

ANDRZEJ J. WŁODARCZYK, PIOTR P. ROMAŃCZYK, TOMASZ LUBERA*,
WOJCIECH NITEK**

**ELEKTROCHEMICZNE WŁAŚCIWOŚCI
NITROZYLOWYCH KOMPLEKSÓW MOLIBDENU
ZAWIERAJĄCYCH LIGANDY PROPOKSYLANOWE.
STRUKTURA KRystaliczna
[Mo(NO){HB(3,5-Me₂C₃N₂H)₃}Cl(OPrⁱ)]¹**

**ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF MOLYBDENUM
NITROSYL COMPLEXES INCORPORATING
PROPOXYLATE LIGANDS. CRYSTAL STRUCTURE
OF [Mo(NO){HB(3,5-Me₂C₃N₂H)₃}Cl(OPrⁱ)] COMPLEX**

Streszczenie

Otrzymano i scharakteryzowano elektrochemicznie nitrozyłowe kompleksy molibdenu zawierające ligandy propoksyłanowe [Mo(NO){HB(3,5-Me₂C₃N₂H)₃}X(Y)] (X = Cl, Y = OPrⁱ (**1**); X = Y = OPrⁱ (**2**) lub OPr^o (**3**)). Związek **1** ulega redukcji odwracalnie ($E_{1/2} = -1,32$ V vs Fc), **3** – quasi-odwracalnie ($E_{1/2} = -1,92$ V), natomiast **2** nieodwracalnie ($E_{1/2} = -2,22$ V). Dla symetrycznie podstawionych kompleksów obserwowano także quasi-odwracalne procesy anodowe. Wyznaczono strukturę molekularną kompleksu [Mo(NO){HB(3,5-Me₂C₃N₂H)₃}Cl(OPrⁱ)]. Związek ten krystalizuje w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej *P*-1 ($a = 10,038(5)$ Å, $b = 10,144(5)$ Å, $c = 13,964(5)$ Å, $\alpha = 71,997(5)^\circ$, $\beta = 86,033(5)^\circ$, $\gamma = 62,273(5)^\circ$, $Z = 2$).

Słowa kluczowe: kompleksy nitrozyłowe molibdenu, kompleksy tris(pirazolilo)boranowe, kompleksy propoksyłanowe, struktura krystaliczna

Abstract

Molybdenum nitrosyl complexes incorporating propoxylate ligands [Mo(NO){HB(3,5-Me₂C₃N₂H)₃}X(Y)] (X = Cl, Y = OPrⁱ (**1**); X = Y = OPrⁱ (**2**) or OPr^o (**3**)) have been synthesised and characterised electrochemically. Compound **1** undergoes reversible reduction ($E_{1/2} = -1.32$ V vs Fc), **3** – quasi-reversible reduction ($E_{1/2} = -1.92$ V), whereas **2** is reduced irreversibly ($E_{1/2} = -2.22$ V). In the case of symmetrically substituted species quasi-reversible anodic processes were also observed. The molecular structure of [Mo(NO){HB(3,5-Me₂C₃N₂H)₃}Cl(OPrⁱ)] has been determined. The compound crystallises in the triclinic system, space group *P*-1 ($a = 10.038(5)$ Å, $b = 10.144(5)$ Å, $c = 13.964(5)$ Å, $\alpha = 71.997(5)^\circ$, $\beta = 86.033(5)^\circ$, $\gamma = 62.273(5)^\circ$, $Z = 2$).

Keywords: molybdenum nitrosyl complexes, tris(pyrazolyl)borato complexes, propoxylate complexes, crystal structure

* Dr hab. inż. Andrzej Włodarczyk, prof. PK, dr Piotr Romańczyk, mgr Tomasz Lubera, Zakład Chemii Fizycznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

** Dr Wojciech Nitek, Wydziałowo-Środowiskowa Pracownia Badań Dyfrakcyjnych, Pracownia Dyfraktometrii Rentgenowskiej, Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński.

¹ Chloro(izopropoksy)nitrozył[tris(3,5-dimetylopirazol-1-ilo)hydroborano]molibden (II).

1. Wstęp

Kompleksy nitrozylowe molibdenu z ligandem tris(3,5-dimetylopirazol-1-ilo)hydroboranowym (Tp^{Me_2}), $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})\text{X}(\text{Y})]$ ($\text{X}, \text{Y} =$ ligandy anionowe, np. halogenek, alkoksy, amido lub neutralne, np. pirydyna), mimo formalnie 16e konfiguracji centrum metalicznego (lub 17e w kompleksie z ligandami typu pirydyny), są kinetycznie i termodynamicznie trwałe [1]. Trójkleszczowy ligand $(\text{Tp}^{\text{Me}_2})^-$ (symetria pseudo- C_3) [2] zapewnia osłonę przestrzenną centrum metalicznemu (kąt stożka ok. 225°) przed atakiem czynników zewnętrznych i przez to podwyższa trwałość kompleksów względem hydrolizy i utlenienia. Jedną ze szczególnych cech liganda nitrozylowego jest jego zdolność do przyjmowania znacznej porcji ładunku przez oddziaływanie $d\pi(\text{Mo})-\pi^*(\text{NO})$ (bardzo silny π -akceptor), co wiąże się ze stabilizacją niskich stopni utlenienia metalu [3]. Częstość absorpcji $\nu(\text{NO})$ odzwierciedla gęstość elektronową na centrum metalicznym (wpływającą na stałą siłową wiązania N–O), która zależy od właściwości elektronowych ligandów X i Y. Zaletą rdzenia $\{\text{Mo}^{\text{I/II}}(\text{d}^{4/5})(\text{NO}^+)(\text{Tp}^{\text{Me}_2})\}^{2+/1+}$ jest tworzenie związków, które mają dobrze zdefiniowany, często odwracalny potencjał redukcyjny $E_{1/2}$, odzwierciedlający energię orbitalu LUMO. Wartość $E_{1/2}$ można dokładnie ustalać w zakresie aż do ok. 2200 mV, dobierając ligandy X, Y [4].

W trakcie badań elektrochemicznych zaobserwowano (elektro)katalityczną aktywność bisalkoksylianowych kompleksów: $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{OR})_2]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^n, \text{Pr}^i$) podczas redukcji chloroformu. Wykazano znaczne obniżenie nadpotencjału związanego z procesem redukcji CHCl_3 w obecności tych związków (dla $\text{R} = \text{Me}$ nawet do 0,9 V) [5, 6]. Podobne zjawisko obserwowano już wcześniej dla pewnych podwójnie podstawionych kompleksów Mo, np. *anti*- $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(2,7\text{-O}_2\text{C}_{10}\text{H}_6)_2]$ [7], ale nie zaproponowano próby jego wyjaśnienia.

Właściwości jednocentrowych kompleksów molibdenu zawierających ligandy propoksylianowe $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})\text{X}(\text{Y})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Y} = \text{OPr}^i; \text{X} = \text{Y} = \text{OPr}^i$ or OPr^n) scharakteryzowano elektrochemicznie oraz wyznaczono strukturę krystaliczną $[\text{Mo}(\text{NO})\{\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{N}_2\text{H})_3\}\text{Cl}(\text{OPr}^i)]$.

2. Wyniki i dyskusja

Kompleksy $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})\text{X}(\text{Y})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Y} = \text{OPr}^i, \text{X} = \text{Y} = \text{OPr}^n$ lub OPr^i) otrzymano w bezpośredniej reakcji $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})\text{Cl}_2]$ z czystym alkoholem ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Y} = \text{OPr}^i$) lub prowadząc reakcję $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})\text{I}_2]$ z alkoholem w obecności bezwodnego węgla sodu bądź Et_3N ($\text{X} = \text{Y} = \text{OPr}^n$ lub OPr^i). Prekursor dihalogenkowy, $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})\text{X}_2]$, zsyntetyzowano zgodnie z metodami opisanymi w literaturze [8].

Strukturę otrzymanych kompleksów potwierdzono na podstawie widm IR, ESI-MS i ^1H NMR. Wyniki przedstawiono w tabeli 1. W widmach IR otrzymanych związków obserwuje się pasma charakterystyczne dla liganda $(\text{Tp}^{\text{Me}_2})^-$: $\nu(\text{BH})$ przy ok. 2550 cm^{-1} , $\nu(\text{C-Me})$ w obszarze $1369\text{--}1451\text{ cm}^{-1}$ oraz drganie szkieletowe przy ok. 1543 cm^{-1} . Położenie pasma absorpcji grupy NO odzwierciedla silniejszą donację $p_\pi(\text{OPr}^i) \rightarrow d_\pi(\text{Mo})$ (ok. 1640 cm^{-1}) w porównaniu z niewielkim wpływem halogenu (1659 cm^{-1}).

Tabela 1

Charakterystyka spektroskopowa otrzymanych kompleksów $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})\text{X}(\text{Y})]$

	Kompleks		IR ^a $\nu(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$	Widmo masowe		¹ H NMR $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$ (integracja, multipletowość) ^c		
	X	Y		m/z^b	przyporządk.	CH (pz)	Me (pz)	ligandy X, Y
1	Cl	OPr^i	1659	520,2 (520,1) 478,3 (476,1) 429,7 (430,1)	$[\text{M} + \text{H}]^+$ $[\text{M} - \text{Pr}^i]^+$ $[\text{M} - \text{NO} - \text{OPr}^i]^+$	5,90 (1s) 5,84 (1s) 5,75 (1s)	2,53 (3s) 2,43 (3s) 2,38 (3s) 2,37 (3s) 2,36 (6s)	6,55 (1sp) $J_{\text{HH}} = 6,2 \text{ Hz}$ 1,69 (3d); 1,44 (3d) $J_{\text{HH}} = 6,2 \text{ Hz}$
2	OPr^i	OPr^i	1641	544,1 (543,2) 484,4 (484,2)	$[\text{M} + \text{H}]^+$ $[\text{M} - \text{OPr}^i]^+$	5,77 (2s) 5,72 (1s)	2,54 (6s) 2,35 (3s) 2,32 (6s) 2,30 (3s)	5,81 (2sp) $J_{\text{HH}} = 6,2 \text{ Hz}$; 1,49 (6d); 1,22 (6d) $J_{\text{HH}} = 6,2 \text{ Hz}$
3	OPr^n	OPr^n	1637	544,1 (543,2) 484,4 (484,2)	$[\text{M} + \text{H}]^+$ $[\text{M} - \text{OPr}^i]^+$	5,80 (2s) 5,72 (1s)	2,55 (6s) 2,31 (9s) 2,30 (3s)	5,45 (2m) 5,26 (2m) 1,79 (4m) 0,99 (6t) $J_{\text{HH}} = 7,2 \text{ Hz}$

^a Zarejestrowano w pastylce KBr.

^b Najbardziej intensywny pik klastra; wartości w nawiasach oparte na rozkładzie izotopowym obliczono za pomocą programu ChemCalc [9].

^c Widma zarejestrowano przy 300 MHz w CDCl_3 ; s = singlet, d = dublet, t = tryplet, sp = septet, m = multiplet.

Analiza ESIMS wykazała obecność jonów pseudomolekularnych $[\text{M} + \text{H}]^+$. Do typowych obserwowanych jonów fragmentacyjnych należą: $[\text{M} - \text{X}]^+$ (X = halogenek), $[\text{M} - \text{NO}]^+$, $[\text{M} - \text{OR}]^+$ oraz $[\text{M} - \text{NO} - \text{OR}]^+$. Ze względu na bogaty rozkład izotopowy w widmach obserwuje się klastry obejmujące szeroki zakres m/z , a najbardziej intensywny pik nie zawsze ściśle odpowiada wartości obliczonej dla najbardziej rozpowszechnionych izotopów.

Widma ¹H NMR symetrycznie podstawionych kompleksów wskazują na obecność płaszczyzny symetrii przechodzącej przez Mo, NO, B i część $\text{N}_2\text{C}_3\text{HMe}_2$ liganda Tp^{Me_2} . Stąd protony grup metylowych dają cztery singlety w zakresie δ 2,30 – 2,55 ppm, natomiast protony C⁴ (pz) – dwa sygnały o stosunku powierzchni 1:2 w zakresie δ 5,72–5,80 ppm. Sygnały absorpcji protonów grup metylenowych (septety) związanych z węglem α są znacznie przesunięte w stronę niskiego pola (δ 6,55–5,45) w porównaniu z wolnymi alkoholami. Odślanianie jąder ¹H jest wynikiem silnych właściwości elektronowo-akceptorowych rdzenia $\{\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})\}^{2+}$.

Pomiary elektrochemiczne dla kompleksów 1–3 przeprowadzono metodą woltamperometrii cyklicznej (CV) w dichlorometanie, stosując platynową elektrodę pracującą. Dane zebrane w tab. 2 ilustrują wpływ ligandów X i Y na potencjał redoks pary Mo(II)/Mo(I).

Dla związku niesymetrycznie podstawionego (X = Cl, Y = OPr^i) proces redukcji jest odwracalny, natomiast dla pozostałych dwóch – quasi-odwracalny (X = Y = OPr^n) lub nieodwracalny (X = Y = OPr^i). Przyczyną nieodwracalnego charakteru procesu redukcji kom-

pleksu bis(izopropoksylianowego) może być dysocjacja zredukowanego kompleksu z od-szczepieniem anionu OPr^- , wynikająca z osłabienia wiązania Mo–O (ok. $0,12 \text{ \AA}$)² [10] oraz oddziaływań sterycznych między grupami OPr^f , o czym świadczą bliskie odległości między atomami wodoru ligandów izopropoksylianowych: $\text{H}(\text{OPr}^f)\cdots\text{H}(\text{OPr}^f)$ $2,24 \text{ \AA}$ [11]. Na woltamogramach symetrycznie podstawionych kompleksów obserwowano także quasi-odwracalne procesy anodowe odpowiadające utworzeniu monokationów, $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{OR})_2]^+$ (rys. 1).

Tabela 2

Wyniki pomiarów metodą woltamperometrii cyklicznej

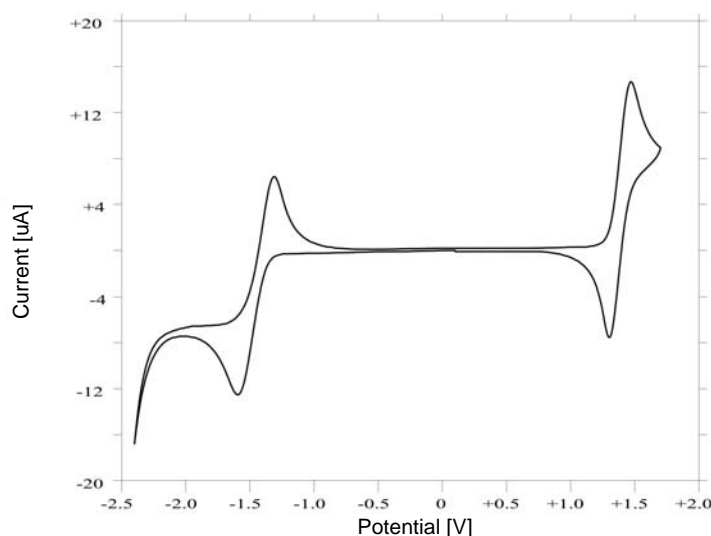
Kompleks	Proces redukcji		Proces utlenienia	
	$E_{1/2}^a/\text{V}$	$\Delta E_p^b/\text{mV}$	$E_{1/2}^a/\text{V}$	$\Delta E_p^b/\text{mV}$
$[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})\text{Cl}(\text{OPr}^f)]$ (1)	-1,32	70	d	–
$[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{OPr}^f)_2]$ (3)	-1,92	221	+0,91	121
$[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{OPr}^f)_2]$ (2)	-2,22 ^c		+0,86	88

^a Potencjały formalne względem pary $\text{Cp}_2\text{Fe}^{+/0}$ zmierzone w CH_2Cl_2 przy szybkości skanowania $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; stężenie kompleksu ok. $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

^b Różnica pomiędzy potencjałami pików anodowego i katodowego (dla pary $\text{Cp}_2\text{Fe}^{+/0}$ $\Delta E_p = 60\text{--}80 \text{ mV}$).

^c Potencjał pików katodowego, proces nieodwracalny.

^d Nie obserwowano.



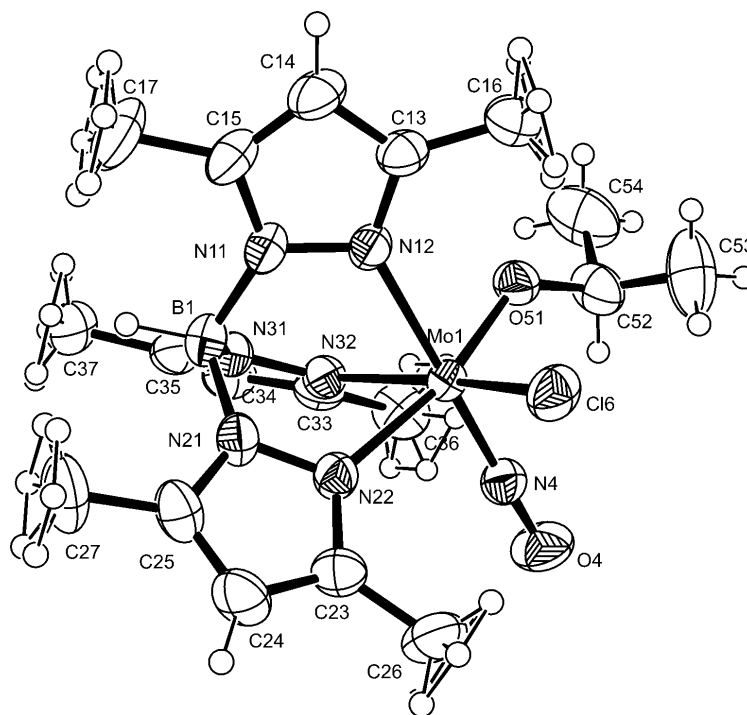
Rys. 1. Woltamperogram cykliczny kompleksu 3 przedstawiający (od lewej do prawej): pary 17e–16e i 16e–15e centrów molibdenowych

Fig. 1. Cyclic voltammogram of complex 3 showing (from left to right): 17e–16e and 16e–15e couples of the molybdenum centres

² Różnica długości wiązania Mo–O w anionie i formie obojętnej kompleksu $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})\text{Cl}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})]$ uzyskana z obliczeń DFT (B3LYP/LanL2DZ).

Badaniom krystalograficznym poddano kryształy związku **1** (niebieskie), które otrzymano z mieszaniny $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -heksan.

W strukturze krystalicznej **1** (rys. 2) jednostka asymetryczna zawiera jedną cząsteczkę kompleksu, w której geometria ligandów wokół centrum Mo jest zbliżona do oktaedru. Przyczyną dystorsji geometrii oktaedrycznej jest m.in. sztywna konstrukcja liganda Tp^{Me_2} zajmującego trzy miejsca *fac*. Długość wiązania Mo–O, 1,878(2) Å oraz wartość kąta Mo–O–C, 131,88(17)° są porównywalne ze znalezionymi w innych alkoksy kompleksach typu $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})\text{X}(\text{Y})]$ [$\text{X} = \text{OPr}^i$, $\text{Y} = \text{OPr}^i$ lub OEt ; $\text{X} = \text{I}$, $\text{Y} = \text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$ lub $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}_3$] [4, 11, 12] i świadczą o istotnym udziale $p_\pi \rightarrow d_\pi$ donacji od tlenu do koordynacyjnie nienasyconego molibdenu. Długość „czystego” wiązania σ $\text{Mo}^{\text{II}}\text{--O}$ ($sp^3\text{--O}$), wyznaczona w $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ [13], wynosi ok. 2,11 Å.

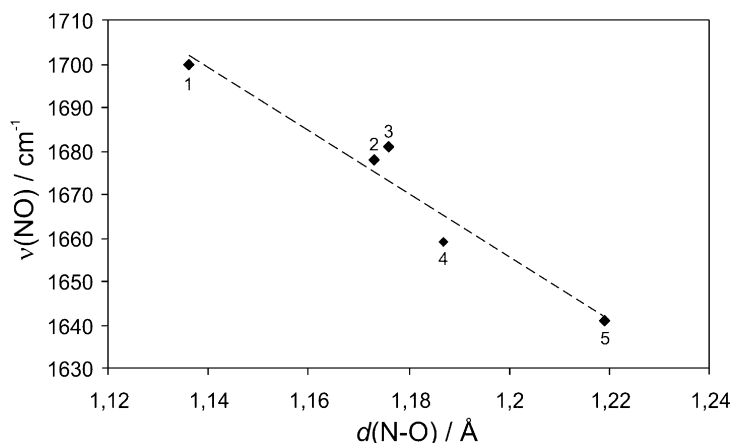


Rys. 2. Struktura krystaliczna **1**

Fig. 2. Crystal structure of **1**

Wydłużenie wiązania Mo–N(pz) (2,236(2) Å) w położeniu *trans* względem NO w porównaniu z pozostałymi wiązaniami Mo–N(pz) (2,167(2) Å, 2,207(2) Å) jest przypisywane [14] statycznemu efektowi *trans* silnie π -akceptorowej grupy nitrozylowej (ang. *trans influence*). Pierścienie pirazolowe są praktycznie płaskie, a kąty N–B–N (106,9(2)–110,6(2)°) są bliskie wartości w tetraedrze. Ze względów sterycznych atom boru jest znacznie oddalony od metalu (odległość Mo \cdots B wynosi 3,297 Å). Pozostałe parametry geometryczne liganda (Tp^{Me_2})[–] są porównywalne ze znalezionymi w wymienionych powyżej komplek-

sach. Grupa nitrozylowa tworzy prawie liniowy układ Mo–N–O (178,9(2)), z krótkimi odległościami Mo–N równymi 1,771(2) Å. Wiązanie N–O (1,187(3) Å) w **1** jest wyraźnie krótsze niż w symetrycznie podstawionym kompleksie $[\text{Mo}(\text{NO})\{\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3)\}(\text{OPr}^i)_2]$ (1,219(7) Å) [11], co wynika z silniejszej donacji $p_\pi \rightarrow d_\pi$ liganda OPr^i w porównaniu z niewielkim wpływem Cl (odległość Mo–Cl wynosi 2,3982(10) Å) i jest zgodne z obserwowanym przesunięciem batochromowym pasma $\nu(\text{NO})$ o ok. 20 cm^{-1} w bis-alkoholanach. W analogicznym kompleksie $[\text{Mo}(\text{NO})\{\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{-4-ClC}_3\text{N}_2)_3\}\text{Cl}(\text{OPr}^i)]$ znaleziono [15] zbliżoną, w porównaniu z **1**, długość wiązania N–O (1,176(11) Å), natomiast w widmie IR zaobserwowano znaczne, hipsochromowe przesunięcie pasma $\nu(\text{NO})$. Nie istnieje więc ścisła korelacja liczby falowej absorpcji NO od długości wiązania N–O, a można mówić jedynie o tendencji zmian (rys. 3). Obserwowane pasmo absorpcji układu Mo–NO jest kombinacją dwóch drgań rozciągającego i zginającego, co może stanowić przyczynę odstępstwa od liniowości (najprawdopodobniej drganie zginające powoduje zmianę równowagowej długości wiązania N–O).



Rys. 3. Wykres zależności $\nu(\text{NO})$ od długości wiązania N–O ($d(\text{N-O})$) dla kompleksów $[\text{Mo}(\text{NO})\{\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{-4-Z-C}_3\text{N}_2)_3\}\text{X}(\text{Y})]$. Oznaczenia punktów: 1 (X = Y = I, Z = H), 2 (X = I, Y = $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OAc}$, Z = H), 3 (X = Cl, Y = OPr^i , Z = Cl), 4 (X = Cl, Y = OPr^i , Z = H), 5 (X = Y = OPr^i)

Fig. 3. A plot of $\nu(\text{NO})$ against length of N–O bond ($d(\text{N-O})$) for $[\text{Mo}(\text{NO})\{\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{-4-Z-C}_3\text{N}_2)_3\}\text{X}(\text{Y})]$. Points are labelled as follows: 1 (X = Y = I, Z = H), 2 (X = I, Y = $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OAc}$, Z = H), 3 (X = Cl, Y = OPr^i , Z = Cl), 4 (X = Cl, Y = OPr^i , Z = H), 5 (X = Y = OPr^i , Z = H)

Wybrane długości wiązań i wartości kątów zebrano w tab. 3. Upakowanie cząsteczek w komórce elementarnej przedstawiono na rys. 4. Badany kompleks krystalizuje w układzie trójskośnym (grupa przestrzenna $P-1$), podczas gdy jego analog zawierający chlorowane pierścienie (4-Cl) w układzie jednoskośnym (grupa przestrzenna $P2_1/n$). Substytucja halogenu w **1** ligandem OPr^i (struktura opisana w literaturze) [11] nie prowadzi do zmiany układu krystalograficznego i grupy przestrzennej. W komórce elementarnej kompleksu **1** (Z = 2), zawierającego chiralne centra Mo, znajdują się obie formy enancjomeryczne, co wyklucza możliwość jego zastosowania w materiałach o nieliniowych właściwościach optycznych [16].

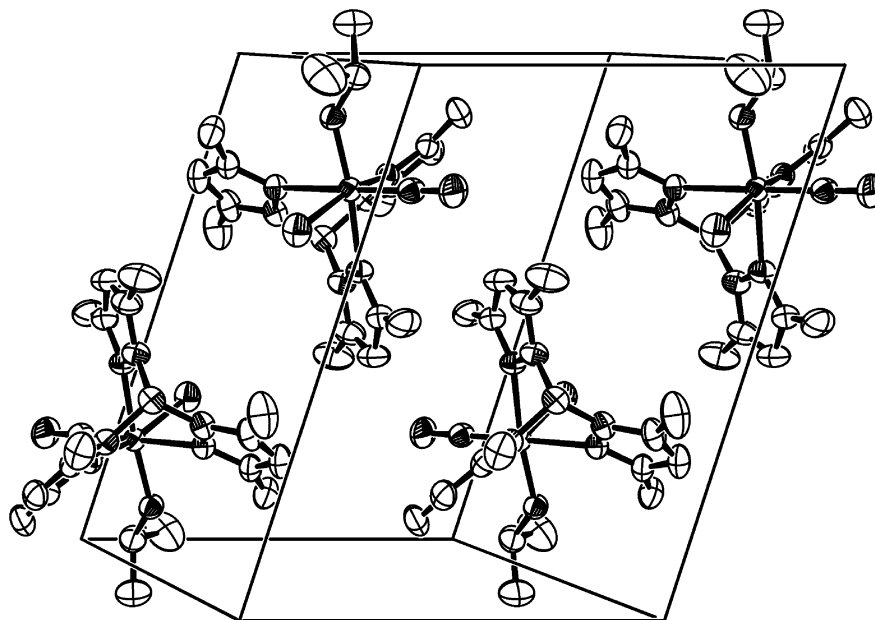
Rys. 4. Upakowanie cząsteczek w komórce elementarnej **1** wzdłuż normalnej do płaszczyzny (100)Fig. 4. Packing of molecules in the unit cell of **1** along normal to (100) plane

Tabela 3

Wybrane długości wiązań (Å) i kąty (°) w cząsteczce kompleksu w kryształ **1**

Mo(1)–N(4)	1,771(2)	N(4)–O(4)	1,187(3)
Mo(1)–N(32)	2,167(2)	Mo(1)–Cl(6)	2,3982(10)
Mo(1)–N(22)	2,207(2)	O(51)–C(52)	1,437(3)
Mo(1)–N(12)	2,236(2)	C(52)–C(53)	1,503(5)
Mo(1)–O(51)	1,878(2)	C(52)–C(54)	1,505(5)
N(4)–Mo(1)–O(51)	96,85(8)	N(22)–Mo(1)–N(12)	86,19(7)
N(4)–Mo(1)–N(32)	94,99(10)	N(4)–Mo(1)–Cl(6)	93,62(8)
O(51)–Mo(1)–N(32)	94,99(8)	O(51)–Mo(1)–Cl(6)	98,65(6)
N(4)–Mo(1)–N(22)	93,93(8)	N(32)–Mo(1)–Cl(6)	162,87(6)
O(51)–Mo(1)–N(22)	168,03(7)	N(22)–Mo(1)–Cl(6)	85,81(6)
N(32)–Mo(1)–N(22)	78,85(7)	N(12)–Mo(1)–Cl(6)	87,21(7)
N(4)–Mo(1)–N(12)	179,16(8)	C(52)–O(51)–Mo(1)	131,86(17)
O(51)–Mo(1)–N(12)	82,95(7)	O(4)–N(4)–Mo(1)	178,9(2)
N(32)–Mo(1)–N(12)	84,23(8)		

3. Część eksperymentalna

Pomiary metodą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H NMR wykonano w CDCl_3 (Deutero GmbH), wykorzystując spektrometr Varian Mercury-Vx o częstotliwości roboczej 300 MHz w Pracowni Spektroskopii NMR Wydziału Farmacji UJ. Przesunięcia chemiczne odnoszono do sygnału resztkowego rozpuszczalnika $\delta(\text{CHCl}_3)$ 7,26 ppm. Analizę mas przeprowadzono, stosując spektrometr Bruker-Daltonics Esquire 3000 (ESIMS – jonizacja przez rozpylanie w polu elektrycznym) w Zakładzie Neurobiochemii Wydziału Chemii UJ. Widma w podczerwieni w ciele stałym (w postaci pastylek z KBr) zarejestrowano za pomocą spektrofotometru Bio-Rad FTS 165 w Katedrze Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych PK. Badania metodami woltamperometrii cyklicznej przeprowadzono za pomocą analizatora elektrochemicznego BAS 100B/W (BioAnalytical Systems) w Zakładzie Chemii Fizycznej PK. Pomiary wykonano przy szybkościach skanowania $0,1\text{--}0,2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, w atmosferze argonu, stosując $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{PF}_6]$ w odwodnionym, świeżo przedestylowanym dichlorometanie (GR do analizy; Merck). Stężenia kompleksów wynosiły ok. 2×10^{-3} M. Stosowano standardowy układ trzelektrodowy składający się z platynowej elektrody pracującej, platynowej elektrody pomocniczej i elektrody odniesienia Ag/AgCl (3M NaCl) przyłączonej przez klucz elektrolityczny wypełniony roztworem elektrolitu podstawowego w CH_2Cl_2 . Elektrode pracującą polerowano, stosując pastę z tlenkiem glinu. Zastosowano wzorzec wewnętrzny – ferrocen, który dodawano pod koniec każdego pomiaru. Potencjały podano względem pary $\text{Cp}_2\text{Fe}^{+/0}$. Oszacowany błąd $E_{1/2}$ wynosi $\pm 10 \text{ mV}$. Każdy eksperyment przeprowadzono przynajmniej dwukrotnie w celu potwierdzenia powtarzalności wyników.

Syntezy prowadzono w atmosferze argonu (BOC, N5.0), stosując aparaturę szklaną typu Schlenka i podwójną linię gaz obojętny/próżnia. Dichlorometan (Lach-Ner) oczyszczano przez destylację z nad CaH_2 w atmosferze argonu, natomiast trietyloaminę z nad sodu. Alkohole (POCH, czda) zastosowano bez dodatkowego oczyszczania. Postęp reakcji monitorowano na płytkach TLC.

3.1. Synteza kompleksu 1

Kompleks **1** otrzymano w bezpośredniej reakcji $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})\text{Cl}_2]$ z czystym alkoholem izopropylowym wg procedury opisanej w literaturze [15].

3.2. Synteza kompleksów 2 i 3

Metoda 1. Do roztworu $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})\text{I}_2]$ (0,50 g) w 50 ml suchego dichlorometanu dodano 1 ml odpowiedniego alkoholu i 0,5 ml Et_3N . Zawartość mieszano i ogrzewano w temperaturze wrzenia przez 1 h. Różowoczerwony roztwór schłodzony do temperatury pokojowej i odsączono od białego osadu soli $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{I}$. Przesącz odparowano *in vacuo*. Pozostałość rozpuszczono w niewielkiej objętości CH_2Cl_2 i rozdzielono na kolumnie chromatograficznej, stosując dichlorometan jako eluent oraz żel krzemionkowy (Merck 60 70-230 mesh) jako fazę stacjonarną. Z pierwszej frakcji po zateżeniu wytrącono kompleks, dodając *n*-heksanu. Uzyskany osad suszono w temp. 80°C oraz pod próżnią. Otrzymano 0,20 g (50%) produktu.

Metoda 2. Kompleksy otrzymano w sposób podobny do opisanego powyżej, ogrzewając w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną mieszaninę $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})\text{I}_2]$ (0,50 g) i bezwodnego węgla sodu (0,5 g) w 50 ml odpowiedniego alkoholu.

3.3. Rozwiązanie i udokładnianie struktury

Dane dyfrakcyjne dla pojedynczego kryształu **1** zostały zebrane w temperaturze pokojowej na dyfraktometrze Nonius Kappa CCD w Wydziałowo-Środowiskowej Pracowni Badań Dyfrakcyjnych UJ. Rozwiązanie struktury uzyskano za pomocą programu *SIR97* [17], natomiast udokładnianie i dalsze obliczenia prowadzono z użyciem programu *SHELXL-97* [18]. Położenia atomów niewodorowych były udokładniane wraz z anizotropowymi czynnikami przemieszczeń pełnomacierzową metodą najmniejszych kwadratów, opierając się na F^2 . Wszystkie atomy wodoru przyłączone do atomów węgla były obliczane w ich optymalnych pozycjach, przy czym dla grup metylowych założono nieporządek polegający na rotacji wokół wiązania C–C, co dało sześć pozycji atomów wodoru (każda obsadzona połowicznie) dla każdego z atomów węgla w grupie metylowej. Położenie atomu wodoru przyłączonego do atomu boru znaleziono na podstawie różnicowej mapy Fouriera. Szczegółowe parametry pomiaru dyfrakcyjnego i udokładniania struktury zamieszczono w tab. 4.

Tabela 4

Dane krystalograficzne i udokładnianie struktury dla **1**

Wzór sumaryczny	$C_{18}H_{29}BClMoN_7O_2$
M	517,68
T/K	293(2)
$\lambda/\text{Å}$	0,71069
Układ krystalograficzny	Trójskośny
Grupa przestrzenna	$P-1$
$a/\text{Å}$	10,038(5)
$b/\text{Å}$	10,144(5)
$c/\text{Å}$	13,964(5)
$\alpha/^\circ$	71,997(5)
$\beta/^\circ$	86,033(5)
$\gamma/^\circ$	62,273(5)
$U/\text{Å}^3$	1192,3(9)
Z	2
$D_c/g\text{ cm}^{-3}$	1,442
Współczynnik absorpcji/ mm^{-1}	0,690
$F(000)$	532
Wielkość kryształu/ mm^3	0,30×0,30×0,25
Zakres θ zbierania danych/ $^\circ$	2,30–30,03
Zakresy hkl	$-14 \leq h \leq 13, -14 \leq k \leq 14, -17 \leq l \leq 19$
Zebranych refleksów	11233
Refleksów niezależnych (R_{int})	6953 (0,0211)
Kompletność do $\theta = 30,03^\circ/\%$	99,6
Max i min. transmitancja	0,8465 i 0,8198
Metoda udokładniania	pełnomacierzowa najmniejszych kwadratów oparta na F^2
Dane/więzy miękkie/parametry	6953/0/278
Wskaźnik dopasowania oparty na F^2	1,039
Końcowe wskaźniki R [dla $I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0377, wR_2 = 0,0853$
Wskaźniki R (dla wszystkich danych)	$R_1 = 0,0534, wR_2 = 0,0933$
Absorpcja właściwa	0,0118(11)
Największe maksimum i minimum na różnicowej mapie Fouriera/ $e\text{ Å}^{-3}$	0,786 i -0,571

CCDC 691212 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Literatura

- [1] McCleverty J.A., Chem. Soc. Rev., 3, 1983, 331.
- [2] Trofimenko S., *Scorpionates: The Coordination Chemistry of Poly(pyrazolyl)borate Ligands*, Imperial College Press, London 1999.
- [3] McCleverty J.A., Chem. Rev., 104, 2004, 403.
- [4] Włodarczyk A.J., Romańczyk P.P., Kurek S.S., Nitek W., McCleverty J.A., Polyhedron, 27, 2008, 783.
- [5] Romańczyk P., *Oddziaływania elektronowe pomiędzy centrami metalicznymi w kompleksach nitrozylowych molibdenu i wolframu zawierających mostkowe ligandy n-alkanodiolanowe*, rozprawa doktorska, Politechnika Krakowska, Kraków 2007.
- [6] Kurek S.S., Romańczyk P.P., Włodarczyk A.J., Conference Proceedings. Catalysis for Society, Kraków 2008, 225.
- [7] McQuillan F.S., Chen H., Hamor T.A., Jones C.J., Paxton K., Inorg. Chem., 36, 1997, 4458.
- [8] Reynolds S.J., Smith C.F., Jones C.J., McCleverty J.A., Bower D.C., Templeton J.L., Inorg. Synth., 23, 1985, 4.
- [9] Krompiec M., Patiny L., ChemCalc, <http://www.chemcalc.org/> (odczyt z dnia 11.09.2008).
- [10] Noga K., Romańczyk P.P., Włodarczyk A.J., Broclawik E., Polyhedron 27, 2008, 2819.
- [11] McCleverty J.A., Rae A.E., Wołochowicz I., Bailey N.A., Smith J.M.A., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1982, 951.
- [12] Jones C.J., McCleverty J.A., Neaves B.D., Reynolds S.J., Adams H., Bailey N.A., Denti G., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1986, 733.
- [13] Cotton F.A., Norman J.G., J. Am. Chem. Soc., 94, 1972, 5697.
- [14] McCleverty J.A., Rae A.E., Wołochowicz I., Bailey N.A., Smith J.M.A., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1982, 429.
- [15] McCleverty J.A., Seddon D., Bailey N.A., Walker N.W. 'Joe', J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, 898.
- [16] McCleverty J.A., Polyhedron, 8, 1989, 1669.
- [17] Altomare A., Burla M.C., Camalli M., Cascarano G.L., Giacovazzo C., Guagliardi A., Moliterni A.G.G., Polidori G., Spagna R., J. Appl. Cryst., 32, 1999, 115.
- [18] Sheldrick G.M., Acta Cryst. Sect. A, 64, 2008, 112.