]$ – etap III. Zaznaczono powstawanie wyizolowanego produktu ubocznego $[Mo(NO)(Tp^*)(OCH_2CH_3)_2]$  | <del>1</del> 0 |
| Ryc. 41 | Synteza [Mo(NO)(Tp*)I <sub>2</sub> ].   | 12             |
| Ryc. 42 | Synteza [Mo(NO)(Tp*)Cl <sub>2</sub> ].  | 13             |
| Ryc. 43 | Synteza [Mo(NO)(Tp*)Br <sub>2</sub> ]   | 13             |
| Ryc. 44 | Badane związki w ramach realizacji pierwszego, szczegółowego celu pracy, R = alkil,<br>Ar = aryl  | 14             |
| Ryc. 45 | Synteza [Mo(NO)(Tp*)(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]  | <del>1</del> 5 |
| Ryc. 46 | Synteza [Mo(NO)(Tp*)(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]  | 16             |
| Ryc. 47 | Synteza [Mo(NO)(Tp*)(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]  | 17             |
| Ryc. 48 | Synteza [Mo(NO)(Tp*){OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] i [Mo(NO)(Tp*)(OH){OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }]   | 18             |
| Ryc. 49 | Synteza [Mo(NO)(Tp*){O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ] i [{Mo(NO)(Tp*){O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> }} <sub>2</sub> O]5   | 50             |
| Ryc. 50 | Chromatograficzne wydzielanie [Mo(NO)(Tp*){O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ] i<br>[{Mo(NO)(Tp*){O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> } <sub>2</sub> O]. Kwadraciki symbolizują: szare – mieszaniny frakcji,<br>szare z czerwoną obwódką – wydzielone produkty, kolorowe – barwne frakcje, białe –<br>frakcje o nieokreślonej barwie, przekreślone czerwonym krzyżykiem – frakcje<br>zutylizowane. W prostokątach podano warunki prowadzenia rozdziału | -              |
| Ryc. 51 | Synteza [Mo(NO)(Tp*)( <i>m</i> -OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]5  | 53             |
| Ryc. 52 | Struktura krystaliczna [Mo(NO)(Tp*)( <i>m</i> -OC <sub>6</sub> H₅CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]. Atomy przedstawiono, jako<br>elipsoidy z prawdopodobieństwem 50% za wyjątkiem atomów wodoru wykreślonych,<br>jako sfery o stałym promieniu 0,3Å.   | 54             |
| Ryc. 53 | Synteza [Mo(NO)(Tp*)( $p$ -OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] i [Mo(NO)(Tp*)(OH)( $p$ -OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> )]   | 55             |
| Ryc. 54 | Przygotowanie NH <sub>2</sub> OH - etap I   | 58             |
| Ryc. 55 | Przygotowanie NH <sub>2</sub> OH - etap II  | 58             |

| Ryc. 56 S  | Synteza [{Mo(NO)(Tp*)(OH)}2O], [{Mo(NO)(Tp*)(OH)}O{Mo(NO)(Tp*)I}] i<br>[{Mo(NO)(Tp*)(OH)}O{Mo(NO)(Tp*)Cl}]59   |
|--|--|
| Ryc. 57 (<br> <br> <br> <br> <br> <br> <br> <br> | Chromatograficzne wydzielanie [{Mo(NO)(Tp*)(OH)} <sub>2</sub> O],<br>[{Mo(NO)(Tp*)(OH)}O{Mo(NO)(Tp*)I}] i [{Mo(NO)(Tp*)(OH)}O{Mo(NO)(Tp*)CI}].<br>Kwadraciki symbolizują: szare – mieszaniny frakcji, szare z czerwoną obwódką –<br>wydzielone produkty, kolorowe – barwne frakcje, białe – frakcje o nieokreślonej<br>barwie, przekreślone czerwonym krzyżykiem – frakcje zutylizowane. Gwiazdki<br>symbolizują otrzymane monokryształy. W prostokątach podano warunki prowadzenia<br>rozdziału, zaś w elipsach warunki prowadzenia krystalizacji |
| Ryc. 58 5  | Struktura krystaliczna [{Mo(NO)(Tp*)(OH)} <sub>2</sub> O]. Atomy przedstawiono, jako elipsoidy z<br>prawdopodobieństwem 50% za wyjątkiem atomów wodoru wykreślonych, jako sfery o<br>stałym promieniu 0,3Å61   |
| Ryc. 59 5  | Struktura krystaliczna [{Mo(NO)(Tp*)(OH)}O{Mo(NO)(Tp*)(I/Cl)}]. Atomy<br>przedstawiono, jako elipsoidy z prawdopodobieństwem 50% za wyjątkiem atomów<br>wodoru wykreślonych, jako sfery o stałym promieniu 0,3Å  |
| Ryc. 60 F<br>(                                   | Porównanie fragmentów widm <sup>1</sup> H NMR [{Mo(NO)(Tp*)(I/Cl)}O{Mo(NO)(Tp*)(OH)}] oraz<br>czystych składników [{Mo(NO)(Tp*)(OH)}O{Mo(NO)(Tp*)I}] i<br>[{Mo(NO)(Tp*)(OH)}O{Mo(NO)(Tp*)Cl}]63  |
| Ryc. 61 5  | Synteza dwóch izomerów [Mo(NO)(Tp*)(ONH <sub>2</sub> )I]. Pomarańczową linią przerywaną<br>zaznaczono tworzące się wiązania wodorowe obserwowane w strukturze krystalicznej<br>(Ryc. 62) i widmach <sup>1</sup> H NMR65  |
| Ryc. 62 S  | Struktura krystaliczna [Mo(NO)(Tp*)I(ONH <sub>2</sub> )]. Związek występuje w krysztale w formie<br>dimeru poprzez parę wiązań wodorowych (pomarańczowa, kropkowana linia). Atomy<br>przedstawiono, jako elipsoidy z prawdopodobieństwem 50% za wyjątkiem atomów<br>wodoru wykreślonych, jako sfery o stałym promieniu 0,3Å  |
| Ryc. 63 S  | Synteza [{Mo(NO)(Tp*)I}20]67   |
| Ryc. 64 5  | Struktura krystaliczna [{Mo(NO)(Tp*)I} <sub>2</sub> O]) ukazująca wiązania halogenowe (niebieska<br>linia) pomiędzy cząsteczkami kompleksu i jodu. Atomy przedstawiono, jako elipsoidy z<br>prawdopodobieństwem 50% za wyjątkiem atomów wodoru wykreślonych, jako sfery o<br>stałym promieniu 0,3Å68   |
| Ryc. 65 S  | Synteza kompleksu wielocentrowego, prawdopodobnie [{Mo(NO)(Tp*)}4(O)4]69   |
| Ryc. 66 (<br> <br> <br> <br>                     | Chromatograficzne wydzielanie kompleksu wielocentrowego (prawdopodobnie<br>[{Mo(NO)(Tp*)}₄(O)₄]). Kwadraciki symbolizują: szare – mieszaniny frakcji, szare z<br>czerwoną obwódką – wydzielone produkty, kolorowe – barwne frakcje, białe – frakcje<br>o nieokreślonej barwie, przekreślone czerwonym krzyżykiem – frakcje zutylizowane. W<br>prostokątach podano warunki prowadzenia rozdziału  |
| Ryc. 67 ۱<br>ب                                   | Wzajemne powiązania (wspólne krawędzie) elementów badań (sześciokąty)<br>składających się na realizację trzech celów szczegółowych (kolorowe obramowania)<br>niniejszej pracy doktorskiej  |

| Ryc. 68 Fragmenty krzywych woltamperometrycznych CHCl <sub>3</sub> , [Mo(NO)(Tp*)(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]<br>(c = 2mmol/l) i mieszaniny CHCl <sub>3</sub> (c = 5mmol/l) + [Mo(NO)(Tp*)(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]<br>(c = 2mmol/l) ukazujące istotę badanego procesu elektrokatalizy [58] | 3      |
|--|--------|
| Ryc. 69 Zmiana kształtu istotnego dla procesu elektrokatalizy fragmentu krzywej<br>woltamperometrycznej [Mo(NO)(Tp*)(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (c = 2mmol/l) przy zmianie<br>stężenia chloroformu od 0 do 35 [mmol/l] [58]   | 1      |
| Ryc. 70 Struktura krystaliczna [Mo(NO)(Tp*){OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }(I/Cl)]. Atomy przedstawiono, jako<br>elipsoidy z prawdopodobieństwem 50% za wyjątkiem atomów wodoru wykreślonych,<br>jako sfery o stałym promieniu 0,3Å   | ō      |
| Ryc. 71 Mikrokryształy [Mo(NO)(Tp*)I(ONH <sub>2</sub> )]77   | 7      |
| Ryc. 72 Zmiany kształtu widma <sup>1</sup> H NMR [Mo(NO)(Tp*)I(ONH <sub>2</sub> )] zachodzące wraz ze wzrostem<br>temperatury roztworu pomiarowego. Gwiazdkami zaznaczono sygnały pochodzące od<br>protonów amidowych obu izomerów. Nad każdym z widm podano przybliżona wartość<br>stosunku ilości obu form obecnych w roztworze  | ;<br>3 |
| Ryc. 73 Fragment struktury krystalicznej [{Mo(NO)(Tp*)I} <sub>2</sub> O}] ukazujący wiązanie halogenowe<br>(niebieska linia). Przedstawiono atomy (elipsoidy z prawdopodobieństwem 50%)<br>pierwszej sfery koordynacyjnej centrów Mo   | 9      |
| Ryc. 74 Struktura krystaliczna [{MoO(Tp*)} <sub>4</sub> (O) <sub>4</sub> ] będącego analogiem otrzymanego kompleksu<br>[{Mo(NO)(Tp*)} <sub>4</sub> (O) <sub>4</sub> ] [63]   | )      |

# 10 Spis tabel

| Tabela 1 W<br>ob<br>ws         | Wartości kąta stożkowego dla wybranych homoskorpionianów. Zastosowano<br>bowiązujące symbole kompleksów wprowadzone przez M. D. Curtis'a i<br>rspółpracowników [6] [9], [10]  | 8 |
|--------------------------------|---|---|
| Tabela 2 T                     | Гуроwe barwy wybranych kompleksów [12]1   | 5 |
| Tabela 3 C<br>α -<br>mi<br>po  | Charakterystyka trzech głównych klas Robina-Daya. Zastosowane symbole oznaczają:<br>– parametr sprzężenia R – opór, K <sub>c</sub> – stałą komproporcjonowania, IVCT – pasma<br>niędzywalencyjnego przeniesienia ładunku i zostały szerzej omówione w tekście<br>oniżej [22], [25], [27], [28] i [29]   | 9 |
| Tabela 4 P<br>{Ⅳ<br>inf<br>cza | Przykłady symetrycznych, dwurdzeniowych kompleksów zbudowanych z jednostek<br>Mo(NO)(Tp*)} <sup>2+</sup> o wyjątkowo dużych wartościach ΔE <sub>1/2</sub> (pomiar w CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) wraz z<br>Iformacją o przynależności do konkretnej klasy Robina-Daya z uwzględnieniem skali<br>zasowej EPR i IR (podrozdział 3.3.1) [23], [24], [41]2 | 7 |
| Tabela 5 Zo<br>ro:             | Zestawienie stabilnych izotopów molibdenu wraz z masami atomowymi i<br>ozpowszechnieniem  | 9 |
| Tabela 6 C<br>po<br>ele        | Ciąg przemian redoks kompleksu [{Mo(NO)(Tp*)Br}2(pz)] (oznaczonego [Mo <sup>l</sup> -Mo <sup>l</sup> ],<br>odrozdział 3.3.1) wraz z charakterystyką produktów i zachodzących przemian<br>lektrochemicznych [47]   | 3 |
| Tabela 7 Zo<br>po<br>o p       | Zestawienie wyników testu aktywności elektrokatalitycznej i potencjałów redukcji<br>ochodnych alkoksylowych i aryloksylowych. Pogrubioną czcionką zaznaczono związki<br>potencjale redukcji nie mniej ujemnym niż -1,82 V <i>vs.</i> Fc/Fc <sup>+</sup> [58]  | 5 |



