

## Phosphorescent complexes of $\{\text{Mo6I8}\}^{4+}$ with triazoles: [2+3] cycloaddition of alkynes to $[\text{Mo6I8}(\text{N3})6]^{2-}$

Mironova A.D., Mikhailov M.A., Brylev K.A., Gushchin A.L., Sukhikh T.S., Sokolov M.N.  
Kazan Federal University, 420008, Kremlevskaya 18, Kazan, Russia

---

### Abstract

© The Royal Society of Chemistry and the Centre National de la Recherche Scientifique.  $(\text{Bu4N})_2[\text{Mo6I8}(\text{N3})6]$ , prepared in a clean high-yield reaction from  $(\text{Bu4N})_2[\text{Mo6I8}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$  and  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ , undergoes [3+2] cycloaddition with  $\text{CH}_3\text{O}(\text{O})\text{CC}(\text{O})\text{OCH}_3$  with the formation of a novel hexakis(triazolate) complex,  $(\text{Bu4N})_2[\text{Mo6I8}(\text{N3C}_2(\text{COOCH}_3)_2)_6]$  with symmetrically coordinated 4,5-di(carbomethoxy)triazol-2-yl ligands. The product was characterized by X-ray analysis, NMR, IR and ESI-mass spectrometry. It undergoes a quasi reversible oxidation in  $\text{CH}_3\text{CN}$  at  $E_{1/2} = 1.36$  V (vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) and is red-light emissive upon UV photoexcitation. Reaction with methylpropiolate also yields a corresponding hexakis(triazolate) complex,  $[\text{Mo6I8}(\text{N3C}_2\text{H}(\text{COOCH}_3))_6]^{2-}$ , which exists as a 1:1 mixture of two isomers. Alkynes that lacking strongly electron-withdrawing substituents fail to undergo the cycloaddition reaction. This journal is

<http://dx.doi.org/10.1039/d0nj04259e>

---

### References

- [1] N. Prokopuk and D. F. Shriver, in *Advances in Inorganic Chemistry*, ed., A. G. Sykes, Academic Press, 1998, vol. 46, pp. 1-49
- [2] T. G. Gray C. M. Rudzinski E. E. Meyer R. H. Holm D. G. Nocera *J. Am. Chem. Soc.* 2003 125 4755 4770
- [3] S. Cordier Y. Molard K. A. Brylev Y. V. Mironov F. Grasset B. Fabre N. G. Naumov *J. Cluster Sci.* 2015 26 53 81
- [4] M. A. Mikhailov K. A. Brylev P. A. Abramov E. Sakuda S. Akagi A. Ito N. Kitamura M. N. Sokolov *Inorg. Chem.* 2016 55 8437 8445
- [5] M. N. Sokolov K. A. Brylev P. A. Abramov M. R. Gallyamov I. N. Novozhilov N. Kitamura M. A. Mikhaylov *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017 4131 4137
- [6] J. A. Jackson C. Turro M. D. Newsham D. G. Nocera *J. Phys. Chem.* 1990 94 4500 4507
- [7] L. Gao M. A. Peay T. G. Gray *Chem. Mater.* 2010 22 6240 6245
- [8] K. Kirakci P. Kubát J. Langmaier T. Polívka M. Fuciman K. Fejfarová K. *Lang Dalton Trans.* 2013 42 7224 7232
- [9] Y. Zhao R. R. Lunt *Adv. Energy Mater.* 2013 3 1143 1148
- [10] J. Elistratova M. Mikhailov V. Burilov V. Babaev I. Rizvanov A. Mustafina P. Abramov M. Sokolov A. Konovalov V. Fedin *RSC Adv.* 2014 4 27922 27930
- [11] K. Kirakci V. Šícha J. Holub P. Kubát K. *Lang Inorg. Chem.* 2014 53 13012 13018
- [12] M. A. Shestopalov K. E. Zubareva O. P. Khripko Y. I. Khripko A. O. Solovieva N. V. Kuratieva Y. V. Mironov N. Kitamura V. E. Fedorov K. A. Brylev *Inorg. Chem.* 2014 53 9006 9013
- [13] M. Amela-Cortes S. Paofai S. Cordier H. Folliot Y. Molard *Chem. Commun.* 2015 51 8177 8180
- [14] A. Beltrán M. Mikhailov M. N. Sokolov V. Pérez-Laguna A. Rezusta M. J. Revillo F. Galindo *J. Mater. Chem. B* 2016 4 5975 5979

- [15] O. A. Efremova Y. A. Vorotnikov K. A. Brylev N. A. Vorotnikova I. N. Novozhilov N. V. Kuratieva M. V. Edeleva D. M. Benoit N. Kitamura Y. V. Mironov M. A. Shestopalov A. J. Sutherland Dalton Trans. 2016 45 15427 15435
- [16] A. Renaud F. Grasset B. Dierre T. Uchikoshi N. Ohashi T. Takei A. Planchat L. Cario S. Jobic F. Odobel S. Cordier ChemistrySelect 2016 1 2284 2289
- [17] L. Riehl A. Seyboldt M. Ströbele D. Enseling T. Jüstel M. Westberg P. R. Ogilby H.-J. Meyer Dalton Trans. 2016 45 15500 15506
- [18] A. O. Solovieva Y. A. Vorotnikov K. E. Trifonova O. A. Efremova A. A. Krasilnikova K. A. Brylev E. V. Vorontsova P. A. Avrorov L. V. Shestopalova A. F. Poveshchenko Y. V. Mironov M. A. Shestopalov J. Mater. Chem. B 2016 4 4839 4846
- [19] A. M. Cheplakova A. O. Solovieva T. N. Pozmogova Y. A. Vorotnikov K. A. Brylev N. A. Vorotnikova E. V. Vorontsova Y. V. Mironov A. F. Poveshchenko K. A. Kovalenko M. A. Shestopalov J. Inorg. Biochem. 2017 166 100 107
- [20] B. Dierre K. Costuas N. Dumait S. Paofai M. Amela-Cortes Y. Molard F. Grasset Y. Cho K. Takahashi N. Ohashi T. Uchikoshi S. Cordier Sci. Technol. Adv. Mater. 2017 18 458 466
- [21] J. G. Elistratova K. A. Brylev A. O. Solovieva T. N. Pozmogova A. R. Mustafina L. V. Shestopalova M. A. Shestopalov V. V. Syakayev A. A. Karasik O. G. Sinyashin J. Photochem. Photobiol., A 2017 340 46 52
- [22] C. Felip-León C. Arnau del Valle V. Pérez-Laguna M. I. Millán-Lou J. F. Miravet M. Mikhailov M. N. Sokolov A. Rezusta-López F. Galindo J. Mater. Chem. B 2017 5 6058 6064
- [23] A. O. Solovieva K. Kirakci A. A. Ivanov P. Kubát T. N. Pozmogova S. M. Miroshnichenko E. V. Vorontsova A. V. Chechushkov K. E. Trifonova M. S. Fufaeva E. I. Kretov Y. V. Mironov A. F. Poveshchenko K. Lang M. A. Shestopalov Inorg. Chem. 2017 56 13491 13499
- [24] J. Elistratova I. Strelnik K. Brylev M. A. Shestopalov T. Gerasimova V. Babaev K. Kholin A. Dobrynin E. Musina S. Katsyuba A. Mustafina A. Karasik O. Sinyashin J. Lumin. 2018 196 485 491
- [25] E. V. Svezhentseva Y. A. Vorotnikov A. O. Solovieva T. N. Pozmogova I. V. Eltsov A. A. Ivanov D. V. Evtushok S. M. Miroshnichenko V. V. Yanshole C. J. Eling A. M. Adawi J.-S. G. Bouillard N. V. Kuratieva M. S. Fufaeva L. V. Shestopalova Y. V. Mironov O. A. Efremova M. A. Shestopalov Chem.-Eur. J. 2018 24 17915 17920
- [26] K. Kirakci J. Zelenka M. Rumlová J. Cvačka T. Ruml K. Lang Biomater. Sci. 2019 7 1386 1392
- [27] Y. A. Vorotnikov T. N. Pozmogova A. O. Solovieva S. M. Miroshnichenko E. V. Vorontsova L. V. Shestopalova Y. V. Mironov M. A. Shestopalov O. A. Efremova Mater. Sci. Eng., C 2019 96 530 538
- [28] T. Yoshimura S. Ishizaka Y. Sasaki H.-B. Kim N. Kitamura N. G. Naumov M. N. Sokolov V. E. Fedorov Chem. Lett. 1999 1121 1122
- [29] T. Yoshimura S. Ishizaka K. Umakoshi Y. Sasaki H.-B. Kim N. Kitamura Chem. Lett. 1999 697 698
- [30] T. Yoshimura A. Matsuda Y. Ito S. Ishizaka S. Shinoda H. Tsukube N. Kitamura A. Shinohara Inorg. Chem. 2010 49 3473 3481
- [31] T. Yoshimura C. Suo K. Tsuge S. Ishizaka K. Nozaki Y. Sasaki N. Kitamura A. Shinohara Inorg. Chem. 2010 49 531 540
- [32] A. A. Ivanov M. A. Shestopalov K. A. Brylev V. K. Khlestkin Y. V. Mironov Polyhedron 2014 81 634 638
- [33] S. Akagi S. Fujii T. Horiguchi N. Kitamura J. Cluster Sci. 2017 28 757 772
- [34] S. Akagi S. Fujii N. Kitamura Dalton Trans. 2018 47 1131 1139
- [35] S. Akagi S. Fujii N. Kitamura J. Phys. Chem. A 2018 122 9014 9024
- [36] S. Akagi T. Horiguchi S. Fujii N. Kitamura Inorg. Chem. 2019 58 703 714
- [37] P. Orto H. D. Selby D. Ferris J. R. Maeyer Z. Zheng Inorg. Chem. 2007 46 4377 4379
- [38] X. Tu E. Boroson H. Truong A. Munoz-Castro R. Arratia-Pérez G. S. Nichol Z. Zheng Inorg. Chem. 2010 49 380 382
- [39] X. Tu H. Truong E. Alster A. Munoz-Castro R. Arratia-Pérez G. S. Nichol Z. Zheng Chem.-Eur. J. 2011 17 580 587
- [40] L. F. Szczepura M. K. Oh S. A. Knott Chem. Commun. 2007 4617 4619
- [41] J. L. Durham J. N. Tirado S. A. Knott M. K. Oh R. McDonald L. F. Szczepura Inorg. Chem. 2012 51 7825 7836
- [42] C. P. Chin Y. Ren J. Berry S. A. Knott C. C. McLauchlan L. F. Szczepura Dalton Trans. 2018 47 4653 4660
- [43] K. Kirakci P. Kubát M. Kučeráková V. Šícha H. Gbelcová P. Lovecká P. Grznárová T. Ruml K. Lang Inorg. Chim. Acta 2016 441 42 49
- [44] Y. A. Vorotnikov O. A. Efremova I. N. Novozhilov V. V. Yanshole N. V. Kuratieva K. A. Brylev N. Kitamura Y. V. Mironov M. A. Shestopalov J. Mol. Struct. 2017 1134 237 243
- [45] W. P. Fehlhammer W. Beck Z. Anorg. Allg. Chem. 2015 641 1599 1678
- [46] R. Haiges J. A. Boatz R. Bau S. Schneider T. Schroer M. Yousufuddin K. O. Christe Angew. Chem., Int. Ed. 2005 44 1860 1865
- [47] R. Huisgen Pure Appl. Chem. 1989 61 613 628

- [48] V. V. Rostovtsev L. G. Green V. V. Fokin K. B. Sharpless *Angew. Chem., Int. Ed.* 2002 41 2596 2599
- [49] S. A. Knott J. N. Templeton J. L. Durham A. M. Howard R. McDonald L. F. Szczepura *Dalton Trans.* 2013 42 8132 8139
- [50] M. N. Sokolov M. A. Mihailov E. V. Peresypkina K. A. Brylev N. Kitamura V. P. Fedin *Dalton Trans.* 2011 40 6375 6377
- [51] K. Kirakci K. Fejfarová M. Kučeráková K. *Lang Eur. J. Inorg. Chem.* 2014 2331 2336
- [52] K. Kirakci J. Demel J. Hynek J. Zelenka M. Rumlová T. Ruml K. *Lang Inorg. Chem.* 2019 58 16546 16552
- [53] G. M. Sheldrick *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* 2015 71 3 8
- [54] O. V. Dolomanov L. J. Bourhis R. J. Gildea J. A. K. Howard H. Puschmann *J. Appl. Crystallogr.* 2009 42 339 341
- [55] H. Ishida S. Tobita Y. Hasegawa R. Katoh K. Nozaki *Coord. Chem. Rev.* 2010 254 2449 2458