

Synthese, Charakterisierung und Untersuchung der Verbindungen Hydrotris(1-pyrazolyl)borato-technetium(VII)-trioxid und Hydrotris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)borato-technetium(VII)trioxid, LX. Mitteilung*

Synthesis, Characterization and Investigation of Hydrotris(1-pyrazolyl)borato-technetium(VII) Trioxide and Hydrotris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)borato-technetium(VII) Trioxide

Jürgen E. Joachim^{a,b}, Christos Apostolidis^c, Basil Kanellakopoulos^{a,b*}, Ralf Maier^a und Manfred L. Ziegler[†]

^a Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Heiße Chemie, Postfach 3640, D-W-7500 Karlsruhe

^b Anorganisch chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, D-W-6900 Heidelberg

^c Kommission der Europäischen Gemeinschaften, Gemeinsame Forschungsstelle, Institut für Transurane, Postfach 2340, D-W-7500 Karlsruhe

Z. Naturforsch. **48b**, 227–229 (1993); eingegangen am 11. November 1992

Technetium(VII) Complexes, Poly-(1-pyrazolyl)borato Ligands, Trioxotechnetium(VII) Cation

The compounds $[\text{HB}(\text{Pz})_3]\text{TcO}_3$ and $[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]\text{TcO}_3$ were synthesized by reaction of Tc_2O_7 with $\text{K}[\text{HB}(\text{Pz})_3]$ and $\text{Na}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]$ in THF. The IR, ^1H NMR, UV, EI-MS spectroscopic data are reported and discussed.

Die Chemie metallorganischer Verbindungen mit höherwertigen Zentralionen hat in den letzten Jahren stark an Bedeutung gewonnen. So wurden eine Reihe von Verbindungen synthetisiert und eingehend beschrieben, in denen das $\text{Re}(\text{VII})\text{O}_3^+$ -Fragment an verschiedenen Liganden fixiert und stabilisiert wurde. Wichtige Vertreter dieser Reihe sind die Komplexe CH_3ReO_3 [1], $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$ [2], $[\text{HB}(\text{Pz})_3]\text{ReO}_3$ [3] und $[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]\text{ReO}_3$ [4]. Natürlich ist es von großem Interesse, das homologe TcO_3^+ -Fragment an analoge Liganden zu binden, die entsprechenden Komplexe zu isolieren

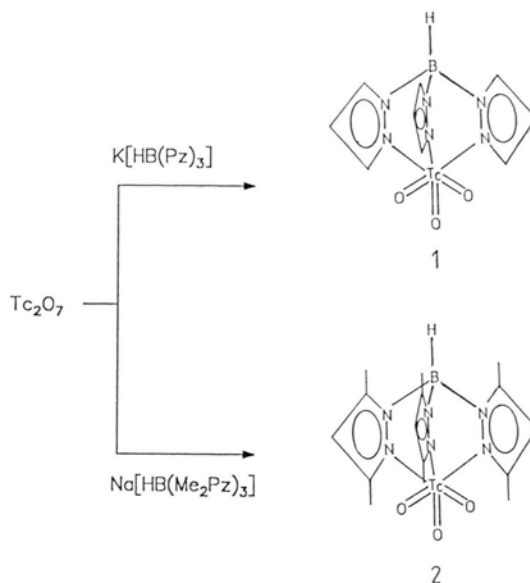
[†] Teil VIII siehe Ref. [6a].

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. B. Kanellakopoulos.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-W-7400 Tübingen
0932-0776/93/0200-0227/\$ 01.00/0

und deren Eigenschaften in Analogie zu den homologen Rheniumverbindungen zu untersuchen, was bisher nur bei der Verbindung CH_3TcO_3 gelang [5].

Im Rahmen unserer Arbeiten mit Poly(1-pyrazolyl)borato-Liganden [6] haben wir die Verbindungen $[\text{HB}(\text{Pz})_3]\text{TcO}_3$ (**1**) und $[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]\text{TcO}_3$ (**2**) synthetisiert. Man erhält **1** und **2** aus Tc_2O_7 und den entsprechenden Alkalisalzen $\text{K}[\text{HB}(\text{Pz})_3]$ bzw. $\text{Na}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]$ in THF.



Im Gegensatz zu ihren Rheniumhomologen sind **1** und **2** nicht farblos, sondern schwach (**1**) bis intensiv gelb (**2**). In Pentan und Hexan sind die luftstabilen Komplexe unlöslich, mäßige Löslichkeit zeigen sie in polaren Lösungsmitteln wie Aceton, THF, Ether und CH_2Cl_2 . Sie sind somit etwas besser löslich als die analogen Rheniumverbindungen [7]. Während die Rheniumkomplexe im Vakuum (10^{-2} Torr) schon ab 150°C sublimierbar sind, lassen sich sowohl **1** als auch **2** nicht sublimieren, sondern sie zersetzen sich bei höheren Temperaturen. Daß die analogen Rheniumkomplexe eine höhere thermische Stabilität aufweisen, ist auch am Vergleich der Schmelz- oder Zersetzungspunkte erkennbar. Während sich **1** oberhalb 185°C und **2** bei $T > 234^\circ\text{C}$ zersetzen, treten bei den analogen Rheniumkomplexen erst bei $T > 290^\circ\text{C}$ bzw. $T > 323^\circ\text{C}$ Zersetzungserscheinungen auf [7]. Durch Extraktion der Technetiumverbindungen mit Pentan/Ether (1:1) erhält man zwar gelbe plättchenförmige Kristalle von großer Reinheit, ihre Qualität reicht jedoch nicht aus für eine Bestimmung der Kristall- und Molekülstruktur



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

durch Röntgenstrukturanalyse. Die neuen Tc-Komplexe wurden anhand IR-, $^1\text{H-NMR}$ -, EI-MS- und Absorptionsspektroskopie eingehend charakterisiert. Zusätzlich wurde eine Technetiumbestimmung mittels Flüssigkeitsszintillationspektroskopie durchgeführt.

Die IR-Spektren, aufgenommen an KBr-Preßlingen, zeigen für $\nu(\text{Tc}=\text{O})$ unterschiedliche Aufspaltungen. Die Banden von **1** liegen bei 921 (sh, m), 897 (vs), 884 (vs), 868 (s) und 853 (m) cm^{-1} . **2** zeigt dagegen eine geringere Aufspaltung mit zwei Banden bei 884 (vs) und 862 (s) cm^{-1} . Die $\nu(\text{B}-\text{H})$ -Bande von **1** liegt bei 2520 (m), die von **2** bei 2545 (m) cm^{-1} .

Das Elektronenabsorptionsspektrum von **1** zeigt ein Absorptionsmaximum des Charge-Transfer-Übergangs $\text{L} \rightarrow \text{M}$ bei 265 nm ($= 37736 \text{ cm}^{-1}$), **2** zeigt ein Absorptionsmaximum $\text{CT}_{\text{L}^* \rightarrow \text{M}}$ bei 274 nm ($= 36496 \text{ cm}^{-1}$). Die molaren Extinktionskoeffizienten der Absorptionsbanden liegen bei $\epsilon = 10501$ (**1**) und $13261 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (**2**). Die Methylsubstituenten bei **2** bewirken durch ihre +I-Effekte eine Erhöhung der Elektronendichte in den Ringen, einen kleineren HOMO-LUMO-Abstand und folglich einen Elektronenübergang bei niedrigeren Energien ($\Delta E = 1240 \text{ cm}^{-1}$) [8].

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beider Verbindungen treten die zu erwartenden Signale der Protonen der Pyrazolringe auf. **1** zeigt drei Signale gleicher Intensität bei 6,32 ppm (t, 3H), 7,64 ppm (d, 3H) und 8,22 ppm (d, 3H). Daraus folgt eine Äquivalenz der Pyrazolringe in Lösung. Entsprechend findet man bei **2** drei Singuletts im Verhältnis 3:3:1 bei 2,33 ppm (9H, CH_3), 2,81 ppm (9H, CH_3) und 5,84 ppm (3H, CH).

EI-Massenspektroskopische Untersuchungen zeigen jeweils den Molpeak ($m/z = 360$, $I_{\text{rel}} = 53,3\%$, bzw. $m/z = 444$, $I_{\text{rel}} = 7,4\%$). **1** und **2** fragmentieren in der gleichen Art: Vom Molekül spaltet sich ein Pyrazol bzw. Dimethylpyrazol ab, und es resultieren zwei Fragmentpeaks bei $m/z = 292$ ($I_{\text{rel}} = 100\%$) und $m/z = 68$ ($I_{\text{rel}} = 53,5\%$) bei **1** und $m/z = 348$ ($I_{\text{rel}} = 100\%$) bzw. $m/z = 95$ ($I_{\text{rel}} = 98\%$) bei **2**.

Über das chemische Verhalten und weiterführende Reaktionen von **1** und **2** berichten wir demnächst. Außerdem sind wir bestrebt, Kristalle zu züchten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Experimentelles

a) Materialien

Tc_2O_7 wurde durch Oxidation von aus NH_4TcO_4 hergestellten metallischem Technetium

mit reinem Sauerstoff in quantitativer Ausbeute synthetisiert. Die Verbindungen $\text{K}[\text{HB}(\text{Pz})_3]$ und $\text{Na}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]$ wurden durch Umsetzung von KBH_4 bzw. NaBH_4 mit Pyrazol bzw. 3,5-Dimethylpyrazol erhalten [9].

b) Instrumentelle Untersuchungen

Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer 283 IR-Spektrometer, die Elektronenabsorptionsspektren mit einem Perkin-Elmer Lambda-9-UV/VIS/NIR-Spektrometer aufgenommen. Die quantitative Technetium-99-Analyse erfolgte durch Messung der β -Radioaktivität mittels eines Flüssigszintillationszählers Beckmann LS 6800. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit einem Bruker-AC-250-NMR-Spektrometer aufgenommen, EI-Massenspektren mit einem Finnigan MAT 4500. Bei der Durchführung sämtlicher Arbeiten unter Argon wurde auf absoluten Luft- und Feuchtigkeitsausschluß geachtet. Die Arbeiten mit Technetium wurden in einem Handschuhkasten durchgeführt.

c) Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von **1** und **2**

340 mg (1,09 mmol) bzw. 230 mg (0,74 mmol) Tc_2O_7 werden in 40 ml THF gelöst und die Lösung mit fl. Stickstoff ausgefroren. Nun wird die stöchiometrische Menge $\text{K}[\text{HB}(\text{Pz})_3]$ (276 mg, 1,09 mmol) bzw. $\text{Na}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]$ (240 mg, 0,75 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung langsam auftauen gelassen, wobei ein Magnetührer von Anfang an in Betrieb ist. Die zu Beginn hellgelbe Lösung färbt sich langsam braun bis dunkelbraun, wobei sich ein gelber Niederschlag bildet. Man rührt bei R.T. noch eine Stunde, filtriert dann den Niederschlag ab und wäscht jeweils zweimal mit Wasser und einmal mit Aceton. Der getrocknete Rückstand wird mit Pentan/Ether (1:1) extrahiert, wobei das Produkt in Form von gelben Plättchen analysenrein (Tc) auskristallisiert.

d) Ausbeuten und Analysen

1: 128 mg (0,38 mmol) = 35% bezogen auf Tc_2O_7 ; Fp. $>185^\circ\text{C}$ (Zers.); $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{BN}_6\text{O}_3\text{Tc}$ (360,03), Tc-Analyse: gef. 27,63% (ber. 27,50%); IR (KBr): $\nu(\text{Tc}=\text{O})$ [cm^{-1}] 921 (sh, m), 897 (vs), 884 (vs), 868 (s), 853 (m) $\nu(\text{B}-\text{H})$ [cm^{-1}]: 2520 (m); UV/VIS [nm_{max}]: 265; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 K) δ [ppm]: 6,32 (t, 3H, CH), 7,64 (d, 3H, CH), 8,22 (d, 3H, CH); EI-MS: $\text{M}^+ = 360$ ($I = 53\%$).

2: 135 mg (0,33 mmol) = 41% bezogen auf Tc_2O_7 ; Fp. $>234^\circ\text{C}$ (Zers.); $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{BN}_6\text{O}_3\text{Tc}$

(444,19), Tc-Analyse: gef. 22,40% (ber. 22,29%); IR (KBr): $\nu(\text{Tc}=\text{O})$ [cm^{-1}]: 884 (vs), 862 (s); $\nu(\text{B}-\text{H})$ [cm^{-1}]: 2545 (m); UV/VIS [nm_{max}]: 274; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 K) δ [ppm]: 2,33 (s, 9H, CH_3), 2,81 (s, 9H, CH_3), 5,84 (s, 3H, CH); $\text{M}^+ = 444$ (I = 5,6%).

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung von Personalmitteln, Herrn Ernst Dornberger für die Herstellung von Tc_2O_7 , Herrn Werner Roth für die massenspektroskopischen Untersuchungen und Herrn Jakob Müller für die Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

- [1] a) W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **300**, 111 (1986);
b) F. Bottomley und L. Sutin, *Adv. Organomet. Chem.* **28**, 339 (1988);
c) W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, W. Wagner, J. K. Felixberger und E. Herdtweck, *Angew. Chem.* **100**, 420 (1988);
d) J. Kochi und S. Wolowiec, *J. Inorg. Chem.* **30**, 1215 (1991).
- [2] a) W. A. Herrmann, E. Voss und M. Flöel, *J. Organomet. Chem.* **297**, C5 (1985);
b) W. A. Herrmann, M. Flöel, J. Kulpe, J. K. Felixberger und E. Herdtweck, *ibid.* **355**, 297 (1988);
c) E. Herdtweck, P. Kiprof, W. A. Herrmann, J. G. Kuchler und I. Degnan, *Z. Naturforsch.* **45b**, 937 (1990);
d) J. Okuda, E. Herdtweck und W. A. Herrmann, *Inorg. Chem.* **27**, 1254 (1988).
- [3] I. A. Degnan, W. A. Herrmann und E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **123**, 1347 (1990).
- [4] B. J. Coe, *Polyhedron* **11**, 1085 (1992).
- [5] a) W. A. Herrmann, R. Alberto, P. Kiprof und F. Baumgärtner, *Angew. Chem.* **102**, 208 (1990);
b) B. Kanellakopoulos, B. Nuber, K. Raptis und M. L. Ziegler, *Z. Naturforsch.* **46b**, 55 (1991).
- [6] a) J. E. Joachim, C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, R. Maier, N. Marques, D. Meyer, J. Müller, A. Pires de Matos, B. Nuber, J. Rebizant und M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, im Druck;
b) A. Domingos, J. P. Leal, J. Marçalo, N. Marques, A. Pires de Matos, I. Santos, M. Silva, B. Kanellakopoulos, R. Maier, C. Apostolidis und J. A. Martinho Simoes, *European J. Solid State Inorg. Chem.* **28**, 413 (1991);
c) C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, R. Maier, N. Marques, A. Pires de Matos und I. Santos, 20^{èmes} Journées des Actinides, Prague, 17–20 April (1990);
d) C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, R. Maier, D. Meyer, N. Marques und J. Rebizant, 21^{èmes} Journées des Actinides, Montechoro, Algarve – Portugal, 28. April–1. Mai (1991);
e) C. Apostolidis, D. Meyer, J. Rebizant, R. Maier, B. Kanellakopoulos, N. Marques, A. Pires de Matos und I. Santos, 22^{èmes} Journées des Actinides, Méribel, France, 22–25 April (1992).
- [7] Eigene unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] Zu analogen Ergebnissen kommt man beim Vergleich der Verbindung $\text{HB}(\text{Pz})_3\text{Tc}(\text{CO})_3$ mit $\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_3\text{Tc}(\text{CO})_3$ (Ref. [6a]).
- [9] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1842 (1966).