

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

**SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI ELEKTROCHEMICZNE  
BISKREZOLANOWYCH KOMPLEKSÓW  
NITROZYLOWYCH MOLIBDENU****SYNTHESIS AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF  
BISCRESOLATO MOLYBDENUM NITROSYL  
COMPLEXES****Streszczenie**

Otrzymano i scharakteryzowano spektroskopowo i elektrochemicznie nowe biskrezolanowe kompleksy nitrozylowe molibdenu  $[\text{Mo}(\text{NO})\{\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3)\}(\text{OR})_2]$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}m$  lub  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}p$ ). W voltamogramach obserwowano jeden odwracalny (izomer *para*) lub quasi-odwracalny (izomer *meta*) proces jednoelektronowej redukcji przy  $E_{1/2} \approx -1,32 \text{ V vs Fc}$ . Badane kompleksy ulegają redukcji trudniej (przesunięcie katodowe ponad 100 mV) w porównaniu z  $[\text{Mo}(\text{NO})\{\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3)\}(\text{OPh})_2]$ , co odzwierciedla wpływ aktywacji pierścieni fenylowych przez grupy metylowe.

*Słowa kluczowe: kompleksy nitrozylowe molibdenu, kompleksy tris(pirazolilo)boranowe, kompleksy krezolanowe*

**Abstract**

New biscresolato molybdenum nitrosyl complexes  $[\text{Mo}(\text{NO})\{\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3)\}(\text{OR})_2]$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}m$  or  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}p$ ) have been synthesised and characterised spectroscopically and electrochemically. In their voltammograms one reversible (isomer *para*) or quasi-reversible (isomer *meta*) one-electron processes at  $E_{1/2} \approx -1.32 \text{ V vs Fc}$  were observed. The investigated complexes are harder to reduce (cathodic shift greater than 100 mV) than  $[\text{Mo}(\text{NO})\{\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3)\}(\text{OPh})_2]$ , which reflects the influence of activation of phenyl rings by methyl groups.

*Keywords: molybdenum nitrosyl complexes, tris(pyrazolyl)borato complexes, cresolate complexes*

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

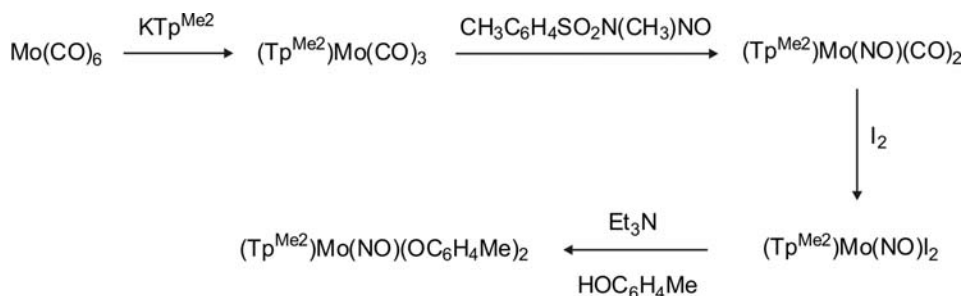
## 1. Wstęp

Kompleksy  $[\text{Mo}^{\text{II}}(d^4)(\text{NO}^+)(\text{Tp}^{\text{Me}2-})\text{X}^-(\text{Y}^-)]$ , zawierające formalnie 16e centrum metaliczne, mają dobrze zdefiniowany, często odwracalny potencjał redukcyjny  $E_{1/2}$ , którego wartość można modyfikować w zakresie od  $-0,35$  do  $-2,55$  V vs Fc, tj. aż do ok. 2200 mV, dobierając ligandy X, Y [1, 2]. Ostatnio wykazano, że zredukowane formy tych kompleksów, zawierające rdzeń  $\{\text{Mo}(\text{NO})\}^{2+}$  związany z ligandami O-donorowymi ( $\text{X} = \text{Y}$ ), katalizują proces katodowej redukcji chloroformu [3]. Wielkość obniżenia nadpotencjału związanego z tym procesem zależy od potencjału redukcyjnego kompleksu.

W ramach niniejszego artykułu przeprowadzono syntezę i charakterystykę spektroskopową biskrezolanowych kompleksów nitrozylowych molibdenu  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}2})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me})_2]$ . Określono wpływ podstawienia pierścienia fenyłowego grupami  $-\text{CH}_3$  w ligandach na właściwości elektrochemiczne otrzymanych związków kompleksowych.

## 2. Wyniki i dyskusja

Poszczególne etapy syntez kompleksów *para*- i *meta*-biskrezolanowych przedstawiono na schemacie. Prekursor dijdokowy otrzymano zgodnie z metodami opisanymi w literaturze [4].



Budowę kompleksów potwierdzono na podstawie widm IR, ESI-MS i  $^1\text{H}$  NMR (tab. 1).

Widma IR kompleksów bis(*meta*-krezolanowego) i bis(*para*-krezolanowego) zawierają, oprócz pasm charakterystycznych dla liganda  $\text{Tp}^{\text{Me}2}$  pasmo  $\nu_{\text{max}}(\text{NO})$  przy ok.  $1655\text{ cm}^{-1}$ , którego położenie jest praktycznie takie samo jak w widmie  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}2})(\text{OPh})_2]$  [5]. Pasma absorpcji NO w kompleksach biskrezolanowych, w porównaniu z widmem  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}2})\text{I}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me}-p)]$  [5], jest przesunięte w kierunku mniejszych liczb faliowych o ok.  $20\text{ cm}^{-1}$ . Efekt ten jest jednak słabszy niż w przypadku bisalkoksylianowych analogów  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}2})(\text{OR})_2]$ , które absorbują przy częstościach jeszcze bardziej przesuniętych w stronę podczerwieni (ok.  $1640\text{ cm}^{-1}$ ) [6].

Analiza ESIMS wykazała obecność jonów pseudomacierzystych  $[\text{M} + \text{H}]^+$  oraz jonów fragmentacyjnych  $[\text{M} - \text{OC}_6\text{H}_4\text{Me}]^+$  i  $[\text{M} - \text{OC}_6\text{H}_4\text{Me} - \text{C}_6\text{H}_4\text{Me}]^+$ .

Widma  $^1\text{H}$  NMR wskazują na obecność płaszczyzny symetrii przechodzącej przez Mo, NO, B i część  $\text{N}_2\text{C}_3\text{HMe}_2$  liganda  $\text{Tp}^{\text{Me}2}$ , w wyniku czego protony grup metylowych dają cztery singlety w zakresie  $\delta$  2,10–2,40 ppm, natomiast aromatyczne protony  $\text{C}^4$  w pierścieniach pirazolilowych zobrazowane są dwoma sygnałami w zakresie  $\delta$  5,74–5,83 ppm o stosunku powierzchni 1:2.

Tabela 1

Charakterystyka spektroskopowa otrzymanych kompleksów  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me})_2]$ 

Izomer liganda	IR <sup>a</sup> $\nu(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$	Widmo masowe		<sup>1</sup> H NMR $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$ (integracja, multipletowość) <sup>c</sup>		
		$m/z^b$	przyporządk.	CH (pz)	Me (pz)	Ligand $\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me}$
<i>meta</i>	1655	640,1 (639,2) 550,2 (548,2)	$[\text{M} + \text{H}]^+$  $[\text{M} - \text{OC}_6\text{H}_4\text{Me} - \text{C}_6\text{H}_4\text{Me}]^+$	5,83 (2s) 5,74 (1s)	2,40 (3s) 2,32 (6s) 2,23 (6s) 2,10 (3s)	2,40 (6s); $\text{CH}_3$ 7,19 (1t) $J_{\text{HH}} = 7,4$ Hz 6,98 (2s) 7,00 (2d) $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz 6,79 (2d) $J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz
<i>para</i>	1653	532,3 (532,2) 550,2 (548,2)	$[\text{M} - \text{OC}_6\text{H}_4\text{Me}]^+$  $[\text{M} - \text{OC}_6\text{H}_4\text{Me} - \text{C}_6\text{H}_4\text{Me}]^+$	5,82 (2s) 5,74 (1s)	2,40 (3s) 2,33 (6s) 2,22 (6s) 2,11 (3s)	2,39 (6s); $\text{CH}_3$ 7,09 (8m)

<sup>a</sup> Zarejestrowano w pastylce KBr.

<sup>b</sup> Najbardziej intensywny pik klastra; wartości w nawiasach oparte na rozkładzie izotopowym obliczono za pomocą programu ChemCalc [7].

<sup>c</sup> Widma zarejestrowano przy 300 MHz w  $\text{CDCl}_3$ ; s = singlet, d = dublet, t = tryplet, m = multiplet.

Właściwości elektrochemiczne nowych kompleksów biskrezolanowych zbadano metodą woltamperometrii cyklicznej (CV) w dichlorometanie. Wyniki pomiarów przedstawiono w tab. 2 oraz na rys. 1 i 2.

Tabela 2

## Wyniki pomiarów metodą woltamperometrii cyklicznej

Kompleks	Proces redukcji		Proces utlenienia	
	$E_{1/2}^a/\text{V}$	$\Delta E_p^b/\text{mV}$	$E_{1/2}^a/\text{V}$	$\Delta E_p^b/\text{mV}$
$[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me}-m)_2]$	-1,32	225 (190)	+0,98 <sup>c</sup> , +1,27 <sup>c</sup>	-
$[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me}-p)_2]$	-1,31	68 (59)	+0,77 <sup>c</sup> , +0,89 <sup>c</sup> , +1,32 <sup>c</sup>	-
$[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2,4-\text{PhCH}_2})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me}-p)_2]^d$	e	-	+0,77 <sup>c</sup>	-
$[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{OPh})_2]^f$	-1,14	100		

<sup>a</sup> Potencjały formalne względem pary  $\text{Cp}_2\text{Fe}^{+/0}$  zmierzone w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  przy szybkości skanowania  $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; stężenie kompleksu ok.  $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ; zastosowano  $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{PF}_6]$  jako elektrolit podstawowy.

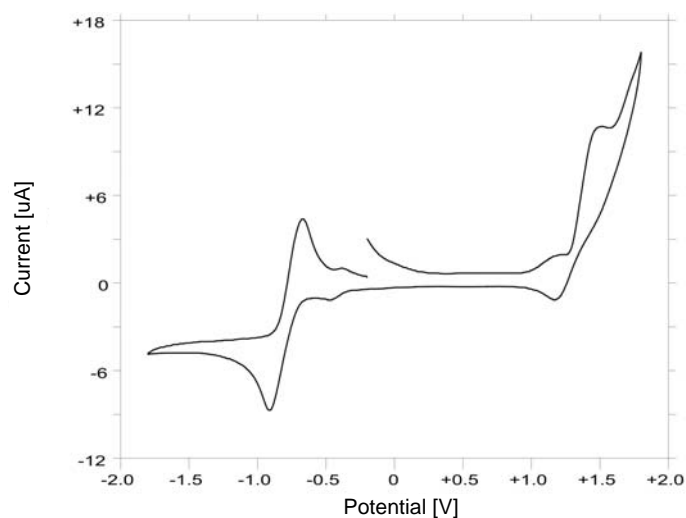
<sup>b</sup> Różnica pomiędzy potencjałami pików anodowego i katodowego; w nawiasie wartość dla pary  $\text{Cp}_2\text{Fe}^{+/0}$ .

<sup>c</sup> Potencjał piku anodowego, proces nieodwracalny.

<sup>d</sup> Dane literaturowe [8]. Pomiar przeprowadzono w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

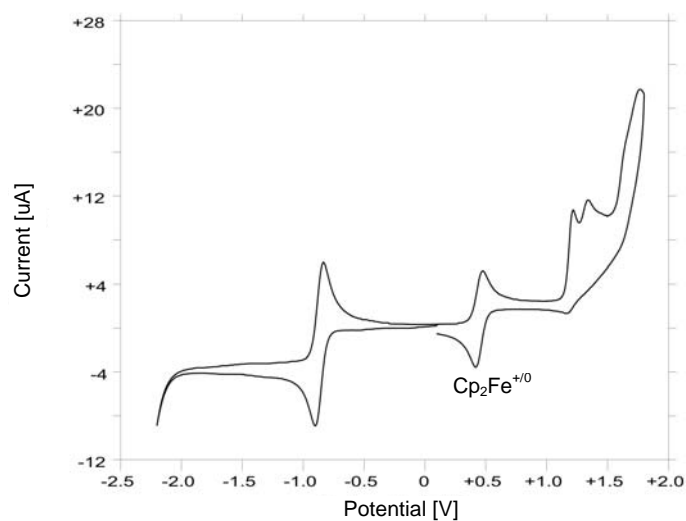
<sup>e</sup> Nie obserwowano procesów redukcji do  $-2,0 \text{ V}$ .

<sup>f</sup> Dane literaturowe [9]. Pomiar przeprowadzono w MeCN, stosując  $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{BF}_4]$  jako elektrolit podstawowy.



Rys. 1. Woltamperogram cykliczny kompleksu  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}2})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me-}m)_2]$

Fig. 1. Cyclic voltammogram of  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}2})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me-}m)_2]$  complex



Rys. 2. Woltamperogram cykliczny kompleksu  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}2})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me-}p)_2]$

Fig. 2. Cyclic voltammogram of  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}2})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me-}p)_2]$  complex

Oba kompleksy ulegają jednemu odwracalnemu (izomer *para*) lub quasi-odwracalnemu (izomer *meta*) procesowi jednoelektronowej redukcji przy praktycznie jednakowym potencjale ( $E_{1/2} \approx -1,32 \text{ V}$ ). Dla analogicznego kompleksu bis(*p*-krezolanowego) z bardziej rozbudowanym ligandem tris(pirazolilo)boranowym  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}2,4\text{-PhCH}_2})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me-}p)_2]$  [8] procesów redukcji nie obserwowano do  $-2,0 \text{ V}$ .

Różnica pomiędzy potencjałami pików anodowego i katodowego,  $\Delta E_p$ , dla procesu redukcji izomeru *meta* oraz pary  $\text{Cp}_2\text{Fe}^{+/0}$  jest znacznie większa od oczekiwanej wartości 59 mV, co świadczy o spowolnionej kinetyce procesu, prawdopodobnie w wyniku blokowania powierzchni elektrody. Nie można wykluczyć, że po kilku skanach powierzchnia elektrody jest pokryta zaadsorbowaną pasywną warstwą spolimeryzowanego *m*-krezolu [10]. Kompleksy biskrezolanowe ulegają redukcji trudniej w porównaniu z  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{OPh})_2]$ , przy potencjałach o ponad 100 mV bardziej katodowych, co odzwierciedla wpływ aktywacji pierścienia fenyłowego przez grupy metylowe. W woltamogramach badanych związków obserwowano także nieodwracalne procesy anodowe związane z utlenieniem zarówno centrum Mo, jak i anionu  $[\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me}]^-$ . Pełna interpretacja procesów utleniania wymaga jednak dodatkowych badań.

### 3. Część eksperymentalna

Widma  $^1\text{H}$  NMR w  $\text{CDCl}_3$  zarejestrowano na spektrometrze 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. Widma ESIMS wykonano za pomocą spektrometru Bruker-Daltonics Esquire 3000 w Zakładzie Neurobiochemii Wydziału Chemii UJ. Widma IR próbek 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  $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ , 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.  $2\times 10^{-3}$  M. Zastosowano platynową elektrodę pracującą. Potencjały podano względem pary  $\text{Cp}_2\text{Fe}^{+/0}$ . Oszacowany błąd  $E_{1/2}$  wynosi  $\pm 10$  mV. Każdy eksperyment przeprowadzono kilkakrotnie w celu potwierdzenia powtarzalności wyników.

#### 3.1. Synteza kompleksu $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me-}m)_2]$

Mieszaninę  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})\text{I}_2]$  (0,50 g, 0,74 mmol), 0,31 ml *m*-krezolu i 3 ml  $\text{Et}_3\text{N}$  w 50 ml suchego dichlorometanu mieszano i ogrzewano w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 10 minut. Czarnobrazowy roztwór schłodzono do temperatury pokojowej, następnie zatężono *in vacuo* i do pozostałości dodano *n*-heksanu. Wytrącony osad odsączono, przemyto niewielką ilością zimnego *n*-heksanu, a następnie rozpuszczono w niewielkiej objętości  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i rozdzielono na kolumnie chromatograficznej, stosując dichlorometan jako eluent oraz żel krzemionkowy (Merck 60 70-230 mesh) jako fazę stacjonarną. Z pierwszej frakcji po zatężeniu wytrącono kompleks, dodając *n*-heksanu. Uzyskany osad suszono w temp.  $80^\circ\text{C}$  oraz pod próżnią. Otrzymano 0,18 g (32%)  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me-}m)_2]$ .

#### 3.2. Synteza kompleksu $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me-}p)_2]$

Do roztworu  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})\text{I}_2]$  (0,50 g, 0,74 mmol) w 50 ml suchego dichlorometanu dodano 0,11 g *p*-krezolu i 10 ml  $\text{Et}_3\text{N}$ . Zawartość mieszano i ogrzewano w temperaturze

wrzenia przez 15 minut. Kompleks otrzymano w formie ciemnobrązowych mikrokryształów, postępując podobnie jak opisano powyżej. Zebraną pierwszą frakcją dodatkowo oczyszczano, stosując krótką kolumnę wypełnioną żelalem krzemionkowym. Bezpostaciowy związek kompleksowy krystalizowano z mieszaniny acetonu lub dichlorometanu z *n*-heksanem. Uzyskano 0,053 g (9,4%)  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me-}p)_2]$ .

#### Literatura

- [1] Briggs T.N., Jones C.J., McCleverty J.A., Neaves B.D., El Murr N., Colquhoun H.M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1985, 1249.
- [2] Włodarczyk A.J., Romańczyk P.P., Kurek S.S., Nitek W., McCleverty J.A., *Polyhedron*, 27, 2008, 783.
- [3] Kurek S.S., Romańczyk P.P., Włodarczyk A.J., *Conference Proceedings. Catalysis for Society, Kraków 2008*, 225.
- [4] Reynolds S.J., Smith C.F., Jones C.J., McCleverty J.A., Bower D.C., Templeton J.L., *Inorg. Synth.*, 23, 1985, 4.
- [5] McCleverty J.A., Denti G., Reynolds S.J., Drane A.S., El Murr N., Rae A.E., Bailey N.A., Adams H., Smith J.M.A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1983, 81.
- [6] McCleverty J.A., *Chem. Soc. Rev.*, 3, 1983, 331.
- [7] Krompiec M., Patiny L., *ChemCalc*, <http://www.chemcalc.org/> (odczyt z dnia 11.09.2008).
- [8] Jeffery J.C., Kurek S.S., McCleverty J.A., Psillakis E., Richardson R.M., Ward M.D., Włodarczyk A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 2559.
- [9] Obaidi N.A., Chaudhury M., Clague D., Jones C.J., Pearson J.C., McCleverty J.A., Salam S.S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1987, 1733.
- [10] Wang J., Jiang M., Lu F., *J. Electroanal. Chem.*, 1998, 444, 127.