

PIOTR P. ROMAŃCZYK, TOMASZ LUBERA, ANDRZEJ J. WŁODARCZYK\*

SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI SPEKTROSKOPOWE ORAZ  
ELEKTROCHEMICZNE HYDROKSO(IZOPROPOKSO)-  
[TRIS(3,5-DIMETYLOPIRAZOL-1-ILO)BORANO]-  
NITROZYLMOLIBDENU(II)

SYNTHESIS, SPECTROSCOPIC  
AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES  
OF HYDROXO(ISOPROPOXO)[TRIS(3,5-  
DIMETHYLPYRAZOL-1-YL)BORATO]-  
NITROSYLMOLYBDENUM(II)

Streszczenie

W artykule opisano syntezę mieszanego hydrokso(izopropokso) kompleksu [tris(3,5-dimetylopirazol-1-ilo)borano]nitrozylmolibdenu(II),  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{OH})(\text{OPr}^t)]$  i przedstawiono jego pełną charakterystykę spektroskopową oraz elektrochemiczną.

*Słowa kluczowe: kompleksy nitrozyłowe molibdenu, tris(pirazolilo)boran, alkoholany, woltametria cykliczna*

Abstract

The paper presents the synthesis of a mixed hydroxo(isopropoxo) complex of [tris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)borato]nitrosylmolybdenum(II),  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{OH})(\text{OPr}^t)]$ , which has been fully characterised spectroscopically and electrochemically.

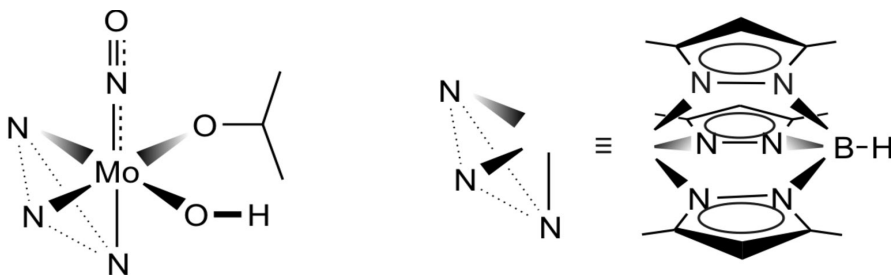
*Keywords: molybdenum nitrosyl complexes, tris(pyrazolyl)borate, alkoxides, cyclic voltammetry*

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

## 1. Wstęp

Aktywność redoksova kompleksów zawierających diamagnetyczny rdzeń  $\{\text{Mo-NO}\}^4$  (formalizm E-F)<sup>1</sup> stabilizowany przez ligand  $\kappa^3$ -hydrotris(3,5-dimetylopirazol-1-ilo)boranowy,  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}]^-$  i dwa koligandy anionowe (np. halogenkowy, alkoksylanowy, amidowy, tiolanowy), silnie zależy od struktury pierwszej sfery koordynacyjnej Mo(II). Istotne znaczenie ma fakt, że te elektronodeficytowe układy o formalnej  $16e$  konfiguracji<sup>2</sup> Mo, wykazują dobrze zdefiniowany, często odwracalny potencjał redukcyjny  $E_{1/2}$ , którego wartość można dokładnie ustalać w zakresie aż ok. 2200 mV, dobierając koligandy X<sup>-</sup> i Y<sup>-</sup> lub łącząc jednostkę  $\{\text{Mo}(\text{NO})\text{Tp}^x\}^{2+}$  z drugim centrum metalicznym za pomocą liganda mostkowego, co stwarza możliwość badania oddziaływań międzycentrowych w stanach o mieszanej walencyjności [1–3]. Na energię orbitalu redoksowego (LUMO, dominujący udział  $4d_{xy}$ , Mo)<sup>3</sup>, a zatem na wartość  $E_{1/2}$ , ma wpływ elektroujemność X<sup>-</sup> i Y<sup>-</sup> oraz siła oddziaływań  $p\pi_{\text{X(Y)}}-d\pi_{\text{Mo}}$  stabilizujących kompleks. Wykazano, że bis-alkoksylanowe (X = Y = OR) kompleksy zawierające fragment  $\{\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{OCH}_2)_2\}$  (układy jedno- i dwurdzeniowe) katalizują elektroredukcję chloroformu, o ile ich potencjał  $E_{1/2}$  jest nie mniej katodowy niż  $-1,82$  V wzgl.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  [4, 5]. Obecność wolnego alkoholu w mieszaninie reakcyjnej lub terminalnych grup hydroksylowych w ligandach, jak w kompleksie  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{OH})(\text{OPr}^f)]$ , hamuje proces katalityczny, co świadczy o jego rodnikowym charakterze [4].

W artykule opisano syntezę i przedstawiono pełną charakterystykę spektroskopową oraz elektrochemiczną hydrokso(izopropokso)[tris(3,5-dimetylopirazol-1-ilo)borano]nitrozylniobidenu(II),  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{OH})(\text{OPr}^f)]$  (rys. 1), który stanowi rzadki przykład mieszanego (alkokso)hydrokso kompleksu.



Rys. 1. Budowa hydrokso(izopropokso)[tris(3,5-dimetylopirazol-1-ilo)borano]nitrozylniobidenu(II)

Fig. 1. The structure of hydroxo(isopropoxo)[tris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato]nitrosylmolybdenum(II)

<sup>1</sup> Formalizm Enemark–Felthama,  $\{\text{MoNO}\}^n$ , gdzie  $n$  jest sumaryczną liczbą elektronów opisanych orbitalami  $4d$  Mo i  $\pi^*_{\text{NO}}$ . Czytelnika zainteresowanego strukturą elektronową kompleksów skorpionianowych nitrozylniobidenu odsyła się do pracy [2].

<sup>2</sup> Zgodnie z regułą 18 elektronów; pod uwagę bierze się elektrony walencyjne Mo (6) i obojętnych ligandów: NO (3e),  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$  (5e), X i Y (po 1e), co daje łącznie 16e. Przeszkodą w rozszerzeniu oktaedrycznej sfery koordynacyjnej Mo (L.K. = 6) jest obszar zawady przestrzennej zlokalizowany wokół liganda  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}]^-$ .

<sup>3</sup> Liniowy układ Mo-N-O wyznacza oś z.

## 2. Eksperyment

### 2.1. Materiały i aparatura

Kompleks  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  otrzymano zgodnie z procedurą opisaną w literaturze [6]. Trietyloaminę ( $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich) i dichlorometan (G.R., Lach-Ner) przedestylowano przed użyciem, odpowiednio z nad sodu i wodoru wapnia, *n*-heksan (ACS, Merck) i izopropanol (cz., Reakhim) zastosowano bez dodatkowego oczyszczania. Syntezę prowadzono w atmosferze argonu (Argon 5.0, Linde Gas).

Widmo IR próbki w postaci pastylki z KBr zarejestrowano za pomocą spektrofotometru Bio-Rad FTS 165C w Katedrze Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych PK. Pomiar  $^1\text{H}$  NMR w  $\text{CDCl}_3$  wykonano wykorzystując spektrometr Varian Mercury-Vx 300 MHz w Pracowni Spektroskopii NMR Wydziału Farmacji UJ; przesunięcia chemiczne odniesiono do sygnału reszkowego  $\text{CHCl}_3$  ( $\delta$  7,26 ppm). Analizę masową ESI (jonizacja przez elektro-rozpylanie) przeprowadzono, stosując spektrometr Bruker-Daltonics Esquire 3000 w Zakładzie Neurobiochemii Wydziału Chemii UJ.

Pomiary metodą voltametrii cyklicznej przeprowadzono w Zakładzie Chemii Fizycznej PK za pomocą analizatora elektrochemicznego BAS 100B/W (Bioanalytical Systems, USA). Badania wykonano w 0,1 M roztworze  $[\text{tBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  (electrochemical grade,  $\geq 99,0\%$ , Fluka) w osuszonym  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  w atmosferze argonu (Argon 5.0, Linde Gas) przy szybkości skanowania 0,1  $\text{V s}^{-1}$ . Zastosowano układ trójelektrodowy składający się z platynowej dyskowej elektrody pracującej (Mineral, Polska), platynowej elektrody pomocniczej (druć) i elektrody odniesienia Ag/AgCl (3M NaCl) przyłączonej przez klucz elektrolityczny wypełniony roztworem elektrolitu podstawowego w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Zastosowano kompensację iR. Potencjały podano względem ferrocenu jako wzorca wewnętrznego, którego dodano pod koniec pomiaru.

### 2.2. Synteza kompleksu $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{OH})(\text{OPr}^i)]$

Do roztworu  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  (0,50 g, 0,65 mmol) w 50  $\text{cm}^3$  dichlorometanu dodano nadmiar wilgotnego izopropanolu (ok. 0,5 %  $\text{H}_2\text{O}$ , 1 ml) i  $\text{Et}_3\text{N}$  (0,5  $\text{cm}^3$ ). Reagenty mieszano i ogrzewano w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 1 h. Różowoczerwony roztwór schłodzono do temperatury pokojowej i odsączono od białego osadu soli  $\text{Et}_3\text{NH}^+\text{I}^-$ . Do przesączu dodano *n*-heksanu i pozostawiono mieszaninę w temperaturze  $-10^\circ\text{C}$  przez noc. Mieszaninę zdekantowano i przesączono, a klarowny roztwór odparowano do sucha *in vacuo*. Pozostałość rozpuszczono w niewielkiej objętości dichlorometanu i rozdzielono na kolumnie, stosując mieszaninę dichlorometan/acetone (8:1 v:v) jako eluent oraz żel krzemionkowy (Silica Gel 60, 70-230 mesh, Merck) jako fazę stacjonarną. Pierwsza frakcja (pomarańczowa) stanowiła poprzednio opisany [7] kompleks  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{OPr}^i)_2]$ , druga frakcja (czerwona) – badany związek, który krystalizowano z mieszaniny dichlorometanu z *n*-heksanem. Uzyskane mikrokryształy suszono w temp.  $80^\circ\text{C}$  oraz pod próżnią. Otrzymano 0,22 g (67,8%)  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{OH})(\text{OPr}^i)]$ .

## 3. Wyniki i dyskusja

Kompleks  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{OH})(\text{OPr}^i)]$  otrzymano w reakcji  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2]$  z wilgotnym izopropanolem w obecności trietyloaminy, która promuje podstawienie dwóch

miejsc koordynacyjnych; przejściowo powstaje nietrwały paramagnetyczny (17e) kompleks Mo zielonej barwy. Badany związek scharakteryzowano metodami spektroskopii IR, ESI-MS i  $^1\text{H}$  NMR w pełni potwierdzając jego strukturę. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

**Charakterystyka spektroskopowa i elektrochemiczna kompleksu  
[Mo(NO)(Tp<sup>Me2</sup>)(OH)(OPr<sup>t</sup>)]**

IR <sup>a</sup> /cm <sup>-1</sup>	1663s, 1624s ( $\nu_{\text{NO}}$ ); 3586m ( $\nu_{\text{O-H}}$ ); 2547w ( $\nu_{\text{B-H}}$ ); 1543 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ); 1451-1374 ( $\nu_{\text{C-Me, arom.}}$ ); 2965m-2867w ( $\nu_{\text{C-H}}^{\text{Me, alif./arom.}}$ )
ESI-MS <sup>b</sup> <i>m/z</i>	502,2 (502,2) [ $M + \text{H}$ ] <sup>+</sup> , 484,6 (484,2) [ $M - \text{OH}$ ] <sup>+</sup> , 1000,2 (999,3) [ $2M + \text{H}$ ] <sup>+</sup> , 442,4 (442,1) [ $M - \text{OPr}^t$ ] <sup>+</sup>
<sup>1</sup> H NMR $\delta_{\text{H}}$ /ppm (multipletowość, integracja) <sup>c</sup>	8,67 (br, 1 H, OH), 6,11 (sp, 1 H, OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>ab</sub> = 6,0 Hz), 5,86, 5,79, 5,74 (s × 3, 3 × 1 H, Me <sub>2</sub> C <sub>3</sub> HN <sub>2</sub> ), 2,53, 2,50, 2,36, 2,35, 2,33, 2,32 (s × 6, 6 × 3 H, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> HN <sub>2</sub> ), 1,51, 1,33 (d, 6 H, d, 6 H, OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>ab</sub> = 6,0 Hz)
$E_{1/2}$ <sup>d</sup> /V ( $\Delta E_p$ <sup>e</sup> /mV)	-1,87 (285), +0,90 <sup>f</sup>

<sup>a</sup> Zarejestrowano w pastylce KBr; s = intensywne, m = średnio intensywne, w = słabe.

<sup>b</sup> Najbardziej intensywny pik; wartości w nawiasach oparte na rozkładzie izotopowym obliczono programem ChemCalc (<http://www.chemcalc.org/>).

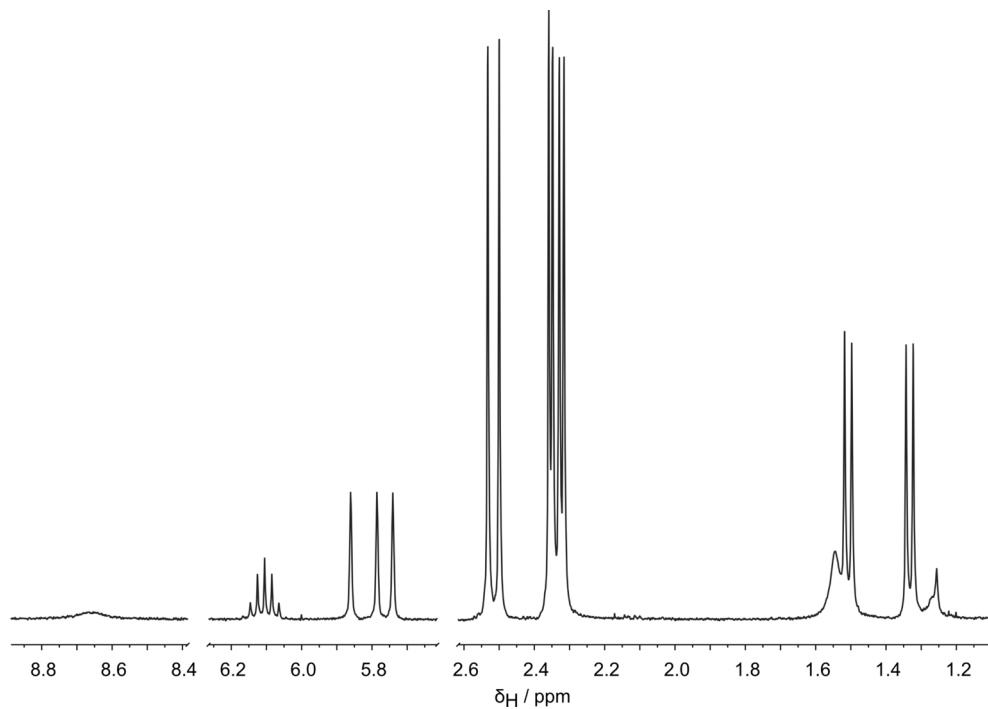
<sup>c</sup> Widma zarejestrowano przy 300 MHz w CDCl<sub>3</sub>; s = singlet, d = dublet, t = tryplet, sp = septet, br = sygnał szeroki.

<sup>d</sup>  $E_{1/2} = (E_{p,c} + E_{p,a})/2$ ; potencjały wzgl. Fc<sup>+</sup>/Fc zmierzone w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/0,1 M [<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>] na elektrodzie Pt przy szybkości skanowania 0,1 V s<sup>-1</sup>; stężenie kompleksu *ca.* 1 mM; Oszacowany błąd  $E_{1/2}$  wynosi ±5 mV.

<sup>e</sup> Różnica pomiędzy potencjałami pików anodowego i katodowego (dla pary Fc<sup>+</sup>/Fc  $\Delta E_p = 60$ –65 mV).

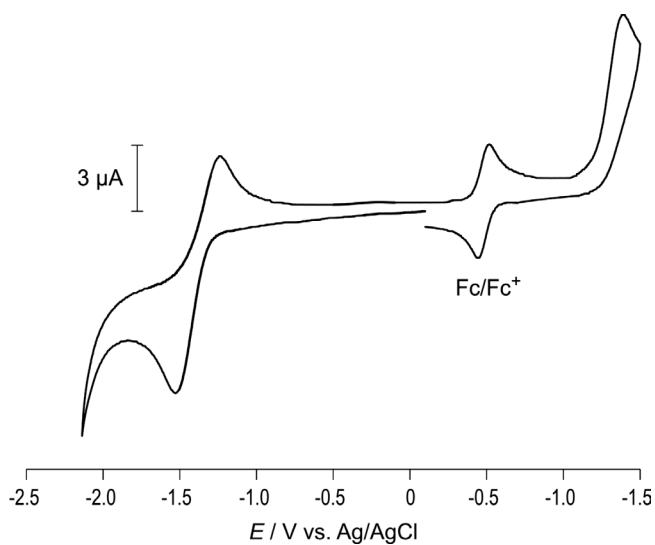
<sup>f</sup> Proces nieodwracalny, potencjał pików anodowego.

W widmie IR, obok pasm charakterystycznych dla liganda [Tp<sup>Me2</sup>]<sup>-</sup>, występują dwa ostre pasma  $\nu_{\text{NO}}$  (1663–1624 cm<sup>-1</sup>), co zapewne jest efektem związanym z ciałem stałym (ang. *solid state effect*). Podobne zjawisko zostało zaobserwowane wcześniej dla kompleksu [Et<sub>3</sub>NH][Mo(NO)(Tp<sup>Me2</sup>)Cl<sub>2</sub>] [8]. Ligand hydrokso daje wyraźne ostre pasmo ( $\nu_{\text{O-H}} = 3586$  cm<sup>-1</sup>), co pozwala sądzić, że cząsteczki kompleksu nie oddziałują ze sobą za pomocą wiązań wodorowych OH<sup>-</sup>OH. Analiza masowa ESI wykazała obecność, oprócz dominujących jonów pseudomolekularnych [ $M + \text{H}$ ]<sup>+</sup> sygnały od tworzącego się w fazie gazowej dimeru [ $2M + \text{H}$ ]<sup>+</sup> i jonów fragmentacyjnych [ $M - \text{OH}$ ]<sup>+</sup> i [ $M - \text{OPr}^t$ ]<sup>+</sup>. Ze względu na bogaty rozkład izotopowy Mo w widmie obserwuje się klastry obejmujące szeroki zakres *m/z*. Widmo <sup>1</sup>H NMR (rys. 2) odzwierciedla brak płaszczyzny symetrii w cząsteczce kompleksu, wykazując trzy singlety pochodzące od protonów H<sup>4</sup> pirazolilowych ( $\delta$  5,86–5,74) oraz sześć sygnałów o tej samej multipletowości od protonów grup metylowych ( $\delta$  2,53–2,32) liganda [Tp<sup>Me2</sup>]<sup>-</sup>. Silne właściwości elektroakceptorowe rdzenia {Mo–NO}<sup>4</sup> powodują odsłanianie protonu metinowego, który daje septet (stała sprzężenia spinowo-spinowego <sup>3</sup>J<sub>ab</sub> = 6,0 Hz) przy relatywnie niskim polu  $\delta$  6,11 w porównaniu z 2-propanolem ( $\delta$  3,94). Obecność dwóch dubletów przy  $\delta$  1,51 i 1,33 wynika z ograniczenia rotacji liganda OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> przez przestrzennie rozbudowany tris(pirazolilo)boran. Proton liganda OH, nie zawsze widoczny z powodu szybkiej wymiany [9], reprezentowany jest szerokim sygnałem przy 8,67 ppm.



Rys. 2. Widmo <sup>1</sup>H NMR kompleksu [Mo(NO)(Tp<sup>Me2</sup>)(OH)(OPr<sup>t</sup>)]

Fig. 2. <sup>1</sup>H NMR spectrum of [Mo(NO)(Tp<sup>Me2</sup>)(OH)(OPr<sup>t</sup>)]



Rys. 3. Woltamogram cykliczny kompleksu [Mo(NO)(Tp<sup>Me2</sup>)(OH)(OPr<sup>t</sup>)]

Fig. 3. Cyclic voltammogram of [Mo(NO)(Tp<sup>Me2</sup>)(OH)(OPr<sup>t</sup>)]

Właściwości elektrochemiczne  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{OH})(\text{OPr}^i)]$  zbadano metodą woltametrii cyklicznej (rys. 3) w dichlorometanie. Kompleks ulega quasi-odwracalnej  $1e$  redukcji przy potencjale  $-1,87$  V typowym dla bisalkoksylianów  $\{\text{Mo}(\text{NO})\text{Tp}^x\}^{2+}$ . Różnica pomiędzy potencjałami pików anodowego i katodowego  $\Delta E_p^{\text{red}}$ , znacznie większa od wartości  $59$  mV charakteryzującej proces elektrochemicznie odwracalny (jak utlenienie Fc), świadczy o spowolnionym przeniesieniu elektronu. Przy  $+0,90$  V obserwuje się falę anodową związaną z całkowicie nieodwracalnym  $1e$  utlenieniem. Podobne nieodwracalne procesy odpowiadające powstawaniu nietrwałych monokationów, o formalnej  $15e$  konfiguracji Mo, obserwowano wcześniej dla kompleksów bishydrokso i bis(2-metoksyetanolo) nitrozylmolibdenu(II) [4].

#### 4. Podsumowanie

W artykule opisano syntezę mieszanego hydrokso(izopropokso) kompleksu nitrozylmolibdenu(II),  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{OH})(\text{OPr}^i)]$ , który wydzielono jako produkt reakcji  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})\text{I}_2]^-$  (generowany *in situ*) z izopropanolem i wodą. Przeprowadzone badania spektroskopowe (IR, ESI-MS,  $^1\text{H-NMR}$ ) i woltamperometryczne w pełni potwierdziły strukturę badanego związku. Występowanie dwóch pasm  $\nu_{\text{NO}}$  w widmie IR ( $\Delta\nu_{\text{NO}} = 39$   $\text{cm}^{-1}$ ) jest nietypowe dla tego typu kompleksów jednocentrowych i świadczy o występowaniu specyficznych oddziaływań w ciele stałym. Dalsza dyskusja będzie możliwa po uzyskaniu danych dyfrakcyjnych.

#### Literatura

- [1] McCleverty J.A., Ward M.D., Jones C.J., Comments on Inorg. Chem., 2001, 22, 293.
- [2] Romańczyk P.P., Noga K., Włodarczyk A.J., Nitek W., Broclawik E., Inorg. Chem., 2010, 49, 7676.
- [3] Włodarczyk A.J., Romańczyk P.P., Inorg. Chim. Acta, 2009, 362, 4635.
- [4] Włodarczyk A.J., Romańczyk P.P., Lubera T., Kurek S.S., Electrochem. Commun., 2008, 10, 1856.
- [5] Romańczyk P.P., Włodarczyk A.J., Kurek S.S., Electrocatalysis of dehalogenation by Mo and W alkoxides, 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2010, Nicea, Francja.
- [6] Reynolds S.J., Smith C.F., Jones C.J., McCleverty J.A., Bower D.C., Templeton J.L., Inorg. Synth., 1985, 23, 4.
- [7] Włodarczyk A.J., Romańczyk P.P., Lubera T., Nitek W., Czasopismo Techniczne, z. 1-Ch/2008, Wyd. Politechniki Krakowskiej, 2008, 155.
- [8] McWhinnie S.L.W., Jones C.J., McCleverty J.A., Collison D., Mabbs F.E., Polyhedron, 1992, 11, 2639.
- [9] McCleverty J.A., Rae A.E., Wołochowicz I., Bailey N.A., Smith J.M.A., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1982, 951.