

NUWE REAKSIES VAN GEDEPROTONEERDE FISCHER-TIPE KARBEENKOMPLEKSE

deur

ELZET STANDER

Tesis ingelewer ter voldoening aan die vereistes vir die graad van

MAGISTER



NATUURWETENSKAPPE

aan die

UNIVERSITEIT VAN STELLENBOSCH

Studieleier: Prof. H. G. Raubenheimer
Medestudieleier: Dr. S. Cronje

April 2005

Verklaring

Ek, die ondergetekende, verklaar hiermee dat die werk in hierdie tesis vervat, my eie oorspronklike werk is en dat ek dit nie vantevore in die geheel of gedeeltelik by enige universiteit ter verkryging van 'n graad voorgelê het nie.

Handtekening:

Datum:

OPSOMMING

Hierdie studie behels die sintese en karakterisering van geheel en al nuwe Fischer-tipe karbeenkomplekse van chroom en wolfram wat berei is deur $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)(\text{Me})$, $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OMe})(\text{Me})$ of $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CH}$ te deprotoneer en daarna met 'n verskeidenheid reagense – insluitend reaktiewe metaalkomplekse – te behandel.

Die deprotonering van die termodinamies–stabiele komplekse, $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)(\text{Me})$ ($\text{M} = \text{Cr}$ of W), gevolg deur reaksie met die sulfoniumsout, $[\text{Me}_2(\text{MeS})\text{S}][\text{BF}_4]$ lewer, afgesien van die verwagte produkte, $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{SCH}_3$, ook tio-eter komplekse, $(\text{CO})_5\text{MS}(\text{CH}_3)_2$, dubbelgesulfineerde komplekse, $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}(\text{SCH}_3)_2$, S-gebrugde dikernige verbindings, $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)\text{M}(\text{CO})_5$, asook die unieke vierlid-C,S-chelaat karbeenkomplekse $(\text{CO})_4\overline{\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{SCH}_3}$ en $(\text{CO})_4\overline{\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}(\text{SCH}_3)\text{SCH}_3}$. Die kristalstruktuurbevestigings van $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}(\text{SCH}_3)_2$, $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_5$, $(\text{CO})_4\overline{\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{SCH}_3}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) en $(\text{CO})_4\overline{\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}(\text{SCH}_3)\text{SCH}_3}$ is suksesvol uitgevoer. Laasgenoemde tetrakarbonielkomplekse het Cr-S bindingsafstande van 2.4531(9) en 2.4517(5) Å en 'n W-S afstand van 2.577(1) Å. Hierdie relatief swak bindings dra by tot kort M-C(O)-afstande *trans* daartoe. Die gevormde vierlidchelate is benaderd planêr.

Die deprotonering van $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)(\text{Me})$, reaksie met swawel en daaropvolgende alkilering met $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$ lewer nie die verwagte kompleks, $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{SCH}_3$, nie maar, na S-invoeging, $(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_3$. 'n Enkelkristalstruktuurbevestiging van laasgenoemde komplekse toon 'n normale tioon-karbeenkompleks.

Die reaksie van metiel(metoksie)karbeenpentakarbonielchroom(0) en die wolfram eweknie daarvan met *n*-BuLi en daarna met $[\text{Me}_2(\text{MeS})\text{S}][\text{BF}_4]$ lewer ander onverwagte komplekse as die dimetielaminokarbeenkomplekse hierbo genoem volgens 'n ongewone addisie. Die vorming van die produkte, $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OMe})[\text{CH}=\text{C}(\text{Me})\text{NH}(\text{Me})]$ en $(\text{CO})_4\overline{\text{M}=\text{C}(\text{OMe})[\text{C}(\text{SMe})=\text{C}(\text{Me})\text{NH}(\text{Me})]}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$), kan toegeskryf word aan die invloed van die heteroatoom, suurstof, asook aan die teenwoordigheid van asetonitriël in die sulfoniumsout-reagens $[\text{Me}_2(\text{MeS})\text{S}][\text{BF}_4]$. 'n Ongewone alkilering deur Me^+ is ook ter sprake. Die molekulêre struktuurbevestiging van die komplekse toon waterstofbinding tussen die alkoksiesuurstofatome en protone op die stikstofatome. Die laasgenoemde vierlid-C,S-chelate toon soortgelyke bindingsafstande en –hoeke as in die vierlidchelate vroeër genoem.

Deprotonering van die alkynielkarbeenkomplekse, $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CH}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$), met $n\text{-BuLi}$ en daaropvolgende reaksie met PPh_3AuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$), lewer aanvanklik die β -getransmetalleerde produkte $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CAuPPh}_3$. In oplossing (CH_2Cl_2) isomeriseer die produk deur metaalmigrasie na $\text{Ph}_3\text{PAuC}(\text{NMe}_2)=\text{C}=\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$. Die omskakeling is met behulp van ^1H -KMR-spektroskopie gevolg en dit blyk dat twee eerste-orde reaksies agtereenvolgend plaasvind.

SUMMARY

This study comprises the preparation and characterisation of completely new Fischer-type carbene complexes of chromium and tungsten by deprotonation of $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)(\text{Me})$, $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OMe})(\text{Me})$ or $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CH}$, and subsequent treatment of the formed anion with a variety of reagents, including reactive metal complexes.

The deprotonation of the thermodynamically stable complexes, $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)(\text{Me})$ ($\text{M} = \text{Cr}$ or W) followed by reaction with the sulfonium salt, $[\text{Me}_2(\text{MeS})\text{S}][\text{BF}_4]$, yielded not only the expected products $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{SCH}_3$, but also thioether complexes, $(\text{CO})_5\text{MS}(\text{CH}_3)_2$, disulfinated complexes $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}(\text{SCH}_3)_2$, S-bridged dinuclear compounds $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)\text{M}(\text{CO})_5$, as well as the unique four-membered-C,S-chelate carbene complexes $(\text{CO})_4\overline{\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}(\text{SCH}_3)\text{SCH}_3}$ and $(\text{CO})_4\overline{\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{SCH}_3}$.

Crystal structure determinations of $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}(\text{SCH}_3)_2$, $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_5$, $(\text{CO})_4\overline{\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{SCH}_3}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) and $(\text{CO})_4\overline{\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}(\text{SCH}_3)\text{SCH}_3}$ were successfully performed. The latter tetracarbonyl complexes have Cr-S bonding distances of 2.4531(9) and 2.4517(5) Å and a W-S distance of 2.577(1) Å. These relatively weak bonds contribute to the short M-C(O)-distances *trans* to it. The formed four membered chelate rings are essentially planar.

The deprotonation of $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)(\text{Me})$ and sequential reaction with sulphur and $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$ does not yield the expected product, $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{SCH}_3$, but $(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_3$ resulting from a sulphur insertion was isolated. A single crystal structure determination of the latter complex shows a normal thione carbene complex.

The reaction of methyl(methoxy)carbenepentacarbonylchromium(0) and the tungsten analogue with *n*-BuLi, followed by reaction with $[\text{Me}_2(\text{MeS})\text{S}][\text{BF}_4]$, afforded unexpected complexes *via* an unusual addition dissimilar to the above mentioned reactions of dimethylaminocarbene complexes. The formation of the products, $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OMe})[\text{CH}=\text{C}(\text{Me})\text{NH}(\text{Me})]$ and $(\text{CO})_4\overline{\text{M}=\text{C}(\text{OMe})[\text{C}(\text{SMe})=\text{C}(\text{Me})\text{NH}(\text{Me})]}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) can be ascribed to the influence of the heteroatom, oxygen, as well as the presence of acetonitrile in the sulfonium salt reagent $[\text{Me}_2(\text{MeS})\text{S}][\text{BF}_4]$. An unusual alkylation by Me^+ is also affected. The X-ray crystallographic structure determination of the complexes show hydrogen bonding between the alkoxy oxygen atoms and the protons on the

nitrogen atoms. The latter four membered C,S-chelates show bonding distances and angles similar to these of the previously mentioned four membered chelates.

Deprotonation of the alkynyl carbene complexes, $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CH}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$), with $n\text{-BuLi}$ and subsequent reaction with PPh_3AuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$), initially afford the β -transmetalated products $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CAuPPh}_3$. In solution (CH_2Cl_2) the product isomerises through metal migration to $\text{Ph}_3\text{PAuC}(\text{NMe}_2)=\text{C}=\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$. The conversion was followed by means of $^1\text{H-NMR}$ -spectroscopy and it appears that two first order reactions take place consecutively.

Aan my ouers en boetie

BEDANKINGS

Graag wil ek die volgende persone bedank vir hul onmisbare bydrae tot my studie:

Prof. H. G. Raubenheimer vir sy besondere leiding, entoesiasme en toeganklikheid.

Dr. S. Cronje vir haar hulp, raad en ondersteuning.

My ouers vir hul liefde, onderskraging en gebede.

E. Malherbe, J. McKenzie, B. Barnard, J. Minnaar en Dr. M. J. van der Merwe vir analitiese werk gedoen.

Prof. L. Barbour vir sy geduld en hulp met die kristalstruktuurbevestigings.

Vir al die mense wat saam met my in die laboratorium gewerk het vir hul hulp, ondersteuning en vriendelikheid.

Baie dankie aan Sasol vir finansiële ondersteuning.

Laastens, maar die belangrikste, wil ek my Hemelse Vader vir die geleentheid, genade en liefde bedank.

AFKORTINGS

| | |
|----------|---|
| Å | Ångström (10^{-10} m) |
| R | alkiel- of ariel- |
| Me | metiel |
| Et | etiel |
| Bu | butiel |
| Ph | feniel |
| kt | kamertemperatuur |
| L | ligand |
| M | metaal |
| THF | tetrahidrofuraan |
| tht | tetrahidrotiofeen |
| MS | massaspektrometrie |
| EIMS | elektronimpakmassaspektrometrie |
| ESMS | elektrosproei-ionisasiemassaspektrometrie |
| M^+ | molekulêre ioon |
| %I | intensiteit relatief tot basispiek |
| IR | infrarooi |
| m | medium |
| sk | skouer |
| st | sterk |
| sw | swak |
| KMR | kernmagnetiese resonansie |
| dpm | dele per miljoen |
| δ | chemiese verskuiwing in dpm |
| Δ | verskil tussen twee waardes |
| s | singulet |
| d | doeplet |
| t | triplet |
| m | multiplet |
| J | koppelingskonstante (Hz) |

PUBLIKASIE

Gedeeltes van die werk in die verhandeling is reeds vir publikasie aanvaar:

S. Cronje, G. R. Julius, E. Stander, C. Esterhuysen en H. G. Raubenheimer, "New reactions and new products derived from α -deprotonated Fischer-type carbene complexes", *Inorg. Chim. Acta* (Spesiale Uitgawe), 2004.

PLAKKAAT AANBIEDINGS

SACI Konferensie oor Katalise en Anorganiese Chemie, Roodevallei, Pretoria, 8-11 Junie 2003: "The complex of complexes concept: New polynuclear compounds with carbene complex ligands of the Fischer-type", M. du Toit, A. du Toit, E. Stander, C. Esterhuysen, S. Cronje en H. G. Raubenheimer

Cape Organometallic Symposium, Morgenhof, Stellenbosch, 30 Oktober 2003: "The complex of complexes concept: New polynuclear compounds with carbene complex ligands of the Fischer-type", M. du Toit, A. du Toit, E. Stander, C. Esterhuysen, S. Cronje en H. G. Raubenheimer

Cape Organometallic Symposium, Breakwater Lodge, Kaapstad Waterfront, 28 Oktober 2004: "New reactions and new products derived from α -deprotonated Fischer-type carbene complexes", G. R. Julius, E. Stander, S. Cronje, C. Esterhuysen en H. G. Raubenheimer

LESINGS

Gedeeltes van die werk is opgeneem in die volgende drie lesings aangebied deur Prof. H. G. Raubenheimer by verskeie Europese universiteite:

- Gold Chemistry: Unique and Challenging
- An old dog with new tricks: Reactions evolving from anionic Fischer-type carbene complexes
- Variations on themes by Öfele, Wanzlick, Stone and Fischer

INHOUDSOPGAWE

1 Inleiding en Doelstelling

1.1 Inleiding 1

Die metaal-karbeenbinding..... 1

Geometrie 3

Elektrofilisiteit 4

Groter diversiteit van karbeenkomplekse 4

Karakterisering 5

Karbeenkomplekse in organiese sintese 7

1.2 Algemene doelstellings van hierdie ondersoek 9

2 Die sintese van nuwe swavelbevattende karbeenkomplekse van die Fischer-tipe vanuit aminokarbeenkomplekse

2.1 Inleiding en doelwitte 11

2.1.1 Agtergrond..... 11

2.1.2 Doelwitte gestel vir hierdie ondersoek 17

2.2 Resultate en bespreking 17

2.2.1 Poging om 'n swavelbevattende Fischer-tipe aminokarbeenkompleks met S₈

te berei 17

2.2.1.1 Karakterisering van (CO)₅CrS=CMe(NMe₂) (**3**)..... 18

2.2.1.2 Kristal- en molekulêre struktuur van (CO)₅CrCMe(NMe₂) (**2a**)..... 21

2.2.1.3 Die kristal- en molekulêre struktuur van (CO)₅CrS=C(CH₃)(NMe₂) (**3**)... 23

| | |
|---|----|
| 2.2.2 Die bereiding van $(\text{CO})_5\text{MS}(\text{CH}_3)_2$ (4a, M=Cr; 4b, M=W), | |
| $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}(\text{SCH}_3)_2$ (5a, M=Cr; 5b, M=W), | |
| $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{SCH}_3$ (6a, M=Cr; 6b, M=W), | |
| $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_5$ (7a, M=Cr; 7b, M=W), | |
| $(\text{CO})_4\overline{\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{SCH}_3}$ (8a, M=Cr; 8b, M=W) en | |
| $(\text{CO})_4\overline{\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}(\text{SCH}_3)\text{SCH}_3}$ (9) | 26 |
| 2.2.2.1 Karakterisering van $(\text{CO})_5\text{MS}(\text{CH}_3)_2$ (4a , M=Cr; 4b , M=W)..... | 28 |
| 2.2.2.2 Karakterisering van $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}(\text{SCH}_3)_2$ (5a , M=Cr; 5b , M=W)..... | 31 |
| 2.2.2.3 Die kristal- en molekulêre struktuur van $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}(\text{SCH}_3)_2$ (5b) | 34 |
| 2.2.2.4 Karakterisering van $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{SCH}_3$ (6a , M=Cr; 6b , M=W)..... | 37 |
| 2.2.2.5 Karakterisering van $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_5$ (7a , M=Cr; 7b , M=W)..... | 40 |
| 2.2.2.6 Die kristal- en molekulêre struktuur van $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_5$ (7a)..... | 45 |
| 2.2.2.7 Karakterisering van $(\text{CO})_4\overline{\text{W}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2(\text{SCH}_3)}$ (8a , M=Cr; 8b , M=W)..... | 48 |
| 2.2.2.8 Die kristal- en molekulêre struktuur van $(\text{CO})_4\overline{\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{SCH}_3}$ (8a) en $(\text{CO})_4\overline{\text{W}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{SCH}_3}$ (8b) | 50 |
| 2.2.2.9 Karakterisering van $(\text{CO})_4\overline{\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}(\text{SCH}_3)\text{SCH}_3}$ (9)..... | 56 |
| 2.2.2.10 Die kristal- en molekulêre struktuur van $(\text{CO})_4\overline{\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}(\text{SCH}_3)\text{SCH}_3}$ (9) | 57 |
| 2.3 Poging tot die koördinasie van die nuutgevormde hard-sag-donor- kompleks | 60 |
| 2.4 Samevatting en moontlike verdere ondersoeke | 62 |
| 2.5 Eksperimenteel | 63 |
| 2.5.1 Algemeen..... | 63 |
| 2.5.2 Die vorming van $(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{NMe}_2)$ (3)..... | 64 |

| | | |
|--------|---|----|
| 2.5.3 | Poging om $(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{NMe}_2)$ (3) te berei met behulp van 'n alternatiewe metode | 64 |
| 2.5.4 | Die bereiding van $(\text{CO})_5\text{CrS}(\text{CH}_3)_2$ (4a), $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}(\text{SCH}_3)_2$ (5a), $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{SCH}_3$ (6a) en $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_5$ (7a)..... | 64 |
| 2.5.5 | Die bereiding van $(\text{CO})_5\text{WS}(\text{CH}_3)_2$ (4b), $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}(\text{SCH}_3)_2$ (5b), $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{SCH}_3$ (6b) en $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)\text{W}(\text{CO})_5$ (7b)..... | 65 |
| 2.5.6 | Poging om kompleks 10 te sintetiseer | 66 |
| 2.5.7 | Struktuur van $(\text{CO})_5\text{CrCMe}(\text{NMe}_2)$ (2a)..... | 66 |
| 2.5.8 | Struktuur van $(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{NMe}_2)$ (3)..... | 66 |
| 2.5.9 | Struktuur van $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}(\text{SCH}_3)_2$ (5b) | 67 |
| 2.5.10 | Struktuur van $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_5$ (7a)..... | 67 |
| 2.5.11 | Strukture van $(\text{CO})_4\overline{\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{SCH}_3}$ (8a , M=Cr; 8b , M=W)..... | 67 |
| 2.5.12 | Struktuur van $(\text{CO})_4\overline{\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}(\text{SCH}_3)\text{SCH}_3}$ (9) | 67 |

3 Nuwe metoksiekarbeenkomplekse van die Fischer-tipe via 'n interessante roete

| | | |
|-------|---|----|
| 3.1 | Inleiding en doelwitte | 75 |
| 3.1.1 | Agtergrond..... | 75 |
| 3.1.2 | Doelwitte | 80 |
| 3.2 | Resultate en bespreking | 80 |
| 3.2.1 | 'n Poging om $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OCH}_3)[\overline{\text{CH}(\text{CH}_3)\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S}}]$ (11) te berei | 80 |
| 3.2.2 | Die onverwagte vorming van $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OMe})[\text{CH}=\text{C}(\text{Me})\text{NH}(\text{Me})]$ $(\mathbf{15a}, \text{M}=\text{Cr}; \mathbf{15b}, \text{M}=\text{W})$ en $(\text{CO})_4\overline{\text{M}=\text{C}(\text{OMe})[\text{C}(\text{SMe})=\text{C}(\text{Me})\text{NH}(\text{Me})]}$ $(\mathbf{16a}, \text{M}=\text{Cr}; \mathbf{16b}, \text{M}=\text{W})$ | 81 |

| | | |
|------------|--|-----|
| 3.2.3 | Karakterisering van $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OMe})[\text{CH}=\text{C}(\text{Me})\text{NH}(\text{Me})]$ (15a , M=Cr; 15b , M=W)..... | 84 |
| 3.2.4 | Kristal- en molekulêre strukture van $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OMe})[\text{CH}=\text{C}(\text{Me})\text{NH}(\text{Me})]$ (15a , M=Cr; 15b , M=W)..... | 89 |
| 3.2.5 | Karakterisering van $(\text{CO})_4\overline{\text{M}=\text{C}(\text{OMe})[\text{C}(\text{SMe})=\text{C}(\text{Me})\text{NH}(\text{Me})]}$ (16a , M=Cr; 16b , M=W)..... | 94 |
| 3.2.6 | Kristal- en molekulêre strukture van $(\text{CO})_4\overline{\text{M}=\text{C}(\text{OMe})[\text{C}(\text{SMe})=\text{C}(\text{Me})\text{NH}(\text{Me})]}$ (16a , M=Cr; 16b , M=W)..... | 99 |
| 3.2.7 | Poging om alternatiewe sinteses vir 15 te vind | 105 |
| 3.2.8 | Sintese van 'n organiese ekwivalent van 15 | 105 |
| 3.2.9 | Die reaksie van $[\text{Me}_2(\text{MeS})\text{S}][\text{BF}_4]$ wat geen CH_3CN bevat nie met die anione van komplekse 1a en 1b | 106 |
| 3.3 | Samevatting en moontlike verdere ondersoeke | 107 |
| 3.4 | Eksperimenteel | 108 |
| 3.4.1 | Algemeen..... | 108 |
| 3.4.2 | 'n Poging om $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OMe})[\overline{\text{CH}(\text{Me})\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S}}]$ (11) te berei..... | 108 |
| 3.4.3 | Die bereiding van $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OMe})[\text{CH}=\text{C}(\text{Me})\text{NH}(\text{Me})]$ (15a) en $(\text{CO})_4\overline{\text{Cr}=\text{C}(\text{OMe})[\text{C}(\text{SMe})=\text{C}(\text{Me})\text{NH}(\text{Me})]}$ (16a)..... | 108 |
| 3.4.4 | Die bereiding van $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})[\text{CH}=\text{C}(\text{Me})\text{NH}(\text{Me})]$ (15b) en $(\text{CO})_4\overline{\text{W}=\text{C}(\text{OMe})[\text{C}(\text{SMe})=\text{C}(\text{Me})\text{NH}(\text{Me})]}$ (16b)..... | 109 |
| 3.4.5 | Alternatiewe sintese van kompleks 15b – Metode 1 | 110 |
| 3.4.6 | Alternatiewe sintese van kompleks 15b – Metode 2..... | 110 |
| 3.4.7 | Die sintese van 'n organiese ekwivalent van 15 (17)..... | 110 |
| 3.4.8 | Die reaksie van 1a met CH_3CN -vrye $[\text{Me}_2(\text{MeS})\text{S}][\text{BF}_4]$ | 110 |
| 3.4.9 | Die reaksie van 1b met CH_3CN -vrye $[\text{Me}_2(\text{MeS})\text{S}][\text{BF}_4]$ | 111 |
| 3.4.10 | Molekulêre struktuurbevestigings van 15a , 15b , 16a en 16b | 111 |

4 Reaksie en daaropvolgende omskakeling wat plaasvind as anioniese alkynielkarbeenkomplekse aan die PPh_3Au^+ -eenheid addeer

| | |
|--|-----|
| 4.1 Inleiding en doelwitte | 116 |
| 4.1.1 Agtergrond..... | 116 |
| 4.1.2 Doelwitte van die ondersoek | 118 |
| 4.2 Resultate en bespreking | 118 |
| 4.2.1 Die bereiding van die eerste addukte, $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CAuPPh}_3$ (22a , M=Cr; 22b , M=W)..... | 118 |
| 4.2.2 Karakterisering $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CAuPPh}_3$ (22a , M=Cr; 22b , M=W)..... | 119 |
| 4.2.3 Kristal- en molekulêre strukture van $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CAuPPh}_3$ (22a , M=Cr; 22b , M=W)..... | 123 |
| 4.2.4 Die isomerisasie van $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CAuPPh}_3$ (22b) om $\text{Ph}_3\text{PAuC}(\text{NMe}_2)=\text{C}=\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$ (23) te vorm | 129 |
| 4.2.5 Karakterisering van $\text{Ph}_3\text{PAuC}(\text{NMe}_2)=\text{C}=\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$ (23)..... | 131 |
| 4.2.6 Kristal- en molekulêre struktuur van $\text{Ph}_3\text{PAuC}(\text{NMe}_2)=\text{C}=\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$ (23) | 134 |
| 4.2.7 Kinetiese studie van die isomerisasie van 22b na 23 | 137 |
| 4.2.8 Die reaksie van $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CAuPPh}_3$ (22b) met $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ | 141 |
| 4.2.9 Die reaksie van $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CH}$ (21b) met tHtAuCl | 142 |
| 4.3 Samevatting en moontlike verdere ondersoeke | 143 |
| 4.4 Eksperimenteel | 144 |
| 4.4.1 Algemeen..... | 144 |
| 4.4.2 Die bereiding van $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CAuPPh}_3$ (22a)..... | 145 |
| 4.4.3 Die bereiding van $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CAuPPh}_3$ (22b)..... | 145 |
| 4.4.4 Die isolasie van $\text{Ph}_3\text{PAuC}(\text{NMe}_2)=\text{C}=\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$ (23)..... | 146 |

| | |
|--|-----|
| 4.4.5 Kinetiese studie | 146 |
| 4.4.6 Reaksie van $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CAuPPh}_3$ (22b) met $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ | 146 |
| 4.4.7 Die reaksie van $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CH}$ (21b) met tHtAuCl | 147 |
| 4.4.8 Strukture van $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CAuPPh}_3$ (22a) $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CAuPPh}_3$ (22b) en $\text{Ph}_3\text{PAuC}(\text{NMe}_2)=\text{C}=\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$ (23) | 147 |

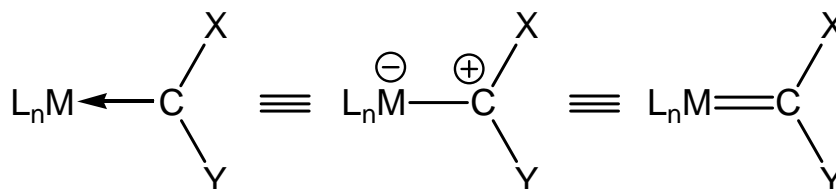
HOOFSTUK 1

Inleiding en Doelstelling

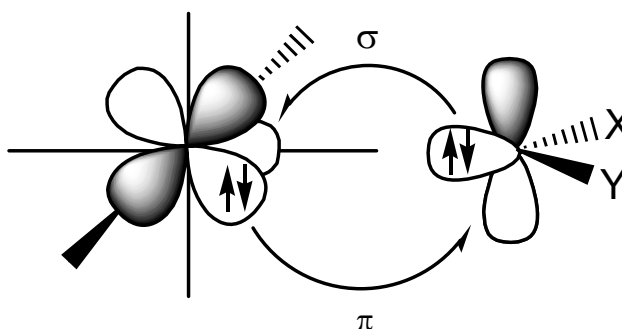
1.1 Inleiding

Die metaal-karbeenbinding

Die klassifikasie Fischer-tipe metaal-karbeenkompleks verwys oor die algemeen na die verbinding van die tipe:



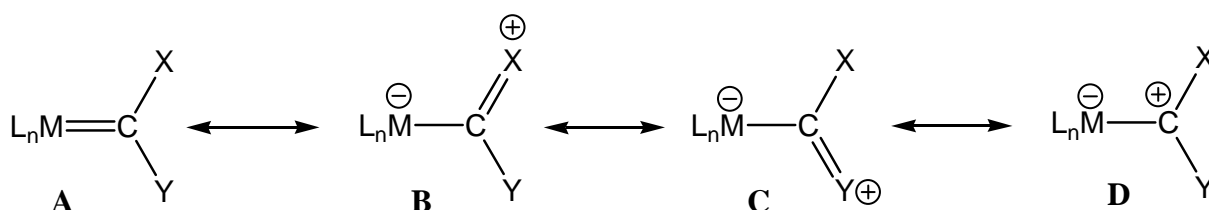
waar die karbeengedeelte :CXY aan die metaal, M, gekoördineer is en L_n π -akseptor ligande (bv. koolstofmonoksied, fosfien of siklopentadiëniel) voorstel wat die lae valensie metaalkern stabiliseer. Die karbeenkoolstofatoom is gekoppel deur 'n formele metaal-koolstof dubbelbinding na 'n groep 6 tot 8 oorgangsmetaal (interaksie van twee singulet fragmente). Die twee hoof sinergieese bindingsinteraksies kan beskryf word deur die Dewar-Chatt-Duncanson (DCD) model: σ -donasie van die alleenpaar orbitaal van die singlet karbeen na die leë $d(\sigma)$ -orbitaal van die metaal, en π -terugdonasie vanaf 'n besette $d(\pi)$ -metaalatom-orbitaal na die formeel onbesette $p(\pi)$ orbitaal van die karbeen wat loodreg op die :CXY vlak voorkom.¹



¹ M. Cases, G. Frenking, M. Duran en M. Sola, *Organometallics*, 2002, **21**, 4182

Die mate van elektronoordrag *via* binding en terugdonasie word bepaal deur die gaping in die energievlakke van die orbitale wat betrokke is. Die energievlakke van die karbeenorbitale hang af van die elektroniese aard van die X en Y substituentte, terwyl die metaalorbitale beïnvloed word deur die tipe metaal, sy koördinasie geometrie en die ko-ligande.²

Die karbeenkoolstof word beskou as sp^2 -gehibridiseerd en die afstande tussen die karbeenkoolstof en sy substituentte, veral die heteroatome, is kort in vergelyking met ooreenkomstige enkelbindings. Die binding kan dus deur verskeie resonansstrukture voorgestel word waarvan **B** en/of **C** die belangrikste is:



'n Hoë metaal-koolstof bindingsorde in karbeenkomplekse (maksimaal 'n dubbelbinding) kan slegs verwag word indien die metaalkompleks-fragment 'n baie beter π -donor as beide die organiese substituentte op die karbeenkoolstof is bv. in $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -karbeenkomplekse.² Die π -interaksie tussen die karbeenkoolstof en X of Y is belangrik vir die stabilisering van komplekse waarin terugdonasie vanaf die metaalfragmente swakker is, soos bv. deur $\text{Cr}(\text{CO})_5$.³ Bindingsorde-analises, die mate van oordrag van induktiewe en spin-spin koppelingseffekte deur die karbeenligande en die aktiveringsenergieë vir intrakarbeen *cis-trans* isomerisasie prosesse⁴ dui daarop dat die karbeenkoolstofatoom in karbeenligande wat α -suurstof en α -stikstof atome bevat, 'n sterker interaksie met die heteroatome het as met die metaal. Die π -terugdonasie vanaf die heteroatome kan die karbeenligand so effektief stabiliseer dat die M-C bindingsorde naby een bly.⁵ Die karbeensubstituentte X en Y beheer die elektrofilisiteit van die karbeenligand en die kompleks in geheel en het dus 'n groot invloed op die chemiese reaktiwiteit. 'n Goeie voorbeeld hiervan is byvoorbeeld die Dötz bensannuleringsreaksie waarin *p*-alkoksiefenolderivate vanaf ariel- of alkeniel-gesubstitueerde alkoksiekarbeenkomplesse vorm deur opeenvolgende invoeging van 'n alkyne en een karbonielligand in 'n α,β -onversadigde karbeen-metaalbinding en dan uiteindelik

² U. Schubert, *Coord. Chem. Rev.*, 1984, **55**, 261

³ D. J. Cardin, B. Cetinkaya and M. F. Lappert, *Chem. Rev.*, 1972, **72**, 545

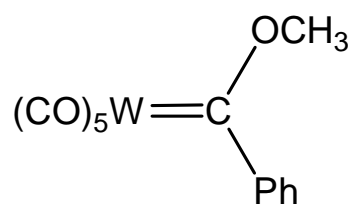
⁴ I. Fernández, F. P. Cossío, A. Arrieta, B. Lecea, M. J. Mancheno en M. A. Sierra, *Organometallics*, 2004, **23**, 1065

⁵ F. A. Cotton en C. M. Lukehart, *Prog. Inorg. Chem.*, 1972, **16**, 487

elektrosikliese ringvorming ondergaan. Die vervanging van die alkoksiekarbeen deur 'n aminokarbeenkompleks lei tot indanoonverbindings as hoofprodukte aangesien die invoeging van 'n karbonielligand (vanaf die metaal) nie plaasvind nie. Dit staan bekend as die heteroatoom-effek en dit word algemeen toegeskryf aan die beter donoreienskap van die N-atoom.¹

In hierdie tesis is karbonielgroepe die ligande in die ko-ligandsfeer van die karbeenkompleks. Die alleenpaar op die koolstof, alhoewel belangrik, is selde voldoende om 'n karbonielgroep sterk aan 'n oorgangsmetaal te koppel (datiewe ligand-metaal σ -binding: $3\sigma + sp^3d^2$ hibried of d_z^2). Die belangrikste komponent van die π -interaksie lê in die kombinasie van besette metaal t_{2g} -orbitale met die leë antibindende $\pi^*(2\pi)$ -orbitale van die karbonielgroep. Die elektrone in sulke bindings ontstaan in suiwer metaal t_{2g} -orbitale maar is nou gehuisves in molekuleorbitale met aansienlike ligandkarakter. 'n Verskuiwing van elektrondigtheid vanaf die metaal na CO vind plaas. Hoe groter sodanige elektronverskuiwing, des te meer verswak die binding tussen die C- en O-atoom, soos die metaal-koolstofbinding versterk. Ligande wat sulke interaksies kan ondergaan staan bekend as π -sure of π -akseptore.⁶

Die eerste metaal-koolstof dubbelbinding (metaalkarbeen) is reeds in 1964 as sodanig geïdentifiseer in die groep van E. O. Fischer. Die kompleks is verkry deur $W(CO)_6$ met feniellitium te laat reageer en daaropvolgend die bensoël-wolframkompleks te protoneer en met CH_2N_2 te alkileer:⁶



Geometrie

Die kortste M-C(karbeen) bindingslengte vir 'n gegewe X- of Y-substituent word verkry met die swakste π -elektron donor substituent. Hoofsaaklik twee konformasies kan onderskei word: verstelde (die vlak van die karbeen sny die vlak gevorm deur twee karbonielligande) en versteekte konformasie. Die konformasies is verwant deur 'n rotasie om die M-C(karbeen) binding. Die rotasie is hoofsaaklik vry met versperrings <1 kkal/mol. Die voorkeurkonformasie word bepaal deur die substituent op die karbeenligand asook deur die M-C(karbeen) bindingslengte. In die verstelde konformasie verlaag die steriese afstoting.

⁶ A. F. Hill, *Organotransition Metal Chemistry*, RSC, Cambridge, 2002, p.89

Verder vind daar 'n afname in orbitaalinteraksie tussen die HOMO van $M(\text{CO})_5$ en die LUMO van die karbeen plaas.¹ Volgens Jacobsen en Ziegler⁷ sal die voorkeur vir die verstelde of versteekte konformasie bepaal word deur 'n balans tussen die steriese afstoting en orbitaalinteraksie.

Elektofilisiteit

Aangesien die donasie vanaf die karbeenkoolstof groter is as die terugdonasie, het karbeenkomplesse 'n $[(\text{CO})_5\text{Cr}^{\delta-} \leftarrow \text{C}^{\delta+}]$ -ladingverspreiding. Sodoende is daar 'n tekort aan lading op die karbeen koolstofatoom en dit lei dus tot elektrofiliese reaktiwiteit. Vir 'n gegewe Y substituent verhoog die elektrofilisiteit in die volgorde $\text{NHCH}_3 < \text{NH}_2 < \text{OCH}_3 < \text{OH} < \text{H}$ wat dieselfde orde is as vir afnemende π -terugdonasie. Vir eenvoudige Fischer-tipe karbeenkomplesse, dra die karbonielligande hoër positiewe lading as die karbeenkoolstof maar nukleofiele val normaalweg tog op die karbeenkoolstof aan as gevolg van die groot bydrae wat die koördinerende koolstofatoom tot die LUMO maak (frontale orbitaalbeheer).⁶

Groter diversiteit van karbeenkomplesse

Die standaard bereidingsmetode vir oorgangsmetaal-karbeenkomplesse behels die aanval van 'n organolitiem reagens op 'n gekoördineerde karbonielgroep om 'n anioniese asiel kompleks te vorm wat daarna op die suurstof gealkileer kan word met sterk elektrofiliese reagente soos trifluorometielsulfonaat of trimetieloksoniumtetrafluoroboraat. Dit behels dus die verandering van 'n metaal-koolstofbinding wat reeds bestaan.⁸ 'n Beperking op beskikbare gelitiëerde spesies maak die grootskaalse bereidingsmetode van E. O. Fischer nie voldoende vir die uitbreiding van dié soort verbindings nie. 'n Alternatief is dus om reeds bestaande karbeenkomplesse te verander. Dit kan eenvoudig gedoen word deur die ligande wat aan die metaal gekoördineer is te varieer deur byvoorbeeld 'n karbonielligand met 'n fosfien te verplaas. Die karbeenligand aktiveer die metaalkompleks vir ligandsubstitusie deur 'n dissosiatiewe meganisme. Die aktiveringsenergie vir karboniëldissosiasie vanaf $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ is 27.4 kkal/mol, 'n hele 11.6 kkal/mol minder as vir die verlies van 'n karbonielligand vanaf $\text{Cr}(\text{CO})_6$.⁹ Die ontdekking in 1969 dat sikloheksielamien deur aminolise met metoksie(metiel)karbeententakarbonielchrom(0) reageer, het 'n hele reeks nuwe verbindings tot gevolg gehad. Omdat stikstof 'n beter donor is as suurstof of swawel, sal

⁷ H. Jacobsen en T. Ziegler, *Organometallics*, 1995, **14**, 224

⁸ C. P. Casey en R. L. Anderson, *J. Organomet. Chem.*, 1974, **73**, C28

⁹ H. Werner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1968, **7**, 930

dit sulke heteroatoomgroepe 'substitueer' ten einde groter stabiliteit aan die karbeenkoolstof te verleen.¹⁰

Die reeds bekende komplekse van die tipe $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{X})\text{R}$ met $\text{X}=\text{OR}$, NR_2 en SR ($\text{R}=\text{alkiel}$) is ook handige uitgangstowwe waarmee nuwe karbeenkomplekse gesintetiseer kan word, spesifiek deur gebruik te maak van die bevinding dat sulke Fischer-tipe karbeenkomplekse met een of meer waterstofatome op die α -koolstof (koolstof aanliggend tot die karbeenkoolstof), suureienskappe besit. Kreiter het dit al in 1968 aangetoon deur die waarneming van die vinnige uitruiling van dié protone met deuteriumatome in $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OD}$ -oplossings.¹¹ Fischer-tipe karbeenkomplekse en suur esters of amiene deel dus die suurheidseienskap. Fischer-tipe karbeenkomplekse is egter meer suur. Die pK_a^{CH} van etielasetaat in water is 52.6 terwyl dié van $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$ in MeCN/water (1:1) 12.98 is.¹² Die karbeenkomplekse kan dus gedeprotoneer word met verskeie basisse om anioniese karbeenkomplekse te vorm. Die anione kan bindings vorm met 'n wye reeks elektrofile. Karbeenkomplekse wat veral vir dié doel geskik is, is $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OMe})\text{CH}_3$ ⁸ en $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_3$.

Karbeenkomplekse kan ook berei word deur karbeenvoorlopers te ontbind en dié karbene aan koördinatief-onversadigde metaalkomplekse te addeer.¹³ Die ontdekking van die omskakeling van karbynkomplekse na karbeenkomplekse deur Stone *et al.*¹⁴ het die diversiteit van die reeks verbindings nog verder uitgebrei.

Karakterisering

In hierdie projek word penta- en *cis*-tetrakarboniel-karbeenkomplekse ondersoek. In die infrarooispektrum van 'n pentakarbonielkompleks is die tipiese patroon altyd 'n A_1 -vibrasie by 'n hoë frekwensie (medium tot swak intensiteit), gevolg deur 'n intense *E*-band met een of twee swakker bande aan die kant (sien Figuur 1.1). Die fundamentele vibrasies is herleibaar van klein veranderinge in lokale simmetrie.

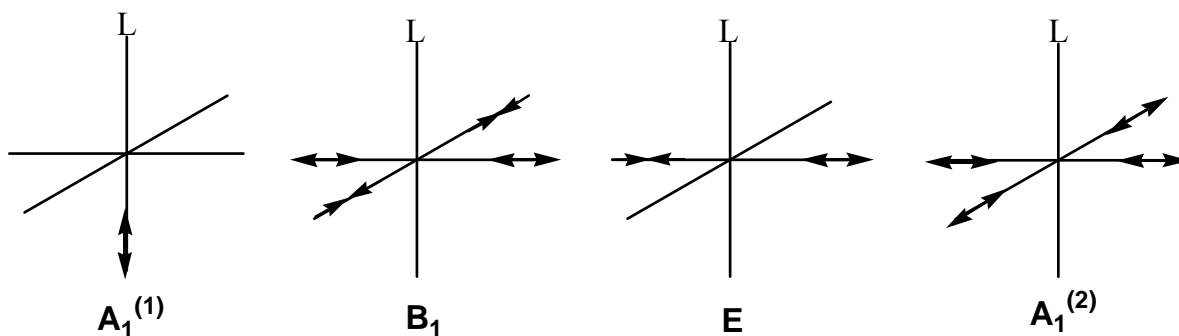
¹⁰ U. Klabunde en E. O. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 7141

¹¹ C. G. Kreiter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1968, **7**, 390

¹² C. F. Bernasconi, A. E. Leyes, M. L. Ragains, Y. Shi, H. Wang en W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 8632

¹³ K. H. Dötz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1984, **23**, 587

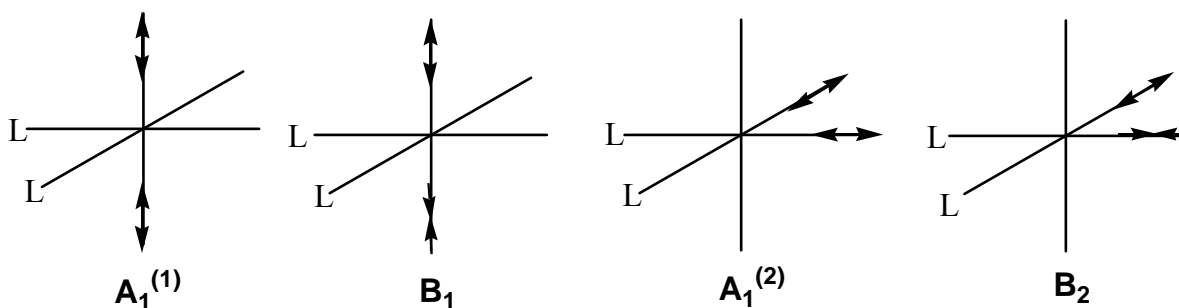
¹⁴ F. G. A. Stone in *Advances in Metal Carbene Chemistry*, Red. U. Schubert, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989, p.11



Figuur 1.1 Fundamentele vibrasies van $M(CO)_5L$

Indien L nie 'n monoatomiese ligand is nie, verskyn die B_1 -vibrasie dikwels as 'n swak band weens die opheffing van die seleksiereëls deur die asimmetrie van die ligand, L. Die twee A_1 -vibrasies moet interaksie ondergaan omdat $A_1^{(2)}$ amper infrarooi onaktief is en 'n baie lae intensiteit sou hê as dit nie gebeur nie.¹⁵ Die onttrekking van elektrondigtheid deur 'n substituent op die karbeenkoolstof (X of Y) veroorsaak 'n toename in die $d_\pi \rightarrow p_\pi$ donasie van die metaal na die karbeenkoolstof wat dan lei tot 'n afname in terugdonasie van die π -antibindende orbitale van die *trans*-karbonielgroep. In die infrarooi karbonielvibrasies word die $A_1^{(1)}$ frekwensie verlaag en terselfdertyd split die E modus op in twee komponente as gevolg van beperkte rotasie rondom die M-C(karbeen)-binding en gevolglik 'n verlaging in simmetrie.

Vir *cis*- $[M(CO)_4L_2]$ is die karakteristieke $\nu(CO)$ patroon 'n skerp $A_1^{(1)}$ -vibrasie van medium intensiteit, gevolg deur drie laer frekwensiebande (in die volgorde $A_1^{(2)}$, B_1 en B_2) wat óf heeltemal onderskeibaar is óf nie. Ten minste een van die bande sal baie intens wees.



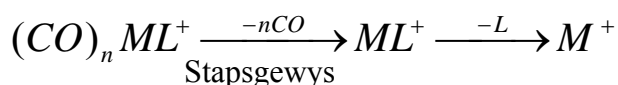
Figuur 1.2 Fundamentele vibrasies van *cis*- $[M(CO)_4L_2]$

¹⁵ D. M Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations: A Critical Survey of the Infrared en Raman Spectra of Metallic and Organometallic Compounds*, Edward Arnold Ltd., London, 1967, Hfst. 3

Die chemiese verskuiwings van die karboniel koolstofatome in ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -KMR is nie baie sensitief vir die veranderinge in X en Y nie, alhoewel sulke veranderinge 'n groot effek het op die chemiese verskuiwing van die karbeenkoolstof. 'n Groot toename in die skerming van die karbeenkoolstof ($\approx 75\text{dpm}$) deur van $\text{C}(\text{R})(\text{OR}')$ na $\text{C}(\text{R})(\text{NR}'\text{R}')$ te verander word verkry weens die groter deelname van die N-atoom in π -interaksie. Indien X konstant gehou word en Y van feniel na metiel verander, word verhoogde skerming van die karbeenkoolstof waargeneem as $\text{X}=\text{NHCH}_3$ en verminderde skerming as $\text{X}=\text{OC}_2\text{H}_5$. Dit kan toegeskryf word aan π -konjugasie van die fenielgroep met die karbeenkoolstof. Vir π -konjugasie om plaas te vind moet die fenielgroep planêr met die karbeenkoolstof lê. Aansienlike dubbelbindingkarakter tussen die N-atoom en karbeenkoolstof, indien $\text{X}=\text{NHCH}_3$, verhinder die fenielgroep om tot koplanêritiet met die karbeenkoolstof te roteer. Die karbeenkoolstof sal dus minder geskerm word deur die minder induktiewe groep, C_6H_5 (nie koplanêr met karbeenkoolstof), as in die geval waar $\text{Y} = \text{CH}_3$ is.¹⁶

Alhoewel baie gedetailleerde informasie van kristallografiese struktuurbevestigings verkry word, reflekteer KMR-spektroskopiese data kleiner elektroniese effekte in die bindingsraamwerk van die karbeenkomplekse.

Massaspektrometriese bevestigings van Fischer-tipe karbeenkomplekse om hul fragmentasiesprosesse te ondersoek is in 1969 die eerste keer deur Müller en Connor uitgevoer.¹⁷ Agtereenvolgende fragmentasie van karbonielligande is tipies van karboniel-karbeenkomplekse. Die heteroatome in die karbeenligand speel 'n belangrike rol in die fragmentasieproses.¹⁸ Skema 1.1 toon 'n tipiese eenvoudige fragmentasiepatroon vir karboniel-karbeenkomplekse.¹⁹



Skema 1.1

Karbeenkomplekse in organiese sintese

Verskeie oorsigartikels en boeke het al verskyn oor die gebruik van metaal-karbeenkomplekse in organiese sintese.^{13,20,21,22} Sulke prosedures van metaal-karbeenkomplekse as sintetiese

¹⁶ D. J. Ciappinelli, F. A. Cotton en L. Kruczynski, *J. Organomet. Chem.*, 1973, **50**, 171

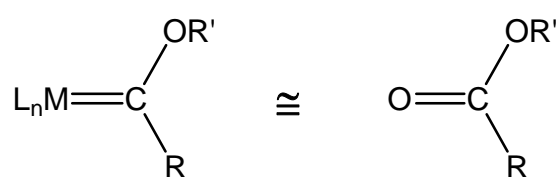
¹⁷ J. Müller en J. A. Connor, *Chem. Ber.*, 1969, **102**, 1148

¹⁸ J. A. Connor en E. M. Moses, *J. Organomet. Chem.*, 1971, **31**, 389

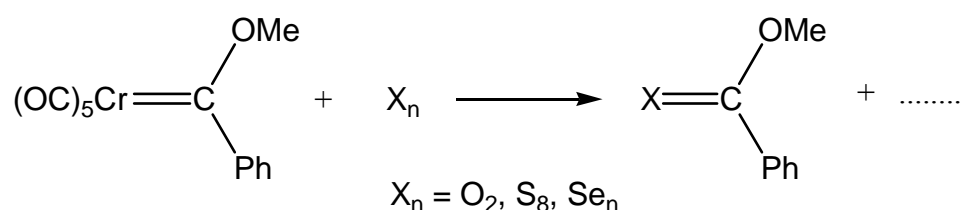
¹⁹ J. Müller, K. Öfele en G. Krebs, *J. Organomet. Chem.*, 1974, **82**, 383

²⁰ F. Z. Dörwald, *Metal Carbenes in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999

reagense volg gewoonlik die volgende stappe: (1) die aanvanklike sintese van die kompleks; (2) die omskakeling van 'n eenvoudige metaal-karbeenkompleks na 'n meer ingewikkelde karbeenkompleks en (3) die vrystelling van die gemodifiseerde karbeenligand. Karbeenkomplekse is nie alleen geskik as karbeenoordragreagense nie, maar hul kan ook interessante siklo-addisies ondergaan met ander ligande in die ko-ligandsfeer. Hul manipulasies is nie meer ingewikkeld as die van Grignardreagense nie. Karbeenkomplekse kan ook gebruik word in die sintese van natuurlike produkte soos vitamien en antibiotikums. Fischer-tipe karbeenkomplekse het groot belangstelling by organiese chemici gewek sedert die ontdekking van die Dötz reaksie (soos tevore genoem, 'n formele sikloaddisie van α,β -onversadigde karbeenkomplekse aan alkyne met 'n bykomende invoeging van koolstofmonoksied). Die wye toepassing van Fischer-tipe karbeenkomplekse in organiese sintese is geïnisieer deur die invoeging van onversadigde substrate, byvoorbeeld alkyne, isosianiede of koolstofmonoksied.²³ Fischer en Weiss het karbeenkomplekse as aminoskermsgroepe in peptidsintese gebruik.²⁴ Soos getoon deur hul werk, kan alkoksiekarbeenkomplekse gesien word as ester ekwivalente, met die metaalfragment as die karbonielkoolstof:



Die gevolg is dat dit gebruik kan word in die sintese van moeilik verkrygbare tio- of selenoesters, deur swawel of selenium as oksideermiddels te gebruik²⁵:



Groep 6 metaalkarbeenkomplekse is reaktief teenoor 'n groot verskeidenheid heteroatoom bevattende substrate wat toegang bied tot 'n groot verskeidenheid mono- en poliheterosikliese

²¹ J. Barluenga, J. Santamaria en M. Tomás, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 2259

²² C. P. Casey, *J. Organomet. Chem. Library*, 1976, **1**, 397

²³ S. Ünal, R. Aumann en R. Frölich, *Chem. Eur. J.*, 2003, **9**, 3300

²⁴ E. O. Fischer en K. Weiss, *Chem. Ber.*, 1973, **106**, 3882

²⁵ E. O. Fischer en S. Riedmüller, *Chem. Ber.*, 1974, **107**, 915

verbinding. Vier- tot sewelidringe kan in 'n enkele stap en met hoë selektiwiteit berei word.²¹ 'n Aantal bruikbare reaksies om die karbeenligand vry te stel behels, soos ook reeds hierbo genoem, oksidasie om esters te lewer, reduksies, reaksies met basisse om viniel eters te gee, reaksies met koolstofnukleofiele soos fosfor yliede en die reaksie met geselekteerde alkene om siklopropane te lewer. Termiese ontbinding lewer ook soms bruikbare produkte.²²

1.2 Algemene doelstellings van hierdie ondersoek

In ons laboratorium heers 'n algemene belangstelling in Fischer-karbeenkomplekse en een van die breë doelstellings is die bereiding van nuwe oorgangsmetaalkomplekse asook hul karakterisering met behulp van KMR- en IR-spektroskopie, massaspektrometrie sowel as enkelkristal struktuurbepalings waar moontlik. Sodoende word die fundamentele kennis oor oorgangsmetaalkomplekse uitgebrei en moontlikhede vir latere industriële gebruik (byvoorbeeld katalise) geskep. Die waarde van voortgesette fundamentele navorsing kan nie onderskat word nie.²⁶

In hierdie studie is beoog om nuwe oorgangsmetaalkomplekse te berei deur gebruik te maak van die suureienskappe van die protone α (Hoofstuk 2: met stikstof as heteroatoom en Hoofstuk 3: met suurstof as heteroatoom), en β van die karbeenkoolstof (Hoofstuk 4). Die gedeprotoneerde Fischer-tipe karbeenkomplekse is met elektrofile soos swawel, $[\text{Me}_2(\text{MeS})\text{S}][\text{BF}_4]$ en metaalsisteme byvoorbeeld PPh_3Au^+ gereageer.

Die toevoeging van 'n S-atoom β van die karbeenkoolstof (uitgaande van die karbeenkompleks anioon) om uiteindelik 'n neutrale karbeenkompleks te vorm, is gesien as 'n moontlikheid om nuwe bidentate ligande (waar die karbeenligand as 'n hard-sag ligand teen ander metale optree) te lewer. Onlangs is anioniese bidentate Fischer-tipe karbeenkomplekse as ligande vir 'n tweede metaal gerapporteer.²⁷ 'n Verdere doelwit was om die invloed van die heteroatoom (N of O) op die reaksie van die karbeenkompleksanioon met 'n elektrofiel, SMe^+ , te ondersoek aangesien dit tot interessante strukturele verskille mag lei.

Daar is beoog om die anioon gegeneer deur die deprotonering van 'n waterstofatoom β ten opsigte van die karbeenkoolstof, aan 'n tweede metaal, Au(I) te koördineer. Die reaksie van

²⁶ W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **500**, 149

²⁷ L. van Niekerk, *M.Sc. Thesis*, Universiteit van Stellenbosch, 2000; A. du Toit, M. du Toit, S. Cronje, H. G. Raubenheimer, C. Esterhuysen, A. M. Crouch, J. An en L. van Niekerk, *Dalton Trans.*, 2004, 1173

die α -anioon met Au(I) lei tot interessante vinielkomplekse en nie slegs die eenvoudige β -gesubstitueerde karbeenkomplekse nie.²⁸ Die ondersoek moes aandui of die sisteem dieselfde gedrag toon as dié van α -anione, al dan nie.

²⁸ M. Esterhuysen, *Ph.D.Proefskrif*, Universiteit van Stellenbosch, 2003

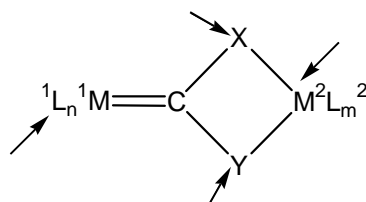
HOOFSTUK 2

Die sintese van nuwe swawelbevattende karbeenkomplekse van die Fischer-tipe vanuit aminokarbeenkomplekse

2.1 Inleiding en doelwitte

2.1.1 Agtergrond

Die eerste anioniese Fischer-tipe karbeenkomplekse wat as ligand gebruik is om aan 'n tweede metaal te koördineer is in 1972 gerapporteer.¹ Verskeie metaaloksikarbeenkomplekse van die tipe $(\text{CO})_n\text{M}=\text{C}(\text{R})\text{O}[\text{M}']$ waarin die karbeenkompleks deur die suurstofatoom aan 'n tweede organometaalverbinding gebind is, is intussen berei.^{2,3} Die aanwending van nuwe Fischer-tipe karbeenkomplekse wat moontlik as ligande ten opsigte van 'n tweede metaal kan funksioneer om sodoende 'n 'kompleks van komplekse' te lewer, vereis nog intensiewe studie. Daar is verskeie moontlikhede vir ligandontwerp (Figuur 2.1) deur verskillende donorsisteme (X en Y) te ontwikkel, deur verskillende metale (M^1) te gebruik en selfs deur die ligande op die karbeenkompleks (L^1) te varieer. Watter kombinasie die beste sal funksioneer word verder bepaal deur M^2 en die ligande daaraan gekoppel, L_m^2 .



Figuur 2.1 Moontlikhede vir ligandontwerp by Fischer-tipe karbeenkomplekse

Erker *et al.* het verskeie titaanoksi- en sirkoonoksikarbeenkomplekse berei met $\text{X} = \text{O}$ en $\text{Y} =$ allielgroepe.⁴

¹ E. O. Fischer en S. J. Fontana, *J. Organomet. Chem.*, 1972, **40**, 159

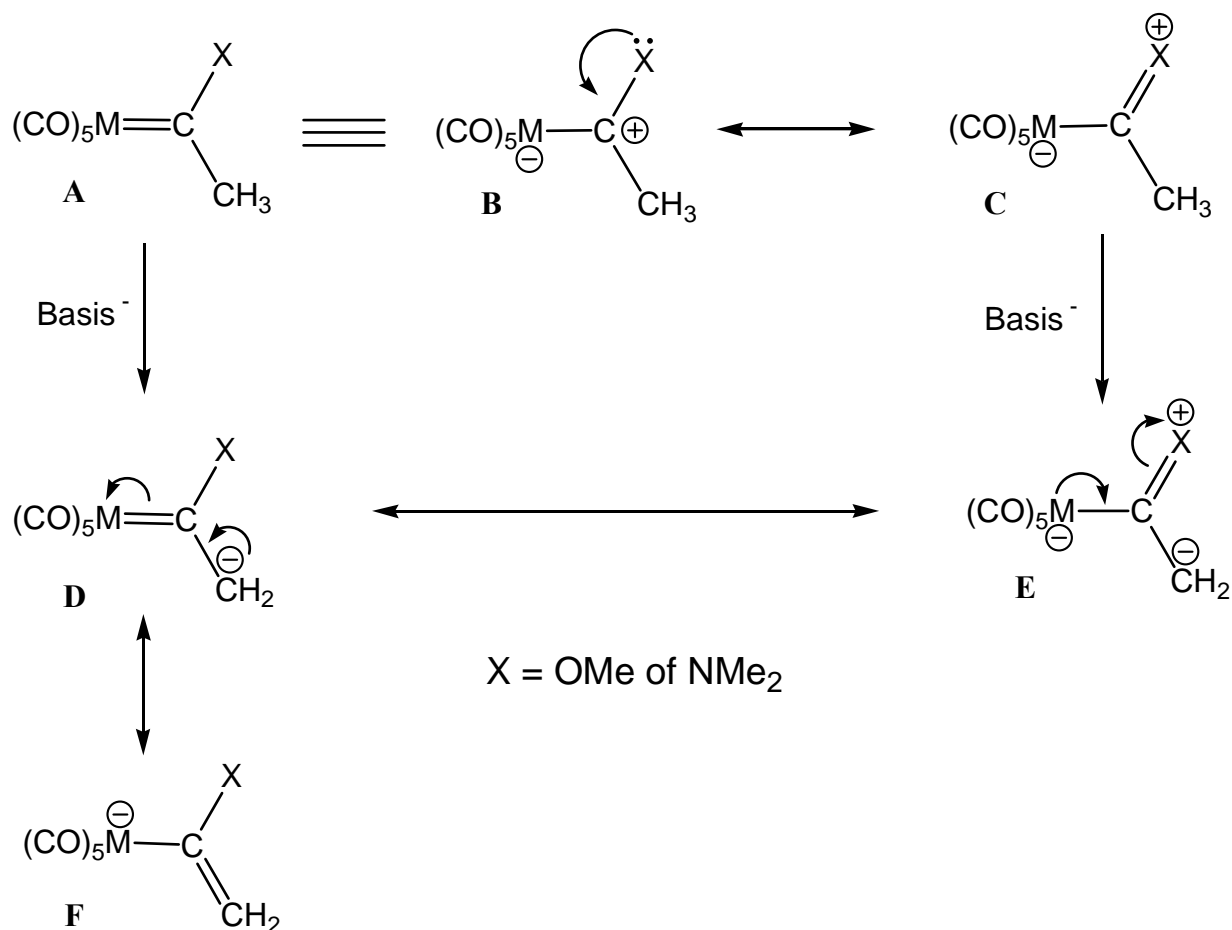
² H. G. Raubenheimer en E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 1975, **91**, C23; J. Barluenga en F. J. Fañanàs, *Tetrahedron*, 2000, **56**, 4597

³ A. du Toit, M. du Toit, S. Cronje, H. G. Raubenheimer, C. Esterhuysen, A. M. Crouch, J. An en L. van Niekerk, *Dalton Trans.*, 2004, 1173; L. van Niekerk, *M.Sc. Tesis*, Universiteit van Stellenbosch, 2000

⁴ G. Erker, U. Dorf, R. Lecht, M. T. Ashby, M. Aulbach, R. Schund, C. Kruger en R. Mynott, *Organometallics*, 1989, **8**, 2037; G. Erker, *Polyhedron*, 1988, **7**, 2451; G. Erker, F. Sosna en U. Hoffmann, *J. Organomet. Chem.*, 1989, **372**, 41; G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1989, **28**, 397

koplanêr met die karbeenvlak moet wees. Die σ -bindings tussen die heteroatoom en sy substituentte moet dus geleë wees in die karbeenvlak.⁷

In Skema 2.1 kan die bydraende strukture van die Fischer-tipe karbeenkomplesse en hul anione met heteroatoom X gesien word.



Skema 2.1

Die resonansstruktuur **C** lewer 'n groter bydrae tot die werklike struktuur by aminokarbeenkomplesse as by alkoksiekarbeenkomplesse. Die elektrondonasie van die heteroatoom na die p_z orbitaal op C is dus meer beduidend in die aminokarbeenkomplesse as in alkoksiekarbeenkomplesse. Gevolglik is die stabilisasie van die gevormde anioon deur delokalisasie (strukture **D** en **F**) minder by aminokarbeenkomplesse as by alkoksiekarbeenkomplesse omdat daar kompetisie vir die p_z orbitaal voorkom.⁸ Die "destabilisering", oftewel 'relatiewe aktivering', van die aminokarbeenanioon (**E**) is byvoorbeeld genoeg om aldol addisie reaksies met 'n aantal karbonielverbindings toe te laat en sodoende sinteties bruikbare opbrengste van β -hidroksie karbeenkomplesse te lewer,

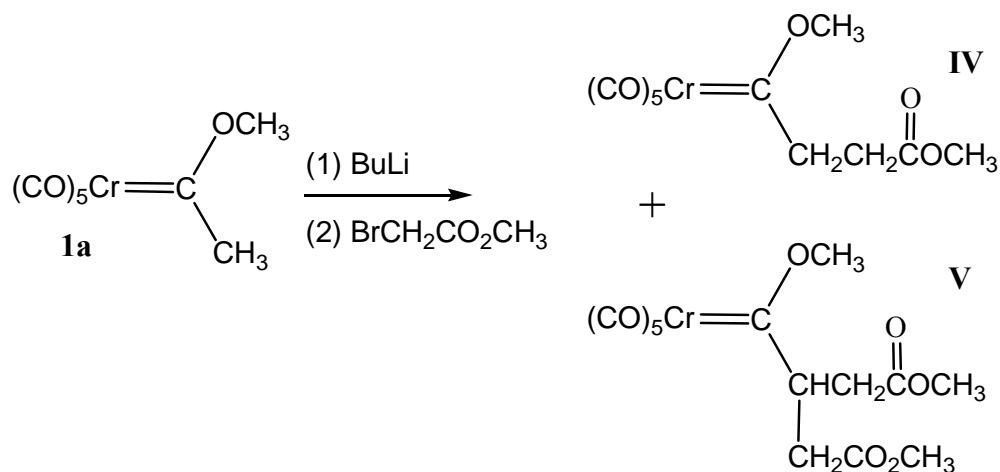
⁷ U. Schubert, *Coord. Chem. Rev.*, 1984, **55**, 261

⁸ W. D. Wulff, B. A. Anderson, A. J. Toole en Y.-C. Xu, *Inorg. Chim. Acta.*, 1994, **220**, 215

terwyl dit nie by die alkoksie-analoog gebeur nie.⁸ Dit impliseer dat die gevormde anioon by aminokarbeenkomplekse 'n sterker basis (en soms nukleofiel) is om in verdere reaksies te gebruik. Deur in Y (Figuur 2.1) 'n sagte donortoom soos swawel in te bou, word 'n Fischer-tipe aminokarbeenkompleks met 'n hard-sag donor sisteem (N-S) verkry.

Die gekonjugeerde basisse van die uitgangstowwe $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)(\text{Me})$ (**2a**, $\text{M}=\text{Cr}$; **2b**, $\text{M}=\text{W}$) is gekies om neutrale Fischer-tipe karbeenkomplekse te sintetiseer met 'n hard-sag donor (N-S) sisteem, aangesien hul baie skoner reageer as hul alkoksie-analoë in sowel aldolreaksies as Michael-addisies.⁹ Werk gedoen deur Hoye en medewerkers toon dat die reaksie van kompleks **1a** met enyne tot bisikliese siklopropane en -butanone, furane en gemetiseerde diëne lei, terwyl $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ slegs bruikbare vinielsiklopropane lewer.¹⁰ So reageer die karbanioon wat vanaf metiel(pirrolidien)chrom karbeenkomplekse gegenereer word, met verskeie alkileringsreagense bv. alkieljodiede, etielbromied en 2-jodopropaan en lewer nooit die probleem van di-gealkileerde produkte¹¹ soos wat voorkom indien die anione van die alkoksiekomplekse **1a** en **1b** met alkileringsreagense reageer nie.¹²

Die reaksie van die karbeenanioon van **1a** met een ekwivalent bromo-asynsuurmetielester lewer 37% van die mono-gealkileerde produk (**IV**) en 20% van die di-gealkileerde (**V**)¹³ produk (Skema 2.2).



Skema 2.2

⁹ L. S. Hegeudus, *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules*, University Science Books, California, 1994, p.151-155

¹⁰ T. R. Hoye en G. M. Rehberg, *Organometallics*, 1989, **8**, 2070

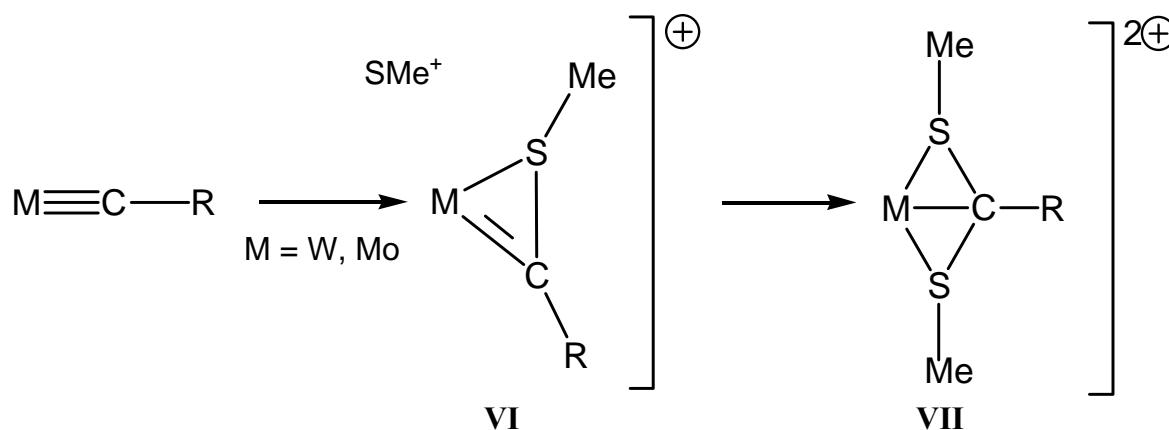
¹¹ W. D. Wulff, B. A. Anderson en L. D. Isaacs, *Tetrahedron Letters*, 1989, **30**, 4061

¹² C. P. Casey en W. R. Brunsvold, *J. Organomet. Chem.*, 1976, **118**, 309

¹³ C. P. Casey en R. L. Anderson, *J. Organomet. Chem.*, 1974, **73**, C28

Een metode om 'n swawelgroep in 'n nukleofiliese sisteem in te bou, is met behulp van die reagens, $[\text{Me}_2(\text{MeS})\text{S}][\text{BF}_4]$. Die sulfoniumsout word vanaf trimetieloksonium-tetrafluoroboraat en dimetielsulfied gesintetiseer en dit dissosieer maklik om 'n sulfenielioon (MeS^+) en dimetielsulfied te vorm. Die sout is eerste gerapporteer as 'n bron van sulfeniel-ione deur Meerwein en medewerkers.¹⁴ 'n Reagens wat ook MeS^+ kan skenk is dimetiel(metieltio)sulfonium triflaat. Dit vorm as dimetielsulfied met metieltriflaat reageer. Die produk is egter onstabiel en vervloei oornag.¹⁵

Die sulfoniumsout is al in vele organiese toepassings gebruik¹⁶ en Kreissl en medewerkers het dit met karbynkomplesse gereageer. Elektrofiliese aanval op die karbyn koolstofaatom lei tot die vorming van karbeen-, asiel- of bikernige alkynkomplekse. Die reaksieverloop vir die vorming van 'n karbeenkompleks (VI) is in Skema 2.3 saamgevat.¹⁷



Skema 2.3

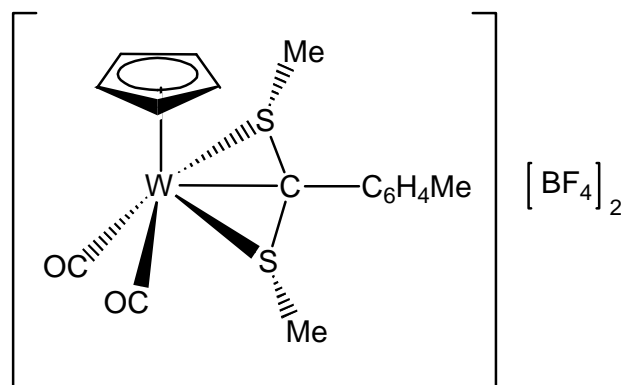
Verder word die nukleofiliese karakter van die karbeenkoolstof getoon by die aanval van die MeS^+ ion op die formele $\text{W}=\text{C}$ -dubbelbinding om VII en VIII te vorm. Die addisie om VIII te vorm is die eerste voorbeeld van elektrofiliese aanval van 'n kation op 'n Fischer karbeenkompleks.¹⁷

¹⁴ H. Meerwein, K.-F. Zenner en R. Gipp, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 1965, **688**, 67

¹⁵ M. Ravenscroft, R. M. G. Roberts en J. G. Tillett, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1982, 1569

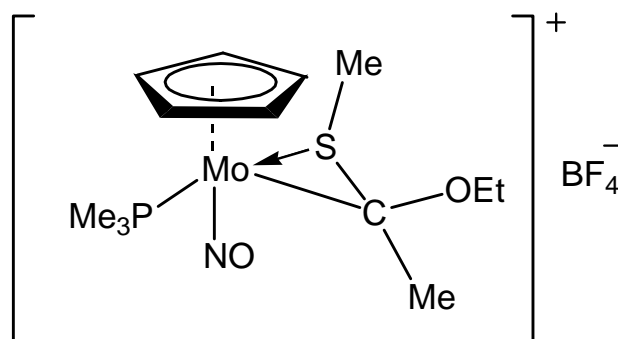
¹⁶ B. M. Trost and E. Murayama, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 6529; A. Padwa, J. D. Ginn, S.K. Bur, C.K. Eidell and S. M. Lynch, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 3412

¹⁷ F. R. Kreissl en H. Keller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1986, **25**, 904; F. R. Kreissl en N. Ullrich, *Chem. Ber.*, 1989, **122**, 1487; N. Ullrich, H. Keller, C. Stegmair en F. R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.*, 1989, **378**, C19; F. R. Kreissl, N. Ullrich en H. Keller, *J. Organomet. Chem.*, 1991, **403**, C29; F. R. Kreissl, W. Schütt, C. M. Stegmair, N. Ullrich, H. Keller, J. Ostermeier, E. Herdtweck, *Chem. Ber.*, 1993, **126**, 1609



VIII

Die tipe werk is ook uitgebrei deur ander navorsers¹⁸ in die sintese van die η^2 -ditiokarbeenkompleks, $[\text{HB}(1\text{-pirasoliel})_3](\text{CO})_2\text{W}[\eta^2\text{-C}(\text{SMe})\text{SMe}]^+$, in die reaksie met anione soos $[\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2]^-$ en SR^- ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}$) asook met fosfiene en piridienne. Die reaksie van karboniel(η^5 -siklopentadiëniel)(etoksiemetielkarbeen)(nitrosiel)molibdeen met trimetielfosfien lei tot karbonielsubstitusie. Die elektrofiliese addisie van die sulfeniel ion (MeS^+) aan die karbeenkoolstof lewer 'n kationiese tia-siklopropan molibdeen sisteem (IX).¹⁹



IX

Metaalkarbonielanione soos bv. $[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]$ veroorsaak ook die splitsing van die swawel-swawel binding in $[\text{Me}_2(\text{MeS})\text{S}][\text{BF}_4]$. Uit 'n meganistiese oogpunt is die reaksie soortgelyk aan disulfiedsplitsing deur nukleofiele. Dit behels egter die nukleofiliese substitusie van die groep wat gebind is aan MeS^+ groep, in diè geval Me_2S .²⁰

¹⁸ R. A. Doyle en R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.*, 1989, **375**, 73

¹⁹ F. Kreissl en N. Ullrich, *J. Organomet. Chem.*, 1992, **440**, 335

²⁰ P.M. Treichel en P.C. Nakagaki, *Organometallics*, 1986, **5**, 711

2.1.2 Doelwitte gestel vir hierdie ondersoek

Die doel van die studie was om 'n neutrale Fischer-tipe karbeenkompleks te sintetiseer met 'n hard sag donor (N-S) sisteem wat moontlik met 'n tweede metaal kan koördineer om 'n vyflidring daarmee te vorm. Die resultaat sou dus 'n bimetalliese sisteem kon wees waarvan die ligand self 'n Fischer-tipe karbeenkompleks is. Twee metodes is aangewend:

1. Die deprotonering van $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)(\text{Me})$, reaksie met swawel en daaropvolgende alkilering met $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$ om $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{SCH}_3$ te lewer.
2. Die deprotonering van $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)(\text{Me})$ ($\text{M}=\text{Cr}$ of W) gevolg deur reaksie met die sulfonium sout, $[\text{Me}_2(\text{MeS})\text{S}][\text{BF}_4]$.

Daar is ook beplan om die nuwe hard-sag donorsisteem aan 'n tweede metaalkompleks te koördineer. Hier was dit vooraf duidelik dat slegs 'n verlies aan π -bindingsinteraksie deur die N-atoom in die aminokarbeenkompleks, dit 'n σ -donor kan maak.

2.2 Resultate en bespreking

2.2.1 Poging om 'n swaelbevattene Fischer-tipe aminokarbeenkompleks met S_8 te berei

In die poging om 'n hard-sag donorsisteem wat in die karbeensubstituent voorkom, bv. soos in $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{SCH}_3$, te sintetiseer, het slegs $(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_3$ gevorm. Die aminokarbeenkompleks, $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{NMe}_2)\text{CH}_3$, is dus geoksideer deurdat 'n swawelatoom in die metaalkarbeenbinding ingevoeg het.²¹ Die standaardmetode vir die bereiding van heterosikliese tioon pentakarbonielkomplekse maak gebruik van fotochemiese karbonielsubstitusie.²² Tioonkomplekse kan ook berei word deur modifikasie van 'n bestaande ligand as tiasoliel aurate eerstens met swawel reageer om nuwe ourate te vorm (waar 'n swawelatoom in 'n goud-koolstofbinding ingevoeg het) en wat aangesuur of gealkileer kan word.²³ Die reaksie van karbeenkomplekse met litiumsulfiede lewer ook tioonkomplekse.²⁴ Metiel(dimetielamino)karbeenpentakarbonielchrom(0) **2a**²⁵ is berei *via* metiel(metoksie)-karbeenpentakarbonielchrom(0) **1a**²⁶ volgens bekende literatuurmetodes. Kompleks **2a** is

²¹ E. O. Fischer en S. Riedmüller, *Chem. Ber.*, 1974, **107**, 915

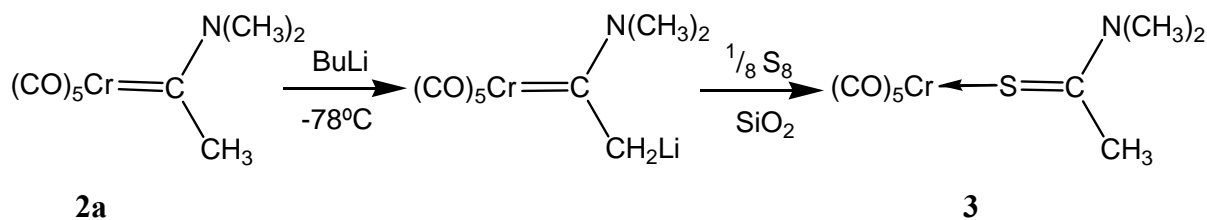
²² K. S. Jasmin en C. Chieh, *Inorg. Chim. Acta*, 1985, **99**, 25

²³ H. G. Raubenheimer, P. J. Olivier en J. G. Toerien, *S. Afr. J. Chem.*, 1995, **48**, 60

²⁴ H. G. Raubenheimer, L. den Drijver, E. W. de Wet en D. Greyling, *J. Chem. Research (S)*, 1998, 250

²⁵ E. O. Fischer en M. Leupold, *Chem. Ber.*, 1972, **105**, 599

met BuLi by -78°C gedeprotoneer, swawel is bygevoeg en na een en 'n half uur is met metieltrifluorometaansulfonaat gealkileer. Die reaksieskema vir die vorming van kompleks **3** kan in Skema 2.4 gesien word.



Skema 2.4

Soos genoem het die gewenste produk nie gevorm nie. Dit is moontlik dat die gevormde anioon nie 'n sterk genoeg basis is om aan swawel te bind nie. Die oormaat alkileermiddel kon die opbrengs van die ingevoegde produk verlaag het as gevolg van soutvorming, maar terselfertyd help dit karbeensubstitusie aan.

Omdat splitsing van disulfiede, RSSR, deur nukleofiele 'n bekende reaksietipe is (wyd bestudeer voor die vyftigerjare)²⁰ is daar ook gepoog om kompleks **6a** te berei deur die anioon van **2a** met MeSSMe te laat reageer. Dit het weereens nie die gewenste produk opgelewer nie. Uitgangstof (**2a**) en die ingevoegde kompleks **3** is geïsoleer. Die MeSSMe-oplossing bevat swawel en sodoende vind dieselfde reaksie as tevore plaas. Kompleks **3** kon nie verkry word deur bloot swawel en kompleks **2a** saam te roer nie.

2.2.1.1 Karakterisering van $(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{CMe}(\text{NMe}_2)$ (**3**)

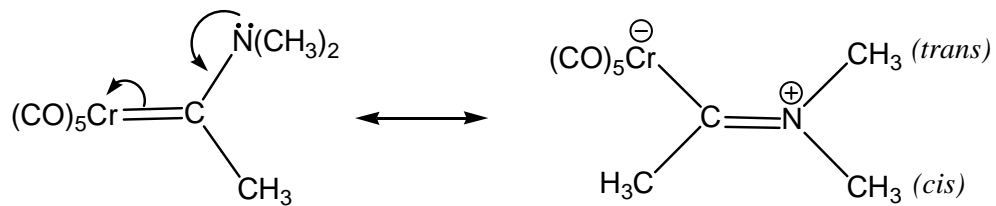
KMR-spektroskopie

Die ^1H - en $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -KMR data van verbinding **3** is in Tabel 2.1 uiteengesit. Twee seine word vir die NMe_2 -protone waargeneem wat daarop dui dat 'n mate van π -interaksie tussen die N-atoom en die C-atoom gebind aan die S-atoom, plaasvind. Die dubbelbindingkarakter is baie kenmerkend vir aminokarbeenkomplekse soos genoem in Afdeling 2.1.1.²⁷ Die chemiese verskuiwings (δ -waardes) in die ^1H -KMR spektrum van kompleks **2a** verskyn by 2.65 (C- CH_3), 3.26 (N- CH_3 *cis*) en 3.84 (N- CH_3 *trans*) onderskeidelik. 'n Kwartet by δ 3.84 dui op 'n homoalliliese *trans* koppeling ($^3J_{\text{H-H}} = 0.85$ Hz) met die C- CH_3 protone. Skema 2.5 illustreer

²⁶ W. A. Herrmann (red.), *Synthetic methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, Vol. 7, Transition Metals, Part 1*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1997, p. 127

²⁷ E. Moser en E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 1968, **13**, 387

die ander resonansstruktuur met dubbelbindingkarakter van die C-N binding wat dan tot *cis* en *trans* NMe groepe lei met verskillende chemiese verskuiwings.²⁷



Skema 2.5

Tabel 2.1 ¹H- en ¹³C-¹H-KMR data van kompleks **3** in CD₂Cl₂

| Toekenning | δ / dpm* |
|---|--------------|
| ¹H-KMR | |
| N-CH ₃ | 3.48 (s, 3H) |
| N-CH ₃ | 3.26 (s, 3H) |
| CH ₃ | 2.66 (s, 3H) |
| ¹³C-¹H-KMR | |
| CO <i>trans</i> | 224.3 (s) |
| CO <i>cis</i> | 216.9 (s) |
| C=S | 215.8 (s) |
| N-CH ₃ | 58.5 (s) |
| N-CH ₃ | 44.6 (s) |
| C-CH ₃ | 29.4 (s) |

* δ word gerapporteer relatief tot die oplosmiddelveskuiwing, nl. CD₂Cl₂

Geen homoalliliese koppeling is waargeneem vir verbinding **3** nie. X-straalkristallografiese struktuurbevestiging van **3** (Afdeling 2.2.1.2) toon ook die betekenisvolle dubbelbindingkarakter tussen die stikstofatoom en oorspronklike karbeenkoolstof.

Infrarooispektroskopie

Die $\nu(\text{CO})$ -absorpsiebande in die infrarooispektrum van **3** word getoon in Tabel 2.2. Dit is tipies in vorm en intensiteit vir 'n pentakarbonielverbinding. Die Raman-aktiewe, maar IR-onaktiewe B_1 modus word nie waargeneem nie en dit dui op nie-versteurde C_{4v} simmetrie. Dit is al voorheen toegeskryf aan die vrye rotasie van die tioonligand in oplossing.²²

Tabel 2.2 IR-data van kompleks **3** in heksaan

| $\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$ | Simmetrietoekening |
|---------------------------------|--------------------|
| 2064.3 (sw) | $A_1^{(1)}$ |
| 1939.2 (st) | E |
| 1919.8 (m) | $A_1^{(2)}$ |

Massaspektrometrie

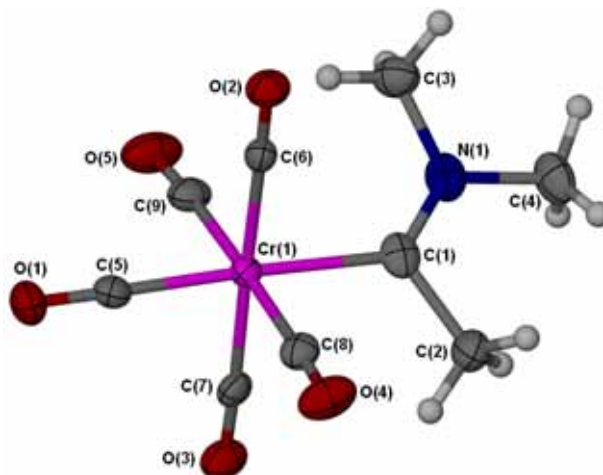
Die EI-massaspektrometriese data vir verbinding **3** is in Tabel 2.3 opgesom. Die molekulêre ioon is waargeneem by m/z 295 en die basispiek lê by m/z 28 $[(\text{CO})^+$ of $(\text{N}_2)^+$]. Die kenmerkende verlies van vyf karbonielligande is duidelik sigbaar. Die daaropvolgende verlies van 'n metielgroep of swavelatoom is onderskeidelik as m/z 150 en m/z 123 waargeneem. Die piek by m/z 103 is aan die $[\text{S}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{Me}]^+$ -fragment toegeken.

Tabel 2.3 EIMS data van kompleks **3**

| Fragmentioon | m/z | Relatiewe intensiteit (%I) |
|---------------------------------------|-------|----------------------------|
| M^+ | 295 | 13 |
| $[\text{M}-\text{CO}]^+$ | 267 | 7 |
| $[\text{M}-2\text{CO}]^+$ | 239 | 2 |
| $[\text{M}-3\text{CO}]^+$ | 211 | 11 |
| $[\text{M}-4\text{CO}]^+$ | 183 | 13 |
| $[\text{M}-5\text{CO}]^+$ | 155 | 57 |
| $[\text{M}-5\text{CO}-\text{CH}_3]^+$ | 150 | 4 |
| $[\text{M}-5\text{CO}-\text{S}]^+$ | 123 | 9 |
| $[\text{M}-5\text{CO}-\text{Cr}]^+$ | 103 | 57 |
| $[\text{S}=\text{C}-\text{CH}_3]^+$ | 59 | 22 |
| $[\text{S}\equiv\text{C}]^+$ | 44 | 24 |
| $[\text{CO}]^+ / [\text{N}_2]^+$ | 28 | 100 |

2.2.1.2 Kristal- en molekulêre struktuur van $(\text{CO})_5\text{CrCMe}(\text{NMe}_2)$ (**2a**)

Die kristallisering van kompleks **2a** uit 'n mengsel van CH_2Cl_2 en pentaan, lewer geel kristalle in die tetragonale ruimtegroep $P4_1$. Die molekulêre struktuur van **2a**, asook die benaming van die atome, word in Figuur 2.2 getoon. Bindingslengtes en –hoeke word in Tabel 2.4 saamgevat.



Figuur 2.2 Molekulêre struktuur van **2a** gegenereer in POV-Ray

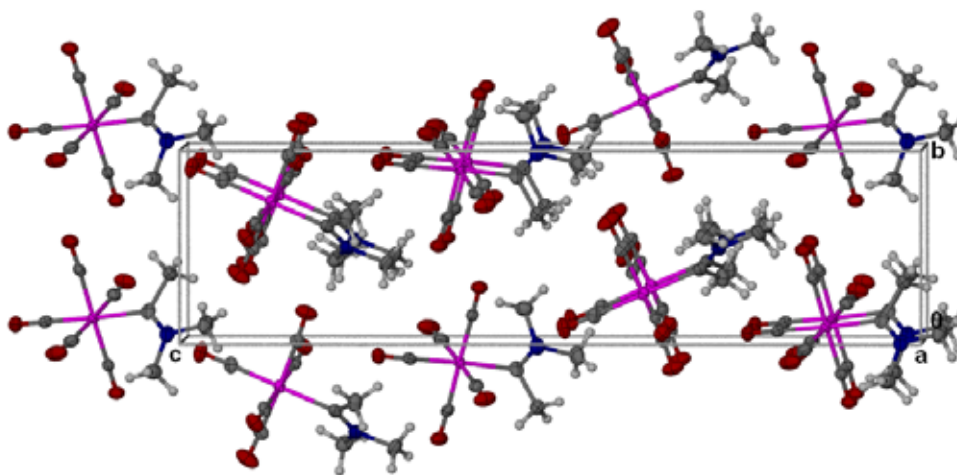
Tabel 2.4 Bindingslengtes (Å) en –hoeke (°) vir kompleks **2a**

| <i>Bindingslengtes (Å)</i> | | | |
|----------------------------|------------|-----------------|------------|
| Cr(1)-C(1) | 2.137(2) | C(6)-O(2) | 1.144(3) |
| Cr(1)-C(5) | 1.861(3) | C(7)-O(3) | 1.145(3) |
| Cr(1)-C(6) | 1.903(2) | C(8)-O(4) | 1.144(3) |
| Cr(1)-C(7) | 1.894(3) | C(1)-C(2) | 1.537(4) |
| Cr(1)-C(8) | 1.906(3) | C(1)-N(1) | 1.279(4) |
| Cr(1)-C(9) | 1.895(3) | N(1)-C(3) | 1.457(4) |
| C(5)-O(1) | 1.154(3) | N(1)-C(4) | 1.496(3) |
| <i>Bindingshoeke (°)</i> | | | |
| C(1)-Cr(1)-C(5) | 177.63(11) | C(7)-Cr(1)-C(9) | 87.04(11) |
| C(1)-Cr(1)-C(6) | 92.08(9) | C(8)-Cr(1)-C(9) | 178.44(12) |
| C(1)-Cr(1)-C(7) | 87.24(10) | O(1)-C(5)-Cr(1) | 178.7(2) |
| C(1)-Cr(1)-C(8) | 88.52(10) | O(2)-C(6)-Cr(1) | 176.1(2) |
| C(1)-Cr(1)-C(9) | 92.94(11) | O(3)-C(7)-Cr(1) | 177.5(2) |
| C(5)-Cr(1)-C(6) | 89.71(10) | O(4)-C(8)-Cr(1) | 176.2(2) |
| C(5)-Cr(1)-C(7) | 90.92(10) | O(5)-C(9)-Cr(1) | 176.2(2) |
| C(5)-Cr(1)-C(8) | 90.05(11) | C(2)-C(1)-Cr(1) | 117.17(18) |
| C(5)-Cr(1)-C(9) | 88.47(12) | N(1)-C(1)-Cr(1) | 130.3(2) |
| C(6)-Cr(1)-C(7) | 178.19(10) | N(1)-C(1)-C(2) | 112.6(2) |
| C(6)-Cr(1)-C(8) | 85.81(10) | C(1)-N(1)-C(4) | 123.9(3) |
| C(6)-Cr(1)-C(9) | 94.67(12) | C(1)-N(1)-C(3) | 123.3(2) |
| C(6)-Cr(1)-O(1) | 86.57(6) | C(4)-N(1)-C(3) | 112.8(2) |
| C(7)-Cr(1)-C(8) | 92.49(11) | | |

Die Cr-sentrum vorm 'n oktaëdriese geometrie met die karbeenligand en vyf liniêre karbonielgroepe. Die karbeenligand is essensieel planêr en so georiënteer dat dit presies 'n hoek van 45° maak met al die *cis* karbonielligande - as daar langs die bindingsas van die *trans* karbonielligand afgekyk word. Geen beduidende verskille kom tussen die Cr-C(karboniel)-afstande voor nie.

'n Soektog in die Cambridge Kristallografiese Databasis lewer die soortgelyke kompleks $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{CMe}(\text{NEt})_2$. Die Cr(1)-C(1) afstand van $2.137(2)$ Å vergelyk goed met die Cr-C(karbeen) afstand van 2.156 Å in $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{CMe}(\text{NEt})_2$. Die C(1)-N(1) afstand van $1.279(4)$ Å dui, soos tevore genoem, op 'n aansienlike dubbelbindingkarakter – selfs meer as in $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{CMe}(\text{NEt})_2$ wat 'n C(karbeen)-N lengte het van 1.305 Å, maar soortgelyk aan die lengte van 1.278 Å wat in die kompleks $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{CMe}[\text{NMe}(\text{CH}=\text{CHMe})]$ voorkom. Laasgenoemde kompleks het 'n Cr-C(karbeen) afstand van 2.116 Å. Die oktaëdriese geometrie van **2a** is effens versteurd en dit kan gesien word in die afwyking van 90° en 180° vir die C-Cr-C hoeke.

In Figuur 2.3 kan die kristalpakking van kompleks **2a** langs die a-as gesien word. Die pakking vertoon identies langs die b-as. Die aansig langs die a-as toon dat die molekule presies op mekaar pak met 'n metaalkarbonielfragment van elke molekule gerig na 'n karbeenligand van dié van 'n volgende molekule. Die rigting van hierdie oriëntasie inverteer van ry tot ry.

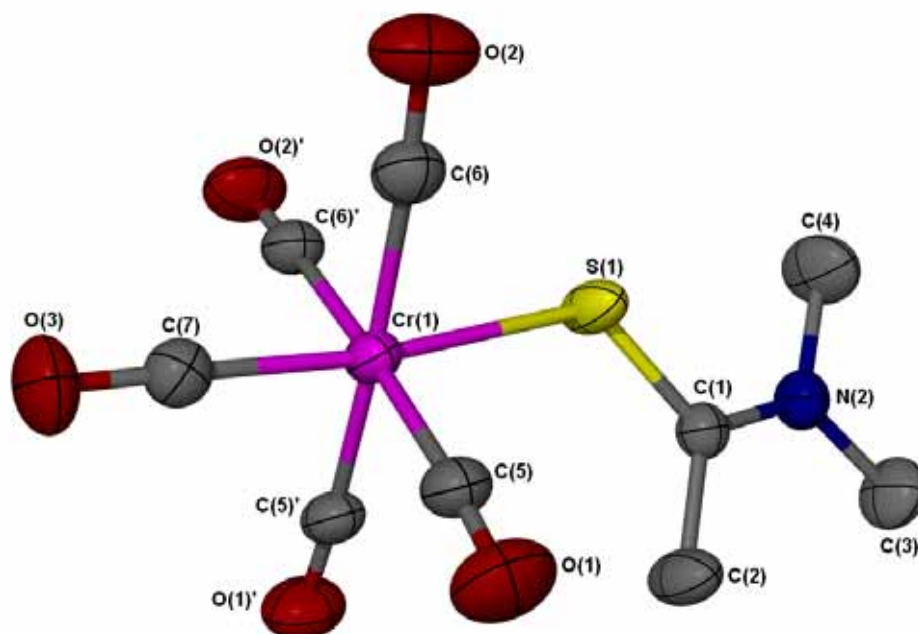


Figuur 2.3 Kristalpakking in kompleks **2a** langs die a-as

Geen noemenswaardige intermolekulêre interaksies kom voor nie. Die naaste donor-akseptor afstand vir moontlike swak waterstof-interaksie is 2.497 Å tussen 'n waterstof op C(4) en die O(5)-aatom.

2.2.1.3 Die kristal- en molekulêre struktuur van $(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{NMe}_2)$ (**3**)

Kristallisasie van **3** uit 'n CH_2Cl_2 /pentaan mengsel het geel kristalle in die monokliniese ruimtegroep $C2/m$ gelever. Die molekulêre struktuur van kompleks **3** kan in Figuur 2.4 gesien word en die bindingshoeke en -lengtes in Tabel 2.5.



Figuur 2.4 Die molekulêre struktuur van kompleks **3** gegeneer in POV-Ray

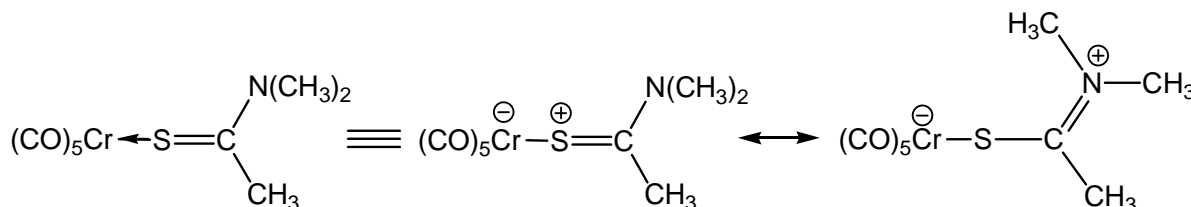
Tabel 2.5 Geselekteerde bindingslengtes (Å) en –hoeke (°) vir kompleks **3**

| <i>Bindingslengtes (Å)</i> | | | |
|----------------------------|------------|-----------------|------------|
| Cr(1)-S(1) | 2.4540(7) | C(7)-O(3) | 1.145(3) |
| Cr(1)-C(5) | 1.898(2) | S(1)-C(1) | 1.687(2) |
| Cr(1)-C(6) | 1.9116(19) | C(1)-C(2) | 1.492(4) |
| Cr(1)-C(7) | 1.840(3) | C(1)-N(2) | 1.318(3) |
| C(5)-O(1) | 1.140(2) | N(2)-C(3) | 1.465(3) |
| C(6)-O(2) | 1.132(2) | N(2)-C(4) | 1.466(4) |
| <i>Bindingshoeke (°)</i> | | | |
| C(5)-Cr(1)-C(6) | 89.97(8) | O(2)-C(6)-Cr(1) | 176.62(17) |
| C(5)-Cr(1)-C(6)* | 176.94(7) | O(3)-C(7)-Cr(1) | 179.6(2) |
| C(5)-Cr(1)-C(5)* | 89.83(11) | C(1)-S(1)-Cr(1) | 120.99(9) |
| C(6)*-Cr(1)-C(6) | 90.06(11) | C(2)-C(1)-S(1) | 122.43(18) |
| C(7)-Cr(1)-C(5) | 88.55(8) | N(2)-C(1)-S(1) | 119.65(18) |
| C(7)-Cr(1)-C(6) | 88.39(8) | N(2)-C(1)-C(2) | 117.9(2) |
| C(5)-Cr(1)-S(1) | 96.49(5) | C(1)-N(2)-C(4) | 120.7(2) |
| C(6)-Cr(1)-S(1) | 86.57(6) | C(1)-N(2)-C(3) | 123.5(2) |
| C(7)-Cr(1)-S(1) | 172.86(8) | C(4)-N(2)-C(3) | 115.8(2) |
| O(1)-C(5)-Cr(1) | 175.52(17) | | |

* Simmetrie gegeneerde atome

Die vyf karbonielgroepe en die tioonligand vorm 'n oktaëdriese konfigurasie rondom die sentrale Cr-atoom. Die atoom, Cr(1), lê op 'n spieëlvlak en sodoende word twee karbonielligande [C(5)'-O(1)' en C(6)'-O(2)'] deur simmetrie gegengereer. Dié atome is nie deel van die onsimmetriese eenheid nie. Die atome C(2), C(3) en C(4) lê ook op die spieëlvlak en sodoende toon die waterstofatome simmetrie-gegengereerde wanorde. Hul word egter nie in Figuur 2.4 getoon nie. Atome S(1), C(1), C(2), C(3), C(4) en N(2) is koplânêr met die Cr-atoom en een karbonielgroep, C(7)-O(3). Die vlakkigheid van die tioonligand word ook in die hoeke (nagenoeg 120°) tussen al die atome getoon. Langs al drie die asse van die eenheidsel kan die spieëlvlak in die molekule waargeneem word.

Die oktaëder is effens versteurd en dit kan gesien word aan die trans C-Cr-C hoeke wat almal kleiner as 180° is. Die grootste versteuring van die oktaëder kom voor in die hoek van 172.86(8)° wat die tioonligand, metaal en C(7) met mekaar maak. Die Cr-S bindingslengte van 2.454(1) Å is van dieselfde orde grootte as die vorige gerapporteerde Cr-S bindingslengte in die tioon-chroom(0) kompleks, Cr(CO)₅{S=C(NMe₂)SC(O)NMe₂},²⁸ nl. 2.449(1) Å (wat langer is as die som van kovalente radii, 2.22 Å²⁹) en beduidend langer as dié in Cr(CO)₅S=CMe₂³⁰ waarin dié lengte 2.377 Å is. Die rede vir die verskil kan weereens teruggevoer word na 'n π-bindingsbydrag van die alleenpaar elektrone op N(2), wat ook in die KMR-data van kompleks **3** gereflekteer is. Die binding tussen S(1) en C(1) het dus moontlik meer enkelbindingkarakter en sodoende is dit langer [1.687(2) Å] as die vergelykbare afstand van 1.618(8) Å in Cr(CO)₅S=CMe₂ waarin geen sodanige π-interaksie voorkom nie. Die afstand van 1.687(2) Å vergelyk goed met die afstand van 1.712(3) Å in die kompleks [Cr(CO)₅{S=C(C₆H₄Ph)CHCMeNHCHMe₂}].³¹ Die resonansstrukture word in Skema 2.6 getoon. 'n S-C binding in 'n gekoördineerde tioon met heelwat dubbelbindingkarakter is ongeveer 1.65 Å³² lank.



Skema 2. 6

²⁸ H. G. Raubenheimer, G. J. Kruger en A. Lombard, *J. Organomet. Chem.*, 1982, **240**, C11

²⁹ C. Bianchini, C. A. Ghilardi, A. Meli, S. Midollini en A. Orlandini, *Organometallics*, 1982, **1**, 778

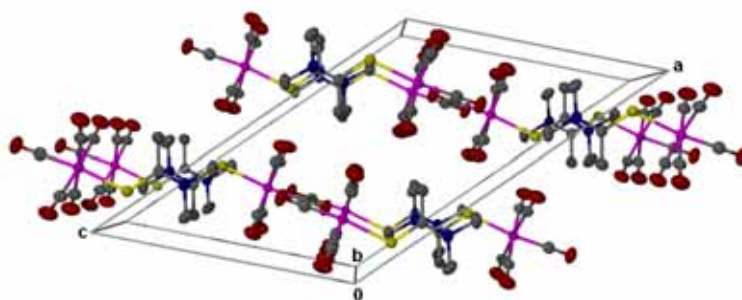
³⁰ B. A. Karcher en R. A. Jacobsen, *J. Organomet. Chem.*, 1977, **132**, 387

³¹ H. G. Raubenheimer, G. J. Kruger, A. v.A. Lombard, L. Linford en J. C. Viljoen, *Organometallics*, 1985, **4**, 275

³² H. G. Raubenheimer, G. J. Kruger, C. F. Marais, J. T. Z. Hattingh, L. Linford en P. H. van Rooyen, *J. Organomet. Chem.*, 1988, **355**, 337

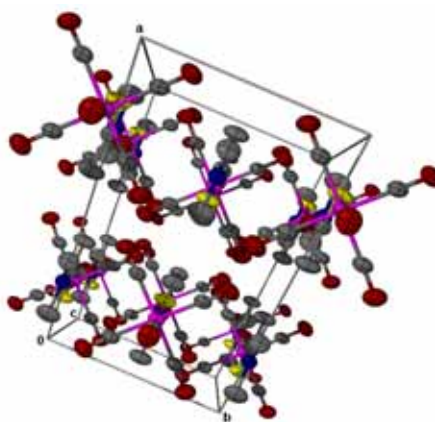
Die Cr-C(karboniel)-binding *trans* tot S is 1.840(3) Å en is korter as die ander Cr-C bindings in die molekule (gemiddeld 1.9048 Å). Die metielgroep van die tioon is gebuig na die C(5)-O(1) karboniel en die steriese effek kan gesien word in die vergrote geïdealiseerde hoek van 96.49(5)° vir C(5)-Cr(1)-S(1). Ander S-gebonde metaalkarbonielkomplekse soos N,N'-dimetielimidasolidien-2-tioon pentakarbonielchrom(0)³³ vertoon ook die verkorte Cr-C(karboniel)-binding *trans* tot die S-atoom, asook die steriese effek wat die tioon op die karbonielgroep waarheen dit gerig is uitoefen (hoek is groter as 90°). Laasgenoemde kompleks het 'n Cr-S afstand van 2.510(3) Å wat heelwat langer is as die bogenoemde komplekse en wat toegeskryf kan word aan "addisionele" π -interaksie vanaf die twee N-atome in plaas van een soos by kompleks **3**.

In Figuur 2.5 word die kristalpakking van kompleks **3** langs die b-as (ac-vlak) getoon. Die tioonligande is afwisselend uitgerig en pak bo-op mekaar sodat die pentakarboniel-eenhede na mekaar gerig is.



Figuur 2.5 Molekulêre pakking van **3** langs die b-as

Figuur 2.6 toon die kristalpakking langs die c-as. Die spieëlvlak in die molekule kom duidelik te voorskyn.

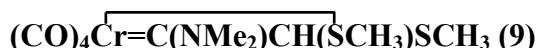


Figuur 2.6 Molekulêre pakking van **3** langs die c-as

³³ T. C. W. Mak, K. S. Jasim en C. Chieh, *Inorg. Chim. Acta*, 1985, **99**, 31

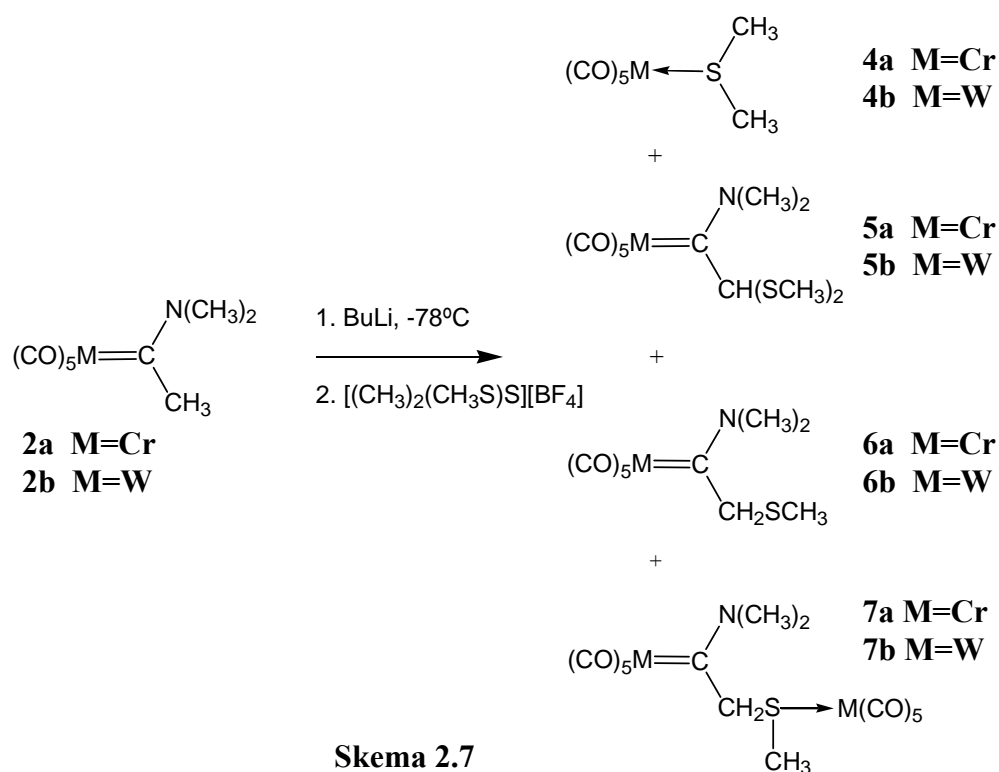
Waterstofbinding (afstand kleiner as die som van die Van der Waals radii) tussen drie suurstofatome op een molekule na die H-atome op C4 (2.67Å) van drie aanliggende molekule bepaal waarskynlik die organisasie van die kristalrooster.

2.2.2 Die bereiding van $(\text{CO})_5\text{MS}(\text{CH}_3)_2$ (4a, M=Cr; 4b, M=W),



Komplekse **2a** en **2b** is onderskeidelik met een ekwivalent van gestandaardiseerde BuLi by -78°C in THF gedeptoneer en die sulfoniumsout, $[\text{Me}_2(\text{MeS})\text{S}][\text{BF}_4]$,¹⁴ is daarna bygevoeg. Dit is moontlik om $[\text{Me}_2(\text{MeS})\text{S}][\text{BF}_4]$, 'n bron van die MeS^+ elektrofiel, te gebruik in reaksies met swak nukleofiliese spesies wat nie met disulfiede reageer nie. Me_2S is 'n beter verlatende groep as MeS^- (vanaf MeSSMe) en daarom is reaksies met dié spesie meer voordelig.²⁰

Nadat die reaksiemengsel tot by kamertemperatuur gebring is, is die oplosmiddel *in vacuo* verwyder. Die onderskeie produkte is sover moontlik met behulp van kolomchromatografie geskei. Die reaksieskema verskyn in Skema 2.7.



Een van die byprodukte wat vorm as die sulfoniumsout $[\text{Me}_2(\text{MeS})\text{S}][\text{BF}_4]$ 'n MeS^+ -groep skenk, is dimetielsulfied. Dit substitueer die karbeenligand en die ietwat onstabiele tio-eter gekoördineerde komplekse **4a** en **4b** ontstaan.

Komplekse **4a**³⁴ en **4b**³⁵ is reeds voorheen berei en gekarakteriseer. Die algemene metode vir die bereiding van monogesubstitueerde derivate van die tipe $(\text{CO})_5\text{MSR}_2$ is die fotolise van heksakarbonielkomplekse in die teenwoordigheid van die sulfiede, SR_2 . Termiese stabiliteit word bepaal deur die metaal en dit neem af in die volgorde $\text{W} > \text{Cr} \gg \text{Mo}$.³⁶

Dit is interessant dat alhoewel die uitgangstowwe in gelyke molverhoudings gebruik is en dit ongewoon is vir aminokarbeenkomplekse om di-addisie te ondergaan, die enkel- (**6a** en **6b**), asook die dubbelgesulfineerde produkte (**5a** en **5b**) gevorm het.

Die disulfinerings behels die verdere deprotonering van die aanvanklik gesulfineerde produk alvorens 'n verdere addisie plaasvind. Twee effekte sou kon bydra daartoe dat disulfinerings bevoordeel word: (1) As die hoër-gesubstitueerde karbeenkompleksanioon grootliks termodinamies bevoordeel word by ewewig en/of (2) as die hoër-gesubstitueerde anioon kineties meer reaktief is. Studies uitgevoer deur Casey en medewerkers¹² bevestig dat die hoër gesubstitueerde karbeenkompleksanioon twee tot vier keer meer aktief is teenoor alkileringsreagense, alhoewel dit meer steries gehinderd is en termodinamies nie minder stabiel as die laer gesubstitueerde anioon is nie. Die invloed van die S-atoom op die C-atoom α tot die karbeenkoolstof lei daartoe dat die gevormde negatiewe lading meer geredelik gestabiliseer word en die karbanioon dus meer reaktief is teenoor die sulfenilerings reagens, MeS^+ .

Geen elueringsstelsel kon gevind word om komplekse **6a** en **6b** op silikagel van hul uitgangstowwe te skei nie. Selfs 'n poging om **6b** by -15°C uit te kristalliseer het gelei tot die vorming van die teruggevoerde tetrakarbonielkompleks **8b**, egter in 'n lae opbrengs. Pogings om komplekse **6a** en **6b** onder positiewe CO druk uit te kristalliseer was ook onsuksesvol.

Komplekse **7a** en **7b** was nie tydens die sinteseproses waarneembaar nie (dunlaagchromatografie) en het eers nadat die reaksiemengsel 'n uur by kamertemperatuur verkeer het, te voorskyn gekom. Die produkte het verder meer geword tydens die onderskeie kolomskiedings.

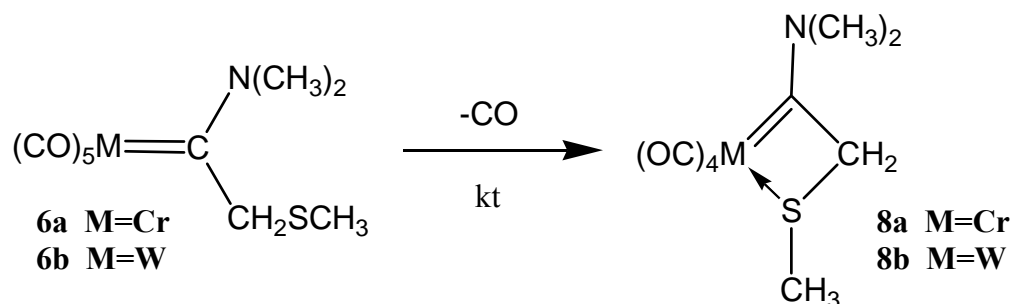
³⁴ W. Ehrl en H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 1970, **103**, 3563

³⁵ B. D. Dombeck en R. J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 2403

³⁶ M. Herberhold en G. Süß, *J. Chem. Research (S)*, 1977, 246

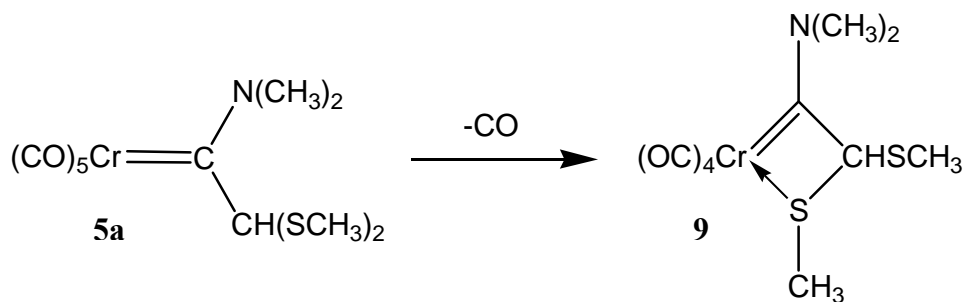
'n Paar kristalle kon geïsoleer word toe die mengsel van kompleks **6b** en **2b** in CH_2Cl_2 opgelos en met pentaan gelaag is. Die kristalstruktuurbevestiging het die konnektiwiteit in **8b** bevestig.

Kompleks **6b** het dus 'n karbonielligand verloor en 'n vierlid-chelaat gevorm. Die vierlidring is relatief onstabiel en die vraag ontstaan waarom die kompleks hoegenaamd vorm. Die antwoord lê waarskynlik in gekompliseerde wisselwerking van termodinamiese en kinetiese faktore.



Skema 2.8

Tydens die poging om **5a** by -15°C uit CH_2Cl_2 /pentaan te kristalliseer, het 'n paar kristalle van **9** gevorm. Kompleks **5a** het dus 'n karbonielgroep verloor met verloop van tyd. Daar was geen teken van die kompleks tydens die reaksie (dunlaagchromatografie) of gedurende die kolomchromatografiese skeiding nie.



Skema 2.9

2.2.2.1 Karakterisering van $(\text{CO})_5\text{MS}(\text{CH}_3)_2$ (**4a**, M=Cr; **4b**, M=W)

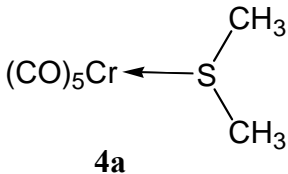
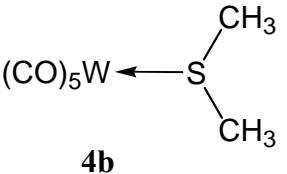
KMR-spektroskopie

Die ^1H -KMR data is in Tabel 2.6.1 opgesom. Dit stem goed ooreen met die reeds gerapporteerde waardes.^{34,35,37} Die chemiese verskuiwing van **4a** se metielprotone verskyn

³⁷ H. Fischer, J. Schmid en S. Zeuner, *Chem. Ber.*, 1987, **120**, 583

soos verwag word by 'n hoër veldsterkte, omdat wolfram se elektronwolk 'n groter skermingseffek op die H-atome het.

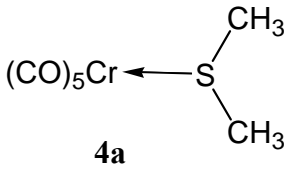
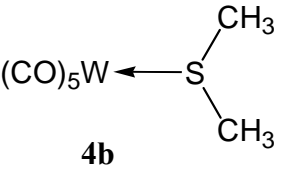
Tabel 2.6.1 ^1H -KMR van komplekse **4a** en **4b** in CD_2Cl_2

| | | |
|--|-----------------------------------|--------------|
| <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>4a</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>4b</p> </div> </div> | | |
| Toekenning | δ / dpm* | |
| | 4a | 4b |
| S-CH ₃ | 2.30 (s, 6H) | 2.62 (s, 6H) |

* δ word gerapporteer relatief tot die oplosmiddelverskuiwing

Geen ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -KMR data vir **4a** en **4b** is tevore gerapporteer nie. Die chemiese verskuiwings van die waargenome seine is in ooreenstemming met die verwagting en word opgesom in Tabel 2.6.2.

Tabel 2.6.2 ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -KMR data van komplekse **4a** en **4b** in CD_2Cl_2

| | | |
|--|-----------------------------------|---------------------------------------|
| <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>4a</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>4b</p> </div> </div> | | |
| Toekenning | δ / dpm* | |
| | 4a | 4b |
| CO <i>trans</i> | 221.8 | 201.8 (s) |
| CO <i>cis</i> | 215.5 | 197.8 (t, $J_{\text{W-C}} = 65.0$ Hz) |
| S-CH ₃ | 27.3 | 29.9 (s) |

* δ word gerapporteer relatief tot die oplosmiddelverskuiwing

Die afwesigheid van 'n piek vir 'n karbeenkoolstof bevestig dat die karbeen ligand verplaas is met dimetielsulfied. Die W-C koppeling tussen die *trans* karbonielkoolstof en wolframatoom word nie waargeneem nie omdat die konsentrasie van die verbinding in die monster waarskynlik te laag was.

Infrarooispektroskopie

Die bande wat waargeneem is in die IR-spektrum vir die karbonielvibrasies kan gesien word in Tabel 2.7.

Tabel 2.7 IR-data van komplekse **4a** en **4b** in heksaan

| $\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$ | | Simmetrietoekening |
|---------------------------------|-------------|--------------------|
| 4a | 4b | |
| 2069.8 (sw) | 2074.8 (sw) | $A_1^{(1)}$ |
| - | 1958.7 (sw) | B_1 |
| 1944.9 (st) | 1941.8 (st) | E |
| 1936.2 (st) | 1934.4 (m) | $A_1^{(2)}$ |

Vir die chroomkompleks **4a** is die 'nie-toelaatbare' B_1 -band nie waargeneem nie. Die gerapporteerde waarde³⁴ vir **4a** se B_1 -band (1987 cm^{-1}) behoort eintlik aan $\nu(\text{CO})$ vir $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Die afwesigheid van die B_1 modus dui ook op C_{4v} -simmetrie soos veroorsaak deur vrye rotasie van die tio-eterligand. Koördinasie van die tio-eterligand is waarskynlik sterker in **4b** omdat wolfram meer elektrondigtheid beskikbaar het vir terugdonasie na die d -orbitale op die S-atoom (ook gereflekteer in die ^{13}C -KMR chemiese verskuiwing in Afdeling 2.2.2.1). Die gepaardgaande vermindering in vrye rotasie van die ligand en derhalwe laer lokale simmetrie, kan veroorsaak dat die B_1 band by **4b** waargeneem word.

Massaspektrometrie

Die fragmentpieke wat in die EIMS verskyn het, is hieronder getabuleer. Die molekulêre ion word vir beide komplekse waargeneem by onderskeidelik m/z 254 en 386. Die komplekse is redelik onstabiel onder die metingstoestande en in beide gevalle was $\text{M}(\text{CO})_6$ verantwoordelik vir basispieke. Soortgelyke fragmentasiepatrone word by beide komplekse waargeneem. Die molekule verloor elk stapsgewys hul vyf karbonielligande en 'n dimetielsulfied fragment is ook sigbaar.

Tabel 2.8 EIMS-data van komplekse **4a** en **4b**

| Fragmentieon | m/z (I %) | |
|----------------------------------|-------------|---|
| | 4a | 4b (^{184}W is gebruik om massas te bereken) |
| M^+ | 254 (1) | 386 (15) |
| $[\text{M-CO}]^+$ | 226 (1) | 358 (9) |
| $[\text{M-2CO}]^+$ | - | 330 (12) |
| $[\text{M-3CO}]^+$ | 170 (1) | 302 (11) |
| $[\text{M-4CO}]^+$ | 142 (1) | 274 (15) |
| $[\text{M-5CO}]^+$ | 114 (3) | 246 (8) |
| $[\text{M-5CO-CH}_3]^+$ | 99 (1) | 231 (11) |
| $[\text{W}]^+$ | - | 184 (4) |
| $[\text{S(CH}_3)_2]^+$ | 62 (1) | 62 (16) |
| $[\text{Cr}]^+$ | 52 (2) | - |
| $[\text{S}\equiv\text{C}]^+$ | 44 (3) | 44 (2) |
| $[\text{S}]^+$ | 32 (26) | 32 (12) |
| $[\text{CO}]^+ / [\text{N}_2]^+$ | 28 (50) | 28 (64) |

2.2.2.2 Karakterisering van $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}(\text{SCH}_3)_2$ (5a**, $\text{M}=\text{Cr}$; **5b**, $\text{M}=\text{W}$)***KMR-spektroskopie*

Die KMR-data van verbindings **5a** en **5b** word in Tabele 2.9.1 en 2.9.2 getoon.

Tabel 2.9.1 ^1H -KMR van komplekse **5a** en **5b** in CD_2Cl_2

| Toekenning | δ / dpm^* | |
|-------------------|-------------------------|--------------|
| | 5a | 5b |
| CH | 5.36 (s, H) | 5.49 (s, H) |
| N-CH ₃ | 3.77 (s, 3H) | 3.74 (s, 3H) |
| N-CH ₃ | 3.47 (s, 3H) | 3.47 (s, 3H) |
| S-CH ₃ | 2.36 (s, 6H) | 2.37 (s, 6H) |

* δ word gerapporteer relatief tot die oplosmiddelperskuiwing

Die sein vir die enkel CH-waterstof verskyn by die laagste veldsterkte. Die seine vir die metielgroepe aan die stikstofatoom wat in chemies en magneties verskillende omgewings voorkom (as gevolg van π -interaksie tussen die stikstofatoom en die karbeenkoolstof), kom vir beide komplekse in dieselfde omgewing van die spektrum voor (δ 3.77 en 3.47 vir **5a** en δ 3.74 en 3.47 vir **5b**). Die sentrale metaalatoom het dus nie 'n noemenswaardige invloed op hul verskuiwing nie.

Tabel 2.9.2 ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -KMR data van komplekse **5a** en **5b** in CD_2Cl_2

| Toekenning | δ / dpm* | |
|-------------------|-----------------|---------------------------------------|
| | 5a | 5b |
| Karbeen C | 264.2 (s) | 247.0 (s) |
| CO <i>trans</i> | 223.1 (s) | 202.9 (t, $J_{\text{W-C}} = 63.2$ Hz) |
| CO <i>cis</i> | 217.7 (s) | 199.0 (t, $J_{\text{W-C}} = 65.0$ Hz) |
| CH | 74.9 (s) | 77.5 (s) |
| N-CH ₃ | 54.0 (s) | 56.7 (s) |
| N-CH ₃ | 48.0 (s) | 46.5 (s) |
| S-CH ₃ | 18.2 (s) | 18.0 (s) |

* δ word gerapporteer relatief tot die oplosmiddelveskuiwing

Die elektrontekort op 'n gekomplekseerde karbeenkoolstof word goed weerspieël deur die resonanse by die lae veldsterktes: δ 264.2 in **5a** en 247.0 in **5b**. Soos verwag word (kyk Afdeling 2.2.2.1) kom die C(karbeen), CO *trans* en CO *cis* resonanse by laer veldsterkte in **5a** voor as die soortgelykes in **5b**. Die koolstofatome word dus meer geskerm deur die wolfram as die chroom as gevolg van 'n groter elektronwolk rondom die wolfram. Triplette waargeneem vir die karbonielkoolstof atome dui op 'n koppeling van 63.2Hz tussen die W-atoom en die *trans* karboniel koolstofatoom en 'n koppeling van 65.0Hz tussen die W-atoom en die *cis* karboniel koolstofatome.

As komplekse **5a** en **5b** met **4a** en **4b** (beskryf in Afdeling 2.2.2.1) vergelyk word, is dit duidelik dat die S-atoom nie aan die metaal gekoördineer is nie. Die S-gebonde metielkoolstof

resoneer in beide gevalle by 'n hoër veldsterkte en sodoende is hul minder ontskerm as die metielgroepe aan gekoördineerde S-atome. Die chroomkomplekse verskil met 9.1 dpm en die wolframkomplekse met 11.9 dpm. In die ^1H -KMR spektra is die verskille vir die protone aan die S-gebonde koolstof nie betekenisvol vir Cr nie, maar by W is daar 'n betekenisvolle verskil van δ 2.62 na δ 2.37.

Infrarooispektroskopie

Die karbonielvibrasies waargeneem vir **5a** en **5b** is opgesom in Tabel 2.10. In beide komplekse word vier bande waargeneem vir die karbonielvibrasies, waarvan die IR onaktiewe B_1 -band een is. Dit dui dus op versteurde lokale C_{4v} -simmetrie.

Tabel 2.10 IR-data van komplekse **5a** en **5b** in heksaan

| $\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$ | | Simmetrietoekening |
|---------------------------------|-------------|--------------------|
| 5a | 5b | |
| 2053.8 (m) | 2061.5 (m) | $A_1^{(1)}$ |
| 1967.9 (sw) | 1965.8 (sw) | B_1 |
| 1933.2 (st) | 1930.9 (st) | E |
| 1903.2 (sh) | 1899.1 (sh) | $A_1^{(2)}$ |

Massaspektrometrie

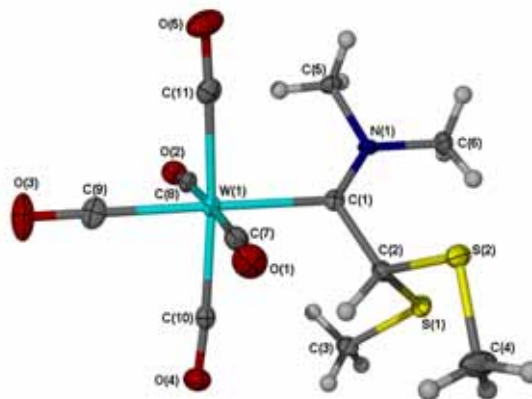
Die EIMS-massaspektrometriese data vir verbindings **5a** en **5b** verskyn in Tabel 2.11. Die molekulêre ioon van kompleks **5a** is teenwoordig (m/z 355), maar vir **5b** is slegs die fragmentioon na die verlies van 'n karbonielgroep (m/z 459) aanwesig. Die stapsgewyse verlies van die karbonielligande, gevolg deur die verlies van metielgroepe en 'n swawelatoom is by beide komplekse waarneembaar. Die basispiek van **5a** by m/z 215 stem ooreen met die fragment nadat die molekulêre ioon vyf karbonielgroepe verloor het, terwyl **5b** se basispiek by m/z 28 moontlik na $[\text{CO}]^+$ / $[\text{N}_2]^+$ verwys. Die piek by m/z 163 is toegeken aan die karbeengedeelte, $[(\text{Me}_2\text{S})_2\text{CH}=\text{C}=\text{NMe}_2]^+$ van die komplekse. Die fragmentioon by m/z 116 word toegeskryf aan die karbeengedeelte wat 'n MeS-groep verloor het.

Tabel 2.11 EIMS data van komplekse **5a** en **5b**

| Fragmentieon | m/z (I %) | |
|--|-------------|---|
| | 5a | 5b (¹⁸⁴ W is gebruik om massas te bereken) |
| [M ⁺] | 355 (11) | - |
| [M-CO] ⁺ | 327 (33) | 459 (12) |
| [M-2CO] ⁺ | 299 (13) | 431 (3) |
| [M-3CO] ⁺ | 271 (15) | 403 (13) |
| [M-4CO] ⁺ | 243 (61) | 375 (6) |
| [M-5CO] ⁺ | 215 (100) | 347 (9) |
| [M-5CO-Me] ⁺ | 200 (14) | 332 (19) |
| [M-5CO-2Me] ⁺ | 185 (19) | 317 (5) |
| [M-5CO-2Me-S] ⁺ | 168 (37) | 285 (6) |
| [M-5CO-3Me-S] ⁺ | 153 (43) | 270 (6) |
| [M-5CO-3Me-S] ⁺ | 121 (34) | - |
| [W] ⁺ | - | 184 |
| [(Me ₂ S) ₂ CH=C=NMe ₂] ⁺ | 163 (52) | 163 (15) |
| [MeSCH=C=NMe ₂] ⁺ | 116 (36) | 116 (31) |
| [Cr] ⁺ | 52 | - |
| [MeS] ⁺ | 47 (4) | 47 (13) |
| [CO] ⁺ / [N ₂] ⁺ | 28 (13) | 28 (100) |

2.2.2.3 Die kristal- en molekulêre struktuur van (CO)₅W=C(NMe₂)CH(SCH₃)₂ (**5b**)

Die molekulêre struktuur van kompleks **5b** word in Figuur 2.7 getoon en die bindingslengtes en bindingshoeke is opgesom in Tabel 2.12.

**Figuur 2.7** 'n POV-Ray diagram van die molekulêre struktuur van **5b**

Kristallisasie van **5b** uit 'n mengsel van CH₂Cl₂ en pentaan (-20°C) het geel kristalle in die monokliniese ruimtegroep *P*2₁/*c* gelewer. Die karbeenligand en die vyf karbonielgroepe vorm 'n oktaëdriese konfigurasie rondom die sentrale W-atoom.

Tabel 2.12 Bindingslengtes (Å) en –hoeke (°) van kompleks **5b**

| <i>Bindingslengtes</i> (Å) | | | |
|----------------------------|------------|-----------------|------------|
| W(1)-C(1) | 2.255(3) | O(5)-C(11) | 1.147(5) |
| W(1)-C(7) | 2.034(4) | N(1)-C(1) | 1.311(4) |
| W(1)-C(8) | 2.052(4) | N(1)-C(5) | 1.470(4) |
| W(1)-C(9) | 2.005(4) | N(1)-C(6) | 1.477(4) |
| W(1)-C(10) | 2.026(4) | C(1)-C(2) | 1.542(5) |
| W(1)-C(11) | 2.039(4) | S(1)-C(2) | 1.836(4) |
| O(1)-C(7) | 1.148(5) | S(1)-C(3) | 1.802(3) |
| O(2)-C(8) | 1.142(5) | S(2)-C(2) | 1.823(3) |
| O(3)-C(9) | 1.156(5) | S(2)-C(4) | 1.804(4) |
| O(4)-C(10) | 1.149(4) | | |
| <i>Bindingshoeke</i> (°) | | | |
| C(7)-W(1)-C(8) | 177.74(13) | C(8)-W(1)-C(1) | 90.88(13) |
| C(7)-W(1)-C(9) | 91.36(14) | C(9)-W(1)-C(1) | 177.60(12) |
| C(7)-W(1)-C(10) | 87.80(14) | C(10)-W(1)-C(1) | 93.48(14) |
| C(7)-W(1)-C(11) | 85.43(14) | C(11)-W(1)-C(1) | 92.32(14) |
| C(8)-W(1)-C(9) | 86.97(14) | W(1)-C(1)-C(2) | 114.8(2) |
| C(8)-W(1)-C(10) | 90.54(14) | W(1)-C(1)-N(1) | 128.8(3) |
| C(8)-W(1)-C(11) | 96.07(14) | C(1)-N(1)-C(5) | 122.5(3) |
| C(9)-W(1)-C(10) | 85.50(16) | C(1)-N(1)-C(6) | 127.7(3) |
| C(9)-W(1)-C(11) | 88.94(16) | C(5)-N(1)-C(6) | 109.8(3) |
| C(10)-W(1)-C(11) | 171.13(14) | N(1)-C(1)-C(2) | 116.4(3) |
| O(1)-C(7)-W(1) | 177.4(3) | C(1)-C(2)-S(1) | 115.4(2) |
| O(2)-C(8)-W(1) | 177.3(3) | C(1)-C(2)-S(2) | 110.9(2) |
| O(3)-C(9)-W(1) | 177.4(3) | C(3)-S(1)-C(2) | 100.33(16) |
| O(4)-C(10)-W(1) | 173.6(3) | C(4)-S(2)-C(2) | 98.40(18) |
| O(5)-C(11)-W(1) | 174.9(3) | S(2)-C(2)-S(1) | 111.58(19) |
| C(7)-W(1)-C(1) | 90.76(13) | | |

Die vlak gedefinieer deur die binne-atome van die karbeenligand, C(5)-C(6)-N(1)-C(1)-C(2) maak 'n hoek van 52.3(1)° met die vlak gedefinieer deur C(7)-C(8)-C(9)-W(1)-C(1). Die dihedrale hoek tussen die twee SMe groepe en die vlak C(5)-C(6)-N(1)-C(1)-C(2) is 78.2(1) en 61.6(2)°. Die atome S(1), C(3), S(2) en C(4) is onderskeidelik 1.379(9), 2.719(6), -1.618(7) en -1.51(1) Å geleë vanaf die beste vlak deur N(1), C(1) en C(2). Die torsiehoeke gedefinieer deur N(1)-C(1)-C(2)-S(1) en N(1)-C(1)-C(2)-S(2) is -56.2(4) en 71.9(4)° onderskeidelik.

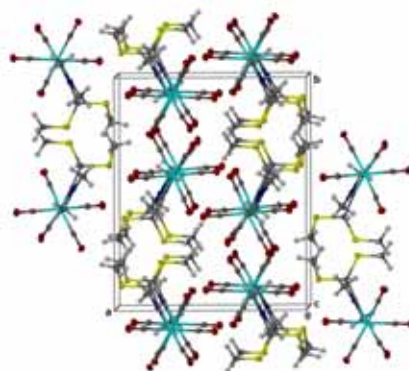
Die W-C-bindingsafstand *trans* tot die karbeen is effens korter as al die ander W-C(O) afstande wat op die klein *trans*-invloed uitgeoefen deur die karbeenligand dui. Die C-O-

bindingslengtes van al die karbonielligande is van die dieselfde orde grootte. Die afstande tussen die atome in die swawelbevattende arms van die molekule is eenders. Die 1.311(4) Å afstand vir N(1)-C(1) toon eenduidig die dubbelbindingkarakter. Die gemiddelde afstand vir 'n enkelbinding tussen 'n sp^2 C- en 'n sp^3 N-atoom is ongeveer 1.42(2) Å.³⁸ Die dubbelbindingkarakter is, soos genoem, ook duidelik in die KMR-spektra van **6b** weerspieël (Afdeling 2.2.2.2). Alhoewel die C(1)-N(1) binding dubbelbindingkarakter het, is die N-atoom ook nie presies sp^2 -gehibridiseer nie. Die C(5)-N(1)-C(6) hoek het 'n tetrahedriese waarde van 109.8(3)°, terwyl die ander twee bindingshoeke groter is as 120°.

Die Cambridge Kristallografiese Databasis toon dat geen kristalstruktuur van 'n pentakarboniel(aminokarbeen)wolfram(0)-kompleks met 'n S-atoom in die β -posisie ten opsigte van die karbeenkoolstof tot dusver bepaal is nie. Die W-C karbeenlengte van 2.255(3) Å is tipies van die 36 (2.186-2.297 Å) alifatiese aminokarbeenkomplekse in die databasis.

Die oktaëdriese konformasie is versteurd. Dit kan gesien word aan al die *trans* C-W-C hoeke wat almal kleiner as 180° is. Die C(10)-W(1)-C(11) hoek wyk die meeste van 180° af met 'n waarde van 171.1(1)°. Dit word veroorsaak deur die steriese aanspraak van die C-(SMe)₂ fragment. Die klein hoek van 85.5(2)° vir C(9)-W(1)-C(10) bevestig ook die feit. Om die NMe₂ groep te akkommodeer, vergroot die hoek tussen C(8) en C(11) na 96.1(1)°. Die karbeenkoolstof C(1) is nie suiwer sp^2 -gehibridiseer nie en die hoeke wyk tussen 5.8 en 9.7° van 120° af [(W(1)-C(1)-C(2), 114.8(2)°; W(1)-C(1)-N(1), 128.8(3) en N(1)-C(1)-C(2), 116.4(3)°].

In Figuur 2.8 word die kristalpakking van kompleks **5b** langs die c-as getoon. Die pakking is van so 'n aard dat die karbonielligande na mekaar wys en dus die karbeenligande ook.



Figuur 2.8 Molekulêre pakking van kompleks **5b** langs die c-as

³⁸ F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. II*, 1987, S1

Die molekule in die eenheidsel kom in 4 lae voor. Elke tweede laag is gepak sodat dieselfde atoom in aanliggende molekules presies op mekaar lê. Van die een laag na die volgende is die molekule spieëlbeelde van mekaar. Dit is tipies vir 'n *c*-gly loodreg op die *b*-as.

Intermolekulêre interaksies met afstande wat kleiner as die som van Van der Waals radii tussen H-atoom op C(6) en O(1), H-atoom op C(4) en O(5), H-atoom op C(3) en O(2), asook laasgenoemde met O(4) (die kortste 2.59 Å) en ook tussen S(1) en H(3) met 'n afstand van 2.97 Å voor. Die waterstofatome is in berekende posisies geplaas, maar hierdie waterstofbinding kan nogtans bydra tot die geordenheid van die kristal.

2.2.2.4 Karakterisering van $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{SCH}_3$ (**6a**, M=Cr; **6b**, M=W)

KMR-spektroskopie

Die ^1H - en $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -KMR data word onderskeidelik in Tabela 2.13.1 en 2.13.2 opgesom. Die chemiese verskuiwings in die ^1H -KMR-spektra is soos verwag word met die mees ontskernde CH_2 -protone by δ 3.99 (**6a**) en δ 4.07 (**6b**). Twee seine van elke kompleks kan aan metielgroepe toegeskryf word weens dubbelbindingkarakter tussen die karbeenkoolstof en die stikstofatoom. Die chemiese verskuiwing van die S- CH_3 groep in beide komplekse is effens laer as dié van die dubbel gesulfineerde komplekse **5a** en **5b** (Tabel 2.9.1).

Tabel 2.13.1 ^1H -KMR van komplekse **6a** en **6b** in CD_2Cl_2

| Toekenning | δ / dpm* | |
|------------------|-----------------|--------------|
| | 6a | 6b |
| CH_2 | 3.99 (s, 2H) | 4.07 (s, 2H) |
| N- CH_3 | 3.82 (s, 3H) | 3.77 (s, 3H) |
| N- CH_3 | 3.42 (s, 3H) | 3.40 (s, 3H) |
| S- CH_3 | 2.23 (s, 3H) | 2.26 (s, 3H) |

* δ word gerapporteer relatief tot die oplosmiddelveskuiwing

Tabel 2.13.2 $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -KMR data van komplekse **6a** en **6b** in CD_2Cl_2

| Toekenning | δ / dpm* | |
|-------------------|-----------------------|---------------------------------------|
| | 6a | 6b |
| Karbeen C | 268.7 (s) | 250.8 (s) |
| CO trans | 223.9 (s) | 203.7 (t, $J_{\text{W-C}} = 57.2$ Hz) |
| CO cis | 218.1 (s) | 199.2 (t, $J_{\text{W-C}} = 63.8$ Hz) |
| N-CH ₃ | 53.6 (s) | 56.2 (s) |
| CH ₂ | 53.0 [#] (s) | 55.3 (s) |
| N-CH ₃ | 43.6 (s) | 42.2 (s) |
| S-CH ₃ | 16.9 (s) | 17.0 (s) |

* δ word gerapporteer relatief tot die oplosmiddelverskuiwing

[#]Die piek was gesuperponeer op een van die oplosmiddelpieke

Die chemiese verskuiwings van die karbeenkoolstof, karboniel koolstofatome en S-CH₃ vir beide komplekse stem grootliks ooreen met die verskuiwings waargeneem vir komplekse **5a** en **5b** (Tabel 2.9.2). Die chemiese verskuiwings van die C_{karbeen} en beide tipes karbonielligande (*cis* en *trans*) verskyn soos verwag word by 'n laer veldsterkte by **6a** as by **6b**. Die res van die pieke is toegeken met behulp van twee-dimensionele KMR-spektra (ghsqc – gradient heteronuclear single quantum coherence). Dit was noodsaaklik om die NCH₃ groepe en CH₂ korrek toe te ken, siende dat die volgorde waarin die pieke in die ^1H -KMR spektrum voorkom, nie ooreenstem met die volgorde van die ooreenstemmende pieke in die $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-spektrum nie. Die CH₂-koolstof resonans vertoon by beide komplekse in die $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -KMR spektrum tussen die chemies-verskillende N-CH₃ groepe terwyl die CH₂-protone in die ^1H -KMR-spektrum by 'n groter chemiese verskuiwing as die N-CH₃ groepe voorkom.

Infrarooispektroskopie

Die feit dat al die verbindings nie suiwer is nie en van die uitgangstof bevat, het die interpretasie van die IR-spektra bemoeilik. Vier karbonielbande vir beide komplekse is egter waargeneem. Die bande stem ooreen met die verwagte bande vir 'n kompleks met versteurde

C_{4v} -simmetrie soos reeds genoem in Afdeling 2.2.2.2. Die data verskyn in Tabel 2.14. Die frekwensies waargeneem vir **2a** en **2b** in heksaan word ook in Tabel 2.14 opgesom.

Tabel 2.14 IR-data van komplekse **6a** (met **2a**) en **6b** (met **2b**) in heksaan

| $\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$ | | | | Simmetrietoekening |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|--------------------|
| 6a | 2a | 6b | 2b | |
| 2055.0 m | 2055.0 m | 2062.4 sw | 2062.5 sw | $A_1^{(1)}$ |
| 1967.9 sw | 1967.7 sw | 1966.7 sw | 1965.7 sw | B_1 |
| 1930.2 st | 1929.1 st | 1928.5 st | 1926.9 st | E |
| 1902.9 sw | 1903.9 sw | 1901.9 sk | 1901.4 sk | $A_1^{(2)}$ |

Die frekwensies vir komplekse **6a** en **6b** verskil nie noemenswaardig van dié vir hul onderskeie uitgangstowwe nie. Die nuwe groep aan die atoom α ten opsigte van C(karbeen) verander nie die lokale simmetrie van die $\text{M}(\text{CO})_5$ -eenheid noemenswaardig nie.

Massaspektrometrie

Die pieke vir die fragmentasiepatrone van **6a** en **6b** word in Tabel 2.15 saamgevat. Die teenwoordigheid van die uitgangstowwe **2a** en **2b** kan duidelik aangetoon word, alhoewel sulke kenmerkende fragmente nie in die tabel verskyn nie. Die molekulêre ioon vir **6a** (m/z 309) word waargeneem. Vir kompleks **6b** is die eerste piek dié van die molekulêre ioon wat reeds 'n karbonielgroep verloor het (m/z 413). Beide komplekse toon die karakteristieke verlies van hul karbonielgroepe, met die daaropvolgende verlies van 'n metielgroep en dan 'n S-atoom. Die positiewe ioon afkomstig van die karbeenligand, $[\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CNMe}_2]^+$, word vir beide komplekse waargeneem by m/z 117. Die verlies van 'n SMe-groep vanaf laasgenoemde fragment gee by beide komplekse die ioonpiek by m/z 70.

Tabel 2.15 EIMS data van komplekse **6a** en **6b**

| Fragmentieoan | <i>m/z</i> (I %) | |
|--|------------------|---|
| | 6a | 6b (¹⁸⁴ W is gebruik om massas te bereken) |
| [M] ⁺ | 309 (4) | - |
| [M-CO] ⁺ | 281 (15) | 413 (31) |
| [M-2CO] ⁺ | 253 (10) | 385 (16) |
| [M-3CO] ⁺ | 225 (4) | 357 (14) |
| [M-4CO] ⁺ | 197 (21) | 329 (13) |
| [M-5CO] ⁺ | 169 (32) | 301 (44) |
| [M-5CO-Me] ⁺ | 154 (8) | 286 (17) |
| [M-5CO-Me-S] ⁺ | 122 (8) | 254 (14) |
| [W=C=NMe ₂] ⁺ | - | 240 (9) |
| [W] ⁺ | - | 184 (3) |
| [CH ₃ SCH ₂ CNMe ₂] ⁺ | 117 (3) | 117 (6) |
| [Cr=C=NMe ₂] ⁺ | 108 (7) | - |
| [CH ₂ =C=NMe] ⁺ | 70 (22) | 70 (32) |
| [Cr] ⁺ | 52 (36) | - |
| [CO] ⁺ / [N ₂] ⁺ | 28 (24) | 28 (100) |

2.2.2.5 Karakterisering van (CO)₅M=C(NMe₂)CH₂S(CH₃)Cr(CO)₅ (**7a**, M=Cr; **7b**, M=W)

KMR-spektroskopie

Die ¹H-KMR-spektra van komplekse **7a** en **7b** verskyn in Tabel 2.16.1. Die laer veldsterkte van die metiel protone (δ 2.44) en CH₂-protone (δ 4.15) in **7a** in vergelyking met dié in **6a** (δ 2.23 en 3.99 onderskeidelik) dui daarop dat die koördinasie van die heteroatoom aan die tweede metaal lei tot die ontskerming van die S-gekoördineerde metielgroep (vergelyk komplekse **4a** en **4b**) en die CH₂-protone. Dieselfde kan egter nie vir **7b** waargeneem word nie. Dit kan toegeskryf word aan die sterk diamagnetiese anisotropie van benseen-*d*₆ en dus sal interaksie tussen die verbinding in oplossing en die anisotropiese veld van die oplosmiddel lei tot 'n verskuiwing na hoër veldsterkte (kleiner δ).³⁹ Die diamagnetiese anisotropiese elektronwolk van C₆D₆ skerm ook die NMe₂-protone en verskuif hul na 'n laer δ. In die ¹³C-¹H-KMR-spektra is die oplosmiddeleffek baie minder.

³⁹ D. L. Pavia, G. M. Lampman en G. S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy*, Derde Uitgawe, Harcourt College Publishers, Orlando, 2001, p.18

Tabel 2.16.1 ^1H -KMR van komplekse **7a** in CD_2Cl_2 en **7b** in C_6D_6

| Toekenning | δ / dpm* | |
|------------------|-----------------|--------------|
| | 7a | 7b |
| CH_2 | 4.15 (s, 2H) | 3.75 (s, 2H) |
| N- CH_3 | 3.91 (s, 3H) | 2.78 (s, 3H) |
| N- CH_3 | 3.41 (s, 3H) | 1.96 (s, 3H) |
| S- CH_3 | 2.44 (s, 3H) | 1.92 (s, 3H) |

* δ word gerapporteer relatief tot die oplosmiddelverskuiwing

Die chemiese verskuiwings waargeneem vir die koolstofatome van **7a** en **7b** is in Tabel 2.16.2 opgesom.

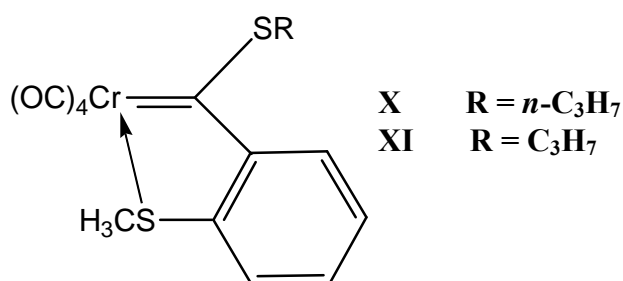
Tabel 2.16.2 ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -KMR-data van komplekse **7a** in CD_2Cl_2 en **7b** in C_6D_6

| Toekenning | δ / dpm* | |
|--------------------------------|-----------------|-----------|
| | 7a | 7b |
| Karbeen C | 271.6 (s) | 251.0 (s) |
| CO <i>trans</i> t.o.v. karbeen | 223.1 (s) | 202.6 (s) |
| CO <i>trans</i> t.o.v. S | 221.3 (s) | 200.0 (s) |
| CO <i>cis</i> t.o.v. karbeen | 217.5 (s) | 199.4 (s) |
| CO <i>cis</i> t.o.v. S | 215.0 (s) | 197.8 (s) |
| CH_2 | 63.0 (s) | 63.9 (s) |
| N- CH_3 | 58.0 (s) | 56.2 (s) |
| N- CH_3 | 45.8 (s) | 43.3 (s) |
| S- CH_3 | 24.8 (s) | 27.9 (s) |

* δ word gerapporteer relatief tot die oplosmiddelverskuiwing

Vrye rotasie rondom die M-C_{karbeen} binding asook die M-S binding in verbindings **7a** en **7b** veroorsaak dat twee pieke vir die vyf karbonielgroepe van elke M(CO)₅-eenheid in die dikernige sisteem waargeneem word. Die karbonielgroep-verskuiwings van kompleks **6a** is onderskeidelik δ 223.9 (*trans* ten opsigte van karbeenligand) en δ 218.1 (*cis* ten opsigte van karbeenligand) en vir **6b** onderskeidelik δ 203.7 (*trans* ten opsigte van karbeenligand) en δ 199.2 (*cis* ten opsigte van karbeenliagnd). Dié waardes is gebruik om die onderskeie karboniel pieke in die dikernige sisteme toe te ken. Die karbonielgroepe *trans* en *cis* tot die karbeen resoneer by δ 223.1 en 217.5 in **7a** en by δ 202.6 en 199.4 in **7b**. Daarteenoor is die chemiese verskuiwings van die karbonielgroepe *cis* en *trans* tot die S-atoom 221.3 en 215.0 dpm vir **7a** en 200.0 en 197.8 dpm vir **7b**.

Die intensiteite van die buitenste seine van die verwagte triplet was te laag om die J(W-C) koppeling waar te neem en kan toegeskryf word aan 'n lae konsentrasie monster. Indien die chemiese verskuiwing van die SMe groep vergelyk word met 'n ongekoördineerde SMe blyk dit duidelik dat die S-atoom aan die metaal gebind is. Die metielkoolstof van die metaalgebonde S-atoom kom by 'n laer veldsterkte voor. Vir **7a** lê die protone by 24.8 dpm, terwyl die ongekoördineerde SMe protone van **6a** by 16.9 dpm lê. Alhoewel die ¹³C-¹H}-KMR-spektrum van **7b** en **6b** in verskillende gedeutereerde oplosmiddels bepaal is, kan die verskil in die ooreenkomstige chemiese verskuiwings ook waargeneem word: δ 27.9 vir **7b** en δ 17.0 vir **6b**. Die koördinasie van die heteroatoom aan die metaal lei soos verwag word tot die ontskerming van die S-gekoördineerde metielgroep. Die effek is oplosmiddelafhanklik en die sulfoniumkarakter is meer in C₆D₆ as in CD₂Cl₂.⁴⁰ Die seinposisie van die SMe-groep is vergelykbaar met dié van die gekoördineerde dimetielsulfiedkomplekse **4a** (δ 27.3) en **4b** (δ 29.9) asook van die SMe-groep in die *cis*-tetrakarbonielkarbeen-(C,S)-chelaatkomplekse (**X** en **XI** in Skema 2.10) in die literatuur.⁴¹



Skema 2.10

⁴⁰ K. H. Dötz, H.-G. Erben, W. Staudacher, K. Harms, G. Müller en J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 1988, **355**, 177

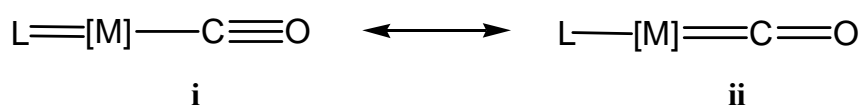
⁴¹ K. H. Dötz en V. Leue, *J. Organomet. Chem.*, 1991, **407**, 337

Infrarooispektroskopie

Die natuurlike frekwensie van die vibrasie van 'n binding word gegee deur die vergelyking

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad \text{met} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

wat afgelei is van Hooke se wet vir vibrerende vere. K is die kragkonstante wat van binding tot binding verskil en kleiner raak soos die bindingsorde tussen twee gegewe atome afneem. Die gereduseerde massa μ hou verband met die massa van die atome wat gekoppel is.³⁹ Uit die vergelyking kan gesien word dat sterker bindings groter kragkonstantes het en by hoër frekwensies vibreer. In karbonielkomplekse verlaag die CO-bindingsorde met toenemende M→L π -terugdonasie (in π^* -orbitale van CO). L→M σ -interaksie speel 'n klein rol omdat hoofsaaklik nie-bindende CO-elektrone ter sprake is. Skema 2.11 toon sulke interaksies in terme van gepaste bydraende strukture.



Skema 2.11

Die π -akseptor vermoë neem af in die volgorde CO > C(karbeen) > S. Die simmetriese strekking van die CO-groep *trans* ten opsigte van die ligand in pentakarbonielkarbeenkomplekse gee aanleiding tot die $A_1^{(1)}$ band (sien Hoofstuk 1). Dit is die CO-groep wat dus direk met die ligand kompeteer vir beskikbare π -elektrondigtheid en is dus in die posisie om die π -suurheid van die ligand die beste te reflekteer.⁴² Indien L in Skema 2.11 dus 'n sterker π -suur is as die CO-groep sal **i** die belangriker bydraende struktuur wees en sodoende sal die $A_1^{(1)}$ band by 'n hoër frekwensie wees. Aangesien 'n C(karbeen) 'n beter π -suur is as 'n S-atoom, sal **i** van groter belang wees vir 'n karbeenligand en **ii** vir 'n S-donor as ligand.

Die infraroidata vir komplekse **7a** en **7b** word in Tabel 2.17 opgesom. Dit dui duidelik op twee karbonielsisteme in die dikernige komplekse. Na aanleiding van bogenoemde bespreking is die bande by die hoër frekwensies (2070.5 en 1946.3 cm^{-1} vir **7a** en 2076.9 en 1945.3 cm^{-1}

⁴² J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity*, Vierde Uitgawe, Harper Collins College Publishers, New York, 1993, pp. 429

vir **7b**) is aan die karbeen gedeelte toegeskryf en die ander (2055.8 en 1937.2 cm^{-1} vir **7a** en 2063.4 en 1933.7 cm^{-1} vir **7b**) aan die tio-eter kompleksfragment van die dikernige kompleks.

Tabel 2.17 IR-data van komplekse **7a** en **7b** in heksaan

| $\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$ | | Simmetrietoekening | Kompleksfragment |
|---------------------------------|-------------|--------------------|---|
| 7a | 7b | | |
| 2070.5 (sw) | 2076.9 (sw) | $A_1^{(1)}$ | $\text{C}=\text{M}(\text{CO})_5$ |
| 2055.8 (sw) | 2063.4 (sw) | $A_1^{(1)}$ | $\text{S}\rightarrow\text{M}(\text{CO})_5$ |
| 1952.6 (sk) | 1960.3 (sk) | B_1 | $\text{S}\rightarrow\text{M}(\text{CO})_5/\text{C}=\text{M}(\text{CO})_5$ |
| 1946.3 (st) | 1945.3 (st) | E | $\text{C}=\text{M}(\text{CO})_5$ |
| 1937.2 (m) | 1933.7 (st) | E | $\text{S}\rightarrow\text{M}(\text{CO})_5$ |
| 1928.2 (m) | 1927.8 (sk) | $A_1^{(2)}$ | $\text{S}\rightarrow\text{M}(\text{CO})_5/\text{C}=\text{M}(\text{CO})_5$ |

Massaspektrometrie

Die massaspektrometriese data vir komplekse **7a** en **7b** word in Tabel 2.18 getoon.

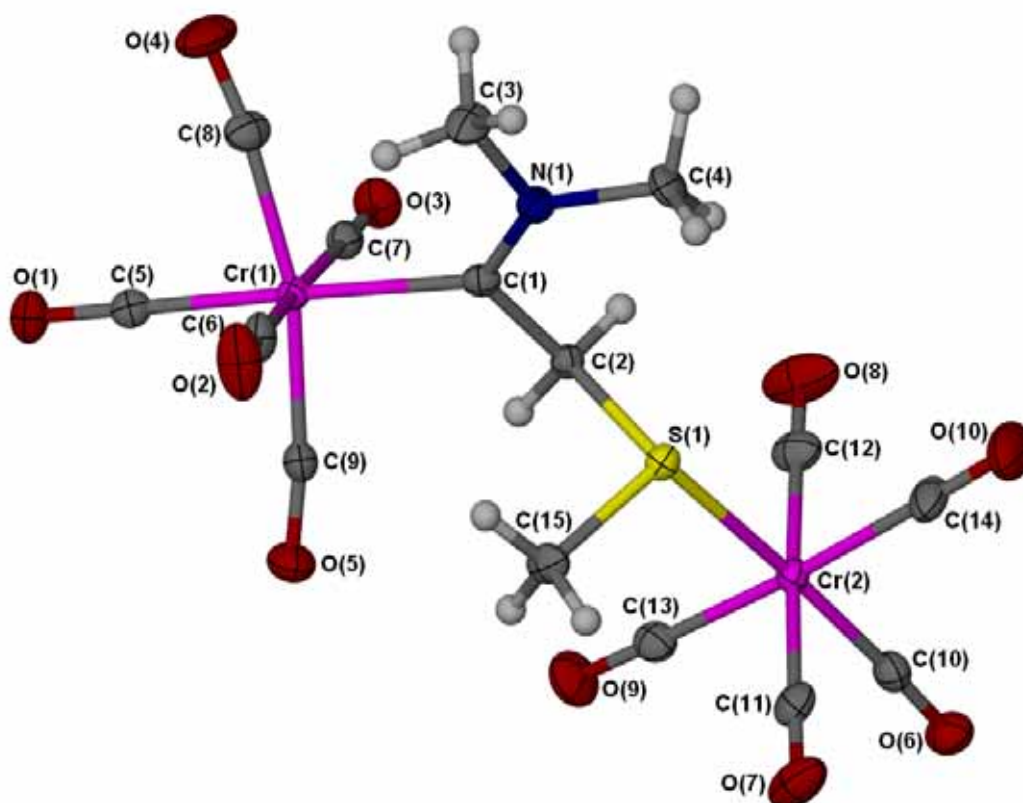
Tabel 2.18 EIMS-data van komplekse **7a** en **7b**

| Fragmentieoan | m/z (I %)* | |
|---|--------------|---|
| | 7a | 7b (^{184}W is gebruik om massas te bereken) |
| $[\text{M}-\text{Cr}(\text{CO})_5-\text{CO}]^+$ | 281 (11) | - |
| $[\text{M}-\text{W}(\text{CO})_5-\text{CO}]^+$ | - | 413 (11) |
| $[\text{X}-\text{CO}]^+$ | 253 (4) | 385 (4) |
| $[\text{X}-2\text{CO}]^+$ | 225 (2) | 357 (4) |
| $[\text{X}-3\text{CO}]^+$ | 197 (9) | 329 (6) |
| $[\text{X}-4\text{CO}]^+$ | 169 (11) | 301 (18) |
| $[\text{X}-4\text{CO}-\text{Me}]^+$ | 154 (4) | 286 (6) |
| $[\text{X}-4\text{CO}-\text{Me}-\text{S}]^+$ | 122 (15) | 254 (7) |
| $[\text{W}=\text{C}=\text{NMe}_2]^+$ | - | 240 (42) |
| $[\text{W}]^+$ | - | 184 (30) |
| $[\text{MeSCH}_2\text{CNMe}]^+$ | 117 (4) | 117 (3) |
| $[\text{Cr}=\text{C}=\text{NMe}_2]^+$ | 108 (17) | - |
| $[\text{CH}_2=\text{C}=\text{NMe}_2]^+$ | 70 (22) | 70 (13) |
| $[\text{Cr}]^+$ | 52 (38) | - |
| $[\text{CO}]^+ / [\text{N}_2]^+$ | 28 (100) | 28 (100) |

Die molekulêre ion word nie waargeneem vir enige van die die twee komplekse nie. Die eerste piek wat verskyn is die van $[M-Cr(CO)_5-CO]^+$ vir **7a** by m/z 281 en $[M-W(CO)_5-CO]^+$ vir **7b** by m/z 413. Om die fragmentasie makliker aan te dui word laasgenoemde fragmente $[X]^+$ genoem. Pieke wat toegeskryf kan word aan die verlies van die vier karbonielgroepe word vir beide komplekse waargeneem. Fragmentasie-ione vir $[X-Me]^+$ en $[X-SMe]^+$ is ook in die spektra van beide komplekse teenwoordig. Soos in die geval van komplekse **6a** en **6b** word pieke vir die karbeengedeelte $[MeSCH_2CNMe]^+$ en die verdere verlies van 'n SMe-groep om $[CH_2=C=NMe_2]^+$ te vorm, by albei komplekse waargeneem.

2.2.2.6 Die kristal- en molekulêre struktuur van $(CO)_5Cr=C(NMe_2)CH_2S(CH_3)Cr(CO)_5$ (**7a**)

Kristallasie van **7a** in 'n pentaan/ CH_2Cl_2 mengsel lei tot oranje kristalle in die ortorombiese ruimtgroep $Pna2_1$. Die molekulêre struktuur van **7a** kan in Figuur 2.9 gesien word. Tabel 2.19 bevat die bindingslengtes en –hoeke van die dikernige kompleks **7a**. Die karbeen- en karbonielligande vorm 'n oktaëdriese konfigurasie rondom Cr(1), terwyl die tioeter- en karbonielligande 'n oktaëdriese konfigurasie rondom Cr(2) vorm in die dikernige kompleks.



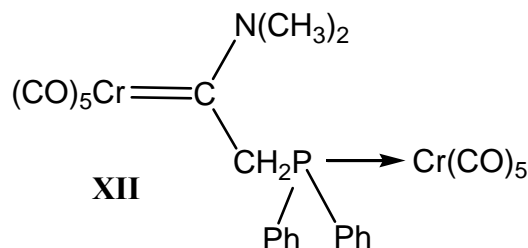
Figuur 2.9 Die molekulêre struktuur van **7a** gegenereer in POV-Ray

Tabel 2.19 Bindingslengtes (Å) en –hoeke (°) van kompleks **7a**

| <i>Bindingslengtes (Å)</i> | | | |
|----------------------------|------------|-------------------|------------|
| Cr(1)-C(1) | 2.129(2) | N(1)-C(4) | 1.478(3) |
| Cr(1)-C(5) | 1.864(2) | S(1)-C(2) | 1.8267(19) |
| Cr(1)-C(6) | 1.894(2) | S(1)-C(15) | 1.805(2) |
| Cr(1)-C(7) | 1.914(2) | S(1)-Cr(2) | 2.4183(6) |
| Cr(1)-C(8) | 1.884(2) | Cr(2)-C(10) | 1.864(2) |
| Cr(1)-C(9) | 1.906(2) | Cr(2)-C(11) | 1.915(2) |
| O(1)-C(5) | 1.154(3) | Cr(2)-C(12) | 1.903(2) |
| O(2)-C(6) | 1.137(3) | Cr(2)-C(13) | 1.895(2) |
| O(3)-C(7) | 1.140(3) | Cr(2)-C(14) | 1.909(2) |
| O(4)-C(8) | 1.145(3) | O(6)-C(10) | 1.146(3) |
| O(5)-C(9) | 1.145(2) | O(7)-C(11) | 1.139(3) |
| C(1)-C(2) | 1.528(3) | O(8)-C(12) | 1.143(3) |
| N(1)-C(1) | 1.305(3) | O(9)-C(13) | 1.140(3) |
| N(1)-C(3) | 1.472(3) | O(10)-C(14) | 1.139(3) |
| <i>Bindingshoeke (°)</i> | | | |
| C(5)-Cr(1)-C(6) | 92.23(9) | C(1)-C(2)-S(1) | 114.56(14) |
| C(5)-Cr(1)-C(7) | 94.35(9) | C(2)-S(1)-C(15) | 100.18(9) |
| C(5)-Cr(1)-C(8) | 82.83(9) | C(10)-Cr(2)-S(1) | 175.96(7) |
| C(5)-Cr(1)-C(9) | 83.69(9) | C(11)-Cr(2)-S(1) | 88.03(6) |
| C(6)-Cr(1)-C(7) | 172.91(9) | C(12)-Cr(2)-S(1) | 94.41(7) |
| C(6)-Cr(1)-C(8) | 90.68(10) | C(3)-N(1)-C(4) | 109.62(17) |
| C(6)-Cr(1)-C(9) | 89.22(10) | C(2)-S(1)-Cr(2) | 108.17(6) |
| C(7)-Cr(1)-C(8) | 87.53(9) | C(13)-Cr(2)-S(1) | 90.51(6) |
| C(7)-Cr(1)-C(9) | 94.12(9) | C(14)-Cr(2)-S(1) | 88.02(7) |
| C(8)-Cr(1)-C(9) | 166.51(9) | C(10)-Cr(2)-C(11) | 87.94(9) |
| O(1)-C(5)-Cr(1) | 178.65(19) | C(10)-Cr(2)-C(12) | 89.62(9) |
| O(2)-C(6)-Cr(1) | 179.0(2) | C(10)-Cr(2)-C(13) | 89.35(9) |
| O(3)-C(7)-Cr(1) | 176.52(18) | C(10)-Cr(2)-C(14) | 92.33(10) |
| O(4)-C(8)-Cr(1) | 171.9(2) | C(11)-Cr(2)-C(12) | 177.46(9) |
| O(5)-C(9)-Cr(1) | 172.52(19) | C(11)-Cr(2)-C(13) | 92.04(10) |
| C(5)-Cr(1)-C(1) | 177.44(9) | C(11)-Cr(2)-C(14) | 90.92(11) |
| C(6)-Cr(1)-C(1) | 89.54(8) | C(12)-Cr(2)-C(13) | 88.63(10) |
| C(7)-Cr(1)-C(1) | 83.97(8) | C(12)-Cr(2)-C(14) | 88.48(11) |
| C(8)-Cr(1)-C(1) | 99.01(8) | C(13)-Cr(2)-C(14) | 176.64(10) |
| C(9)-Cr(1)-C(1) | 94.48(8) | O(6)-C(10)-Cr(2) | 177.54(19) |
| Cr(1)-C(1)-C(2) | 116.50(14) | O(7)-C(11)-Cr(2) | 178.34(19) |
| Cr(1)-C(1)-N(1) | 128.63(14) | O(8)-C(12)-Cr(2) | 178.2(2) |
| N(1)-C(1)-C(2) | 114.58(17) | O(9)-C(13)-Cr(2) | 177.2(2) |
| C(1)-N(1)-C(3) | 122.99(17) | O(10)-C(14)-Cr(2) | 177.9(3) |
| C(1)-N(1)-C(4) | 127.39(18) | | |

'n Soektog in die Cambridge Kristallografiese Databasis na dikernige karbonielkomplekse van groep 6 metale, lewer geen sisteem waar 'n heteroatoom deel van die brug uitmaak nie. Daar is soektogte gedoen met tot vier koolstowwe in die brug plus 'n ongedefinieerde atoom tussen die twee kerne. Die komplekse $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OMe})\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph}_3)\text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{W}$) is voorheen

berei,⁴³ maar geen kristalstrukture is verkry nie. Bekende sisteme waarvoor kristalstruktuurbevestigings gedoen is, bevat twee karbeen koolstofatome in die brug en geen heteroatoom nie. Die fosforanalooë (**XII**)⁴⁴ is een van die produkte verkry deur die anioon van kompleks **2a** met ClPPh₂ te reageer.



Die Cr-C(karboniel)-binding *trans* tot C(karbeen) is effens korter as dié *cis* tot die C(karbeen). Die Cr-C(karboniel) binding *trans* tot die S-atoom is net so lank [1.864(2) Å] as die Cr-C(karboniel) binding *trans* tot die karbeenkoolstof. In **XII** is die Cr-C(karboniel) *trans* tot die P-atoom 1.865(3) Å en die afstand van 1.851(3) Å vir die Cr-C(karboniel) *trans* tot die karbeen C verskil ook nie beduidend nie. Hoe groter die omvang van π -binding tussen die nie-karbonielligand en die metaal, hoe meer sal die C-O bindingsafstand toeneem en die M-C(O) binding afneem. Die C-O (asook veelvuldige bindings in die algemeen) bindingslengte is relatief onsensitief vir bindingsorde, terwyl die M-C(O) meer sensitief is en sodoende 'n beter aanduiding vir dubbelbindingkarakter is.

Die C(1)-N(1) afstand van 1.305(3) Å dui op aansienlike dubbelbindingkarakter soos ook weerspieël in die KMR-spektra (Afdeling 2.2.2.5). Die binding het 'n waarde van 1.310(3) Å in **XII**. Die Cr-C(karbeen) afstand [2.129(2)Å] stem ooreen met dié in **XII** [2.142(3)Å]. Die hoeke in die brug van **XII** is groter as die verwagte sp^3 hoek van 109.5° [C(2)-P(1)-Cr(2) 117.06(8)°; C(1)-C(2)-P(1) 119.7 (2)°], terwyl die soortgelyke hoeke in kompleks **7a** 108.17(6)° en 114.6(1)° is. Die rede vir die groter afwyking in **XII** is moontlik as gevolg van die steriese invloed van die fenielringe. Die karbonielligande toon 'n groter versteuring rondom Cr(1) [166.51(9)° en 172.91(9)°] as rondom Cr(2) [176.6(1)° en 177.46(9)°]. Die Cr(2)-S(1)-afstand van 2.4183(6) Å lê by die onderste grens van sulfied-gekoördineerde pentakarbonielchrom(0)-komplekse wat varieer tussen 2.424 en 2.458 Å.⁴⁵

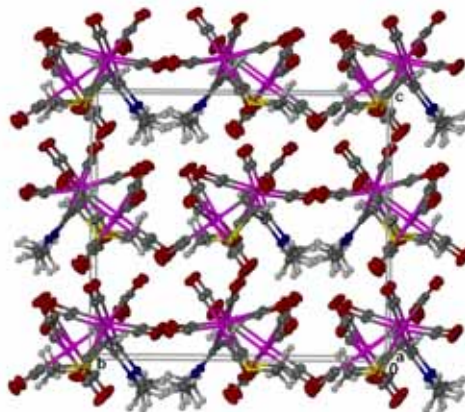
⁴³ H. G. Raubenheimer, G. J. Kruger, H. W. Viljoen en S. Lotz, *J. Organomet. Chem.*, 1986, **314**, 281

⁴⁴ S. Cronje, G. R. Julius, E. Stander, C. Esterhuysen en H. G. Raubenheimer, *Inorg. Chim. Acta*, in druk.

⁴⁵ H. Fischer, K. Treier, U. Gerbing en J. Hofmann, *Chem. Comm.*, 1989, 667; H. Fischer, U. Gerbing, K. Treier en J. Hofmann, *Chem. Ber.*, 1990, **123**, 725; R. Aumann, J. Schröder, C. Kruger en R. Goddard; *J. Organomet. Chem.*, 1989, **378**, 185; H. G. Raubenheimer, J. C. A. Boeyens en S. Lotz, *J. Organomet. Chem.*, 1976, **112**, 145

C(2)-S(1)-C(15) maak 'n hoek van $58.89(6)^\circ$ met die beste vlak deur C(5)-Cr(1)-C(1)-N(1)-C(3)-C(4)-C(2) en 'n hoek van $61.11(6)^\circ$ met die beste vlak gedefinieer deur S(1)-Cr(2)-C(10)-C(13)-C(14).

Die molekulêre pakking van kompleks **7a** kan in Figuur 2.10 gesien word.



Figuur 2.10 Die molekulêre pakking van kompleks **7a** langs die a-as

Die Cr(1)-kerne pak presies op mekaar langs die a-as en so ook die Cr(2) kerne. In die bc-vlak verkyn 'n spieëlvlak by $1/3a$ en $1/3b$ asook $2/3a$ en $2/3b$ in die eenheidsel.

Kort afstand interaksies kom voor tussen O(9) en een van die waterstofatome op C(3) (2.458 \AA) en oor 'n afstand van 2.360 \AA tussen O(4) en een van die H-atome op C(2).

2.2.2.7 Karakterisering van $(\text{CO})_4\overline{\text{W}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2(\text{SCH}_3)}$ (**8a**, M=Cr; **8b**, M=W)

Infrarooispektroskopie

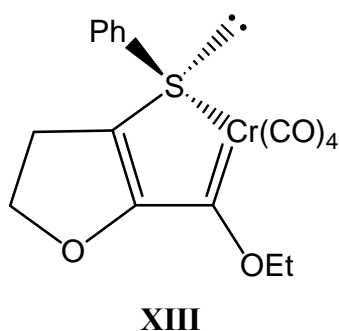
Die beperkte aantal kristalle het dit ontmoontlik gemaak om die tetrakarbonielkompleks, **8b**, volledig te karakteriseer. Slegs die kristalstruktuur is addisioneel tot die IR-data verkry. Die karbonielvibrasiepieke word in Tabel 2.20 gelys.

Tabel 2.20 IR-data van kompleks **8a** in CH_2Cl_2

| $\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$ | Simmetrietoekening |
|---------------------------------|--------------------|
| 2003.4 (m) | $A_1^{(1)}$ |
| 1902.2 (sk) | $A_1^{(2)}$ |
| 1889.3 (st) | B_1 |
| 1837.8 (st) | B_2 |

'n Tipiese tetrakarboniel met *cis*-konfigurasie het gewoonlik vier karakteristieke bande nl. $A_1^{(1)}$, $A_1^{(2)}$, B_1 en B_2 soos genoem in Hoofstuk 1. Dit dui op C_{2v} simmetrie in die molekule.⁴⁶ Die substitusie van 'n karbonielgroep met 'n swavel donoraatom lei in die algemeen tot 'n batochromiese verskuiwing (die verskuiwing van 'n spektrale band na laer frekwensies; ook bekend as 'n rooi verskuiwing⁴⁷) as gevolg van die groter donor/akseptor verhouding.⁴¹ Die hoofbydraende struktuur is dus **ii** soos voorgestel in Skema 2.11. Daar geskied minder π -terugdonasie vanaf 'n metaal na 'n S-atoom as vanaf die metaal na die koolstof aangesien laasgenoemde 'n beter π -akseptor is, soos reeds vermeld. Meer π -terugdonasie vanaf die metaal na die karboniele vind plaas (**ii** in Skema 2.11) met die vervanging van 'n CO-groep met 'n S-donor. Die bande behoort dus by 'n laer frekwensie⁴⁸ as die ooreenstemmende bande in 'n kompleks sonder 'n S-donor te wees. Die bande verkry stem ook ooreen met die karbonielvibrasies van voorheen gerapporteerde *cis*-tetrakarboniel-(C,S)-chelaat komplekse (**X** en **XI**)⁴¹ alhoewel die komplekse uit vyflid-chelate en nie vierlidchelate nie, bestaan.

In komplekse **8a** en **8b** bevat die komplekse 'n stereogeniese sentrum op die swavel. Dit word verwag (aangesien, soos reeds genoem, die opbrengs onvoldoende was om KMR-bepalings te doen) dat die komplekse sal optree soos die tio-eterkompleks **XIII**, waar die ¹H-KMR- en ¹³C-KMR-spektra by kamertemperatuur toon dat vinnige inversie by die S-atoom plaasvind. Dit lei tot drie karboniese en die metileengroep (verste weg van die suurstofatoom) vertoon as 'n pseudotriplet in die ¹H-KMR- spektrum.⁴⁹



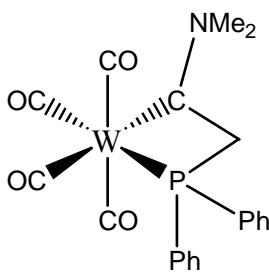
Die CO aksiaal, CO *trans* tot S en CO *cis* tot S sal toegeken kan word op grond van die fosforanaloo (XIV)⁴⁴ en die verskillende koppeling van die P-atoom met die koolstofatome van die karbonielligande.

⁴⁶ D. M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations: A Critical Survey of the Infrared and Raman spectra of Metallic and Organometallic Compounds*, Edward Arnold Publishers, London, 1967, Hoofstuk 3, p. 99-100

⁴⁷ <http://hjem.get2net.dk/Hemningsen/datauk/redshift.htm>

⁴⁸ S. Lotz, *Ph.D. Tesis*, Randse Afrikaanse Universiteit, 1978

⁴⁹ R. L. Beddoes, J. E. Painter en P. Quayle, *Tetrahedron*, 1997, **53**, 17297



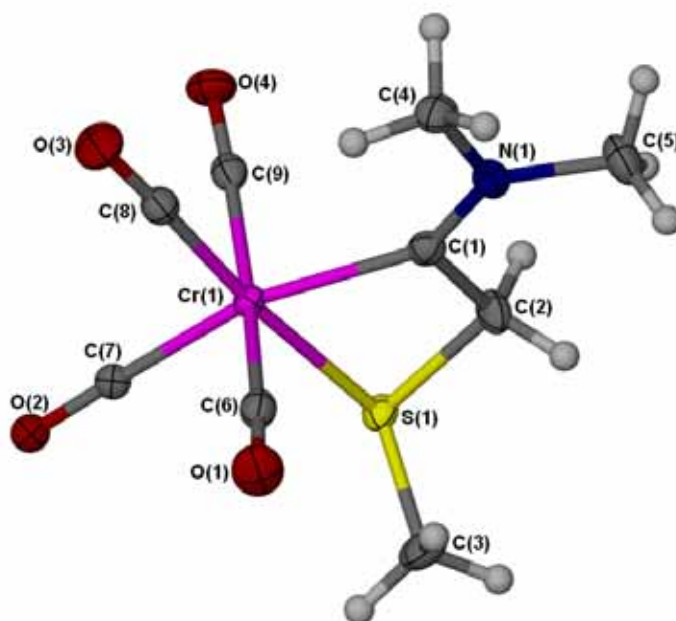
XIV

Eerstens is die intensiteit van die twee chemies ekwivalente aksiale karbonielkoolstowwe hoër as die oorblywende twee chemies verskillende karbonielkoolstofatome. Dié karbonielkoolstofatome lê by die laagste δ van die drie karbonielligand pieke (δ 205.3). Die $^2J(\text{C-P})$ waargeneem vir die aksiale karbonielligande is 7.4 Hz. Die verskuiwings van die ekwatoriale karbonielligande toon doebllette by δ 214.9 en 216.9 met 'n koppelingskonstante, $^2J(\text{C-P})$, van 26.0 en 6.5 Hz onderskeidelik. Die aksiale karbonielligande maak 'n hoek van 90° met die P-atoom asook die karbonielligand *cis* van die P-atoom. Dit sou dus verwag word dat die koppeling vir die karbonielligande wat 'n hoek van 90° met die P-atoom maak, van dieselfde orde grootte sal wees, terwyl die karbonielligand wat *trans* lê ten opsigte van die P-atoom verskillend sal wees. Die doebllet by die hoogste chemiese verskuiwing kan dus toegeken word aan die ekwatoriale karboniel-C *cis* tot die P-atoom en die *trans* karbonielkoolstof aan δ 214.9.

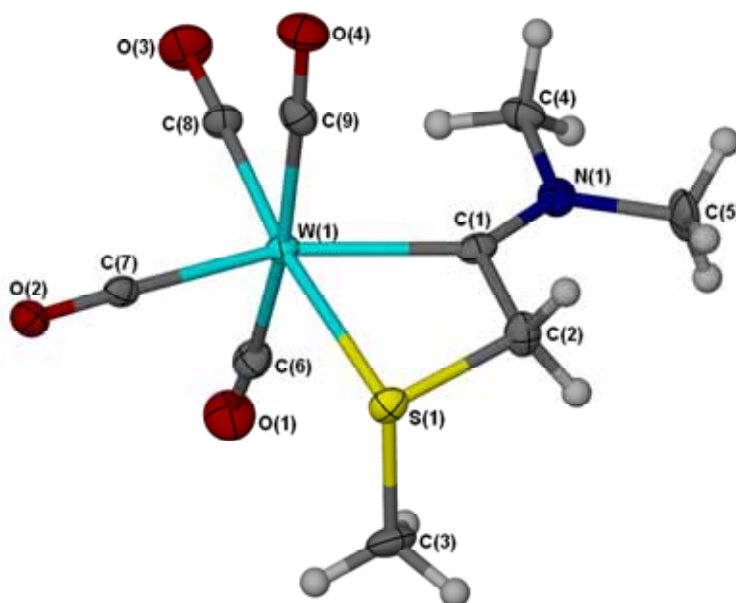
Die ^1H -KMR- en ^{13}C -KMR-spektra by kamertemperatuur toon dat vinnige inversie by die P-atoom (stereogeniese sentrum) plaasvind. Dit lei tot drie karbonielseine en die metileen groep vertoon as 'n doebllet (koppel met P-atoom) in die ^1H -KMR- spektrum.

2.2.2.8 Die kristal- en molekulêre struktuur van $(\text{CO})_4\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{SCH}_3$ (**8a**) en $(\text{CO})_4\text{W}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{SCH}_3$ (**8b**)

Figuur 2.11 toon die molekulêre struktuur van kompleks **8a** en Figuur 2.12 dié van kompleks **8b**. Die bindingslengtes en -hoeke van **8a** verskyn in Tabel 2.21 en ooreenstemmende data vir **8b** in Tabel 2.22. Die kristallasie van onderskeidelik **8a** en **8b** uit CH_2Cl_2 -pentaan mengsels het oranje kristalle van **8a** en geel kristalle van **8b**, beide in die trikliniese ruimtegroep *P*-1, opgelewer. Die twee komplekse is isostruktureel met ooreenstemmende selparameters. Die C-S chelate en die vier karbonielgroepe vorm versteurde oktaëdriese konfigurasies rondom die sentrale metaalatoom.



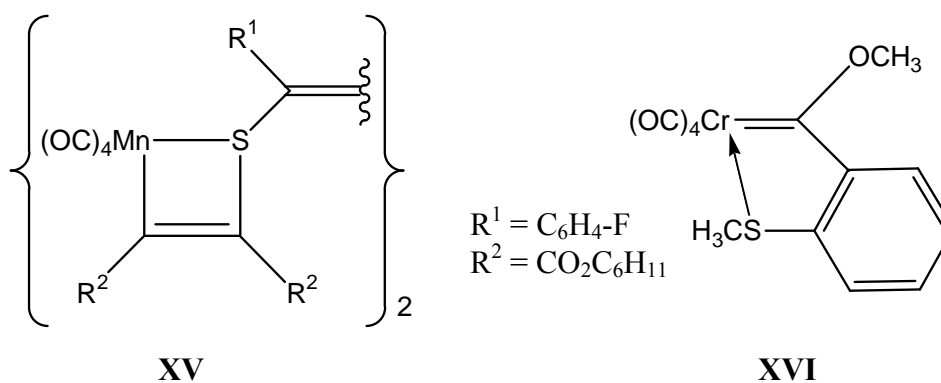
Figuur 2.11 'n POV-Ray diagram van kompleks **8a** se molekulêre struktuur



Figuur 2.12 'n POV-Ray diagram van kompleks **8b** se molekulêre struktuur

'n Soektog in die Cambridge Kristallografiese Databasis het geen soortgelyke C-S vierlidringchelate van enige oorgangsmetaal aangedui nie. Die strukture word bespreek deur dit te vergelyk met die enigste C,S-vierlidchelaatkompleks in die databasis (**XV**)⁴⁰, 'n C,S-vyflidchelaat-kompleks van chroom (**XVI**)⁵⁰ en met mekaar.

⁵⁰ E. Lindner, I. P. Butz, W. Hiller, R. Fawzi en S. Hoehne, *Angew. Chem. Suppl.*, 1983, 1388



Tabel 2.21 Bindingslengtes (Å) en –hoeke (°) van kompleks **8a**

| <i>Bindingslengtes (Å)</i> | | | |
|----------------------------|------------|-----------------|------------|
| Cr(1)-C(1) | 2.0643(19) | Cr(1)-S(1) | 2.4516(5) |
| Cr(1)-C(6) | 1.882(2) | C(1)-C(2) | 1.507(3) |
| Cr(1)-C(7) | 1.8727(18) | S(1)-C(2) | 1.820(2) |
| Cr(1)-C(8) | 1.835(2) | S(1)-C(3) | 1.800(2) |
| Cr(1)-C(9) | 1.899(2) | N(1)-C(1) | 1.308(2) |
| O(1)-C(6) | 1.149(3) | N(1)-C(4) | 1.472(3) |
| O(2)-C(7) | 1.154(2) | N(1)-C(5) | 1.478(3) |
| O(3)-C(8) | 1.158(2) | | |
| O(4)-C(9) | 1.147(2) | | |
| <i>Bindingshoeke (°)</i> | | | |
| C(6)-Cr(1)-C(1) | 92.54(8) | C(6)-Cr(1)-S(1) | 96.54(6) |
| C(7)-Cr(1)-C(1) | 160.89(8) | C(7)-Cr(1)-S(1) | 91.12(6) |
| C(8)-Cr(1)-C(1) | 105.93(8) | C(8)-Cr(1)-S(1) | 174.88(6) |
| C(9)-Cr(1)-C(1) | 88.09(8) | C(9)-Cr(1)-S(1) | 93.86(6) |
| C(6)-Cr(1)-C(7) | 89.59(8) | Cr(1)-S(1)-C(2) | 82.17(6) |
| C(6)-Cr(1)-C(8) | 86.30(9) | Cr(1)-S(1)-C(3) | 108.60(7) |
| C(6)-Cr(1)-C(9) | 169.13(8) | C(1)-C(2)-S(1) | 102.50(12) |
| C(7)-Cr(1)-C(8) | 93.16(8) | C(2)-S(1)-C(3) | 101.13(11) |
| C(7)-Cr(1)-C(9) | 93.36(8) | Cr(1)-C(1)-C(2) | 104.68(12) |
| C(8)-Cr(1)-C(9) | 83.09(8) | Cr(1)-C(1)-N(1) | 139.04(14) |
| O(1)-C(6)-Cr(1) | 175.14(18) | N(1)-C(1)-C(2) | 116.27(16) |
| O(2)-C(7)-Cr(1) | 178.54(16) | C(1)-N(1)-C(4) | 121.45(16) |
| O(3)-C(8)-Cr(1) | 176.75(18) | C(1)-N(1)-C(5) | 124.13(17) |
| O(4)-C(9)-Cr(1) | 172.29(17) | C(4)-N(1)-C(5) | 114.41(16) |
| C(1)-Cr(1)-S(1) | 69.76(5) | | |

Die Cr(1)-S(1)-afstand van 2.4516(5) Å in **8a** is langer as die Cr-S-afstande van 2.390 Å in *cis*-tetrakarboniel-[metoksie(2-metielmarkapto-feniel)karbeen-C,S]-chroom(0)⁴⁰ en 2.385 Å in *cis*-tetrakarboniel-[1,3-ditiaan-2-ilideen-(hidroksie)-metiel(etoksie)karbeen]-chroom(0).⁵¹

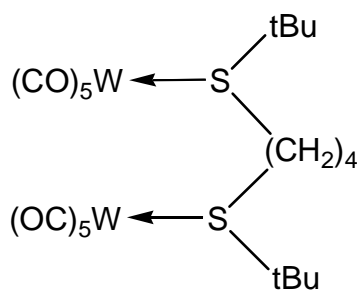
⁵¹ G. J. Kruger, J. Coetzer, H. G. Raubenheimer en S. Lotz, *J. Organomet. Chem.*, 1977, **142**, 249

Die Cr-C(karbeen) afstand van 2.064(2) Å stem egter ooreen met dié in laasgenoemde twee komplekse (onderskeidelik 2.104 en 2.004 Å).

Tabel 2.22 Bindingslengtes (Å) en –hoeke (°) van kompleks **8b**

| <i>Bindingslengtes (Å)</i> | | | |
|----------------------------|------------|----------------|------------|
| W(1)-C(1) | 2.200(4) | W(1)-S(1) | 2.5770(11) |
| W(1)-C(6) | 2.026(4) | C(1)-C(2) | 1.507(6) |
| W(1)-C(7) | 2.007(4) | S(1)-C(2) | 1.825(4) |
| W(1)-C(8) | 1.969(4) | S(1)-C(3) | 1.804(4) |
| W(1)-C(9) | 2.040(4) | N(1)-C(1) | 1.308(5) |
| O(1)-C(6) | 1.149(6) | N(1)-C(4) | 1.469(6) |
| O(2)-C(7) | 1.150(5) | N(1)-C(5) | 1.465(6) |
| O(3)-C(8) | 1.150(5) | | |
| O(4)-C(9) | 1.150(5) | | |
| <i>Bindingshoeke (°)</i> | | | |
| C(6)-W(1)-C(1) | 95.31(16) | C(6)-W(1)-S(1) | 94.95(13) |
| C(7)-W(1)-C(1) | 159.62(16) | C(7)-W(1)-S(1) | 93.58(12) |
| C(8)-W(1)-C(1) | 106.72(16) | C(8)-W(1)-S(1) | 172.71(12) |
| C(9)-W(1)-C(1) | 88.89(16) | C(9)-W(1)-S(1) | 95.12(13) |
| C(6)-W(1)-C(7) | 87.83(17) | W(1)-S(1)-C(2) | 83.59(14) |
| C(6)-W(1)-C(8) | 86.92(18) | W(1)-S(1)-C(3) | 107.73(16) |
| C(6)-W(1)-C(9) | 169.94(17) | C(1)-C(2)-S(1) | 103.5(3) |
| C(7)-W(1)-C(8) | 93.53(16) | C(2)-S(1)-C(3) | 100.6(2) |
| C(7)-W(1)-C(9) | 91.41(16) | W(1)-C(1)-C(2) | 105.8(3) |
| C(8)-W(1)-C(9) | 83.12(17) | W(1)-C(1)-N(1) | 138.1(3) |
| O(1)-C(6)-W(1) | 174.9(4) | N(1)-C(1)-C(2) | 116.0(4) |
| O(2)-C(7)-W(1) | 177.9(3) | C(1)-N(1)-C(4) | 121.3(4) |
| O(3)-C(8)-W(1) | 178.4(4) | C(1)-N(1)-C(5) | 125.2(4) |
| O(4)-C(9)-W(1) | 172.9(4) | C(4)-N(1)-C(5) | 113.5(4) |
| C(1)-W(1)-S(1) | 66.12(11) | | |

Die W-S-afstand van 2.577(1) Å in **8b** is langer as wat gevind is vir elf verbindings van die tipe (CO)₅W-SRR₂. Die W-S-bindings varieer tussen 2.563 en 2.516 Å. Een kompleks (**XVII**)⁵² met 'n W-S-afstand van 2.585 Å (vergelykbaar met **8b**) is gerapporteer.

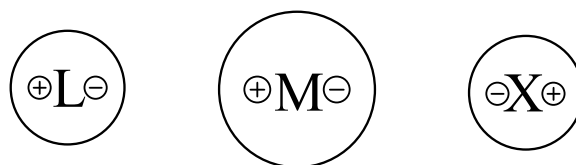


XVII

⁵² K. J. Asali, T. Ladogana, S. G. Bott en G. R. Dobson, *J. Chem. Cryst.*, 2003, **33**, 701

'n η^3 -Gebonde en CF_3 -gesubstitueerde 3-tiopropaan-1-ilideen kompleks van wolfram⁵³ toon 'n W-S bindingslengte van 2.457 Å en 'n C(1)-W(1)-S(1) hoek van 75.038° wat heelwat groter is as die ooreenstemmende hoek van 66.12(11)° in **8b**.

Die Mn-S-enkelbinding in **XV** is in die boonste limiete vir Mn-S enkelbindingsafstande waargeneem⁵⁰, terwyl die Cr-S afstand van 2.3899(7) Å vir **XVI** redelik gemiddeld is. Soos by **5b** word die π -interaksie tussen die N-atoom en die karbeenkoolstof bevestig deur die C(1)-N(1) lengte van 1.309(2) Å vir **8a** en 1.308(5) Å vir **8b**. Die bindingslengte *cis* tot S(1), W(1)-C(7) is 2.007(4) Å en 1.873(2) Å vir Cr(1)-C(7), terwyl die binding *trans* 1.835(2) Å in **8a** en 1.969(4) Å vir **8b**. Met die standaardafwykings in ag geneem, kan met sekerheid gesê word dat die twee bindings betekenisvol verskil in beide komplekse. Die verkorte M-C-binding *trans* tot S(1) kan verklaar word in terme van die sogenaamde *trans*-invloed van die S-atoom. Die *trans*-invloed is meer intensief ondersoek vir vierkantigvlak metaalkomplekse, maar kom soms voor by oktaëdriese komplekse. Volgens die vroeëre polarisasie-teorie van Grinberg is 'n goeie *trans* rigtende ligand een wat baie polariseerbaar is en 'n elektrostatische interaksie met die metaal het om sodoende 'n dipool daarop te induseer. Gevolglik word 'n dipool geïnduseer in die metaal (sien Figuur 2.13). Die dipool stoot op sy beurt die *trans* ligand (X) af en verwak dus die binding.⁵⁴



Figuur 2.13 Polarisasie van 'n metaal deur 'n *trans* ligand (L)

'n Verbeterde siening is dat 'n goeie σ -donor ligand die *trans* binding effektief verswak. 'n Goeie σ -donor eis 'n groter deel van die metaal σ -orbitale en sodoende is minder beskikbaar om die ligand *trans* daartoe te bind.⁵⁴ Goeie π -akseptor ligande kan weer staties π -orbitale annekseer en sodoende ook *trans*-bindings verleng (die dinamiese siening is nie hier ter sprake nie). Ligande soos etileen en CO maak staat op π -terugdonasie vanaf die metaal en ligande *trans* ten opsigte van mekaar maak aanspraak op dieselfde d -orbitale van die metaal. Indien een van die karbonielligande dus byvoorbeeld met 'n S-atoom vervang word, is daar minder aanspraak op die $d(\pi)$ -orbitale van C(8)-O(3) omdat die S-atoom 'n ietwat beter σ -

⁵³ L. Carlton, J. L. Davidson, J. C. Miller en K. W. Muir, *Chem. Comm.*, 1984, 11

⁵⁴ B. E. Douglas, J.J. Alexander en D. H. McDaniel, *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, Tweede Uitgawe, Wiley, New York, 1983, p.374

donor as 'n π -akseptor is.⁵⁵ Sodoende kan C(8)-O(3) meer π -elektrondigtheid in sy anitibindende π^* -orbitale ontvang. Die W-C(O)-bindingsorde neem toe en dus is die binding W(1)-C(8) betekenisvol korter as die ander W-CO bindings. Die korter M-C-bindingslengte *trans* tot die S-atoom in vergelyking met die ander M-CO-bindings word ook waargeneem in **XV**.

Alhoewel die vierlidring versteurd is, is die metaal-karbeen bindingsafstand W(1)-C(1) van 2.200(4) Å wel soos tipiese W-C(karbeen)-afstande. Dit is wel korter as die W-C(karbeen)-afstand van kompleks **5b** (2.255(3) Å).

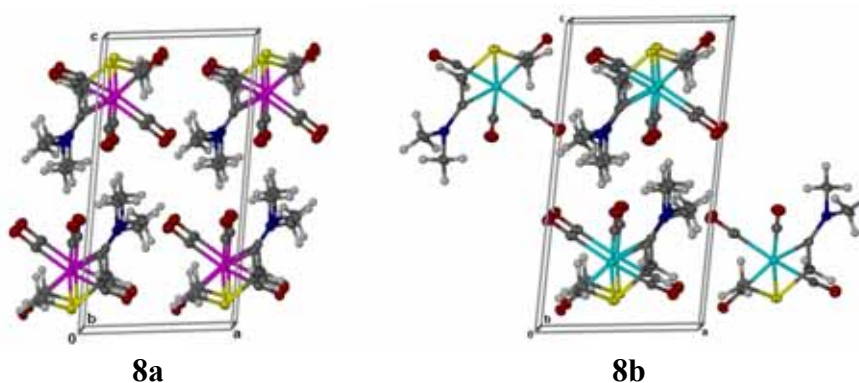
Komplekse **8a** en **8b** toon ooreenstemmende bindingslengtes asook dieselfde tendense in hul bindingshoeke. Die hoeke wyk op die meeste met 2° van mekaar af en is grootliks as gevolg van die invloed van die groter W-atoom teenoor die kleiner Cr-atoom.

Die chelaatring versoorzaak duidelike versteurings in die koördinasie oktaëder rondom die metaal. Die hoeke is tussen 69.76(5)° vir C(1)-Cr(1)-S(1) en 105.93(8)° vir C(8)-Cr(1)-C(1), terwyl al die teenoorgestelde donorgroepe, hoeke kleiner as 180° met die metaal maak; die kleinste hoek is 160.89(8)° vir C(7)-Cr(1)-C(1). Vir die wolfram-eweknie is die hoeke tussen 66.12(11)° vir C(1)-W(1)-S(1) (soortgelyke hoek in **XV** is 67.8(2)°) en 106.7(2)° vir C(8)-W(1)-C(1), terwyl al die teenoorgestelde donorgroepe, hoeke kleiner as 180° met die metaal maak; die kleinste hoek is 159.6(2)° [C(7)-W(1)-C(1)]. In **XVI** het laasgenoemde hoek 'n grootte van 168.3(1)° wat dui op groter versteuring in kompleks **8b** as **XVI**. Die twee karbonielligande wat aksiaal lê met betrekking tot die vierlidring is weggebuig van die ring. Dit lei tot 'n hoek van 172.9(4)° vir O(4)-C(9)-W(1) en 174.9(4)° vir O(1)-C(6)-W(1). Dit is interessant dat W(1)-C(6)-O(1) minder van 180° afwyk as W(1)-C(9)-O(4), alhoewel C(3) steries nader aan die eersgenoemde karbonielgroep geleë is. Dieselfde tendens word ook in **8a** gesien. Alhoewel die atome rondom die karbeenkoolstof in **8b** nagenoeg in 'n vlak voorkom, wyk die hoekgroottes baie van 120° af met waardes van 105.8(3)°, 138.1(3)° en 116.0(4)°. Die ooreenstemmende hoeke in **7a** is 104.7(1)°, 139.0(1)° en 116.3(2)°. Sulke groot afwykings is nie vir die karbeenkoolstof in die vyflidchelaat kompleks **XVI** gevind nie. Die kompleks toon 'n gemiddelde bindingshoek van 120(1)°. Die S-atoom vertoon steeds piramidaal in **8a** en **8b**, soortgelyk aan die S-atoom in kompleks **XVI**.

⁵⁵ T. G. Appleton, H.C. Clark en L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.*, 1973, **10**, 335

Die atoom C(2) kom 0.177(3) Å onder die vlak gedefinieer deur Cr(1)-S(1)-C(1) in **8a** en 0.176(6) Å onder die vlak gedefinieer deur W(1)-S(1)-C(1) in **8b** voor. Identiese torsiehoeke maar in teenoorgestelde rigting gedefinieer deur C(2)-C(1)-M(1)-S(1) word vir **8a** en **8b** gevind (onderskeidelik 6.96(11)° en -6.99(23)°). Die atome M(1), C(8), C(7), C(1), C(2), N(1), C(3), C(4) en S(1) is benaderd in dieselfde vlak met C(8), C(2), C(3) en S(1) wat die meeste afwyk van die beste vlak deur die atome (-0.152(1), -0.129(2), 0.157(2) en 0.105(1) Å vir **8a**; -0.115(3), -0.131(3), -0.145(3) en 0.118(2) Å vir **8b**). Die vlak deur C(2)-S(1)-C(5) maak 'n hoek van 73.83(7)° met laasgenoemde vlak by **8a** en 'n hoek van 74.6(1) by **8b**.

Figuur 2.14 toon die molekulêre pakking van **8a** en **8b** langs die b-as.



Figuur 2.14 Die molekulêre pakking van onderskeidelik komplekse **8a** en **8b** langs die b-as

Die aansig van kompleks **8a** langs die b-as toon dat die molekule presies bo-op mekaar in kolomme pak parallel aan die b-as. Molekule in alternatiewe rye langs die c-as verskil deur inversie. Die eenheidsel van **8b** bevat twee molekule wat verwant is aanmekaar deur inversie. Die eenheidsel is dus sentrosimmetries. Inversiesentra kom ook op elke vlak van die eenheidsel voor. Die molekulêre pakking is ook van so aard dat 'n molekule van die aanliggende eenheidsel presies bo-op een van die gekose eenheidsel pak. Daar is 'n aanduiding van 'n interaksie tussen H(4) en O(1) (met 'n afstand van 2.542 Å vir **8a** en 2.494 Å vir **8b**), en een tussen H(2) en O(2) (met 'n afstand van 2.566 Å vir **8a** en 2.577 Å vir **8b**).

2.2.2.9 Karakterisering van $(\text{CO})_4\text{Cr}=\overline{\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}(\text{SCH}_3)\text{SCH}_3}$ (**9**)

Infrarooispektroskopie

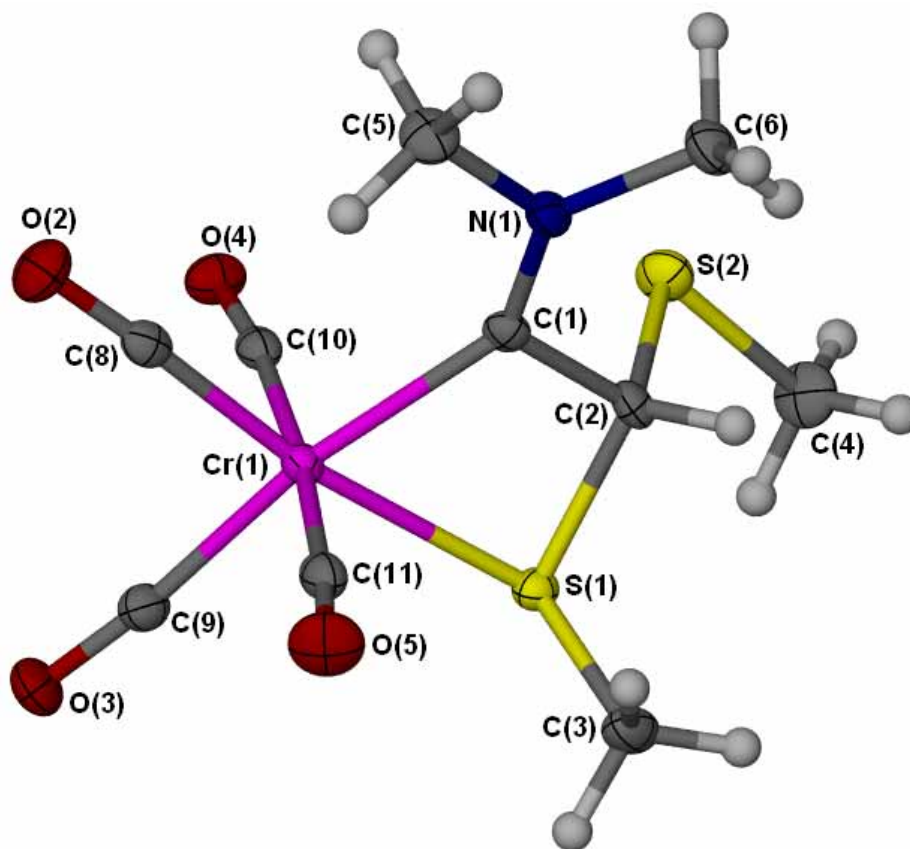
Die beperkte aantal kristalle wat suiwer verkry is, het dit onmoontlik gemaak om die verbinding verder te karakteriseer. Die karboniel vibrasiepieke van **9** verskyn in Tabel 2.23. Dit is tipies vir 'n molekule met C_{2v} -simmetrie, soos reeds vir kompleks **8a** beskryf.

Tabel 2.23 IR-data van kompleks **9** in KBr

| $\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$ | Simmetrietoekening |
|---------------------------------|--------------------|
| 2001.1 (m) | $A_1^{(1)}$ |
| 1896.3 (st) | $A_1^{(2)}$ |
| 1881.8 (st) | B_1 |
| 1812.0 (st) | B_2 |

2.2.2.10 Die kristal- en molekulêre struktuur van $(\text{CO})_4\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}(\text{SCH}_3)\text{SCH}_3$ (**9**)

Kristallisasie van **5a** lewer oranje kristalle van die teruggevoude kompleks **9** in die ruimtegroep $P2_1/n$. Die onsimmetriese eenheid in die eenheidsel bestaan uit twee identiese molekule van **9** met 'n paar noemenswaardige verskille in bindingslengtes en –hoeke. Slegs die molekulêre struktuur van een molekule van die onsimmetriese eenheid word in Figuur 2.15 getoon. In die bespreking bevat die ander molekule dieselfde nommers, maar met die letter 'A' by. Geselekteerde bindingslengtes en –hoeke is opgesom in Tabel 2.24.

**Figuur 2.15** Molekulêre struktuur van kompleks **9** gegeneer in POV-Ray

Tabel 2.24 Bindingslengtes (Å) en –hoeke (°) van kompleks **9**

| <i>Bindingslengtes (Å)</i> | | | |
|----------------------------|------------|------------------|------------|
| Cr(1)-C(1) | 2.072(3) | Cr(1)-S(1) | 2.4531(9) |
| Cr(1)-C(8) | 1.825(3) | N(1)-C(1) | 1.303(4) |
| Cr(1)-C(9) | 1.866(3) | N(1)-C(5) | 1.464(4) |
| Cr(1)-C(10) | 1.893(3) | N(1)-C(6) | 1.477(4) |
| Cr(1)-C(11) | 1.902(3) | C(1)-C(2) | 1.519(4) |
| O(2)-C(8) | 1.162(4) | S(1)-C(2) | 1.832(3) |
| O(3)-C(9) | 1.155(4) | S(1)-C(3) | 1.809(3) |
| O(4)-C(10) | 1.148(4) | S(2)-C(2) | 1.816(3) |
| O(5)-C(11) | 1.139(4) | S(2)-C(4) | 1.809(3) |
| <i>Bindingshoeke (°)</i> | | | |
| C(8)-Cr(1)-C(9) | 88.13(15) | C(9)-Cr(1)-C(1) | 169.57(14) |
| C(8)-Cr(1)-C(10) | 86.37(14) | C(10)-Cr(1)-C(1) | 91.98(13) |
| C(8)-Cr(1)-C(11) | 88.14(14) | C(11)-Cr(1)-C(1) | 91.84(13) |
| C(9)-Cr(1)-C(10) | 88.17(14) | Cr(1)-C(1)-C(2) | 104.5(2) |
| C(9)-Cr(1)-C(11) | 88.94(14) | Cr(1)-C(1)-N(1) | 137.3(2) |
| C(10)-Cr(1)-C(11) | 173.88(14) | C(1)-N(1)-C(5) | 120.2(3) |
| O(2)-C(8)-Cr(1) | 176.9(3) | C(1)-N(1)-C(6) | 126.3(3) |
| O(3)-C(9)-Cr(1) | 174.2(3) | C(5)-N(1)-C(6) | 113.5(3) |
| O(4)-C(10)-Cr(1) | 172.6(3) | N(1)-C(1)-C(2) | 118.1(3) |
| O(5)-C(11)-Cr(1) | 175.9(3) | C(1)-C(2)-S(1) | 101.7(2) |
| C(8)-Cr(1)-S(1) | 171.56(11) | C(1)-C(2)-S(2) | 109.1(2) |
| C(9)-Cr(1)-S(1) | 99.84(10) | C(3)-S(1)-C(2) | 100.54(15) |
| C(10)-Cr(1)-S(1) | 91.11(10) | C(3)-S(1)-Cr(1) | 111.53(12) |
| C(11)-Cr(1)-S(1) | 94.71(10) | C(2)-S(1)-Cr(1) | 82.35(10) |
| C(1)-Cr(1)-S(1) | 69.72(9) | C(4)-S(2)-C(2) | 99.65(16) |
| C(8)-Cr(1)-C(1) | 102.29(14) | S(2)-C(2)-S(1) | 110.31(16) |

Al beduidende verskille in die bindingslengtes van die twee asimmetriese eenhede is die afstande van Cr(1)-C(1) en Cr(1A)-C(1A) wat onderskeidelik 2.072(3) Å en 2.039(3) Å is, en die afstand tussen Cr(1) en C(9) van 1.866(3) Å en 1.892(4) Å vir Cr(1A)-C(9A). Indien die bindingshoeke van die twee asimmetriese eenhede vergelyk word is daar meer verskille as in die bindingslengtes, maar dit is relatief klein. Oor die algemeen is die hoeke (C-Cr-C)A kleiner as C-Cr-C terwyl die (C-Cr-S)A hoeke groter is as die hoeke C-Cr-S.

Daar is ewe veel dubbelbindingkarakter tussen C(1) en N(1) as **9** met **5b** vergelyk word, met onderskeidelik afstande van 1.303(4) Å en 1.311(4) Å. Alhoewel S(1) aan Cr(1) gekoördineer is in kompleks **9**, is die S(1)-C(2)-S(2) hoek van 110.3(2)° dieselfde as S(1)-C(2)-C(3) hoek in die nie-teruggevoude kompleks **5b** (111.6(2)°).

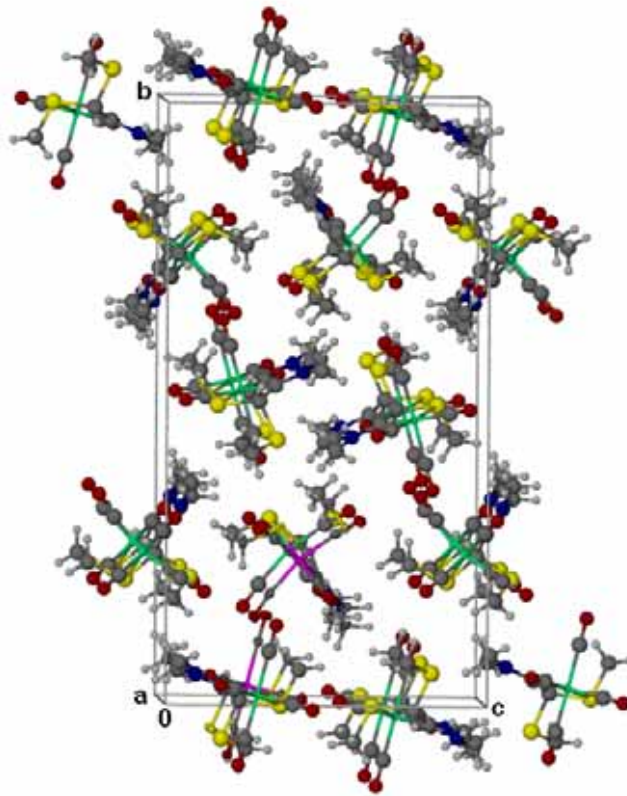
Die Cr(1)-S(1)-afstand van 2.4531(9) Å stem goed ooreen met die Cr(1)-S(1)-afstand in **8a** (2.4516(5) Å). As die bindingslengtes met dié van kompleks **8a** vergelyk word, kom daar

geen noemenswaardige verskil voor nie behalwe dat die Cr(1)-C(11)-afstand van 1.902(3) Å effens langer is as die ooreenstemmende Cr(1)-C(6) afstand van 1.882(2) Å. Die twee karbonielgroepe, C(10)-O(4) en C(11)-O(5), wat *trans* ten opsigte van mekaar is, het CO-bindingsafstande van 1.148(4) en 1.139(4) Å, onderskeidelik, terwyl die ander twee karbonielligande, C(8)-O(2) en C(9)-O(2), wat onderskeidelik *trans* ten opsigte van die S-atoom en karbeenkoolstof voorkom, afstande van 1.162(4) en 1.155(4) Å het. Die langer bindingsafstande van C(8)-O(2) en C(9)-O(3) dui op sterker π -terugdonasie vanaf die metaal na die karbonielgroepe. Die *trans*-invloed (soortgelyk aan **8a**) word ook in die Cr-C-afstande gereflekteer. Terwyl die Cr(1)-C(10) en Cr(1)-C(11) bindingsafstande van 1.893(3) en 1.902(3) Å het, is die Cr(1)-C(8) en Cr(1)-C(9) afstande onderskeidelik 1.825(3) en 1.866(3) Å. Die swakker *trans*-invloed van die S-atoom in vergelyking met die karbeenkoolstof weerspieël in die afstand van die bindings.

Die vierlidring van kompleks **9** is presies dieselfde as in kompleks **8a**. Steriese invloed van die addisionele SMe-groep by **9** teenoor **8a** kan nie gesien word in die vierlidringchelaat nie, maar tot 'n klein mate in die C(1)-N(1)-C(6) en N(1)-C(1)-C(2) hoeke wat ongeveer 2° groter is as die ooreenstemmende hoeke in **8a** terwyl N(1)-C(1)-Cr(1) weer kleiner is. Die oktaëdriese geometrie is ook versteurd, soortgelyk as in **8a**. Die invloed van die ekstra SMe-groep op die versteuring van die oktaëder kan ook gesien word in die hoeke van 169.6(1)° vir C(9)-Cr(1)-C(1) en 99.8(1)° vir C(9)-Cr(1)-S(1). In kompleks **8a** is die soortgelyke hoeke onderskeidelik 160.89(8)° en 91.12(6)°. Dit kan egter ook slegs as gevolg van pakkingseffekte wees.

Die atoom, C(2), kom 0.251(4) Å onder die vlak voor gedefinieer deur Cr(1)-S(1)-C(1) en is groter as die afwyking gevind in **8a** (0.177(3) Å). 'n Torsiehoek gedefinieer deur C(2)-C(1)-Cr(1)-S(1) het 'n waarde van 9.8(2)° en is effens groter as 7.0(1)° wat gevind is in **8a**. Die atome Cr(1), C(8), C(9), C(1), C(2), N(1), C(3), C(4) en S(1) is benaderd in dieselfde vlak met C(8), C(2), C(3) en S(1) wat die meeste afwyk van die gemiddelde vlak deur die atome (-0.190(2), -0.223(2), 0.144(3) en 0.146(2) Å onderskeidelik). Die vlak deur C(2)-S(1)-C(5) maak 'n hoek van 71.5(1)° met die laasgenoemde vlak, terwyl C(2)-S(1)-C(6) 'n hoek van 76.0(1)° maak.

Die molekulêre pakking van kompleks **9** kan in Figuur 2.16 gesien word. Die asimmetriese eenheid word voorgestel deur die molekule waarvan die chromaatome magenta is, terwyl die simmetrie-gegenereerde pakkingseenhede groen chromaatome bevat.

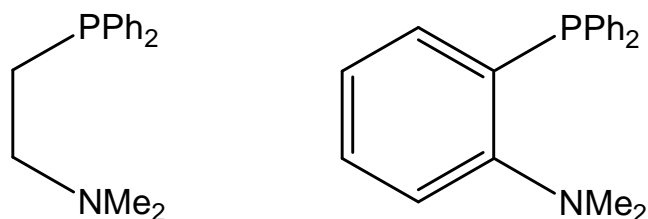


Figuur 2.16 Molekulêre pakking van kompleks 9 langs die a-as

Die molekule pak in kolomme parallel aan [100] sodat al die ooreenstemmende atome presies opmekaar lê. Geen waterstofbindings dra by tot die geordenheid van die kristal nie.

2.3 Poging tot die koördinasie van die nuutgevormde hard-sag-donor-kompleks

Vierkantigvlak komplekse van die laat oorgangsmetale met P[^]N-chelerende ligande (P[^]N)MX₂ (M=Pd, Pt; X=halied, alkiel) is bekend vir hoogs-stereoselektiewe substitusiereaksies van die X ligand. In Figuur 2.17 kan twee sulke ligande gesien word.

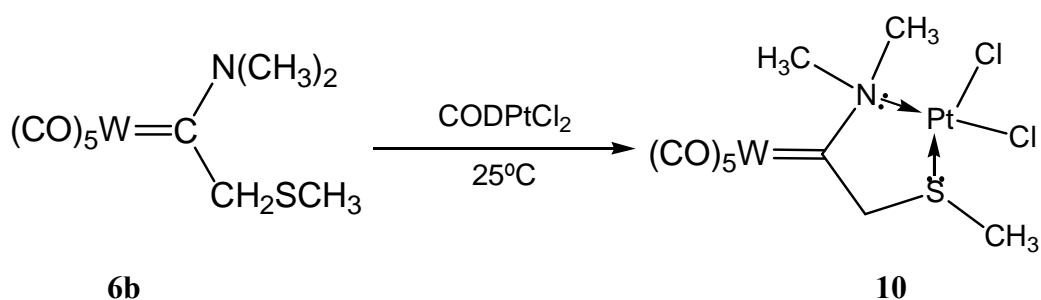


Figuur 2.17 P[^]N-chelerende ligande

P^N-chelerende ligande is hemilabel en maak dus 'n koördinasieposisie oop deur dissosiasie van die aminogroep.^{56,57} Van die komplekse wat in die voorafgaande gedeeltes beskryf is, is potensieel in staat om, soos aangedui in Skema 2.12, met metale te kompleksier.

'n Voorbeeld van 'n verbinding met 'n vyflid-S^N-chelaat gekoördineer aan Pt(IV) in 'n oktahedriese kompleks, is PtMe₃Cl(Me₂NCH₂CH₂SBu^t).⁵⁸ 'n Vierkantigvlak kompleks met 'n tridentate S,N,S-ligand is deur Nakajima en medewerkers berei deur dichloro(1,5-siklo-octadiën)platinum(II) met tris[2-(*tert*-butieltio)etiel]amien te laat reageer om sodoende 'n kompleks met twee vyflid-S^N-chelate te vorm, met die N-atoom gemeenskaplik.⁵⁹ Matczak-Jon *et al.*⁶⁰ het daarin geslaag om 'n seslid-S^N-chelaat komplekse soos bv. dichloro[diëtiel-1-amino-4-tiapentiefosfonaat-S,N]platinum(II) te sintetiseer.

Alhoewel hard-sag donorligande van die Fischerkarbeenkompleks-tipe (**6a** en **6b**) gesintetiseer kon word, was die poging om **6b** aan CODPtCl₂ te koördineer met die oog op die vorming van **10**, (Skema 2.12) onsuksesvol.



Skema 2.12

Kompleks **6b** is by CODPtCl₂ gevoeg en die mengsel is vir 1 ¾ uur geroer. Die verloop van die reaksie is met behulp van dunlaagchromatografie gevolg en dit het getoon dat geen koördinasie plaasgevind het nie, maar slegs dat **6b** na **8b** omgeskakel het. Die reaksiemengsel het na twee uur duidelike tekens van ontbinde W-komplekse getoon (in die vorm van gevormde W(CO)₆ en die groen kleur van die reaksiemengsel).

⁵⁶ J. Pfeiffer, G. Kickelbick en U. Schubert, *Organometallics*, 2000, **19**, 62

⁵⁷ A. D. Burrows, M. F. Mahon en M. T. Palmer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 3615

⁵⁸ V. K. Jain, S. Chaudhury en R. Bohra, *Tetrahedron*, 1993, **12**, 2377

⁵⁹ K. Nakajima, T. Kajino, M. Nonoyama en M. Kojima, *Inorg. Chim. Acta.*, 2001, **312**, 67

⁶⁰ E. Matczak-Jon, W. Sawka-Dobrowolska, D. Dobrzynska en M. Hoffmann, *Polyhedron*, 1999, **18**, 2169

2.4 Samevatting en moontlike verdere ondersoek

In hierdie ondersoek is Fischer-tipe karbeenkomplekse met hard-sag donoratome in die karbeenligand suksesvol berei uit α -gedeprotoneerde karbeenkomplekse. Die komplekse is geïsoleer en spektroskopies gekarakteriseer.

Die deprotonering van $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)(\text{Me})$, reaksie met swawel en daaropvolgende alkilering met $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$ lewer nie die verwagte kompleks, $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{SCH}_3$, nie maar $(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{Me}$. Die produk kon nie bloot verkry word deur die reaksie van swawel met $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)(\text{Me})$ in THF nie.

Die deprotonering van $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)(\text{Me})$ ($\text{M}=\text{Cr}$ of W) gevolg deur reaksie met die sulfoniumsout, $[\text{Me}_2(\text{MeS})\text{S}][\text{BF}_4]$, lewer, behalwe die verwagte kompleks $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{SCH}_3$, ook $(\text{CO})_5\text{MS}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}(\text{SCH}_3)_2$ en $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_5$ asook die vierlid-C,S-chelaat karbeenkomplekse $(\text{CO})_4\overline{\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{SCH}_3}$ en $(\text{CO})_4\overline{\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}(\text{SCH}_3)\text{SCH}_3}$. Die dubbel gesulfenieleerde produkte is ietwat ongewoon vir C-gedeprotoneerde aminokarbeenkomplekse. Die vierlid-C,S-chelaat karbeenkomplekse is deur middel van kristalstruktuurbevestigings en infrarooispektroskopie gekarakteriseer. Dit is die eerste voorbeelde van vierlid-C,S-chelaat karbeenkomplekse.

Dit sou interessant wees om te weet of chelatisering verhoed kan word by komplekse **6a** en **6b** indien een van die karboniele met 'n groep soos PMe_3 vervang word. Die P-atoom is 'n sterker σ -donor as CO en swawel en behoort dus die dryfkrag om 'n CO ligand met die S-atoom te substitueer, teen te werk. Toekomstige studies kan ook toegespits word op die bereiding van karbeenkomplekse met ander donoratoombinasies wat as ligande vir 'n tweede metaalsentrum aangewend kan word.

2.5 Eksperimenteel

2.5.1 Algemeen

Die reaksies is almal uitgevoer onder 'n positiewe stikstofdruk met standaard vakuumllyn- en Schlenkbuis-tegnieke.⁶¹ Alle glasware is by 110°C gedroog en onder vakuüm afgekoel voordat dit gebruik is.

Die oplosmiddels is gedroog en vars gedistilleer onder stikstof voor gebruik. THF, diëtieleter, pentaan en hekasaan is eers oor KOH gedroog en pentaan en hekasaan addisioneel oor molekulêre siwwe (4Å). THF, diëtieleter, pentaan en hekasaan is finaal oor natriumdraad gedroog en gedistilleer. Bensofenoon en diëtileenglikoldimetieleter is as indikatore vir pentaan en hekasaan gebruik en bensofenoon vir THF en diëtieleter. Dichlorometaan en asetonitriël is oor CaH₂ gedroog en gedistilleer. Massaspektra (EI) is opgeneem met 'n Finnigan Matt 8200 instrument. IR-spektra is met 'n Perkin Elmer 1600 FTIR spektrometer gemeet. KMR-spektra is opgeneem op 'n Varian 300 FT of 'n INOVA 600 MHz spektrometer. Smeltpunte is bepaal met 'n Stuart SMP3 apparaat in kapillêre wat nie geseël is nie en is ongekorrigeerd.

Chromatografiese kolomskeidings⁶² is met dubbelwand kolomme uitgevoer wat afgekoel is na -10 tot -15°C. Die stationêre fase was kieselgel 60 (partikelgrootte 0.040-0.063 nm) van MERCK. Alle reaksies is gevolg met dunlaagchromatografie (Polygram sil G/UV₂₅₄).

Komplekse **1a**, **1b**²⁶, **2a**, **2b**²⁵ en CODPtCl₂⁶³ is volgens literatuurvoorskrifte berei. [Me₂(MeS)S][BF₄] is gesintetiseer deur die metode te gebruik soos beskryf deur Meerwein *et al.*¹⁴ Metiel- en *n*-butiellitium is gestandaardiseer met 2,5-dimetoksibensiel alkohol.⁶⁴

Die chemikalieë, BuLi (Aldrich), [Me₃O][BF₄] (Aldrich), Me₂S₂ (Fluka), metieltrifluorometaan sulfonaat (Aldrich) en pypswawel (Saarchem), is aangekoop en sonder verdere suiwering gebruik.

⁶¹ R. J. Errington, *Advanced Practical Inorganic and Metalorganic Chemistry*, Chapman & Hall, London, 1997, pp. 26-52, 97-101

⁶² A. I. Vogel, *Vogel's Textbook of Practical Inorganic Chemistry*, Hersien deur B. S. Furniss, A. J. Hannoford, P. W. G. Smith en A. R. Tatchell, Harlow, Vyfde Uitgawe, 1989, Hfst. 2, p.218; W. C. Still, M. Kahn en A. Mitra, *J. Org. Chem.*, 1978, **43**, 2923; K. A. M. Krener en P. Helquist, *Organometallics*, 1984, **3**, 1743

⁶³ *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry Vol.1* Red. W. A. Hermann en A. Salzer, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1996, p. 168

⁶⁴ M. R. Winkle, J. M. Langsinger en R. C. Ronald, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1980, 87

2.5.2 Die vorming van $(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{NMe}_2)$ (**3**)

In die poging om kompleks **6a** te berei is kompleks **3** gevorm. Kompleks **2a** (1.5 mmol; 0.40 g) is opgelos in 20 ml THF en afgekoel na -78°C . *n*-BuLi (1.8 M, 1.5 mmol, 0.83 ml) is drupsgewys by die afgekoelde oplossing gevoeg en geroer vir 10 minute waarna swawel (1.5 mmol, 0.050 g) bygevoeg is. Die oplossing is vir 1.5 uur geroer by -78°C en daarna is metieltrifluorometaansulfonaat (1.5 mmol, 0.12 ml) bygevoeg. Die oplossing is vir 'n addisionele 30 minute by -78°C geroer en is toegelaat om na kamertemperatuur oor 'n periode van 2 uur te verhit. Die produkmengsel is deur silika gefiltreer en die oplosmiddel is verwyder *in vacuo*. Daarna is die neerslag opgelos in CH_2Cl_2 en gelaag met pentaan. 'n Ligte geel presipitaat het gevorm wat weer opgelos is in CH_2Cl_2 en gelaag met pentaan om 0.13 g van kompleks **6** te lewer.

Opbrengs: 29%

Smeltpunt: 83°C (ontbind)

2.5.3 Poging om $(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{NMe}_2)$ (**3**) te berei met behulp van 'n alternatiewe metode

Een molekwivalent van kompleks **2a** (1.6 g, 6.0 mmol) is opgelos in THF en afgekoel na -78°C . Daarby is 0.19 g (6.0 mmol) swawel gevoeg. Die mengsel is toegelaat om stadig na kamertemperatuur te verhit en is vir 'n verdere 45 minute geroer. Slegs ongereageerde uitgangstowwe en ontbinde produk was in die reaksiemengsel teenwoordig.

2.5.4 Die bereiding van $(\text{CO})_5\text{CrS}(\text{CH}_3)_2$ (**4a**), $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}(\text{SCH}_3)_2$ (**5a**), $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{SCH}_3$ (**6a**) en $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_5$ (**7a**)

Kompleks **2a** (1.8 mmol, 0.46 g) is opgelos in 20ml THF en afgekoel na -78°C . *n*-BuLi (1.0 M, 1.8 mmol, 1.7 ml) is drupsgewys bygevoeg met 'n spuit. Die oplossing is vir 20 minute by -78°C geroer en 'n duidelike kleurverandering van ligte geel na oranjerooi is waargem. Die reaksiemengsel is by -78°C gehou en 1.8 mmol (0.34 g) $[\text{Me}_2(\text{MeS})\text{S}][\text{BF}_4]$ is in twee dele met 10 minute se roer tussen-in bygevoeg. Die mengsel is vir 'n addisionele 30 minute by -78°C geroer waarna dit oor 'n periode van 3 uur toegelaat is om kamertemperatuur te bereik. Die oplosmiddel is *in vacuo* verwyder. Vier bande is versamel met flietskolomchromatografie by -15°C (heksaan/eter/ CH_2Cl_2 in die verhouding 5:1:1). Fraksie 1

het 0.030 g van **4a** bevat en fraksie 2, 0.15 g van **5a**. Fraksie 3 het 'n mengsel van **6a** en **2a** (0.30 g) bevat. Die skeiding was onmoontlik; selfs manipulerings van oplosmiddelsisteme en poging tot kristallisering was onsuksesvol. Fraksie 4 was aanvanklik nie sigbaar met dunlaagchromatografie nie en het oor tyd by kamertemperatuur en op die kolom gevorm. Dit lewer 0.050 g onrein **7a**. In die poging om **6a** te kristalliseer (CH_2Cl_2 /pentaan) is 'n paar kristalle van **8a** verkry en in die poging om **5a** te kristalliseer het 'n paar kristalle van **9** gevorm.

Opbrengste: **4a** – 7.6% (geel olie)

5a – 23% (geel mikrokristallyne materiaal)

6a – 18% (Benaderd bereken m.b.v. KMR; geel olie)

7a – 5% (Bevat $\text{Cr}(\text{CO})_6$; geel olie)

Smeltpunt: **4a** – Nie bepaal nie; Literatuur waarde 9°C ³⁴

5a – $72,3\text{-}74,1^\circ\text{C}$ (mikrokristallyne materiaal)

2.5.5 Die bereiding van $(\text{CO})_5\text{WS}(\text{CH}_3)_2$ (**4b**), $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}(\text{SCH}_3)_2$ (**5b**), $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{SCH}_3$ (**6b**) en $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)\text{W}(\text{CO})_5$ (**7b**)

Dieselfde metode soos beskryf in Afdeling 2.5.4 is gevolg. Kompleks **2b** (1.5 mmol, 0.59 g) is opgelos in 20ml THF en afgekoel na -78°C . *n*-BuLi (1.6 M, 1.5 mmol, 0.97 ml) is drupsgewys bygevoeg met 'n spuit. Die oplossing is geroer vir 15 minute by -78°C en 'n duidelike kleurverandering van ligte geel na donkergeel is waargeneem. Die reaksiemengsel is by -78°C gehou en 1.5 mmol (0.29 g) $[\text{Me}_2(\text{MeS})\text{S}][\text{BF}_4]$ is in twee dele met 10 minute roering tussen-in, bygevoeg. Die mengsel is vir 'n addisionele 30 minute by -78°C geroer waarna dit oor 'n periode van 3 uur na kamertemperatuur verhit is. Die oplosmiddel is *in vacuo* verwyder. Daar is egter net drie fraksies opgevang tydens kolomchromatografie. Fraksie 1 bestaan uit 'n mengsel van **4b** en **5b** en is geskei op 'n tweede kolom met heksaan as elueermiddel. Dit het 0.030 g van **4b** en 0.15 g van van **5b** gelewer. Fraksie 2 het 'n mengsel van **2b** en **6b** (0.19 g) bevat wat nie geskei kon word nie. Fraksie 3 het 0.030 g van **7b** gelewer. Laasgenoemde produk was ook nie sigbaar tydens die reaksie nie en het met tyd gevorm. Kristalle van **5b** is verkry deur die produk op te los in CH_2Cl_2 en te laag met pentaan. In die poging om **6b** te kristalliseer (CH_2Cl_2 /pentaan) is 'n paar kristalle van **8b** verkry.

Opbrengste: **4b** – 5% (geel olie; geel mikrokristallyne materiaal by laer temperatuur)

5b – 21% (geel mikrokristallyne materiaal)

6b – 25% (Benaderd bereken m.b.v. KMR; geel olie)

7b – 3% (Bevat $W(CO)_6$; geel olie)

Smeltpunt: **4b** – Nie bepaal nie; Literatuurwaardes $25.5^\circ C^{35}$ en $28.0^\circ C^{37}$

5b – $89.7-93.3^\circ C$

8b – $118^\circ C$ (ontbind)

2.5.6 Poging om kompleks 10 te sintetiseer

'n Oplossing van $(CO)_5W=C(NMe_2)CH_2SCH_3$ **6b** (0.34 mmol, 0.15 g) is drupsgewys by 'n oplossing van $CODPtCl_2$ (0.34 mmol, 0.13 g) in 10 ml CH_2Cl_2 gevoeg en geroer vir $1\frac{3}{4}$ uur. Geen nuwe produk kon met dunlaagchromatografie geïdentifiseer word nie. Slegs **8b** en ontbindinsprodukte is waargeneem.

2.5.7 Struktuur van $(CO)_5CrCMe(NMe_2)$ (**2a**)

'n Geel prismatiese kristal van kompleks **2a** is op 'n glasvesel gemonteer en na Bruker SMART Apex⁶⁵ oorgedra. Monochromatiese Mo- K_α -straling van golflengte (λ) 0.17073 \AA is gebruik vir die data opname en daar is vir Lorentz- en polarisasie effekte gekorrigeer. Die posisie van die swaarste atoom is met direkte metodes bepaal en anisotropiese verplasingsparameters is vir al die atome, uitsluitend die H-atome, gebruik. Die H-atome is in berekende posisies geplaas. Struktuurbeplanning en –verfyning van die atoomkoördinate is met die program SHELX-97⁶⁶ gedoen deur die X-Seed⁶⁷ interfase deur die skrywer gedoen. Die belangrikste kristaldata en verfyningsparameters vir kompleks **2a** word in Tabel 2.25 opgesom. Enige bykomende inligting aangaande die struktuur is verkrygbaar by Prof. H. G. Raubenheimer, Departement Chemie, Universiteit van Stellenbosch.

2.5.8 Struktuur van $(CO)_5CrS=C(CH_3)(NMe_2)$ (**3**)

'n Geel prismatiese kristal van kompleks **3** is op 'n glasvesel gemonteer en na 'n Nonius Kappa CCD diffraktometer⁶⁸ oorgedra. Die struktuurbeplanning is gedoen soos beskryf vir kompleks **2a**. Die belangrikste kristaldata en verfyningsparameters vir kompleks **3** word in Tabel 2.26 opgesom. Ander kristallografiese data soos die H-atoomkoördinate, termiese

⁶⁵ SMART Data collection software (version 5.629), Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2003

⁶⁶ G. Sheldrick, *SHELX Program for Crystal Structure Determination*, Universiteit van Göttingen, 1997

⁶⁷ L. J. Barbour, *J. Supramol. Chem.*, 2001, **1**, 189

⁶⁸ COLLECT, Data collection software, Nonius BV Delft, Nederland, 1998

parameters en die oorblywende bindingslengtes en –hoeke is verkrygbaar by Prof. H. G. Raubenheimer, Departement Chemie, Universiteit van Stellenbosch.

2.5.9 Struktuur van $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}(\text{SCH}_3)_2$ (**5b**)

Die struktuurbevestigings van kompleks **5b** (geel prismatiese kristal) is gedoen soos beskryf vir kompleks **2a**. Die posisie van die swaarste atoom is deur Patterson-sintese bepaal. Tabel 2.27 som die belangrikste kristaldata en verfyningsparameters op. Enige bykomende inligting aangaande die struktuur is verkrygbaar by Prof. H. G. Raubenheimer, Departement Chemie, Universiteit van Stellenbosch.

2.5.10 Struktuur van $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_5$ (**7a**)

Die kristal- en molekulêre struktuurbevestigings is weereens gedoen soos beskryf vir kompleks **2a**. Die belangrikste kristaldata en verfyningsparameters is in Tabel 2.28 saamgevat. Enige bykomende inligting aangaande die struktuur is verkrygbaar by Prof. H. G. Raubenheimer, Departement Chemie, Universiteit van Stellenbosch.

2.5.11 Strukture van $(\text{CO})_4\overline{\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{SCH}_3}$ (**8a**, **M = Cr**; **8b**, **M = W**)

Die kristal- en molekulêre struktuurbevestigings vir komplekse **8a** en **8b** is weereens gedoen soos beskryf vir kompleks **2a**. Die metode van struktuuruitbreiding is egter gebruik om die struktuur van **8b** op te los. Die belangrikste kristaldata en verfyningsparameters is in Tabelle 2.29 en 2.30 saamgevat. Ander kristallografiese data soos die H-atoomkoördinate, termiese parameters en die oorblywende bindingslengtes en –hoeke is verkrygbaar by Prof. H. G. Raubenheimer, Departement Chemie, Universiteit van Stellenbosch.

2.5.12 Struktuur van $(\text{CO})_4\overline{\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}(\text{SCH}_3)\text{SCH}_3}$ (**9**)

Die kristal- en molekulêre struktuurbevestigings is weereens gedoen soos beskryf vir kompleks **2a**. Die belangrikste kristaldata en verfyningsparameters is in Tabel 2.31 saamgevat. Enige bykomende inligting aangaande die struktuur is verkrygbaar by Prof. H. G. Raubenheimer, Departement Chemie, Universiteit van Stellenbosch.

Tabel 2.25 Kristaldata en struktuurverfyningparameters van kompleks **2a**

| | |
|---|---|
| Empiriese formule | $C_9H_9CrNO_5$ |
| Molêre massa | $263.17 \text{ g.mol}^{-1}$ |
| Temperatuur | 100(2) K |
| Golflengte | 0.71073 \AA |
| Kristalsisteem | Tetragonaal |
| Ruimtegroep | $P4_1$ |
| Eenheidseldimensies | $a = b = 6.7329(3) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $c = 25.658(2) \text{ \AA}$ |
| Volume | $1163.15(12) \text{ \AA}^3$ |
| Berekende digtheid | 1.503 g.cm^{-3} |
| Z | 4 |
| Absorpsiekoëffisient (μ) | 0.987 mm^{-1} |
| Absorpsiekorreksies | 0 |
| F(000) | 536 |
| Kristal grootte | $0.14 \times 0.12 \times 0.12 \text{ mm}^3$ |
| θ -gebied vir data opname | $3.03 \leq \theta \leq 28.26$ |
| <i>hkl</i> -gebiede | $-4 \leq h \leq 8, -8 \leq k \leq 7, -32 \leq l \leq 32$ |
| Refleksies opgeneem | 7201 |
| Unieke refleksies gebruik vir verfyning | 2656 |
| Data/parameters | 2499/148 |
| Hoogste Piek | 0.616 e.\AA^{-3} |
| Diepste Holte | $-0.219 \text{ e.\AA}^{-3}$ |
| Maksimum verskuiwing/esd | 0.001 |
| Finale R-indeks [$I > 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0.0329, wR_2 = 0.0778$ |
| R-indeks (alle data) | $R_1 = 0.0350, wR_2 = 0.0789$ |
| Goof op F^2 (goodness of fit) | 1.079 |

Tabel 2.26 Kristaldata en struktuurverfyningparameters van kompleks 3

| | | |
|--|---|-------------------|
| Empiriese formule | C ₉ H ₉ CrNO ₅ S | |
| Molêre massa | 295.23 g.mol ⁻¹ | |
| Temperatuur | 293(2) K | |
| Golflengte | 0.71073 Å | |
| Kristalsisteem | Monoklinies | |
| Ruimtegroep | C2/m | |
| Eenheidseldimensies | a = 17.3155(2) Å | α = 90° |
| | b = 8.3831(2) Å | β = 134.6410(10)° |
| | c = 12.2074(2) Å | γ = 90 |
| Volume | 1260.82(4) Å ³ | |
| Berekende digtheid | 1.555 g.cm ⁻³ | |
| Z | 4 | |
| Absorpsiekoëffisient (μ) | 1.080 mm ⁻¹ | |
| Absorpsiekorreksies | Geen | |
| F(000) | 600 | |
| Kristalgrootte | 0.15 x 0.15 x 0.12 mm ³ | |
| θ-gebied vir data opname | 4.43 ≤ θ ≤ 28.00 | |
| <i>hkl</i> -gebiede | -22 ≤ h ≤ 22, -10 ≤ k ≤ 11, -16 ≤ l ≤ 16 | |
| Refleksies opgeneem | 2986 | |
| Unieke refleksies gebruik vir verfyning | 1622 | |
| Data/parameters | 1304/94 | |
| Hoogste Piek | 0.384 e.Å ⁻³ | |
| Diepste Holte | -0.365 e.Å ⁻³ | |
| Maksimum verskuiwing/esd | 0.001 | |
| Finale R-indeks [I>2σ>(I)] | R ₁ = 0.0303, wR ₂ = 0.0779 | |
| R-indeks (alle data) | R ₁ = 0.0429, wR ₂ = 0.0834 | |
| Goof op F ² (goodness of fit) | 1.063 | |

Tabel 2.27 Kristaldata en struktuurverfyningparameters van kompleks **5b**

| | |
|---|---|
| Empiriese formule | $C_{11}H_{13}NO_5S_2W$ |
| Molêre massa | 487.19 g.mol ⁻¹ |
| Temperatuur | 173(2) K |
| Golflengte | 0.71073 Å |
| Kristalsisteem | Monoklinies |
| Ruimtegroep | $P2_1/c$ |
| Eenheidseldimensies | $a = 12.4807(6)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 15.0354(8)$ Å $\beta = 98.1330(10)^\circ$ $c = 8.3013(4)$ Å $\gamma = 90^\circ$ |
| Volume | 1542.09(13) Å ³ |
| Berekende digtheid | 2.098 g.cm ⁻³ |
| Z | 4 |
| Absorpsiekoëffisient (μ) | 7.777 mm ⁻¹ |
| Absorpsiekorreksies | Geen |
| F(000) | 928 |
| Kristalgrootte | 0.20 x 0.15 x 0.15 mm ³ |
| θ -gebied vir data opname | $1.65 \leq \theta \leq 28.27$ |
| <i>hkl</i> -gebiede | $-16 \leq h \leq 16, -9 \leq k \leq 20, -10 \leq l \leq 11$ |
| Refleksies opgeneem | 9532 |
| Unieke refleksies gebruik vir verfyning | 3571 |
| Data/parameters | 3238/185 |
| Hoogste Piek | 1.087 e.Å ⁻³ |
| Diepste Holte | -0.547 e.Å ⁻³ |
| Maksimum verskuiwing/esd | 0.001 |
| Finale R-indeks [$I > 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0.0251, wR_2 = 0.0561$ |
| R-indeks (alle data) | $R_1 = 0.0288, wR_2 = 0.0578$ |
| Goof op F^2 (goodness of fit) | 1.001 |

Tabel 2.28 Kristaldata en struktuurverfyningparameters van kompleks **7a**

| | | |
|---|--|-----------------------|
| Empiriese formule | $C_{15}H_{11}NO_{10}SCr_2$ | |
| Molêre massa | 501.31 g.mol ⁻¹ | |
| Temperatuur | 100(2) K | |
| Golflengte | 0.71073 Å | |
| Kristalsisteem | Ortorombies | |
| Ruimtegroep | $Pna2_1$ | |
| Eenhedseldimensies | $a = 11.4587(8)$ | $\alpha = 90.0^\circ$ |
| | $b = 14.0078(9)$ | $\beta = 90.0^\circ$ |
| | $c = 12.6219(8)$ | $\gamma = 90.0^\circ$ |
| Volume | 2026.0(2) Å ³ | |
| Berekende digtheid | 1.644 g.cm ⁻³ | |
| Z | 4 | |
| Absorpsiekoëffisient (μ) | 1.227 mm ⁻¹ | |
| Absorpsiekorreksies | Geen | |
| F(000) | 1008 | |
| Kristalgrootte | 0.13 x 0.12 x 0.12 mm ³ | |
| θ -gebied vir data opname | $2.17 \leq \theta \leq 28.22$ | |
| hkl -gebiede | $-12 \leq h \leq 14, -15 \leq k \leq 18, -14 \leq l \leq 16$ | |
| Refleksies opgeneem | 12173 | |
| Unieke refleksies gebruik vir verfyning | 4402 | |
| Data/parameters | 4308/265 | |
| Hoogste Piek | 0.472 e.Å ⁻³ | |
| Diepste Holte | -0.200 e.Å ⁻³ | |
| Maksimum verskuiwing/esd | 0.001 | |
| Finale R-indeks [$I > 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0.0256, wR_2 = 0.0613$ | |
| R-indeks (alle data) | $R_1 = 0.0261, wR_2 = 0.0616$ | |
| Goof op F^2 (goodness of fit) | 1.060 | |

Tabel 2.29 Kristaldata en struktuurverfyningparameters van kompleks **8a**

| | | |
|--|--|------------------|
| Empiriese formule | C ₉ H ₁₁ NO ₄ SCr | |
| Molêre massa | 281.25 g.mol ⁻¹ | |
| Temperatuur | 100(2) K | |
| Golflengte | 0.71073 Å | |
| Kristalsisteem | Triclinic | |
| Ruimtegroep | P-1 | |
| Eenheidseldimensies | a = 6.9472(7) | α = 75.068(2)° |
| | b = 7.5468(7) | β = 79.828(2)° |
| | c = 12.7908(13) | γ = 67.6730(10)° |
| Volume | 597.06(10) Å ³ | |
| Berekende digtheid | 1.564 g.cm ⁻³ | |
| Z | 2 | |
| Absorpsiekoëffisient (μ) | 1.130 mm ⁻¹ | |
| Absorpsiekorreksies | Geen | |
| F(000) | 288 | |
| Kristalgrootte | 0.14 x 0.12 x 0.12 mm ³ | |
| θ-gebied vir data opname | 1.65 ≤ θ ≤ 28.22 | |
| <i>hkl</i> -gebiede | -9 ≤ h ≤ 8, -9 ≤ k ≤ 9, -16 ≤ l ≤ 16 | |
| Refleksies opgeneem | 6661 | |
| Unieke refleksies gebruik vir verfyning | 2697 | |
| Data/parameters | 2428/143 | |
| Hoogste Piek | 0.855 e.Å ⁻³ | |
| Diepste Holte | -0.243 e.Å ⁻³ | |
| Maksimum verskuiwing/esd | 0.002 | |
| Finale R-indeks [I>2σ>(I)] | R ₁ = 0.0317, wR ₂ = 0.0831 | |
| R-indeks (alle data) | R ₁ = 0.0361, wR ₂ = 0.0857 | |
| Goof op F ² (goodness of fit) | 1.025 | |

Tabel 2.30 Kristaldata en struktuurverfyningsparameters van kompleks **8b**

| | | |
|--|---|----------------|
| Empiriese formule | C ₉ H ₁₁ NO ₄ SW | |
| Molêre massa | 413.10 g.mol ⁻¹ | |
| Temperatuur | 173(2) K | |
| Golflengte | 0.71073 Å | |
| Kristalsisteem | Triclinic | |
| Ruimtegroep | P-1 | |
| Eenhedseldimensies | a = 6.9775(8) | α = 73.532(2)° |
| | b = 7.7169(9) | β = 78.815(2)° |
| | c = 12.7746(15) | γ = 67.478(2)° |
| Volume | 606.48(12) Å ³ | |
| Berekende digtheid | 2.262 g.cm ⁻³ | |
| Z | 2 | |
| Absorpsiekoëffisient (μ) | 9.693 mm ⁻¹ | |
| Absorpsiekorreksies | Geen | |
| F(000) | 388 | |
| Kristalgrootte | 0.12 x 0.08 x 0.08 mm ³ | |
| θ-gebied vir data opname | 1.67 ≤ θ ≤ 28.28 | |
| <i>hkl</i> -gebiede | -9 ≤ h ≤ 9, -10 ≤ k ≤ 10, -16 ≤ l ≤ 16 | |
| Refleksies opgeneem | 6849 | |
| Unieke refleksies gebruik vir verfyning | 2764 | |
| Data/parameters | 2669/148 | |
| Hoogste Piek | 2.360 e.Å ⁻³ | |
| Diepste Holte | -1.419 e.Å ⁻³ | |
| Maksimum verskuiwing/esd | 0.001 | |
| Finale R-indeks [I>2σ>(I)] | R ₁ = 0.0243, wR ₂ = 0.0619 | |
| R-indeks (alle data) | R ₁ = 0.0252, wR ₂ = 0.0624 | |
| Goof op F ² (goodness of fit) | 1.047 | |

Tabel 2.31 Kristaldata en struktuurverfyningparameters van kompleks **9**

| | |
|---|---|
| Empiriese formule | $C_{10}H_{13}NO_4S_2Cr$ |
| Molêre massa | 327.33 g.mol ⁻¹ |
| Temperatuur | 100(2) K |
| Golflengte | 0.71073 Å |
| Kristalsisteem | Monoklinies |
| Ruimtegroep | $P2_1/n$ |
| Eenheidseldimensies | $a = 8.4328(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 25.204(2) \text{ \AA}$ $\beta = 98.333(2)^\circ$ $c = 13.4999(13) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ |
| Volume | 2839.0(5) Å ³ |
| Berekende digtheid | 1.532 g.cm ⁻³ |
| Z | 8 |
| Absorpsiekoëffisient (μ) | 1.104 mm ⁻¹ |
| Absorpsiekorreksies | Geen |
| F(000) | 1344 |
| Kristalgrootte | 0.12 x 0.11 x 0.11 mm ³ |
| θ -gebied vir data opname | $1.62 \leq \theta \leq 28.26$ |
| <i>hkl</i> -gebiede | $-11 \leq h \leq 10, -31 \leq k \leq 33, -9 \leq l \leq 17$ |
| Refleksies opgeneem | 17774 |
| Unieke refleksies gebruik vir verfyning | 6569 |
| Data/parameters | 4704/333 |
| Hoogste Piek | 0.597 e.Å ⁻³ |
| Diepste Holte | -0.410 e.Å ⁻³ |
| Maksimum verskuiwing/esd | 0.000 |
| Finale R-indeks [$I > 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0.0503, wR_2 = 0.1021$ |
| R-indeks (alle data) | $R_1 = 0.0788, wR_2 = 0.1129$ |
| Goof op F^2 (goodness of fit) | 0.991 |

HOOFSTUK 3

Nuwe metoksiekarbeenkomplekse van die Fischer-tipe via 'n interessante roete

3.1 Inleiding en doelwitte

3.1.1 Agtergrond

Soos genoem in Hoofstuk 1 en verder bespreek in die toepassings gerapporteer in Hoofstuk 2, is die waterstofatome α ten opsigte van die karbeenkoolstof relatief suur. Casey en Anderson¹ het getoon dat die suurheid van die protone α ten opsigte van die karbeenkoolstof van $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$, in 'n THF oplossing, byna dieselfde is as *p*-sianofenol (pK_a van 7.97 in water). Verskeie navorsers wat verwys na die werk maak verkeerdelik die stelling dat $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ 'n suur is met 'n pK_a van 8². Die *p*-sianofenoksied ion en die anioon van $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ sal verskillend optree met 'n oplosmiddelverandering van THF na water. Verdere komplikasies ten opsigte van die suurheid in THF word veroorsaak deur ionparingseffekte.

Afgesien van die hoë stabiliteit van die karbeenkompleksanione, is hul redelik reaktief teenoor elektrofile soos epoksiedes, α -bromo-esters, aldehyede en (chlorometiel)metieleter.³ Hul is egter onreaktief teenoor primêre alkielhaliede en versadigde ketone en esters. Indien die pK_a -waardes van dieselfde kompleks maar met 'n verskillende groep 6 metale, vergelyk word, toon dit dat die stabilisering van die anioon min afhang van die metaal. Die verplasing van een van die karbonielligande met die meer elektrondonerende tri-*n*-butielfosfien, lei tot verhoogde reaktiwiteit. Die α protone is minder suur (met 'n faktor van 10⁶) en sodoende is die gekonjugeerde basis sterker omdat minder delokalisasie na die fosfienligand plaasvind as by die karbonielligand. Gevolglik is die anione wat fosfienligande bevat meer reaktief teenoor elektrofile as hul pentakarboniel analoë. Die tetrakarbonieltrifenielfosfien komplekse kan as

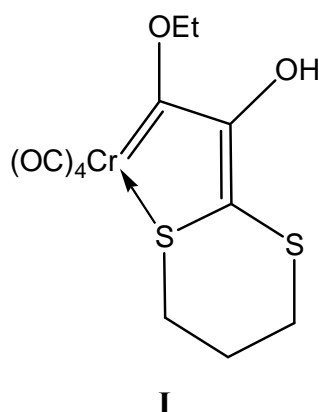
¹ C.P. Casey en R. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 1230

² C. F. Bernasconi, A. E. Leyers, M. L. Ragains, Y. Shi, H. Wang en W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 8632

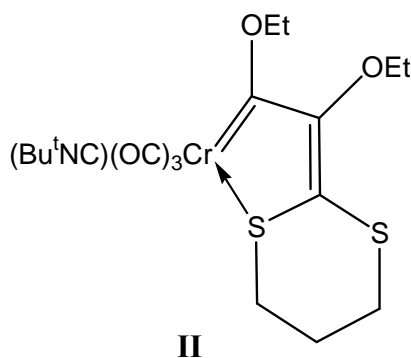
³ C.P. Casey en W. R. Brunsvold, *J. Organomet. Chem.*, 1976, **118**, 309

sintons optree vir pentakarbonielkomplekse in alkileringsreaksies (of ander elektrofile addisies) siende dat PPh_3 maklik verplaas kan word met koolstofmonoksied.⁴

Met die oog op die sintese van 'n hard-sag donor sisteem soos beskryf in Afdeling 2.1, is hier 'n alternatiewe metode gevolg. In plaas daarvan dat 'n bestaande karbeenkompleks gewysig word, is daar probeer om uitgaande van gelitieerde 2-metiel-1,3-ditiaan en $\text{Cr}(\text{CO})_6$ en met daaropvolgende alkilering 'n Fischer-tipe karbeenkompleks te berei waarin beide O- en S-donorgroepe voorkom. Vorige werk in ons laboratorium waarin gelitieerde 1,3-ditiaan met $\text{Cr}(\text{CO})_6$ gereageer is en daaropvolgend gealkileer is, lei tot 'n interessante sisteem waarin 'n karboniel-invoeging plaasvind. Die invoeging gaan waarskynlik gepaard met 1,1-invoeging van CO in die eerste gevormde M-C(karbeen)-binding van die karbeenligand na 'n gekoördineerde CO ligand in die *cis* posisie. Die oop koördinasie setel word gevul deur die beskikbare S-donoratoom en lei tot 'n karbeen-tio-tetrakarbonielkompleks (**I**).⁵



Deur $[(\text{CO})_5\text{Cr}\{\overline{\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{SCH}_2}\}]$ met BuLi te reageer in die teenwoordigheid van t-butilisosiëanied, word *via* dubbel karbonilering en 'n daaropvolgende alkilering 'n baie soortgelyke verbinding (**II**)⁶ verkry.

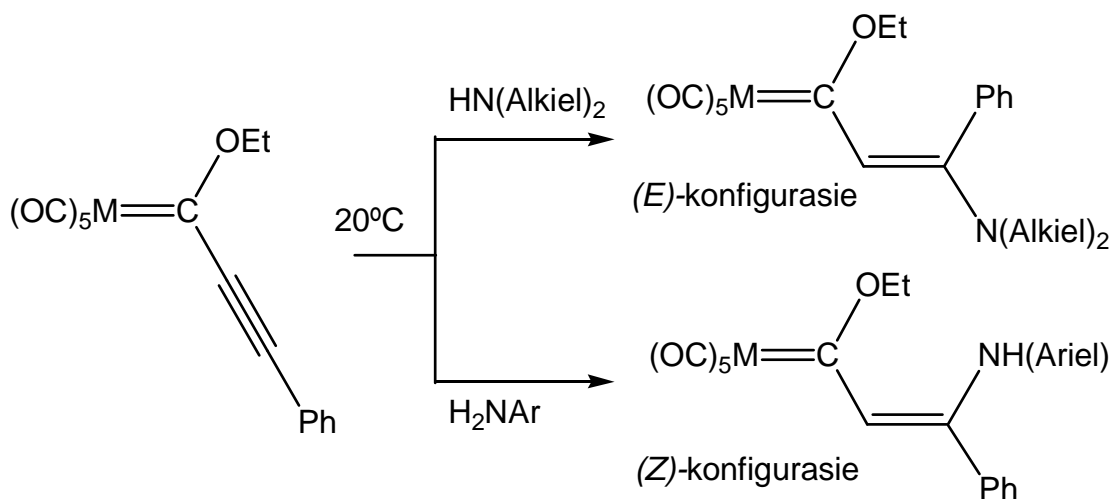


⁴ Y.-C. Xu en W. D. Wulff, *J. Org. Chem.*, 1987, **52**, 3263

⁵ H. G. Raubenheimer, S. Lotz en J. Coetzer, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1976, 732

⁶ H. G. Raubenheimer, S. Lotz, J. Coetzer en G. Kruger, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1977, 494

Die reaksie is uitgebrei deur die addisie van 'n amien HNRR^1 aan die alkynielgroep van (1-alkyniel)karbeenkomplekse (Michael addisie) om 4-(*NH*-amino)-1-metalla-1,3-diëen, met die algemene formule $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OEt})\text{CH}=\text{C}(\text{NHR})\text{Ph}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$; $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{Ph}$) te vorm. Die addisie is hoogs regio- en stereoselektief: sekondêre alkielamien lewer 4-amino-1-metalla-1,3-diëne met (*E*)-konfigurasie aan die $\text{C}=\text{C}(\text{N})$ dubbelbinding terwyl primêre arielamien slegs (*Z*)-konfigurasie lewer (sien Skema 3.2).¹⁰



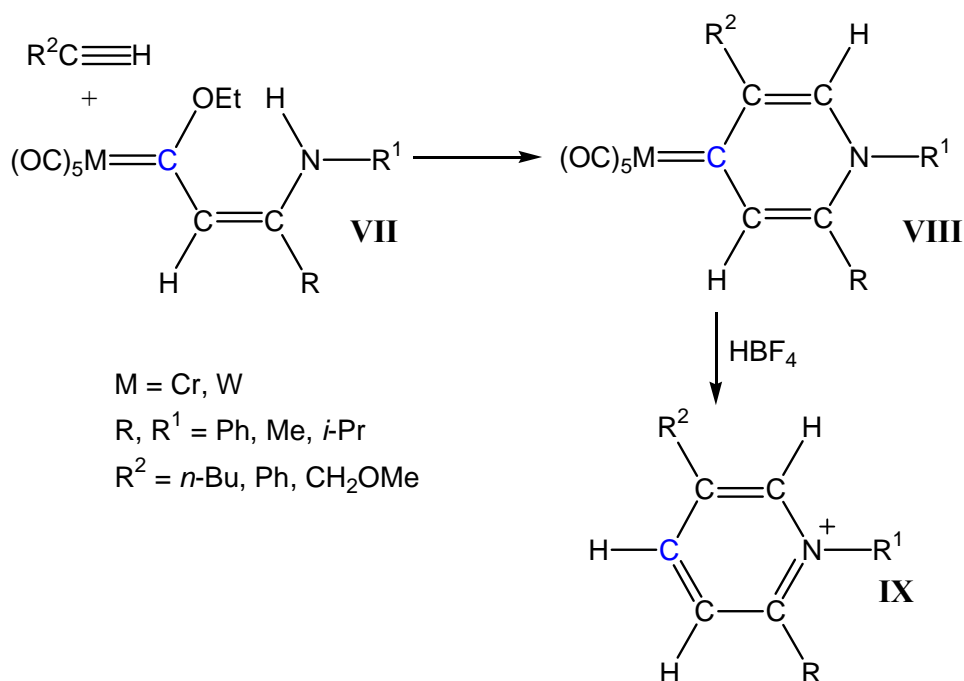
Skema 3.2

Die standaard metode om 'n α,β -onversadigde kompleks te verkry is volgens die Aumann-reaksie waarvolgens 'n alkielalkoksiekarbeenkompleks (groep 6 metale) met 'n aldehid sonder 'n α -waterstof, TMSCl en Et_3N gereageer word.¹⁴ 1-Metalla-1,3-butadiëne $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OEt})\text{CH}=\text{CHR}$ en $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OEt})\text{CH}=\text{C}(\text{NR}^2)\text{R}^1$ is al vroeër berei deur die kondensasie van metiel(etoksie)karbeenkomplekse $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OEt})\text{CH}_3$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{W}$) met aldehiede, ketone, suurchloriede, suoramiede¹¹ en α,β -onversadigde tersiêre suoramiede, $\text{PhCH}=\text{CHC}(=\text{O})\text{NR}_2$.¹² (Enamino)karbeenkomplekse wat 'n *NH* funksionele groep dra kan maklik gemodifiseer word deur die substitusie van die waterstof atoom en het dus sintetiese toepassing. Die reaksie van [(*Z*)- β -(monoalkielamino)viniel]karbeenkomplekse, $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OEt})\text{CH}=\text{CRNHR}^1$ (**VII**) (R, R^1 bv. $\text{Ph}, \text{Me}, i\text{-Pr}$), met alkyne $\text{R}^2\text{C}\equiv\text{CH}$ ($\text{R}^2=n\text{Bu}, \text{Ph}, \text{CH}_2\text{OMe}$) lei regioselektief tot die vorming van 4-(1*H*)-piridinielideenkomplekse, $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{CR}^2=\text{CH})-\text{CH}=\text{CR}-\text{NR}^1$ (**VIII**). Protonering van laasgenoemde met HBF_4 lei tot piridinium soute (**IX**) deur regioselektiewe substitusie van die metaalfragment $(\text{CO})_5\text{M}$ met 'n proton (Skema 3.3).¹³

¹¹ R. Aumann en P. Hinterding, *Chem. Ber.*, 1990, **123**, 2047

¹² R. Aumann, X. Fu, D. Vogt, R. Frölich en O. Kataeva, *Organometallics*, 2002, **21**, 2736

¹³ R. Aumann en P. Hinterding, *Chem. Ber.*, 1992, **125**, 2765



Skema 3.3

Baie reaksies van α,β -onversadigde Fischer-tipe karbeenkomplekse (groep 6 metale) en nukleofiele is analoog aan dié van organiese esters en amiede. In sekere gevalle lei die teenwoordigheid van die metaalfragment tot die vorming van meer gesofistikeerde produkte as wat verwag word van die standaard 1,2- of 1,4-addisies van 'n nukleofiel.^{14, 15} Die ontdekking van die reeds genoemde Dötz-reaksie waar siklo-addisie van alkyne aan α,β -onversadigde karbeenkomplekse en karbonielinvoeging tot hidrokinoon mono-eters of sikloheksadiënoon produkte lei, het 'n dramatiese toename in navorsing ten opsigte van die ryk chemie van die verbindings meegebring.¹⁶ Alkenielkarbeenkomplekse ondergaan vele ander interessante transformasies, bv. Diels-Alder reaksies,¹⁷ sikloheksadiënoon-annulerings,¹⁸ omskakelings na pirrole deur reaksie met isosianiede,¹⁹ δ -karboliene²⁰ of 3-imidasolienkomplekse,²¹ transmetallering,²² vorming van dimetalliese komplekse wat of 'n $\mu\text{-}\eta^1,\eta^3$ -allielideenligand²³ of 'n μ -bis(karbeen)ligand²⁴ bevat. Laasgenoemde word verkry deur α -litio-karbeenanione, $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{CR}^1\text{R}^2)]\text{Li}^+$, met α,β -onversadigde

¹⁴ M. A. Sierra, M. J. Mancheno, J. C. Del Amo, I. Fernandez, M. G.-Gallego en M. R. Torres, *Organometallics*, 2003, **22**, 384

¹⁵ S. Ünal, R. Aumann en R. Fröhlich, *Chem. Eur. J.*, 2003, **9**, 3300

¹⁶ K. H. Dötz, *Angew. Chem.*, 1984, **96**, 573

¹⁷ W. D. Wulff en D. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 6726

¹⁸ P. C. Tang en W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 1132

¹⁹ R. Aumann en H. Heinen, *Chem. Ber.*, 1986, **119**, 3801

²⁰ R. Aumann, H. Heinen, C. Kruger en Y. H. Tsay, *Chem. Ber.*, 1986, **119**, 3141

²¹ R. Aumann, H. Heinen en C. Kruger, *Chem. Ber.*, 1987, **120**, 1287

²² R. Aumann, H. Heinen, C. Kruger en R. Goddard, *Chem. Ber.*, 1986, **119**, 401

²³ D. W. Macomber, M. Liang en R. D. Rogers, *Organometallics*, 1988, **7**, 416

²⁴ D. W. Macomber, M. H. Hung, A. G. Verma en R. D. Rogers, *Organometallics*, 1988, **7**, 2072

karbeenkomplesse te reageer. Polimerisasies om nuwe organometalliese polimere te vorm val ook onder die chemie van die tipe verbindings.²⁵ β -Amino-gesubstitueerde α,β -onversadigde Fischer-tipe karbeenkomplesse reageer met terminale en interne alkyne om di- en trigesubstitueerde 5-(dialkielamino)-3-etoksiesiklopentadiëne te vorm. Die produkte is beskermde siklopentanone wat vele sintetiese paaie na komplesse raamwerke van natuurprodukte en hul analoë bv. steroïdagtige verbindings en seskwiterpene, oopmaak.²⁶ 'n Veelvoud van produkte kan dus verkry word vanaf α,β -onversadigde Fischer-tipe karbeenkomplesse deur die toepaslike variasie van kondisies. Aangesien hierdie tipe verbindings deel is van die studie is hul toepassings hier bespreek.

3.1.2 Doelwitte

In hierdie gedeelte van die ondersoek is gepoog om die vraag te beantwoord of heteroatome β tot die karbeenkoolstof geplaas kan word deur eerstens $\text{Cr}(\text{CO})_6$ met die anioon van 2-metiel-1,3-ditiaan te reageer (en dan te alkileer) en tweedens deur 'n C-gedeprotoneerde karbeenkomples $[(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OMe})\text{Me}]$, $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ met $[\text{Me}_2(\text{MeS})\text{S}][\text{BF}_4]$ te reageer. Onverwagte resultate is veral in die tweede geval verkry.

3.2 Resultate en bespreking

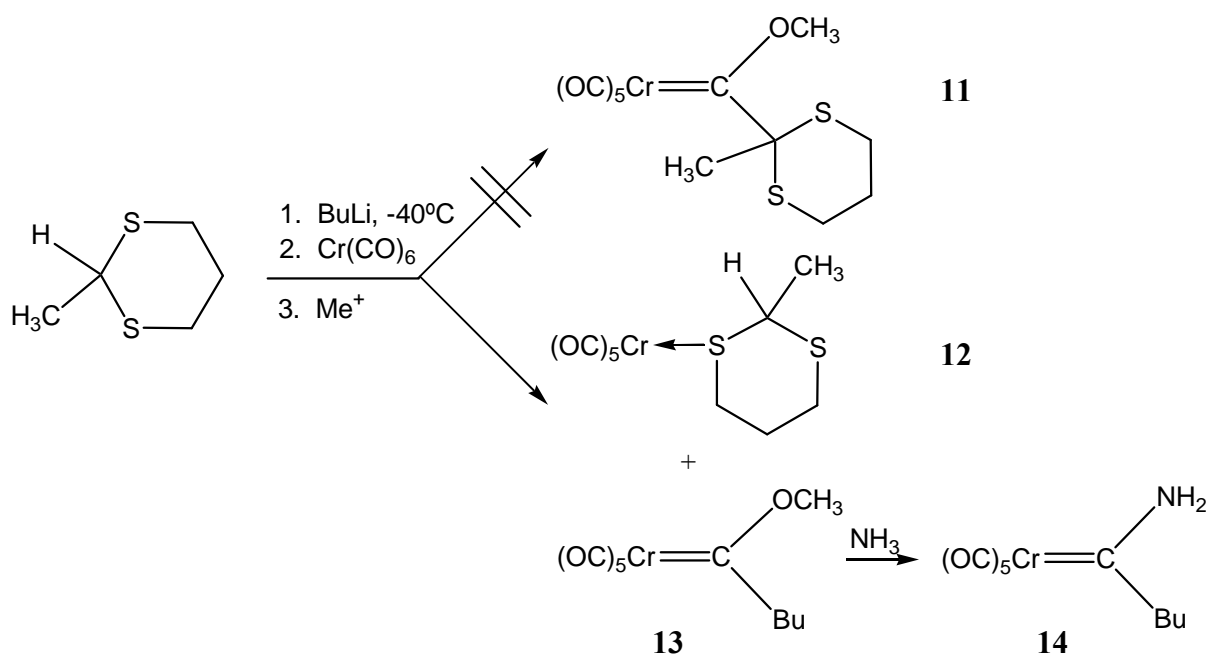
3.2.1 'n Poging om $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OCH}_3)[\overline{\text{CH}(\text{CH}_3)\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S}}]$ (**11**) te berei

'n Afgekoelde oplossing van 2-metiel-1,3-ditiaan in eter is met gestandaardiseerde *n*-BuLi gedeprotoneer, waarna 'n afgekoelde suspensie van $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in eter stadig bygevoeg is. Die oplosmiddel is verwyder onder verminderde druk en alkilering is in CH_2Cl_2 met $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ uitgevoer. Die skeiding van die produkte toon dat hoofsaaklik $(\text{CO})_5\text{Cr}\overline{\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{SCH}(\text{CH}_3)}$ (**12**) en $(\text{CO})_5\text{Cr}=(\text{OCH}_3)\text{Bu}$ (**13**) (as neutrale verbindings) gevorm het. Kompleks **13** is voorheen berei en gekarakteriseer deur direkte alkilering van die litium asielmetaal met metieljodied.²⁷ Dit is ook verkry tydens die sintese van karbeentiochelate.⁷ Kompleks **13** is in hierdie ondersoek geaminaliseer om kompleks **14** te verkry.

²⁵ D. W. Macomber, M. H. Hung, M. Liang, A. G. Verma en P. Madhukar, *Macromolecules*, 1988, **21**, 1187

²⁶ Y.-T. Wu, B. Flynn, H. Schirmer, F. Funke, S. Müller, T. Labahn, M. Nötzel en A. de Meijere, *Eur. J. Org. Chem.*, 2004, 724

²⁷ T. R. Hoye, K. Chen en J. R. Vyyyan, *Organometallics*, 1993, **12**, 2806



Skema 3.4

Die anioon van kompleks **13** en die sikliese tio-eter-kompleks, $(\text{CO})_5\text{Cr}\overline{\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{SCH}_2}$, is verkry tydens 'n reaksie waarin gepoog is om 1,3-ditiaan met butiellitium in THF te deprotoneer en daarna met $\text{Cr}(\text{CO})_6$ te behandel.²⁸ Redes waarom die gewenste produk **11** nie gevorm het nie mag wees dat deprotonering nie in hierdie ondersoek plaasgevind het nie. Aanval op $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mag dalk steries problematies wees of oksidatiewe dimerisering van 2-metiel-1,3-ditiaan²⁹ mag dalk plaasgevind het.

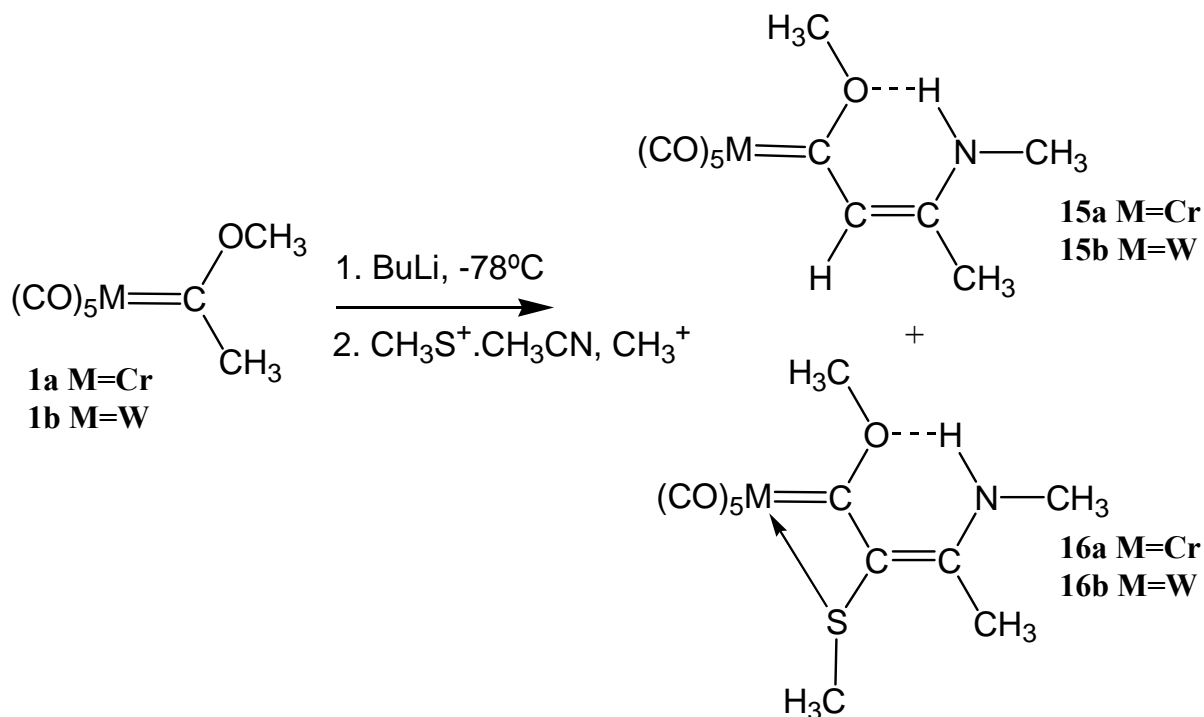
3.2.2 Die onverwagte vorming van $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OMe})[\text{CH}=\text{C}(\text{Me})\text{NH}(\text{Me})]$ (**15a**, $\text{M}=\text{Cr}$; **15b**, $\text{M}=\text{W}$) en $(\text{CO})_4\text{M}=\text{C}(\text{OMe})[\text{C}(\text{SMe})=\text{C}(\text{Me})\text{NH}(\text{Me})]$ (**16a**, $\text{M}=\text{Cr}$; **16b**, $\text{M}=\text{W}$)

Die reaksie van die anione van komplekse **1a** en **1b** met die sulfoniumsout, $[\text{Me}_2(\text{MeS})\text{S}][\text{BF}_4]$ (kyk Afdeling 2.2) het tot produkte aanleiding gegee waarby beide SMe^+ en CH_3CN betrokke was. Laasgenoemde kan toegeskryf word aan die teenwoordigheid van die oplosmiddel asetonitriël wat gebruik is in die bereiding van die sulfoniumsout. Basies is dieselfde prosedure gevolg soos beskryf in Afdeling 2.2.2. Komplekse **1a** en **1b** (Skema 3.5) is opgelos in 20 ml THF en gedeprotoneer met een molekwivalent *n*-BuLi by -78°C. Daarna is die sulfoniumsout $[\text{Me}_2(\text{MeS})\text{S}][\text{BF}_4]$ bygevoeg in 'n gelyke molverhouding. Die reaksiemengsel is toegelaat om na 'n half uur se roer by -78°C oor 'n periode van drie uur na

²⁸ L. van Niekerk, *M.Sc. Thesis*, Universiteit van Stellenbosch, 2000

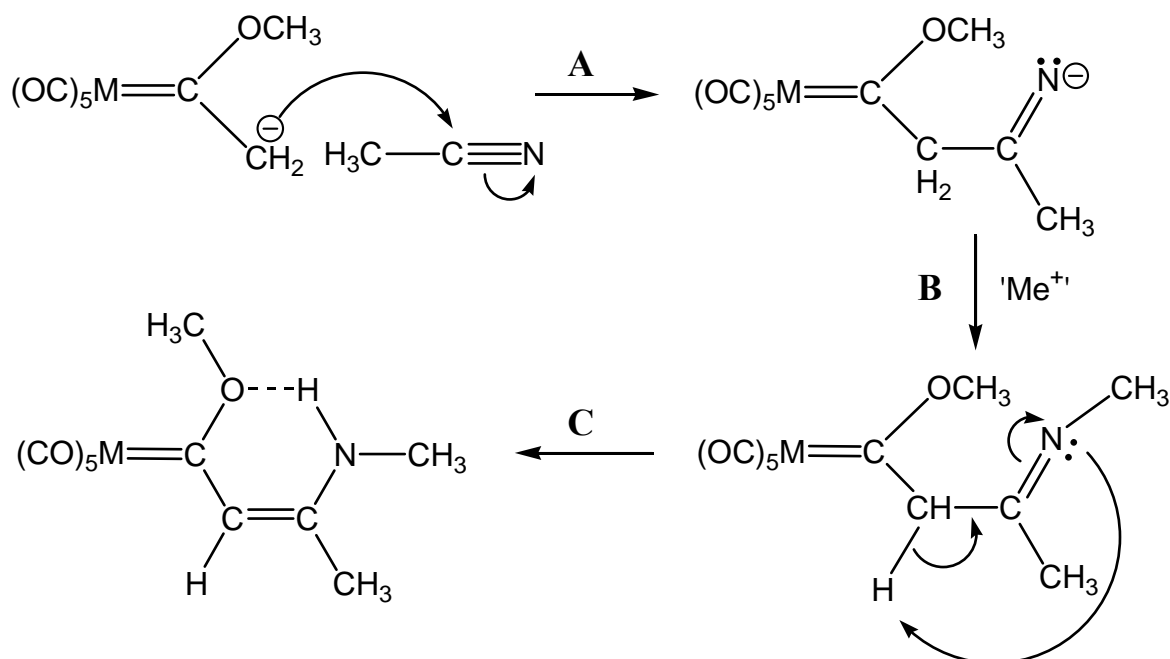
²⁹ D. Seebach, *Synthesis*, 1969, 22

kamertemperatuur te verhit. Kolomchromatografiese skeiding lewer vyf fraksies. Die eerste drie fraksies was nie suiwer nie omdat hul R_f -waardes te naby aan mekaar geleë is vir goeie skeiding. Spektroskopiese data dui egter daarop dat fraksies 1 die ongereageerde uitgangstof (**1a** of **1b**) bevat en fraksies 2 toon dat die tio-eter komplekse **4a** of **4b** weereens vorm soos in Afdeling 2.2.2 genoem is. Die derde fraksies was mengsels van meer as een produk. Pogings om dié produkte beter te karakteriseer word in Afdeling 3.2.8 beskryf. Fraksies 4 bevat onderskeidelik **15a** en **15b**, terwyl **16a** of **16b** in fraksies 5 opgevang is.



Skema 3.5

Nadat spektroskopiese en X-straalkristallografiese bepalings voorgestel het dat produkte **15** en **16** addukvorming met CH_3CN (wat nog ongelukkig in die reagens $[\text{Me}_2(\text{MeS})\text{S}][\text{BF}_4]$ teenwoordig was) ondergaan het kon die meganisme vir hul vorming volgens Skema 3.6 gepostuleer word.



Skema 3.6

Die eerste stap in die meganisme tot die vorming van komplekse **15** en **16** is moontlik die aanval van die anioniese Fischer-tipe karbeenkompleks op die elektrofiliese C-atoom in asetonitriël (A). Die negatief gelaaiete N-atoom word daaropvolgend volgens 'n onbekende meganisme gealkileer (B). Dis terloops nie onmoontlik dat die huidige oksoniumsout ook soos Meerwein se reagens³⁰ 'n Me^+ -katioon kan beskikbaar stel nie; alkilering van CH_3CN kan ook die addisie voorafgaan. Dit is ook moontlik, aangesien dit as uitgangstof vir die bereiding van die sulfoniumsout gebruik is en die metode wat gevolg is, dat daar 'n klein hoeveelheid $[Me_3O][BF_4]$ teenwoordig was wat verantwoordelik kon wees vir die alkilering. Laastens vind 'n protonmigrasie na die nukleofiele aanval plaas om die stabiele eindproduk (C) te vorm. Die molekule het 'n Z-konfigurasie rondom die $C=C(N)$ dubbelbinding wat steries die minste gehinder is en moontlike waterstofbinding tussen N-H en die O-atoom kan die sisteem stabiliseer – bevestig in die KMR-data en kristalstruktuur (*vide infra*). Hoe presies die vorming van **16** plaasvind is onduidelik veral aangesien MeS^+ en $BuLi$ nie saam in oplossing kan voorkom nie.

Baie interessant is dat die aminokarbeenkomplekse **2a** en **2b** nie ook die komplekse **15** en **16** tot gevolg gehad het nie, alhoewel dieselfde sulfoniumsout uitgangstof gebruik is. Volgens die suurheid van die α -H-atome is die anioon van die metielmetoksiekarbeenkompleks 'n swakker basis as dié van die dimetielamienkarbeenkompleks (soos bespreek in Hoofstuk 1).

³⁰ H. Meerwein, P. Borner, O. Fuchs, H. J. Sasse, H. Schrodt en J. Spille, *Chem. Ber.*, 1956, **89**, 2060; S. Pichlmair, *Synlett*, 2004, **1**, 195

Dit is te verwagte dat die sterker nukleofiel (basis) eerder met die asetonitriël sal reageer en reaksiepaaie is afhanklik van die heteroatoom aan die karbeenkoolstof. Basissterkte blyk dus nie die oorwegende faktor te wees nie. Produkstabilisering deur waterstofbinding is beter as die hetero-atoom suurstof is en kan ook die huidige roete bevoordeel. Dit is wel eienaardig (gesien die reaktiwiteit en hoë konsentrasie van $[\text{Me}_2(\text{MeS})\text{S}][\text{BF}_4]$) dat 'n produk met CH_3CN -addisie waargeneem word sonder dat SMe^+ gereageer het, maar dat die omgekeerde geval nie voorkom nie.

3.2.3 Karakterisering van $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OMe})[\text{CH}=\text{C}(\text{Me})\text{NH}(\text{Me})]$ (**15a**, $\text{M}=\text{Cr}$; **15b**, $\text{M}=\text{W}$)

KMR-spektroskopie

Die spektra is in ooreenstemming met die gegewe struktuur en word opgesom in Tabela 3.1.1 en 3.1.2.

Tabel 3.1.1 ^1H -KMR-data van komplekse **15a** en **15b** in CD_2Cl_2

| Toekenning | δ / dpm* | |
|-------------------|---|---|
| | 15a | 15b |
| N-H | 9.06 (s, 1H) | 9.20 (s, 1H) |
| C-H | 6.14 (s, 1H) | 6.23 (s, 1H) |
| O-CH ₃ | 4.36 (s, 3H) | 4.26 (s, 3H) |
| N-CH ₃ | 2.96 (d, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 5.4$ Hz) | 2.97 (d, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 5.4$ Hz) |
| C-CH ₃ | 1.98 (s, 3H) | 1.97 (s, 3H) |

* δ word gerapporteer relatief tot die oplosmiddelveskuiwing

Die relatiewe lae-veld chemiese verskuiwing van die N-H protone by δ 9.06 en 9.20 vir **15a** en **15b** onderskeidelik, dui op die teenwoordigheid van 'n waterstofbinding tussen die N-H en OMe groep¹⁰ soos ook aangedui in die bindingshoeke en –afstande in die vastetoestand

(Afdeling 3.2.4). Die verskuiwings van die C-H, C-CH₃ en C-NH₃ protone in beide komplekse is soos verwag word vir β-aminogesubstitueerde α,β-onversadigde Fischer-tipe karbeenkomplekse.¹² 'n Tipiese koppeling van 5.4 Hz tussen die proton op die N-atoom en die N-CH₃ protone word in beide komplekse waargeneem. H/D-uitruilings eksperimente deur Aumann *et al.*¹¹ het getoon dat die proton aan die N-atoom sunder is as die alliliese proton deurdat eersgenoemde proton met deuterium uitruil in 'n basiese medium (D₂O/DO⁻) en laasgenoemde nie. Dit volg ook uit die chemiese verskuiwing van die onderskeie protone in die ¹H-KMR (alhoewel H-binding komplikasies kan meebring).

Die verwagte kwartet in die N-H resonans weens koppeling met die N-CH₃ protone is nie waarneembaar by 25°C nie. Fynstruktuur (koppeling met grootte van 5.4 Hz) is wel waargeneem in spektra wat by -70°C opgeneem is.

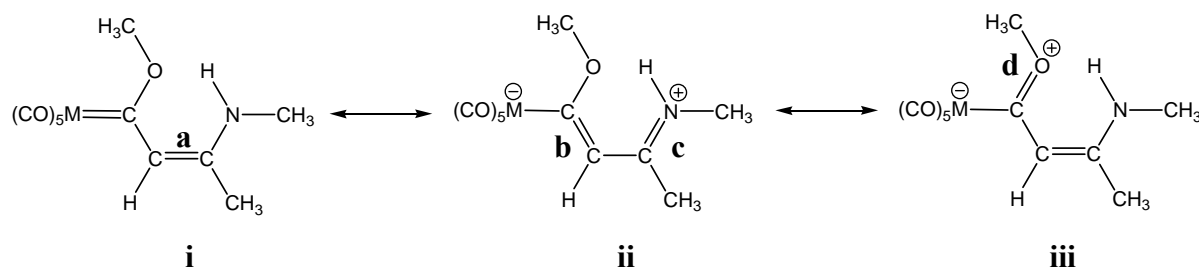
Tabel 3.1.2 ¹³C-¹H-KMR data van komplekse **15a** en **15b** in CD₂Cl₂

| Toekenning | δ / dpm | |
|-------------------|-----------|---------------------------------------|
| | 15a | 15b |
| Karbeen C | 285.0 (s) | 264.1 (s) |
| CO trans | 224.6 (s) | 204.2 (s) |
| CO cis | 219.7 (s) | 200.0 (t, J _{W-C} = 62.9 Hz) |
| C-CH ₃ | 157.6 (s) | 160.8 (s) |
| C-H | 119.1 (s) | 121.5 (s) |
| O-CH ₃ | 64.3 (s) | 66.9 (s) |
| N-CH ₃ | 31.1 (s) | 31.1 (s) |
| C-CH ₃ | 19.7 | 19.7 |

* δ word gerapporteer relatief tot die oplosmiddelveskuiwing

Die karbeenkomplekse **15a** en **15b** vertoon chemiese verskuiwings van die karbeenkoolstof-atome, by 'n veel hoër veld as die uitgangstowwe, wat daarop dui dat die bydrae van die

zwitterionstruktuur (**ii** in Skema 3.7) waarskynlik belangrik is. Die uitgangstowwe **1a** en **1b** vertoon chemiese verskuiwings in die interval karakteristiek van die metaal en die teenwoordigheid van 'n O-atoom (δ Cr=C **1a**, 361.1; δ W=C **1b**, 333.9).

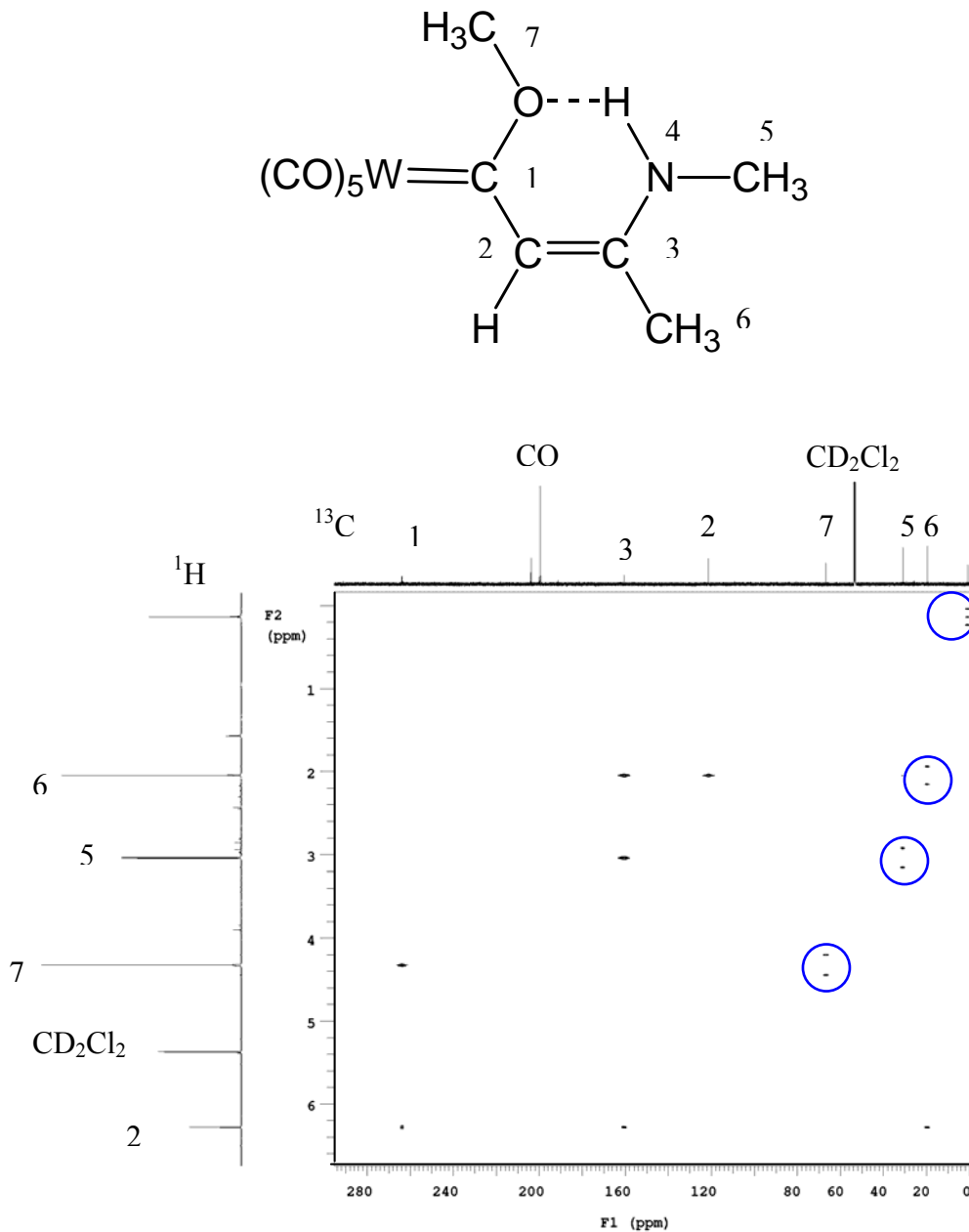


Skema 3.7

Die seine van die β -koolstofatome, C=CN (**15a**, δ 157.6; **15b**, δ 160.8), is duidelik verskillend van iminium karbonielmetalate¹² waar sulke verskuiwings wissel tussen δ 181.0 en 187.0 in CD₃Cl. Die seine veroorsaak deur die *cis*-karbonielkoolstofatome word as 'n triplet waargeneem weens koppeling met ¹⁸³W (62.9 Hz). Die intensiteit van die *trans*-karbonielkoolstof seine is te laag om dit waar te neem.

Kompleks **15b** is ook met behulp van tweedimensionele KMR-eksperimente ondersoek deur die tegnieke gHMQC (HMBC), gHSQC en COSY te gebruik om die onderskeie pieke korrek toe te ken en om meer inligting oor die elektroniese natuur en struktuur van die verbinding te bekom. Die gHMQC spektrum van kompleks **15b** verskyn in Figuur 3.1. Die tegniek maak gebruik van omgekeerde deteksie deurdat die proton die kern is wat direk waargeneem word, terwyl die koolstofatoom indirek waargeneem word. Dit gee dieselfde informasie as 'n HETCOR eksperiment, maar is meer sensitief omrede die kern wat meer volop is, waargeneem word. Die spektra toon langafstand ¹H-¹³C-koppelings oor twee of drie bindings. Onderdrukking van die enkelbindingkoppelings is nie perfek nie sodat die eksperiment uitgevoer word sonder ontkoppeling ten einde die enkelbindingkoppelings (met blou omkring in Figuur 3.1) te onderskei. Die eksperiment het die voordeel dat dit inligting oor koolstofatome sonder waterstofatome asook konnektiwiteitsinligting oor N- en O-atome verskaf.³¹

³¹ S. Braun, H. Kalinowski en S. Berger, *150 and More Basic NMR Experiments*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, pp. 384-393, 397



Figuur 3.1 gHMQC 2D-KMR spektrum van kompleks **15b**

Die sein vir H^4 is nie in Figuur 3.1 ingesluit nie omrede dit geen langafstandkoppeling toon nie – waarskynlik omdat dit 'n redelik suur, uitruilbare proton is wat (chemiese verskuiwing by hoë dpm) en omdat dit betrokke is by waterstofbinding. Baie interessant is dat H^2 oor 'n afstand van twee bindings en H^7 oor 'n afstand van drie bindings en 'n O-atoom met die karbeenkoolstof koppel. Ander koppeling wat waargeneem is, is dié van H^2 , H^5 en H^6 met C^3 . H^6 koppel met C^2 terwyl H^2 met C^6 koppel.

Infrarooispektroskopie

Tabel 3.2 bevat die bande wat vir die karboniel strekvibrasies waargeneem is. Dit stem ooreen met ander karbiminium pentakarboniel karbeenkomplekse.¹⁵

Tabel 3.2 IR-data van komplekse **15a** en **15b** in heksaan

| $\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$ | | Simmetrie toekenning |
|---------------------------------|-------------|----------------------|
| 15a | 15b | |
| 2051.3 (sw) | 2059.0 (sw) | $A_1^{(1)}$ |
| 1967.9 (sw) | 1965.8 (sw) | B_1 |
| 1926.9 (st) | 1924.9 (st) | E |
| 1903.8 (sw) | 1904.5 (sw) | $A_1^{(2)}$ |

Massaspektrometrie

Die massaspektrometriese data opgesom in Tabel 3.3 toon die opeenvolgende verlies van vyf karbonielgroepe vanaf die onderskeie molekulêre ione (m/z 305 vir **15a** en m/z 437 vir **15b**) gevolg deur die opeenvolgende verlies van drie metielgroepe.

Tabel 3.3 EIMS-data van komplekse **15a** en **15b**

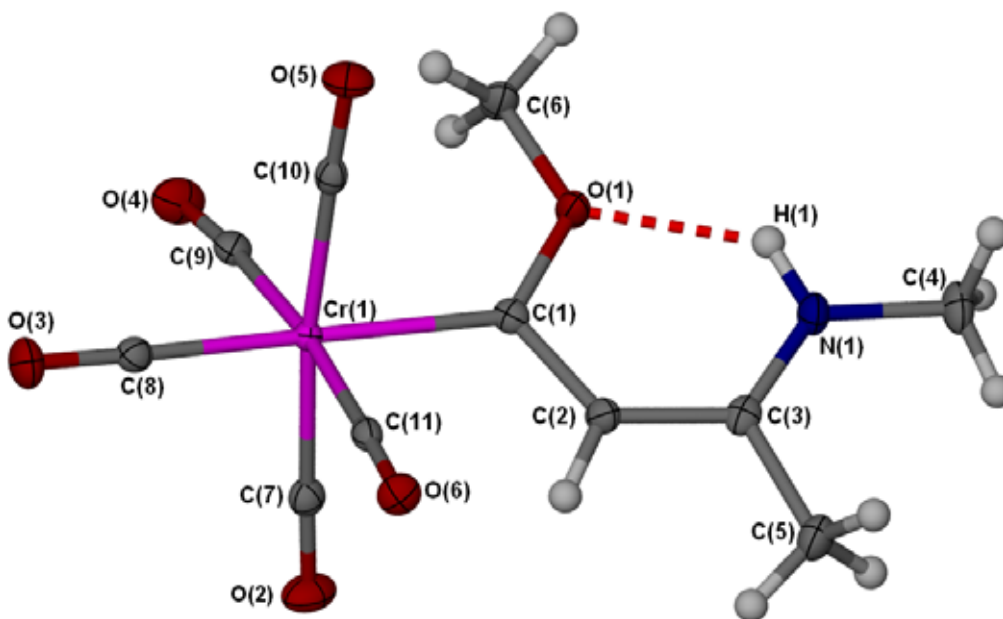
| Fragmentioon | m/z (I %) | |
|----------------------------------|-------------|--|
| | 15a | 15b (^{184}W is gebruik om massas te bereken) |
| $[\text{M}]^+$ | 305 (3) | 437 (23) |
| $[\text{M-CO}]^+$ | 277 (3) | 409 (9) |
| $[\text{M-2CO}]^+$ | 249 (5) | 381 (13) |
| $[\text{M-3CO}]^+$ | 221 (3) | 353 (10) |
| $[\text{M-4CO}]^+$ | 193 (4) | 325 (9) |
| $[\text{M-5CO}]^+$ | 165 (15) | 297 (56) |
| $[\text{M-5CO-Me}]^+$ | 150 (7) | 282 (17) |
| $[\text{M-5CO-2Me}]^+$ | 135 (7) | 267 (13) |
| $[\text{M-5CO-3Me}]^+$ | 120 (3) | 252 (21) |
| $[\text{M-5CO-Me-Cr}]^+$ | 98 (46) | - |
| $[\text{M-5CO-Me-W}]^+$ | - | 98 (15) |
| $[\text{M-5CO-2Me-Cr}]^+$ | 83 (10) | - |
| $[\text{M-5CO-2Me-W}]^+$ | - | 83 (4) |
| $[\text{CH}_2\text{CHNHMe}]^+$ | 56 (28) | 56 (19) |
| $[\text{Cr}]^+$ | 52 (20) | - |
| $[\text{CO}]^+ / [\text{N}_2]^+$ | 28 (100) | 28 (100) |

Die pieke van fragmente wat oorbly nadat vyf karbonielgroepe, die metaal en onderskeidelik een en twee metielgroepe afgebreek het van die molekulêre ioon, word vir albei komplekse

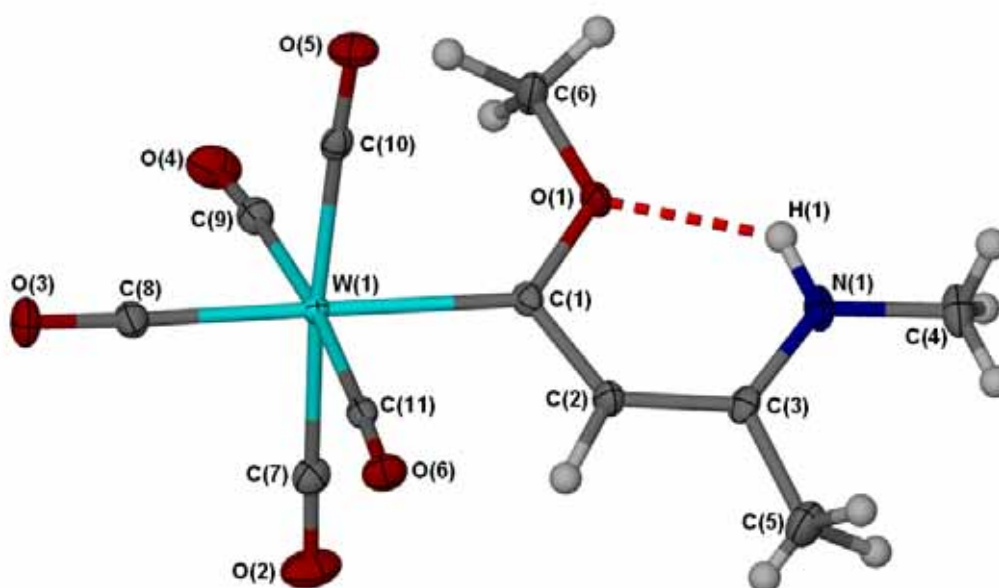
waargeneem by onderskeidelik m/z 98 en 83. Die fragment by m/z 56 vir **15a** en **15b** is vermoedelik $[\text{CH}_2\text{CHNHMe}]^+$.

3.2.4 Kristal- en molekulêre struktuur van $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OMe})[\text{CH}=\text{C}(\text{Me})\text{NH}(\text{Me})]$ (**15a**, $\text{M}=\text{Cr}$; **15b**, $\text{M}=\text{W}$)

Die molekulêre struktuur en die nommers toegeken aan die atome vir kompleks **15a** kan gesien word in Figuur 3.2. Die wolfram analoog word in Figuur 3.3 getoon.



Figuur 3.2 Molekulêre struktuur van **15a** gegeneer met POV-Ray



Figuur 3.3 Molekulêre struktuur van **15b** gegeneer met POV-Ray

Kristallisasie van komplekse **15a** en **15b** in pentaan/CH₂Cl₂ lewer isostrukturele geel kristalle in die monokliniese ruimtegroep *P*2₁/*c*. Die metaalatome, omring deur vyf karbonielligande en 'n karbeenligand is in 'n ietwat versteurde oktaëdriese konfigurasie. Geselekteerde bindingslengtes en –hoeke van **15a** en **15b** is opgesom in Tabelle 3.4 en 3.5 onderskeidelik.

Tabel 3.4 Bindingslengtes (Å) en –hoeke (°) van kompleks **15a**

| <i>Bindingslengtes</i> (Å) | | | |
|----------------------------|------------|------------------|------------|
| Cr(1)-C(1) | 2.1243(17) | C(1)-C(2) | 1.398(2) |
| Cr(1)-C(7) | 1.9098(18) | C(2)-C(3) | 1.412(2) |
| Cr(1)-C(8) | 1.8630(18) | N(1)-C(3) | 1.317(2) |
| Cr(1)-C(9) | 1.9020(18) | C(3)-C(5) | 1.502(2) |
| Cr(1)-C(10) | 1.8870(18) | N(1)-C(4) | 1.461(2) |
| Cr(1)-C(11) | 1.9007(17) | O(1)-C(1) | 1.363(2) |
| O(2)-C(7) | 1.140(2) | O(1)-C(6) | 1.438(2) |
| O(3)-C(8) | 1.157(2) | N(1)-H(1) | 0.88* |
| O(4)-C(9) | 1.143(2) | O(1)···H(1) | 2.00* |
| O(5)-C(10) | 1.145(2) | N(1)···O(1) | 2.6558(19) |
| O(6)-C(11) | 1.143(2) | | |
| <i>Bindingshoeke</i> (°) | | | |
| C(1)-Cr(1)-C(7) | 86.79(7) | O(2)-C(7)-Cr(1) | 178.68(16) |
| C(1)-Cr(1)-C(8) | 175.58(7) | O(3)-C(8)-Cr(1) | 178.19(16) |
| C(1)-Cr(1)-C(9) | 97.30(7) | O(4)-C(9)-Cr(1) | 174.51(16) |
| C(1)-Cr(1)-C(10) | 86.49(7) | O(5)-C(10)-Cr(1) | 178.10(15) |
| C(1)-Cr(1)-C(11) | 88.03(7) | O(6)-C(11)-Cr(1) | 178.16(15) |
| C(7)-Cr(1)-C(8) | 95.10(8) | C(2)-C(1)-Cr(1) | 120.25(12) |
| C(7)-Cr(1)-C(9) | 88.45(7) | C(1)-C(2)-C(3) | 129.97(16) |
| C(7)-Cr(1)-C(10) | 173.23(7) | C(2)-C(3)-C(5) | 117.44(16) |
| C(7)-Cr(1)-C(11) | 89.29(7) | N(1)-C(3)-C(2) | 123.91(16) |
| C(8)-Cr(1)-C(9) | 86.75(7) | N(1)-C(3)-C(5) | 118.64(16) |
| C(8)-Cr(1)-C(10) | 91.54(7) | C(3)-N(1)-C(4) | 126.77(16) |
| C(8)-Cr(1)-C(11) | 88.00(7) | O(1)-C(1)-Cr(1) | 128.64(12) |
| C(9)-Cr(1)-C(10) | 93.22(7) | O(1)-C(1)-C(2) | 110.85(14) |
| C(9)-Cr(1)-C(11) | 174.08(7) | C(1)-O(1)-C(6) | 121.93(13) |
| C(10)-Cr(1)-C(11) | 89.66(7) | N(1)-H(1)-O(1) | 130.9* |

*Die waterstof is in 'n berekende posisie geplaas en daarom word geen standaardafwyking getoon nie

Tabel 3.5 Bindingslengtes (Å) en –hoeke (°) van kompleks **15b**

| <i>Bindingslengtes (Å)</i> | | | |
|----------------------------|------------|-----------------|----------|
| W(1)-C(1) | 2.256(3) | C(1)-C(2) | 1.396(4) |
| W(1)-C(7) | 2.054(3) | C(2)-C(3) | 1.416(4) |
| W(1)-C(8) | 2.000(3) | N(1)-C(3) | 1.322(4) |
| W(1)-C(9) | 2.042(3) | C(3)-C(5) | 1.496(4) |
| W(1)-C(10) | 2.024(3) | N(1)-C(4) | 1.456(4) |
| W(1)-C(11) | 2.043(3) | O(1)-C(1) | 1.364(3) |
| O(2)-C(7) | 1.141(4) | O(1)-C(6) | 1.439(3) |
| O(3)-C(8) | 1.162(3) | N(1)-H(1) | 0.88* |
| O(4)-C(9) | 1.142(3) | O(1)···H(1) | 1.99* |
| O(5)-C(10) | 1.150(4) | N(1)···O(1) | 2.653(3) |
| O(6)-C(11) | 1.145(3) | | |
| <i>Bindingshoeke (°)</i> | | | |
| C(1)-W(1)-C(7) | 87.95(11) | O(2)-C(7)-W(1) | 178.6(3) |
| C(1)-W(1)-C(8) | 174.77(10) | O(3)-C(8)-W(1) | 178.1(3) |
| C(1)-W(1)-C(9) | 97.23(10) | O(4)-C(9)-W(1) | 175.6(2) |
| C(1)-W(1)-C(10) | 87.06(10) | O(5)-C(10)-W(1) | 177.7(2) |
| C(1)-W(1)-C(11) | 87.22(10) | O(6)-C(11)-W(1) | 178.0(2) |
| C(7)-W(1)-C(8) | 94.47(11) | C(2)-C(1)-W(1) | 119.9(2) |
| C(7)-W(1)-C(9) | 88.20(11) | C(1)-C(2)-C(3) | 129.8(3) |
| C(7)-W(1)-C(10) | 175.01(11) | C(2)-C(3)-C(5) | 117.9(3) |
| C(7)-W(1)-C(11) | 89.45(10) | N(1)-C(3)-C(2) | 123.5(3) |
| C(8)-W(1)-C(9) | 87.49(11) | N(1)-C(3)-C(5) | 118.6(3) |
| C(8)-W(1)-C(10) | 90.51(11) | C(3)-N(1)-C(4) | 126.0(3) |
| C(8)-W(1)-C(11) | 88.18(11) | O(1)-C(1)-W(1) | 128.4(2) |
| C(9)-W(1)-C(10) | 92.17(11) | O(1)-C(1)-C(2) | 111.3(2) |
| C(9)-W(1)-C(11) | 174.90(10) | C(1)-O(1)-C(6) | 120.8(2) |
| C(10)-W(1)-C(11) | 90.57(10) | N(1)-H(1)-O(1) | 130.6* |

* Die waterstof is in 'n berekende posisie geplaas en daarom word geen standaardafwyking getoon nie

Die W(1)-C(1) afstand van 2.256(3) Å is langer as W-C(karbeen)-afstande [2.10(2) en 2.16(2) Å] in ander alkoksiekarbeenkomplekse waar dié binding meer dubbelbindingkarakter het²⁴ en dus vanselfsprekend korter as in komplekse wat oorwegend enkelbindingkarakter³² het (**ii** in Skema 3.7). Die afstand van 2.124(2) Å vir Cr(1)-C(1) is korter in vergelyking met die berekende afstand van 2.21 Å vir 'n Cr-C(sp²) enkelbinding (maak gebruik van 'n kovalente radius van 1.48 Å vir Cr).³³

Die Cr-atoom van **15a** is in 'n effens versteurde oktaëdrale omgewing (hoeke rondom Cr-atoom 86.5 - 97.3°), soos ook die W-atoom in **15b** (hoeke rondom W-atoom 87.0 - 97.2°). 'n

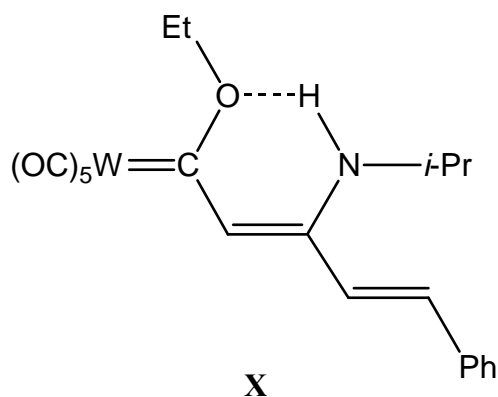
³² R. Aumann, K. Roths en R. Frölich, *Organometallics*, 1997, **16**, 5893

³³ D. J. Cardin, B. Cetinkaya en M. F. Lappert, *Chem. Rev.*, 1972, **72**, 545

Klein hoeveelheid π -karakter kan toegeken word aan die identiese C(1)-O(1) bindings [1.363(2) en 1.364(3) Å] van die twee komplekse (soos voorgestel deur **iii** in Skema 3.7).

Die ligandruggraat, M-C(1)-C(2)-C(3)-N(1), van beide komplekse vorm essensieel 'n planêre sekel met torsiehoeke Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3) -169.2° , C(1)-C(2)-C(3)-N(1) -0.6° en C(1)-C(2)-C(3)-C(5) 177.9° vir **15a** en W(1)-C(1)-C(2)-C(3) -169.2° , C(1)-C(2)-C(3)-N(1) 0.8° en C(1)-C(2)-C(3)-C(5) 178.7° vir **15b**. Relatief kort bindingsafstande tussen C(1) en C(2) [1.398(2) Å in **15a** en 1.396(4) Å in **15b**] en C(3) en N(1) [1.317(2) Å in **15a** en 1.322(4) Å in **15b**] dui op sterk ladingsdelokalisasie binne die π -sisteem en dui op 'n belangrike bydrae van die zwitterioonstruktuur **ii** (Skema 3.7) $(\text{CO})_5\text{M}^- - \text{C}(\text{OMe}) = \text{CH} - \text{CCH}_3 = \text{N}^+\text{HCH}_3$. Dit word ook weerspieël in die (ietwat langer) afstande van C(2)-C(3) [1.412(2) en 1.416(4) Å vir **15a** en **15b** onderskeidelik] wat bevestig dat **ii** die belangrikste kanoniese struktuur is. Die W-C(karbeen) afstand van **15b** is ook identies aan dié in **X** [2.256(4) Å].¹⁰

Die sisteem word gestabiliseer deur 'n waterstofbinding N(1)-H(1)···O(1) met afstande van 2.656(2) vir **15a** en 2.653(3) Å vir **15b** tussen N(1) en O(1). Die waterstofatoom, H(1), is in 'n berekende posisie geplaas [N(1)-H(1), 0.88 Å vir beide komplekse]. Vier 'dubbelbindings' kom by strukturele oorwegings ter sprake (**a**, **b**, **c** en **d** in Skema 3.7). Die reaksie verloop regioselektief en slegs die produk wat 'n waterstofbinding tussen NH en O toelaat word verkry (*Z*-konfigurasië om die C=C(N) dubbelbinding). Al die bindingsafstande is binne die verwagte grense. Al bogenoemde eienskappe word grootliks weerspieël in verbinding **X**¹².



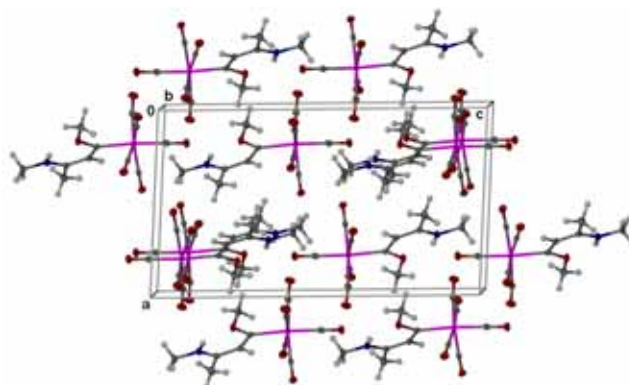
Die ligandruggraat, M-C(1)-C(2)-C(3)-N(1), van **X** vorm ook essensieel 'n planêre sekel met torsiehoeke W(1)-C(1)-C(2)-C(3) $175.8(3)^\circ$, C(1)-C(2)-C(3)-N(1) $-4.0(7)^\circ$ en C(1)-C(2)-C(3)-C(5) $178.2(4)^\circ$. Die kort bindingsafstande tussen C(1)-C(2) 1.393(5) Å en C(3)-N(1) 1.329(5) Å is van dieselfde orde as in **15a** en **15b**. Dit blyk ook dat die sisteem gestabiliseer word deur 'n waterstofbinding N-H···O, met afstande N(1)-H(1) 0.86 Å, H(1)···O(1) 1.91 en hoek N(1)-

H(1)⋯O(1) 138°. Laasgenoemde hoek is effens groter as dié in **15a** en **15b**, wat daarop dui dat laasgenoemde komplekse 'n meer ideale 'seslidring' (hoek van 120°) vorm.

Die vlak gedefinieer deur C(1)-O(1)-H(1)-N(1)-C(3)-C(2) is benaderd planêr in beide komplekse met O(1) wat die meeste van die vlak afwyk (0.048(1)Å in **15a** en 0.055(2)Å in **15b**). Die vlak maak 'n hoek van 10.89(9)° met die vlak gedefinieer deur O(3)-C(8)-Cr(1)-O(1)-C(2) en 'n hoek van 37.24(6)° met die vlak gedefinieer deur C(8)-Cr(1)-C(9)-C(11)-C(1) in **15a**. In kompleks **15b** is die ooreenkomstige hoeke 12.3(2) en 37.8(1)°.

Vanuit die KMR- en die kristalstrukturbepalings is dit duidelik dat die verbindings 'n Z-konfigurasië om die C=C(N) dubbelbinding aanneem, as gevolg van die stabilisering deur die waterstofbinding. Aumann *et al.*¹⁰ het getoon dat indien die H-atoom in 'n (NH-enamino)karbeenkompleks vervang word deur 'n alkielsubstituent [lei tot (NR₂-enamino)karbeenkompleks], 'n sterk steriese interaksie van die NR₂ eenheid met die OR' groep verwag word as die enamino-eenheid 'n planêre vorm aanneem weens die invloed van die zwitterioonstruktuur. Sodoende neem sulke verbindings E-konfigurasië om die C=C(N) dubbelbinding aan in beide vastestof en in oplossing.

Kort intermolekulêre afstande reguleer die pakking in die kristal. Sodanige interaksies in kompleks **15a** kom voor tussen N(1) en O(4) (2.994 Å), H(4) en O(4) (2.593 Å), O(6) en O(6) (2.935 Å), O(3) en H(1), asook O(3) en 'n waterstofatoom op C(5) [2.547 Å en 2.552 Å onderskeidelik] en tussen O(5) en H(2), 2.606 Å. Vir **15b** is die afstande onderskeidelik 2.957, 2.620, 2.985, 2.502, 2.577 en 2.624 Å. Die molekulêre pakking van kompleks **15a** langs die b-as kan in Figuur 3.4 gesien word. Die metaalkarbonielfragment in elke afwisselende ry wys in dieselfde rigting, terwyl die oriëntasië van die karbeenligand die c-glyvlak in die rooster duidelik illustreer. Aangesien **15b** isostruktureel is aan **15a**, is hul molekulêre pakking identies.



Figuur 3.4 Molekulêre pakking van **15a** langs die b-as

3.2.5 Karakterisering van $(\text{CO})_4\overline{\text{M}=\text{C}(\text{OMe})[\text{C}(\text{SMe})=\text{C}(\text{Me})\text{NH}(\text{Me})]}$ (**16a**, M=Cr; **16b**, M=W)

KMR-spektroskopie

Die ^1H - en ^{13}C -KMR data vir komplekse **16a** en **16b** word onderskeidelik in Tabelle 3.6.1 en 3.6.2 saamgevat.

Tabel 3.6.1 ^1H -KMR data van komplekse **16a** en **16b** in CD_2Cl_2

| Toekenning | δ / dpm* | |
|-------------------|---|---|
| | 16a | 16b |
| N-H | 8.17 (s, 1H) | 8.45 (s, 1H) |
| O-CH ₃ | 4.35 (s, 3H) | 4.23 (s, 3H) |
| N-CH ₃ | 2.96 (d, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 5.4$ Hz) | 2.97 (d, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 5.4$ Hz) |
| S-CH ₃ | 2.35 (s, 3H) | 2.66 (s, 3H) |
| C-CH ₃ | 1.99 (s, 3H) | 1.98 (s, 3H) |

* δ word gerapporteer relatief tot die oplosmiddelverskuiwing

Die chemiese verskuiwing van die N-H protone (δ 8.17 en 8.45) is by 'n hoër veldsterkte as die protone by komplekse **15a** en **15b**. Aangesien die NH se chemiese verskuiwing konsentrasie afhanklik is, is die komplekse opgemaak in gelyke konsentrasie ten einde die gevolgtrekking te kan maak. Dit dui steeds op die teenwoordigheid van 'n waterstofbinding tussen die N-H (swakker donorkapasiteit as in **15**) en OMe groep soos aangedui in die bindingshoeke en –afstande in die vaste toestand (*vide infra*). Die verskuiwings van die O-CH₃, N-CH₃ en C-CH₃ protone is soos verwag vir β -aminogesubstitueerde α,β -onversadigde Fischer-tipe karbeenkomplekse en is so te sê identies aan die chemiese verskuiwings van die ooreenstemmende protone in komplekse **15a** en **15b**. 'n KMR-spektrum bepaal by -70°C van **16b**, toon die koppeling van die suur N-H proton met die N-CH₃ protone duidelik. Die doeblet van die N-CH₃ protone is reeds by 25°C waarneembaar, maar die suur N-H se kwartet

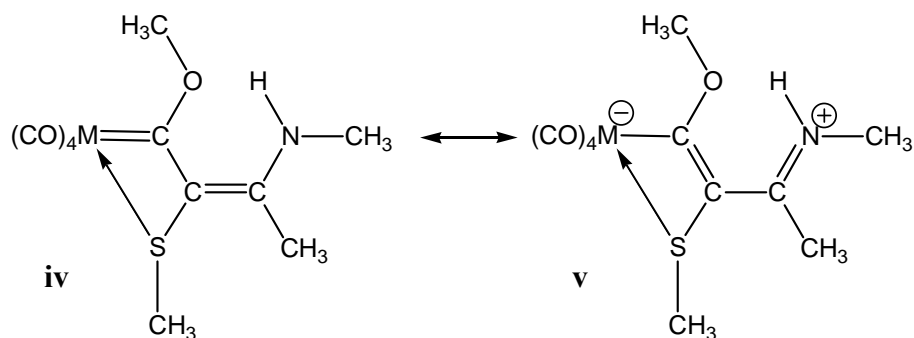
nie. Die koppelingskonstante (3J) is 5.4 Hz en identies aan die koppeling in die pentakarboniel verbinding **15b**.

Tabel 3.6.2 ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -KMR data van komplekse **16a** en **16b** in CD_2Cl_2

| Toekenning | δ / dpm* | |
|--------------------|---|---|
| | 16a | 16b |
| Karbeen C | 297.8 (s) | 270.5 (s) |
| CO | 233.1, 231.9, 221.3, 219.9 (almal s) | 217.7, 215.3, 206.6, 204.2 (almal s) |
| C-CH ₃ | 151.6 (s) | 157.6 (s) |
| C-SCH ₃ | 115.5 (s) | 120.2 (s) |
| O-CH ₃ | 65.2 (s) | 67.4 (s) |
| N-CH ₃ | 31.4 (s) | 31.7 (s) |
| S-CH ₃ | 28.8 (s) | 31.0 (s) |
| C-CH ₃ | 14.1 (s) | 13.9 (s) |

* δ word gerapporteer relatief tot die oplosmiddelveskuiwing

Soos gevind vir komplekse **16a** en **16b**, dui die chemiese verskuiwings van die karbeenkoolstofatome op die bydrae van die zwitterioonstruktuur (v), met waardes by 'n hoër veld as die metiel(metoksie)karbeenkomples uitgangstowwe (sien Afdeling 3.2.3).

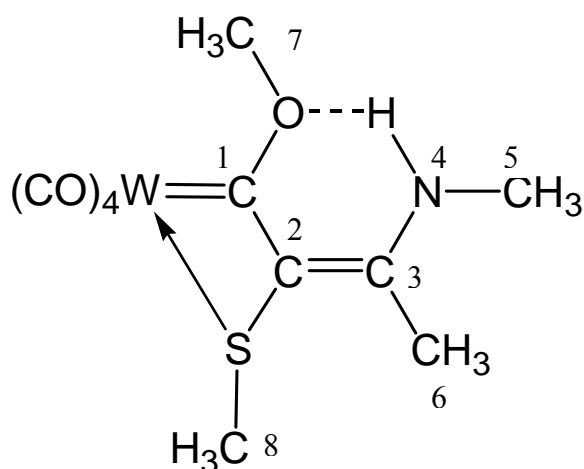


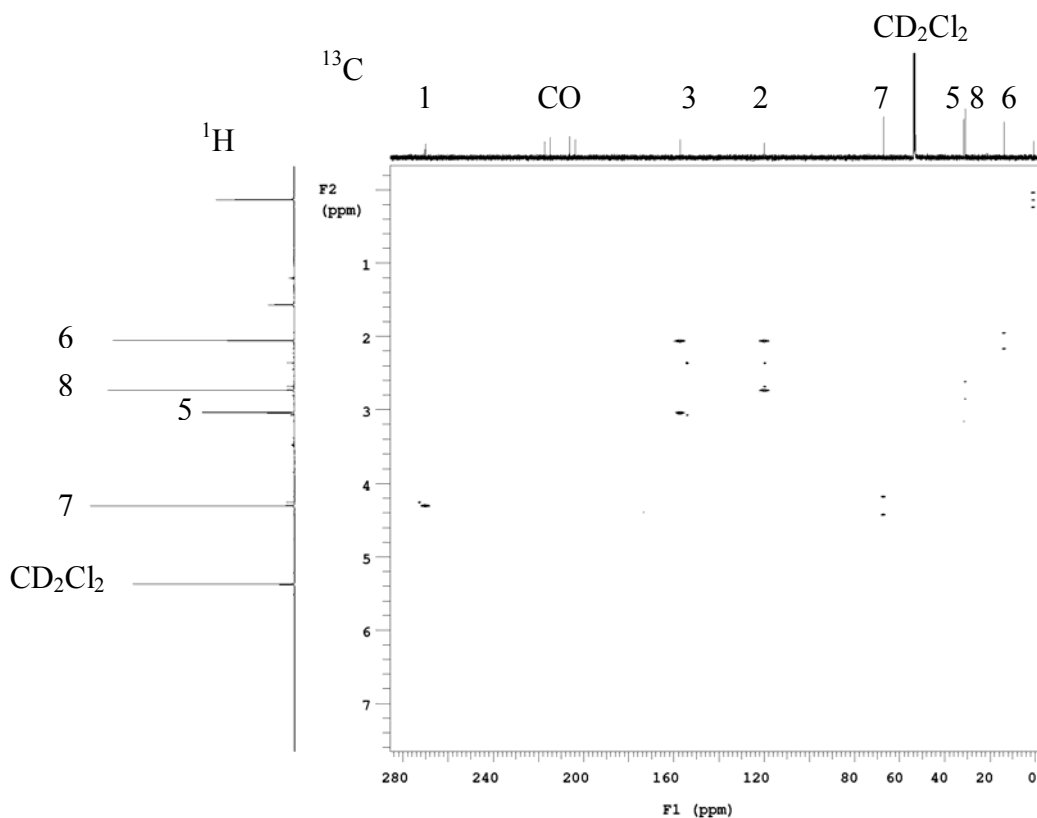
Die vier karbonielresonanse toon dat die ligande chemies en magneties nie ekwivalent is nie. Die stereochemies-verskillende karbonielligande kan ook waargeneem word in kristalle van **16a** en **16b** (*vide infra*).

Die elektronverlies van die S-atoom met koördinasie aan die metaal kan gesien word in die S-CH₃ protone wat by 'n laer veldsterkte voorkom (**16a**, δ 28.8; **16b**, δ 31.0) in vergelyking met 'n ongekoördineerde S-CH₃ soos in kompleks **5a** (δ 18.2), **5b** (δ 18.0), **6a** (δ 16.9) en **6b** (δ 17.0) (Hoofstuk 2), terwyl dit van dieselfde grootte-orde is as die tio-eter-gekoördineerde komplekse **4a** (δ 27.3) en **4b** (δ 29.9).

Verder is die chemiese verskuiwings vir die ander C-atome baie soos dié dieselfde as vir **15a** en **15b**. Alhoewel 'n H-atoom met SCH₃ vervang is bly die verskuiwing vir die betrokke C-atoom basies dieselfde (δ 119.1 vs. 115.5 vir **16a** en δ 121.5 vs. 120.2 vir **16b**). Die chemiese verskuiwings van die C-CH₃ en C-CH₃ koolstofatome verskyn by 'n hoër veldsterkte (δ 151.6 en 14.1 vir **16a**; δ 157.6 en 13.9 vir **16b**) as die seine vir die ooreenstemmende C-atome in **15** (**15a**, δ 157.6 en 19.7; **15b**, δ 160.8 en 19.7). Die rede mag wees dat die ongekoördineerde alleenpaar van die S-atoom en die dubbelbinding teenwoordig 'n alliliese invloed uitoefen op die C-atome en sodoende word hul meer geskerm.

Die kompleks **16b** is ook met tweedimensionele KMR-eksperimente ondersoek (gHMQC HMBC, gHSQC en COSY) om die onderskeie pieke korrek toe te ken en om meer van die verbinding se elektroniese natuur en struktuur te wete te kom.





Figuur 3.5 Die gHMQC 2D-KMR spektrum van kompleks **16b**

Die piek vir H^4 is weereens nie ingesluit in Figuur 3.5 nie. Soos by Figuur 3.1 kan die enkelbindingkoppelings waargeneem word. Net soos by kompleks **15b** koppel H^5 en H^6 met C^3 , H^6 met C^2 en H^7 met C^1 . Addisioneel by kompleks **16b**, koppel H^8 met C^2 .

Infrarooispektroskopie

Die bande waargeneem in die karbonielgebied van die IR spektrum word in Tabel 3.7 toegeken.

Tabel 3.7 IR-data van komplekse **16a** en **16b** in heksaan

| $\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$ | | Simmetrie toekenning |
|---------------------------------|-------------|----------------------|
| 16a | 16b | |
| 2006.1 (sw) | 2011.5 (m) | $A_1^{(1)}$ |
| 1930.7 (st) | 1944.7 (st) | $A_1^{(2)}$ |
| 1908.1 (s) | 1908.3 (st) | B_1 |
| 1867.8 (m) | 1866.7 (m) | B_2 |

Die vier bande is karakteristiek van 'n tetrakarbonielverbinding (soos bespreek in Afdeling 2.2.2.7) met pseudo- C_{2v} simmetrie. Die posisie van die $A_1^{(2)}$ -bande (vir beide **16a** en **16b**) is by hoër frekwensies as by komplekse **8a** (1902.2 cm^{-1}) en **9** (1896.3 cm^{-1}).

Massaspektrometrie

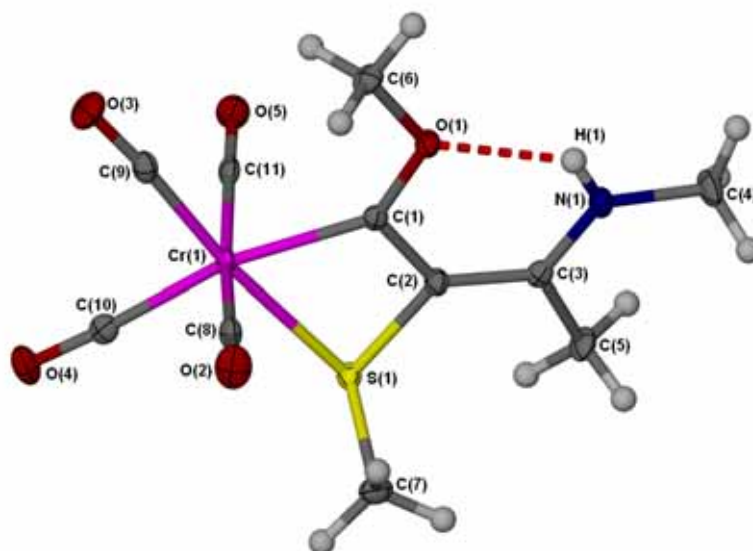
Massaspektrometriese data vir komplekse **16a** en **16b** is saamgevat in Tabel 3.8. Die molekulêre ioon word vir beide komplekse waargeneem (m/z 323 vir **16a** en m/z 455 vir **16b**). Die belangrikste fragmentering behels die stapsgewyse verlies van vier karboniele gevolg deur drie metielgroepe. Die verlies van 'n S- en H-atoom vanaf die fragmente nadat onderskeidelik een, twee en drie metielgroepe gedissosieer het word in die spektrum van **16a** waargeneem.

Tabel 3.8 EIMS-data van komplekse **16a** en **16b**

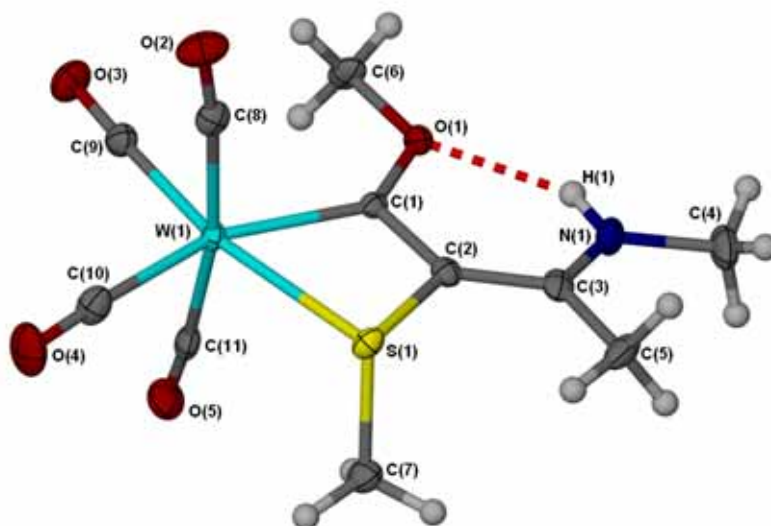
| Fragmentioon | m/z (I %) | |
|--|-------------|--|
| | 16a | 16b (^{184}W is gebruik om massas te bereken) |
| $[\text{M}]^+$ | 323 (4) | 455 (33) |
| $[\text{M-CO}]^+$ | 295 (1) | 427 (5) |
| $[\text{M-2CO}]^+$ | 267 (1) | 399 (13) |
| $[\text{M-3CO}]^+$ | 239 (5) | 371 (6) |
| $[\text{M-4CO}]^+$ | 211 (9) | 343 (18) |
| $[\text{M-4CO-Me}]^+$ | 196 (2) | 328 (43) |
| $[\text{M-4CO-2Me}]^+$ | 181 (1) | 298 (26) |
| $[\text{M-4CO-3Me}]^+$ | 166 (1) | 283 (11) |
| $[\text{M-4CO-Me-S-H}]^+$ | 163 (6) | 295 (6) |
| $[\text{M-4CO-2Me-S-H}]^+$ | 149 (4) | - |
| $[\text{M-4CO-3Me-S-H}]^+$ of $[\text{M-4CO-Cr-H-Me}]^+$ | 133 (6) | - |
| $[\text{CH}_2\text{CH=NHMe}]^+$ | 56 (10) | 56 (26) |
| $[\text{Cr}]^+$ | 52 (6) | - |
| $[\text{CO}]^+ / [\text{N}_2]^+$ | 28 (100) | 28 (100) |

3.2.6 Kristal- en molekulêre struktuur van $(\text{CO})_4\overline{\text{M}=\text{C}(\text{OMe})}[\text{C}(\text{SMe})=\text{C}(\text{Me})\text{NH}(\text{Me})]$ (**16a**, M=Cr; **16b**, M=W)

Kristallisasie van **16a** lei tot die vorming van oranje-rooi kristalle in die ruimtegroep $P-1$. Alhoewel **16b** dieselfde konnektiwiteit het as **16a**, kristalliseer dit uit in die ruimtegroep $P2_1/n$. Die molekulêre struktuur van **16a** kan gesien word in Figuur 3.6 en die van **16b** in Figuur 3.7.



Figuur 3.6 Molekulêre struktuur van **16a** gegeneer in POV-Ray



Figuur 3.7 POV-Ray skets van die molekulêre struktuur van **16b**

Die struktuur kan gesien word as 'n soort "hibried" tussen dié van komplekse **8** en **15**. In die bespreking wat volg word die komplekse met mekaar asook met **8** en **15** vergelyk. Geen ander vergelykbare voorbeelde kom in die literatuur voor nie. In beide komplekse vorm die C,S-chelaat en vier karbonielgroepe 'n versteurde oktaëdriese konfigurasie rondom die sentrale

metaalatoom. Uitgesoekte bindingslengtes en –hoeke van komplekse **16a** en **16b** word in Tabelle 3.9 en 3.10 gelys.

Tabel 3.9 Geselekteerde bindingslengtes (Å) en –hoeke (°) van kompleks **16a**

| <i>Bindingslengtes (Å)</i> | | | |
|----------------------------|------------|------------------|------------|
| Cr(1)-C(1) | 2.0410(18) | N(1)-C(3) | 1.327(2) |
| Cr(1)-C(8) | 1.8761(19) | C(3)-C(5) | 1.495(2) |
| Cr(1)-C(9) | 1.8264(19) | N(1)-C(4) | 1.462(2) |
| Cr(1)-C(10) | 1.8802(19) | O(1)-C(1) | 1.342(2) |
| Cr(1)-C(11) | 1.9076(19) | O(1)-C(6) | 1.447(2) |
| O(2)-C(8) | 1.154(2) | Cr(1)-S(1) | 2.4675(5) |
| O(3)-C(9) | 1.166(2) | S(1)-C(2) | 1.7768(18) |
| O(4)-C(10) | 1.154(2) | S(1)-C(7) | 1.8173(19) |
| O(5)-C(11) | 1.144(2) | N(1)-H(1) | 0.88* |
| C(1)-C(2) | 1.406(2) | O(1)···H(1) | 2.05* |
| C(2)-C(3) | 1.404(2) | N(1)···O(1) | 2.7259(19) |
| <i>Bindingshoeke (°)</i> | | | |
| C(1)-Cr(1)-C(8) | 88.82(7) | S(1)-Cr(1)-C(10) | 97.59(6) |
| C(1)-Cr(1)-C(9) | 106.48(8) | S(1)-Cr(1)-C(11) | 88.41(5) |
| C(1)-Cr(1)-C(10) | 165.15(8) | C(2)-C(1)-Cr(1) | 106.62(12) |
| C(1)-Cr(1)-C(11) | 85.04(7) | C(1)-C(2)-C(3) | 131.14(17) |
| C(8)-Cr(1)-C(9) | 85.56(8) | C(2)-C(3)-C(5) | 120.88(16) |
| C(8)-Cr(1)-C(10) | 94.36(8) | N(1)-C(3)-C(2) | 120.37(16) |
| C(8)-Cr(1)-C(11) | 169.86(8) | N(1)-C(3)-C(5) | 118.74(16) |
| C(9)-Cr(1)-C(10) | 88.24(8) | C(3)-N(1)-C(4) | 125.16(16) |
| C(9)-Cr(1)-C(11) | 88.45(8) | C(2)-S(1)-Cr(1) | 80.42(6) |
| C(10)-Cr(1)-C(11) | 93.63(8) | C(7)-S(1)-Cr(1) | 109.54(7) |
| O(2)-C(8)-Cr(1) | 173.46(18) | C(2)-S(1)-C(7) | 102.92(9) |
| O(3)-C(9)-Cr(1) | 175.50(17) | C(1)-C(2)-S(1) | 104.88(12) |
| O(4)-C(10)-Cr(1) | 175.71(16) | C(3)-C(2)-S(1) | 123.58(14) |
| O(5)-C(11)-Cr(1) | 175.81(17) | O(1)-C(1)-Cr(1) | 138.20(13) |
| S(1)-Cr(1)-C(1) | 67.62(5) | O(1)-C(1)-C(2) | 115.06(15) |
| S(1)-Cr(1)-C(8) | 96.71(6) | C(1)-O(1)-C(6) | 116.61(14) |
| S(1)-Cr(1)-C(9) | 173.55(6) | N(1)-H(1)-O(1) | 133.3* |
| | | C(3)-N(1)-H(1) | 117.4* |

* Die waterstof is in 'n berekende posisie geplaas en daarom word geen standaardafwyking getoon nie

Die Cr-S-bindingsafstand van 2.4675(5) Å is soortgelyk aan die Cr-S-afstand in die kompleks $[(\text{CO})_5\text{Cr}\{\text{SEt}(\text{CH}_2\text{Ph})\}]^{34}$ maar beduidend langer as die lengte van 2.38(2) Å in **I** waar 'n vyfledring C,S-chelaat voorkom asook effens langer as in **8a** [2.4516(5) Å].

³⁴ H. G. Raubenheimer, J. C. A. Boeyens en S. Lotz, *J. Organomet. Chem.*, 1976, **112**, 145

Tabel 3.10 Bindingslengtes (Å) en –hoeke (°) vir kompleks **16b**

| <i>Bindingslengtes (Å)</i> | | | |
|----------------------------|------------|-----------------|------------|
| W(1)-C(1) | 2.181(3) | N(1)-C(3) | 1.328(4) |
| W(1)-C(8) | 2.038(3) | C(3)-C(5) | 1.496(5) |
| W(1)-C(9) | 1.965(3) | N(1)-C(4) | 1.462(4) |
| W(1)-C(10) | 1.993(4) | O(1)-C(1) | 1.343(4) |
| W(1)-C(11) | 2.022(3) | O(1)-C(6) | 1.435(4) |
| O(2)-C(8) | 1.148(4) | W(1)-S(1) | 2.5837(8) |
| O(3)-C(9) | 1.154(4) | S(1)-C(2) | 1.773(3) |
| O(4)-C(10) | 1.156(5) | S(1)-C(7) | 1.815(4) |
| O(5)-C(11) | 1.156(4) | N(1)-H(1) | 0.88* |
| C(1)-C(2) | 1.406(4) | O(1)···H(1) | 2.04* |
| C(2)-C(3) | 1.408(2) | N(1)···O(1) | 2.719(4) |
| <i>Bindingshoeke (°)</i> | | | |
| C(1)-W(1)-C(8) | 96.65(12) | S(1)-W(1)-C(10) | 96.61(11) |
| C(1)-W(1)-C(9) | 103.88(13) | S(1)-W(1)-C(11) | 94.46(10) |
| C(1)-W(1)-C(10) | 159.99(15) | C(2)-C(1)-W(1) | 108.4(2) |
| C(1)-W(1)-C(11) | 90.24(12) | C(1)-C(2)-C(3) | 131.3(3) |
| C(8)-W(1)-C(9) | 84.73(13) | C(2)-C(3)-C(5) | 121.6(3) |
| C(8)-W(1)-C(10) | 88.08(14) | N(1)-C(3)-C(2) | 120.4(3) |
| C(8)-W(1)-C(11) | 169.68(13) | N(1)-C(3)-C(5) | 118.1(3) |
| C(9)-W(1)-C(10) | 95.90(14) | C(3)-N(1)-C(4) | 125.5(3) |
| C(9)-W(1)-C(11) | 86.17(14) | C(2)-S(1)-W(1) | 82.74(11) |
| C(10)-W(1)-C(11) | 88.04(13) | C(7)-S(1)-W(1) | 107.59(12) |
| O(2)-C(8)-W(1) | 173.3(3) | C(2)-S(1)-C(7) | 102.61(16) |
| O(3)-C(9)-W(1) | 177.6(3) | C(1)-C(2)-S(1) | 105.2(2) |
| O(4)-C(10)-W(1) | 176.4(4) | C(3)-C(2)-S(1) | 123.5(3) |
| O(5)-C(11)-W(1) | 174.8(3) | O(1)-C(1)-W(1) | 137.0(2) |
| S(1)-W(1)-C(1) | 63.65(9) | O(1)-C(1)-C(2) | 114.6(3) |
| S(1)-W(1)-C(8) | 95.48(9) | C(1)-O(1)-C(6) | 116.8(3) |
| S(1)-W(1)-C(9) | 167.50(10) | N(1)-H(1)-O(1) | 132.9* |
| | | C(3)-N(1)-H(1) | |

* Die waterstof is op 'n berekende posisie geplaas en daarom word geen standaardafwyking getoon nie

Die W(1)-S(1)-binding van 2.5837(8) Å is ook beduidend langer as die binding in **8b** [2.577(1) Å], maar soortgelyk as die W-S-afstand [2.585 Å] in die dikernige verbinding (CO)₅WS(tBu)(CH₂)₄S(tBu)W(CO)₅.³⁵ Die vergrote C(1)-C(2)-S(1)-hoek in **16b** in vergelyking met dié in **8b** is as gevolg van rehibridisasie van C(2) (na meer s-karakter) en kan bydra tot die effens langer W-S-afstand.

Die Cr(1)-C(1)-afstand van 2.041(2) Å in **16a** is beduidend korter as die afstand in **8a** [2.064(2) Å] en heelwat korter as in **15a** [2.124(2) Å]. Dieselfde word ook vir die W(1)-C(1)-

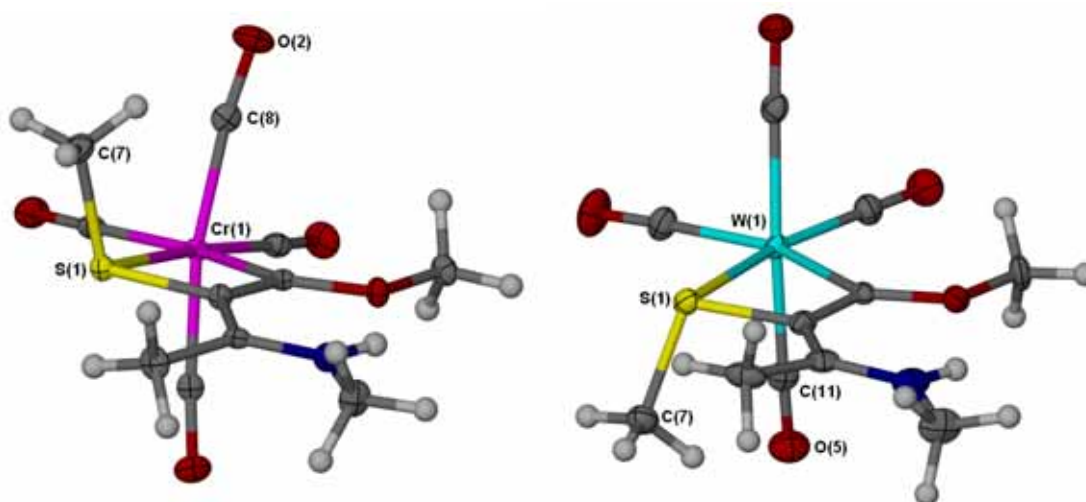
³⁵ K. J. Asali, T. Ladogana, S. G. Bott en G. R. Dobson, *J. Chem. Cryst.*, 2003, **33**, 701

afstand van 2.181(3) Å in **16b** waargeneem. Die W(1)-C(1)-binding in **8b** het 'n lengte van 2.200(4) Å en van 2.256(3) Å in **15b**. Die afstande in **8a** en **8b** is waarskynlik langer weens meer π -interaksie deur die N-atoom teenoor die O-atoom met C(1) en sodoende verminderde terugdonasie van die metaal na C(1). Dit het 'n verlengde binding tussen die metaal en C(1) tot gevolg. Die Cr-C binding *trans* tot die S-atoom [1.826(2) Å] is beduidend korter as die ander Cr-C(karboniel)-binding. Die S-atoom het dus 'n soortgelyke *trans*-invloed soortgelyk aan dié gevind by **8a**. Verder word ook 'n *trans*-invloed deur die S-atoom in die afstand van W(1)-C(9) weerspieël [1.969(4) Å]. Kort bindingsafstande C(1)-C(2) [1.406(2) Å], C(3)-N(1) [1.327(2) Å], en C(2)-C(3) [1.404(2) Å] vir **16a** en C(1)-C(2) [1.406(4) Å], C(3)-N(1) [1.328(4) Å] en C(2)-C(3) [1.408(2) Å] vir **16b** dui op sterk ladings-delokalisasie binne die π -sisteem net soos vir **15** en dus weereens op 'n betekenisvolle bydrae van die zwitterionstruktuur v. Die binding van 1.342(2) Å tussen O(1) en C(1), is korter as die soortgelyke binding in **15a** [1.363(2) Å]. Dit mag moontlik dui op meer π -interaksie van die O-atoom, alhoewel die elektroniese effek nie in die KMR weerspieël word nie. Die binding tussen O(1) en C(1) in **16b** [1.343(4) Å] toon dieselfde dubbelbindingskarakter [afstand in **15b** is 1.364(3) Å]. Die afstand van 2.726(2) Å tussen N(1) en O(1) in **16a** en van 2.719(4) Å in **16b** is langer as die gevind in **15a** [2.656(2) Å] en **15b** [2.653(3) Å] onderskeidelik. Die H-binding tussen H(1) en O(1) is moontlik swakker in **16** as in **15**. Dit kan gedeeltelik gestaaf word deur die chemiese verskuiwings van **16** se N-H protone wat by hoër veldsterkte as by **15** voorkom. Die afstande van die ooreenstemmende bindings in **16a** en **16b** wat nie die metaalatom bevat nie, is identies aan mekaar.

Die grootste afwykings van reghoeke en linieêre rangskikkings in die oktaëder van **16a** kan gesien word in die hoeke C(1)-Cr(1)-C(9) [106.48(8)°] en C(1)-Cr(1)-C(10) [165.15(8)°]. Ooreenstemmende hoeke in **8a** is onderskeidelik 105.93(8) en 160.89(8)°. Die binnehoeke van die vierlidring in **16a** is 106.62(12), 104.88(12), 80.42(6) en 67.62(5)° en soortgelyk (verskil met ongeveer 2°) aan die gevind in **8a** [104.68(12), 102.50(12), 82.17(6) en 69.76(5)°]. Die binnehoeke van die pseudoseslidring gevorm deur O(1), C(1), C(2), C(3), N(1) en H(1) is 115.06(15), 131.14(17), 120.37(16), 117.4 en 133.3°. Indien dit met die soortgelyke hoeke in **15a** vergelyk word [110.85(14), 129.97(16), 123.91(16), 116.6 en 130.9°] volg dit dat die chelaatvorming deur die koördinasie van die S-atoom aan die metaal 'n uiters klein invloed het op die pseudo-seslidring. Die grootste versteuring in die oktaëder van **16b** kom voor in die hoeke C(1)-W(1)-C(9), 103.88(13)° (ideaal 90°); en C(1)-Cr(1)-C(10), 159.99(15)° (ideaal 180°). Ooreenstemmende hoeke in **8b** is onderskeidelik 106.72(16) en 159.62(16)°. Die binnehoeke van die vierlidring in **15b** is 108.4(2), 105.2(2), 82.74(11) en

63.65(9)°. Die ooreenstemmende hoeke in **8b** is 105.8(3), 103.5(3), 83.59(14) en 66.12(11)°. Die binnehoeke van die pseudo-seslidring in **16b** gevorm deur O(1), C(1), C(2), C(3), N(1) en H(1) is 114.6(3), 131.3(3), 120.4(3), 117.32 en 132.9°. Soos vir **16a** dui 'n vergelyking met ooreenstemmende hoeke [111.3(2), 129.8(3), 123.5(3), 117.17 en 130.6°] in **15b** daarop dat die vierlidring 'n klein invloed het op die pseudo-seslidring.

Die groot verskil in die struktuur van **16a** en **16b** is die rigting waarin die S(1)-C(7)-binding knak. In **16a** lê die metielgroep in dieselfde rigting as C(8)-O(2), terwyl dit in **16b** na C(11)-O(5) gerig is. Sien Figuur 3.8.

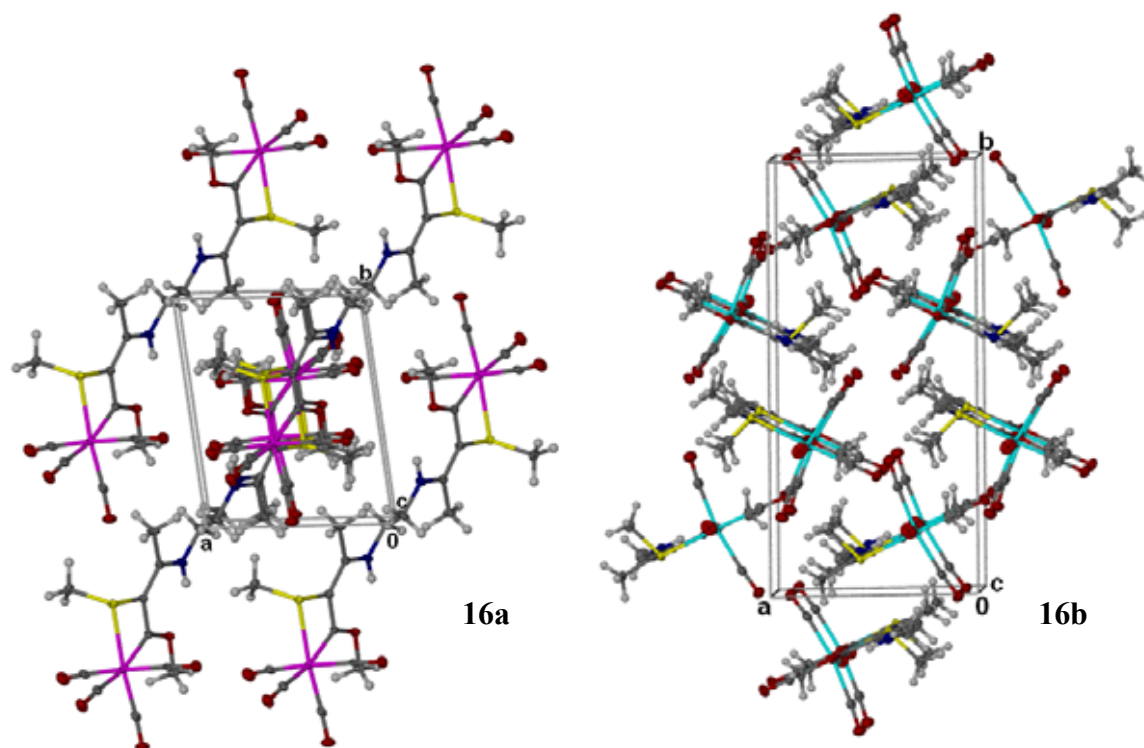


Figuur 3.8 Diagramme van komplekse **16a** en **16b** om die oriëntasie van die SME-groep te toon

Die gevolg is dat die ooreenstemmende hoeke wat OC-M met C(1) of S(1) maak in die twee komplekse verskil. Ander verskille in die hoeke is die gevolg van verskillende kovalente radii van die onderskeie metale. 'n Voorbeeld hiervan is die byhoek wat C(1) en S(1) met die metaal maak [**16a**, 67.62(5)°; **16b**, 63.65(9)°]. Die oorblywende hoeke in die twee komplekse is dieselfde.

Die vlak deur die vierlidring soos gedefinieer deur M(1)-C(1)-C(2)-S(1) maak 'n hoek van 8.37(9)° met die vlak deur O(1)-C(1)-C(2)-C(3)-N(1)-H(1) in **16a** en 'n hoek van 4.55(12)° in **16b**. C(2) lê 0.1198(24) Å onder die vlak gedefinieer deur Cr(1)-S(1)-C(1) (in **8a** lê C(2) 0.177(3) Å weg van dié vlak) en 0.037(4) Å bo die vlak W(1)-S(1)-C(1). Dit is nader as wat C(2) aan die vlak in **8b** geleë is [0.176(6) Å]. Die ring in **8b** en **16a** is dus minder planêr as die ring in **16b**. Dit kan ook gesien word in die torsiehoek gegee deur C(2)-C(1)-M(1)-S(1): In **16a** is dit -5.1(1)° en slegs 1.6(2)° in **16b**. Die torsiehoeke in **8a** en **8b** is onderskeidelik 7.0(1)° en -7.0(2)°.

Die twee verbindings pak baie verskillend, soos gesien kan word in Figuur 3.9.



Figuur 3.9 Molekulêre pakking van **16a** en **16b** langs hul c-asse

Die molekule van **16a** is sodanig langs die c-as in die middel van die eenheidsel geposisioneer sodat opeenvolgende molekule simmetrieverwant is deur 'n skroef-as en elke tweede molekule se ooreenstemmende atome presies bo-op mekaar lê. Kompleks **16b** se molekule is simmetrieverwant aan mekaar deur refleksie om die b-as gevolg deur translasie. Die molekule is in lae gepak sodat al die karbonielgedeeltes in een ry na dieselfde kant toe wys maar in die teenoorgestelde rigting as die daaropvolgende ry.

Afgesien van die H-bindings tussen H(1) en O(1) wat reeds genoem is, het elke kompleks 'n paar kort afstand interaksies wat moontlik kan bydra tot die ordening van die kristalrooster. Vir **16a** is daar intermolekulêre interaksies tussen O(4) en 'n H-atoom op C(7) (2.585 Å), tussen O(2) en H(1) (2.592 Å) en tussen O(2) en H(6) (2.592 Å). Die langafstand-interaksies in **16b** is ietwat korter: tussen O(1) en 'n H-atoom op C(5) (2.587 Å), tussen O(1) en 'n ander H-atoom op C(5) (2.487 Å), tussen O(3) en 'n H-atoom op C(4) (2.559 Å), en tussen O(4) en H(1) (2.379 Å).

3.2.7 Pogings om alternatiewe sinteses vir 15 te vind

Twee pogings is aangewend om kompleks **15b** wat gevorm het tydens die reaksie van die anioon van kompleks **1b** met $[\text{Me}_2(\text{MeS})\text{S}][\text{BF}_4]$ (berei in CH_3CN) volgens alternatiewe metodes te berei:

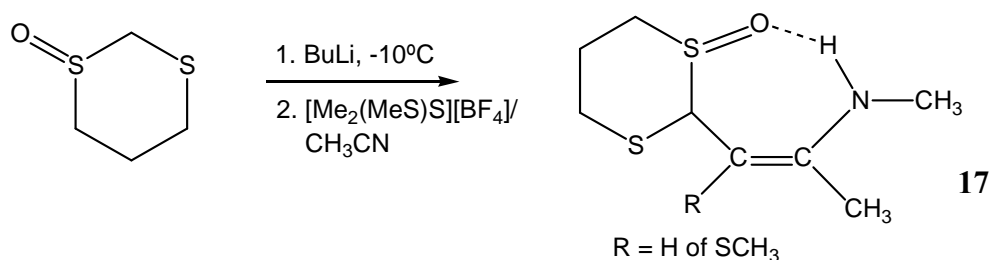
(1) Een molekwivalent CH_3CN is by die anioon van **1b** gevoeg (-78°C) en die mengsel is toegelaat om 0°C te bereik. Die reaksiemengsel is weer afgekoel na -25°C en een molekwivalent $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ is bygevoeg, waarna dit geroer is om kamertemperatuur te bereik. Dieselfde metode is ook gevolg deur die anioon van **2b** as uitgangstof te gebruik om te sien of die verandering in die heteroatoom 'n invloed het. In beide gevalle toon dunlaagchromatografie dat die verwagte produk nie gevorm het nie.

(2) Een molekwivalent $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ is direk na die byvoeging van een ekwivalent CH_3CN by die anioon van **1b** gevoeg (-78°C). Die reaksiemengsel is toegelaat om stadig kamertemperatuur te bereik. Dunlaagchromatografie het weereens getoon dat kompleks **15b** nie gevorm het nie.

Dit wil dus voorkom asof die asetonitriël nie as 'n elektrofiel teenoor 'n anioniese Fischer-tipe karbeenkomplekse optree in afwesigheid van die sulfoniumsout, $[\text{Me}_2(\text{MeS})\text{S}][\text{BF}_4]$, nie. Die reaksiekondisies is wel so gekies dat dit ooreenstem met dié vir die vorming van **15b**, maar dit is duidelik dat 'n meer ingewikkelde meganisme hier ter sprake is.

3.2.8 Sintese van 'n organiese ekwivalent van 15

In die afdeling is daar gepoog om die vorming van kompleks **15** in 'n organiese sisteem na te boots deur die anioon van 1,3-ditiaan-1-oksied met $[\text{Me}_2(\text{MeS})\text{S}][\text{BF}_4]$ (berei in CH_3CN) te reageer in 'n poging om **17** te vorm soos voorgestel in Skema 3.8.

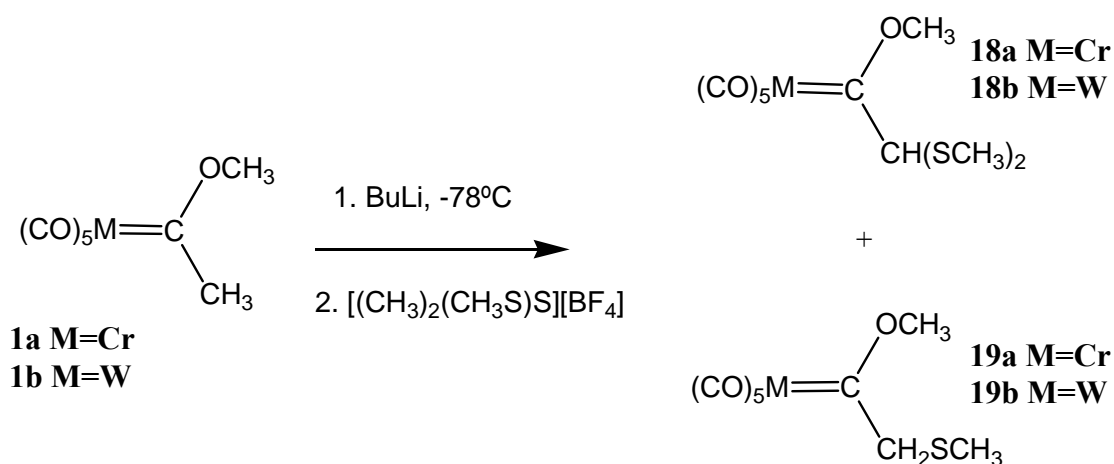


Skema 3.8

Die reaksie was onsuksesvol en lei tot soutvorming soos aangedui deur dunlaagchromatografie.

3.2.9 Die reaksie van $[\text{Me}_2(\text{MeS})\text{S}][\text{BF}_4]$ wat geen CH_3CN bevat nie met die anione van komplekse **1a** en **1b**

Die onverwagte komplekse verkry in Afdeling 3.2.2 is toegeskryf aan die teenwoordigheid van die oplosmiddel, asetonitriël, waarin die sulfoniumsout gesintetiseer is. 'n Poging is derhalwe aangewend om die reaksie weereens uit te voer, nadat die sulfoniumsout deeglik met pentaan gewas is en onder hoogvakuum vir drie uur gedroog is. Presies dieselfde prosedure as wat in Afdeling 3.2.2 beskryf is, is gevolg met die oog op die vorming van soortgelyke tipe produkte as wat in Afdeling 2.2.2 verkry is (sien Skema 3.9).



Skema 3.9

In Hoofstuk 2 is reeds genoem dat metoksiëkarbeenkomplekse dikwels tot dubbel gealkileerde produkte³⁶ lei. Daar word dus verwag dat kompleks **18** (analoog aan kompleks **5**) ook 'n produk in die reaksie sal wees. Net soos voorheen in Afdeling 3.2.2 vermeld, vorm produkte wat onmoontlik is om volkome te skei, siende dat al drie se R_f -waardes nagenoeg dieselfde is in alle oplosmiddelsisteme wat getoets is. Geen tekens van komplekse **15** of **16** is gevind nie. Spektroskopiese data van die drie fraksies wat gekollekteer is dui egter daarop dat die finale reaksiemengsel ongereageerde uitgangstowwe **1a** en **1b**, komplekse **4a** en **4b** (weereens gevorm soos in Afdeling 2.2.2) en nog ander nuwe produkte bevat. KMR-metings het egter aangetoon dat dit moontlik komplekse **18** en **19** mag wees en dat chelatisering dalk ook plaasvind soos in die geval van die komplekse wat in Hoofstuk 2 beskryf is.

³⁶ C. P. Casey en R. L. Anderson, *J. Organomet. Chem.*, 1974, **73**, C28

Karakteristieke seine vir **18** en **19** is duidelik herkenbaar maar die teenwoordigheid van 'n magdom ander seine verhoed eenduidige karakterisering. Hierdie omsetting behoort in die toekoms verder ondersoek te word.

3.3 Samevatting en moontlike verdere ondersoeke

Die poging om $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OCH}_3)[\overline{\text{CH}(\text{CH}_3)\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S}}]$ (**11**) te berei deur $\text{Cr}(\text{CO})_6$ met die anioon van 2-metiel-1,3-ditiaan te reageer en dan te alkileer was onsuksesvol en lewer slegs die koördinasiekompleks, $(\text{CO})_5\text{Cr}\overline{\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{SCH}(\text{CH}_3)}$ (**12**), en $(\text{CO})_5\text{Cr}=(\text{OCH}_3)\text{Bu}$ (**13**).

Die reaksie van die anione van metiel(metoksie)karbeenpentakarbonielchrom (**1a**) en sy wolfram analoog (**1b**) met *n*-BuLi en daarna met $[\text{Me}_2(\text{MeS})\text{S}][\text{BF}_4]$ lewer ander onverwagte komplekse, $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OMe})[\overline{\text{CH}=\text{C}(\text{Me})\text{NH}(\text{Me})}]$ en $(\text{CO})_4\overline{\text{M}=\text{C}(\text{OMe})[\text{C}(\text{SMe})=\text{C}(\text{Me})\text{NH}(\text{Me})]}$ (M = Cr, W), as die dimetielamienkarbeenkomplekse bespreek in Hoofstuk 2. Die buitengewone produkte het meer vrae laat ontstaan.

1. Watter rol speel die teenwoordigheid van die sulfoniumsout, $[\text{Me}_2(\text{MeS})\text{S}][\text{BF}_4]$, by die reaktiwiteit van die asetonitriël met 'n nukleofiel?
2. Watter ander nukleofiele kan met CH_3CN onder sodanige omstandighede reageer?
3. Kan reaksies tussen gedeprotoneerde alkoksiekarbeenkomplekse en $[\text{Me}_2(\text{MeS})\text{S}][\text{BF}_4]$ in afwesigheid van enige CH_3CN uitgevoer word om nuwe karbeenkomplekse in hoë opbrengs te gee?
4. Kan die suur, N-gebonde proton afgetrek word en watter reaktiwiteit (chelerend?) toon die gevormde anione in **15** en **16**?

3.4 Eksperimenteel

3.4.1 Algemeen

Die eksperimentele werk is uitgevoer soos uiteengesit in Afdeling 2.5.2. 1,3-Ditiaan-1-oksied is volgens 'n literatuurvoorskrif berei.³⁷ Die volgende reagense is kommersieël verkry: 2-metiel-1,3-ditiaan (Aldrich), 1,3-ditiaan (Riedel de Haen) en natriumperjodaat (Merck) en sonder verdere suiwering gebruik.

3.4.2 'n Poging om $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OMe})[\overline{\text{C}(\text{Me})\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{S}}]$ (11) te berei

By 'n afgekoelde oplossing van 2-metiel-1,3-ditiaan (10 mmol, 1.3 g) by -25°C is 7.8 ml (12 mmol, 1.5 M) *n*-BuLi drupsgewys bygevoeg. Die mengsel is vir 2 uur by -25°C geroer waarna 'n suspensie van $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (10 mmol, 2.2 g) in eter by 25°C stadig *via* 'n cannula oorgedra is na die mengsel. Die resulterende reaksiemengsel is vir 2 uur by kamertemperatuur geroer waarna die oplosmiddel *in vacuo* verwyder is. Die residu is opgelos in CH_2Cl_2 , afgekoel na 10°C en $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ (10 mmol, 1.5 g) is bygevoeg. Nadat die mengsel vir 30 minute by 10°C geroer is, het dit vir 'n addisionele 30 minute by kamertemperatuur geroer. Die oplosmiddel is verwyder en die geelbruinerige residu is opgelos in 'n minimum hoeveelheid CH_2Cl_2 /heksaan (1:2) en gechromatografeer by -15°C met dieselfde oplosmiddelsisteem as elueermiddel. Fraksie 1 lewer 0.25 g (0.75 mmol) van kompleks **12** (liggeel poeier) en fraksie 2 lewer 1.0 g (3.5 mmol) van kompleks **13** (geelbruin olie). Kompleks **13** is opgelos in heksaan, afgekoel na 0°C en NH_3 -gas is vir 'n minuut daardeur geborrel. Kolomchromatografiese skeiding (heksaan/ CH_2Cl_2 1:1) lewer 0.96 g (3.5 mmol) van die liggeel kompleks **14**.

Opbrengste: **12** – 7.5%

13 – 35%

14 – 99%

3.4.3 Die bereiding van $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OMe})[\text{CH}=\text{C}(\text{Me})\text{NH}(\text{Me})]$ (15a) en $(\text{CO})_4\overline{\text{Cr}=\text{C}(\text{OMe})[\text{C}(\text{SMe})=\text{C}(\text{Me})\text{NH}(\text{Me})]}$ (16a)

Gestandaardiseerde *n*-BuLi (1.4 mmol, 0.87 ml, 1.6 M) is drupsgewys by 'n afgekoelde oplossing (-78°C) van kompleks **1a** (0.34 g, 1.4 mmol) in THF gevoeg. Die oplossing is vir 20

³⁷ R. M. Carlson en P. M. Helquist, *J. Org. Chem.*, 1968, **33**, 2596

minute by -78°C geroer. 'n Kleurverandering van heldergeel na vaal liggeel is waargeneem. Met die temperatuur by -78°C is $[\text{Me}_2(\text{MeS})\text{S}][\text{BF}_4]$ (0.27 g, 1.4 mmol) in twee dele bygevoeg met 'n roerperiode van 10 minute tussen in. Die reaksiemengsel is vir 'n verdere 30 minute by -78°C geroer en daarna is dit na kamertemperatuur verhit oor 'n periode van 3 uur. Die reaksiemengsel het van vaal liggeel na oranje verander. Verskeie produkte wat met dunlaagchromatografie waargeneem is, is kolomchromatografies geskei deur van elueersisteem heksaan/ CH_2Cl_2 (9:1) oor te gaan na pentaan : CH_2Cl_2 (2:1) nadat fraksie 3 opgevang is. Fraksie 1 was 0.050 g van **1a** en fraksie 2 was 0.040 g van **4a**. Fraksie 3 was ongelukkig 'n mengsel van meer as een produk wat nie ondubbelsinnig verklaar kon word nie. Die voorlaaste fraksie was 0.060 g van die geel kompleks **15a** en **16a** (0.050 g) is opgevang as 'n donkerrooi band wat laaste geëlueer het. Beide komplekse is gekristalliseer deur die produk op te los in CH_2Cl_2 en te laag met pentaan.

Opbrengste: **15a** – 13%

16a – 11%

Smeltpunte: **15a** – Ontbind by 78°C

16a – Ontbind by 124°C

3.4.4 Die bereiding van $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})[\text{CH}=\text{C}(\text{Me})\text{NH}(\text{Me})]$ (**15b**) en $(\text{CO})_4\overline{\text{W}=\text{C}(\text{OMe})}[\text{C}(\text{SMe})=\text{C}(\text{Me})\text{NH}(\text{Me})]$ (**16b**)

Die reaksie is uitgevoer soos beskryf in Afdeling 3.4.3. Die uitgangstowwe **1b** (0.40 g), *n*-BuLi (1.5 M, 0.70 ml) en $[\text{Me}_2(\text{MeS})\text{S}][\text{BF}_4]$ (0.20 g) is in hoeveelhede van 1.0 mmol gebruik. Vir die skeiding van **15b** en **16b** is kolomchromatografie uitgevoer met elueersisteem heksaan/ CH_2Cl_2 in die verhouding 2:1. Die eerste drie geel bande (soos ook verkry in Afdeling 3.4.3; **1b**, **4b** en onbekende mengsel) is nie versamel nie. Kompleks **15b** was die volgende geel band wat geëlueer is (0.050 g). Die elueersisteem is op die tydstip verander na 'n 1:2 verhouding om die laaste band te versamel. Dit gee 0.020 g van kompleks **16b** (rooi mikrokristallyne materiaal).

Opbrengste: **15b** – 11%

16b – 5%

Smeltpunte: **15b** – Ontbind by 76°C

16b – Ontbind by 130°C

3.4.5 Alternatiewe sintese van kompleks **15b** – Metode 1

Gestandaardiseerde *n*-BuLi (1.4 mmol, 0.88 ml, 1.6 M) is drupsgewys by 'n afgekoelde oplossing (-78°C) van kompleks **1b** (0.53 g, 1.4 mmol) in THF gevoeg. Die oplossing is vir 20 minute by -78°C geroer. 'n Kleurverandering van heldergeel na vaal liggeel is waargeneem. Met die temperatuur by -78°C is een ekwivalent CH₃CN (0.070 ml) bygevoeg. Die reaksiemengsel is na 0°C verhit oor 'n periode van 2 uur, weer afgekoel na -25°C en 0.21 g (1.4 mmol) [Me₃O][BF₄] is bygevoeg. Die mengsel is toegelaat om na kamertemperatuur te verhit. Dunlaag chromatografie van die gevormde oranjerooi produkmenngsel toon dat **15b** nie gevorm het nie.

3.4.6 Alternatiewe sintese van kompleks **15b** – Metode 2

Die anioon is gegeneer soos beskryf in Afdeling 3.4.5 deur 1.3 mmol (0.51 g) van **1b** met *n*-BuLi (1.3 mmol, 0.78 ml, 1.7 M) te deprotoneer. Met die temperatuur by -78°C is een ekwivalent CH₃CN (0.070 ml) bygevoeg en direk daarna een ekwivalent [Me₃O][BF₄] (1.3 mmol, 0.20 g). Die reaksiemengsel is toegelaat om stadig na kamertemperatuur te verhit. Dunlaagchromatografie het weereens bevestig dat die gewenste produk nie gevorm het nie.

3.4.7 Die sintese van 'n organiese ekwivalent van **15** (17)

By 'n oplossing van 1.1 mmol (0.15 g) 1,3-ditiaan-1-oksied in THF by -10°C is *n*-BuLi (1.1 mmol, 0.66 ml, 1.7 M) stadig bygedrup³⁷ en geroer vir 5 minute. Na die byvoeging van 1.1 mmol (0.21 g) [Me₂(MeS)S][BF₄] is die mengsel vir 15 minute by -10°C geroer en toegelaat om na kamertemperatuur op te warm oor 'n periode van 90 minute. Die oplossing het 'n oranje voorkoms gehad. Die voorkoms van die reaksiemengsel was dieselfde nadat die mengsel vir 24 uur by kamertemperatuur geroer is. Dunlaagchromatografie het getoon dat die gewenste produk nie gevorm het nie.

3.4.8 Die reaksie van **1a** met CH₃CN-vrye [Me₂(MeS)S][BF₄]

Die reaksie is uitgevoer soos beskryf in Afdeling 3.4.3. Die uitgangstowwe **1a** (0.26 g), *n*-BuLi (1.7 M, 0.62 ml) en [Me₂(MeS)S][BF₄] (0.20 g) is in hoeveelhede van 1.1 mmol gebruik. Vir die skeiding van die drie produkte wat op dunlaagchromatografie waargeneem is, is kolomchromatografies geskei met 'n elueersisteem heksaan/CH₂Cl₂ in die verhouding 9:1.

Fraksie 1 bevat 0.080 g (0.32 mmol) van kompleks **1a**, fraksie 2 bevat 0.050 g (0.19 mmol) van kompleks **4a** en fraksie 3 (0.020 g) is 'n mengsel van meer as een produk, moontlik **18a** en **19a**.

3.4.9 Die reaksie van **1b** met CH₃CN-vrye [Me₂(MeS)S][BF₄]

Dieselfde metode soos beskryf in Afdeling 3.4.3 is gevolg. Kompleks **1b** (0.48 g, 1.3 mmol) is by -78°C gedeptoneer met *n*-BuLi (1.3 mmol, 0.76 ml, 1.7 M) en daarna is 1.3 mmol [Me₂(MeS)S][BF₄] (0.25 g) bygevoeg. Die drie produkte wat vorm is met behulp van preparatiewe plate geskei met elueersistiem hekasaan/CH₂Cl₂ in die verhouding van 1:1. Die skeiding is egter minder suksesvol as met die kolom en die produkte ontbind vinnig. Die teenwoordigheid van kompleks **1b**, kompleks **4b** en 'n mengsel van meer as een produk, moontlik **18b** en **19b**, is aangetoon.

3.4.10 Molekulêre struktuurbealings van **15a**, **15b**, **16a** en **16b**

Die kristal- en molekulêre struktuurbealings is uitgevoer soos in Afdeling 2.5.7 beskryf en opgelos deur die skrywer. Die swaarste atoom is egter bepaal deur die Patterson metode vir kompleks **16b**. Die belangrikste kristaldata en verfyningsparameters is in Tabele 3.11 (**15a**), 3.12 (**15b**), 3.13 (**16a**) en 3.14 (**16b**) saamgevat. Enige bykomende inligting aangaande die struktuur is verkrygbaar by Prof. H. G. Raubenheimer, Departement Chemie, Universiteit van Stellenbosch.

Tabel 3.11 Kristaldata en struktuurverfyningparameters van kompleks **15a**

| | |
|---|--|
| Empiriese formule | $C_{11}H_{11}NO_6Cr$ |
| Molêre massa | 305.21 g.mol ⁻¹ |
| Temperatuur | 100(2) K |
| Golflengte | 0.71073 Å |
| Kristalsisteem | Monoklinies |
| Ruimtegroep | $P2_1/c$ |
| Eenheidseldimensies | $a = 10.4705(7)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 6.7453(5)$ Å $\beta = 93.1300(10)^\circ$ $c = 18.4712(13)$ Å $\gamma = 90^\circ$ |
| Volume | 1302.61(16) Å ³ |
| Berekende digtheid | 1.556 g.cm ⁻³ |
| Z | 4 |
| Absorpsiekoëffisient (μ) | 0.899 mm ⁻¹ |
| Absorpsiekorreksies | Geen |
| F(000) | 624 |
| Kristalgrootte | 0.12 x 0.10 x 0.10 mm ³ |
| θ -gebied vir data opname | $1.95 \leq \theta \leq 28.29$ |
| <i>hkl</i> -gebiede | $-13 \leq h \leq 13, -8 \leq k \leq 8, -24 \leq l \leq 18$ |
| Refleksies opgeneem | 7796 |
| Unieke refleksies gebruik vir verfyning | 2999 |
| Data/parameters | 2753/175 |
| Hoogste Piek | 0.410 e.Å ⁻³ |
| Diepste Holte | -0.229 e.Å ⁻³ |
| Maksimum verskuiwing/esd | 0.002 |
| Finale R-indeks [$I > 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0.0330, wR_2 = 0.0800$ |
| R-indeks (alle data) | $R_1 = 0.0366, wR_2 = 0.0820$ |
| Goof op F^2 (goodness of fit) | 1.040 |

Tabel 3. 12 Kristaldata en struktuurverfyningparameters van kompleks **15b**

| | |
|---|---|
| Empiriese formule | $C_{11}H_{11}NO_6W$ |
| Molêre massa | 437.06 g.mol ⁻¹ |
| Temperatuur | 173(2) K |
| Golflengte | 0.71073 Å |
| Kristalsisteem | Monoklinies |
| Ruimtegroep | $P2_1/c$ |
| Eenheidseldimensies | $a = 10.5753(5)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 6.8567(3)$ Å $\beta = 93.0360(10)^\circ$ $c = 18.7407(9)$ Å $\gamma = 90^\circ$ |
| Volume | 1357.01(11) Å ³ |
| Berekende digtheid | 2.139 g.cm ⁻³ |
| Z | 4 |
| Absorpsiekoëffisient (μ) | 8.533 mm ⁻¹ |
| Absorpsiekorreksies | Geen |
| F(000) | 824 |
| Kristalgrootte | 0.12 x 0.10 x 0.10 mm ³ |
| θ -gebied vir data opname | $1.93 \leq \theta \leq 28.26$ |
| <i>hkl</i> -gebiede | $-14 \leq h \leq 13, -9 \leq k \leq 5, -22 \leq l \leq 24$ |
| Refleksies opgeneem | 8020 |
| Unieke refleksies gebruik vir verfyning | 3119 |
| Data/parameters | 2917/216 |
| Hoogste Piek | 0.712 e.Å ⁻³ |
| Diepste Holte | -0.832 e.Å ⁻³ |
| Maksimum verskuiwing/esd | 0.005 |
| Finale R-indeks [$I > 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0.0175, wR_2 = 0.0419$ |
| R-indeks (alle data) | $R_1 = 0.0195, wR_2 = 0.0429$ |
| Goof op F^2 (goodness of fit) | 1.005 |

Tabel 3.13 Kristaldata en struktuurverfyningparameters van kompleks **16a**

| | |
|---|--|
| Empiriese formule | $C_{11}H_{13}NO_5SCr$ |
| Molêre massa | 323.28 g.mol ⁻¹ |
| Temperatuur | 100(2) K |
| Golflengte | 0.71073 Å |
| Kristalsisteem | Triklinies |
| Ruimtegroep | <i>P</i> -1 |
| Eenheidseldimensies | $a = 6.8048(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 71.5630(10)^\circ$ $b = 8.7412(6) \text{ \AA}$ $\beta = 85.9090(10)^\circ$ $c = 12.1146(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 81.9680(10)^\circ$ |
| Volume | 676.63(8) Å ³ |
| Berekende digtheid | 1.587 g.cm ⁻³ |
| Z | 2 |
| Absorpsiekoëffisient (μ) | 1.013 mm ⁻¹ |
| Absorpsiekorreksies | Geen |
| F(000) | 332 |
| Kristalgrootte | 0.12 x 0.12 x 0.10 mm ³ |
| θ -gebied vir data opname | $1.77 \leq \theta \leq 28.23$ |
| <i>hkl</i> -gebiede | $-8 \leq h \leq 8, -11 \leq k \leq 11, -15 \leq l \leq 15$ |
| Refleksies opgeneem | 7522 |
| Unieke refleksies gebruik vir verfyning | 3072 |
| Data/parameters | 2765/176 |
| Hoogste Piek | 0.582 e.Å ⁻³ |
| Diepste Holte | -0.263 e.Å ⁻³ |
| Maksimum verskuiwing/esd | 0.001 |
| Finale R-indeks [$I > 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0.0316, wR_2 = 0.0790$ |
| R-indeks (alle data) | $R_1 = 0.0363, wR_2 = 0.0813$ |
| Goof op F^2 (goodness of fit) | 1.048 |

Tabel 3.14 Kristaldata en struktuurverfyningsparameters van kompleks **16b**

| | |
|---|--|
| Empiriese formule | $C_{11}H_{13}NO_5SW$ |
| Molêre massa | 455.13 g.mol ⁻¹ |
| Temperatuur | 173(2) K |
| Golflengte | 0.71073 Å |
| Kristalsisteem | Monoklinies |
| Ruimtegroep | $P2_1/n$ |
| Eenheidseldimensies | $a = 9.0563(6)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 17.9987(11)$ Å $\beta = 112.1830(10)^\circ$ $c = 9.3987(6)$ Å $\gamma = 90^\circ$ |
| Volume | 1418.61(16) Å ³ |
| Berekende digtheid | 2.131 g.cm ⁻³ |
| Z | 4 |
| Absorpsiekoëffisient (μ) | 8.304 mm ⁻¹ |
| Absorpsiekorreksies | Geen |
| F(000) | 864 |
| Kristalgrootte | 0.12 x 0.10 x 0.10 mm ³ |
| θ -gebied vir data opname | $2.26 \leq \theta \leq 28.25$ |
| <i>hkl</i> -gebiede | $-11 \leq h \leq 6, -23 \leq k \leq 23, -11 \leq l \leq 11$ |
| Refleksies opgeneem | 8743 |
| Unieke refleksies gebruik vir verfyning | 3270 |
| Data/parameters | 3010/176 |
| Hoogste Piek | 1.860 e.Å ⁻³ |
| Diepste Holte | -0.815 e.Å ⁻³ |
| Maksimum verskuiwing/esd | 0.001 |
| Finale R-indeks [$I > 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0.0224, wR_2 = 0.0529$ |
| R-indeks (alle data) | $R_1 = 0.0251, wR_2 = 0.0541$ |
| Goof op F^2 (goodness of fit) | 1.023 |

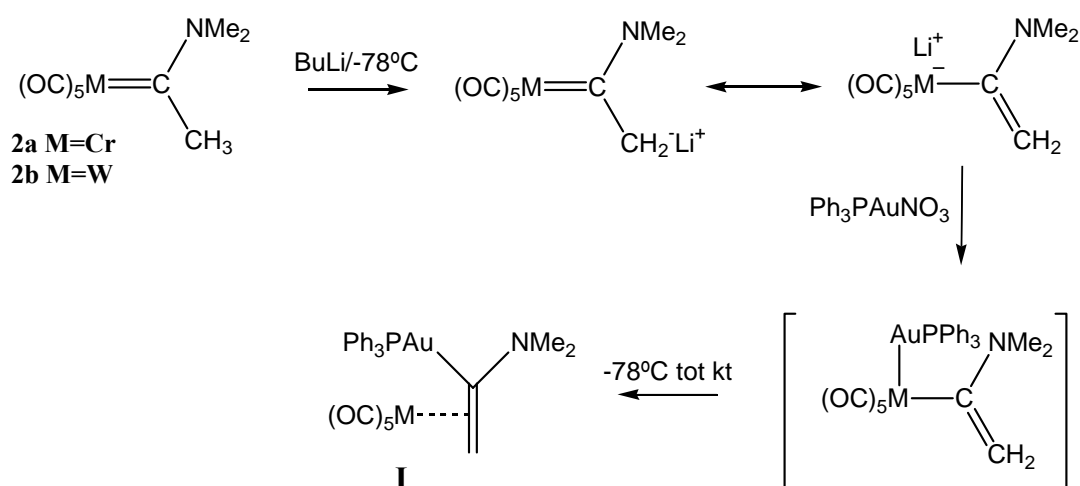
HOOFSTUK 4

Reaksie en daaropvolgende omskakeling wat plaasvind as anioniese alkynielkarbeenkomplekse aan die PPh_3Au^+ -eenheid addeer

4.1 Inleiding en doelwitte

4.1.1 Agtergrond

Die reaksie van die anione van komplekse **2a** en **2b** met Ph_3PAuCl lewer in plaas van die verwagte β -gesubstitueerde karbeenkomplekse, bimetalliese η^2 -{dialkielaminoviniel goud(I) PPh_3 } $\text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{W}$)¹ komplekse (**I** in Skema 4.1).



Skema 4.1

Die produk is redelik onverwags, siende dat gedeprotoneerde aminokarbeenkomplekse gewoonlik tot effektiewe elektrofiliese addisie uitsluitlik op die koolstof α t.o.v. die karbeenkoolstof aanleiding gee.² Die werksmeganisme wat voorgestel is, behels die "aurasie" van die metaal karboniel, 'n formele reduktiewe eliminasië van die goud viniel eter en die koördinasië van die viniel dubbelbinding aan die $\text{M}(\text{CO})_5$ fragment.¹ Hierdie meganisme is

¹ M. Esterhuysen, *Ph.D. Thesis*, Universiteit van Stellenbosch, 2003

² W. D. Wulff, B. A. Anderson en L. D. Isaacs, *Tetrahedron Lett.*, 1989, **30**, 4061

gebaseer op die meganisme voorgestel deur Casey en Bernasconi vir die hidrolise van Fischer-tipe karbeenkomplekse.³ Die intermediêr hier is nie eksperimenteel of teoreties gestaaf nie en dui net aan dat die inkomende metaal moontlik – gepaardgaande met CO-substitusie en later weer addisie – op die metaal M kan aanval.

Die reaksies met die goudverbinding is voorafgegaan deur 'n deprotonering α van die karbeenkoolstof en die vraag ontstaan of dieselfde tipe omskakeling verwag kan word met 'n soortgelyke β -anioon.

Die komplekse $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OMe})\text{C}\equiv\text{CH}$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{W}$) is tevore berei⁴ vir gebruik in Diels-Alder reaksies,⁵ Michael addisies,⁶ $[2 + 2]$ siklo-addisies⁷ en $[3 + 2]$ siklo-addisies.⁸ Die verbindings was egter onstabiel. Die stabiliserende effek van 'n NMe_2 substituent, het die sintese van $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CH}$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{W}$) moontlik gemaak.

Dit is aangetoon dat die proton aan die alkynielkarbeenkompleks soortgelyke suureienskappe⁴ het as terminale organiese alkyne. Opeenvolgende reaksie van dimetielamino(trimetielsilieletyniel) karbeenkomplekse $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$), met $\text{KF}/\text{THF}/\text{MeOH}$, $n\text{-BuLi}$ en oorgangsmetaalhaliede $[\text{XML}_n]$ lewer heterobimetalliese propynilideen komplekse van die tipe $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CML}_n$ [$\text{ML}_n = \text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cp}$, $\text{Ni}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{-}2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$, $\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ en $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$]. Laasgenoemde twee metaalfragmente, asook $\text{Mn}(\text{CO})_5$ en $\text{Re}(\text{CO})_5$ se binding is toeganklik gemaak deur Pd-gekataliseerde koppeling van $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CSnBu}_3$ met XML_n .⁹ 'n Metaalfragment wat nog nie ondersoek is nie, is dié van PPh_3Au^+ wat duidelik belofte getoon het omdat PPh_3Au^+ isolobaal is aan H^+ .¹⁰

Die linieêre geometrie van die alkynieleenheid en die feit dat dit π -onversadig is, maak die rigiede metaal-alkynieleenhede ideale boustene vir die konstruksie van organometalliese oligomeriese en polimeriese materiale. Die materiale kan moontlik unieke eienskappe bevat soos optiese nie-lineariteit, elektriese konduktiwiteit en vloeistof kristalliniteit.¹¹

³ C. F. Bernasconi, F. X. Flores en W. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 4875

⁴ A. Rahm, W. D. Wulff en A. L. Rheingold, *Organometallics*, 1993, **12**, 597

⁵ W. D. Wulff en D. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 7565

⁶ S. L. B. Wang en W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 4550

⁷ K. L. Faron en W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 8727

⁸ K. S. Chan en W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 5229

⁹ C. Hartbaum, G. Roth en H. Fischer, *Chem. Ber./Recueil*, 1997, **130**, 479

¹⁰ J. Ipaktschi en F. Munz, *Organometallics*, 2002, **21**, 977

¹¹ V. W.-W. Yam, K.-L. Cheung, S.-K. Yip en K.-K. Cheung, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **681**, 196

4.1.2 Doelwitte vir die ondersoek

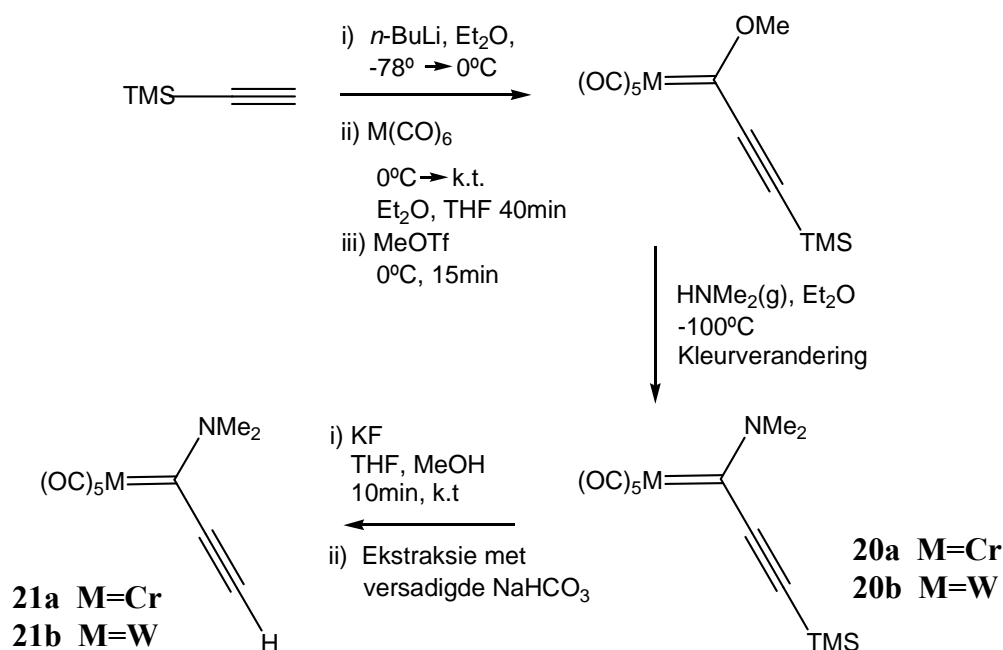
In hierdie gedeelte van die ondersoek is gepoog om die volgende vrae te beantwoord:

1. Indien $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CH}$ ($\text{M}=\text{Cr}$, W) met $n\text{-BuLi}$ en vervolgens met PPh_3AuX ($\text{X} = \text{Cl}$, NO_3) behandel word, vorm slegs 'n alkynielgoudkompleks van die karbeenkompleks, of vind 'n moontlike omskakeling (migrasie) plaas om 'n goudproduk te lewer wat met dié in Skema 4.1 vergelyk kan word?
2. Wat is die struktuur - ook bepaal met X-straaldiffraksie - van die gevormde produk of produkte?
3. Wat is die stabiliteit van gevormde produk(te)?
4. Indien 'n alkynielbinding nog daarin voorkom, ondergaan dit addukvorming met $\text{Co}_2(\text{CO})_8$?

4.2 Resultate en bespreking

4.2.1 Die bereiding van die eerste addukte, $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CAuPPh}_3$ (**22a**, $\text{M}=\text{Cr}$; **22b**, $\text{M}=\text{W}$)

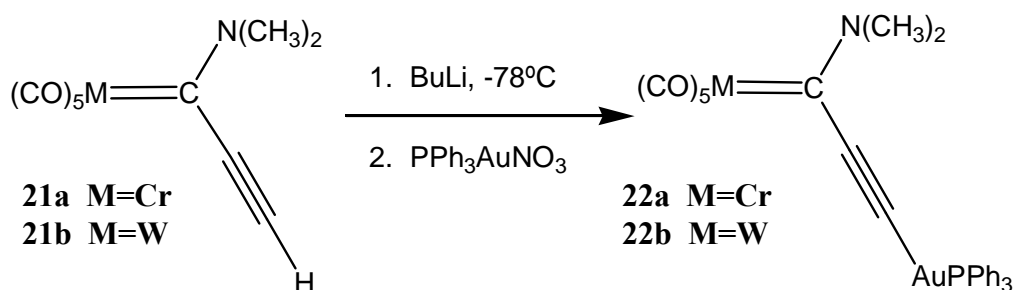
Komplekse **21a** en **21b**¹² is berei uitgaande van komplekse **20a** en **20b**⁴ wat soos in Skema 4.2 getoon, berei is (eenvoudige Fischer-tipe addukvorming en aminolise).



Skema 4.2

¹² C. Hartbaum en H. Fischer, *Chem. Ber./Recueil*, 1997, **130**, 1063

Komplekse **21a** en **21b** word geredelik gedeprotoneer en kan dan aangewend word om vas te stel of 'n metaal-karbeengekongjugeerde anioon β ten opsigte van die karbeenkoolstof sal optree soos 'n α -anioon karbeenkompleks gedurende reaksie met 'n sagte metaalkompleks en of slegs 'n transmetallering voorkom. 'n Oplossing van **21** in eter is by -78°C is gedeprotoneer met *n*-BuLi waarna 0.95 molekwivalent $\text{PPh}_3\text{AuNO}_3$ gereageer is. Die produk is as klein, oranje kristalle by -15°C geïsoleer. Karakterisering en 'n enkelkristalstruktuur bepaling het bevestig dat die verwagte substitusieproduk (transgemetalleerde verbinding), **22**, (Skema 4.3) wel gevorm het. Dit is in teenstelling met die reaksie wat karbeenanione, $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2^-$ ondergaan om 'n bimetalliese η^2 -{dialkielaminovinyl-goud(I)PPh₃}M(CO)₅ te lewer.¹



Skema 4.3

Afgesien van $\text{PPh}_3\text{AuNO}_3$ is PPh_3AuCl ook gebruik, maar eersgenoemde het 'n hoër opbrengs (20%) gelewer.

4.2.2 Karakterisering van $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CAuPPh}_3$ (**22a**, M=Cr; **22b**, M=W)

KMR-spektroskopie

Die ^1H -KMR en $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -KMR data vir die twee verbindings is opgesom in Tabel 4.1.1 en die $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -KMR in Tabel 4.1.2. Die multiplette veroorsaak deur die fenielprotone in beide komplekse het tipiese chemiese verskuiwings soos ook die NMe_2 -protone (twee metielresonanse as gevolg van die dubbelbindingkarakter in die C(karbeen)-N binding). Kompleks **22b** se NMe_2 -protone verskyn by effens laer chemiese verskuiwings (δ 3.67 en 3.59) as dié in **22a** (δ 3.75 en 3.62). Ooreenkomstige chemiese verskuiwings in die uitgangstof (**21a**) lê by δ 3.87 en 3.63 onderskeidelik. Die vervanging van 'n proton deur AuPPh_3 , beïnvloed dus slegs die *trans* NMe resonans.

Tabel 4.1.1 ^1H -KMR en ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -KMR data vir komplekse **22a** en **22b** in CD_2Cl_2

| Toekenning | δ / dpm* | |
|---|-----------------|---------------|
| | 22a | 22b |
| ^1H-KMR | | |
| Feniel H | 7.53 (m, 15H) | 7.57 (m, 15H) |
| N-CH ₃ <i>trans</i> | 3.75 (s, 3H) | 3.67 (s, 3H) |
| N-CH ₃ <i>cis</i> | 3.62 (s, 3H) | 3.59 (s, 3H) |
| ^{31}P-$\{^1\text{H}\}$-KMR[#] | | |
| PPh ₃ | 42.2 (s) | 42.3 (s) |

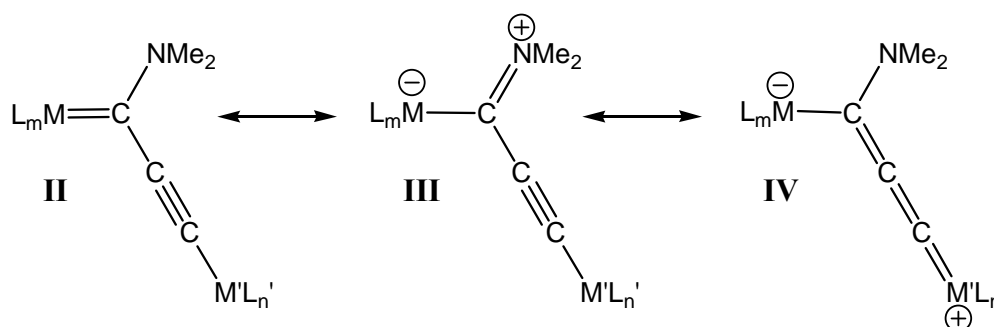
* δ word gerapporteer relatief tot die oplosmiddelverskuiwing

[#] δ word gerapporteer relatief tot eksterne 85 % H_3PO_4

Die chemiese verskuiwing van die pieke waargeneem in die ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -KMR van die uitgangstof, $\text{PPh}_3\text{AuNO}_3$, in vastestof vorm (ref. 85% H_3PO_4) is δ 19.0¹³ en opgelos in CD_2Cl_2 is dit δ 29.5. Die ^{31}P -chemiese verskuiwing van die nuwe komplekse is onderskeidelik δ 42.2 (**22a**) en δ 42.3 (**22b**) in CD_2Cl_2 .

Die substitusie van 'n H-atoom deur 'n AuPPh_3 -eenheid veroorsaak dat die chemiese verskuiwing van die karbeenkoolstof in **22a** (δ 248.7) na 'n hoër veldsterkte verskuif in vergelyking met **20a** (δ 253.3), terwyl C_α en C_β by onderskeidelik δ 106.3 en δ 125.2 in **22a** voorkom teenoor δ 117.3 en δ 85.3 in **20a**. Dieselfde neiging is ook in die komplekse, $[(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CML}_n]$ ⁹, genoem in Afdeling 4.2.1, waargeneem. Dit dui op 'n betekenisvolle hidrae van die metallakumuleen resonansvorm **IV** in Skema 4.4.

¹³ L. Malatesta, L. Naldini, G. Simonetta en F. Cariati, *Coord. Chem. Rev.*, 1966, **1**, 255



Tabel 4.1.2 ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -KMR-data vir die komplekse **22a** en **22b** in CD_2Cl_2

| Toekenning | δ / dpm^* | |
|-----------------------------|--|--|
| | 22a | 22b |
| Karbeen C | 248.7 (s) | 229.9 (s) |
| CO <i>trans</i> | 225.3 (s) | 205.5 (s) |
| CO <i>cis</i> | 218.7 (s) | 199.8 (t, $J_{\text{W-C}} = 64.1 \text{ Hz}$) |
| $\text{C}\equiv\text{C-Au}$ | 125.2 (s) | 149.9 (s) |
| Ph (<i>o</i> -C) | 134.7 (d, $J_{\text{C-P}} = 13.9 \text{ Hz}$) | 134.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 14.2 \text{ Hz}$) |
| Ph (<i>p</i> -C) | 132.1 (d, $J_{\text{C-P}} = 1.9 \text{ Hz}$) | 132.2 ($s^\#$) |
| Ph (<i>i</i> -C) | 129.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 53.9 \text{ Hz}$) | - $^\#$ |
| Ph (<i>m</i> -C) | 129.7 (d, $J_{\text{C-P}} = 11.1 \text{ Hz}$) | 129.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 11.1 \text{ Hz}$) |
| $\text{C}\equiv\text{C-Au}$ | 106.3 (s) | 107.9 (s) |
| N-CH ₃ | 49.4 (s) | 51.6 (s) |
| N-CH ₃ | 47.2 | 45.7 (s) |

* δ word gerapporteer relatief tot die oplosmiddelverskuiwing

$^\#$ fynstruktuur nie onderskeibaar nie

Net soos in die ^1H -KMR-spektrum vertoon die NMe_2 koolstofatome twee afsonderlike resonanse wat die bydrae van resonansvorm **III** beklemtoon. Geen koppeling tussen die P-atoom en die alkyniel C-atome word waargeneem nie. Dit kan toegeskryf word aan die feit

dat geminale koppeling minimum is by 180° .¹⁴ Koppeling van ${}^2J_{CP} = 131$ Hz by δ 136.1 en ${}^3J_{CP} = 25$ Hz by δ 103.4 in chloroform word wel vir 'n verbinding soos $\text{Au}(\text{PCy}_3)(\text{C}\equiv\text{CPh})$ ¹⁵ waargeneem. Die chemiese verskuiwings van die alkyniel C-atome val in die interval wat vir arendietynielgoud(I) komplekse verkry is (C-Au, δ 121-132; 98-128 vir $\text{C}\equiv\text{C-Au}$ ¹⁶). Karakteristieke pieke vir die feniel koolstofatome kom soos verwag word in die gebied δ 129.7 -134.7 voor.

Infrarooispektroskopie

Die karbonielvibrasies in die IR-spektra verskyn in Tabel 4.2. Die aantal, posisie en intensiteit van die IR-bande dui op oktaëdriese strukture met versteurde C_{4v} simmetrie.

Tabel 4.2 IR-data van komplekse **22a** en **22b** in CH_2Cl_2

| $\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$ | | Simmetrie toekenning |
|---------------------------------|-------------|----------------------|
| 22a | 22b | |
| 2052.4 (m) | 2060.3 (m) | $A_1^{(1)}$ |
| 1974.2 (sw) | 1972.0 (sw) | B_1 |
| 1926.4 (st) | 1923.2 (st) | E |
| 1899.4 (sk) | 1892.7 (sk) | $A_1^{(2)}$ |

As gevolg van sterker π -basiese optrede van die oorgansmetaalfragment is die $A_1^{(1)}$ en E absorpsies van **22a** by beduidend laer frekwensies as in komplekse **20a** (2056.1 en 1935.5 cm^{-1}) en **21a** (2058.1 en 1936.3 cm^{-1}).

Massaspektrometrie

Die elektrospoei-ionisasiemassaspektroskopiese data vir komplekse **22a** en **22b** is saamgevat in Tabel 4.3. Die isotooppatrone wat vir die komplekse met die formules $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{NO}_5\text{PAuCr}$ en $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{NO}_5\text{PAuCW}$ voorspel word, vergelyk goed met die vorm van die pieke verkry vir komplekse **22a** en **22b** onderskeidelik. Die molekulêre ioon word vir beide komplekse by m/z 731 en 863 onderskeidelik waargeneem. Die kenmerkende agtereenvolgende verlies van vyf karbonielligande is by **22a** waargeneem. Die piek wat waarskynlik toegeskryf kan word aan

¹⁴ D. L. Pavia, G. M. Lampman en G. S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy*, Derde Uitgawe, Harcourt College Publishers, Orlando, 2001, p. 222

¹⁵ H.-Y. Chao, W. Lu, Y. Li, M. C. W. Chan, C.-M. Che, K.-K. Cheung en N. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 14696

¹⁶ J. Vicente, M. T. Chicote, M. M. Alvarez-Falcon, M.-D. Abrisqueta, F. J. Hernandez en P. G. Jones, *Inorg. Chim. Acta*, 2003, **347**, 67

die ioon gevorm na die verlies van vyf karbonielgroepe, die metaal en 'n proton is by m/z 540 vir beide komplekse waargeneem.

Tabel 4.3 ESIMS-data van komplekse **22a** in CH_2Cl_2 en **22b** in CH_3CN

| Fragmentioon | m/z (I %) | |
|--|-------------|--|
| | 22a | 22b (^{184}W is gebruik om massas te bereken) |
| M^+ | 731 (17) | 863 (2) |
| $[\text{PPh}_3\text{AuPPh}_3]^+*$ | 721 (100) | 721 (100) |
| $[\text{M-Me}]^+$ | - | 848 (1) |
| $[\text{M-CO}]^+$ | 703 (1) | 835 (3) |
| $[\text{M-2CO}]^+$ | 675 (51) | 807 (2) |
| $[\text{M-3CO}]^+$ | 647 (36) | - |
| $[\text{M-4CO}]^+$ | 619 (100) | 752 (<1) |
| $[\text{M-5CO}]^+$ | 591 (55) | - |
| $[\text{M-5CO-Cr+H}]^+$ | 540 (10) | - |
| $[\text{M-5CO-W+H}]^+$ | - | 541 (2) |
| $[\text{M}^+-\text{PPh}_3-\text{H}]^+$ | 468 (4) | - |
| $[\text{PPh}_3+\text{H}]^+$ | 263 (7) | 263 (5) |

* Homoleptiese herrangskikkingsproduk

4.2.3 Kristal- en molekulêre strukture van $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CAuPPh}_3$ (**22a**, $\text{M}=\text{Cr}$; **22b**, $\text{M}=\text{W}$)

Kristallasie van **22a** en **22b** lewer in beide gevalle oranjerooi kristalle in die monokliniese ruimtegroep $P2_1/n$. Die kristalstruktuur en die nommers toegeken aan die atome van kompleks **22a** kan gesien word in Figuur 4.1. Die wolfram analog **22b** verskyn in Figuur 4.2. Die twee komplekse is isostruktureel en het soortgelyke selparameters.

Die kristalle bevat 'n CH_2Cl_2 molekule per kompleksemolekule **22a** en **22b**. Geselekteerde bindingslengtes en –hoeke van **22a** en **22b** is opgesom in Tabelle 4.4 en 4.5.

Tabel 4.4 Geselecteerde bindingslengtes (Å) en –hoeke (°) van kompleks **22a**

| <i>Bindingslengtes (Å)</i> | | | |
|----------------------------|------------|--------------------|------------|
| Cr(1)-C(1) | 2.119(2) | N(1)-C(1) | 1.316(3) |
| Cr(1)-C(6) | 1.899(2) | N(1)-C(4) | 1.478(3) |
| Cr(1)-C(7) | 1.917(2) | N(1)-C(5) | 1.464(3) |
| Cr(1)-C(8) | 1.869(2) | C(1)-C(2) | 1.430(3) |
| Cr(1)-C(9) | 1.898(2) | C(2)-C(3) | 1.219(3) |
| Cr(1)-C(10) | 1.894(2) | C(3)-Au(1) | 1.989(2) |
| O(1)-C(6) | 1.148(3) | Au(1)-P(1) | 2.2769(6) |
| O(2)-C(7) | 1.145(3) | P(1)-C(11A) | 1.819(2) |
| O(3)-C(8) | 1.153(3) | P(1)-C(11B) | 1.812(2) |
| O(4)-C(9) | 1.144(3) | P(1)-C(11C) | 1.820(2) |
| O(5)-C(10) | 1.144(3) | | |
| <i>Bindingshoeke (°)</i> | | | |
| C(1)-Cr(1)-C(6) | 86.70(9) | O(4)-C(9)-Cr(1) | 178.3(2) |
| C(1)-Cr(1)-C(7) | 87.01(9) | O(5)-C(10)-Cr(1) | 176.5(2) |
| C(1)-Cr(1)-C(8) | 174.08(9) | C(2)-C(1)-Cr(1) | 113.56(15) |
| C(1)-Cr(1)-C(9) | 94.80(9) | C(1)-C(2)-C(3) | 173.6(2) |
| C(1)-Cr(1)-C(10) | 92.49(9) | C(2)-C(3)-Au(1) | 175.2(2) |
| C(6)-Cr(1)-C(7) | 90.99(9) | C(3)-Au(1)-P(1) | 179.64(7) |
| C(6)-Cr(1)-C(8) | 87.50(10) | C(11A)-P(1)-C(11B) | 106.49(10) |
| C(6)-Cr(1)-C(9) | 178.48(10) | C(11A)-P(1)-C(11C) | 105.50(10) |
| C(6)-Cr(1)-C(10) | 87.88(10) | C(11B)-P(1)-C(11C) | 106.20(9) |
| C(7)-Cr(1)-C(8) | 91.91(10) | N(1)-C(1)-Cr(1) | 131.78(16) |
| C(7)-Cr(1)-C(9) | 89.38(10) | N(1)-C(1)-C(2) | 114.60(19) |
| C(7)-Cr(1)-C(10) | 178.79(10) | C(1)-N(1)-C(4) | 123.68(19) |
| C(8)-Cr(1)-C(9) | 91.01(10) | C(1)-N(1)-C(5) | 123.76(19) |
| C(8)-Cr(1)-C(10) | 88.48(10) | C(4)-N(1)-C(5) | 112.56(18) |
| C(9)-Cr(1)-C(10) | 91.76(10) | C(11A)-P(1)-Au(1) | 112.13(7) |
| O(1)-C(6)-Cr(1) | 177.56(18) | C(11B)-P(1)-Au(1) | 114.59(7) |
| O(2)-C(7)-Cr(1) | 179.5(2) | C(11C)-P(1)-Au(1) | 111.32(7) |
| O(3)-C(8)-Cr(1) | 177.5(2) | | |

Tabel 4.5 Geselekteerde bindingslengtes (Å) en –hoeke (°) van kompleks **22b**

| <i>Bindingslengtes (Å)</i> | | | |
|----------------------------|-----------|--------------------|------------|
| W(1)-C(1) | 2.242(6) | N(1)-C(1) | 1.327(7) |
| W(1)-C(6) | 2.044(6) | N(1)-C(4) | 1.471(7) |
| W(1)-C(7) | 2.063(6) | N(1)-C(5) | 1.475(7) |
| W(1)-C(8) | 2.005(6) | C(1)-C(2) | 1.425(7) |
| W(1)-C(9) | 2.031(6) | C(2)-C(3) | 1.204(8) |
| W(1)-C(10) | 2.030(6) | C(3)-Au(1) | 2.000(6) |
| O(1)-C(6) | 1.140(7) | Au(1)-P(1) | 2.2772(14) |
| O(2)-C(7) | 1.136(7) | P(1)-C(11A) | 1.822(5) |
| O(3)-C(8) | 1.154(7) | P(1)-C(11B) | 1.813(6) |
| O(4)-C(9) | 1.153(7) | P(1)-C(11C) | 1.817(5) |
| O(5)-C(10) | 1.150(7) | | |
| <i>Bindingshoeke (°)</i> | | | |
| C(1)-W(1)-C(6) | 86.17(19) | O(4)-C(9)-W(1) | 178.4(5) |
| C(1)-W(1)-C(7) | 85.6(2) | O(5)-C(10)-W(1) | 177.0(5) |
| C(1)-W(1)-C(8) | 172.9(2) | C(2)-C(1)-W(1) | 113.3(4) |
| C(1)-W(1)-C(9) | 94.8(2) | C(1)-C(2)-C(3) | 174.1(6) |
| C(1)-W(1)-C(10) | 93.7(2) | C(2)-C(3)-Au(1) | 175.2(5) |
| C(6)-W(1)-C(7) | 91.7(2) | C(3)-Au(1)-P(1) | 179.68(17) |
| C(6)-W(1)-C(8) | 87.5(2) | C(11A)-P(1)-C(11B) | 106.2(2) |
| C(6)-W(1)-C(9) | 178.6(2) | C(11A)-P(1)-C(11C) | 107.1(2) |
| C(6)-W(1)-C(10) | 88.1(2) | C(11B)-P(1)-C(11C) | 105.4(2) |
| C(7)-W(1)-C(8) | 91.3(2) | N(1)-C(1)-W(1) | 131.7(4) |
| C(7)-W(1)-C(9) | 89.3(2) | N(1)-C(1)-C(2) | 114.8(5) |
| C(7)-W(1)-C(10) | 179.3(2) | C(1)-N(1)-C(4) | 124.0(5) |
| C(8)-W(1)-C(9) | 91.6(2) | C(1)-N(1)-C(5) | 122.9(5) |
| C(8)-W(1)-C(10) | 89.3(2) | C(4)-N(1)-C(5) | 113.1(4) |
| C(9)-W(1)-C(10) | 90.9(2) | C(11A)-P(1)-Au(1) | 113.99(8) |
| O(1)-C(6)-W(1) | 178.4(5) | C(11B)-P(1)-Au(1) | 112.12(18) |
| O(2)-C(7)-W(1) | 179.4(5) | C(11C)-P(1)-Au(1) | 111.50(18) |
| O(3)-C(8)-W(1) | 177.4(5) | | |

Die W(1)-C(1)-afstand van 2.242(6) Å is effens langer as in **20b** (2.225(7) Å)⁴ terwyl die C-N-afstand van 1.327(7) Å korter is as 'n C(sp²)-N(sp²) enkelbinding van 1.416 Å¹⁷, maar soortgelyk aan die afstand van 1.318(3) Å in kompleks **3**. Dit dui op aansienlike π-binding tussen N(1) en C(1) wat gereflekteer word in die reeds genoemde twee NMe₂-resonanse in die ¹H- en ¹³C-NMR spektra en beklemtoon die belangrike bydrae van resonansvorm **III** in Skema 4.4. Kompleks **22a** vertoon dieselfde gedrag met 'n C-N afstand van 1.316(3) Å en 'n redelike lang Cr(1)-C(1) afstand van 2.119(2) Å. Die afstand van 1.425(7) Å in **22b** en 1.430(3) Å in **22a** vir C(1)-C(2) is basies dieselfde as die van 'n C(sp²)-C(sp) binding (1.431 Å)¹⁷ en die afstand van 1.434(11) Å in **20b**. Die belangrikheid van resonansvorm **IV** in

¹⁷ F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen en R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1987, S1-S19

Skema 4.4 neem dus nie toe as SiMe_3 in **20** vervang word met AuPPh_3 nie. Dieselfde gevolgtrekking kan ook gemaak word as die afstand van C(2)-C(3) [1.219(3) in **22a**; 1.204(8) Å in **22b**] vergelyk word met dieselfde binding in **20a** [1.196(11) Å], $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})\text{C}\equiv\text{C}-\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{Cp}^*$ [1.23(1) Å]¹⁸ en $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeC}\equiv\text{CPh}$ [1.201(9) Å].¹⁹ Die kort binding tussen C(2) en C(3), 'n redelik lang C(1)-C(2) binding en die sterk mesomeriese interaksie tussen die N-atoom en C(1) impliseer dat **III** en **IV** in Skema 4.6 betekenisvolle bydrae lewer. In die verbinding $[(\text{MePh}_2\text{P})\text{AuC}\equiv\text{CH}]$ is die C \equiv C-, Au-C- en Au-P-afstande onderskeidelik 1.187(6), 2.008(4) en 2.2812(9) Å.²⁰ In die kristal van $\text{PhC}\equiv\text{CAuPPh}_3$ ²¹ is daar twee molekule in die asimmetriese eenheid met C \equiv C-, Au-C- en Au-P-afstande soortgelyk: 1.18(2), 1.97(2), 2.276(5) Å en 1.16(2), 2.02(2) en 2.282(4) Å.

Die Au-P-afstande van 2.2769(6) en 2.277(4) Å vir **22a** en **20b** onderskeidelik is vergelykbaar met ander alkynielgoudfosfienkomplekse, maar langer as in chlorogoudfosfienkomplekse [2.226(2) Å (TPA)AuCl; TPA = 1,3,5-triaza-7-fosfa-adamantaan²²], ooreenkomstig met die groter *trans*-invloed van die alkynielgroep. Die karbeenligand oefen 'n swakker *trans*-invloed uit by kompleks **22a** met die Cr(1)-C(8)-afstand beduidend korter as die ander Cr-C bindings. Dit is nie die geval in **22b** nie.

Die C(1)-C(2)-C(3)-Au(1)-P(1)-fragment is benaderd lineêr met hoeke van 173.6(2)° in **22a** en 174.1(6)° in **22b** vir C(1)-C(2)-C(3); C(2)-C(3)-Au(1) in **22a** is 175.2(2)° en in **22b** 175.2(5)°. Die hoeke wat C(3)-Au(1)-P(1) maak in beide komplekse wyk die minste van 180° af met groottes van 179.64(7)° in **22a** en 179.68(17)° in **22b**. Vir die komplekse genoem in Afdeling 4.1.1 is die hoek gedefinieer deur C(1)-C(2)-C(3) tussen 170.5(6) en 173.8(6)°, terwyl die hoekgroottes tussen 175.0(5) en 179.4(5)° varieer vir C(2)-C(3)-M. Die effense distorsie is waarskynlik as gevolg van kristalpakingskragte en dit is bekend dat buiging van C(sp) atome 'n lae-energieproses is.²³ In die verbinding $\text{PhC}\equiv\text{CAuPPh}_3$ ²¹ is die P-Au-C \equiv C-C eenheid ook redelik lineêr [P-Au-C, 173.8(5) en 177.6(6); Au-C \equiv C, 175.7(16) en 170.8(19) en C \equiv C-C, 176.5(18) en 174.0(20)°]. In beide komplekse is die som van die hoeke om C(1) en N(1) ongeveer 360° - die atome is planêr gekoördineer [**22a**, 359.94° om C(1) en 360.0° om N(1); **22b**, 359.8° om C(1) en 360.0° om N(1)].

¹⁸ W. Weng, J. A. Ramsden, A. M. Arif en J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 3824

¹⁹ R. Goddard, J. Howard en P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1974, 2025

²⁰ R.-Y. Liao, A. Schier en H. Schmidbaur, *Organometallics*, 2003, **22**, 3199

²¹ M. I. Bruce en D. N. Duffy, *Aust. J. Chem.*, 1986, **39**, 1697

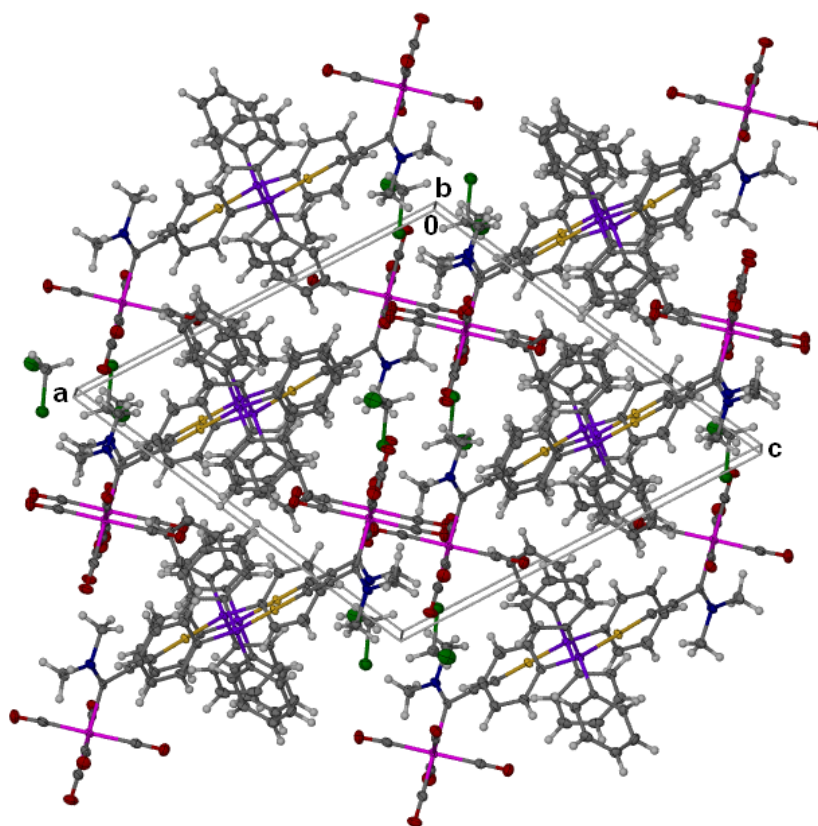
²² Z. Assefā, B. G. McBurnett, R. J. Stables, J. P. Fackler, B. Assmann, K. Angermaier en H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 75

²³ M. J. Irwin, J. J. Vittal en R. J. Puddephatt, *Organometallics*, 1997, **16**, 3541

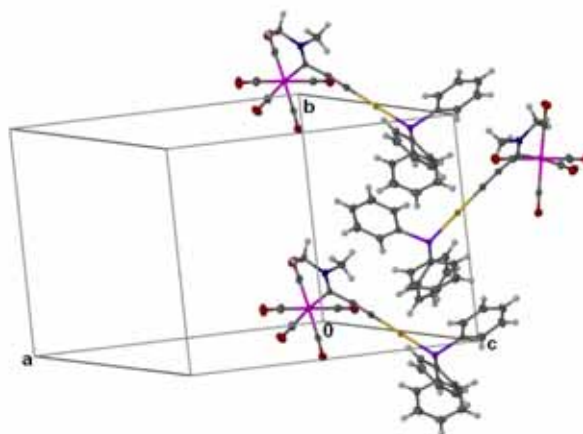
Die Au-P-C hoek is groter en die C-P-C hoek kleiner as die tetraëdriese 109.5° in beide **22a** en **22b**, soos waargeneem word vir die meeste metaalkomplekse van tersiêre fosfiene.²¹

Die atoomvlak gedefinieer deur C(8), M(1), C(1), N(1), C(4), C(5), C(2),C(3), Au(1) en P(1) is so te sê planêr. In **22a** wyk hulle van die beste vlak soos volg af daardeur: C(8), -0.088(1); Cr(1), 0.032(1); C(1), 0.059(2); N(1), -0.016(2); C(4), -0.083(2); C(5), -0.041(2); C(2), 0.110(2); C(3), 0.114(2); Au(1), 0.0115(5); en P(1), -0.0989(8) Å. Vir kompleks **22b** is die waardes: C(8), -0.068(2); W(1), 0.021(2); C(1), 0.053(5); N(1), -0.018(4); C(4), -0.073(5); C(5), -0.026(5); C(2), 0.083(5); C(3), 0.097(5); Au(1), 0.013(1) en P(1), -0.081(2) Å.

Die molekulêre pakking van die isostrukturele kristalle van komplekse **22a** en **22b** word in Figuur 4.3 getoon. Langs die b-as verskyn lae van PPh₃-groepe, afgewissel met Cr(CO)₅-fragmente. Die oplosmiddelmolekule bevind hulself tussen die meer polêre Cr(CO)₅ fragmente waar daar ook meer oop ruimte beskikbaar is. Die PPh₃ vertoon as onnet kolomme van hidrofobiese fenielringe. 'n Syaansig van die PPh₃-kolomme kan diagrammaties voorgestel word soos in Figuur 4.4.



Figuur 4.3 Molekulêre pakking van komplekse **22a** langs die b-as



Figuur 4.4 Diagrammatiese voorstelling van die pakking langs die bc-vlak

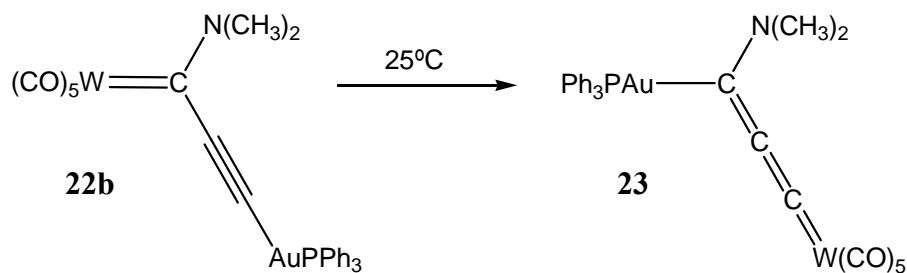
Geen kortafstand-interaksie tussen die onderskeie fenielringe word waargeneem nie. In beide komplekse se kristalle vind interaksies tussen 'n H-atoom op C(13B) en O(5), 'n H-atoom van CH₂Cl₂ en O(4) en tussen 'n H-atoom op C(14A) en Cl(2) plaas. In **22a** is die afstande onderskeidelik 2.64, 2.55 en 2.91 Å terwyl dit 2.62, 2.58 en 2.94 Å in **22b** is.

Ten spyte van 'n effektiewe pakking van die molekule, is geen aanduidings van aurofiliese interaksies gevind nie. Die Au...Au-interaksies kan konformasies, kristalpakking en chemiese reaksies beïnvloed.²³ Die energie wat geassosieer word met aurofiliese interaksies word gereken in die orde van 8-10 kkal/mol, wat vergelykbaar is met die energie van waterstofbindings.²⁰

4.2.4 Die isomerisasie van (CO)₅W=C(NMe₂)C≡CAuPPh₃ (**22b**) om Ph₃PAuC(NMe₂)=C=C=W(CO)₅ (**23**) te vorm

Addisionele pieke het tevoorskyn getree in KMR-spektra van kompleks **22** wat oornag bepaal is. Dit het gedui op 'n labiele sisteem. Die reaksie beskryf in Afdeling 4.2.1 is herhaal en die mengsel is vir 24 uur by kamertemperatuur in CH₂Cl₂ laat staan. Dunlaagchromatografie het die vorming van 'n addisionele produk wat later met behulp van kolomchromatografiese skeiding geïsoleer is, bevestig. Spektroskopiese karakterisering en 'n enkelkristalstruktuur-bepaling (*vide infra*) het op die vorming van 'n omskakelingsproduk, kompleks **23** (Skema 4.5), gedui. Die reaksie van gedeprotoneerde **21b** met Ph₃PAuNO₃ lei dus tot die aanvanklike kinetiese produk, **22b**, en met verloop van tyd vorm die termodinamies stabiele produk, **23** (by kamertemperatuur) wat die dryfkrag is by verskeie onomkeerbare metaalmigrasies.²⁴

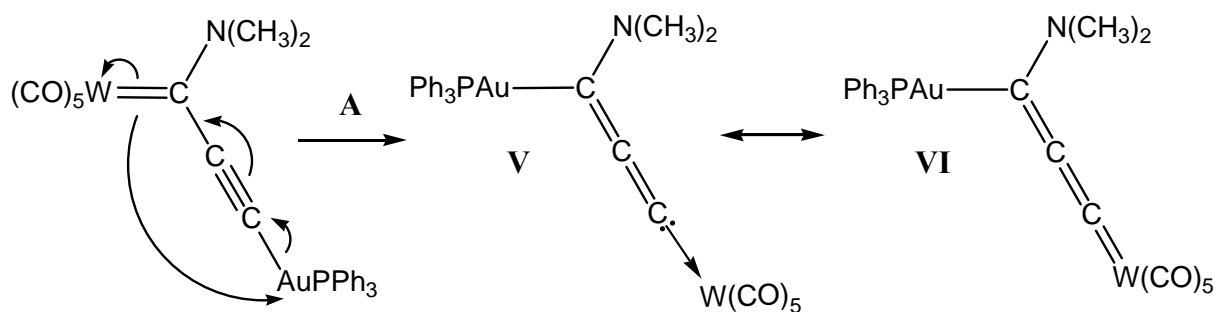
²⁴ T. A. Waldbach, R. van Eldik, P. H. van Rooyen en S. Lotz, *Organometallics*, 1997, **16**, 4056



Skema 4.5

Kompleks **23** is die produk wat verwag kan word indien die anioon van **21b** dieselfde teenoor Ph_3PAu^+ sou optree as die anioon van **2b** soos beskryf is in Afdeling 4.1.1.

'n Moontlike meganisme (as werkshipotese) waarvolgens die isomerisasie sou kon plaasvind, is voorgestel in Skema 4.6.



Skema 4.6

Metaaluitruiling (A) vind plaas sodat die Au-entiteit nou aan die oorspronklike karbeenkoolstof gekoördineer is, en die karbonieleenheid aan die (formeel-neutrale) alkynielgroep (V en VI). Die vraag ontstaan of die anioon van **2b** soos beskryf is in Afdeling 4.1.1 nie ook aanvanklik by die CH_2 -groep aanval en nie by die metaal soos gepostuleer nie.

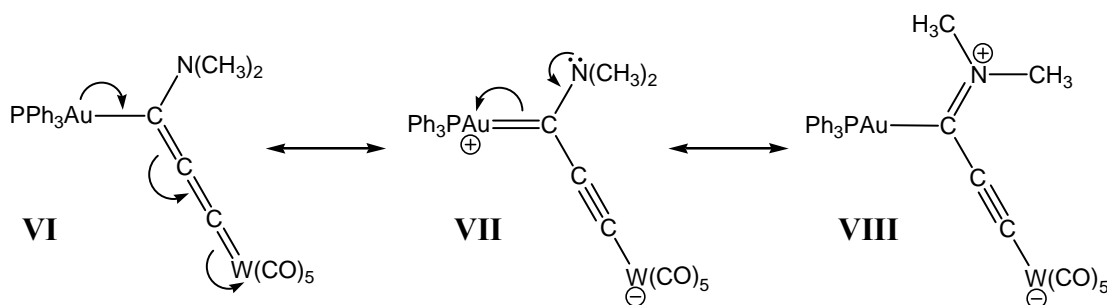
Die opeenvolgende reaksie van (dimetielamino)etynielkarbeenkomplekse $[(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CH}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}, \text{Mo}$) met $n\text{-BuLi}$, $\text{M}(\text{CO})_6$ en $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ lewer dikernige komplekse met 'n aminokarbeen-siklopropenilideen brugligand, $[(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\overline{\text{C}=\text{C}(\text{OMe})\text{C}}=\text{M}(\text{CO})_5]$. Indien $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CH}]$ egter met $n\text{-BuLi}$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ en $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ gereageer word, lei dit tot die vorming van twee isomeriese heterobikernige komplekse, $[(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\overline{\text{C}=\text{C}(\text{OMe})\text{C}}=\text{M}'(\text{CO})_5]$ ($\text{M} = \text{W}, \text{M}' = \text{Cr}$ en $\text{M} = \text{Cr}, \text{M}' = \text{W}$) wat nie geskei kon word nie. Aangesien die komplekse nie onderling omskakel nie moet die isomerisasie tydens die reaksie plaasvind en wel voor die alkilering geskied. Hierdie herrangskikking moet ook intramolekulêr geskied, siende dat homokernige

komplekse nie vorm as komplekse met verskillende sentrale metale M en M' gebruik word nie. 'n Moontlike meganisme is voorgestel en behels die migrasie van $(\text{CO})_5\text{M}$ en $(\text{CO})_5\text{M}'$ fragmente langs die koolstofketting, ringvorming, -vergroting en -verkleining.²⁵ Die meganisme moet in gedagte gehou word indien 'n stapsgewyse proses vir die huidige produkomskakeling ter sprake kom.

4.2.5 Karakterisering van $\text{Ph}_3\text{PAuC}(\text{NMe}_2)=\text{C}=\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$ (**23**)

Die ^1H -, $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ - en $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -KMR spektroskopiese data vir kompleks **23** is in Tabel 4.6 geplaas. Die feniel H-atome se chemiese verskuiwing is dieselfde as in kompleks **22b**. Dit word egter verwag siende dat die fenielgroepe steeds aan 'n AuP-entiteit gekoppel is en die ander substituent te ver is om regtig 'n invloed op die chemiese verskuiwing uit te oefen. Alhoewel die NMe_2 -groepe (twee seine as gevolg van dubbelbindingkarakter) H-atome nou nader aan die AuPPh_3 substituent geleë is, is die verskuiwings (δ 3.66 en 3.53) baie naby aan dié verkry vir kompleks **22b** (δ 3.67 en 3.59).

Kompleks **23** kan met behulp van drie bydraende strukture voorgestel word (**VI**, **VII** en **VIII** in Skema 4.7). Gesien al die spektroskopiese data en struktuurbevestiging van **23** (*vide infra*) is **VIII** die beste voorstelling van die kompleks, maar vir eenvormigheid word **VI** gebruik indien na die kompleks verwys word.



Skema 4.7

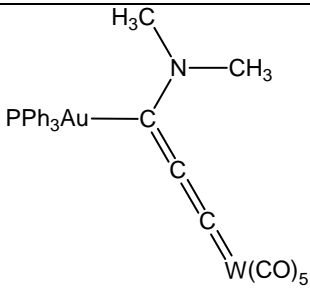
Die chemiese verskuiwing van die P-atom in die $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-spektrum skuif na 'n effense hoër veldsterkte van δ 39.33 teenoor δ 42.3 verkry in kompleks **22b** en is eenduidig met Ph_3PAu fragmente wat gedeeltelike positiewe ladings dra.²⁶ Hierdie waarneming dui dus op die belangrikheid van die bydraende struktuur **VII** in Skema 4.7.

²⁵ B. Fuss, M. Dede, B. Weibert en H. Fischer, *Organometallics*, 2002, **21**, 4425

²⁶ A. Bayler, A. Schier en H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 4353

Die C-atoom wat aan die Au-atoom gekoppel is, gesien die π -interaksie wat dit met die aanliggende N-atoom het, herinner ook aan 'n formele karbeenkoolstof. Die chemiese verskuiwing van hierdie koolstof by δ 199.8 is ook in die omgewing waar dit verwag word indien dit karbeenkarakter vertoon (vergelyk δ 197.1 vir Au($\overline{\text{CNHCH=CHCH=CH}}$)Cl en δ 201.3 vir Au($\overline{\text{CN(Me)CH=CHCH=CH}}$)₂CF₃SO₃²⁷). Die W=C verskuiwing lê by δ 229.9.

Tabel 4.6 ¹H-, ³¹P-¹H}- en ¹³C-¹H}-KMR-data van kompleks **23** in CD₂Cl₂

|  | |
|---|---------------------------------------|
| Toekenning | δ / dpm [*] |
| ¹H-KMR | |
| Feniel H | 7.54 (m, 15H) |
| N-CH ₃ | 3.66 (s, 3H) |
| N-CH ₃ | 3.53 (s, 3H) |
| ¹³C-¹H}-KMR | |
| CO <i>trans</i> | 205.0 (s) |
| Au-C-N | 199.8 (s) |
| CO <i>cis</i> | 198.6 (t, J _{W-C} = 62.7 Hz) |
| C=C=W | 192.9 (s) |
| Ph (<i>o</i> -C) | 134.6 (d, J _{C-P} = 13.9 Hz) |
| Ph (<i>p</i> -C) | 132.1 (s) |
| Ph (<i>m</i> -C) | 129.8 (d, J _{C-P} = 11.1 Hz) |
| Ph (<i>i</i> -C) | 129.1 (s ^{&}) |
| C=C=W | 122.8 (s) |
| N-CH ₃ | 49.0 (s) |
| N-CH ₃ | 43.5 (s) |
| ³¹P-¹H}-KMR[#] | |
| PPh ₃ | 39.33 |

^{*} δ word gerapporteer relatief tot die oplosmiddelverskuiwing

[#] δ word gerapporteer relatief tot eksterne verwysing, 85% H₃PO₄

²⁷ H. G. Raubenheimer, J. G. Toerien, G. J. Kruger, R. Otte, W. van Zyl en P. Olivier, *J. Organomet. Chem.*, 1994, **466**, 291

Die karbonielpieke is so te sê dieselfde as verkry vir **22b** en baie tipies van W-CO verskuiwings in pentakarbonielkarbeenkomplekse. 'n Koppeling van 62.7 Hz word tussen die W-atoom en *cis* karboniël-koolstofatome waargeneem. Die koppeling tussen die W-atoom en die *trans* karboniël-koolstof is nie waargeneem nie.

Die pieke vir die alkyniel koolstofatome word onderskeidelik by δ 192.9 en 122.8 waargeneem. Dit kom by 'n aansienliker laer veldsterkte voor as in **22b** en kan toegeskryf word aan die teenwoordigheid van die meer elektrononttrekkende W(CO)₅-fragment wat nou direk daaraan gekoppel is in vergelyking met die AuPPh₃-fragment vroeër.

Die pieke van die feniel-C-atome is tipies van die groep en is dieselfde as verkry vir **22b**. Weens swak resolusie kon die verwagte doeblet vir die *para*-C by δ 132.1 nie waargeneem word nie, terwyl die ander piek van die verwagte doeblet vir die *ipso*-C moontlik versteek is onder die sein van die *meta*-C.

Die verskuiwings vir die NMe₂-C-atome (δ 49.0 en 43.5) is by 'n laer chemiese verskuiwing as in **22b** (δ 51.6 en 45.7). Die twee seine dui weereens daarop dat vrye rotasie nie om die C-N-binding plaasvind nie. Twee komponente lewer 'n bydrae tot die totale chemiese verskuiwing (σ) van seine in die KMR-spektrum, naamlik 'n paramagnetiese bydrae (σ_p) en 'n diamagnetiese bydrae (σ_d) soos gekombineer in die vergelyking $\sigma = \sigma_p + \sigma_d$. In die ¹H-KMR kan die σ_p -bydrag geïgnoreer word en sodoende weerspieël 'n verandering in chemiese verskuiwing ontskerming. In ¹³C-¹H-KMR-metings speel σ_p egter 'n groter rol en is nie altyd weglaatbaar nie.²⁸ Die verskuiwing van die seine weerspieël dus nie noodwendig ontskerming van die NMe₂-C-atome nie aangesien die C-N bindings in die vastestof toestand (*vide infra*) toon dat minder π -interaksie na die karbeen C-atoom vanaf die Au-atoom en sodoende meer π -binding vanaf die N-atoom plaasvind.

Infrarooispektroskopie

Die bande waargeneem in die infrarooispektrum van **23** word in Tabel 4.7 getoon. Dit is tipies vir 'n pentakarbonielverbinding. Die Raman-aktiewe, maar IR-onaktiewe B₁ vibrasie is nie teenwoordig nie. Die lae waarde vir die A₁⁽¹⁾ band kan moontlik toegeskryf word aan 'n gedeeltelike negatiewe lading op die W-atoom, sodoende kan meer elektrondigtheid na die π^* -orbitaal van die koolstofmonoksied doneer word met die gevolg dat die C-O bindingsterkte

²⁸ R. F. Fenske in *Organometallic Compounds, Synthesis, Structures and Theory*, Red. B. L. Shapiro, Texas A & M University Press, Texas, 1983, p. 305

afneem. Die gevolg is 'n afname in frekwensie. Die vervanging van die karbeenligand met 'n alkyniel groep het ook verlaagde π -interaksie tot gevolg en dus dra dit ook by tot verhoogde elektrondigtheid op die metaal. Laasgenoemde twee faktore beklemtoon die belangrikheid van die bydraende strukture **VII** en **VIII** in Skema 4.7.

Tabel 4.7 IR-data van kompleks **23** in CD_2Cl_2

| $\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$ | Simmetrie toekenning |
|---------------------------------|----------------------|
| 1988.8 (m) | $A_1^{(1)}$ |
| 1920.6 (st) | E |
| 1889.4 (m) | $A_1^{(2)}$ |

Massaspektrometrie

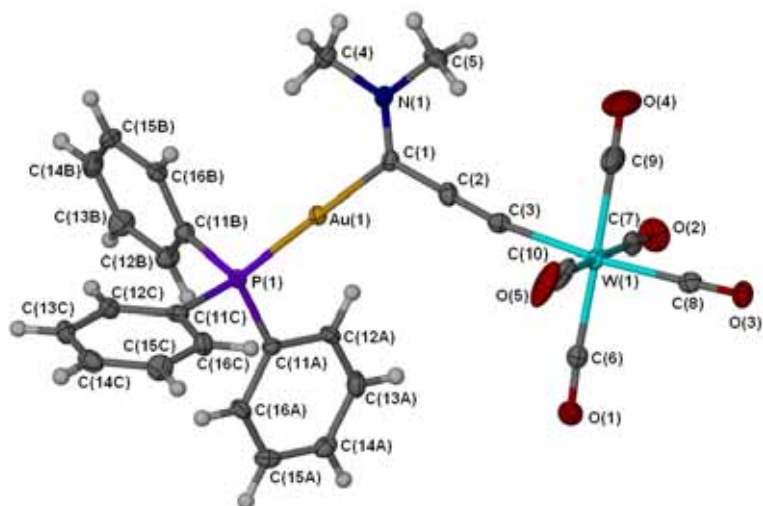
Die ESI-massaspektroskopiese data vir verbinding **23** is in Tabel 4.8 saamgevat. Die molekulêre ioon is waargeneem by m/z 863. Die kenmerkende verlies van vyf karbonielligande vir 'n pentakarboniel is nie duidelik waarneembaar nie. Die pieke wat toegeskryf kan word na die fragmentasie van NMe_2 , twee CO-groepe en drie CO-groepe (maar proton is toegevoeg), is onderskeidelik waargeneem by m/z 820, 807 en 780. Die homoleptiese herrangskikkingsproduk, $[\text{PPh}_3\text{AuPPh}_3]^+$, word by m/z 721 gesien.

Tabel 4.8 ESIMS-data van kompleks **23** in CH_2Cl_2

| Fragmentioon | m/z (^{184}W is gebruik om massas te bereken) | Relatiewe intensiteit |
|---|---|-----------------------|
| M^+ | 863 | 5 |
| $[\text{M}-\text{NMe}_2]^+$ | 820 | 6 |
| $[\text{M}-2\text{CO}]^+$ | 807 | 6 |
| $[\text{M}-3\text{CO}+\text{H}]^+$ | 780 | 13 |
| $[\text{PPh}_3\text{AuPPh}_3]^+$ | 721 | 44 |
| $[\text{M}-5\text{CO}-\text{W}+\text{H}]^+$ | 540 | 7 |
| $[\text{PPh}_3+\text{H}]^+$ | 263 | 5 |

4.2.6 Kristal- en molekulêre struktuur van $\text{Ph}_3\text{PAuC}(\text{NMe}_2)=\text{C}=\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$ (**23**)

Die kristallasie van kompleks **23** uit 'n mengsel van CH_2Cl_2 en pentaan, lewer oranjerooi kristalle in die monokliniese ruimtegroep $P2_1/c$. Die molekulêre struktuur asook die nommers toegeken aan die atome van kompleks **23** word getoon in Figuur 4.5. Tabel 4.9 bevat die geselekteerde bindingslengtes en -hoeke.



Figuur 4.5 POV-Ray gegenereerde diagram van die molekulêre struktuur van **23**

Tabel 4.9 Geselekteerde bindingslengtes (Å) en –hoeke (°) vir kompleks **23**

Bindingslengtes (Å)

| | | | |
|------------|----------|-------------|------------|
| W(1)-C(3) | 2.161(5) | N(1)-C(1) | 1.310(6) |
| W(1)-C(6) | 2.029(5) | N(1)-C(4) | 1.458(6) |
| W(1)-C(7) | 2.057(5) | N(1)-C(5) | 1.475(6) |
| W(1)-C(8) | 2.020(5) | C(1)-C(2) | 1.408(6) |
| W(1)-C(9) | 2.043(6) | C(2)-C(3) | 1.230(6) |
| W(1)-C(10) | 2.012(6) | C(1)-Au(1) | 2.064(4) |
| O(1)-C(6) | 1.146(6) | Au(1)-P(1) | 2.2925(11) |
| O(2)-C(7) | 1.142(6) | P(1)-C(11A) | 1.800(4) |
| O(3)-C(8) | 1.137(6) | P(1)-C(11B) | 1.816(5) |
| O(4)-C(9) | 1.147(7) | P(1)-C(11C) | 1.819(5) |
| O(5)-C(10) | 1.159(7) | | |

Bindingshoeke (°)

| | | | |
|-----------------|------------|--------------------|------------|
| C(3)-W(1)-C(6) | 95.55(18) | O(4)-C(9)-W(1) | 178.4(6) |
| C(3)-W(1)-C(7) | 88.12(18) | O(5)-C(10)-W(1) | 177.6(4) |
| C(3)-W(1)-C(8) | 174.41(17) | C(2)-C(1)-Au(1) | 118.4(3) |
| C(3)-W(1)-C(9) | 83.94(19) | C(1)-C(2)-C(3) | 178.5(5) |
| C(3)-W(1)-C(10) | 93.45(19) | C(2)-C(3)-W(1) | 171.1(4) |
| C(6)-W(1)-C(7) | 92.15(19) | C(1)-Au(1)-P(1) | 177.70(13) |
| C(6)-W(1)-C(8) | 89.61(18) | C(11A)-P(1)-C(11B) | 105.7(2) |
| C(6)-W(1)-C(9) | 178.5(2) | C(11A)-P(1)-C(11C) | 107.7(2) |
| C(6)-W(1)-C(10) | 87.4(2) | C(11B)-P(1)-C(11C) | 103.6(2) |
| C(7)-W(1)-C(8) | 89.57(18) | N(1)-C(1)-Au(1) | 122.8(3) |
| C(7)-W(1)-C(9) | 89.2(2) | N(1)-C(1)-C(2) | 118.7(4) |
| C(7)-W(1)-C(10) | 178.39(19) | C(1)-N(1)-C(4) | 123.1(4) |
| C(8)-W(1)-C(9) | 90.9(2) | C(1)-N(1)-C(5) | 122.3(4) |
| C(8)-W(1)-C(10) | 88.9(2) | C(4)-N(1)-C(5) | 114.6(4) |
| C(9)-W(1)-C(10) | 91.2(3) | C(11A)-P(1)-Au(1) | 113.24(15) |
| O(1)-C(6)-W(1) | 174.6(4) | C(11B)-P(1)-Au(1) | 114.36(15) |
| O(2)-C(7)-W(1) | 178.3(4) | C(11C)-P(1)-Au(1) | 111.56(15) |
| O(3)-C(8)-W(1) | 178.3(4) | | |

Die karbonielligande en karbeenligand vorm 'n oktaëdriese konfigurasie rondom die sentrale W-atoom. 'n Soektog in die Cambridge Kristallografiese Databasis lewer geen verbindings met dieselfde W-C-C-C(N)-Au ruggraat nie.

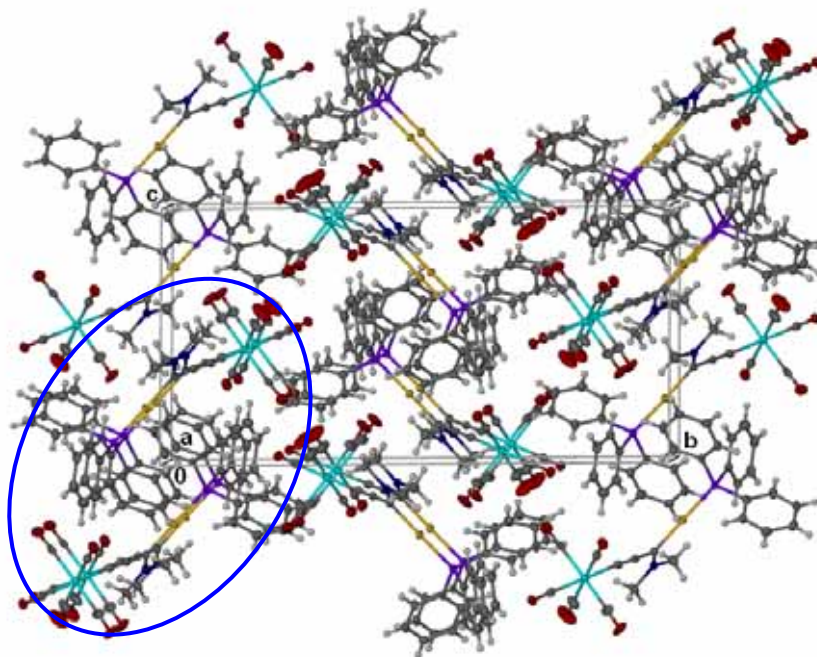
Die karbeenligand oefen nie 'n *trans*-invloed uit op W(1)-C(8) en die binding verskil nie beduidend van die ander W-CO bindings nie (kyk Afdeling 2.2.2.8). Die C(1)-N(1) bindingsafstand van 1.310(6) Å bevestig die C-N-dubbelbindingkarakter (bydrae van resonansstruktuur **VIII** in Skema 4.7), soos ook gesien in die reeds genoemde twee NMe₂-resonanse in die ¹H- en ¹³C-KMR spektra.

Die afstand tussen W(1) en C(3) is 2.161(5) Å. As dit met die W(1)-C(1) afstand van 2.242(6) Å in **22b** vergelyk word, kan die gevolgtrekking gemaak word dat daar aansienlik meer dubbelbindingkarakter is (bydrae van resonansstruktuur **VI** in Skema 4.7). Die afstande tussen C(2) en C(3) [1.230(6) Å] en tussen C(1) en C(2) [1.408(6) Å] is soortgelyk aan dié gevind in kompleks **22b** (onderskeidelik 1.204(8) en 1.425(7) Å) en dui dus op die bydrae van **VII** en **VIII** in Skema 4.7 waarin die drievoudige binding grootliks behoue bly. Die Au(1)-P(1)-afstand van 2.293(1) Å is effens langer as die Au(1)-P(1)-afstand van 2.277(1) in **22b**.

Die hoek C(1)-C(2)-C(3) is nader aan lineêr [178.5(2)°] as dieselfde hoek in **22b** [174.1(6)°], terwyl die hoek W(1)-C(3)-C(2) [171.1(4)°] meer gebuig is as Au(1)-C(3)-C(2) [175.2(5)°]. Die hoeke om C(1) [118.4(3), 122.8(3) en 118.7(4)°] toon dat die C-atoom steeds sp²-gehibridiseer is. Die hoeke om C(1) in **22b** van onderskeidelik 113.3(4), 131.7(4) en 114.8(5)° varieer meer. Net soos in kompleks **22b** is die C-P-C hoeke almal kleiner en die Au-P-C hoeke almal groter as dié van 'n normale tetraëdriese hoek.

Die atome P(1), Au(1), C(1), C(2), C(3), W(1), N(1), C(4) en C(5) lê nagenoeg in dieselfde vlak en wyk soos volg af van die gemiddelde vlak daardeur gedefinieer: P(1), 0.023(1); Au(1), -0.034(1); C(1), -0.017(4); C(2), 0.028(4); C(3), 0.036(4); W(1), -0.035(2); N(1), -0.017(4); C(4), -0.016(4) en C(5), 0.031(4) Å met C(3) wat die meeste uitsteek. Die torsiehoeke gedefinieer deur C(5)-N(1)-C(1)-C(2), -0.03(66)° en C(4)-N(1)-C(1)-Au(1), 0.54(62) dui op die vlakigheid van C(1) en N(1).

Die molekulêre pakking van kompleks **23** word getoon in Figuur 4.6.



Figuur 4.6 POV-Ray gegenereerde pakking van kompleks **23** langs die a-as

'n Aansig langs die a-as toon dat die molekule in eenhede pak bestaande uit twee kolomme simmetrie-verwant deur inversie (omkring met blou sirkel in Figuur 4.6).

Net soos vir kompleks **22** bestaan geen kort molekulêre-interaksies tussen die onderskeie fenielringe nie. Langafstand-interaksies tussen H-atome op C(14B) met O(3), C(16A) met O(3) en op C(4A) met O(1) dra by tot die ordening van die molekule in die kristalrooster. Die afstande ter sprake is onderskeidelik 2.60, 2.52 en 2.57 Å. Geen aurofiliese interaksie kom voor nie en die kortste intermolekulêre Au...Au afstand is 6.390 Å.

4.2.7 Kinetiese studie van die isomerisasie van **22b** na **23**

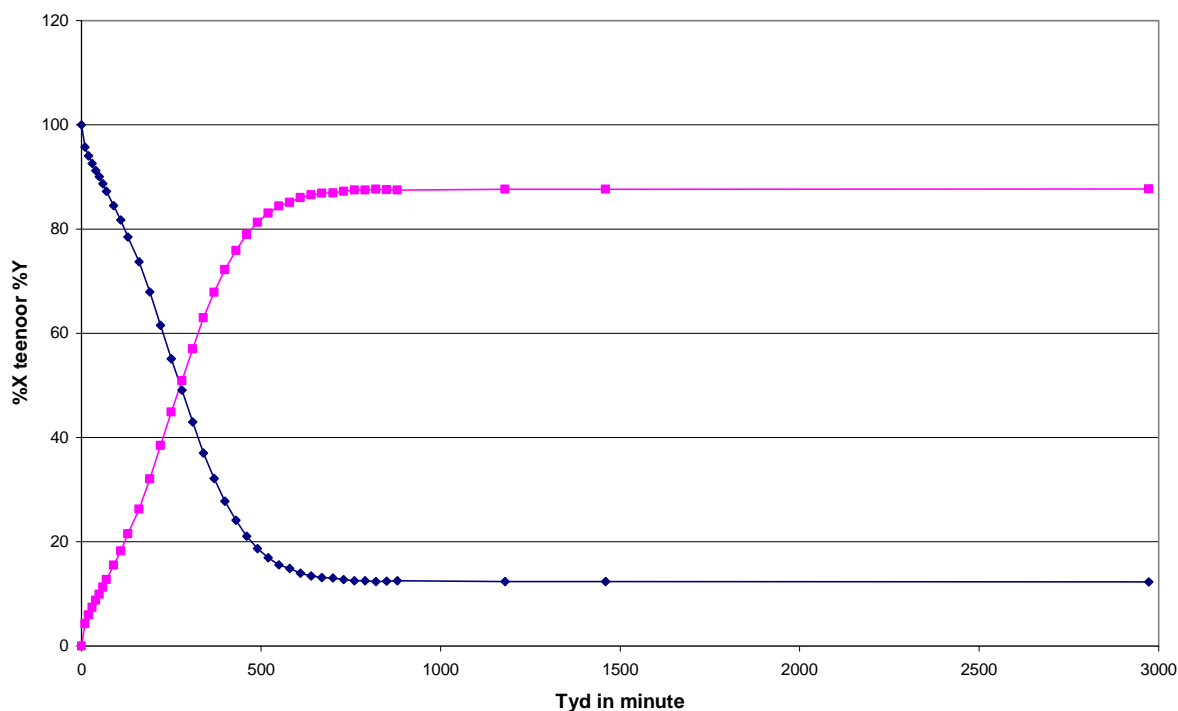
Die verloop van die isomerisasie van **22b** is ¹H-KMR-spektroskopie in 'n verseëlde KMR-buis met CD₂Cl₂ as oplosmiddel gevolg. Geen nuwe resonanse, weens die vorming van tussenprodukte of ander endprodukte, is waargeneem nie. In Tabel 4.10 is die data verkry uit die ¹H-KMR-spektra wat opgeneem is, saamgevat. NMe₂-resonanse is gebruik om die omskakeling van kompleks **22b** na **23** te monitor. Die oppervlak onder die CD₂Cl₂-sein is as verwysing geneem en al die ander pieke is in verhouding daartoe genormaliseer. Die gemiddelde area van die twee NMe₂-pieke is vir beide produkte gebruik. Die persentasie van **22b** (**X**) is as 100% geneem met die eerste meting (0 minute). Die som van **X** en **Y** (**23**) is by

alle tydintervalle as 100% aanvaar op grond van die afwesigheid van seine vir enige ander produkte.

Tabel 4.10 Data verkry uit die ^1H -KMR-spektra

| Tyd (minute) | Tyd (sekondes) | Gemiddelde Area van X | Gemiddelde Area van Y | Totaal (X + Y) | % X | % Y |
|-----------------|-------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------|-------|-------|
| 10 | 600 | 5.015 | 0.224 | 5.238 | 95.73 | 4.27 |
| 20 | 1200 | 12.575 | 0.799 | 13.374 | 94.03 | 5.97 |
| 30 | 1800 | 3.379 | 0.270 | 3.649 | 92.60 | 7.40 |
| 40 | 2400 | 3.052 | 0.294 | 3.346 | 91.21 | 8.79 |
| 50 | 3000 | 3.193 | 0.351 | 3.544 | 90.10 | 9.90 |
| 60 | 3600 | 2.959 | 0.377 | 3.336 | 88.70 | 11.30 |
| 70 | 4200 | 3.048 | 0.445 | 3.493 | 87.27 | 12.73 |
| 90 | 5400 | 1.792 | 0.329 | 2.120 | 84.50 | 15.50 |
| 110 | 6600 | 1.678 | 0.375 | 2.053 | 81.75 | 18.25 |
| 130 | 7800 | 1.622 | 0.445 | 2.067 | 78.47 | 21.53 |
| 160 | 9600 | 1.481 | 0.528 | 2.009 | 73.72 | 26.28 |
| 190 | 11400 | 1.337 | 0.631 | 1.967 | 67.95 | 32.05 |
| 220 | 13200 | 1.177 | 0.737 | 1.914 | 61.51 | 38.49 |
| 250 | 15000 | 1.040 | 0.846 | 1.885 | 55.15 | 44.85 |
| 280 | 16800 | 0.900 | 0.935 | 1.835 | 49.05 | 50.95 |
| 310 | 18600 | 0.771 | 1.023 | 1.793 | 42.97 | 57.03 |
| 340 | 20400 | 0.651 | 1.107 | 1.757 | 37.02 | 62.98 |
| 370 | 22200 | 0.548 | 1.159 | 1.707 | 32.11 | 67.89 |
| 400 | 24000 | 0.469 | 1.219 | 1.687 | 27.77 | 72.23 |
| 430 | 25800 | 0.398 | 1.252 | 1.650 | 24.12 | 75.88 |
| 460 | 27600 | 0.343 | 1.286 | 1.629 | 21.06 | 78.94 |
| 490 | 29400 | 0.299 | 1.298 | 1.597 | 18.72 | 81.28 |
| 520 | 31200 | 0.271 | 1.330 | 1.601 | 16.93 | 83.07 |
| 550 | 33000 | 0.249 | 1.349 | 1.598 | 15.56 | 84.44 |
| 580 | 34800 | 0.237 | 1.353 | 1.590 | 14.91 | 85.09 |
| 610 | 36600 | 0.218 | 1.345 | 1.563 | 13.95 | 86.05 |
| 640 | 38400 | 0.209 | 1.347 | 1.555 | 13.41 | 86.59 |
| 670 | 40200 | 0.204 | 1.349 | 1.553 | 13.14 | 86.86 |
| 700 | 42000 | 0.202 | 1.350 | 1.552 | 13.02 | 86.98 |
| 730 | 43800 | 0.196 | 1.342 | 1.538 | 12.75 | 87.25 |
| 760 | 45600 | 0.191 | 1.335 | 1.526 | 12.52 | 87.48 |
| 790 | 47400 | 0.193 | 1.348 | 1.540 | 12.50 | 87.50 |
| 820 | 49200 | 0.188 | 1.330 | 1.518 | 12.38 | 87.62 |
| 850 | 51000 | 0.189 | 1.328 | 1.517 | 12.46 | 87.54 |
| 880 | 52800 | 0.190 | 1.325 | 1.515 | 12.54 | 87.46 |
| 1180 | 70800 | 0.210 | 1.482 | 1.691 | 12.39 | 87.61 |
| 1460 | 87600 | 0.162 | 1.150 | 1.312 | 12.35 | 87.65 |
| 2972 | 178320 | 0.192 | 1.370 | 1.561 | 12.27 | 87.73 |

'n Kromme van %X en %Y met tydsverloop kan in Figuur 4.7 gesien word. Die isomerisasie bereik 'n plato na ongeveer 730 minute. Volledige omskakeling na kompleks **23** vind nie plaas nie.



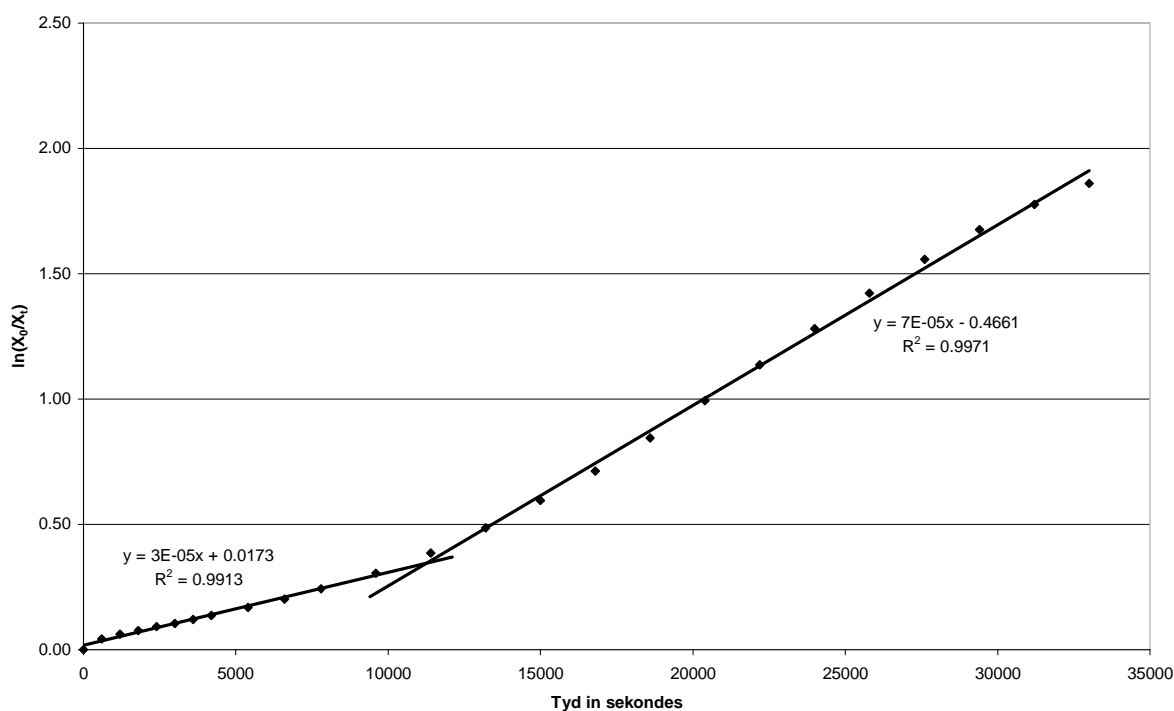
Figuur 4.7 Reaksieverloop van die isomerisasie in terme van %X (blou) en %Y (pienk) teenwoordig by verskillende tydintervalle

'n Kurwe van $\ln(X_0/X_t)$ (waar X_t die %X is na tyd t voorstel) teenoor tyd is aanvanklik 'n reguit lyn wat eerste-orde kinetika bevestig (Tabel 4.11, Figuur 4.8).²⁹ 'n Komplikasie tree egter na ongeveer 10 000 sekondes in en 'n nuwe reguitlyn met 'n groter helling as tevore ($c \neq 0$ in $y = mx + c$) ontstaan. Beide reguitlyne toon korrelasiekoëffisiënte > 0.99 . Slegs data tot en met 550 minute is gebruik, aangesien die res van die data deur die platodeel in Figuur 4.7 verteenwoordig word.

²⁹ P. W. Atkins, in *Physical Chemistry*, Sesde Uitgawe, Oxford University Press, Oxford, pp.765-769

Tabel 4.11 Verwerkte resultate uit Figuur 4.7

| Tyd/sek | $\ln[X_0/(X_0-y)]$ | Tyd/sek | $\ln[X_0/(X_0-y)]$ |
|---------|--------------------|---------|--------------------|
| 0 | 0.00000 | 25800 | 1.42208 |
| 600 | 0.04361 | 27600 | 1.55768 |
| 1200 | 0.06160 | 29400 | 1.67544 |
| 1800 | 0.07688 | 31200 | 1.77626 |
| 2400 | 0.09198 | 33000 | 1.86075 |
| 3000 | 0.10430 | 34800 | 1.90311 |
| 3600 | 0.11992 | 36600 | 1.96955 |
| 4200 | 0.13613 | 38400 | 2.00929 |
| 5400 | 0.16836 | 40200 | 2.02950 |
| 6600 | 0.20146 | 42000 | 2.03871 |
| 7800 | 0.24244 | 43800 | 2.05980 |
| 9600 | 0.30492 | 45600 | 2.07813 |
| 11400 | 0.38646 | 47400 | 2.07944 |
| 13200 | 0.48597 | 49200 | 2.08871 |
| 15000 | 0.59519 | 51000 | 2.08274 |
| 16800 | 0.71240 | 52800 | 2.07615 |
| 18600 | 0.84461 | 70800 | 2.08835 |
| 20400 | 0.99362 | 87600 | 2.09171 |
| 22200 | 1.13592 | 178320 | 2.09819 |
| 24000 | 1.28117 | | |

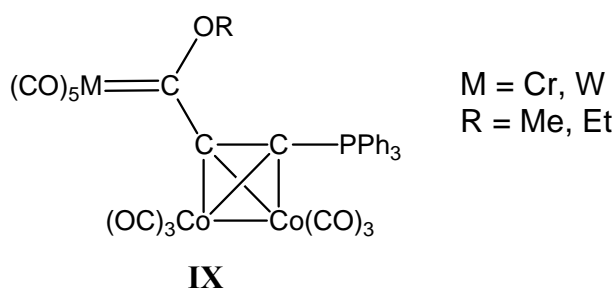
**Figuur 4.8** Grafiek van $\ln[X_0/(X_t)]$ teenoor tyd in sekondes

Dit is duidelik dat die aanvanklike eerste-orde reaksie mettertyd vervang word deur 'n ander, steeds eerste-orde, maar wat volgens 'n nuwe meganisme verloop en steeds dieselfde produk

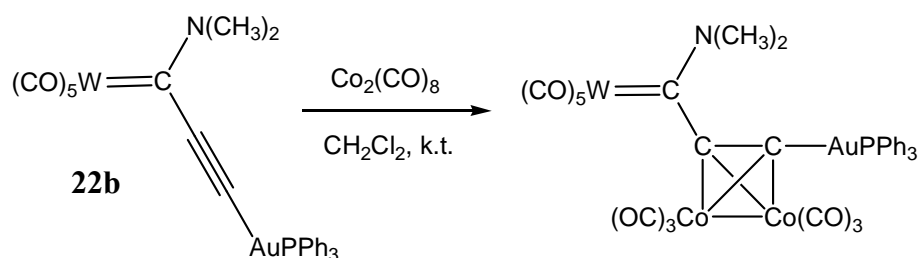
lewer. Geen ander soortgelyke voorbeeld kon in die literatuur opgespoor word nie en 'n verdere, meer intensiewe ondersoek, sal ingestel word. Dit is byvoorbeeld moontlik dat outokatalise deur die gevormde produk vanaf 'n verhoogde produkonsentrasie oorheersend word. Voorlopige snelheidskonstantes ($k_{\text{waargeneem}}$) vir die twee tipes omskakelings is onderskeidelik $3.00 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ en $7.00 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Die halfleeftyte (bereken deur gebruik te maak van die vergelyking $t_{1/2} = (\ln 2)/k$) is 385 en 165 minute onderskeidelik.

4.2.8 Die reaksie van $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CAuPPh}_3$ (**22b**) met $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

'n Oorsigartikel oor die reaksie van alkyne met $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en hul toepassings, soos bv. die gebruik van $[\text{Co}_2(\mu\text{-alkyn})(\text{CO})_6]$ in die sintese van antigewas antibiotikums, toon die diversiteit van die verbindings.³⁰ Die reaksie van $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ met $\text{PhC}\equiv\text{CAuPPh}_3$ lewer die onverwagte produk $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{PhC}_2]$,³¹ terwyl kompleks **IX** gevorm word as $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OMe})\text{C}\equiv\text{CPh}$ met $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ reageer.³²



Na aanleiding van bogenoemde reaksies is daar gepoog om die gevormde kompleks **22b** met $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ te laat reageer (Skema 4.8). In die proses moet 'n verlies van twee molekwivalente CO-ligande voorkom ten einde die 18-elektrontelling van die alkynielproduk te behou.



Skema 4.8

³⁰ M. J. Went, *Adv. Organomet. Chem.*, 1997, **41**, 69

³¹ B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby en D. A. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.*, 1991, **408**, C9

³² A. Wienand, H.-U. Reissig, H. Fischer, D. Pflumm en C. Troll, *J. Organomet. Chem.*, 1992, **427**, C9

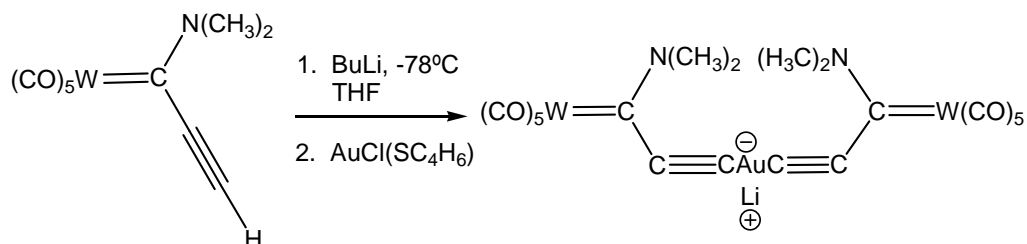
Spektroskopiese analyses van 'n vaalbruin produk na kolomchromatografiese skeiding gee nie voldoende aanduiding dat die spesifieke reaksie wel plaasgevind het nie. In die ^1H -KMR-spektra (THF- d_8) kom resonanse by δ 7.56 (feniel H-atome) en δ 2.53 (NMe_2) voor. 'n Verskil van $\Delta\delta$ 3.6 dpm in vergelyking met kompleks **22b** word waargeneem in die ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -KMR met 'n piek by δ 38.7. Die karbonielligande toon slegs een breë band by δ 207.8 in die ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -KMR-spektra wat daarop dui dat uitruiling op die karbonielsentra voorkom. Afsonderlike pieke sou moontlik onderskei kan word indien die KMR by laer temperatuur gemeet word. Behalwe die resonanse wat toegeskryf kan word aan die feniel-C-atome, is daar geen ander noemenswaardige pieke waargeneem nie. Skoon $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ opgelos in CH_2Cl_2 vertoon drie bande in die infrarooi-karbonielgebied by 2071.3 (st), 2040.8 (st) en 1845.0 (m) cm^{-1} . Die produk, opgelos in CH_2Cl_2 , lewer sterk bande by 2053.2, 1981.3 en 1953.3 cm^{-1} . Dit verskil aansienlik van die uitgangstof $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en die frekwensies is hoër as gevind vir **22b**. ESI-massaspektroskopie gee geen oortuigende bewyse van die struktuur van die betrokke verbinding nie.

4.2.9 Die reaksie van $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CH}$ (**21b**) met tHtAuCl

Opeenvolgende reaksie van twee molekwivalente van die dimetielamino(etyniel)-karbeenkomplekse, $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CH}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$), met twee molekwivalente $n\text{-BuLi}$ en een molhoeveelheid van 'n oorgangsmetaaldichloried, $[\text{Cl}_2\text{M}'\text{L}_n]$, lewer 'n trikernige biskarbeenkompleks van die tipe $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{C}-\text{M}'\text{L}_n-\text{C}\equiv\text{CC}(\text{NMe}_2)=\text{M}(\text{CO})_5$ [$\text{M}'\text{L}_n = \text{Ni}(\text{PEt}_3)_2, \text{Pd}(\text{PEt}_3)_2, \text{Fe}(1,2\text{-bis}(\text{dimetielfosfino})\text{etaan})_2, \text{Hg}$ en $\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$].³³ Organiese- en organometaalverbindings met baie etyniel eenhede is intensief ondersoek weens hul potensiaal om as monomere in die sintese van hoë koolstofpolimere op te tree.

In 'n poging om 'n trikernige biskarbeenkompleks, met Au as die brugvormende metaal te sintetiseer, is twee molekwivalente van die dimetielamino(etyniel)karbeenkompleks $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CH}$, met twee molekwivalente $n\text{-BuLi}$ en een molhoeveelheid tHtAuCl behandel (Skema 4.9).

³³ C. Hartbaum en H. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1998, 191



Skema 4.9

Ekstraksie van die resulterende produkmengsel, nadat die oplosmiddel *in vacuo* verwyder is, met onderskeidelik eter en CH_2Cl_2 , lewer twee onsuiver bruin fraksies. Die fraksies is gekonsentreer en met pentaan gelaag vir moontlike kristallisatie by -15°C . Dit was egter onsuksesvol. 'n Druppel diëtileenglikol-dimetieletter is by elke kristallasiebuis gevoeg sodat die Li^+ teenioon daardeur gekomplekseer kon word om sodoende kristallisatie te bevorder.³⁴ Die produkte het egter ontbind.

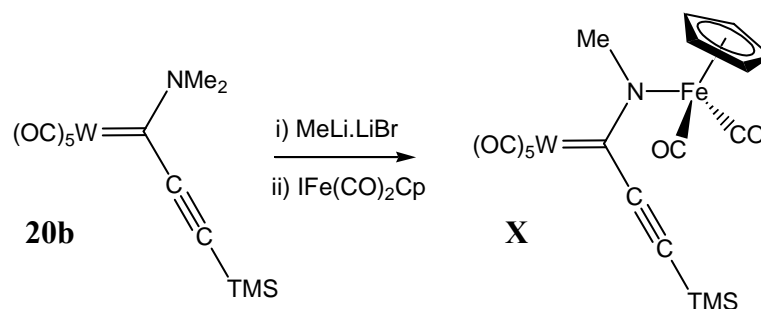
4.3 Samevatting en moontlike verdere ondersoeke

Die reaksie van $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CH}$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{W}$) met $\eta\text{-BuLi}$ en daaropvolgend met PPh_3AuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$), vorm aanvanklik die β -gesubstitueerde produk $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CAuPPh}_3$. 'n Oplossing van so 'n verbinding in CH_2Cl_2 , isomeriseer met metaaluitruiling na die eindproduk, $\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{C}(\text{NMe}_2)=\text{C}=\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5)$. Die omskakeling na die tweede produk is in 'n inleidende ondersoek met behulp van ^1H -KMR-spektroskopie gevolg en dit kom voor asof die meganisme twee eerste-orde reaksies behels. 'n Volledige gedetailleerde ondersoek na die kinetika van die isomerisasie is essensieël.

Definitiewe addukvorming van $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CAuPPh}_3$ met $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ is nie waargeneem nie en die poging om 'n trikernige biskarbeenkompleks met Au as die brugvormende metaal te sintetiseer was onsuksesvol.

Die direkte litiëring van $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ met $\text{MeLi}\cdot\text{LiBr}$ en die daaropvolgende byvoeging van $\text{IFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ lei tot 'n *N*-[dikarboniel(siklopentadiëniel)yster]-gesubstitueerde kompleks **X**⁹:

³⁴ M. W. Esterhuysen en H. G. Raubenheimer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, **21**, 3861



Skema 4.10

Kompleks **X** is moontlik gevorm deur die MeLi-geïnduseerde verwydering van "Me⁺" vanaf die NMe₂ groep in **20b** gevolg deur die verplasing van die jodied ligand in IFe(CO)₂Cp.⁹ 'n Vraag wat ontstaan is watter produk sal vorm indien die reaksie met Ph₃PAuNO₃ uitgevoer word? *N*-oorgangsmetaal gesubstitueerde aminokomplekse [=C(R)-N(R)- as die brugligand] is skaars. So 'n ondersoek sal die kennis rondom alkynielkarbeenkomplekse verryk.

In die hoofstuk is daar beskryf hoe 'n L_nMC₃-eenheid aan 'n M'L_m'-fragment gekoppel is. Reaksies soos dié is reeds uitgebrei deur bimetalliese, C₅(NMe₂)-gebrugde komplekse, {L_nM[C₅(NMe₂)M'L_m']} (M' = Ru, Fe), te sintetiseer.¹² Die langer π-gekonjugeerde bimetalliese sisteme gee die verbindings die potensiaal tot interessante chemiese en fisiese eienskappe. Die sisteem behoort ook met M'L_m' = Ph₃PAu getoets word. Of isomerisasie deur middel van metaaluitruiling sal plaasvind is die vraag wat beantwoord moet word.

4.4 Eksperimenteel

4.4.1 Algemeen

Dieselfde algemene tegnieke wat reeds in Afdeling 2.5.1 beskryf is, is gevolg. Metanol en etanol is oor molekulêre siwwe (3 Å en 4 Å onderskeidelik) gedroog en oor magnesiummetanolaat gedistilleer voor gebruik. Elektrosproei-ionisasie massaspektroskopiese bepaling is op 'n Micromass Quattro Triple Quadropole massaspektrometer uitgevoer. Chromatografiese skeidings is uitgevoer soos beskryf in Afdeling 2.5.1 maar Florosil (100-200 Mesh) is soms as stasionêre fase gebruik. Al die goudbevattende reaksies is met dunlaagchromatografie (Alugram Sil G/UV₂₅₄) gevolg.

Komplekse **20a** en **20b** is volgens die metode van Wulff en medewerkers⁴ berei. Dimetielamiengas is gebruik en die reaskiemengsel is nie met versadigde NaCl-oplossing

gewas nie. Komplekse **21a**, **21b**¹², PPh_3AuX ($\text{X}=\text{Cl}^-$ ³⁵, NO_3^- ¹³) en thtAuCl ³⁶ is volgens literatuurvoorskrifte berei. *n*-Butiellitium is met 2,5-dimetoksibensiel alkohol gestandaardiseer.³⁷ Die chemikalieë, BuLi (Aldrich), metieltrifluormetaan sulfonaat (Aldrich), dimetielamiengas (Aldrich) en kaliumfluoried (Saarchem) is kommersieël beskikbaar en is sonder verdere suiwering gebruik.

4.4.2 Die bereiding van $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CAuPPh}_3$ (**22a**)

'n Oplossing van **21a** (0.090 g, 0.32 mmol) in eter is afgekoel na -78°C . Terwyl die oplossing geroer is, is 0.21 ml (1.5 M, 0.32 mmol) *n*-BuLi bygevoeg en vir 'n verdere 30 minute by -78°C geroer. $\text{PPh}_3\text{AuNO}_3$ is in 0.95 mol ekwivalent (0.16 g, 0.30 mmol) bygevoeg. Nadat die reaksiemengsel vir 30 minute by -78°C geroer is, is dit toegelaat om stadig na 0°C te verhit waarna dit gefiltreer is deur florosil. Die filtraat is by 0°C gehou en gekonsentreer. Sodra 'n presipitaat sigbaar was, is CH_2Cl_2 bygevoeg om dit net-net op te los. Die reaksiemengsel is gelaag met pentaan en by -15°C geplaas. Klein oranje kristalle het oornag gekristalliseer. Die kristalstruktuurbeplating toon dat CH_2Cl_2 saam uitkristalliseer. Indien die kristalle onder vakuum geplaas word, verander hul kleur na geel. Die kompleks is relatief goed oplosbaar in aseton, CH_2Cl_2 en asetonitriël.

Opbrengs: 0.050 g, 24 % (geel kristalle)

Smeltpunt: Ontbind by 82°C

4.4.3 Die bereiding van $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CAuPPh}_3$ (**22b**)

Dieselfde metode as vir die bereiding van **22a** is vir **22b** gevolg. 'n Oplossing van **21b** (0.74 g, 1.8 mmol) is opgelos in eter en afgekoel na -78°C . Terwyl die oplossing geroer is, is 1.2 ml (1.5 M, 1.8 mmol) *n*-BuLi bygevoeg en vir 'n verdere 30 minute by -78°C geroer. $\text{PPh}_3\text{AuNO}_3$ is weereens in 0.95 mol ekwivalent (0.91 g, 1.7 mmol) bygevoeg waarna presies dieselfde prosedures uitgevoer is as vir die suiwering van kompleks **22a**. Klein oranjerooi kristalle het oornag uitgekristalliseer. Indien die kristalle onder vakuum geplaas word, verander hul kleur na geel. Die kompleks is relatief goed oplosbaar in aseton, CH_2Cl_2 en asetonitriël.

³⁵ *Inorganic Synthesis Vol.26*, Ed. H. D. Kaesz, John Wiley & Sons, Los Angeles, 1989, 325

³⁶ Red. H. D. Kaesz, *Inorg. Synth.*, 1989, **26**, 86

³⁷ M. R. Winkle, J. M. Langsinger en R. C. Ronald, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1980, 87

Opbrengs: 0.26 g, 17 % (geel kristalle)

Smeltpunt: Ontbind by 84°C

4.4.4 Die isolasie van $\text{Ph}_3\text{PAuC}(\text{NMe}_2)=\text{C}=\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$ (**23**)

Die reaksie beskryf in Afdeling 4.4.3 is herhaal deur 0.72 g (1.8 mmol) van **21b** op te los in eter en af te koel na -78°C. Terwyl die oplossing geroer is, is 1.2 ml (1.5 M, 1.8 mmol) *n*-BuLi bygevoeg en die mengsel is vir 'n verdere 30 minute by -78°C geroer. $\text{PPh}_3\text{AuNO}_3$ is weereens in 'n 0.95 mol ekwivalente hoeveelheid (0.88 g, 1.7 mmol) bygevoeg. Meer CH_2Cl_2 is in die geval bygevoeg sodat kristallasie verhoed word. Die produkmengsel is vir 24 uur by kamertemperatuur gehou. Die resulterende mengsel is geadsorbeer op florosil in CH_2Cl_2 by -10°C en die produk is deur kolomchromatografiese skeiding geïsoleer. Die elueermiddel was 'n 2:1 pentaan/eter mengsel waarvan die polariteit stelselmatig verhoog is na 1:4 (pentaan/eter). Nadat **22b** uitgewas is, is **23** as 'n intense oranjerooi band gekollekteer. Rooi-oranje kristalle is verkry uit 'n gekonsentreerde oplossing van **23** in CH_2Cl_2 wat gelaag is met pentaan en by -15°C gehou is.

Opbrengs: 0.31 g, 21 %

Smeltpunt: Ontbind by 118°C

4.4.5 Kinetiese studie

Kompleks **23** (≈ 15 mg) is opgelos in 1 ml CD_2Cl_2 en onder argon oorgedra na 'n KMR buis wat onder argon verseël is. Die ^1H -KMR spektra is herhaaldelik met dieselfde tydsintervalle bepaal. Die oppervlak van die oplosmiddel is as interne standaard gebruik aangesien dit konstant bly in die verseëelde buis. Kompleks **22b** se NMe_2 -pieke neem af in intensiteit en tegelykertyd neem kompleks **23** se NMe_2 -pieke se intensiteite toe. Die areas van die onderskeie pieke is gebruik om die tempo van metaalmigrasie te monitor. Die snelheidskonstantes is bepaal op grond van 'n eerste orde onomkeerbare tempo wet, $k=1/\text{tln}[X_0/(X_t)]$.

4.4.6 Reaksie van $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CAuPPh}_3$ (**22b**) met $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Kompleks **22b** (0.11 mmol, 0.090 g) is opgelos in 10 ml CH_2Cl_2 en 0.11 mmol (0.040 g) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, opgelos in 5 ml pentaan is daarby gevoeg. Die mengsel is vir 90 minute

geroer waarna die oplosmiddel *in vacuo* verwyder is. Kolomchromatografiese skeiding met elueermiddel pentaan/eter (4:1) lewer twee fraksies. Fraksie 1 is ongereageerde $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en fraksie 2 lewer 0.010 g van 'n ligbruin, goudbevattende produk wat ontbind het voordat dit kon kristalliseer.

4.4.7 Die reaksie van $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CH}$ (**21b**) met tHtAuCl

By 'n oplossing van twee mol ekwivalent (1.4 g, 3.5 mmol) van kompleks **20b** by -78°C , is 2 molekwivalent BuLi bygedrup (2.4 ml, 3.5 mmol, 1.5 M). Nadat die reaksiemengsel vir 30 minute by -78°C geroer is, is 'n oplossing van tHtAuCl in THF by -78°C via 'n cannula oorgedra na die mengsel. Die mengsel is vir 90 minute by -78°C geroer waarna dit uit die koue bad gehaal is en toegelaat is om tot by kamertemperatuur op te warm. Die resulterende teeragtige produk is geëkstraheer met onderskeidelik eter en CH_2Cl_2 en deur MgSO_4 gefiltreer. Die bruinerige filtrate is gekonsentreer en met pentaan gelaag in die poging om die produk te kristalliseer. Na 2 weke is 'n druppel diëtileenglikoldimetieleter by elke kristallasie buis gedrup om kristallasie te bevorder. Dit lewer egter geen resultaat nie en produkte ontbind.

4.4.8 Strukture van $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CAuPPh}_3$ (**22a**),

$(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}\equiv\text{CAuPPh}_3$ (**22b**) en $\text{Ph}_3\text{PAuC}(\text{NMe}_2)=\text{C}=\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$ (**23**)

Die kristal- en molekulêre struktuurbevestigings van komplekse **22a**, **22b** en **23** is uitgevoer soos beskryf vir kompleks **2a** in Afdeling 2.5.7. Die swaarste atoom van kompleks **22b** is egter bepaal deur die Patterson metode. Die belangrikste kristaldata en verfyningsparameters is onderskeidelik in Tabel 4.12, 4.13 en 4.14 saamgevat. Ander kristallografiese data soos die H-atoomkoördinate, termiese parameters en die oorblywende bindingslengtes en -hoeke is verkrygbaar by Prof. H. G. Raubenheimer, Departement Chemie, Universiteit van Stellenbosch.

Tabel 4.12 Kristaldata en struktuurverfyningparameters van kompleks **22a**

| | |
|---|--|
| Empiriese formule | $C_{29}H_{23}NO_5PCl_2AuCr$ |
| Molêre massa | 816.32 g.mol ⁻¹ |
| Temperatuur | 103(2) K |
| Golflengte | 0.71073 Å |
| Kristalsisteem | Monoklinies |
| Ruimtegroep | $P2_1/n$ |
| Eenheidseldimensies | $a = 16.108(3) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 12.840(2) \text{ Å}$ $\beta = 115.924(2)^\circ$ $c = 16.159(3) \text{ Å}$ $\gamma = 90$ |
| Volume | 3005.8(9) Å ³ |
| Berekende digtheid | 1.804 g.cm ⁻³ |
| Z | 4 |
| Absorpsiekoëffisient (μ) | 5.506 mm ⁻¹ |
| Absorpsiekorreksies | Geen |
| F(000) | 1584 |
| Kristalgrootte | 0.20 x 0.15 x 0.15 mm ³ |
| θ -gebied vIR-data opname | $2.12 \leq \theta \leq 28.29$ |
| <i>hkl</i> -gebiede | $-21 \leq h \leq 20, -17 \leq k \leq 17, -21 \leq l \leq 21$ |
| Refleksies opgeneem | 31112 |
| Unieke refleksies gebruik vir verfyning | 7149 |
| Data/parameters | 6643/363 |
| Hoogste Piek | 1.356 e.Å ⁻³ |
| Diepste Holte | -0.387 e.Å ⁻³ |
| Maksimum verskuiwing/esd | 0.003 |
| Finale R-indeks [$I > 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0.0196, wR_2 = 0.0479$ |
| R-indeks (alle data) | $R_1 = 0.0219, wR_2 = 0.0488$ |
| Goof op F^2 (goodness of fit) | 1.056 |

Tabel 4.13 Kristaldata en struktuurverfyningparameters van kompleks **22b**

| | |
|---|--|
| Empiriese formule | $C_{29}H_{23}NO_5PCl_2AuW$ |
| Molêre massa | 948.17 g.mol ⁻¹ |
| Temperatuur | 100(2) K |
| Golflengte | 0.71073 Å |
| Kristalsisteem | Monoklinies |
| Ruimtegroep | $P2_1/n$ |
| Eenheidseldimensies | $a = 16.326(3) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 12.7472(19) \text{ Å}$ $\beta = 115.924(2)^\circ$ $c = 16.336(3) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$ |
| Volume | 3051.2(8) Å ³ |
| Berekende digtheid | 2.064 g.cm ⁻³ |
| Z | 4 |
| Absorpsiekoëffisient (μ) | 8.835 mm ⁻¹ |
| Absorpsiekorreksies | Geen |
| F(000) | 1784 |
| Kristalgrootte | 0.12 x 0.10 x 0.08 mm ³ |
| θ -gebied vIR-data opname | $1.47 \leq \theta \leq 28.29$ |
| <i>hkl</i> -gebiede | $-21 \leq h \leq 21, -10 \leq k \leq 16, -21 \leq l \leq 19$ |
| Refleksies opgeneem | 18615 |
| Unieke refleksies gebruik vir verfyning | 7061 |
| Data/parameters | 6173/363 |
| Hoogste Piek | 3.034 e.Å ⁻³ |
| Diepste Holte | -0.773 e.Å ⁻³ |
| Maksimum verskuiwing/esd | 0.019 |
| Finale R-indeks [$I > 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0.0360, wR_2 = 0.0826$ |
| R-indeks (alle data) | $R_1 = 0.0431, wR_2 = 0.0858$ |
| Goof op F^2 (goodness of fit) | 1.027 |

Tabel 4.14 Kristaldata en struktuurverfyningparameters van kompleks **23**

| | |
|---|---|
| Empiriese formule | $C_{28}H_{21}NO_5PAuW$ |
| Molêre massa | 863.24 g.mol ⁻¹ |
| Temperatuur | 173(2) K |
| Golflengte | 0.71073 Å |
| Kristalsisteem | Monoklinies |
| Ruimtegroep | $P2_1/c$ |
| Eenheidseldimensies | $a = 9.2552(5)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 24.2452(14)$ Å $\beta = 103.4290(10)^\circ$ $c = 12.4647(7)$ Å $\gamma = 90^\circ$ |
| Volume | 2720.5(3) Å ³ |
| Berekende digtheid | 2.108 g.cm ⁻³ |
| Z | 4 |
| Absorpsiekoëffisient (μ) | 9.708 mm ⁻¹ |
| Absorpsiekorreksies | Geen |
| F(000) | 1616 |
| Kristalgrootte | 0.12 x 0.11 x 0.11 mm ³ |
| θ -gebied vIR-data opname | $1.88 \leq \theta \leq 28.25$ |
| <i>hkl</i> -gebiede | $-11 \leq h \leq 11, -32 \leq k \leq 19, -12 \leq l \leq 16$ |
| Refleksies opgeneem | 16632 |
| Unieke refleksies gebruik vir verfyning | 6279 |
| Data/parameters | 5610/336 |
| Hoogste Piek | 2.182 e.Å ⁻³ |
| Diepste Holte | -2.120 e.Å ⁻³ |
| Maksimum verskuiwing/esd | 0.385 |
| Finale R-indeks [$I > 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0.0321, wR_2 = 0.0791$ |
| R-indeks (alle data) | $R_1 = 0.0371, wR_2 = 0.0821$ |
| Goof op F^2 (goodness of fit) | 1.019 |