

**NUWE GROEP 6 METAALKARBONIELKOMPLEKSE
MET TIOFEENLIGANDE
EN
Au(I)KOMPLEKSE MET TIASOLE**

MADELEIN VAN DER MERWE

Tesis ingelewer ter voldoening aan die vereiste vir die graad van



NATUURWETENSKAPPE

aan die

UNIVERSITEIT VAN STELLENBOSCH

Studieleier: Prof H. G. Raubenheimer

Januarie 2003

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.

OPSOMMING

In hierdie studie is verskeie tiofeenligande aan sommige groep 6 metale gekoördineer om penta- en tetrakarbonielkomplekse te berei. Die komplekse $[(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{SMe})\overline{\text{SC}=\text{CHCH}=\text{HCS}}]$, $[(\text{CO})_5\text{WS}=\text{C}(\text{SMe})\overline{\text{SC}=\text{CHCH}=\text{HCS}}]$; $[(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{SMe})_2]$, $[(\text{CO})_4\text{CrS}=\text{C}(\text{SMe})\overline{\text{SC}=\text{CHCH}=\text{HCS}}]$, $[(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{SMe})\overline{\text{SC}=\text{CHCH}=\text{C}(\text{Me})\text{S}}]$, $[(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{SMe})\overline{\text{SC}=\text{CHCH}=\text{C}(\text{Ph})\text{S}}]$ en $[(\text{CO})_5\text{WS}=\text{C}(\text{SMe})\overline{\text{SC}=\text{CHCH}=\text{C}(\text{Me})\text{S}}]$ is volledig gekarakteriseer met behulp van KMR- en infrarooispektroskopie asook massaspektrometrie. Die kristalstrukture van $[(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{SMe})\overline{\text{SC}=\text{CHCH}=\text{HCS}}]$ en $[(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{SMe})_2]$ is bepaal. Die GC-MS-data het bevestig dat 'n tritiokarbonaateenheid tydens die sintese van die onderskeie ligande vanuit CS_2 vorm en die kristalstrukture het getoon dat die tionswael verkies word bo die tio-eterswael en telkens gekoördineerd is aan die betrokke metaalatoom.

Vervolgens is koördinasiekomplekse van die groep 6 metaalkarboniele berei deur koördinasie met tio-eterligande wat ontstaan het uit die reaksie van gedeprotoneerde tiofeen met dimetiel- en difenioldisulfied. Die komplekse, $[(\text{CO})_5\text{CrS}(\text{Me})\overline{\text{C}=\text{CHCH}=\text{CHS}}]$ en $[(\text{CO})_5\text{WS}(\text{Me})\overline{\text{C}=\text{CHCH}=\text{CHS}}]$, is met behulp van KMR, infrarooispektroskopie en massaspektrometrie volledig gekarakteriseer. Pogings om die koördinasiekompleks, $[(\text{CO})_5\text{CrS}(\text{Ph})\overline{\text{C}=\text{CHCH}=\text{CHS}}]$, te isoleer was onsuksesvol aangesien die donoreienskappe van die swaelatoom beperk word deur die aromatiese feniel- en tiofeengroepe daaraan. Die kristalstruktuur van $[(\text{CO})_5\text{CrS}(\text{Me})\overline{\text{C}=\text{CHCH}=\text{CHS}}]$ is bepaal en dui eenduidig aan dat koördinasie plaasvind via die tio-eter swael (SMe).

Monokernige trifenielfosfiengoud(I)komplekse is berei deur koördinasie met tiasoolderivate. Die komplekse, $[\text{PPh}_3\text{PAuSC}(=\text{S})\overline{\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}}]$ en $[\text{Ph}_3\text{PAuCH}_2\overline{\text{SC}=\text{NC}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})\text{S}}]$, is volledig gekarakteriseer deur middel van

KMR-studies en massaspektrometrie. Aanvanklik is gepoog om tetrakernige goud-koördinasiekomplekse met bogenoemde ligande te berei, maar telkens is onoplosbare produkte verkry. Die poging vir die bereiding van $[\text{Ph}_3\text{PAuS}(\text{C}=\text{S})\text{SC}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}]$ het ook 'n onoplosbare produk gelewer.

'n Goud(I)karbeenkompleks is berei vanuit 'n imidasoliumsout wat gedeprotoneer is en gebruik is om tht te verplaas in die betrokke voorloper goudkompleks ($\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}$). Die goud(I)karbeenkompleks is gekarakteriseer met behulp van KMR-spektroskopie en massaspektrometrie. Poging om 'n goud(II)karbeenkompleks op soortgelyke wyse te berei vanuit $[(\text{tht})\text{Au}(\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{Au}(\text{tht})](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ was onsuksesvol.

Tydens die sintese van $[(\text{SCH}=\text{C}(\text{Me})\text{N}=\text{C}(\text{C}=\text{S})\text{S})\text{Au}(\text{PPh}_3)]$ is 'n ongewone neutrale, dimeriese Li-kompleks, $[\{(\text{Me})\text{C}=\text{CHSCH}=\text{N}\}_2\text{Li}_2\{\text{N}(\text{C}=\text{S})\text{SCH}=\text{C}(\text{Me})\}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2]$, geïsoleer en gekarakteriseer. Die kristalstruktuur van die ongewone Li-kompleks is bepaal. Die twee Li-atome is deur twee watermolekules gebrug. Elke Li-ioon is aan 'n 4-metieltiasool en 'n amidiese tiasoolsulfiedanioon gekoördineer.

SUMMARY

During this study several penta- and tetracarbonyl complexes were synthesised by co-ordinating thiophene ligands to two group 6 metals. The complexes $[(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{SMe})\overline{\text{SC}=\text{CHCH}=\text{HCS}}]$, $[(\text{CO})_5\text{WS}=\text{C}(\text{SMe})\overline{\text{SC}=\text{CHCH}=\text{HCS}}]$; $[(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{SMe})_2]$, $[(\text{CO})_4\text{CrS}=\text{C}(\text{SMe})\overline{\text{SC}=\text{CHCH}=\text{HCS}}]$, $[(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{SMe})\overline{\text{SC}=\text{CHCH}=\text{C}(\text{Me})\text{S}}]$, $[(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{SMe})\overline{\text{SC}=\text{CHCH}=\text{C}(\text{Ph})\text{S}}]$ and $[(\text{CO})_5\text{WS}=\text{C}(\text{SMe})\overline{\text{SC}=\text{CHCH}=\text{C}(\text{Me})\text{S}}]$ were fully characterised by means of NMR-, infrared spectroscopy and mass spectrometry. The crystal structures of $[(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{SMe})\overline{\text{SC}=\text{CHCH}=\text{HCS}}]$ and $[(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{SMe})_2]$ were determined and GC-MS evidence substantiated that during the synthesis of the respective ligands, trithiocarbonate-units were formed from CS_2 . Also proven was the fact that the thione sulphur was preferred to the thioether sulphur during co-ordination.

Co-ordination complexes of the group 6 metalcarbonyls were further prepared by co-ordination with thio-ether ligands. These ligands were synthesised from the reaction of deprotonated thiophene with dimethyl- and diphenyldisulfide. The complexes $[(\text{CO})_5\text{CrS}(\text{Me})\overline{\text{C}=\text{CHCH}=\text{CHS}}]$ and $[(\text{CO})_5\text{WS}(\text{Me})\overline{\text{C}=\text{CHCH}=\text{CHS}}]$ were fully characterised by means of NMR-, infrared spectroscopy and mass spectrometry. Attempts to isolate the co-ordination complex $[(\text{CO})_5\text{CrS}(\text{Ph})\overline{\text{C}=\text{CHCH}=\text{CHS}}]$ were unsuccessful because the donating ability of the sulphur atoms were restricted by the aromatic phenyl- and thiophene groups. The crystal structure for $[(\text{CO})_5\text{CrS}(\text{Me})\overline{\text{C}=\text{CHCH}=\text{CHS}}]$ was determined and showed that co-ordination had taken place via the methylthio-ether sulphur (SMe).

Monomeric triphenylphosphinegold(I) complexes were prepared by co-ordination with thiazole derivatives. The complexes $[\text{PPh}_3\text{PAuS}(\text{C}=\text{S})\overline{\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}}]$ and $[\text{Ph}_3\text{PAuCH}_2\overline{\text{SC}=\text{NC}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})\text{S}}]$ were fully characterised by means of NMR studies and mass spectrometry. The product of the reaction to prepare $[\text{Ph}_3\text{PAuS}(\text{C}=\text{S})\overline{\text{SC}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}}]$

was insoluble and therefore no characterisation was possible. Initial attempts to synthesise tetrameric gold co-ordination complexes with the same thiazole ligands led to the formation of insoluble products.

A gold(I)carbene complex was synthesised from an imidazolium salt which were deprotonated and which substituted the tht-ligand in the gold complex (Au(tht)Cl). The gold(I)carbene complex was characterised by means of NMR studies and mass spectrometry. The product of an attempt to prepare a gold(II)carbene complex via the reaction of [(tht)Au(CH₂PPh₂CH₂)₂Au(tht)](SO₃CF₃)₂ with the free carbene was unstable and could, therefore, not be isolated and characterised.

During the synthesis of [$\overline{\text{SCH}=\text{C}(\text{Me})\text{N}=\text{C}(\text{C}=\text{S})\text{S}}\text{Au}(\text{PPh}_3)$], an unusual, neutral, dimeric Li-complex, [$\{(\text{Me})\overline{\text{C}=\text{CHSCH}=\text{N}}\}_2\text{Li}_2\cdot\{\overline{\text{N}(\text{C}=\text{S})\text{SCH}=\text{C}(\text{Me})}\}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2$], was isolated and characterised. The crystal structure of this unusual complex was determined. The two Li-atoms were bridged by water and each was co-ordinated to a neutral 4-methylthiazole ligand and an amidic thiazolsulphide anion.

**Aan my ma,
Neville en Hans**

BEDANKINGS

Graag wil ek die volgende persone wat my deur die loop van die navorsing vir hierdie tesis gehelp en bygestaan het van harte bedank:

My Hemelse Vader vir Sy krag en liefde.

My familie en Hans vir hulle liefde, ondersteuning en opofferings.

Prof. H. G. Raubenheimer, my studieleier, vir sy leiding, geduld en aanmoediging.

Dr. S. Cronje vir haar vriendskap, hulp en uitstekende raad.

Dr. G. Wessels vir kristalstruktuurbepalings.

Elisna Maree vir KMR-spektra.

Asook die Universiteit van Stellenbosch vir finansiële hulp.

INHOUDSOPGAWE

1

Inleiding en Doelstellings

1.1 Inleiding

- 1.1.1 Swaelgekoördineerde komplekse van groep 6
gesubstitueerde metaalkarbonielkomplekse 1
- 1.1.2 Swael- en stikstofgekoördineerde komplekse van
goud(I) 9
- 1.1.3 Goud(I)- en goud(II)karbeenkomplekse 12
- 1.1.4 Doelwitte gestel vir die ondersoek 16

1.2 Literatuur 18

2

Die bereiding van swaelbevattende ligande en hul koördinasie met groep 6 metaalkarbonielverbindings

2.1 Inleiding

- 2.1.1 Algemeen 20
-

2.1.2	Doelwitte gestel vir hierdie gedeelte van die ondersoek	25
-------	---	----

2.2 Resultate en Bespreking

2.2.1	Bereiding van $[\overline{\text{SCH}=\text{HCHC}=\text{CS}(\text{C}=\text{S})\text{SMe}}]$, (1); $[\text{S}=\text{C}(\text{SCH}_3)_2]$, (2); $[(\text{CO})_5\text{MS}=\text{C}(\text{SMe})\overline{\text{SC}=\text{CHCH}=\text{HCS}}]$ [M=Cr(3) of W(5)]; $[(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{SMe})_2]$, (4) en $[(\text{CO})_4\text{CrS}=\text{C}(\text{SMe})\overline{\text{SC}=\text{CHCH}=\text{HCS}}]$, (6)	26
2.2.2	Spektrometriese karakterisering van $[\overline{\text{SCH}=\text{HCHC}=\text{CS}(\text{C}=\text{S})\text{SMe}}]$, (1); $[\text{S}=\text{C}(\text{SMe})_2]$, (2); $[(\text{CO})_5\text{MS}=\text{C}(\text{SMe})\overline{\text{SC}=\text{CHCH}=\text{HCS}}]$ [M=Cr(3) of W(5)]; $[(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{SMe})_2]$, (4) en $[(\text{CO})_4\text{CrS}=\text{C}(\text{SMe})\overline{\text{SC}=\text{CHCH}=\text{HCS}}]$, (6)	31
2.2.3	Bereiding van $[\overline{\text{S}(\text{R})\text{C}=\text{CHCH}=\text{CS}(\text{C}=\text{S})\text{SMe}}]$ [R=Me (7) of Ph (8)], $[(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{SMe})\overline{\text{SC}=\text{CHCH}=\text{C}(\text{R})\text{S}}]$ [R=Me (9) of Ph (10)] en $[(\text{CO})_5\text{WS}=\text{C}(\text{SMe})\overline{\text{SC}=\text{CHCH}=\text{C}(\text{Me})\text{S}}]$, (11)	46
2.2.4	Spektrometriese karakterisering van $[\overline{\text{S}(\text{R})\text{C}=\text{CHCH}=\text{CS}(\text{C}=\text{S})\text{SMe}}]$ [R=Me (7) of Ph (8)], $[(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{SMe})\overline{\text{SC}=\text{CHCH}=\text{C}(\text{R})\text{S}}]$ [R=Me (9) of Ph (10)] en $[(\text{CO})_5\text{WS}=\text{C}(\text{SMe})\overline{\text{SC}=\text{CHCH}=\text{C}(\text{Me})\text{S}}]$, (11)	50

2.2.5	Bereiding van $[\overline{\text{SCH=CHCH=C(SR)}}]$ [R=Me (12) of Ph (13)], $[(\text{CO})_5\text{CrS(Me)}\overline{\text{C=CHCH=CHS}}]$, (14), $[(\text{CO})_5\text{WS(Me)}\overline{\text{C=CHCH=CHS}}]$, (16) en pogings vir die bereiding van $[(\text{CO})_5\text{CrS(Ph)}\overline{\text{C=CHCH=CHS}}]$, (15)	62
2.2.6	Spektrometriese karakterisering van $[\overline{\text{SCH=CHCH=C(SR)}}]$ [R=Me (12) of Ph (13)], $[(\text{CO})_5\text{CrS(Me)}\overline{\text{C=CHCH=CHS}}]$, (14) en $[(\text{CO})_5\text{WS(Me)}\overline{\text{C=CHCH=CHS}}]$, (16)	64
2.3	Samevatting en onderwerpe vir moontlike verdere ondersoek.	73
2.4	Eksperimenteel	
2.4.1	Algemeen	75
2.4.2	Bereiding van $[\overline{\text{SCH=HCHC=CS(C=S)SMe}}]$, (1) en $[\text{S=C(SMe)}_2]$, (2)	76
2.4.3	Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{CrS=C(SMe)}\overline{\text{SC=CHCH=HCS}}]$, (3) en $[(\text{CO})_5\text{CrS=C(SMe)}_2]$, (4)	77
2.4.4	Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{WS=C(SMe)}\overline{\text{SC=CHCH=CS}}]$, (5)	78
2.4.5	Bereiding van $[(\text{CO})_4\text{CrS=C(SMe)}\overline{\text{SC=CHCH=CS}}]$, (6)	78
2.4.6	Bereiding van $[\overline{\text{S(Me)C=CHCH=CS(C=S)SMe}}]$, (7)	79
2.4.7	Bereiding van $[\overline{\text{S(Ph)C=CHCH=CS(C=S)SMe}}]$, (8)	80
2.4.8	Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{CrS=C(SMe)}\overline{\text{SC=CHCH=C(Me)S}}]$, (9)	80
2.4.9	Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{CrS=C(SMe)}\overline{\text{SC=CHCH=C(Ph)S}}]$, (10)	81
2.4.10	Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{WS=C(SMe)}\overline{\text{SC=CHCH=C(Me)S}}]$, (11)	82
2.4.11	Bereiding van $[\overline{\text{SCH=CHCH=C(SMe)}}]$, (12)	82

2.4.12	Bereiding van $[\overline{\text{SCH=CHCH=C(SPh)}}]$, (13)	83
2.4.13	Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{CrS(Me)}\overline{\text{C=CHCH=CHS}}]$, (14)	84
2.4.14	Pogings vir die bereiding van $[(\text{CO})_5\text{CrS(Ph)}\overline{\text{C=CHCH=CHS}}]$, (15)	
2.4.15	Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{WS(Me)}\overline{\text{C=CHCH=CHS}}]$, (16)	84
2.5	Literatuur	86

3

Bereiding van goudkomplekse vanuit derivate van tiasoolligande.

3.1 Inleiding

3.1.1	Algemeen	88
3.1.2	Doelwitte gestel vir hierdie gedeelte van die ondersoek	89

3.2 Resultate en Bespreking

3.2.1	Bereiding van $[(\overline{\text{SCH=C(Me)N=C(C=S)S}})\text{Au(PPh}_3\text{)}]$, (17)	90
3.2.2	Spektrometriese karakterisering van $[(\overline{\text{SCH=C(Me)N=C(C=S)S}})\text{Au(PPh}_3\text{)}]$, (17)	91
3.2.3	Pogings vir die bereiding van $[(\overline{\text{SCH=C(Me)N=CS(C=S)S}})\text{Au(PPh}_3\text{)}]$, (18)	96
3.2.4	Bereiding van $[(\overline{\text{S(Me)C=C(Me)N=CSCH}_2\text{}})\text{Au(PPh}_3\text{)}]$, (19)	97

3.2.5	Spektrometriese karakterisering van $[(\overline{\text{S}(\text{Me})\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{N}=\text{CSCH}_2})\text{Au}(\text{PPh}_3)], (\mathbf{19})$	99
3.3	Samevatting en onderwerpe vir verdere moontlike Ondersoek	104
3.4	Eksperimenteel	
3.4.1	Algemeen	105
3.4.2	Bereiding van $[(\overline{\text{SCH}=\text{C}(\text{Me})\text{N}=\text{C}(\text{C}=\text{S})\text{S}})\text{Au}(\text{PPh}_3)], (\mathbf{17})$	106
3.4.3	Pogings vir die bereiding van $[(\overline{\text{SCH}=\text{C}(\text{Me})\text{N}=\text{CS}(\text{C}=\text{S})\text{S}})\text{Au}(\text{PPh}_3)], (\mathbf{18})$	106
3.4.4	Bereiding van $[(\overline{\text{S}(\text{Me})\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{N}=\text{CSCH}_2})\text{Au}(\text{PPh}_3)], (\mathbf{19})$	107
3.5	Literatuur	108

4

Die bereiding van 'n dimeriese litiumkompleks met tiasoolligande

4.1 Inleiding

4.1.1	Algemeen	110
4.1.2	Doelwitte	111

4.2	Resultate en bespreking	
4.2.1	Vorming van Li-kompleks (20), $[\{(Me)C=CHSCH=N\}_2Li_2\{N(C=S)SCH=C(Me)\}_2(\mu-H_2O)_2]$	111
4.2.2	Spektrometriese karakterisering van Li-kompleks (20), $[\{(Me)C=CHSCH=N\}_2Li_2\{N(C=S)SCH=C(Me)\}_2(\mu-H_2O)_2]$	113
4.3	Samevatting en onderwerpe vir verdere moontlike ondersoek	117
4.4	Eksperimenteel	
4.4.1	Algemeen	117
4.5	Literatuur	117

5

Pogings om goud(I)- en goud(II)- karbeenkomplekse te berei.

5.1	Inleiding	
5.1.1	Algemeen	118
5.1.2	Doelwitte gestel vir hierdie gedeelte van die ondersoek	119

5.2	Resultate en bespreking	
5.2.1	Bereiding van die Au(I)-karbeenkompleks $[\overline{\text{N}\{\text{CH}(\text{Me})\text{Ph}\}\text{CH}=\text{CHN}\{\text{CH}(\text{Me})\text{Ph}\}\text{C}=\text{AuCl}}], \text{ (21)}$	120
5.2.2	Spektrometriese karakterisering van die Au(I)-karbeenkompleks $[\overline{\text{N}\{\text{CH}(\text{Me})\text{Ph}\}\text{CH}=\text{CHN}\{\text{CH}(\text{Me})\text{Ph}\}\text{C}=\text{AuCl}}], \text{ (21)}$	121
5.2.3	Pogings vir die bereiding van die Au(II)-karbeenkompleks, (22)	124
5.3	Samevatting en onderwerpe vir verdere moontlike ondersoek	124
5.4	Eksperimenteel	
5.4.2	Algemeen	125
5.4.3	Bereiding van die Au(I)karbeenkompleks, (21)	125
5.5	Literatuur	127

6**X-straalkristallografiese struktuurbevestigings****6.1 Inleiding**

- 6.1.1 Algemeen 128

6.2 Resultate en bespreking

- 6.2.1 Struktuur van $[(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{SMe})\overline{\text{SC}=\text{CHCH}=\text{CS}}]$, (3) 128
- 6.2.2 Struktuur van $[(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{SMe})_2]$, (4) 134
- 6.2.3 Struktuur van $[(\text{CO})_5\text{CrS}(\text{Me})\overline{\text{C}=\text{CHCH}=\text{CHS}}]$, (14) 139
- 6.2.4 Struktuur van die Li-kompleks, (20) 143

6.3 Eksperimenteel

- 6.3.1 Struktuur van $[(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{SMe})\overline{\text{SC}=\text{CHCH}=\text{CS}}]$, (3) 148
- 6.3.2 Struktuur van $[(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{SMe})_2]$, (4) 148
- 6.3.3 Struktuur van $[(\text{CO})_5\text{CrS}(\text{Me})\overline{\text{C}=\text{CHCH}=\text{CHS}}]$, (14) 149
- 6.3.4 Struktuur van die Li-kompleks, (20) 149

- 6.5 Literatuur** 149
-

Afkortings

Å	Ångstrom (10^{-10} m)
BuLi	n-Butiellitium
I	Intensiteit ten opsigte van sterkste piek
IR	Infrarooi spektroskopie
KMR	Kernmagnetiese resonans spektroskopie
L	Ligand
M	Oorgangsmetaal
M ⁺	Molekulêre ionpiek
Me	Metiel
MS	Massaspektrometrie
Ph	Feniel
R	Alkielgroep
THF	Tetrahidrofuraan
tht	Tetrahidrotiofeen
TMS	Tetrametielsilaan

KMR:	δ	Chemiese verskuiwing
	d	Doeblet
	dd	Doeblet van doeblette
	dkw	Doeblet van kwartette
	dpm	Dele per miljoen
	J	Koppelingskonstante
	kw	Kwartet
	m	Multiplet
	s	Singulet

1

Inleiding en Doelstellings

1.1 Inleiding

1.1.1 Swaelgekoördineerde komplekse van gesubstitueerde groep 6 metaalkarbonielkomplekse

Oorgangsmetale is elemente met gedeeltelik gevulde d-orbitale in die grondtoestand. Die beskikbaarheid van die laagliggende, gevulde d-orbitale vir bindingsvorming, maak organometaalderivate van die oorgangsmetale baie verskillend in beide tipes en eienskappe van die nie-oorgangsmetaal organometaalderivate. Organometale is in staat om 'n groter variasie van organiese groepe te komplekseer, dikwels met meer gekompliseerde (en soms swak verstane) bindingsskemas wat ook die d-elektrone van die oorgangsmetaal betrek. Organiese ligande, wat algemeen in oorgangsmetaal organometaalchemie voorkom, soos byvoorbeeld p-siklopentadiëniel en selfs karboniel, word nie in nie-oorgangsmetaal organometaalchemie aangetref nie [1].

Die ontwikkeling van die chemie van oorgangsmetale dateer terug na 1827 toe die Deense apteker, Zeise, die eerste platinum olifienkompleks, $K[PtCl_3C_2H_4]$, ontdek het [2]. Die verbinding is eers later as 'n organometaalkompleks geklassifiseer.

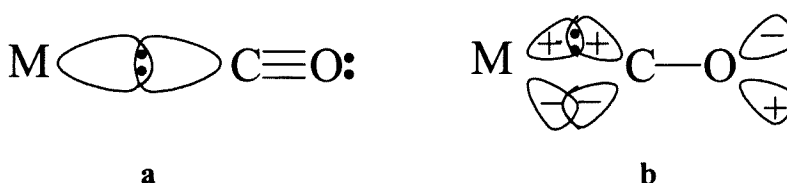
Hoofstuk 1

Vanaf die 1950's het die sintese en studie van nuwe organometaalkomplekse vinnig toegeneem in baie laboratoriums wêreldwyd [3]. Meeste van die studies was toegespits op 'n spesifieke organometaaalsisteem om spesifieke wetenskaplike of praktiese doelwitte te bereik. 'n Paar laboratoriums, onder andere die van E. O. Fischer, het intensiewe navorsingsprogramme ontwikkel vir die studie van bykans alle beskikbare oorgangsmetale met organiese groepe wat in staat is om metaal-koolstof bindings te vorm. Tans bestaan reeds 'n groot verskeidenheid van die kompleksstelsels wat belangrike praktiese toepassings het of moontlikhede vir toekomstige toepassings inhou. Die bekendste toepassings is die gebruik van die komplekse as katalisatore, soos sekere organotitaansistelsels, wat deel vorm van verskeie generasies Ziegler-Natta prokatalisatore in olifien polimerisasie. Ander bekende voorbeelde van organometaalchemie in die praktyk is organorodiamsistelsels in metatese en organopalladiumsistelsels wat as intermediêre optree in 'n wye reeks organiese koppelingsreaksies. Twee metaalkarboniele van industriële belang is ysterpentakarboniel en metielsiklopentadiënielmangaantrikarboniel. Eersgenoemde word gebruik vir die sintese van spesiale ysterpoeiers deur middel van termiese ontbinding en laasgenoemde verhoog die oktaangehalte van loodvrye petrol. Verdere toepassings van metaalkarboniele word gevind in die skeiding en suiwering van metale. 'n Voorbeeld hiervan is die vorming van nikkeltetrakarboniel in die Mond proses vir die raffinering van nikkel en 'n tweede is die termiese ontbinding van molibdeenheksakarboniel wat as elementêre molibdeen neerslaan [1].

Die bekendste groep komplekse wat onder die organometaalfamilie geplaas word, is die metaalkarboniele wat 'n C_1 -bron dra. Die koolstofmonoksiedligand besit beskikbare alleenpare op sy koolstofatoom.

 Hoofstuk 1

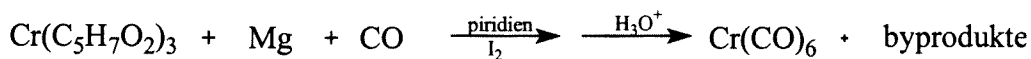
Die koolstofatoom doneer gevolglik 'n e^- -paar aan die metaal. Die s-binding tussen die metaal en die ligand is relatief swak en word gestabiliseer met behulp van e^- -terugdonasie vanaf die metaal na die koolstof. 'n Gevulde d-orbitaal van die metaal oorvleuel met 'n leë, p^* -antibindende orbitaal van die ligand (Figuur 1.1) [1].



Figuur 1.1 a) s-binding tussen C- en M-atoom

b) e^- -terugdonasie vanaf M- na C-atoom

Sommige metaalkarbonieë word berei deur middel van direkte reaksie van koolstofmonoksied met die vry metaal. $Ni(CO)_4$ vorm so by atmosferiese druk [4]. In die meeste gevalle vind die reaksie egter by effens verhoogde temperatuur en druk plaas, byvoorbeeld as $Mo(CO)_6$ gevorm word. In die praktyk word metaalkarbonieë soos byvoorbeeld chroomheksakarboniel deur middel van reduktiewe karbonileringsreaksies by 100 tot 300 atmosfeer koolstofmonoksied berei (Skema 1.1) [5, 6].

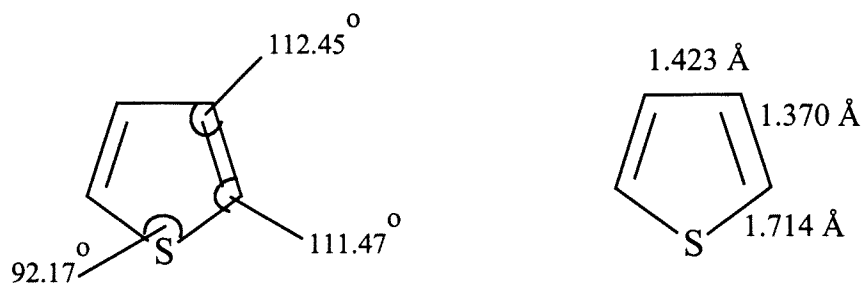


Skema 1.1

Hoofstuk 1

Heterosikliese verbindings dateer terug vanaf die middel 1800's. Die eerste melding van tiofeen in die literatuur word in 1882 gemaak. Ongeag die hoë graad van onversadigheid, wat weerspieël word deur die molekulêre formules, ondergaan heterosikliese verbindings soos tiofeen en furaan veel eerder substitusiereaksies as addisie. Hierdie gedrag van heterosikliese verbindings het daartoe gelei dat dit met die prototipe aromaats, benseen, en derivate daarvan vergelyk word [7].

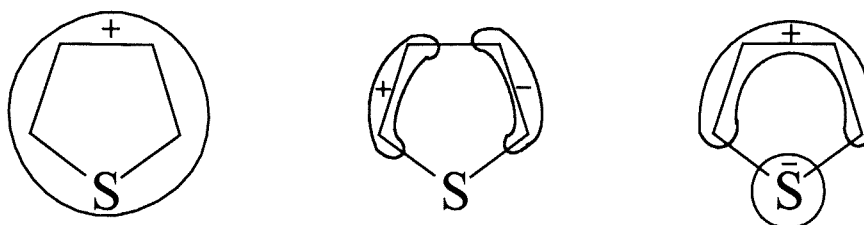
Die aromatiese eienskappe van benseen spruit uit die feit dat dit 'n aaneenlopende sisteem van p-elektrone besit wat die $(4n + 2)$ -reël gehoorsaam. Die aromatiese gedrag van 5-lid heterosikliese verbindings kan dus in vergelyking met benseen gerasionaliseer word. Die e^- -paar geassosieer met die heteroatoom speel dieselfde rol as die teenwoordigheid van 'n C=C dubbelbinding. Gevolglik word die aromatiese sekstet in die heterosikliese verbinding voltooi. Akurate molekulêre gegewens (Figuur 1.2) vir tiofeen in die gasfase is verkry met behulp van mikrogolfspektroskopie.



Figuur 1.2 Bindingshoeke en –lengtes vir tiofeen

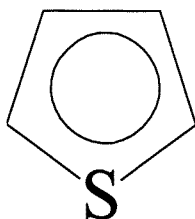
Hoofstuk 1

Die tiofeen molekule is vlak en dus is die heteroatoom benaderd sp^2 gehibridiseerd. Soos genoem is die alleenpaar van die S-atoom in staat om heeltemal met die ringsisteem te konjugeer. Die bindende molekulêre orbitale vir tiofeen is in Figuur 1.3 kwalitatief geskets.



Figuur 1.3 Bindende molekulêre orbitale vir tiofeen

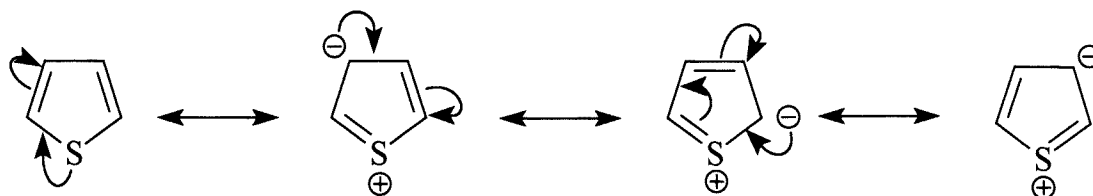
Die klassieke struktuur wat vir tiofeen voorgestel is, is onvoldoende aangesien dit geensins die aromatiese karakter van tiofeen weerspieël nie. Die voorstelling toon aan dat die p e^- slegs in die 2,3 en 4,5 posisies gelokaliseer is. Alhoewel molekulêre gegewens en bindingsorde-berekeninge 'n hoër p e^- digtheid aandui vir bindings 2,3 en 4,5 is die voorstelling misleidend. Die gedelokaliseerde sekstet word meer akuraat voorgestel in Figuur 1.4.



Figuur 1.4 Gedelokaliseerde e^- -sisteem van tiofeen

Hoofstuk 1

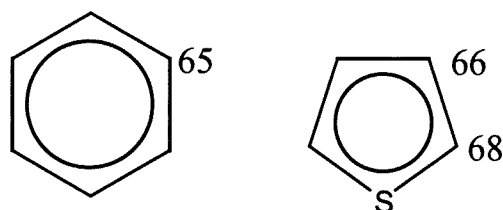
Die resonansstrukture van die gedelokaliseerde e⁻-sisteem lyk soos volg (Skema 1.2.):



Skema 1.2.

Die KMR spektra van gesubstitueerde tiofeenverbindings dui ook op 'n hoë mate van delokalisering in die ringsisteem. Onlangse berekeninge van die relatiewe delokalisering in benseen- en tiofeenderivate toon dat dit in 'n verhouding van 1:0,77 tot mekaar staan. Dit is 'n verdere bewys vir die model van gedelokaliseerde p-elektrone in tiofeen; dit dui egter ook daarop dat tiofeen minder aromaties as benseen is.

Die goeie korrelasie in die ¹³C-KMR-spektra van benseen en tiofeen (Figuur 1.5) dui ook op die aromatiese karakter van tiofeen.



Figuur 1.5 Vergelyking van die ¹³C δ-waardes van benseen en tiofeen (*relatief tot elementêre CS₂*)

Hoofstuk 1

Vergelykbare data is verkry vir pirool en furaan maar tiofeen is die mees aromatiese van die drie en furaan diè met die laagste aromatisiteit.

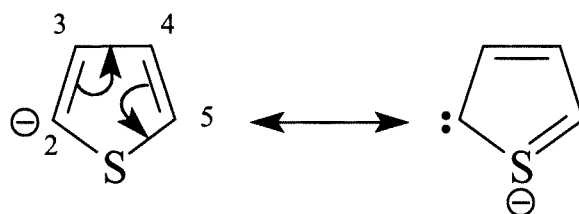
Die eienskappe van tiofeen wat tot dusver gemeld is, is ook van toepassing op furaan en pirool. Tiofeen besit egter ook 'n paar unieke eienskappe. Die verskil in eienskappe is verklaarbaar aan die hand van die beskikbare 3d-orbitale van die S-atoom. Die s-bindings vir tiofeen is dieselfde as vir furaan en pirool met die S-atoom as sp^2 gehibridiseerd in die platvlak.

Vanuit simmetrie-oorwegings is die 3s-, 3p_z-, 3d_{yz}- en 3d_{xz}-orbitale beskikbaar vir p konjugasie met die 2p-orbitale in die 2 en 5 posisies. Indien die 3s-orbitaal s-gehibridiseerd is, kan 3 nuwe orbitale bereken word. Slegs 2 van die orbitale is gevul in die grondtoestand en is in staat om met die ringsisteem te konjugeer.

Die molekulêre p-orbitale ontstaan dus vanuit 6 atoomorbitale ($F_2, F_3, F_4, F_5, F_6, F_7$) met 1 e⁻ elk. Die oorblywende sp^2 gehibridiseerde s-orbitaal, F_8 , is beskikbaar vir s binding in die molekulêre vlak (xy). Soortgelyke opstelling word in benseen aangetref en dit verklaar die goeie ooreenkomste tussen benseen en tiofeen. Die belangrike rol wat swael speel in tiofeen word goed geïllustreer deur deprotonering in die a-posisie deur sterk basisse soos alkiellitiumverbindings. Die deprotonering geskied relatief maklik en vir alle 5-lid heterosikliese verbindings is dit beperk tot tiofeen. Die polariseringseffek van swael asook die moontlikheid van karbanioon-ladingsdelokalisering in die d-orbitale van swael, veroorsaak dat die waterstof in die α -tio-posisie meer suur van aard is en dus relatief maklik gedeprotoneer kan word. Die polariserings effek is baie sterker vir swael as vir suurstof of stikstof en die laasgenoemdes het ook geen bruikbare leë d-orbitale nie.

Hoofstuk 1

Die metaalkatïoon van die basis kan verder ook deur die swaelatoom koördineer wat 'n verdere bydrae sal lewer tot die aktivering van die α -tio-waterstowwe. Die gevormde anïoon kan gestabiliseer word deurdat die gevormde negatiewe lading ook gedeeltelik na die d-orbitale van die S-atoom kan beweeg (Skema 1.3.). Die stabilisering lei tot die vorming van 'n karbeen.



Skema 1.3.

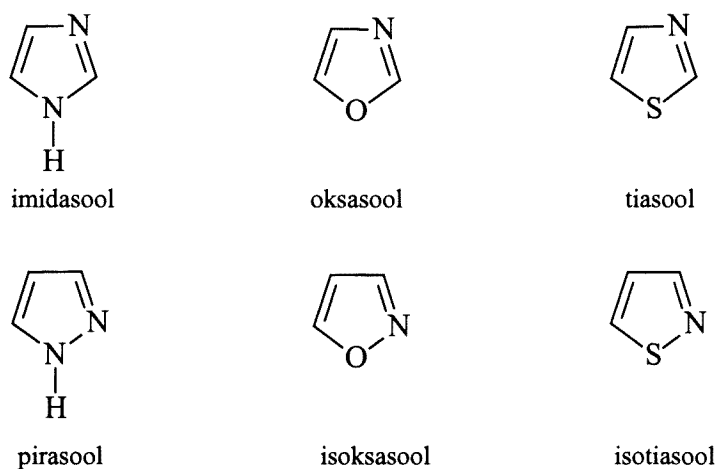
H-substitusie van die tiofeenring beïnvloed die reaktiwiteit van tiofeen op verskeie maniere. Die tempo van waterstofisotoopuitruiling van posisie 2 in 3-, 4- en 5-metieltiofeen neem met faktore van 340, 12 en 200 onderskeidelik toe.

Die primêre steriese effekte vir substitusiereaksies van tiofeen is kleiner as dië vir benseen. Dit is verklaarbaar aan die hand van bindingshoeke. Eksterne bindingshoeke van 5-lidringe is groter as die vir 6-lidringe. Steriese hindering is gevolglik kleiner by tiofeenverbindings as by ooreenkomstige benseenverbindings [7]. Die verskeie bewyse van aromatisiteit help met die verklaring van spektroskopiese data.

Hoofstuk 1

1.1.2 Swael en stikstofgekoördineerde komplekse van goud(I)

Tiasool is deel van 'n groep verbindings wat as asole bekend staan. Die groep verbindings (Figuur 1.6) vorm belangrike struktuureenhede in natuurlike produkte en speel ook 'n belangrike rol in die farmaseutiese bedryf [8].



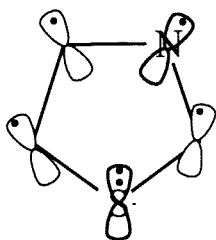
Figuur 1.6 Verskeie eenvoudige asole

Tiasole toon, wat hulle chemiese gedrag betref, sterk ooreenkomste met piridien en tiofeen [7]. Dit is te wagte aangesien tiasool ook 'n gekonjugeerde p-elektron-sisteem besit soos wat vir tiofeen beskryf is, behalwe dat 'n CH-groep deur N vervang word.

Die sikliese p-elektron-sisteem in bv. tiasool word voltooi deurdat die S-atoom nog steeds twee p-elektrone bydra terwyl die imien-N-atoom formeel slegs een p-elektron

Hoofstuk 1

beskikbaar stel (Figuur 1.7).



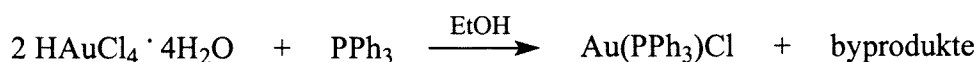
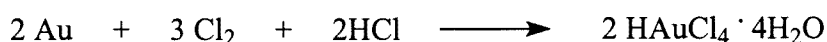
Figuur 1.7 Elektrone vir p-binding in die tiasool s-gebonde raamwerk

Die alleenpaar op die tersiêre imien-N-atoom, dra by tot die basiese eienskappe van die ringsisteem. Die aromatiese karakter van tiasool word verder gesteun aan die hand van ^1H -KMR studies. Koppelingskonstantes en die chemiese verskuiwing van tiasoolprotone toon baie goeie ooreenkomste met dië van pirool en tiofeen. Die p-bindingsordes wat met behulp van *ab initio* HMO of CNDO/2 metodes bereken is, dui verder daarop dat die tiasoolmolekuul tussen 'n aromatiese en 'n diëniese sisteem geleë is. 'n Verdere aanduiding van die aromatiese karakter van tiasool is die hoë intensiteit van die molekulêre ioon in die MS-data van tiasoolverbindings. Die teenwoordigheid van 'n molekulêre ioon in hoë intensiteit by heterosikliese verbindings, word geassosieer met aromatiese karakter [7].

Die studie van goudkomplekse het in vergelyking met dië van naburige metale, stadig ontwikkel. Vordering het egter drasties versnel met die ontdekking dat goudfosfienkomplekse aktiewe middels is vir die behandeling van rumatiek (arthritis). Goud(I) met 'n d^{10} -konfigurasie, is een van die meer algemene oksidasietoestande. Die komplekse bevat in die algemeen twee, gekoördineerde ligande wat 'n liniêre 14-elektronspesie vorm. Die konfigurasie verskil van komplekse van ander metale in dieselfde periodieke groep (Cu, Ag), wat meer algemeen 4-gekoördineerd voorkom [9].

Hoofstuk 1

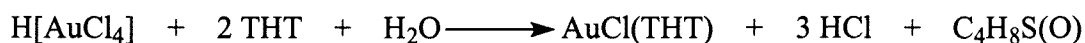
[Au(PPh₃)Cl] [10] dien as die uitgangstof vir die bereiding van liniêre goud(I)komplekse (Skema 1.4). Die trifenielfosfienligand verleen stabiliteit aan die kompleks en word ook relatief moeilik deur 'n ander ligand gesubstitueer. Die uitgangstof is soos volg berei:



Skema 1.4

Die gebied van goudchemie is nou so gevorderd dat dikernige-, trikernige- en tetrakernige goud(I)komplekse met sukses berei en gekarakteriseer kan word. Die groep komplekse het gelei tot 'n intensiewe studie van goud-goud interaksies wat in baie gevalle voorkom wanneer die Au-atome in kristalle, na aan mekaar voorkom.

[Au(THT)Cl] [11] word in die algemeen gebruik as die uitgangstof in die bereiding van die meerkernige goud(I)komplekse (Skema 1.5).



Skema 1.5

In hierdie tesis het die gepoogde bereiding van tetrakernige (en tetrameriese) goud(I)komplekse telkens gelei tot die vorming van onoplosbare goud(I)produkte en dus is hoofsaaklik op die sintese van liniêre goud(I)trifenielfosfienkomplekse gekonsentreer.

Hoofstuk 1

1.1.3 Goud(I)- en Goud(II)karbeen komplekse

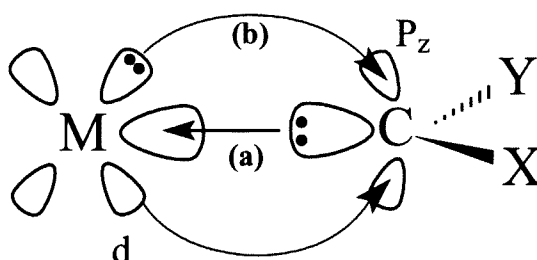
Karbene kan beskryf word as ligande wat 'n formele dubbelbinding tussen die digesubstitueerde koolstof van die ligand en 'n oorgangsmetaal kan vorm. Sommige karbeenkomplekse is elektrofilies terwyl ander nukleofilies van aard is. Elektrofiliese karbeenligande is gewoonlik spesies wat as vry karbene in die singlet grondtoestand bestaan. Diè groep karbeenligande het gewoonlik een of meer heteroatoomsubstituent. Aangesien die vry karbeen in die singlet grondtoestand verkeer, word dit deur elektronbevattende heteroatome gestabiliseer. Nukleofiliese karbeenligande aan die ander kant verkeer in die tripletgrond toestand en bevat nie heteroatoomsubstituent nie [12].

In hierdie tesis word op elektrofiliese karbeenligande gekonsentreer. Die groep verbindings word na verwys as Fischer-tipe karbene aangesien sodanige komplekse eerste rasideel deur Fischer in 1964 berei is [13].

Die mees geskikte karbeenligandgeometrie gebaseer op valensiebindingsteorie, spruit uit 'n formele sp^2 -gehibridiseerde C-atoom wat twee enkelbindings met substituent X en Y (X en/of Y = OR, NR₂, SR, alkiel of ariel) vorm. Die koolstofatoom besit formeel 'n gevulde s-orbitaal singlettoestand en 'n leë p-orbitaal loodreg op die sp^2 -vlak.

Hoofstuk 1

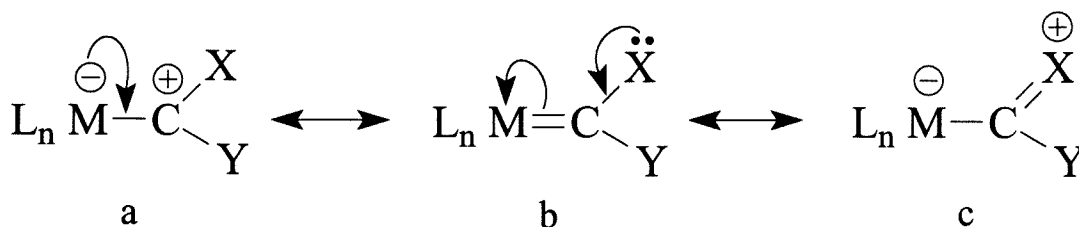
Die p_z -orbitaal is beskikbaar om e^- -terugdonasie vanaf die metaal te ontvang terwyl die karbeenkoolstof 'n e^- paar via die sp^2 -hibriedorbitaal aan die metaal doneer (Figuur 1.8).



Figuur 1.8 Metaal-karbeen binding:

- (a) s-binding tussen M+ C-atome (M=metaal + ander ligande)
- (b) e^- -terugdonasie vanaf die M- na die C-atoom (p)

Die binding in Fischer-tipe karbeenkomplekse word deur die resonansstrukture in Skema 1.6 voorgestel.



Skema 1.6

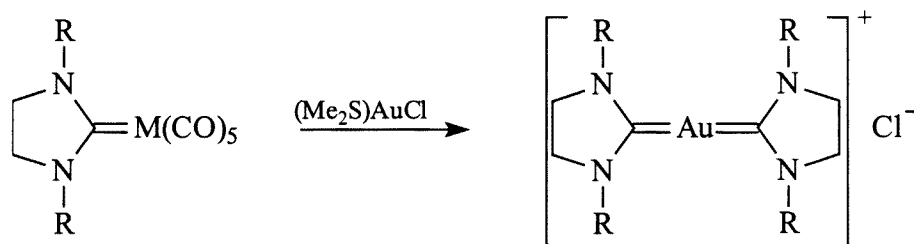
Die resonansstrukture (b) en (c) kan dui daarop dat p-terugdonasie vanaf die metaal in kompetisie plaasvind met p-donasie vanaf die heteroatoom na die karbeenkoolstof. Oorgangsmetaalkarbeenkomplekse vorm reeds 'n deeglik-bestudeerde veld en honderde komplekse van dië tipe is reeds berei en beskryf.

Hoofstuk 1

Sulke tipe komplekse (in gemodifiseerde vorm) speel 'n uiters belangrike rol in katalise [14] en as reaksie-intermediêre in organiese sinteses [15] (wat nie hier bespreek word nie).

In 'n oorsig artikel van 1926 is die volgende aanhaling gemaak: "Gold has no affinity for carbon. Complex organic compounds of gold in which the gold is directly attached to carbon are incapable of existence, or at least cannot be isolated." [9]. Deesdae is komplekse van diè tipe amper algemeen en sluit dit ook goudkarbeenkomplekse in.

Verskeie metodes vir die bereiding van goudkarbeenkomplekse is ontwikkel en dit word in 'n aantal oorsigartikels [16] en selfs teksboeke (Cotton and Wilinon) deeglik bespreek. Die metodes sluit in karbeenoordragreaksies waar die gekoördineerde karbeenligand van 'n ander metaal na goud oorgedra word (Skema 1.7) [17].

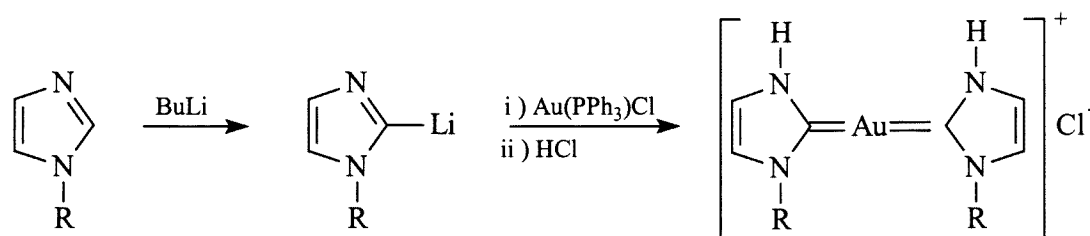


M = Cr, Mo, W
R = Et, bensiel, alliel

Skema 1.7

Hoofstuk 1

Eenvoudiger metodes wat reeds gebruik is, sluit in die transmetallering van 'n gelitiëerde-heterosikliese verbinding, gevolg deur protonering of alkilering (Skema 1.8) [18].



R = CH₂Ph

Skema 1.8

Die studie van goud(II)komplekse het die afgelope tyd ook onder die soeklig gekom. Die aantal komplekse van dië tipe het so toegeneem dat die oksidasietoestand nou ook amper as algemeen beskou kan word [19]. Die eerste goud(II)kompleks wat berei is, is die ditiokarbamaat-derivaat, [Au₂(S₂CNR₂)₂X₂], wat slegs by baie lae temperature stabiel is. Deesdae word dimeriese goud(II)komplekse, [Au₂(L-L)₂X₂], berei wat stabiel is by kamertemperatuur (L-L = CH₂PPh₂CH₂, CH₂PPh₂S, C₃H₄PPh₂-2; X = halogeen). Die meer stabiele komplekse is oor die algemeen dimeries van aard met goud(II)-goud(II) bindings en die goud word deur twee eenderse ligande gebrug. Die navorsing het al reeds so uitgebrei dat monomeriese komplekse [Au([9]aneS₃)₂](BF₄)₂, dimeriese derivate met twee verskillende brugvormende ligande [Au₂(S₂CNR₂)(CH₂PPh₂CH₂)X₂], dimeriese derivate met goud-goud bindings [Au₂(Ph₂PC₈H₆PPh₂)₂Cl₂](PF₆)₂ en polimeriese goud(II)komplekse, wat of bestaan uit goud kettings [{(C₆F₃H₂)Au(CH₂PPh₂CH₂)₂Au}₂Au₂(CH₂PPh₂CH₂)₂]ClO₄ of met ander metale soos byvoorbeeld [Au₂Pt(CH₂PPh₂S)₄X₂] deesdae berei kan word [19].

Hoofstuk 1

1.1.4 Doelwitte gestel vir die ondersoek

Die soms, onvoorspelbaarheid van die wetenskappe veroorsaak dat vooraf geformuleerde doelwitte dikwels aangepas moet word tydens 'n navorsingsprojek.

Een van die doelstellings van hierdie studie was om ditio-esterligande van tiofeen te berei en te komplekseer met groep 6 metaalkarbonieele. Sodoende word die fundamentele kennis aangaande S-donorligande uitgebrei en beter verstaan. Tydens die studie is deur middel van MS-data en kristalstruktuurbepalings gevind dat daar in werklikheid tritiokarbonaatligande vorm tydens die ligandsintese. Baie min sulke tipe komplekse is bekend in die literatuur. Die eerste gedeelte van die ondersoek is daarom aangepas om die sintese en karakterisering van 'n reeks nuwe tritiokarbonaatkomplekse te bestudeer. Die groep ligande, tiofeentritiokarbonate, besit vier moontlike posisies vir koördinasie, nl. een tioonswael en drie tio-eter swael atome. Dit lei tot die vraag: Watter S-atoom sal koördineer tydens koördinasie? 'n Tweede belangrike vraag is : Watter invloed gesubstitueerde tiofene op die eienskappe van die komplekse sal hê? Die bespreking van hierdie vrae is in die vooruitsig gestel.

'n Parallele studie is geloods met die bereiding van tio-etertiofeenligande. Koördinasiekomplekse van die tipe word meer geredelik in die literatuur aangetref. Die gedeelte van die studie is toegespits om bogenoemde twee vrae, aangaande tio-etertiofeenligande, te ondersoek en te beantwoord.

Die tweede gedeelte van die ondersoek (hoofstuk 3) berus op die studie van goud(I)komplekse. Die bestaan van meerkernige goudkomplekse is 'n gebied wat die

Hoofstuk 1

afgelope tyd baie aandag geniet het. Goud-goud kontakte wat gewoonlik by sulke meerkernige komplekse voorkom is van groot belang. Hierdie gedeelte van die studie was aanvanklik daarop toegespits. 'n Poging is aangewend om nuwe tetrameriese goud(I)-komplekse met tiasoolligande te berei en te karakteriseer met die oog op goud-goud kontakte. Die vorming van onoplosbare produkte, waarskynlik polimerisasie, tydens die sintese van bogenoemde komplekse het die klem verskuif na die sintese van nuwe monomeriese goud(I)komplekse met tiasoolligande. Die koördinasie moontlikhede van 'n tio-ester-, 'n tritiokarbonaat- en 'n tio-eterligand ten opsigte van goudtrifenielfosfien is ondersoek.

Tydens die sintese van die tio-esterkoördinasiekompleks is 'n unieke dimeriese Li-kompleks gevorm. In die derde gedeelte van hierdie ondersoek (hoofstuk 4) is beoog om dië kompleks te sintetiseer en volledig te karakteriseer. Komplekse van die soort is skaars in die literatuur en 'n dieper studie daarvan is van akademiese belang.

Die tweedelaaste gedeelte van die tesis behels die studie van goud(I)- en goud(II)karbeenkomplekse. Bereiding van die goud(I)karbeen dien as riglyn vir die sintese van die goud(II)karbeen aangesien die vry karbeen in beide gevalle 'n tht-ligand verplaas. Die studie van goud(II)komplekse is 'n relatiewe jong veld. In hierdie gedeelte is gepoog om 'n nuwe karbeenkompleks van goud(II) te bestudeer en te beskryf.

Die doel van die laaste gedeelte van hierdie ondersoek was om die kristalstrukture van suksesvol-gekristalliseerde verbindings in terme van bestaande kennis te bespreek. 'n Ondersoek is onderneem om die drie chroomgekoördineerde komplekse met mekaar te vergelyk en te beskryf. 'n Vergelyking van die dimeriese, watergebrugde litiumkompleks met naverwante voorbeelde in die literatuur word ook aangebied.

Hoofstuk 1

1.2 Literatuur

- [1] R. B. King, *Transition-metal Organometallic Chemistry*, Academic Press, New York, 1969, p. 1
- [2] W. C. Zeise, *Pogg. Annalen.*, 1827, **9**, 632.
- [3] (a) E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch.*, 1955, **10b**, 665. (b) T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature*, 1951, **168**, 1039. (c) S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.*, 1952, 632.
- [4] W. R. Gilliland, A. A. Blanchard, *Inorg. Syn.*, 1946, **2**, 234.
- [5] G. Natta, R. Ercoli, F. Calderazzo, A. Rabizzoni, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **76**, 3611.
- [6] E. O. Fischer, W. Hafner, K. Öfele, *Ber.*, 1959, **92**, 3050.
- [7] C. W. Bird, G. W. H. Cheeseman, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Elsevier, 1997, **3.01**, p.1 en verwysings daarin.
- [8] (a) V. Stripolli, A. Piacentini, F. D. D'auria, N. Simonetti, *Infection*, 1997, **25**, 303. (b) A. D. Stevens, *Clin. Infect. Dis.*, 1998, **26**, 1266. (c) W. Tassaneeyakul, D. J. Birkett, J. O. Miners, *Xenobiotica*, 1998, **28**, 293.
- [9] G. K. Anderson, *Adv. Organomet. Chem.*, 1982, **20**, 39.
- [10] B. J. Gregory, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc. B*, 1969, 276.
- [11] O. Glemser, H. Sauer, in *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry* (Red. G. Brauer), vol. II, 2^{de} Uitgawe, Academic Press, New York, 1965, p.1057.
- [12] (a) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.*, 1979, **12**, 98. (b) K. H. Dötz, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1984, **23**, 5878.
- [13] A. Maasböl, E. O. Fischer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1964, **3**, 580.
- [14] W. Parshall, S. D., Ittel, in *Homogeneous Catalysis*, Wiley, New York, 1992.
-

Hoofstuk 1

- [15] (a) M. Brookhart, W. B. Studabaker, *Chem. Rev.*, 1987, **87**, 411. (b) L. S. Hegedus, *Pure Appl. Chem.*, 1990, **62**, 691. (c) M. Regitz, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**, 725.
- [16] (a) E. O. Fischer, H. J. Beck, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1970, **9**, 72. K. Öfele, M. Heberhold, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1970, **9**, 739. (c) C. P. Cassey, R. L. Anderson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1975, 895. (d) T. Ashworth, M. Berry, J. A. K. Howard, M. Laguna, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1980, 1615. (e) H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics*, 1998, **17**, 972.
- [17] R.-Z. Ku, J.-C. Huang, J.-Y. Cho, F.-M. Kiang, K. R. Reddy, Y.-C. Chen, K.-J. Lee, J.-H. Lee, G.-H. Lee, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *Organometallics*, 1999, **18**, 2145.
- [18] F. Bonati, A. Burini, B. R. Pietroni, B. Bovio, *J. Organomet. Chem.*, 1989, **375**, 147.
- [19] A. Laguna, M. Laguna, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **193**, 837.
-

2

Die bereiding van swaelbevattende ligande en hul koördinasiekomplekse met groep 6 metaalkarbonielverbindings

2.1 Inleiding

2.1.1 Algemene agtergrond

Eenvoudige groep 6 metaalkarboniele soos $\text{Cr}(\text{CO})_6$ en $\text{W}(\text{CO})_6$ is geredelik beskikbaar en betreklik goedkoop. Diè groep verbindings vorm verder relatief stabiele verbindings met 'n wye verskeidenheid van ligande deur substitusie. Diè betrokke eienskappe maak van groep 6 metaalkarboniele uitstekende hulpmiddels om die eienskappe van funksionele groepe te bestudeer, soms ook van groepe wat ongekoördineerd termies onstabiel is.

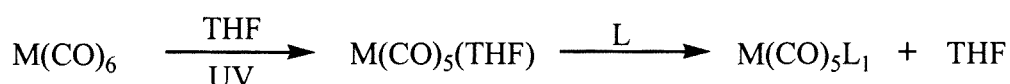
'n Groot verskeidenheid van ligande is reeds gebruik in die sintese van sulke koördinasiekomplekse. Stikstofdonorligande (amiene, imiene en nitriële), fosforligande (fosfiene en fosfiëte) en onversadigde organiese verbindings (karbene, alkene en arene) is van die bekendste ligande vir die bereiding van koördinasiekomplekse. In hierdie tesis word op die bereiding van tioon- en tio-eterkomplekse met Cr en W as sentrale atome in karbonielkomplekse gekonsentreer.

Verskeie metodes vir die sintese van mono- en digesubstitueerde groep 6 metaalkarbonielkomplekse is reeds beskikbaar. Die bekendstes sluit in (1) direkte reaksie van die ligand met die metaalheksakarboniel en (2) die substitusie van 'n ander

Hoofstuk 2

labiele ligand (termies of fotochemies aangehelp) gekoördineer aan 'n metaalkarbonieleenheid.

Laasgenoemde metaalkarbonielerivaat word op sy beurt berei deur middel van fotochemiese of termiese aktivering. In die verhandeling is metode (2) met behulp van fotochemiese aktivering, deurgaans aangewend (Skema 2.1.).



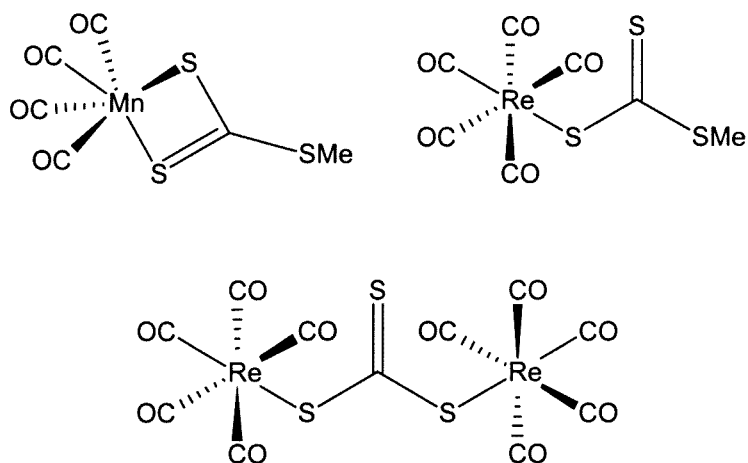
Skema 2.1.

Die reaksie van CS₂ met oorgangsmetaalkomplekse het reeds die onderwerp van baie studies gevorm [1]. In hierdie studie vorm tritiokarbonaat ligande tydens die reaksie van CS₂ met Li-tiofeen en die koördinasie daarvan is bestudeer. Werk gedoen deur die groepe van veral Knox [2] en Ellis [3] het die elektrofiliese reaktiwiteit van die CS₂ koolstof goed nagevors en beskryf. Die eerste reaksie van CS₂ met oorgangsmetaalkarbonielanione is deur Busetto en Angelici [4] beskryf as die eerste stap in die bereiding van [Fe(CO)₂(CS)(^η-C₅H₅)]⁺[BPh₄]⁻. Wnuck en Angelici [5] het 'n analoë kompleks, [Ru(CO)₂(CS)(^η-C₅H₅)] [CF₃SO₃], op 'n soortgelyke wyse berei. Die voorgestelde intermediêre anioon, [M(CO)₂(CS₂)(^η-C₅H₅)]⁻ (M = Fe of Ru) en ditioeter tussenproduk [M{C(S)SMe}(CO)₂(^η-C₅H₅)] kon in beide gevalle nie geïsoleer word nie.

Verdere studies van Ellis [3], die reaksie tussen K[Fe(CO)₂(^η-diëniel)] (diëniel = C₅H₅, C₅H₄Me, C₅Me₅) en K[Mn(CO)₄{P(C₆H₁₁)₃}] of [NBu₄][Mn(CO)₄{P(C₆H₁₁)₃}] met CS₂ in THF by -20 °C, het grondige bewys gelewer vir die bestaan van metalloditio-karboksilaatanione.

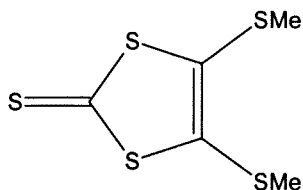
Hoofstuk 2

Die ioniese verbindings is termies relatief onstabiel en ook die neutrale derivate toon wisselende stabiliteit. Knox en medewerkers [2] het die vorming van tritiokarbonate vanuit reaksies tussen CS_2 en, meestal, die natriumsoute van verskeie metaalkarbonielanione in thf by kamertemperatuur beskryf. Komplekse deur hulle berei en beskryf sluit die volgende in: $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{S}_2\text{CSMe})]$, $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{SC}(\text{S})\text{SMe})]$ en $[(\text{OC})_5\text{Re}\{\mu\text{-SC}(\text{S})\text{S}\}\text{Re}(\text{CO})_5]$ (Figuur 2.1). Die eerste twee produkte verg ook 'n alkileringsreaksie.



Figuur 2.1 Voorbeelde van komplekse deur Knox *et al.* berei

Daar is gevind dat die reaksie van natrium-metaalkarboniel soute met CS_2 en MeI organoswaelverbindings as byprodukte lewer. Die agtereenvolgende reaksies van $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ met CS_2 en MeI lewer genoeg van 'n byproduk vir karakterisering (Skema 2.2.).



Skema 2.2.

Hoofstuk 2

Weens die waargenome omskakeling van CS_2 na 'n $\eta^2\text{-S}_2\text{CS}$ ligand is die rol van elementêre swael in sulke reaksies bevestig. Alhoewel die teenwoordigheid van swael die opbrengs van die hoofproduk verlaag, is gevind dat die vorming van die $s\text{-SCS}_2$ kompleks voorkeur geniet. Die toevoeging van swael tot die reaksiemengsel as CS_2 en $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ met $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ reageer, het $[(\text{CO})_5\text{Re}\{\mu\text{-SC}(\text{S})\text{S}\}\text{Re}(\text{CO})_5]$ as die hoofproduk gelewer terwyl dieselfde reaksie in die afwesigheid van swael tot die vorming van $[(\text{CO})_5\text{Re}(\mu\text{-S}_2\text{CS})\text{Re}(\text{CO})_5]$ aanleiding gegee het.

Die vorming van $s\text{-SCS}_2$ komplekse in die teenwoordigheid van swael kan geskied via die invoeging van CS_2 in die Re-S binding van 'n intermediêre spesie soos $[\text{ReS}(\text{CO})_5]^-$. Bogenoemde invoegingsreaksies is karakteristiek van CS_2 oorgangsmetaalchemie [2, 6].

'n Aantal reaksieroetes is voorgestel deur Knox en medewerkers vir die vorming van die tritiokarbonaat komplekse wat deur hulle berei is. Die eerste berus op die substitusie van CO in byvoorbeeld $[\text{Mn}(\text{CS}_2)(\text{CO})_5]^-$ met CS_2 . Die CS_2 tree as 'n tioon ligand op en doneer sodoende 2 elektrone aan die metaal en lewer $[\text{Mn}(\text{CS}_2)(\text{SCS})(\text{CO})_4]^-$ as die intermediêre spesie. Herrangskikking met die eliminisie van CS kan dus die tritiokarbonaatkompleks, $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{S}_2\text{CS})]^-$, lewer. Werk gedoen deur Knox en Woodward op die reaksie van MeNCS met $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ steun so 'n reaksiemeganisme [7].

'n Alternatiewe meganisme (ook deur hulle voorgestel), behels die invoeging van CS_2 in die intermediêre anioon, $[\text{MnS}(\text{CO})_5]^-$ (soos vroeër gevind vir $[\text{ReS}(\text{CO})_5]^-$) [8], om $[\text{Mn}(\text{CO})_5(s\text{-SCS}_2)]^-$ te gee en gevolglik $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-S}_2\text{CS})]^-$ as hoofproduk te lewer.

Hoofstuk 2

Die $[\text{MnS}(\text{CO})_5]^-$ spesie vorm òf weens die eliminasië van swael vanaf CS_2 òf weens die aanval van $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ op S wat op een of ander wyse vrygestel is vanaf CS_2 of doodeenvoudig in die komersiële reagens teenwoordig is. Dit is bekend dat wanneer CS_2 met 'n sterk basis behandel word dit tot die vorming van die tritiokarbonaat, $[\text{CS}_3]^{2-}$, lei [8]. Die vorming van tritiokarbonaatkomplekse tydens die reaksie van CS_2 met metaalkarbonielanione is derhalwe nie heeltemal onverwags nie.

Dit is interessant om te meld dat soortgelyke waarnemings gemaak is vir die reaksies van CO_2 met oorgangsmetale. 'n Goeie voorbeeld van laasgenoemde kom uit die werk van Chatt [9] en medewerkers met hulle studie van die $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ kompleks wat herrangskik na die karbonaatgebrugte kompleks, $[(\text{PhMe}_2\text{P})_2(\text{CO})\text{Mo}(\mu\text{OCO}_2)_2\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$. Krogsrud [10] en medewerkers toon dieselfde verskynsel met die bereiding van $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}\{\mu\text{-OCO}_2\}\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2]$ vanuit $[\text{RhH}(\text{PPh}_3)_4]$ en CO_2 .

In hierdie tesis is die vorming van gekoördineerde CS_3^- ione waargeneem tydens die ligandsintese. Die gelitiseerde tiofene is met CS_2 behandel om 'n tritiokarbonaatligand te lewer as die hoofproduk. Die teenwoordigheid van 'n tritiokarbonaat byproduk, **2**, is waargeneem tydens die sintese van **1**. Die vorming van vergelykbare tritiokarbonaatkomplekse, $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{S}=\text{C}(\text{SEt})_2]$, is deur Raubenheimer [11] en medewerkers onder ander omstandighede beskryf.

Studies van Zubieta [12] en medewerkers van $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CSR})_4$ ($\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$ of $t\text{-C}_4\text{H}_9$) komplekse lei ook tot die vorming van S_2CS -eenhede. Die produkte wat deur hulle berei is ontbind stadig in die atmosfeer wat gekenmerk word deur die vorming van 'n intense pers kleur. Dit is 'n moontlike verduideliking vir die intense pers kleur wat telkens verskyn tydens die reaksies uitgevoer in hierdie tesis.

Hoofstuk 2

2.1.2 Doelwitte gestel vir hierdie gedeelte van die ondersoek

Die aanvanklike doel van hierdie ondersoek was om chroomkarbonielkomplekse van die vorm $[(\text{CO})_5\text{Cr-S}=(\text{SMe})\overline{\text{C}}=\text{CHHC}=\text{CRS}]$ ($\text{R}=\text{H}$ of Me) te berei en te kristalliseer. Tritiokarbonaat gekoördineerde karbonielkomplekse is egter geïsoleer en dus ook volledig gekarakteriseer, spesifiek omdat dit relatief skaars spesies verteenwoordig.

Melding is reeds gemaak van die eenvoudige kompleks $[(\text{CO})_5\text{Cr-S}=\text{C}(\text{SEt})_2]$ [11]. Ingewikkelder sisteme van dië tipe, waar een van die twee etielgroepe deur 'n aromatiese substituent vervang word, soos tiofeen, ontbreek heeltemal in die literatuur. Na aanleiding van laasgenoemde is beplan om 'n reeks komplekse, $[(\text{CO})_5\text{Cr-S}=\text{C}(\text{SR}_1)(\text{SR}_2)]$, te berei waar $\text{R}_1=\text{Me}$ is en R_2 telkens 'n ander gesubstitueerde tiofeenligand is. Die invloed van die aromatiese tiofeenring is eerstens bestudeer waarna 2-metieltiofeen as substituent ondersoek is. Verder is die moontlikheid van die tritiokarbonaatligande om as bidentate ligande op te tree, onder die soeklig geplaas.

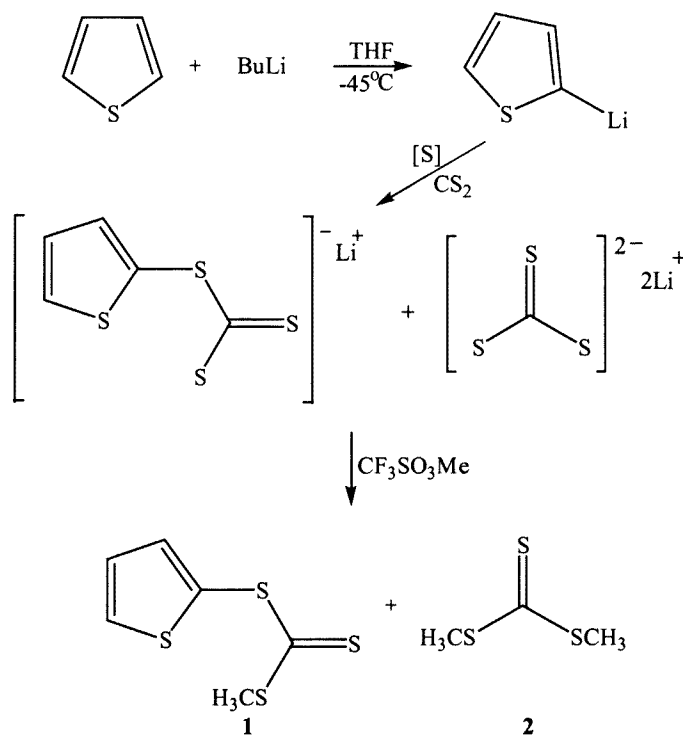
Ten slotte is die koördinasie van 2-metieltiofeen en 2-fenieltiofeen aan groep 6 metaalkarboniele vergelyk. Vrae soos watter swaelatoom (die tiofeenswael of die tioeterswael) vir koördinasie verkies sal word en watter invloed aromatiese substituenten op die koördinasiemoontlikhede van die S sal hê, was ter sprake.

Hoofstuk 2

2.2 Resultate en bespreking

- 2.2.1 Bereiding van $[\overline{\text{SCH}=\text{CHCH}=\text{CS}(\text{C}=\text{S})\text{SMe}}]$, (1),
 $[\text{S}=\text{C}(\text{SCH}_3)_2]$, (2),
 $[(\text{CO})_5\text{MS}=\text{C}(\text{SMe})\overline{\text{SC}=\text{CHCH}=\text{CHS}}]$ [M=Cr(3) of W(5)],
 $[(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{SMe})_2]$, (4) en
 $[(\text{CO})_4\text{CrS}=\text{C}(\text{SMe})\overline{\text{SC}=\text{CHCH}=\text{CHS}}]$, (6)

Die (metiel)tiofeen-2-tritiokarbonaat- en dimetieltritiokarbonaatligande, **1** en **2**, is berei deur eers tiofeen met BuLi te deprotoneer [13] (Skema 2.3) en dan die geel



Skema 2.3

Hoofstuk 2

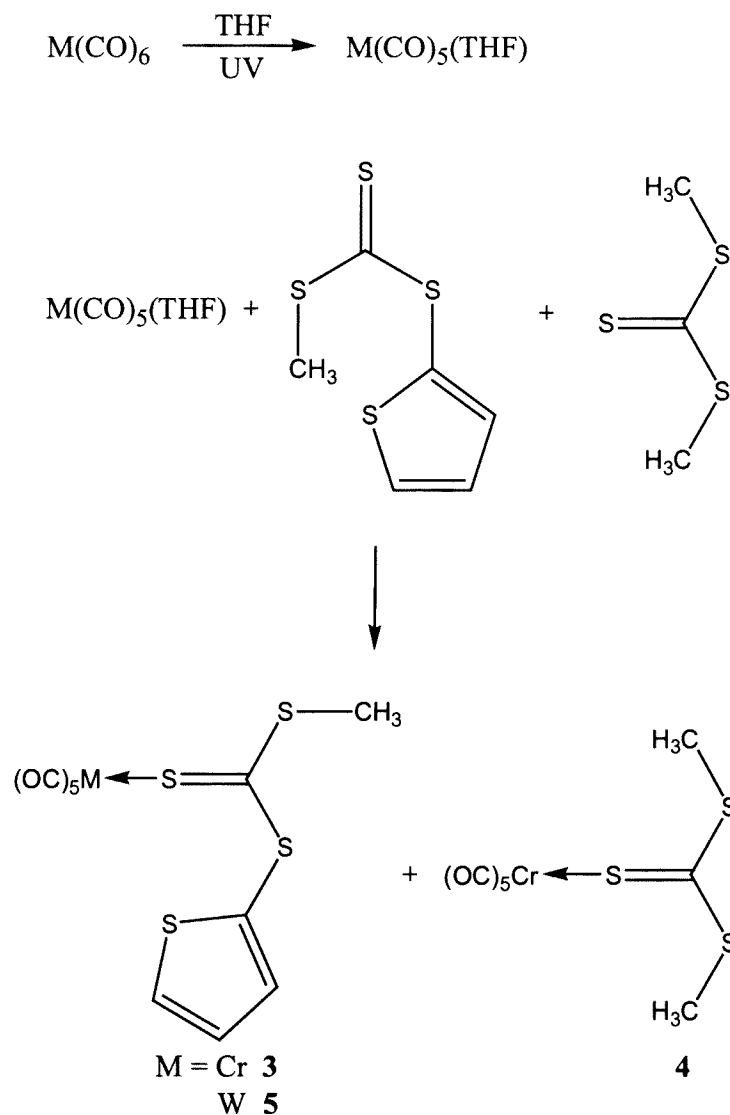
tiofen-2-iellitium vervolgens met 'n oormaat CS_2 te behandel, en daarna met $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$ gealkileer.

Die drie produkte wat duidelik in die ^1H -KMR-spektrum van die reaksiemengsel waargeneem is, verbindings **1**, **2** en 'n derde onbekende produk **I**, kon nie met behulp van kolomchromatografie van mekaar geskei word nie. Al drie verbindings elueer saam en 'n rooi olie word verkry nadat al die oplosmiddel afgedamp is. Skeiding met behulp van GC-MS was ook onsuksesvol en dit het ook geen duidelikheid gebied oor die identiteit van **I** nie. Aangesien **I** en **2** gesamentlik baie min van die totale opbrengs uitmaak (uit ^1H -KMR), is besluit om die olie net so te gebruik. Ligande **1** en **2** is goed oplosbaar in die meeste organiese oplosmiddels.

Die vorming van tritiokarbonaatverbindings uit die reaksie van CS_2 met tiofen-2-iellitium was onverwags. Soos genoem in die inleiding is 'n aantal voorbeelde bekend waar tritiokarbonate vanuit metaalanione en CS_2 vorm. Meganismes daar ter sprake kan nie in ons geval toegepas word nie en die reaksie vind eerder plaas soos wat 'n sterk basis en CS_2 reageer.

Hoofstuk 2

Die koördinasiekomplekse **3** en **4** is berei deur $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ in THF met UV lig te bestraal om $(\text{CO})_5\text{CrTHF}$ te vorm. Die swak gekoördineerde THF ligand is vervolgens verplaas deur **1** of **2** (Skema 2.4).



Skema 2.4

Hoofstuk 2

Die verloop van die reaksies is deurgaans met dunlaagchromatografie gevolg. Na voltooiing van die reaksie (die ligand/produk-verhouding bly konstant tydens dunlaagchromatografie) is die reaksiemengsel drooggedamp en met di-eteleter geëkstraer. Die twee chroomkomplekse is geskei met behulp van flits kolomchromatografie by $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kompleks **3** elueer as 'n rooi-pers voorfraksie terwyl kompleks **4** as 'n oranje tweede fraksie afkom.

Kompleks **3** is verder geskei van 'n onbekende pers produk, **II**, deur middel van selektiewe oplosbaarheid (**3** is minder oplosbaar in koue pentaan). Fyn, rooi kristalle van **3** is verkry deur 'n gekonsentreerde diëtleter oplossing met droë pentaan te laag en af te koel tot $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Oranje kristalle van kompleks **4** is verkry na 'n paar dae deur 'n gekonsentreerde pentaanoplossing tot $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ af te koel. Beide die kristalle van **3** en **4** was van uitstekende gehalte en is vir struktuurbevestigings, met behulp van X-straalkristallografie, aangewend (kyk hoofstuk 6).

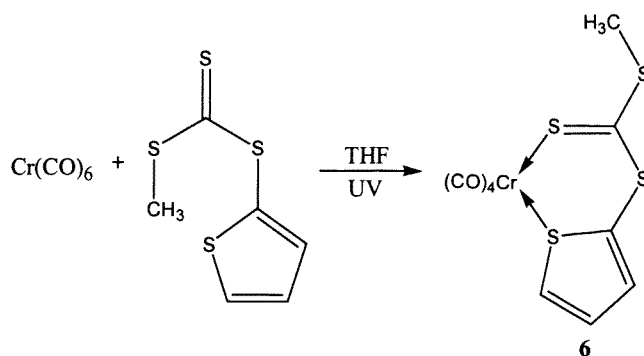
'n Soortgelyke metode is gevolg vir die bereiding van die wolfram eweknie, **5**, (Skema 2.2). Slegs een koördinasiekompleks is geïsoleer. Geen kompleksering van $(\text{CO})_5\text{W}(\text{THF})$ met **2** is waargeneem nie. Kompleks **5** is gesuiwer met behulp van flits kolomchromatografie by $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ en elueer as 'n rooi-pers fraksie. Daar is gepoog om produk **4** te suiwer van 'n onbekende pers produk, **III**, soos in die geval van die chroom analoog. Die twee produkte se oplosbaarhede verskil egter baie min en hul kon dus nie op grond van hul selektiewe oplosbaarheid geskei word nie. Die teenwoordigheid van **III** het die kristallasie van **5** belemmer. Geen bruikbare enkel kristal vir 'n kristalstruktuur bepaling of suiwer mikrokristallyne materiaal vir KMR spektra kon verkry word nie. Alle oplosmiddels is verwyder en die residu van die mengsel is gebruik vir die karakterisering van **5**. Kompleks **5** is stabiel in oplossing as komplekse **3** en **4** en ontbindingsprodukte is eers waargeneem na drie of vier weke.

Hoofstuk 2

Die onbekende pers produkte, **II** en **III**, kon nie met behulp van spektrometriese data gekarakteriseer word nie. Verskeie metodes is aangewend om die produkte te probeer kristalliseer, maar dit het telkens geen resultate opgelewer nie. Daar is wel spektrometriese vasgestel dat **II** en **III** tydens die ontbinding van **3** en **5** vorm.

Kompleks **3** is goed oplosbaar in THF, diëtieleter en dichlorometaan, terwyl dit minder oplosbaar in pentaan en heksaan is. Kompleks **4** is goed oplosbaar in die meeste organiese oplosmiddels. Dieselfde tendens in oplosbaarheid is by komplekse **3** en **5** waargeneem; kompleks **5** se oplosbaarheid in pentaan en heksaan is egter hoër as dié van **3**.

Kompleks **6** is berei deur $\text{Cr}(\text{CO})_6$ en ligande **1** en **2** in THF met UV-lig te bestraal (Skema 2.5).



Skema 2.5

Die reaksiemengsel is drooggedamp en die produk is met diëtieleter geëkstraer. Die kompleks is gesuiwer van enige byprodukte met behulp van flits-kolomchromatografie

 Hoofstuk 2

by $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ met diëtleter/pentaaan as elueermiddel. Verskeie kristallisasietegnieke is aangewend, maar was telkens onsuksesvol weens die feit dat kompleks **6** baie onstabiel in oplossing is. Mikrokrystallyne materiaal, gevorm na verwydering van alle oplosmiddel by $-0\text{ }^{\circ}\text{C}$, is vir karakterisering gebruik. Die relatiewe onstabieliteit van **6** kan toegeskryf word aan die aromtiese karakter van die tiofeenring (kyk algemene inleiding, Hoofstuk 1) waarvolgens die elektrone op S minder raak vir donasie aan die metaal.

- 2.2.2. Spektrometriese karakterisering van** $[\overline{\text{SCH}=\text{HCHC}=\text{CS}(\text{C}=\text{S})\text{SMe}}]$, (**1**),
 $[\text{S}=\text{C}(\text{SCH}_3)_2]$, (**2**),
 $[(\text{CO})_5\text{MS}=\text{C}(\text{SMe})\overline{\text{SC}=\text{CHCH}=\text{HCS}}]$ [$\text{M}=\text{Cr}(3)$ of $\text{W}(5)$],
 $[(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{SMe})_2]$, (**4**) en
 $[(\text{CO})_4\text{CrS}=\text{C}(\text{SMe})\overline{\text{SC}=\text{CHCH}=\text{HCS}}]$, (**6**)

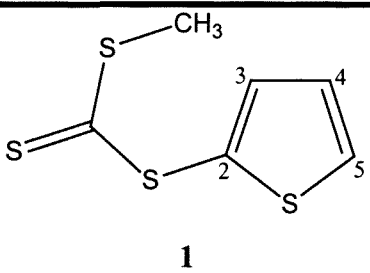
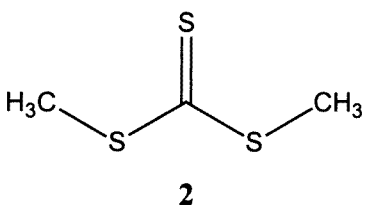
KMR-spektrometrie

Die ^1H -KMR-data van verbindings **1** en **2** is in Tabel 2.1 saamgevat. Uit die ^1H -KMR spektrum, van verbinding **1**, is dit duidelik dat daar drie produkte aanwesig is waarvan slegs twee geïdentifiseer kon word. Die twee byprodukte, **2** en **I**, verteenwoordig elk minder as 8% van die totale opbrengs soos bereken uit die integrasie van die ^1H -KMR spektrum. Die koppelingspatroon van die seine, in die ^1H -KMR van verbinding **1**, toon dat CS_3 -addisie op C^2 van die tiofeenring plaasgevind het. Albei H^3 en H^5 ondervind een kort- en een langafstand protonkoppeling en dus toon die seine vir beide 'n doeblet van doebllette. Die sein wat aan H^4 toegeken is se koppelingspatroon verskil van bogenoemde aangesien dit slegs onderworpe is aan twee kortafstand protonkoppelings met H^3 en H^5 .

Hoofstuk 2

Die sterk singulet wat integreer vir drie protone by δ 2.74 in die spektrum van verbinding 1 bevestig dat alkilering op die swaelatoom plaasgevind het. Indien alkilering op die tiofeen ring sou plaasvind sou die chemiese verskuiwing van die Me-protone by 'n hoër veld verwag word soos gesien by metiel-5-metiel-2-tiofeentritiokarbonaat (verbinding 7, *vide infra*, δ 2.48). H^5 is beter afgeskerm deur die swaelatoom en resoneer dus by 'n laer veld as H^3 . Die onbekende byproduk, I, is vermoedelik 'n gesubstitueerde tiofeenverbinding aangesien daar slegs drie protone waargeneem word in die tiofeengebied, 7-8 dpm. Die seine toon dieselfde koppelingspatroon as die tiofeenprotone van die hoofproduk.

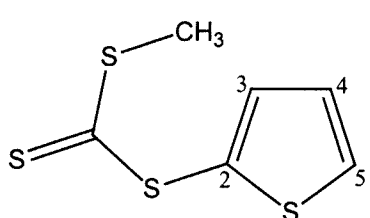
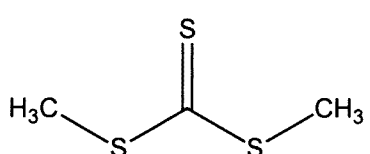
Tabel 2.1 ^1H -KMR-data van verbindings 1 en 2 in CDCl_3 (relatief tot TMS)

Verbinding	δ/dpm
 <p style="text-align: center;">1</p>	7.84 (1H, dd, $J_{5,4}=3.92$ Hz, $J_{5,3}=1.13$ Hz, H^5) 7.62 (1H, dd, $J_{3,4}=5.14$ Hz, $J_{3,5}=1.00$ Hz, H^3) 7.11 (1H, dd, $J=3.68$ Hz, $J=5.30$ Hz, H^4) 2.74 (3H, s, SMe)
 <p style="text-align: center;">2</p>	2.61 (6H, s, SMe)

Hoofstuk 2

Die ^{13}C -KMR-data van verbindings **1** en **2** is in Tabel 2.2 opgesom. C^2 , van ligand **1**, word nou beter afgeskerm deur die swaelsubstituent en dus verskuif die chemiese verskuiwing van die sein van C^2 na 'n laer veld (δ 151.8) ten opsigte van dieselfde koolstof in vry tiofeen (δ 124.9) [14]. Die chemiese verskuiwing van die sein vir SMe (δ 19.5) van verbinding **1** toon duidelik dat alkilering op die swaelatoom plaasgevind het.

Tabel 2.2 ^{13}C -KMR-data van verbindings **1** en **2** in CDCl_3 (relatief tot TMS)

Verbinding	δ/dpm
 <p style="text-align: center;">1</p>	215.4 (CS_3)
	151.8 (C^2)
	134.8 (C^5)
	128.8 (C^3)
	126.9 (C^4)
	19.5 (SMe)
 <p style="text-align: center;">2</p>	227.6 (CS_3)
	20.5 (SMe)

Hoofstuk 2

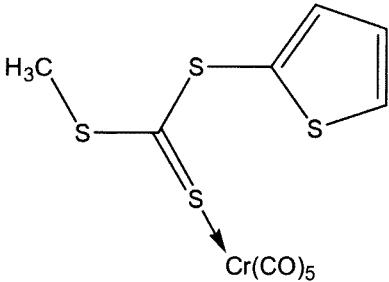
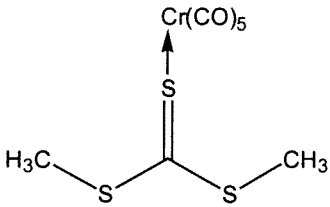
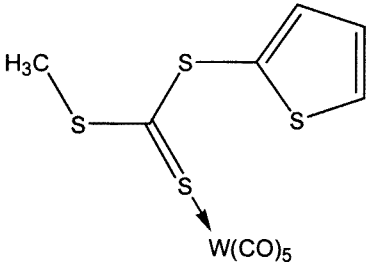
Indien alkilering op die tiofeenring sou plaasvind sou die chemiese verskuiwing van die metielkoolstof by 'n hoër veldsterkte verwag word soos gesien by die Me van metiel-5-metiel-2-tiofeentritiokarbonaat (verbinding **7**, *vide infra*, δ 15.98). C^4 van verbinding **1** (δ 126.9) se chemiese omgewing is soortgelyk aan dieselfde koolstof in vry tiofeen (δ 127.3) [14] en gevolglik verskil die twee koolstowwe se chemiese verskuiwings byna glad nie. C^3 se chemies verskuiwing (δ 128.8) is effens laer as die van C^4 weens die teenwoordigheid van die tritiokarbonaatsubstituent. Die tritiokarbonaatkoolstowwe van verbindings **1** en **2** word goed afgeskerm deur die omringende swaelatome en resoneer dus onderskeidelik by δ 215.4 en δ 227.6. Lae intensiteit seine is waargeneem in die tiofeen-gebied, maar dit is onseker of dit ontstaan weens die teenwoordigheid van **I** of die teenwoordigheid van vry tiofeen.

Die ^1H -KMR-data van komplekse **3** – **6** is in Tabel 2.3 opgesom. Komplekse **3**, **4** en **6** is onstabiel in oplossing (IR-data toon dat $\text{Cr}(\text{CO})_6$ vorm in oplossing) en tydens ontbinding vorm daar paramagnetiese materiaal wat die ^1H KMR pieke so verbreed dat geen koppelingskonstantes vir H^3 - H^5 bereken kon word nie. Kort afstand koppelingskonstantes kon wel vir kompleks **5** bereken aangesien die kompleks meer stabiel is as die ooreenstemmende chroomkomplekse **3**, **4** en **6**.

In die koördinasiekomplekse **3**, **4** en **6** is die ligand se protone beter afgeskerm deur die elektronwolke van die betrokke oorgangsmetale en die koördinasie komplekse se protone resoneer dus almal by 'n effens laer veldsterkte (tussen 0.1 dpm en 0.2 dpm) in vergelyking met dié van die vry ligand **1**. Die vermoede dat beide die komplekse deur die tioon koördineer, is gestaaf met die kristalstrukture van **3** en **4** (sien afdelings 6.2.1 en 6.2.2).

Hoofstuk 2

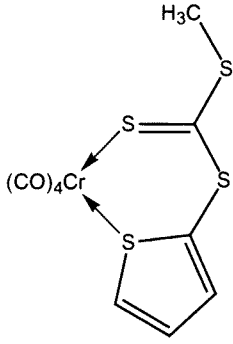
Tabel 2.3¹H-KMR-data van komplekse **3** – **6** in CDCl₃ (relatief tot TMS)

Kompleks	δ/dpm
 <p style="text-align: center;">3</p>	7.91 (1H, s, H ⁵) 7.69 (1H, s, H ³) 7.19 (1H, s, H ⁴) 2.85 (3H, s, SMe)
 <p style="text-align: center;">4</p>	2.86 (6H, s, SMe)
 <p style="text-align: center;">5</p>	7.80 (1H, d, J ₅₋₄ =4.80 Hz, H ⁵) 7.43 (1H, d, J ₃₋₄ =2.92 Hz, H ³) 7.25 (1H, t, J=4.40 Hz, H ⁴) 2.73 (3H, s, SMe)

Hoofstuk 2

Tabel 2.3 vervolg

¹H-KMR-data van komplekse 3 – 6 in CDCl₃ (relatief tot TMS)

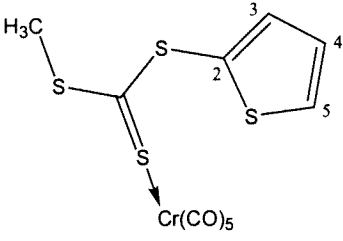
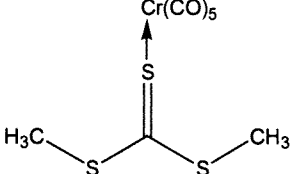
Kompleks	δ/dpm
 <p style="text-align: center;">6</p>	7.59 (1H, s, H ⁵) 7.13 (1H, s, H ³) 6.75 (1H, m, H ⁴) 2.37 (3H, s, SMe)

Die ¹H-KMR-spektrum van die onbekende pers produk **II** verskaf min inligting in verband met die produk se struktuur. Beide **3** en **II** is blootgestel aan die atmosfeer om hul ontbinding te fasiliteer. ¹H-KMR-spektra van beide die rooi ontbindingsprodukte dui op die vrystelling van **1**. Die ¹H-KMR-spektra van kompleks **5** toon dat daar 'n 20% opbrengs (volgens ¹H integrasie) van byproduk, **III**, is. Slegs die eerste koppelingskonstantes vir die kompleks is bereken. Die sein van H⁴ toon slegs 'n breë triplet in plaas van 'n doeblet van doeblette wat ontstaan weens die kort afstand koppeling met H³ en H⁵. Kompleks **6** is die onstabielste kompleks in die reeks en die ¹H-KMR-spektrum se pieke is so verbreed dat geen koppelingskonstantes bereken kon word nie.

Hoofstuk 2

Die ^{13}C -KMR-data van komplekse **3** tot **6** is in Tabel 2.4 opgesom. Kompleks **3** se tiofeenkoolstowwe, C^2 tot C^5 , resoneer by 'n effense hoër veldsterkte (0.1 - 0.2 dpm) as dieselfde koolstowwe in verbinding **1**. Die tioonkoolstof van kompleks **3**, δ 214.5, resoneer by dieselfde waarde as die tioonkoolstof in verbinding **1**, δ 215.4. Die resonans van kompleks **4** se tioonkoolstof (δ 212.6) verskil ongeveer 15 dpm van die vry ligand **2** (δ 227.6) s'n.

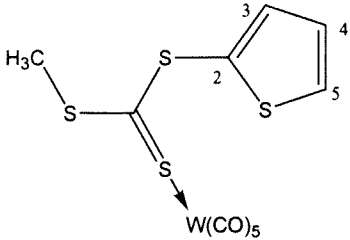
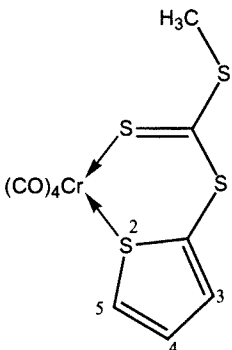
Tabel 2.4 ^{13}C -KMR-data van komplekse **3** – **6** in CDCl_3 (relatief tot TMS)

Kompleks	δ/dpm
 <p style="text-align: center;">3</p>	221.3 (CO_{trans})
	215.2 (CO_{cis})
	214.5 (CS_3)
	151.7 (C^2)
	134.7 (C^5)
	128.6 (C^3)
	126.8 (C^4)
	19.8 (SMe)
 <p style="text-align: center;">4</p>	224.6 (CO_{trans})
	215.9 (CO_{cis})
	212.6 (CS_3)
	21.0 (SMe)

Hoofstik 2

Tabel 2.4 vervolg

¹³C-KMR-data van komplekse 3 – 6 in CDCl₃ (relatief tot TMS)

Kompleks	δ/dpm
 <p>5</p>	226.8 (CS ₃)
	201.6 (CO _{trans})
	196.7 (CO _{cis})
	151.5 (C ²)
	138.9 (C ⁵)
	135.4 (C ³)
	128.7 (C ⁴)
	21.0 (SMe)
 <p>6</p>	229.6 (CO _{cis})
	226.5 (CO _{trans})
	212.2 (CS ₃)
	152.1 (C ²)
	135.1 (C ⁵)
	129.1 (C ³)
	127.3 (C ⁴)
20.2 (SMe)	

Hoofstuk 2

Elektronterugdonasie vanaf chromatoom na die p^* -orbitale van die ligande, in komplekse **3** en **4**, verhoog die elektrondigtheid en gevolglik resoneer die komplekse by 'n sterker veld as die vrye ligande, **1** en **2**. Die verskil in veldsterkte tussen ligand **1** en kompleks **3**, is baie minder as die verskil wat waargeneem is tussen ligand **2** en kompleks **4**.

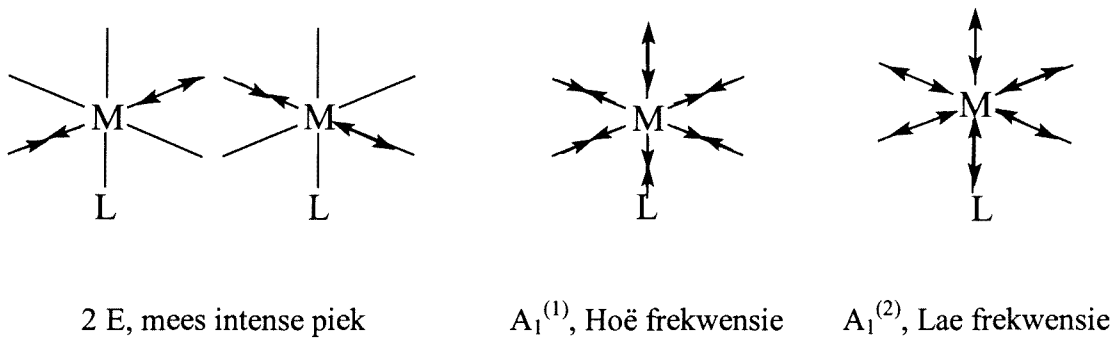
Elektronondonasie vanaf die ligand, in kompleks **3**, na die s-georiënteerde d-orbitale van die chromatoom is groter as in kompleks **4** weens die tiofeenring van ligand **1**. Dit veroorsaak dat die lokale elektrondigtheid van die ligand in kompleks **3** verlaag en die verskil in veldsterkte tussen die vry ligand en die gekoördineerde ligand nie baie verskil nie. Die kleiner elektronondonasie vanaf die ligand, in kompleks **4**, na die chromatoom bring mee dat die ligand meer geskerm is en by 'n veel hoër veldsterkte resoneer as die vry ligand, **2**. Kompleks **5** se tioonkoolstofsein (δ 226.8) verskil byna 12 dpm van diè vir die tioonkoolstof in kompleks **3** (δ 214.5).

Infrarooispektrometrie

Die IR-spektrometriese data van komplekse **3** – **5** is in Tabel 2.5 saamgevat. Komplekse **3**, **4** en **5** is van die tipe $(CO)_5ML$. Puntgroep klassifikasies [15] is bepaal deur middel van die lokale-simmetrie-benadering [16] en hiervolgens behoort bogenoemde komplekse aan die C_{4v} -puntgroep. (Die lokale-simmetrie-benadering neem nie die veranderende ligand, L, in ag nie, maar afhangende van die aard van L kan die C_{4v} -simmetrie so verwing word dat die Raman-aktiewe vibrasie, B_1 , IR-aktief word.)

Hoofstuk 2

Die aantal IR-aktiewe CO-rekvibrasies kan gevolglik groepteoreties afgelei word en is vir C_{4v} : $2A_1$ en E (Figuur 2.4).

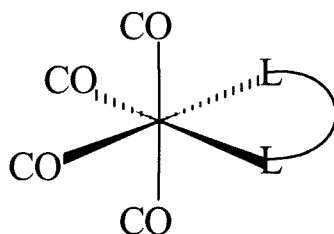


Figuur 2.4 IR-aktiewe $\nu(\text{CO})$ rekvibrasies van $(\text{CO})_5\text{ML}$ volgens groepteorie

Die volgorde van die E- en $A_1^{(2)}$ -vibrasies kan varieer volgens die aard van L. Die E-rekvibrasie het egter die hoogste intensiteit en is ook gedegeneerd. Die intensiteit van $A_1^{(2)}$ verhoog weens koppeling met ander A_1 -vibrasies [17] en kom gewoonlik as 'n skouer aan die E band voor. Die vibrasie wat by die hoogste golflengte waargeneem word, word toegeskryf aan die $A_1^{(1)}$ -rekvibrasie. Laasgenoemde vibrasie toon ook die laagste intensiteit.

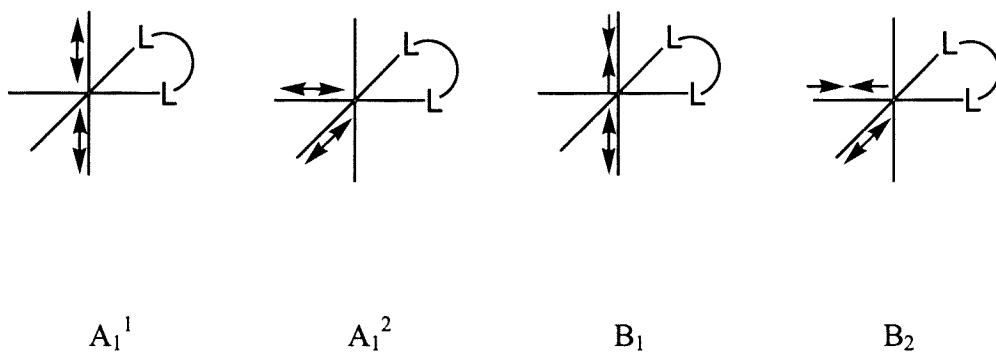
Kompleks **6** is van die tipe $(\text{CO})_4\text{M}\widehat{\text{L}}_1\text{L}_2$ met $\widehat{\text{L}}_1\text{L}_2$ *cis* (Skema 2.6). Aangesien $\widehat{\text{L}}_1\text{L}_2$ 'n bidentate S-donor ligand is, is die relatiewe klein verskil tussen die twee CO-groepe trans tot $\widehat{\text{L}}_1\text{L}_2$, vir praktiese doeleindes, ignoreerbaar (hanteer as $(\text{CO})_4\text{M}\widehat{\text{L}}_1\text{L}_2$). Volgens die lokale-simmetrie-benadering en met bogenoemde in ag geneem, besit kompleks **6**, pseudo C_{2v} simmetrie [16].

Hoofstuk 2



Skema 2.6

Daar is dus vier IR-aktiewe bande naamlik $2a_1$, b_1 en b_2 waarneembaar (Figuur 2.5).



Figuur 2.5 CO-Rekvibrasies vir kompleks 6

Weens die feit dat kompleks 6 relatief onstabiel is, is die verwagte infrarooi bande verbloem deur die sterk heksakarbonielband by 1984 cm^{-1} en geen vibrasiefrekwensies kon met sekerheid geïdentifiseer word nie.

Hoofstuk 2

Tabel 2.5IR-spektrometriese-data van komplekse **3** – **5** in Nujol

Kompleks	$\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$		
	$A_1^{(1)}$	E	$A_1^{(2)}$
3	2063	1949	1931
4	2064	1974	1929
5	2062	1949	1929

Massaspektrometrie

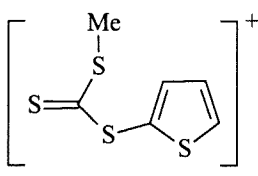
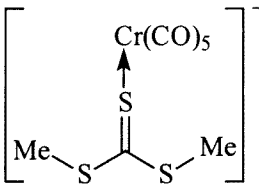
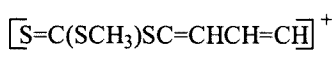
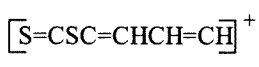
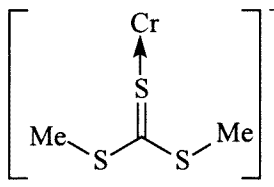

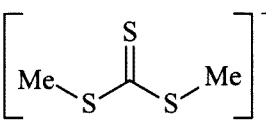

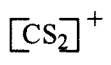
Die fragmentasiepatrone en MS-data van die ligand **1** en komplekse **3-6** is saamgevat in Tabele 2.6 – 2.8. Ligand **1** se molekulêre ioon is waargeneem by m/z 206 en die basispiek is verskyn by m/z 127. Die twee pentakarbonielchromkomplekse, **3** en **4**, se molekulêre ione is onderskeidelik by m/z 398 en 330 waargeneem en die basispieke beide by m/z 91. 'n Sterk sein by m/z 138 (96,81% ten opsigte van die basispiek se intensiteit) is waargeneem vir die vry ligand, **2**, in die massaspektrum van **4**.

Kompleks **3** toon die agtereenvolgende verlies van 3, 4 en 5 karboniele, gevolg deur die verlies van die chromioon. Kompleks **4** toon 'n soortgelyke fragmentasiepatroon met die verskil dat die trikarbonielioon stabiel genoeg is om waargeneem te word. Die W-kompleks, **5**, se molekulêre ioon kom by m/z 530 voor. Kompleks **5** toon eers die verlies van 'n swaelatoom gevolg deur die stapsgewyse verlies van 5 karboniele.

Hoofstuk 2

Tabel 2.6

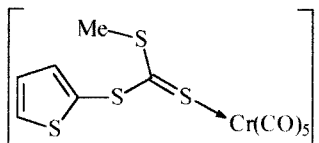
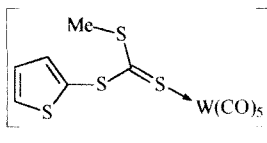
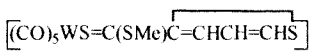
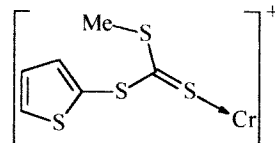
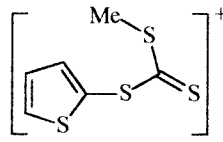
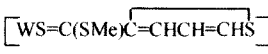
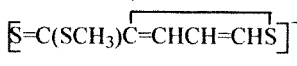
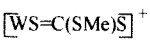
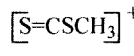

Massaspektrometriese data vir ligand 1 en kompleks 4

Ligand 1			Kompleks 4		
Fragmentione	m/z	I(%)	Fragmentione	m/z	I(%)
	206	3		330	2.8
$\downarrow -S$			$\downarrow -2 CO$	274	0.6
	174	30	$\downarrow -CO$	246	2.9
$\downarrow -SMe$			$\downarrow -CO$	218	11.5
	127	100		190	11.6
$\downarrow -C_3H$			$\downarrow -Cr$		
	91	18		138	96.8
			$\downarrow -SMe$		
				91	100.0
			$\downarrow -Me$		
				76	18.0

Hoofstuk 2

Tabel 2.7

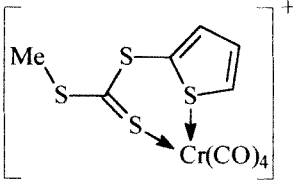
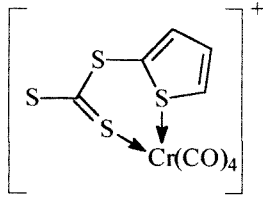
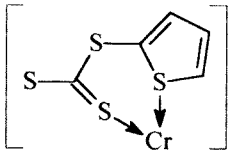
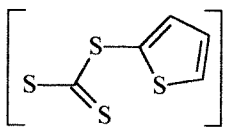
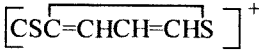
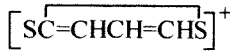
Massaspektrometriese data vir komplekse 3 en 5

Kompleks 3			Kompleks 5		
Fragmentione	m/z	I(%)	Fragmentione	m/z	I(%)
	398	4.26		530	68
↓ -3 CO	314	1.16	↓ -S		
↓ -CO	286	10.20		498	7
↓ -CO			↓ -2 CO	442	10
	258	33.12	↓ -CO	414	12
↓ -Cr			↓ -2 CO		
	206	47.29		358	6
↓ -S			↓ -C4H3		
	174	17.45		307	18
↓ -C4H3S					
	91	100.00			
↓ -Me					
	76	23.78			

Hoofstuk 2

Tabel 2.8

Massaspektrometriese data vir kompleks 6

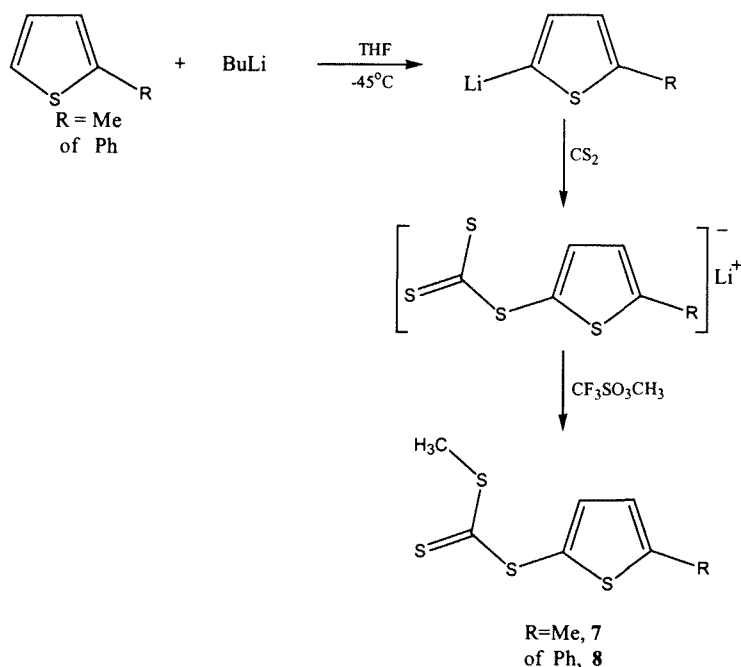
Fragmentione	m/z	I(%)
	371	75
↓ - Me		
	356	20
↓ - CO	328	25
↓ - CO	300	16
↓ - CO	271	19
	244	100
↓ - Cr		
	192	56
↓ - 2 S		
	127	34
↓ - C		
	115	28

Hoofstuk 2

Kompleks **6** se molekulêre ioon word by m/z 371 en die basispiek by m/z 244 waargeneem. Die fragmentasiepatroon toon 'n verlies van Me gevolg deur die stapsgewyse verlies van al die karbonieë en dan die verlies van chroom. Wolfram besit meer isotope as chroom en deurgaans is meer wolframbevattende fragmente in die spektrum van **5** waargeneem as wat daar chroombevattende fragmente in die spektra van **3**, **4** en **6** voorkom.

2.2.3 Bereiding van $[\overline{\text{S(R)C=CHCH=CS(C=S)SMe}}]$ [R=Me (**7**) of Ph (**8**)],
 $[(\text{CO})_5\text{CrS=C(SMe)SC=CHCH=C(R)S}]$ [R=Me (**9**) of Ph (**10**)] en
 $[(\text{CO})_5\text{WS=C(SMe)SC=CHCH=C(Me)S}]$, (**11**)

Ligande **7** en **8** is berei deur onderskeidelik 2-metieltiofeen en 2-fenieltiofeen eers te deprotoneer met BuLi in THF en daarna is die 5-metieltiofeen-2-iellitium en 5-fenieltiofeen-2-iellitium met 'n oormaat CS_2 behandel, en gealkileer met $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ (Skema 2.6).

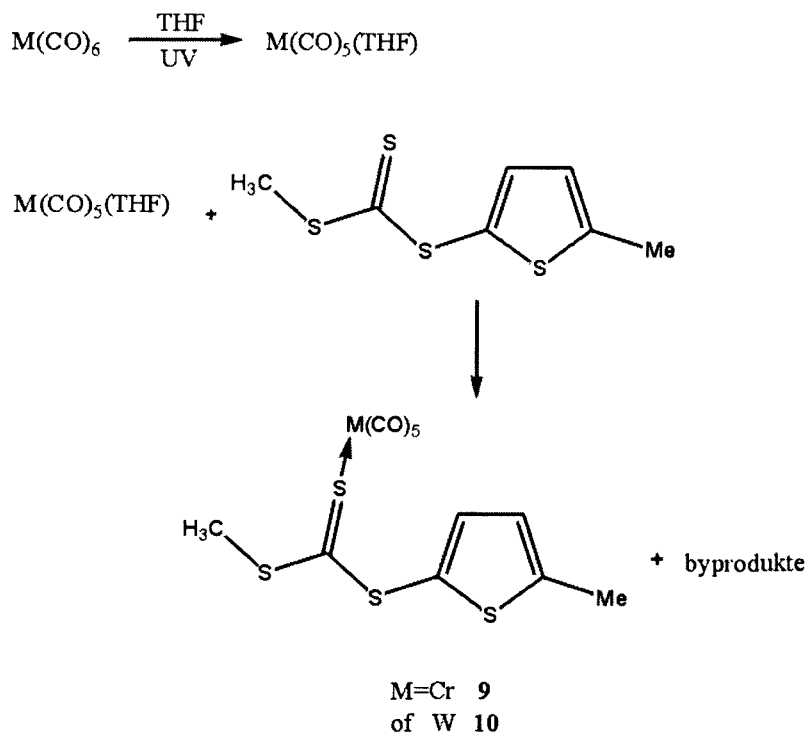


Skema 2.6

Hoofstuk 2

Die reaksiemengsels van **7** en **8** is drooggedamp en met diëtleter geëkstraer. Ligand **7** is gesuiwer van 'n geel byproduk met behulp van flits-kolomchromatografie by kamertemperatuur om 'n mikrokristallyne, helder-oranje produk te verkry. Die massaspektrum van die geel byproduk toon dat die verbinding 'n hoë molekulêre massa het en dit is vermoedelik 'n oligomeriese produk. Die opbrengs van die byproduk is egter te laag vir verdere identifikasie met behulp van KMR. Ligand **8** is ook met behulp van flits-kolomchromatografie gesuiwer van enige byprodukte om 'n donker-rooi, viskose olie te lewer. Beide ligande **7** en **8** is oplosbaar in die meeste organiese oplosmiddels soos pentaan, heksaan, THF en diëtleter.

Koördinasiekomplekse **9** en **10** is berei deur ligand **7** by 'n THF oplossing van $M(CO)_5(THF)$ ($M=Cr$ of W) te voeg en by kamertemperatuur te roer (Skema 2.7).



Skema 2.7

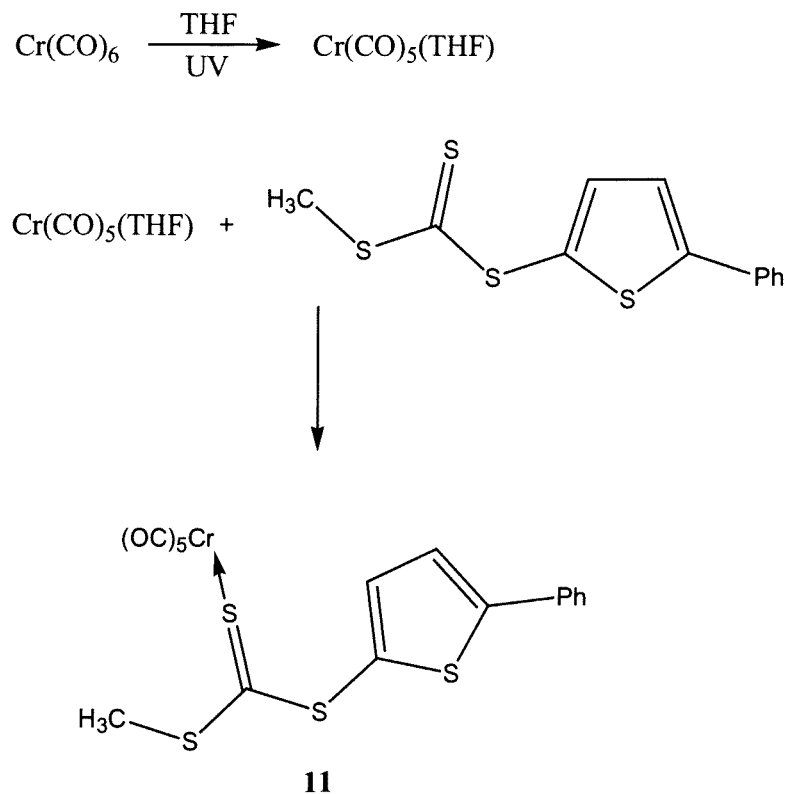
Hoofstuk 2

Die verloop van die reaksie is met behulp van dunlaagchromatografie gevolg. Na voltooiing van die reaksie (geen vrye ligand meer waarneembaar tydens dunlaagchromatografie) is alle oplosmiddel *in vacuo* verwyder. Die produkte is geëkstraer met diëtleter en geskei met behulp van flits-kolomchromatografie by -20 °C. Kompleks **9** is drooggedamp en gewas met koue pentaan om 'n onbekende pers produk (**IV**), soortgelyk aan produk **II** wat tydens die vorming van **3** verkry is, te ekstraer. Fyn, naaldvormige, rooi kristalle van **9** is gekristalliseer deur die gekonsentreerde pentaanoplossing af te koel tot -25 °C.

Kompleks **10** (soos **5**) kon egter nie volledig geskei word van die pers byproduk, **V**, nie aangesien hul oplosbaarhede nie verskil nie. Verskeie kristallasietegnieke is aangewend om kompleks **10** vanuit die mengsel van **10** en **V** te kristalliseer, maar die pogings was onsuksesvol. Die amorfte residu van die mengsel is aangewend vir karakterisering van **10**. Kompleks **9** is meer stabiel in oplossing as kompleks **10**. Albei komplekse is goed oplosbaar in diëtleter en min oplosbaar in organiese oplosmiddels soos pentaan en heksaan.

Koördinasiekompleks **11** is berei deur ligand **8** by 'n THF oplossing van $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})$ by kamertemperatuur te roer (Skema 2.8). Die verloop van die reaksie is weereens met behulp van dunlaagchromatografie gevolg. Na voltooiing van die reaksie is die reaksiemengsel *in vacuo* drooggedamp.

Hoofstuk 2

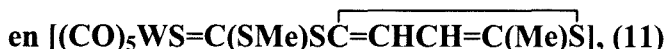


Skema 2.8

Die produk is geëkstraer met diëtieleter waarna dit met behulp van flits-kolomchromatografie by $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gesuiwer is. Dit is die enigste kompleks in die reeks waarby geen onbekende pers produk waargeneem is nie. Ligand **7** is meer reaktief as ligand **8** aangesien die reaksie vir kompleks **9** (2 mmol) na 2 uur voltooi is terwyl kompleks **11** (2 mmol) gevorm het, nadat oornag geroer is. Kompleks **11** is goed oplosbaar in die meeste organiese oplosmiddels soos THF, pentaan en diëtieleter.

Hoofstuk 2

2.2.4 Spektrometriese karakterisering van

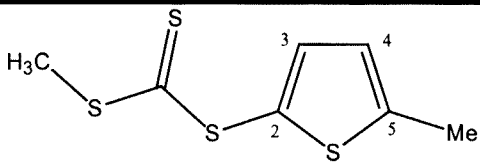
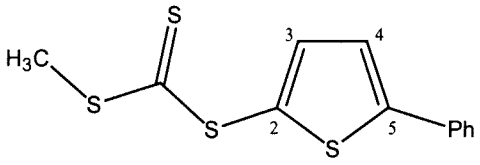
*KMR-spektrometrie*

Die ^1H -KMR-data van verbindings **7** en **8** is in Tabel 2.9 saamgevat. Die ^1H -KMR van verbinding **7** dui op die teenwoordigheid van 'n byproduk, **VI**, soos verkry vir verbinding **1** (vergelyk 2.2.3). Die opbrengs van byproduk, **VI**, is slegs 5% volgens ^1H -KMR integrasie. Die sterk singulet by δ 2.76, in die ^1H -KMR van **7**, dui daarop dat alkilering op die swaelatoom plaasgevind het.

Indien metieladdisie op die tiofeenring sou plaasvind, sou die chemiese verskuiwing van daardie metiel by 'n sterker veld verwag word as SMe (δ 2.76). H^3 (δ 7.70) resoneer by 'n swakker veldsterkte as H^4 (δ 6.89) weens die meer elektronryke substituent by C^2 wat H^3 meer ontskerm. In die ^1H -KMR van ligand **7** is die kort en lang afstand koppeling van H^4 met H^3 en die Me-groep duidelik sigbaar as 'n doeblet van doeblet van doeblette. Seine met dieselfde koppelingspatrone is in die ^1H -KMR spektrum van **VI** waargeneem en dit dui daarop dat **VI** ook 'n 2,5-gesubstitueerde tiofeenverbinding is. Daar is gepoog om die onbekende produk, **VI**, te skei van verbinding **7** met behulp van GC-MS (sien afdeling 2.2.1) om sodoende alle produkte te identifiseer, maar dit was onsuksesvol.

Hoofstuk 2

Tabel 2.9¹H-KMR-data van verbindings **7** en **8** in CDCl₃ (relatief tot TMS)

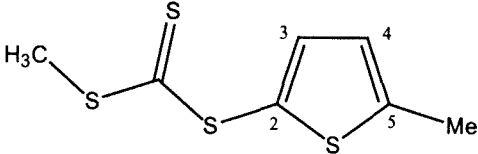
Verbinding	δ/dpm
 <p style="text-align: center;">7</p>	7.70 (1H, d, $J_{3-4}=3.9\text{Hz}$, H ³)
	6.89 (1H, dkw, $J_{4-3}=3.9\text{Hz}$, $J_{2-1}=1.0\text{Hz}$, H ⁴)
	2.76 (3H, s, SMe)
	2.48 (3H, s, Me)
 <p style="text-align: center;">8</p>	7.46 (5H, m, Ph)
	7.03 (1H, d, $J_{4-3}=0.86\text{Hz}$, H ⁴)
	2.36 (3H, s, SMe)

In die ¹H-KMR-spektrum van ligand **8** was slegs H⁴ en die fenielprotone waarneembaar. H³ resoneer in die fenielgebied en word sodoende deur die fenielprotone verberg. Die koppeling van H⁴ en H³ is waargeneem deur die teenwoordigheid van 'n doeblet by δ 7.03. Die feniel- en tiofeengroepe se aromatiese karakter veroorsaak dat die SMe meer geskerm is en die chemiese verskuiwing na 'n hoër veld (δ 2.36) verskuif het. Die seine van die SMe groepe in die ligande **1** en **7** resoneer by δ 2.74 en δ 2.76 onderskeidelik. Geen byprodukte is in die spektrum van **8** waargeneem nie.

Hoofstuk 2

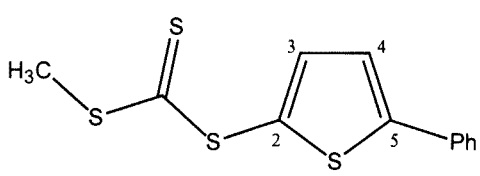
Die ^{13}C -KMR-data van verbindings **7** en **8** is in Tabel 2.10 opgesom. Die onbekende produk, **V**, se pieke is duidelik waargeneem in die ^{13}C -spektra van die produkmengsel vir verbinding **7**. C^5 in verbinding **7** resoneer by 'n laer veld (δ 138.9) as die ooreenkomstige koolstof in **1** (δ 134.8). Die chemiese omgewing van C^3 en C^4 is min of meer dieselfde aangesien die twee koolstowwe se chemiese verskuiwings met slegs 0.14 dpm verskil. In ligand **1** het dieselfde koolstowwe met amper 2 dpm verskil. Die chemiese verskuiwing van H^3 , H^4 en C^2 , C^3 , C^4 en C^5 dui weereens op die aromtiese karakter van die tiofeenring. Die δ -waarde van die fenielkoolstowwe, ligand **8**, oorvleuel met diè vir C^3 en dus is geen toekening vir die betrokke koolstof gemaak nie. C^5 in ligand **8** resoneer ongeveer 30 dpm laer as dieselfde koolstof in ligande **1** en **7**.

Tabel 2.10 ^{13}C -KMR-data van verbindings **7** en **8** in CDCl_3 (relatief tot TMS)

Verbinding	δ/dpm
 <p style="text-align: center;">7</p>	214.8 (CS_3)
	151.4 (C^2)
	138.9 (C^5)
	127.5 (C^3)
	127.5 (C^4)
	19.2 (SMe)
	16.0 (Me)

Hoofstuk 2

Tabel 2.10 vervolg¹³C-KMR-data van verbindings **7** en **8** in CDCl₃ (relatief tot TMS)

Verbinding	δ/dpm
 <p style="text-align: center;">8</p>	231.1 (CS ₃)
	176.3 (C ⁵)
	155.5 (C ²)
	131.2 (Ph)
	122.3 (C ⁴)
	17.6 (Me)

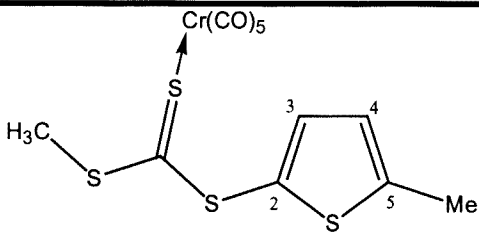
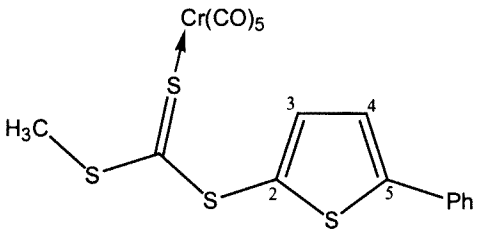
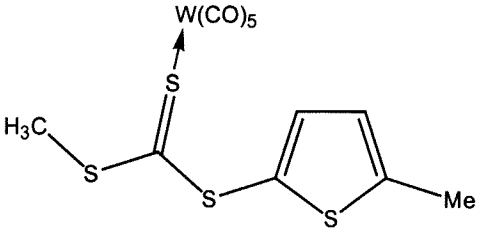
Die ¹H-KMR-data van komplekse **9**, **10** en **11** is in Tabel 2.11 opgesom. Die bepaling van koppelingskonstantes, vir enige van die komplekse, is belemmer deur die teenwoordigheid van lae konsentrasies ontbinde materiaal. Tydens koördinasie van ligand **7** om kompleks **9** te vorm, verskuif H³ na 'n hoër veld (vanaf δ 7.70 na δ 7.30) terwyl die Me-groep na 'n laer veldsterkte (vanaf δ 2.48 na δ 2.60) beweeg. H³ se omgewing is meer elektronryk, H³ is meer geskerm, weens konjugasie van die tiofeendubbelbindings vir elektrondonasie aan die chroomatoom. Laasgenoemde veroorsaak dat die Me-groep minder elektronryk en meer ontskerm is.

Die protone in kompleks **10** is meer ontskerm weens die teenwoordigheid van die aromatiese fenielering en daarom resoneer die tiofeenprotone (δ 7.18, H⁴, en δ 7.84, H³) by 'n laer veldsterkte as die tiofeenprotone in kompleks **9** (δ 6.93, H⁴ en δ 7.30, H³). SMe, kompleks **10**, resoneer by 'n sterker veld (δ 2.54) as SMe in kompleks **9** (δ 2.72).

Hoofstuk 2

Kompleks **11** se ^1H -KMR-spektrum is by 'n laer veldsterkte (tussen 0.5 en 0.2 dpm laer) aangetref as die ooreenkomstige chroomkompleks, **9**. Wolfram ontskerm die ligand in kompleks **11** meer as chroom in die geval van kompleks **9**. Kompleks **11** is meer stabiel as kompleks **9** in oplossing en die koppeling van H^3 en H^4 is as multiplette sigbaar.

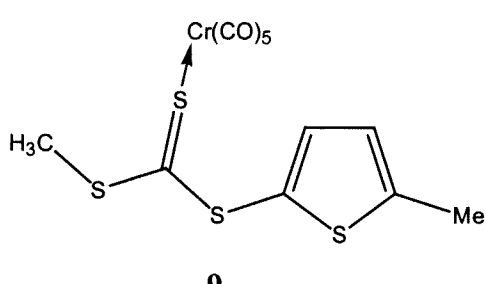
Tabel 2.11 ^1H -KMR-data van komplekse **9**, **10** en **11** in CDCl_3 (relatief tot TMS)

Kompleks	δ/dpm
 <p style="text-align: center;">9</p>	7.30 (1H, s, H^3) 6.93 (1H, s, H^4) 2.72 (3H, s, SMe) 2.60 (3H, s, Me)
 <p style="text-align: center;">10</p>	7.84 (1H, s, H^3) 7.41 (5H, m, Ph) 7.18 (1H, m, H^4) 2.54 (3H, s, SMe)
 <p style="text-align: center;">11</p>	7.78 (1H, m, H^3) 7.59 (1H, m, H^4) 2.86 (3H, s, SMe) 2.75 (3H, s, Me)

Hoofstuk 2

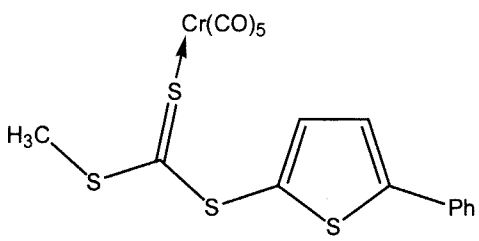
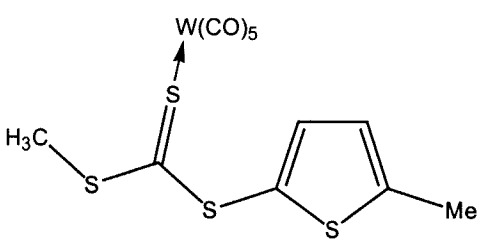
Die ^{13}C -KMR-data van komplekse **9**, **10** en **11** is in Tabel 2.12 opgesom. Relatief min verskil in die chemiese verskuiwing van ligand **7** en kompleks **9** is waargeneem. C^5 resoneer by 'n effense laer veldsterkte (δ 139.9) as dieselfde koolstof in kompleks **3** (δ 134.7). Die aromatisiese fenielgroep van kompleks **10** veroorsaak dat die tiofeen koolstowwe meer ontskerm is en by 'n swakker veldsterkte resoneer as diè van kompleks **9**. C^2 , C^4 en C^5 , kompleks **10**, resoneer onderskeidelik by δ 178.5, δ 123.9 en δ 146.0. C^3 se verwagte resonansie val in die gebied waar die fenielgroep resoneer (129.9 dpm) en word dus nie waargeneem nie. Die ^{13}C -KMR-spektrum van kompleks **11** verskuif na 'n laer veldsterkte in vergelyking met diè van kompleks **9**. Groter elektrondonasie aan die wolframatoom verlaag die elektrondigtheid van die ligand en gevolglik is die ligand meer ontskerm. Die tiofeenkoolstowwe (C^2 , C^3 , C^4 en C^5) resoneer onderskeidelik by δ 161.5, 131.4, 129.3 en 144.7.

Tabel 2.12 ^{13}C -KMR-data van komplekse **9**, **10** en **11** in CDCl_3 (relatief tot TMS)

Kompleks	δ/dpm
	229.9 (CS_3)
	224.1 (CO_{trans})
	215.3 (CO_{cis})
 <p style="text-align: center;">9</p>	151.4 (C^2)
	139.9 (C^5)
	127.7 (C^3)
	122.3 (C^4)
	20.8 (SMe)
	16.0 (Me)

Hoofstuk 2

Tabel 2.12 vervolg¹³C-KMR-data van komplekse **9**, **10** en **11** in CDCl₃ (relatief tot TMS)

Kompleks	δ/dpm
 <p style="text-align: center;">10</p>	226.4 (CS ₃)
	224.6 (CO _{trans})
	215.9 (CO _{cis})
	178.5 (C ²)
	146.0 (C ⁵)
	129.9 (Ph)
	123.9 (C ⁴)
	21.5 (SMe)
 <p style="text-align: center;">11</p>	224.5 (CS ₃)
	204.5 (CO _{trans})
	198.2 (CO _{cis})
	161.5 (C ²)
	144.7 (C ⁵)
	131.4 (C ³)
	129.3 (C ⁴)
	22.8 (SMe)
14.2 (Me)	

Infrarooispektrometrie

Die IR-spektrometriese data vir komplekse **9**, **10** en **11** is in Tabel 2.13 saamgevat. Dië komplekse soos **3**, **4** en **5** is van die tipe (CO)₅ML en is reeds bespreek in afdeling 2.2.2. Komplekse **9** is meer stabiel as komplekse **10** en **11** en feitlik geen

Hoofstuk 2

heksakarbonielvibrasies, weens ontbinding, is waargeneem nie. Die verskil in golflengtes tussen $A_1^{(1)}$ en E by kompleks **9** is 111.7cm^{-1} terwyl dit vir kompleks **11** 123.2cm^{-1} beloop.

Tabel 2.13

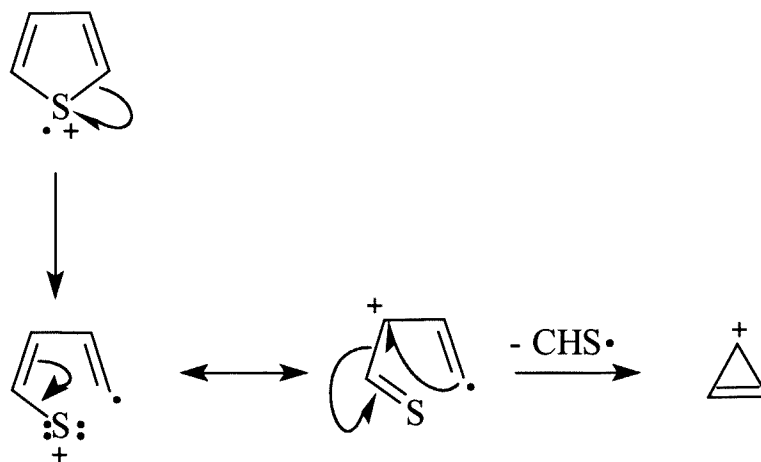
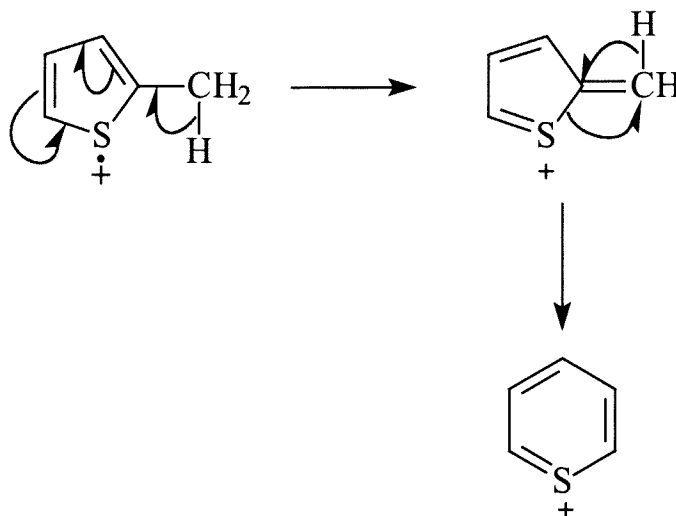
IR spektrometriese data van komplekse **9**, **10** en **11** in nujol

Kompleks	$\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$		
	$A_1^{(1)}$	E	$A_1^{(2)}$
9	2059.2	1947.5	1929.3
10	2053.6	1950.0	1929.2
11	2066.5	1943.3	1925.0

Massaspektrometrie

Die fragmentasiepatrone en MS-data van die ligande **7** en **8** en komplekse **9** –**11** is saamgevat in Tabele 2.14 – 2.16. Die massaspektrum van 2-metieltiofeen het 'n basis piek by 97 m/z wat ontstaan weens onderstaande omskakeling (Skema 2.9) [18]. Die spektrum van **7** toon ook die teenwoordigheid van 'n $\text{m/z } 97$ fragment.

Hoofstuk 2



Skema 2.9

Die molekulêre ionpiek van **8** is by m/z 282 waargeneem. Die teenwoordigheid van die kenmerkende SCH-fragment by m/z 45 dui aan dat die tiofeenion weereens een of ander omskakeling ondergaan. Geen reaksiemeganisme is vir die omskakeling voorgestel nie, maar dit vorm vermoedelik soos die fragmente van **13**, Skema 2.12. Die molekulêre ionpiek vir kompleks **9** is by m/z 412 waargeneem. Die agtereenvolgende verlies van die karboniele vind eerste plaas gevolg deur die metaalatoom.

Hoofstuk 2

Tabel 2.14

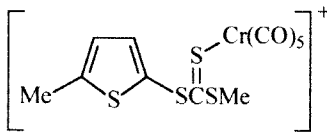
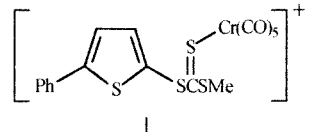
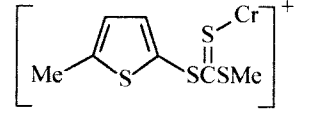
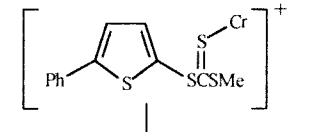
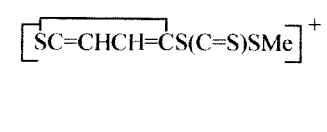
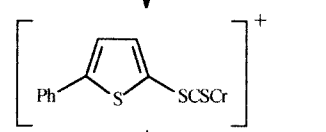
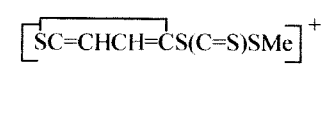
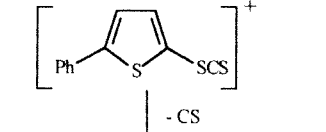
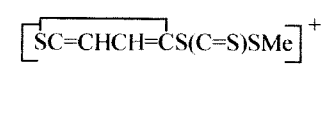
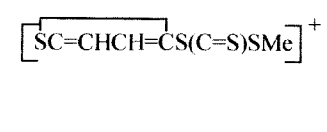
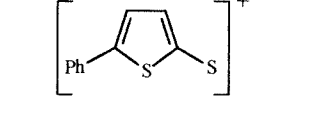
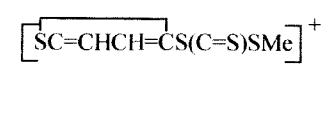
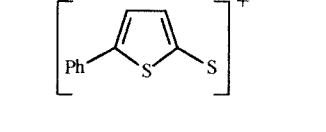
Massaspektrometriese data van verbindings 7 en 8

Verbinding 7			Verbinding 8		
Fragmentione	m/z	I(%)	Fragmentione	m/z	I(%)
	218	15		282	12
	188	22		237	9
	174	13		203	40
	141	28		191	15
	129	32		158	8
	97	17		115	8
	82	34		45	18
	39	55			
	45	46			

Hoofstuk 2

Tabel 2.15

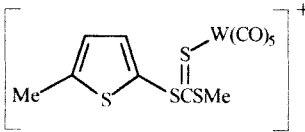
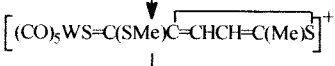
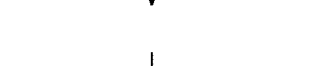
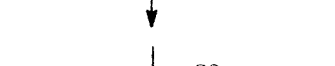

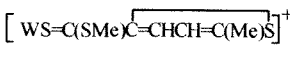
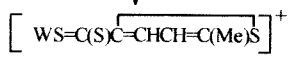
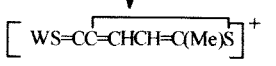
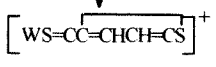
Massaspektrometriese data van komplekse 9 en 10

Kompleks 9			Kompleks 10		
Fragmentioone	m/z	I(%)	Fragmentioone	m/z	I(%)
				474	42
\downarrow - CO	412	59	\downarrow - CO	446	5
\downarrow - 2 CO	384	3	\downarrow - 2 CO	390	7
\downarrow - 2 CO	328	4	\downarrow - 2 CO	334	6
					
\downarrow - Cr, Me	272	5	\downarrow - SMe	287	10
					
\downarrow - Cr, Me	205	5	\downarrow - Cr	235	14
					
			\downarrow - CS	191	18
					
					

Hoofstuk 2

Tabel 2.16

Massaspektrometriese data van kompleks 11

Fragmentione	m/z	I(%)
	544	71
$\downarrow - S$ 	511	11
$\downarrow - 2 CO$ 	457	20
$\downarrow - CO$ 	427	22
$\downarrow - CO$ 	400	10
$\downarrow - CO$ 	371	18
$\downarrow - Me$ 	355	7
$\downarrow - S$ 	327	10
$\downarrow - Me$ 	307	20

Hoofstuk 2

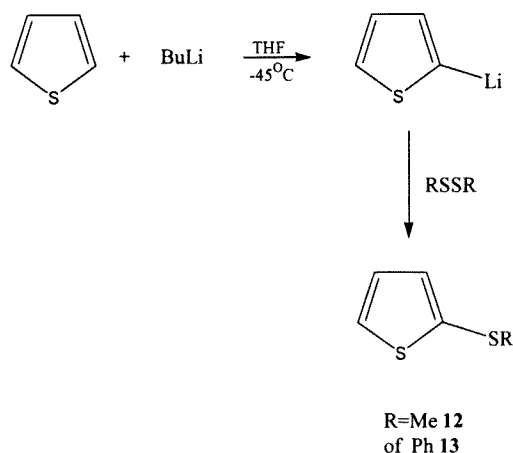
Kompleks **10** se molekule ioonpiek is by m/z 474 waargeneem. Die fragmentasiepatroon toon ook die aanvanklike verlies van die karbonielligande waarna die tiofeenligand begin fragmenteer. Die chromatoom soos by al die ander chroomgekoördineerde komplekse breek ook af tydens die fragmentasie.

Die ooreenstemmende wolframkompleks, **11**, toon eerste die verlies van 'n swaelatoom gevolg deur die agtereenvolgende verlies van die karbonielligande. Anders as by **9** bly die wolframatoom gebonde tydens die fragmentasie van die kompleks. Die molekule ioonpiek is by m/z 544 waargeneem.

2.2.5 Bereiding van $[\overline{\text{SCH}=\text{CHCH}=\text{C}}(\text{SR})]$ [R=Me (**12**) of Ph (**13**)], $[(\text{CO})_5\text{CrS}(\text{R})\overline{\text{C}=\text{CHCH}=\text{CHS}}]$ [R=Me (**14**) of Ph (**15**)] en $[(\text{CO})_5\text{WS}(\text{Me})\overline{\text{C}=\text{CHCH}=\text{CHS}}]$, (**16**)

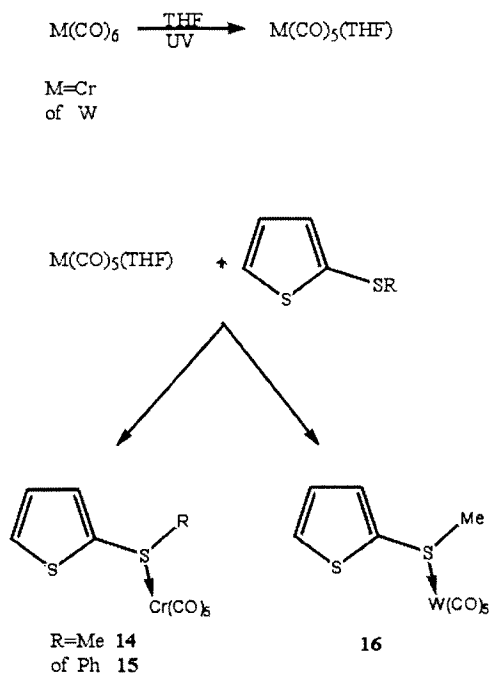
Die twee tio-eter ligande, **12** en **13**, is berei deur tiofeen met gestandaardiseerde BuLi in THF by lae temperatuur te deprotoneer. Die gevormde tiofen-2-ielitium is daarna met RSSR, R=Me **12** of Ph **13**, behandel en oor kieselgel gefiltreer (Skema 2.10). Die liggeel olierige produkte is oplosbaar in die meeste organiese oplosmiddels. Verbinding **12** is reeds deur Lumbroso en Bertin [19] berei. Die reaksiemetode wat deur hulle gevolg is behels die ekstraksie van die produk vanuit 'n waterlaag met di-eteleter. Die produk is dan by 67-68 °C en 14 mmHg afgedistilleer.

Hoofstuk 2



Skema 2.10

Die koördinasiekomplekse **14** en **16** is berei deur **12** met $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$ ($\text{M} = \text{Cr}$ of W) by kamertemperatuur (Skema 2.11) te reageer terwyl kompleks **15** berei is deur $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ met **13** by kamertemperatuur te reageer.



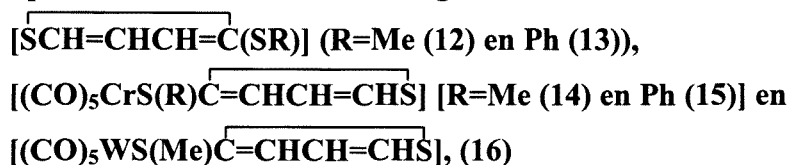
Skema 2.11

Hoofstuk 2

Die reaksiemengsel is drooggedamp en met di-etieseter geëkstraer. Die twee geel komplekse is gesuiwer met behulp van koue (-20 °C) flits-kolomchromatografie. Kompleks **14** is gekristaliseer uit 'n gekonsentreerde pentaan oplossings wat afgekoel is tot -25 °C. Die gevormde kristalle was egter te dun vir kristalstruktuurbepalings. Herkristalisaie van kompleks **14** uit 'n verdunde pentaanoplossing het helder-geel kristalle gelewer na ongeveer vier weke wat geskik was vir kristalstruktuurbepaling (sien kristalstruktuur, afdeling 6.2.3).

Kompleks **16** het slegs mikrokristallyne materiaal gevorm wat aangewend is vir karakterisering. Die bogenoemde reaksiemetodes vir **12**, **14** en **16** is ongekompliseerd en feitlik geen byprodukte word gevorm nie. Geen stabiele koördinasiekomplekse kon geïsoleer word tydens die reaksie van **13** met Cr(CO)₅THF nie. Beide die tiofeen- en fenielgroepe is aromaties van aard en dit veroorsaak dat die elektrondigtheid van die tioëter se swael-atoom baie verminder word. Die tiofeenswael is om dieselfde rede ook nie 'n goeie donoratoom nie. Koördinasie met 'n oorgangsmetaal is gevolglik so swak dat geen stabiele komplekse vorm nie.

2.2.6 Spektrometriese karakterisering van



KMR-spektrometrie

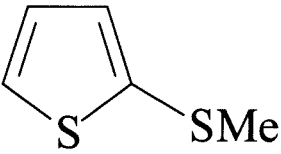
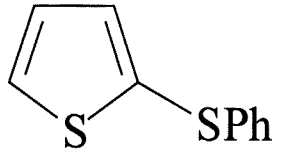
Die ¹H-KMR-data van ligande **12** en **13** is in Tabel 2.17 opgesom. Die metielgroep in ligand **12** is nie-elektrontrekkend terwyl die tritiokarbonaatgroep van ligand **1** wel is.

Hoofstuk 2

Gevolgtik is die elektrondigtheid van die tiofeenring hoër as dié van ligand **1**. Laasgenoemde bring mee dat ligand **12** se ^1H -KMR-spektrum verskuif na 'n sterker veld (gemiddeld 0.4dpm) in vergelyking met dié van **12**. Die koppelingspatrone van komplekse **12** en **13** lewer goeie bewys dat addisie op C^2 plaasgevind het (vergelyk 2.2.2). H^3 en H^5 ondervind elk een lang- en een kortafstand protonkoppeling en dus is die koppelingspatrone dieselfde. H^4 se koppelingspatroon verskil van bogenoemde aangesien dit twee kortafstand protonkoppellings ondervind. Die sterk singulet in die ^1H -KMR-spektrum van ligand **12** (δ 2.49) integreer vir drie protone. Ligand **12** se ^1H -KMR-spektrum sowel as die koppelingskonstantes toon goeie ooreenkoms met spektra verkry in die literatuur [20].

Tabel 2.17

^1H -KMR-data van verbindings **12** en **13** in CDCl_3 (relatief tot TMS)

Verbinding	δ/dpm
 <p style="text-align: center;">12</p>	7.32 (1H, dd, $J_1=5.3$, $J_2=1.3$, H^5)
	7.10 (1H, dd, $J_1=3.6$, $J_2=1.3$, H^3)
	6.98 (1H, dd, $J_1=3.6$, $J_2=5.3$, H^4)
	2.49 (3H, s, SMe)
 <p style="text-align: center;">13</p>	7.53 (1H, dd, $J_{5-4}=8.3\text{Hz}$, $J_{5-3}=1.3\text{Hz}$, H^5)
	7.42 (1H, dd, $J_{3-4}=5.4\text{Hz}$, $J_{3-5}=0.8\text{Hz}$, H^3)
	7.23 (3H, s, SPh)
	7.04 (1H, dd, $J=3.7\text{Hz}$, $J=5.4\text{Hz}$, H^4)

Hoofstuk 2

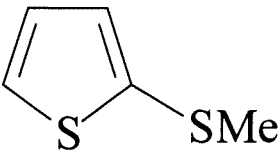
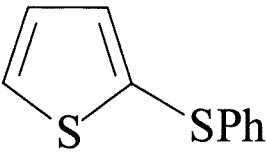
Die interpretasie van verbinding **13** se spektrum word bemoelijk deur die feit dat die tiofeen en feniелgroepe se chemiese verskuiwing baie naby aan mekaar is. Die feniелgroep verlaag die lokale elektrondigtheid in die heterosikliese ring van ligand **13** en gevolglik resoneer die protone by 'n swakker veldsterkte as die protone van ligand **12**. Die invloed van die feniелsubstituent, ligand **13**, op die protone se chemiese verskuiwing is vergelykbaar met die tritiokarbonaatgroep van ligand **1**. Die δ -waarde vir die protone van ligand **13** verskil met gemiddeld 0.2 dpm van ligand **1** se proton chemiese verskuiwings.

Die ^{13}C -KMR-data van verbindings **12** en **13** is in Tabel 2.18 opgesom. Die interpretasie van die ^{13}C -KMR-spektra van ligande **12** en **13** is vergemaklik deur die feit dat geen byprodukte teenwoordig is nie. C^2 (δ 137.6) van ligand **12** is meer ontskerm deur die twee omringende S-atome en resoneer by 'n laer veldsterkte as C^5 (δ 131.4) wat net deur die tiofeenswael ontskerm is. C^3 (128.3) en C^4 (δ 127.8) se elektrondigthede is hoër as diè van C^2 en C^5 en resoneer gevolglik by 'n veel sterker veld. Die SMe-groep, **12**, se chemiese verskuiwing (δ 20.3) stem goed ooreen met literatuur-waardes waar die koolstof by δ 19.3 [14] resoneer. Die feniелgroep in ligand **13** ontskerm nie net C^2 en C^5 nie, maar dit verlaag ook die elektrondigtheid op C^3 en C^4 so baie dat die onderskeie tiofeenkoolstowwe amper dieselfde chemiese omgewings het. Die hele spektrum van ligand **13**, in vergelyking met diè van **12**, het na 'n laer veld verskuif.

Hoofstuk 2

Tabel 2.18

¹³C-KMR-data van verbindings **12** en **13** in CDCl₃ (relatief tot TMS)

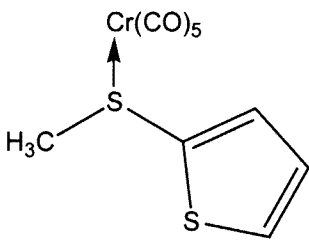
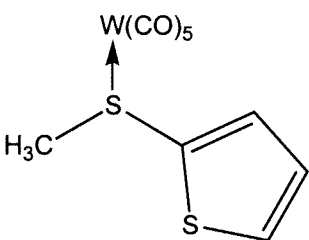
Verbinding	δ/dpm
 <p style="text-align: center;">12</p>	137.6 (C ²)
	131.4 (C ⁵)
	128.3 (C ³)
	127.8 (C ⁴)
	20.3 (Me)
 <p style="text-align: center;">13</p>	139.4 (C ²)
	136.8 (C ⁵)
	136.2 (C ³)
	132.0 (C ⁴)
	129.7 (Ph)

Die ¹H-KMR-data vir komplekse **14** en **16** is in Tabel 2.19 uiteengesit. Geen stabiele materiaal is geïsoleer vir produk **15** nie en gevolglik is dit nie gekarakteriseer nie. Al die protone in kompleks **14**, behalwe C⁴, is ontskerm deur koördinasie met chroom. Weereens het piekverbreiding voorgekom weens die teenwoordigheid van paramagnetiese materiaal wat vorm tydens ontbinding, en geen koppelingskonstantes kon bereken word nie. Die wolfram kompleks, **16**, is meer stabiel in oplossing as **14** en koppelingskonstantes is bereken.

Hoofstuk 2

Tabel 2.19

¹H-KMR-data van komplekse **14** en **16** in CDCl₃ (relatief tot TMS)

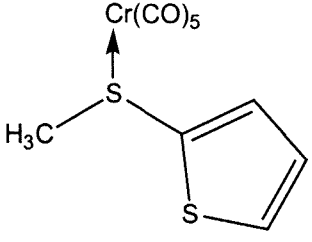
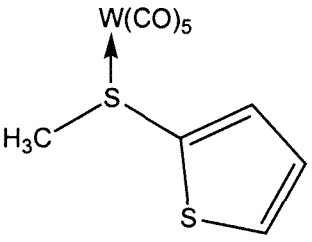
Kompleks	δ/dpm
 <p style="text-align: center;">14</p>	7.43 (1H, H ⁵) 7.24 (1H, H ³) 6.97 (1H, H ⁴) 2.65 (3H, s, Me)
 <p style="text-align: center;">16</p>	7.54 (1H, dd, H ⁵) 7.35 (1H, dd, H ³) 7.09 (1H, dd, H ⁴) 3.01 (3H, s, SMe)

Die ¹³C-KMR-data van komplekse **14** en **16** is in Tabel 2.20 versamel. Daar is 'n baie geringe verskuiwing in die veldsterkte van komplekse **14** en **16** van diè waargeneem by ligand **12**.

Hoofstuk 2

Tabel 2.20

¹³C-KMR-data van komplekse **14** en **16** in CDCl₃ (relatief tot TMS)

Kompleks	δ/dpm
 <p style="text-align: center;">14</p>	221.16 (s, CO _{trans})
	214.27 (s, CO _{cis})
	137.18 (s, C ²)
	131.68 (s, C ⁵)
	130.02 (s, C ³)
	127.34 (s, C ⁴)
	31.64 (s, SMe)
 <p style="text-align: center;">16</p>	200.44 (s, CO _{trans})
	197.46 (s, CO _{cis})
	137.57 (s, C ²)
	132.37 (s, C ⁵)
	130.47 (s, C ³)
	127.72 (s, C ⁴)
	35.13 (s, SMe)

Infrarooispektrometrie

Die infraroidata vir komplekse **14** en **16** is in Tabel 2.21 opgesom. Die komplekse is van die tipe (CO)₅ML en gevolglik behoort dit aan die C_{4v} puntgroep [16]. Dit is nie moontlik om sonder verdere kragveldberekeninge die verskille in die spektra van komplekse **3-5** en **14** en **16** te interpreteer nie. In die algemeen kan laasgenoemde by hoër golfgetalle voor (~10 cm⁻¹ op A₁⁽¹⁾, 2-4 cm⁻¹ op E en 4-7 cm⁻¹ op A₁⁽²⁾).

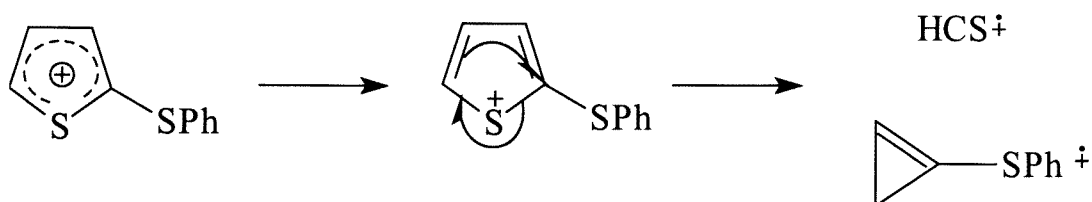
Hoofstuk 2

Tabel 2.21IR-data van komplekse **14** en **16** in Nujol

Kompleks	$\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$		
	$A_1^{(1)}$	E	$A_1^{(2)}$
14	2072	1947	1936
16	2075	1945	1933

Massaspektrometrie

Die fragmentasiepatrone en MS-data van komplekse **12** –**14** en **16** is saamgevat in Tabelle 2.22–2.24. Eenvoudige tiofeenverbindinge soos **12** en **13** word gekenmerk deur die verlies van 'n HCS-fragment. Skema 2.12 [18] toon meganismes waarvolgens laasgenoemde fragment afgebreek kan word.

**Skema 2.12**

Die molekulêre ione vir ligande **12** en **13** is onderskeidelik waargeneem by m/z 130 en 192. Die fragmente wat die basispieke vir beide die komplekse veroorsaak kon nie geïdentifiseer word nie.

Hoofstuk 2

Tabel 2.22

Massaspektrometriese data van verbinding 12 en 13

Verbinding 12			Verbinding 13		
Fragmentione	m/z	I(%)	Fragmentione	m/z	I(%)
	130	53		192	55
\downarrow - Me			\downarrow - CHS		
	115	43		147	10
\downarrow - SC			\downarrow - C ₂ H ₂		
	71	22		121	5
			\downarrow - SC		
				77	10

Hoofstuk 2

Tabel 2.23

Massaspektrometriese data van kompleks 14 en 16

Kompleks 14			Kompleks 16		
Fragmentione	m/z	I(%)	Fragmentione	m/z	I(%)
	322	100		454	33
↓ -CO	294	14	↓ -CO	426	15
↓ -CO	266	20	↓ -CO	398	100
↓ -CO	238	22	↓ -CO	370	19
↓ -CO	210	17	↓ -CO	342	23
↓ -CO			↓ -CO		
	181	30		314	16
↓ -Cr			↓ -SCH		
	130	46		267	47
↓ -Me			↓ -Me		
	115	32		251	38

Hoofstuk 2

2.2 Samevatting en onderwerpe vir moontlike verdere ondersoek.

Die pentakarbonielchroom en –wolframkomplekse, **3-5** en **9-11**, is suksesvol gesintetiseer en gekarakteriseer. Die kristalstrukture van **3** en **4** is bepaal. Vanuit die massaspektra en kristalstrukture van komplekse **3** en **4** is dit duidelik dat 'n CS_3^{2-} -eenheid tydens die ligand sintese vorm. Vermoedelik is genoeg elementêre swael teenwoordig in CS_2 om CS_3^{2-} in die basiese medium te vorm. 'n Alternatiewe moontlikheid is dat S op een af ander manier van vrygestel word vanaf CS_2 . Dit is wel bekend dat CS_3^{2-} -eenhede vorm in basiese medium. Geen meganistiese studies is uitgevoer nie en kan 'n onderwerp vir verdere ondersoek wees. Tydens die sintese van die tritiokarbonaatkomplekse, **3-5** en **9-11**, vorm onbekende pers produkte wat nie gekarakteriseer kon word nie. IR-, KMR- en MS-data dui slegs op 'n mengsel van die vry ligand en die onderskeie komplekse. Definitiewe karakterisering van die onbekende pers produkte kan as 'n verdere gebied van ondersoek wees.

Ligand **2** vorm as 'n byproduk tydens die sintese van **1**. Skeiding van die twee ligande is met behulp van GC-MS probeer, maar was onsuksesvol. Kompleks **4** vorm gevolglik as 'n byproduk tydens die sintese van **3**. Geen reaksiemeganisme is vir die vorming van **2** voorgestel nie en kan verder ondersoek word. Die skeiding van die twee ligande is nog 'n gebied wat ondersoek kan word.

Ligand **1** kan ook as 'n bidentate ligand optree soos gesien uit die suksesvolle bereiding en karakterisering van die tetrakarbonielchroomkompleks, **6**. Die moontlikheid vir die vorming van tetrakarbonielkomplekse met ligande **7** en **8** behoort ook ondersoek te word.

Hoofstuk 2

Die pentakarbonielchrom en -wolframkomplekse **14** en **16** is suksesvol gesintetiseer en gekarakteriseer. Kompleks **14** se kristalstruktuur is bepaal en toon dat koördinasie *via* die SMe swael plaasvind. 2-Fenieltiofeen, **13**, is gesintetiseer en gekarakteriseer, maar koördinasie met $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})$ is onsuksesvol. Die aromatiese tiofeen- en fenielsing veroorsaak dat die twee swaelatome se elektrondigtheid so verlaag dat dit geen stabiele koördinasiekomplekse vorm nie.

Hoofstuk 2

2.4 Eksperimenteel

2.4.1 Algemeen

Alle reaksies is onder positiewe stikstofdruk uitgevoer en Schlenk tegnieke is deurgaans gebruik. Glasware is voor gebruik vir 30 minute in 'n KOH-bad gelaat, gewas met water, waarna dit in die oond gedroog is vir 2 uur by 110 °C en onder vakuum afgekoel is. Reaksietemperature is beheer deur die reaksiefles in 'n asetonbad, wat met vloeibare stikstof afgekoel is, tot die verlangde temperatuur bereik is, te plaas.

Alle oplosmiddels is noukeurig vooraf gedroog. THF en diëtleter is oor vars gedraaide natriumdraad gelaat vir twee dae waarna dit vir gebruik vanaf natriumdraad en bensofenoon gedistilleer is. Pentaan, heksaan en dichlormetaan is vooraf gedroog oor KOH. Vir verdere gebruik is pentaan en heksaan vanaf natriumdraad en bensofenoon en dimetielglikoleter gedistilleer en dichlormetaan vanaf CaH_2 . Alle distillasies is in 'n stikstofatmosfeer uitgevoer.

Kolomchromatografiese skeidings is by $-20\text{ }^\circ\text{C}$ onder stikstof uitgevoer met flitssilika as stasionêre fase. Voor gebruik, is die kolom gepak, gewas met droë diëtleter en oornag onder vakuum gelaat. Dunlaagchromatografie is vooraf gebruik om die geskikte elueermiddel te kies.

Alle ^1H - en $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-spektra is in die geskikte gedeutereerde oplosmiddels (van Aldrich aangekoop) relatief tot TMS opgeneem met 'n Varian VXR 300 of Varian VXR 600 apparaat by $25\text{ }^\circ\text{C}$. Die infrarooispektra is met 'n Perkin Elmer, 1600 Series FTIR gemeet.

Hoofstuk 2

Massaspektra is met 'n AMD 604 massaspektrometer by 70.2 eV (EI), Finnigan Matt 8200 massaspektrometer by 70 eV (1.12×10^{-17} J) (EI) of 'n VGA 70-70 E massaspektrometer (FAB) bepaal.

2.4.2 Bereiding van $\overline{[SCH=CHCH=CS(C=S)SMe]}$ (1) en $[C=S(SMe)_2]$ (2)

Tiofeen (1.7 cm^3 , 20 mmol) is in THF (50 cm^3) by -45°C met gestandaardiseerde n-BuLi in heksaan (12.5 cm^3 , 1.6 M, 20.0 mmol) behandel. Die reaksiemengsel is vir 1.5 uur by die lae temperatuur geroer waarna 'n oormaat CS_2 (8.0 cm^3) bygevoeg is. Die donker, geel-bruin oplossing is vir 'n verdere uur by -45°C geroer waarna dit toegelaat is om kamertemperatuur te bereik. Die oormaat CS_2 is onder vakuum afgedamp. Die residu is opgelos in THF (50 cm^3) en afgekoel tot -45°C waarna dit met metieltriflaat (2.3 cm^3 , 20 mmol) behandel is. Die donker-rooi oplossing is vir 30 minute geroer by -45°C waarna dit toegelaat is om kamertemperatuur te bereik. Die oplosmiddel is onder vakuum verwyder. Die residu is met diëtleter geëkstraer en oor kieselgel gefiltreer om alle ioniese byprodukte te verwyder. Die produkte is op 'n koue flits-kieselgelkolom van die neweprodukte geskei. Eluering met (1:4) diëtleter/pentaaan lewer 'n donker-rooi, oliefraksie waarin **1** en **2** die hoofprodukte is. 'n Derde onbekende produk **I** is ook teenwoordig in die hooffraksie.

Opbrengs (1): 2.7 g (65 %)

Opbrengs (2): 0.2 g (8 %)

Hoofstuk 2

2.4.3 Bereiding van [(CO)₅CrS=C(SMe)SC=CHCH=CHS], (3) en [(CO)₅CrS=C(SMe)₂] (4)

[Cr(CO)₆] (0.9 g, 4.0 mmol) is in THF (100 cm³) opgelos en vir 4 uur met UV-lig bestraal. 'n Mengsel van tiofeen-2-tritiometielkarbonaat en dimetieltritiokarbonaat (0.8 g, 4.0 mmol), verkry uit die eerste fraksie soos in 2.4.2 beskryf, is opgelos in 25 cm³ THF en stadig by die geel [Cr(CO)₅(THF)] oplossing gevoeg. Die donker, rooi-bruin oplossing is vir 2 uur by kamertemperatuur geroer. Die verloop van die reaksie is deurgaans met behulp van dunlaagchromatografie gevolg. Na voltooiing van die reaksie (geen vrye ligand is meer waarneembaar tydens dunlaagchromatografie nie), is die oplosmiddel afgedamp en die residu op 'n koue flits-kieselgelkolom (-20°C) oorgedra. Die kolom is geaktiveer met 'n 1:5 diëtieleter/pentaaanmengsel as elueermiddel. Twee identifiseerbare produkte, komplekse 3 en 4, is geïsoleer. Die hoofproduk, kompleks 3, elueer eerste as 'n rooi-pers fraksie terwyl kompleks 4, wat meer polêr is, laaste as 'n oranje-groen fraksie afkom. Kompleks 3 is verder geskei van 'n onbekende pers byproduk, II, deur dit met koue pentaan te was. Kompleks 3 is minder oplosbaar in pentaan en bly as 'n rooi vastestof agter. Kompleks 3 (helder-rooi, fyn kristalle) is uit 'n gekonsentreerde eteroplossing met pentaan gekristalliseer. Kompleks 4 is as oranje kristalle uit pentaan gekristalliseer.

Opbrengs (3): 0.7 g (38 %)

Opbrengs (4): 0.1 g (8 %)

Smeltpunt (3): 140-143 °C (ontbind)

Smeltpunt (4): 122-125 °C (ontbind)

Hoofstuk 2

2.4.4 Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{WS}=\text{C}(\text{SMe})\text{SC}=\text{CHCH}=\text{CHS}]$ (5)

$[\text{W}(\text{CO})_6]$ (0.7 g, 2.0 mmol) is in THF (100 cm³) opgelos en vir 2 uur met UV-lig bestraal. 'n Mengsel van tiofeen-2-tritiometielkarbonaat en dimetieltritiokarbonaat (0.3 g, 2.0 mmol) soos uit die eerste fraksie in 2.4.2 verkry is opgelos in 25.0 cm³ THF en stadig by die geel $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ oplossing gevoeg. Die donker, rooi-bruin oplossing is vir 2 uur by kamertemperatuur geroer. Die verloop van die reaksie is deurgaans met behulp van dunlaagchromatografie gevolg. Na voltooiing van die reaksie (geen vrye ligand is meer waarneembaar tydens dunlaagchromatografie nie) is die oplosmiddel afgedamp en die residu op 'n koue flits-kieselgelkolom (-20 °C) oorgedra. Eluering met (1:4) diëtieleter/pentaaan lewer 'n rooi-pers fraksie as die hoofproduk. Pogings om kompleks 5, soos kompleks 3, van die pers byproduk III te suiwer was onsuksesvol aangesien daar min verskil in die oplosbaarhede is. Die produkmengsel is drooggedamp en die residu is gekarakteriseer. Geen smeltpunt is bepaal nie aangesien die produk geen kristalle gevorm het nie.

Opbrengrs (5): 0.5 g (46 %)

2.4.5 Bereiding van $[(\text{CO})_4\text{CrS}=\text{C}(\text{SMe})\text{SC}=\text{CHCH}=\text{CS}]$ (6)

'n Mengsel van tiofeen-2-tritiometielkarbonaat en dimetieltritiokarbonaat (2.0 mmol, 0.3 g) is by 'n (100.0 cm³) THF-oplossing van $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ (0.4 g, 2.0 mmol) gevoeg. Die reaksiemengsel is bestraal met UV-lig vir 2.5 uur by kamertemperatuur. Die verloop van die reaksie is deurgaans gevolg met behulp van dunlaagchromatografie. Nadat geen vrye ligand meer waarneembaar is tydens dunlaagchromatografie nie, is alle oplosmiddel onder verminderde druk afgedamp.

Hoofstuk 2

Die reaksieprodukte is op 'n koue (-20 °C) flits-kieselgelkolom oorgedra. Eluering met (1:5) dieëtieleter/pentaaan lewer 'n rooi-bruin fraksie as hoofproduk. Die fraksie is drooggedamp en die residu is aangewend vir karakterisering. Kristallisasie is belemmer weens die feit dat die produk baie onstabiel in oplossing is. Geen smeltpunt is bepaal nie.

Opbrenge (6): 0.2 g (33 %)

2.4.6 Bereiding van $\overline{[S(Me)C=CHCH=CS(C=S)SMe]}$ (7)

2-Metiel-tiofeen (1.9 cm³, 20.0 mmol) is in THF (50.0 cm³) by -45°C met gestandaardiseerde n-BuLi in heksaan (12.5 cm³, 1.6 M, 20.0 mmol) behandel. Die reaksiemengsel is vir 1.5 uur by die lae temperatuur geroer waarna 'n oormaat CS₂ (8.0 cm³) bygevoeg is. Die oranje-rooi oplossing is vir 'n verdere uur by -45 °C geroer waarna dit toegelaat is om kamertemperatuur te bereik. Die oormaat CS₂ is onder vakuum afgedamp. Die residu is opgelos in THF (50.0 cm³) en afgekoel tot -45°C waarna dit met metieltriflaat (2.3 cm³, 20.0 mmol) behandel is. Die helder-oranje oplossing is vir 30 minute geroer by die lae temperatuur waarna dit toegelaat is om geleidelik kamertemperatuur te bereik. Die oplosmiddel is onder vakuum verwyder. Die residu is met diëtieleter geëkstraer en oor kieselgel gefiltreer. Die produk is verder gesuiwer deur dit op 'n koue flits-kieselgelkolom van die neweprodukte te skei. Eluering met (1:4) diëtieleter/pentaaan lewer 'n helder, oranje-pienk olie as produk.

Opbrenge (7): 3.0 g (68 %)

Hoofstuk 2

2.4.7 Bereiding van $\overline{[S(Ph)C=CHCH=CS(C=S)SMe]}$ (8)

2-Feniel-tiofeen (1.6 g, 10.0 mmol) is in THF (50.0 cm³) by -45 °C met gestandaardiseerde n-BuLi in heksaan (6.3 cm³, 1.6 M, 10.0 mmol) behandel. Die reaksiemengsel is vir 1.5 uur by die lae temperatuur geroer waarna 'n oormaat CS₂ (4.0 cm³) bygevoeg is. Die donker-rooi oplossing is vir 'n verdere uur by -45 °C geroer waarna dit toegelaat is om kamertemperatuur te bereik. Die oormaat CS₂ is onder vakuum afgedamp. Die residu is opgelos in THF (50.0 cm³) en afgekoel tot -45 °C waarna dit met metieltriflaat (1.1 cm³, 10.0 mmol) behandel is. Die helder, oranje-rooi oplossing is vir 30 minute geroer by die lae temperatuur waarna dit toegelaat is om geleidelik kamertemperatuur te bereik. Die oplosmiddel is onder vakuum verwyder. Die residu is met diëtleter geëkstraer en oor kieselgel gefiltreer om 'n donker-rooi olie as produk te lewer.

Opbrenge (8): 1.1 g (60 %)

2.4.8 Bereiding van $[(CO)_5CrS=C(SMe)\overline{SC=CHCH=C(Me)S}]$ (9)

[Cr(CO)₆] (0.4 g, 2.0 mmol) is in THF (100.0 cm³) opgelos en vir 2 uur met UV-lig bestraal. 5-Metiel-tiofeen-2-tritiometielkarbonaat (0.4 g, 2.0 mmol) is opgelos in 25.0 cm³ THF en stadig by die geel [Cr(CO)₅(THF)] oplossing gevoeg. Die donker rooi oplossing is by kamertemperatuur vir 1.5 uur geroer. Die verloop van die reaksie is deurgaans met behulp van dunlaagchromatografie gevolg. Na voltooiing van die reaksie (geen vrye ligand is meer waarneembaar tydens dunlaagchromatografie nie) is die oplosmiddel afgedamp en die residu op 'n koue flits-kieselgelkolom (-20 °C) oorgedra. Eluering met (1:5) diëtleter/pentaaan lewer kompleks 9 as die hoofproduk.

Hoofstuk 2

Die pers-rooi fraksie is met koue pentaan gewas om die onbekende pers byproduk **IV** te ekstraer. Kristallisasie is uitgevoer deur 'n gekonsentreerde eter-oplossing van kompleks **9** met pentaan te laag en af te koel tot $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Opbrenge (9): 0.4 g (48 %)

Smeltpunt (9): $166\text{-}170\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ontbinding)

2.4.9 Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{SMe})\overline{\text{SC}=\text{CHCH}=\text{C}(\text{Ph})\text{S}}]$ (**10**)

$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ (0.4 g, 2.0 mmol) is in THF (100.0 cm^3) opgelos en vir 2 uur met UV-lig bestraal. 5-Feniel-tiofeen-2-tritiometielkarbonaat (0.6 g, 2.0 mmol) is opgelos in 25.0 cm^3 THF en stadig by die geel $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ oplossing gevoeg. Die donker-rooi oplossing is by kamertemperatuur vir 1.5 uur geroer. Die verloop van die reaksie is deurgaans met behulp van dunlaagchromatografie gevolg. Na voltooiing van die reaksie (geen vrye ligand is meer waarneembaar tydens dunlaagchromatografie nie) is die oplosmiddel afgedamp en die residu op 'n koue kieselgelkolom ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) oorgedra. Eluering met (1:5) diëtleter/pentaan lewer kompleks **10** as die hoofproduk. Die produk is drooggedamp en die residu is vir karakterisering aangewend. Verskeie kristallasietegnieke is aangewend om kompleks **10** te kristalliseer, maar geen kristalle is geïsoleer nie en gevolglik is geen smeltpuntbepalings gedoen nie.

Opbrenge (10): 0.3 g (44 %)

Hoofstuk 2

2.4.10 Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{WS}=\text{C}(\text{SMe})\overline{\text{SC}=\text{CHCH}=\text{C}(\text{Me})\text{S}}]$ (11)

$[\text{W}(\text{CO})_6]$ (0.7 g, 2.0 mmol) is in THF (100.0 cm³) opgelos en vir 2 uur met UV-lig bestraal. 5-Metiel-tiofeen-2-tritiometielkarbonaat (0.3 g, 2.0 mmol) is opgelos in 25.0 cm³ THF en stadig by die geel $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ oplossing gevoeg. Die donker-rooi oplossing is by kamertemperatuur vir 2 uur geroer. Die verloop van die reaksie is deurgaans met behulp van dunlaagchromatografie gevolg. Na voltooiing van die reaksie (geen vrye ligand is meer waarneembaar tydens dunlaagchromatografie nie) is die oplosmiddel afgedamp en die residu op 'n koue flits-kieselgelkolom (-20 °C) oorgedra. Eluering met (1:4) diëtieleter/pentaaan lewer 'n persrooi fraksie as die hoofproduk. Die twee produkte se oplosbaarhede is bykans dieselfde en gevolglik kon die onbekende pers produk V nie met koue pentaaan geëkstraer word nie. Alle oplosmiddels is onder vakuum verwyder en die residu is vir karakterisering aangewend. Geen kristalle vir smeltpuntbepalings of kristalstruktuurbealings is gevorm nie.

Opbrenge (11): 0.5 g (42 %)

2.4.11 Bereiding van $[\overline{\text{SCH}=\text{CHCH}=\text{C}(\text{SMe})}]$ (12)

Tiofeen (1.7 cm³, 20.0 mmol) is in THF (50.0 cm³) by -45°C met gestandaardiseerde n-BuLi in heksaan (12.5 cm³, 1.6 M, 20.0 mmol) behandel. Die reaksiemengsel is vir 1.5 uur by die lae temperatuur geroer. Dimetioldisulfied (1.9 g, 20.0 mmol), wat oor 4 Å molekulêre sif gedroog is, is by die tiofeen-2-illitium gevoeg. Die lig-geel oplossing is vir 'n verdere 30 min by -45 °C geroer waarna dit toegelaat is om kamertemperatuur te bereik. Alle oplosmiddels is onder vakuum verwyder.

Hoofstuk 2

Die residu is met diëtleter geëkstraer en oor kieselgel gefiltreer om alle ioniese byprodukte te verwyder. 'n Lig-geel olie is verkry nadat alle oplosmiddels afgedamp is. Die produk is oplosbaar in meeste organiese oplosmiddels.

Opbrengs (12): 1.8 g (68 %)

2.4.12 Bereiding van $[\overline{\text{SCH=CHCH=C}}(\text{SPh})]$ (13)

Tiofeen (1.7 cm³, 20.0 mmol) is in THF (50.0 cm³) by -45°C met gestandaardiseerde n-BuLi in heksaan (12.5 cm³, 1.6 M, 20.0 mmol) behandel. Die reaksiemengsel is vir 1.5 uur by die lae temperatuur geroer. 'n THF oplossing van difenioldisulfied (4.4 g, 20.0 mmol) is by die tiofen-2-iellitium gevoeg. Die liggeel oplossing is vir 'n verdere 30 min by -45 °C geroer waarna dit toegelaat is om kamertemperatuur te bereik. Alle oplosmiddels is onder vakuum verwyder. Die residu is met diëtleter geëkstraer en oor kieselgel gefiltreer om alle ioniese byprodukte te verwyder. 'n Liggeel olie is verkry nadat alle oplosmiddels afgedamp is. Die produk is mikrokristallyn by afkoeling (-25 °C) en is oplosbaar in die meeste organiese oplosmiddels.

Opbrengs (13): 2.5 g (64 %)

Hoofstuk 2

2.4.13 Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{CrS}(\text{Me})\overline{\text{C}=\text{CHCH}=\text{CHS}}]$ (14)

$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ (0.4 g, 2.0 mmol) is in THF (100.0 cm³) opgelos en vir 2 uur met UV-lig bestraal. 2-Tiometieltiofeen (0.3 g, 2.0 mmol) is opgelos in 25.0 cm³ THF en stadig by die geel $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ oplossing gevoeg. Die helder geel oplossing is by kamertemperatuur vir 1.5 uur geroer. Die verloop van die reaksie is deurgaans met behulp van dunlaagchromatografie gevolg. Na voltooiing van die reaksie (geen vrye ligand is meer waarneembaar tydens dunlaagchromatografie nie) is die oplosmiddel afgedamp en die residu op 'n koue kieselgelkolom (-20 °C) oorgedra. Eluering met (1:4) diëtieleter/pentaaan lewer kompleks **14** as die hoofproduk. 'n Gekonsentreerde pentaan oplossing van kompleks **14** is afgekoel tot -25 °C en fyn, geel kristalle vorm na 'n week. Die kristalle was egter te dun vir kristalstruktuurbepalings en herkristallisering is uitgevoer uit 'n meer verdunde pentaan oplossing. Geskikte kristalle is na ongeveer 'n week verkry en is aangewend vir karakterisering en kristalstruktuurbepalings.

Opbrengs (14): 0.4 g (66%)

Smeltpunt (14): 158-160 °C (ontbind)

2.4.14 Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{CrS}(\text{Ph})\overline{\text{C}=\text{CHCH}=\text{CHS}}]$ (15)

$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ (0.4 g, 2.0 mmol) is in THF (100.0 cm³) opgelos en vir 2 uur met UV-lig bestraal. 2-Tiofenieltiofeen (0.4 g, 2.0 mmol) is opgelos in 25.0 cm³ THF en stadig by die geel $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ oplossing gevoeg. Die helder-geel oplossing is by kamertemperatuur vir 1.5 uur geroer. Die verloop van die reaksie is deurgaans met behulp van dunlaagchromatografie gevolg. Geen stabiele koördinasie komplekse is geïsoleer nie.

Hoofstuk 2

2.4.15 Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{WS}(\text{Me})\overline{\text{C}=\text{CHCH}=\text{CHS}}]$ (16)

$[\text{W}(\text{CO})_6]$ (0.7 g, 2.0 mmol) is in THF (100.0 cm³) opgelos en vir 2 uur met UV-lig bestraal. 2-Tiometieltiofeen (0.3 g, 2.0 mmol) is opgelos in 25.0 cm³ THF en stadig by die geel $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ oplossing gevoeg. Die helder-geel oplossing is by kamertemperatuur vir 2 uur geroer. Die verloop van die reaksie is deurgaans met behulp van dunlaagchromatografie gevolg. Na voltooiing van die reaksie (geen vrye ligand is meer waarneembaar tydens dunlaagchromatografie nie) is die oplosmiddel afgedamp en die residu op 'n koue flits-kieselgelkolom (-20 °C) oorgedra. Eluering met (1:4) diëtieleter/pentaaan lewer 'n geel voorfraksie as die hoofproduk. Alle oplosmiddels is onder vakuum verwyder. Kompleks 16 is in pentaan opgelos en afgekoel tot -25 °C. Die gevormde geel kristallyne materiaal is aangewend vir karakterisering.

Opbrengs (16): 0.5 g (59 %)

Smeltpunt (16): 170-175 °C (ontbind)

Hoofstuk 2

2.5 Literatuur verwysings

- [1] S. Butler, A. F. Fenster, *J. Organomet. Chem.*, 1974, **66**, 161.
- [2] I. B. Benson, J. Hunt, S. A. R. Knox, V. Oliphant, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1978, 1240.
- [3] J. E. Ellis, R. W. Fennel, F. A. Flom, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 2031.
- [4] L. Busetto, R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.*, 1969, **18**, 213.
- [5] T. A. Wnuck, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 1173.
- [6] (a) R. K. Chadha, R. Kumar, D. G. Tuck, *Polyhedron*, 1988, **8**, 1121.
 (b) D. Coucouvanis, *Prog. Inorg. Chem.*, 1979, **26**, 301.
- [7] S. R. Finnimore, R. Goddard, S. D. Killops, S. A. R. Knox, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1978, 1247.
- [8] (a) M. Bonamico, G. Dessy, V. Fares, L. Scaramuzza, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1975, 2594. (b) S. L. Miesel, I. C. Paul, *Chem. Commun.*, 1967, 152. (c) G. Thiele, G. Liehr, E. Lindner, *J. Organomet. Chem.*, 1974, **70**, 427.
- [9] J. Chatt, M. Kubota, G. J. Leigh, F. C. March, R. Mason, D. J. Yarrow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1974, 1033.
- [10] S. Krogsrud, S. Komiya, T. Ito, J. A. Ibers, A. Yamamoto, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 2798.
- [11] H. G. Raubenheimer, S. Lotz, G. J. Kruger, A. van A. Lombard, J. C. Viljoen, *J. Organomet. Chem.*, 1987, **336**, 349.
- [12] J. Hyde, K. Venkatasubramanian, J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 414.
- [13] B. J. Wakefield, *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon Press, Oxford, 1974.
-

Hoofstuk 2

- [14] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, in *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds* (Uit Duits vertaal na Engels deur K. Biemann), 2^{de} Uitgawe, Springer Verlag, Berlyn, 1989, p. C130.
- [15] F. A. Cotton, *Chemical Application of Group Theory*, 2^{de} Uitgawe, Wiley Interscience, New York, 1971, p. 307.
- [16] L. M. Haines, M. H. B. Stiddard, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1969, **12**, 53.
- [17] L. E. Orgel, *Inorg. Chem.*, 1962, **1**, 25.
- [18] H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams, *Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds*, 2^{de} Uitgawe, Holden-Day, Inc., San Francisco, 1967, p. 231.
- [19] H. Lumbroso, D. M. Bertin, F. Fringuelli, A. Taticchi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1977, 775.
- [20] F. Fringuelli, S. Gronowitz, A. B. Hörnfeldt, I. Johnson, A. Taticchi, *Acta Chem. Scand. B*, 1974, **28**, 175.
-

3

Bereiding van goudkomplekse vanuit tiasoolligande.

3.1 Inleiding

3.1.1 Algemene agtergrond

Goudkomplekse met die algemene samestelling (P-donor)-Au-(S-donor) is van groot belang aangesien dit verwant is aan Aurofin [1], 'n farmaseutiese produk wat in pilvorm gebruik word vir die behandeling van rumatiek.

Onlangs is melding gemaak van luminiserende goud(I)komplekse. Die verskynsel word aangetref by komplekse waarbin die P-donor-ligand 'n tersiêre mono- of difosfen is en die S-donorligand 'n tiolaat, ditiolaat, ditiokarbamaat (S_2CNR_2), ditiokarbonaat ($-S_2COR$) of sulfaat is [2-10]. Bruce en medewerkers het getoon dat daar geen direkte verband bestaan tussen goud-goud afstande en luminiserende eienskappe nie [2]. Die emissies wat waargeneem word, is dus as gevolg van 'n ladingsverskuiwing vanaf die S-atoom na die metaal in die opgewekte toestand. Verder stel Fackler en medewerkers vas dat goud-goud interaksies die emissiemaksima na laer energieë kan verskuif [3].

Goud-goud interaksies is 'n verdere gebied in die studie van goudkomplekse wat die afgelope aantal jaar baie aandag geniet. Dimeriese goudkomplekse is meestal gebrug deur twee homoligande [11-13], maar 'n paar voorbeelde van hetero-gebrugde komplekse is wel bekend [14-16]. Laguna en medewerkers publiseer 'n reeks hetero-gebrugte dimeriese goud(I)komplekse wat met ditiokarbamaat, difosfen of (bis)ylid ligande berei word. Die enkelkristalstruktuur van $[Au_2\{\mu-(CH_2)_2PPh_2\}(\mu-S_2CNEt_2)]$ is reeds gepubliseer en toon inter- en intramolekulêre goud-goud

Hoofstuk 3

interaksies aan [17]. Die studie van inter- en intramolekulêre goud-goud interaksies is nie net beperk tot dimeriese goud(I)komplekse nie. Die suksesvolle bereiding en kristallisering van tetrameriese goud(I)komplekse lewer waardevolle inligting in verband met goud-goud interaksies. Onlangs het Jones en medewerkers 'n tetrameriese goud(I)kompleks, $[\text{Au}(\text{Et}\text{-}\text{H})_4]$, berei wat kort (2.97 Å) intermolekulêre goudkontakte en 'n enkel intramolekulêre goud-goud interaksie (3.18 Å) toon [18]. In die trimeriese Au(I)/Au(III) kompleks, $[\text{Au}(\mu\text{-}3.5\text{-Ph}_2\text{-}4\text{-Cl-P}_2)]_3\text{Cl}_2$, wat deur Fackler en medewerkers berei is, is die goud-goud kontakafstande van die orde 3.34-3.40 Å [19].

In hierdie tesis is gepoog om tetrameriese goud(I)komplekse met tiasoolligande te berei. Die gevormde produkte was telkens onoplosbaar en geen karakterisering kon gedoen word nie. Daarna is die fokus van hierdie ondersoek verskuif na die bereiding van monomeriese goud(I)komplekse met dieselfde tiasoolligande. Drie verskillende S-donorligande is berei: 'n ditiokarbonaat ($\text{S}=\text{C}(\text{R})\text{SR}$), 'n tritiokarbonaat ($\text{S}=\text{C}(\text{SR})\text{SR}$) en 'n tioëter (RSR), en met chloro(trifenielfosfien)goud(I) gekomplekseer. Die trifenielfosfienligande word nie deur die betrokke ligande verplaas nie en monomeriese komplekse is verkry wat gekarakteriseer kon word. Die tritiokarbonaatkompleks was egter onoplosbaar en kon nie gekarakteriseer word nie.

Hierdie komplekse toon in teenstelling met die komplekse van Laguna [17] en Fackler [3] geen luminisensie nie.

3.1.2 Doelwitte gestel vir hierdie gedeelte van die ondersoek

Aangesien die studie van goud-goud kontakte die laaste tyd baie aandag geniet, is gepoog om tetrakernige goud(I)komplekse met tiasoolligande te sintetiseer en te

 Hoofstuk 3

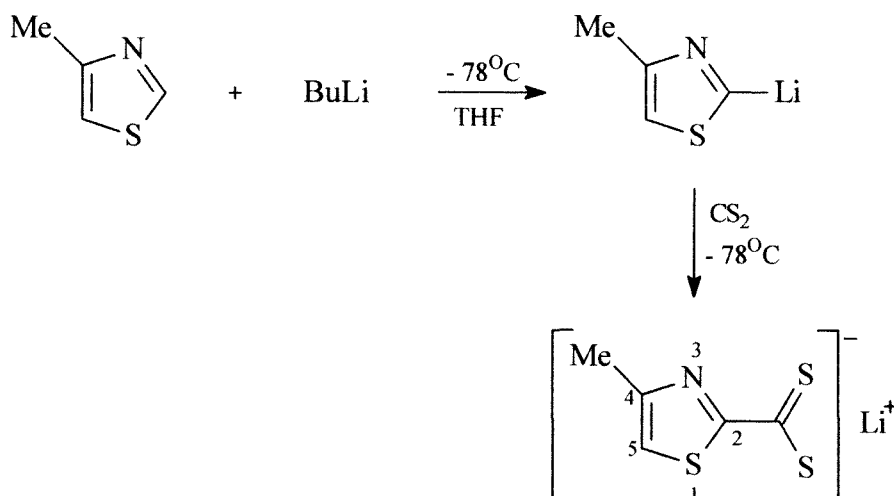
karakteriseer. Die vorming van onoplosbare neerslae tydens die reaksie van 4 mol ekwivalente ligande, $\overline{\text{SCH}=\text{C}(\text{Me})\text{N}=\text{C}(\text{C}=\text{S})\text{S}}$, $\overline{\text{SCH}=\text{C}(\text{Me})\text{N}=\text{CS}(\text{C}=\text{S})\text{S}}$ en $\overline{\text{SC}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})\text{N}=\text{CSCH}_2$, met 1 mol ekwivalente $\text{ClAu}(\text{tht})$ het aanleiding gegee tot die ondersoek van die monokernige komplekse, **17-19**. Die studie van goudgekoördineerde tio-ester-, tritiokarbonaat- en tio-tertiasoolligande is in die vooruitsig gestel.

Tydens die sintese van **17** is 'n dimeriese Li-kompleks, **20**, geïsoleer en gekarakteriseer. Na aanleiding van laasgenoemde is beplan om die kompleks se bereiding verder te ondersoek en die resultate word in hoofstuk 4 uiteengesit.

3.2 Resultate en Bespreking

3.2.1 Bereiding van $\{\overline{\text{SCH}=\text{C}(\text{Me})\text{N}=\text{C}(\text{C}=\text{S})\text{S}}\}\text{Au}(\text{PPh}_3)$, (**17**)

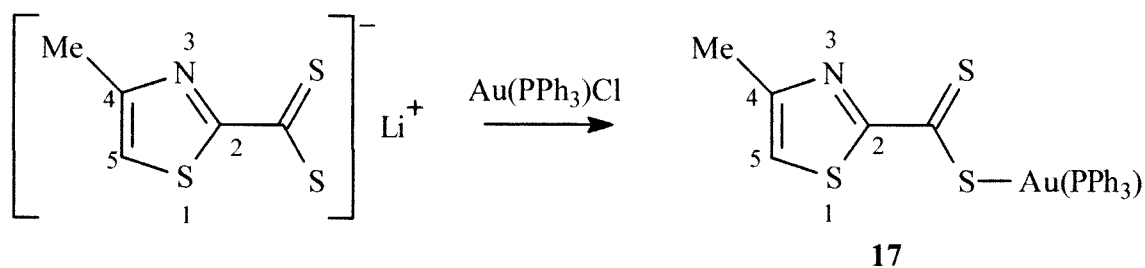
Die ligand is berei deur 4-metieltiasool in THF by -78°C met gestandaardiseerde n-BuLi te deprotoneer en die liggeel 4-metieltiasoliel-2-litium-oplossing is hierna met 'n oormaat CS_2 by dieselfde temperatuur behandel (Skema 3.1).



Skema 3.1

 Hoofstuk 3

Die reaksiemengsel neem onmiddellik 'n donker, rooi-bruin kleur aan. Die goudkompleks **17** is *in situ* vanuit die ligandoplossing berei deur die oplossing by die chloro(trifenielfosfien)goud(I) (in THF) by $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ te voeg (Skema 3.2).



Skema 3.2

Die gevormde donkergeel kristalle is gebruik vir spektrometriese karakterisering.

3.2.2 Spektrometriese karakterisering van $\{\overline{\text{SCH}=\text{C}(\text{Me})\text{N}=\text{C}(\text{C}=\text{S})\text{S}}\}\text{Au}(\text{PPh}_3)\}$, (17)

KMR-spektrometrie

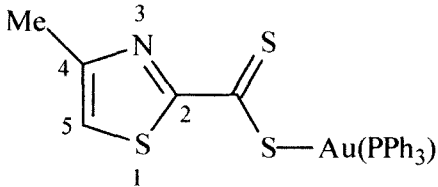
Die ^1H -KMR-data van kompleks **17** is in Tabel 3.1 saamgevat. Die metielgroep (δ 2.15) resoneer by 'n effens hoër veldsterkte as die metielgroep in vry 4-metieltiasool (δ 2.47) [20]. H^5 (δ 7.03) resoneer by 'n effense laer veldsterkte as in 4-metieltiasool (δ 6.85) (^1H -KMR-data opgeneem vir 4-metieltiasool in aseton- d^6 relatief tot TMS).

Hoofstuk 3

Die sein van H⁵ kom as 'n multiplet voor as gevolg van langafstand koppeling met die metielprotone. Geen koppelingskonstantes kon egter bereken word nie weens piekverbreding. Die afwesigheid van H² in die spektrum dui daarop dat die verlangde substitusie op C² plaasgevind het. Die fenielprotone resoneer as 'n multiplet tussen δ 7.55-7.41.

Tabel 3.1

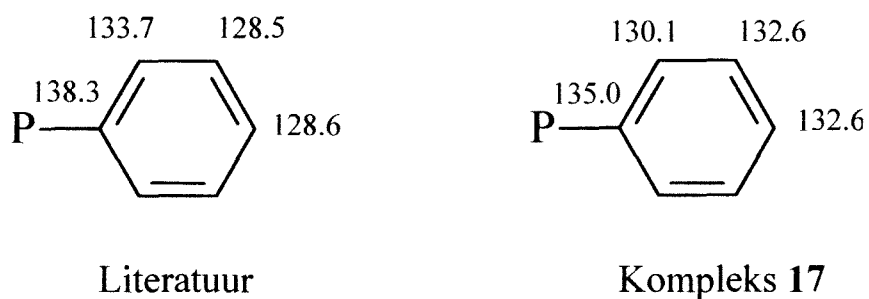
¹H-KMR-data van kompleks **17** in asetoon-d⁶ (relatief tot TMS)

Kompleks	δ /dpm
	7.03 (1H, m, SCH) 7.50 (15H, m, PPh ₃) 2.15 (3H, d, Me)
17	

Die ¹³C-KMR-data van kompleks **17** is in Tabel 3.2 opgesom. C² ondervind sterker ontskerming in kompleks **17**, na CS₂ substitusie, as dieselfde koolstof in 4-metieltiasool. Die koolstof se δ -waarde verskuif gevolglik met ongeveer 20 dpm na 'n hoër veldsterkte. Die metielkoolstof in kompleks **17** resoneer by δ 29.3 terwyl dieselfde koolstof in vry 4-metieltiasool by δ 16.9 voorkom [20].

Hoofstuk 3

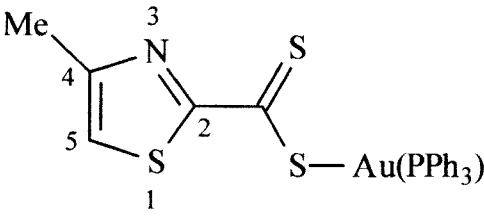
Die fenielkoolstowwe se resonansies stem goed ooreen met literatuurwaardes (Figuur 3.1) [20].



Figuur 3.1 Vergelyking van ^{13}C -KMR-data (relatief tot TMS) van fenielkoolstowwe

Tabel 3.2

^{13}C -KMR-data van kompleks 17 in aseton-d⁶ (relatief tot TMS)

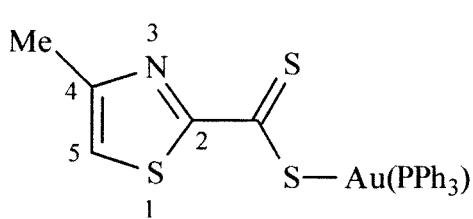
Kompleks	δ/dpm
	<p>211.9 (s, CS₂)</p> <p>176.4 (s, NCS)</p> <p>155.9 (s, NC)</p> <p>113.6 (s, SC)</p> <p>135.1 (m, Ph)</p> <p>29.3 (s, Me)</p>
17	

Hoofstuk 3

Die ^{31}P -KMR-data van kompleks **17** verskyn in Tabel 3.3. Die chemiese verskuiwing van ^{31}P in kompleks **17** dui daarop dat trifenielfosfien gebonde bly tydens kompleksering van goudtrifenielfosfienchloried met die ligand.

Tabel 3.3

^{31}P -KMR-data van kompleks **17** in asetoon- d^6 (relatief tot H_3PO_4)

Kompleks	δ/dpm
 <p style="text-align: center;">17</p>	35.34 (s, PPh_3)

Massaspektrometrie

Die fragmentasiepatrone en MS-data van kompleks **17** is saamgevat in Tabel 3.4. Kompleks **17** se molekulêre ioonpiek kom voor by m/z 633. 'n Fenielgroep fragmenteer eerste af (m/z 558) gevolg deur die verlies van die metieltiasoolgroep (m/z 458). Die laaste twee fenielgroepe breek dan af (m/z 307) gevolg deur die CS_2 -groep (m/z 262).

Hoofstuk 3

Tabel 3.4

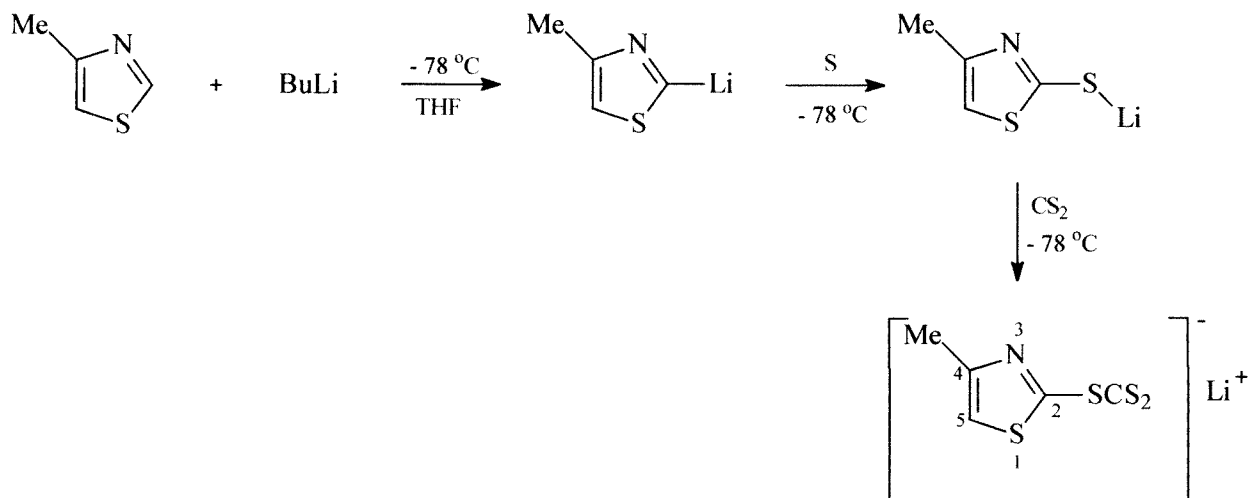
Massaspektrometriese data van kompleks 17

Fragmentione	m/z	I(%)
$\left[\text{PPh}_3\text{-Au} \left(\text{S}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \text{Me} \\ \diagdown \text{S} \end{array} \right) \right]^+$	633	6
\downarrow - Ph		
$\left[\text{PPh}_2\text{-Au} \left(\text{S}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \text{Me} \\ \diagdown \text{S} \end{array} \right) \right]^+$	558	5
\downarrow - SNC ₄ H ₄		
$\left[\text{PPh}_2\text{-Au-S}_2\text{C} \right]^+$	458	42
\downarrow - 2 Ph		
$\left[\text{Ph}_2\text{P-Au-S}_2\text{C} \right]^+$	307	5
\downarrow - CS ₂		
$\left[\text{Ph}_2\text{PAu} \right]^+$	262	10

Hoofstuk 3

3.2.3 Pogings om $[(SCH=C(Me)N=CS(C=S)S)Au(PPh_3)]$, (18), te berei

'n THF-oplossing van 4-metieltiasool is by $-78\text{ }^\circ\text{C}$ met gestandaardiseerde n-BuLi behandel (Skema 3.3). Die liggeel 4-metieltiasoliel-2-litium-oplossing is met blomswael behandel, en daarna met 'n oormaat CS_2 . Die kleur van die reaksiemengsel verander van liggeel na helder oranje met byvoeging van die CS_2 . Al die reaksiestappe is by $-78\text{ }^\circ\text{C}$ uitgevoer om te verseker dat addisie slegs op C^2 plaasvind.

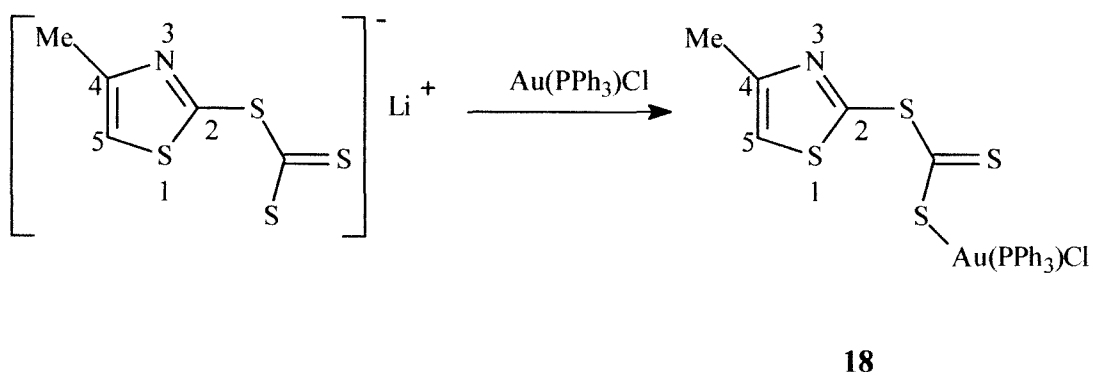


Skema 3.3

Die poging om kompleks **18** te berei is *in situ* uitgevoer om die vorming van byprodukte te beperk (Skema 3.4). Kleurlose chloro(trifeniel fosfen)goud(I) is in THF opgelos en tot $-60\text{ }^\circ\text{C}$ afgekoel in 'n asetoon/vloeibare stikstofbad.

Hoofstuk 3

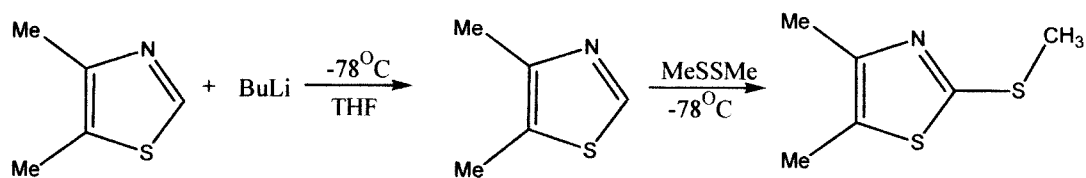
Die koue ligandoplossing is by die goudoplossing gevoeg en die oranje reaksiemengsel is oornag geroer waartydens die temperatuur geleidelik kamertemperatuur bereik het. Alle ioniese verbindings is met filtrasie oor kieselgel verwyder. 'n Verdunde asetonoplossing van die produkmengsel is afgekoel tot $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ vir kristallasie. 'n Oranje-rooi, onoplosbare neerslag het na ongeveer 'n week gevorm en gevolglik kon die produk nie gekarakteriseer word nie.



Skema 3.4

3.2.4 Bereiding van $[\{\overline{\text{S}(\text{Me})\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{N}=\text{CSCH}_2}\}\text{Au}(\text{PPh}_3)]$, (19)

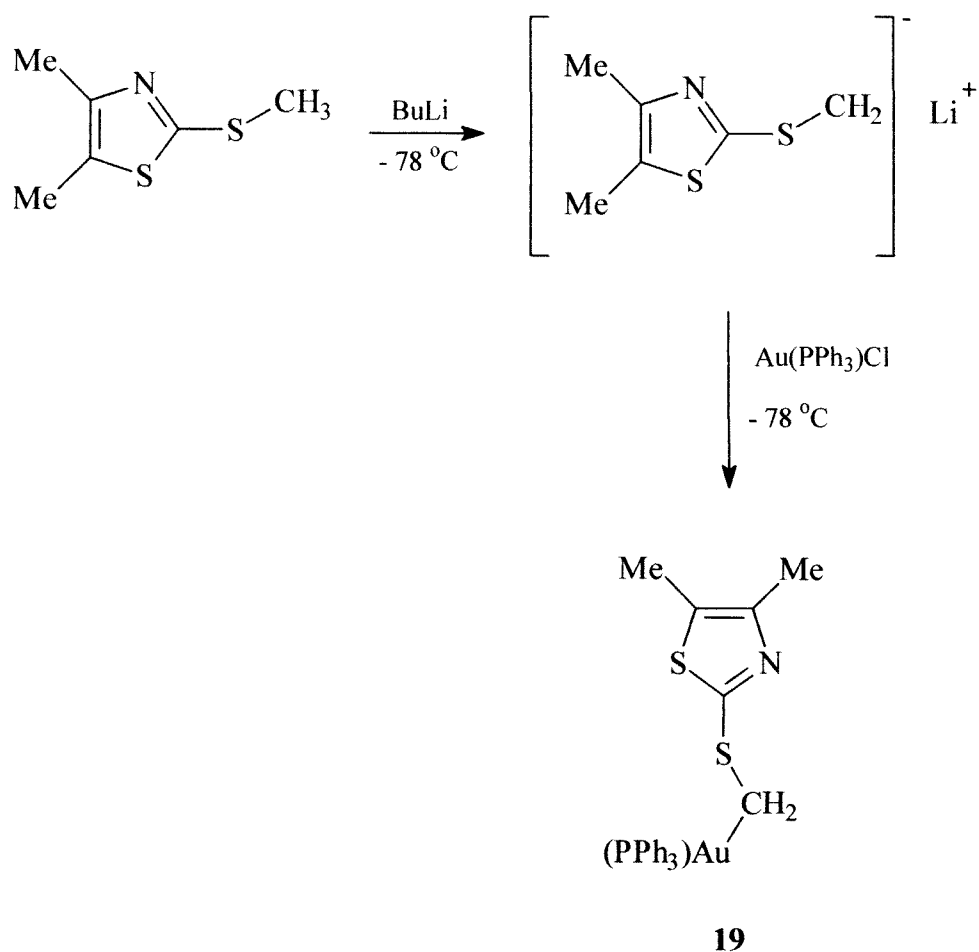
Die ligand is berei deur 4,5-dimetieltiasool in THF (50 ml) by $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ met gestandaardiseerde BuLi te behandel (Skema 3.5). Die ligand 4,5-dimetieltiasooliel-2-litium is gevolglik met droë dimetioldisulfied behandel.



Skema 3.5

Hoofstuk 3

Die ligand is opgelos in THF en afgekoel tot $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ waarna dit met BuLi gedeptoneer is. Deprotonering vind op die SMe-groep plaas. Die kleurlose chloro(trifenieelfosfien)goud(I) is in THF (50 ml) opgelos en tot $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ afgekoel, waarna die gedeptoneerde ligand bygevoeg is (Skema 3.6).



Skema 3.6

Hoofstuk 3

Die reaksiemengsel is oornag geroer waartydens die temperatuur toegelaat is om geleidelik kamertemperatuur te bereik. Alle ioniese byprodukte is deur kieselgel filter (soos vroeër) verwyder en die verdunde asetonoplossing is afgekoel tot $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Mikrokrystallyne materiaal het na 3 tot 4 dae gevorm en is vir karakterisering aangewend.

3.2.5 Spektrometriese karakterisering van



KMR-spektrometrie

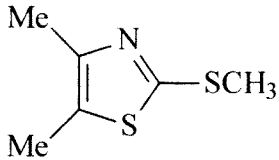
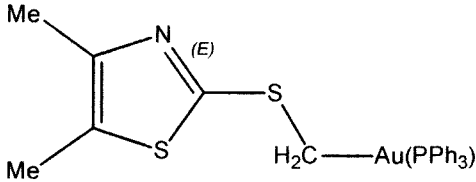
Die ^1H -KMR-data van die vry ligand en kompleks **19** is in Tabel 3.9 opgesom. Die twee metielgroepe (NCMe en SCMe) in die vry ligand resoneer onderskeidelik by δ 2.28 en δ 2.26 soos gesien in die ^1H -KMR-data van 4,5-dimetieltiasool opgeneem in aseton- d_6 relatief tot TMS. Deprotonering (hoër elektrondigtheid) bring mee dat laasgenoemde twee metielgroepe veldop resoneer (NCMe en SCMe δ 2.47) ten spyte van kompleksering en dat daar dan ook nie tussen die twee resonansies onderskei kan word nie..

Afwesigheid van die H^2 resonansie in die spektrum van kompleks **19** dui daarop dat substitusie op C^2 plaasgevind het. Die SMe se resonansie is by δ 2.60 waargeneem. Die fenielprotone word as 'n multiplet by δ 7.54-7.45 waargeneem. Die CH_2 protone resoneer as 'n singulet by δ 1.51. Geen koppelings kon eenduidig bereken word nie weens piekverbreding.

Hoofstuk 3

Tabel 3.9

¹H-KMR-data van die vry ligand en kompleks **19** in asetoon-d⁶ (relatief tot TMS)

Kompleks	δ/dpm
 <p>vry ligand</p>	2.28 (3H, s, NCMe) 2.26 (3H, s, SCMe) 2.60 (3H, s, SCH ₃)
 <p>19</p>	7.50 (15H, m, PPh ₃) 2.47 (3H, s, NCMe) 2.47 (3H, s, SCMe) 1.51 (2H, s, SCH ₂)

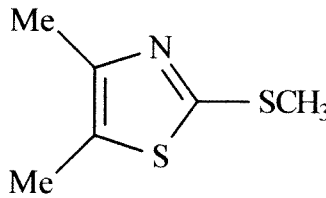
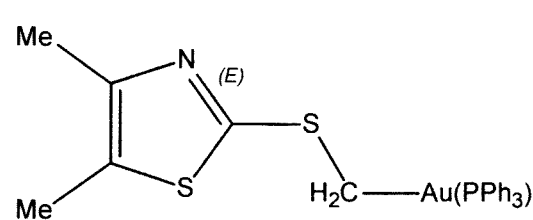
Die ¹³C-KMR-data van die vry ligand en kompleks **19** is in Tabel 3.10 opgesom. Die NCS-koolstof in die vry ligand resoneer by δ 160.7 terwyl dit by δ 154.0 in kompleks **19** waargeneem is. Laasgenoemde koolstof resoneer by 'n laer veldsterkte (δ 176.4) in die swaelryke kompleks **17**.

Hoofstuk 3

Die SMe in die vry ligand resoneer by δ 14.6 terwyl dit na 'n veel laer veldsterkte verskuif in kompleks **19** (anioniese ligand) waar dit by δ 0.6 resoneer. Die chemiese verskuiwings van SC en NC in kompleks **19**, stem goed ooreen met dieselfde koolstowwe in kompleks **17** (SC δ 113.6 en NC δ 155.9).

Tabel 3.10

^{13}C -KMR-data van die vry ligand en kompleks **19** in asetoon- d^6 (relatief tot TMS)

Kompleks	δ /dpm
 <p>vry ligand</p>	160.7 (s, NCS)
	148.4 (s, NC)
	125.8 (s, SC)
	16.9 (s, NCMe)
	11.2 (s, SCMe)
	14.6 (s, SCH ₃)
 <p>19</p>	154.0 (s, NCS)
	152.5 (s, NC)
	131.9 (m, Ph)
	113.3 (s, SC)
	16.8 (s, NCMe)
	10.1 (s, SCMe)
	0.6 (s, SCH ₂)

Hoofstuk 3

Die chemiese verskuiwing van ^{31}P in kompleks **19** (δ 35.72) dui daarop dat die trifenielfosfienligand gebind bly tydens kompleksering. Die teenwoordigheid van slegs een sein dui daarop dat daar net een kompleks gevorm het.

Massaspektrometrie

Die fragmentasiepatrone en MS-data van kompleks **19** is saamgevat in Tabel 3.11. Die molekulêre ioonpiek van kompleks **19** kom by m/z 617 voor terwyl die basispiek by m/z 459 voorkom. Kompleks **19** se fragmentasiepatroon verskil heeltemal van diè van kompleks **17** deurdat die fenielgroepe laaste fragmenteer.

In kompleks **19** fragmenteer die metielgroep (m/z 604) eerste af gevolg deur die metieltiasoolgroep (m/z 504). Die SCH_2 -groep breek volgende af by m/z 459. Laasgenoemde piek is ook die basispiek wat aandui dat AuPPh_3 die stabielste en vlopste fragment is. Stapsgewyse verlies van twee van die fenielgroepe volg op die basispiek en is onderskeidelik by m/z 382 en m/z 307 waargeneem.

Hoofstuk 3

Tabel 3.11

Massaspektrometriese data van kompleks 19

Fragmentione	m/z	I(%)
$\left[\text{PPh}_3\text{—Au—CH}_2\text{S—} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \quad \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \text{Me} \\ \text{Me} \end{array} \right]^+$	617	3
↓ - Me		
$\left[\text{PPh}_3\text{—Au—CH}_2\text{S—} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \quad \text{S} \end{array} \text{Me} \right]^+$	604	15
↓ - SNC ₄ H ₄		
$\left[\text{PPh}_3\text{—Au—CH}_2\text{S} \right]^+$	504	5
↓ - SCH ₂		
$\left[\text{PPh}_3\text{—Au} \right]^+$	459	100
↓ - Ph		
$\left[\text{PPh}_2\text{Au} \right]^+$	382	6
↓ - Ph		
$\left[\text{PPhAu} \right]^+$	307	6

3.3 Samevatting en onderwerpe vir verdere moontlike ondersoek

Die monomeriese trifenielfosfiengoud(I)komplekse, **17** en **19**, is suksesvol gesintetiseer en gekarakteriseer. Geen enkelkristalle van die twee komplekse kon suksesvol gegroei en geïsoleer word nie en behoort verder ondersoek te word. Die mislukte sintese van **18** lewer vermoedelik 'n meerkernige goudkompleks aangesien 'n onoplosbare wit neerslag vorm. Die suksesvolle karakterisering van **18** is ook 'n onderwerp vir verdere ondersoek.

Die bereiding van meerkernige goud(I)komplekse met dieselfde tiasoolligande, as by **17-19**, was onsuksesvol. Die sintese en karakterisering van sulke komplekse kan waardevolle inligting verskaf in verband met goud-goud interaksies en verdien verdere intensiewe ondersoek.

Tydens die sintese van kompleks **17** is 'n dimeriese Li-kompleks, **20**, geïsoleer en gekarakteriseer. Die volledige bereiding en karakterisering van **20** word in hoofstuk 4 bespreek.

3.4 Eksperimenteel

3.4.1 Algemeen

Alle reaksies is onder positiewe stikstofdruk uitgevoer en Schlenktegnieke is deurgaans gebruik. Glasware is voor gebruik vir 30 minute in 'n KOH-bad gelaat en gewas met water, waarna dit in die oond gedroog is vir 2 uur by 110 °C en onder vakuüm afgekoel is. Reaksietemperature is beheer deur die reaksiefles in 'n asetonbad, wat met vloeibare stikstof afgekoel is, tot die verlangde temperatuur bereik is, te plaas.

Alle oplosmiddels is noukeurig vooraf gedroog. THF en diëtieleter is oor vars gedraaide natriumdraad gelaat vir twee dae waarna dit vir gebruik vanaf natriumdraad en bensofenoon gedistilleer is. Pentaan, heksaan en dichlormetaan is vooraf op KOH gedroog. Vir verdere gebruik is pentaan en heksaan vanaf natriumdraad en bensofenoon en dimetielglikoleter gedistilleer en dichlormetaan vanaf CaH_2 . Alle distillasies is in 'n stikstofatmosfeer uitgevoer.

Alle ^1H - en $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-spektra is in die geskikte gedeutereerde oplosmiddels (van Aldrich aangekoop) relatief tot TMS opgeneem met 'n Varian VXR 300 of Varian VXR 600 apparaat by 25 °C. Die infrarooispektra is met 'n Perkin Elmer, 1600 Series FTIR gemeet.

Hoofstuk 3

Massaspektra is met 'n AMD 604 massaspektrometer by 70.2 eV (EI), Finnigan Matt 8200 massaspektrometer by 70 eV (1.12×10^{-17} J) (EI) of 'n VGA 70-70 E massaspektrometer (FAB) bepaal.

3.4.2 Bereiding van $[(\text{SCH}=\text{C}(\text{Me})\text{N}=\text{C}(\text{C}=\text{S})\text{S})\text{Au}(\text{PPh}_3)]$ (17)

4-Metieltiasool (0.2 g, 2.0 mmol) is in THF (50.0 ml) by -78 °C met gestandaardiseerde n-BuLi behandel. Die reaksiemengsel is vir 30 min by diè temperatuur geroer waarna 'n oormaat CS_2 (1.0 cm^3) bygevoeg is. Die reaksiemengsel is vir 'n verdere 30 min geroer waartydens die kleur van liggeel na donker geel-bruin verander het. Die reaksiemengsel se temperatuur is deurgans by -78 °C gehou. Goudtrifenielfosfienchloried (1.0 g, 2.0 mmol) is in THF (50.0 ml) gesuspendeer en afgekoel tot -60 °C. Die koue THF-oplossing van die ligand is stadig by die goudoplossing gevoeg. Die reaksiemengsel is oornag geroer waartydens die temperatuur geleidelik gestyg het van -60 °C tot kamertemperatuur. Daar is vasgestel met behulp van dunlaagchromatografie dat die produk suksesvol met aseton oor kieselgel gefiltreer kan word. Na filtrasie is die aseton-oplossing afgekoel tot -25 °C en donker-geel mikrokristalle het na 'n week gevorm.

Opbrengs (17): 0.5 g (46 %)

3.4.3 Poging vir die bereiding van $[(\text{SCH}=\text{C}(\text{Me})\text{N}=\text{CS}(\text{C}=\text{S})\text{S})\text{Au}(\text{PPh}_3)]$ (18)

4-Metieltiasool (0.2 g, 2.0 mmol) is in THF (50.0 ml) by -78 °C met gestandaardiseerde BuLi behandel. Die reaksiemengsel is vir 30 min by diè temperatuur geroer waarna S-poeier (0.1 g) bygevoeg is.

Hoofstuk 3

Nadat die reaksiemengsel vir 'n verdere 30 min geroer is, is 'n oormaat CS_2 . (1.0 cm^3) bygevoeg. Die reaksiemengsel is vir 30 min geroer waartydens die kleur van lig-geel na donker, geel-bruin verander het. Die reaksiemengsel se temperatuur is deurgans by $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ gehou. Goudtrifenielfosfienchloried (1.0 g , 2.0 mmol) is in THF (50.0 ml) gesuspendeer en afgekoel tot $-60 \text{ }^\circ\text{C}$. Die koue THF-oplossing van die ligand is stadig by die goudoplossing gevoeg. Die reaksiemengsel is oornag geroer waartydens die temperatuur geleidelik gestyg het van $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ tot kamertemperatuur. Daar is vasgestel met behulp van dunlaagchromatografie dat die produk suksesvol met aseton oor kieselgel gefiltreer kan word. Na filtrasie is die oranje aseton-oplossing afgekoel tot $-25 \text{ }^\circ\text{C}$. 'n Lig-oranje, onoplosbare presipitaat vorm na 3-4 dae en gevolglik is geen karakterisering van **18** gedoen nie.

3.4.4 Bereiding van $[(\text{S}(\text{Me})\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{N}=\text{CSCH}_2)\text{Au}(\text{PPh}_3)]$ (**19**)

4,5-Dimetieltiasool (0.2 g , 2.0 mmol) is in THF (50.0 ml) by $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ met gestandaardiseerde BuLi behandel. Die reaksiemengsel is vir 30 min by diè temperatuur geroer waarna dimetioldisulfied (0.2 g , 2.0 mmol) bygevoeg is. Nadat die reaksiemengsel vir 'n verdere 30 min geroer is, is 'n THF-suspensie van goudtrifenielfosfienchloried (1.0 g , 2.0 mmol) bygevoeg. Die reaksiemengsel is oornag geroer waartydens die temperatuur toegelaat is om van $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ na kamertemperatuur te styg. Daar is vasgestel met behulp van dunlaagchromatografie dat die produk suksesvol met aseton oor kieselgel gefiltreer kan word. Na filtrasie is die kleurlose aseton-oplossing afgekoel tot $-25 \text{ }^\circ\text{C}$. 'n Wit mikrokristallyne neerslag vorm na ongeveer 'n week. Die mikrokristalle is aangewend vir karakterisering.

Opbrengs (**19**): 0.6 g (51%)

3.5 Literatuur

- [1] C. F. Shaw III, in *Gold: Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology*, H. Schmidbaur (Red.), Wiley, Chichester, 1999, p. 259.
 - [2] W. B. Jones, J. Yuan, R. Narayanaswamy, M. A. Young, R. C. Elder, A. E. Bruce, M. R. M. Bruce, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 1996.
 - [3] J. M. Forward, D. Bohmann, J. P. Fackler Jr., R. J. Staples, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 6330.
 - [4] S. S. Tang, C. Chang, I. J. B. Lin, L. Liou, J. Wang, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 2294.
 - [5] V. W.-W. Yam, C.-K. Li, C.-L. Chan, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1998, **37**, 2857.
 - [6] W. E. van Zyl, J. M. Lopez de Luzuriaga, J. P. Fackler Jr., *J. Mol. Struct.*, 2000, **516**, 99.
 - [7] L. Hao, R. J. Lachicotte, H. J. Gysling, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 4616.
 - [8] Z. Assefa, R. J. Staples, J. P. Fackler Jr., *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 2790.
 - [9] V. W.-W. Yam, E. C.-C. Cheng, K.-K. Cheung, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1999, **38**, 197.
 - [10] V. W.-W. Yam, E. C.-C. Cheng, Z.-Y. Zhou, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2000, **39**, 1683.
 - [11] H. R. C. Jaw, M. M. Savas, R. D. Rogers, W. R. Mason, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 1028.
 - [12] N. I. Khan, S. Wang, J. P. Fackler Jr., *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 3579.
 - [13] N. I. Khan, C. King, D. D. Heinrich, J. P. Fackler Jr., L. C. Porter, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 2150.
 - [14] H. Schmidbaur, J. R. Mandl, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1977, **16**, 640.
-

Hoofstuk 3

- [15] R. M. Davila, A. Elduque, T. Grant, R. J. Staples, J. P. Fackler Jr., *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 1749.
- [16] R. Narayanaswamy, M. A. Young, E. Parkhurst, M. Ouellette, M. E. Kerr, D. M. Ho, R. C. Elder, A. E. Bruce, M. R. M. Bruce, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 2506.
- [17] M. Bardaji, N. G. Connelly, M. C. Gimeno, J. Jimenez, P. G. Jones, A. Laguna, M. Laguna, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 1163.
- [18] P. G. Jones, S. Friedrichs, *Chem. Commun.*, 1999, 1365.
- [19] R. G. Raptis, J. P. Fackler Jr., *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 5003.
- [20] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, in *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds* (Engelse weergawe deur K. Biemann), 2^{de} Uitgawe, Springer Verlag, Berlyn, 1989.
-

4 Die bereiding van 'n dimeriese Litiumkompleks met tiasoolligande.

4.1 Inleiding

4.1.1 Algemene agtergrond

Die eerste kristalstruktuur van 'n litiumverbinding, die tetrahedriese etiellitium tetrameer, is bepaal deur H. Dietrich in 1963. Strukture van 'n klomp oorgangsmetaalkomplekse wat ook litium bevat is bepaal deur C. Krüger, K. Jones en medewerkers by die Max-Planck-Instituut, Mülheim/Ruhr gedurende die 1970's [1].

Litiumbindings is baie ionies van aard en gevolglik kom dimeriese, tetrameriese en oligomeriese strukture algemeen voor. Dit is die intramolekulêre ekwivalent van aggrerasie. Die kristalstrukture van litiumkomplekse toon dikwels interaksies met elektronryke ligande. Ligande soos N,N,N',N' -tetrametielelelendiamien en oplosmiddels soos eter of THF komplekseer maklik met litium [1].

Verskeie kristalstrukture vir N-gestabiliseerde Li-komplekse is reeds bekend, maar geen waar die litiumatome terselfde tyd deur water brug is, soos gesien in kompleks 20, nie. Die water het onbeplan by die reaksiemengsel beland en 'n interessante struktuur tot gevolg gehad.

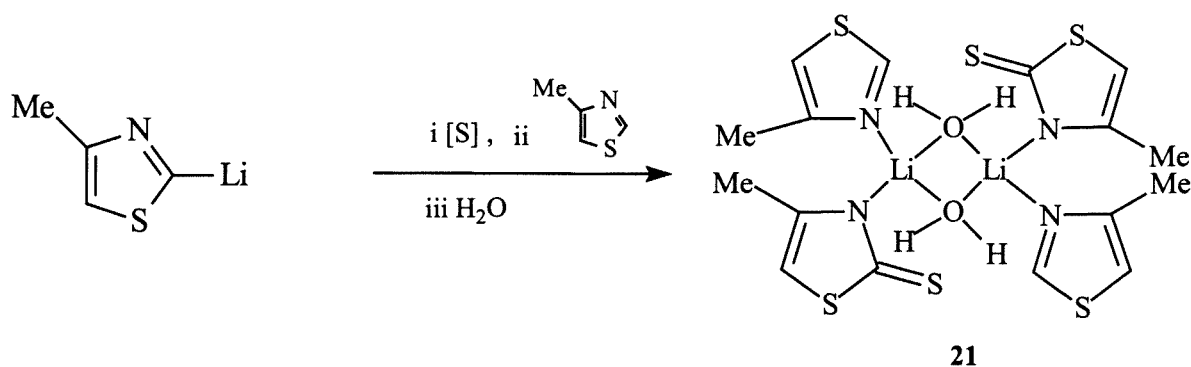
4.1.2 Doelwitte

Die doel van hierdie ondersoek is om die dimeriese Li-kompleks, **20**, weer te sintetiseer en volledig te karakteriseer. Dië kompleks is as 'n byproduk gevorm tydens die sintese van kompleks **17**. Die interessante kristalstruktuur van **20** het verdere ondersoek van die kompleks uitgelok.

4.2 Resultate en Bespreking

4.2.1 Vorming van 'n dimeriese Li-kompleks (**20**)

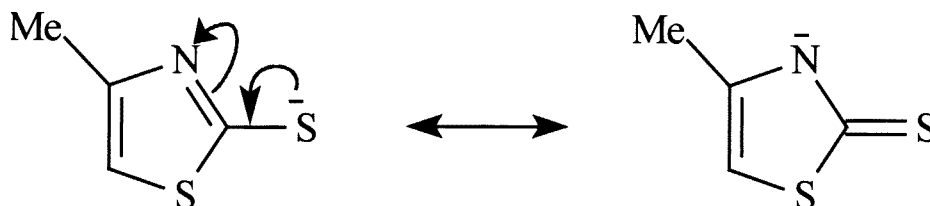
'n Ongewone Li-kompleks is geïsoleer tydens die sintese van 'n goud(I)koördinasie-kompleks. Die Li-kompleks is later weer suksesvol berei en gekarakteriseer. Die kompleks het gevorm tydens die bereiding van $[\{SCH=C(Me)N=C(C=S)S\}Au(PPh_3)]$, **17**. Vorming van die kompleks kan baie vereenvoudig, soos volg voorgestel word:



Skema 4.1.

Hoofstuk 4

Soos tevore genoem (hoofstuk 2) vorm daar steeds produkte met CS_2 , wat daarop dui dat S teenwoordig is. Die gevormde anioon is betrokke by 'n tautomeriese ewewig (Skema 4.2) en die amiedvorm koördineer aan die Li-kation. Een ongereageerde tiasool funksioneer as 'n neutrale ligand.



Skema 4.2.

Twee watermolekules vorm twee brûe tussen die twee Li-atome om sodoende 'n tetraëdriese konfigurasie te voltooi. Kompleks **20** is uit aseton ($-25\text{ }^{\circ}\text{C}$) gekristalliseer. Oranje-bruin kristalle vorm na ongeveer 2-3 dae. 'n Kristalstrukturbepaling kon uitgevoer word.

Hoofstuk 4

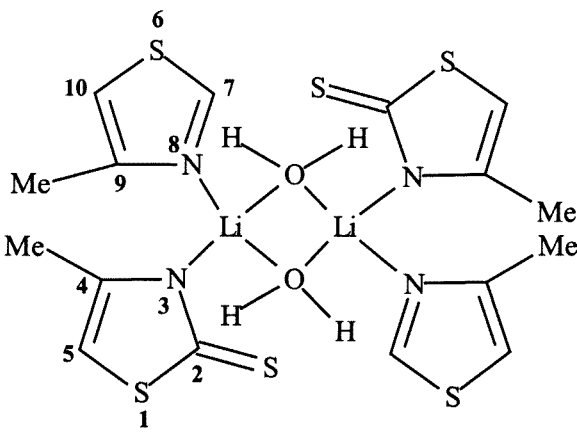
4.2.2 Spektrometriese karakterisering van Li-kompleks 20

KMR spektrometrie

Die ^1H -KMR-data van kompleks **20** is in Tabel 4.1 saamgevat. Die C^4Me en C^9Me (δ 2.18 en δ 2.17 onderskeidelik) resoneer by 'n hoër veldsterkte as die metielgroep in vry 4-metieltiasool. Net so resoneer H^5 en H^{10} by 'n hoër veldsterkte as dieselfde ^1H in vry 4-metieltiasool.

Tabel 4.1

^1H -KMR-data van kompleks **20** in metanol- d_4 (Relatief tot TMS)

Kompleks	δ/dpm
	7.21 (1H, m, SCH ⁷) 6.31 (1H, m, H ⁵) 6.30 (1H, m, H ¹⁰) 2.46 (2H, m, OH ₂) 2.18 (3H, s, C ⁴ Me) 2.17 (3H, s, C ⁹ Me)
20	

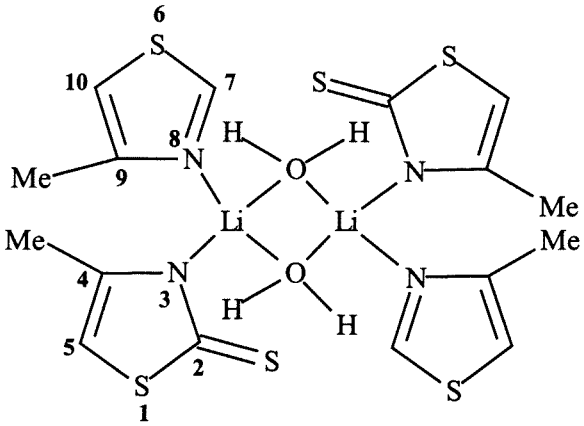
Hoofstuk 4

Die kationiese Li-atome veroorsaak dat die twee tiasoolligande meer geskerm is en gevolglik by 'n hoër veldsterkte waargeneem is in vergelyking met vry 4-metieltiasool. Die twee anioniese ligande is meer ontskerm weens hul negatiewe lading en resonance gevolglik by 'n veel laer veldsterkte. Die waterbrûe se protone resonance by δ 2.46. Geen koppelingskonstantes is vir kompleks **20** bereken nie.

Die ^{13}C -KMR-data van kompleks **20** is in Tabel 4.2 opgesom.

Tabel 4.2

^{13}C -KMR-data van kompleks **20** in metanol- d_4 (relatief tot TMS)

Kompleks	δ/dpm
	181.8 (s, NC^2S_2)
	150.5 (s, NC^4)
	110.7 (s, SC^5)
	16.8 (s, C^4Me)
	154.7 (s, NC^7S)
	150.5 (s, NC^9)
	110.7 (s, SC^{10})
	16.8 (s, C^{10}Me)

20

Hoofstuk 4

NC^2S_2 (δ 181.8) word meer ontskerm as dieselfde koolstof in vry 4-metieltiasool en gevolglik resoneer die koolstof by 'n swakker veldsterkte. Die NC^7S -koolstof (δ 154.7) se resonansie, in vergelyking met diè van laasgenoemde, verskuif met δ 27 na 'n hoër veldsterkte (alhoewel die twee tiasoolligande van mekaar verskil, resoneer NC^4 en NC^9 by δ 150.5, SC^5 en SC^{10} by δ 110.7 en die twee metielgroepe by δ 16.8).

Massaspektrometrie

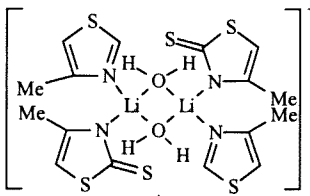
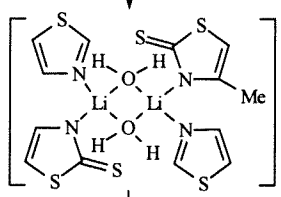
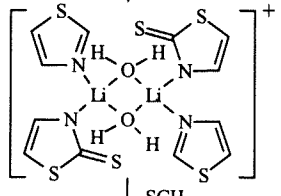
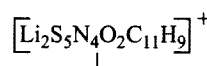
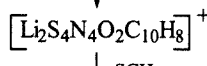
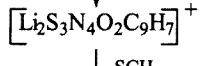
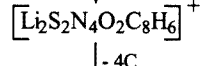
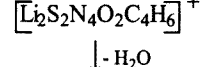
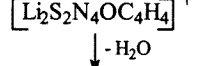
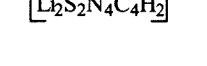
Die fragmentasiepatrone en MS-data van kompleks **20** is saamgevat in Tabel 4.3. Die molekulêre ioonpiek kom by m/z 504 voor terwyl die basispiek by m/z 446 waargeneem is. Kompleks **20** se vier metielgroepe fragmenteer eerste af by m/z 458 en m/z 446 onderskeidelik. Die SCH-eenhede van die onderskeie tiasoolligande fragmenteer stapsgewys af en is by m/z 399, m/z 354, m/z 307 en m/z 262 waargeneem. Die twee watermolekules fragmenteer laaste af om ione by m/z 202 en m/z 183 te gee.

Weens die feit dat die dimeriese Li-kompleks, **20**, so kompleks is, bemoeilik dit die toekenning van fragmente. Kompleks **20** se MS-data is drie keer opgeneem om 'n bevredigende resultaat te verkry.

Hoofstuk 4

Tabel 4.3

Massaspektrometriese data van kompleks 20

Fragmentione	m/z	I(%)
	504	2
	458	67
	446	100
	399	5
	354	7
	307	27
	262	13
	217	13
	202	10
	183	34

4.3 Samevatting en onderwerpe vir verdere moontlike ondersoek

Kompleks **20** het as 'n neweproduk gekristalliseer tydens die sintese van die goud(I)kompleks, **17**. Die dimeriese Li-kompleks is met sukses weer berei en ten volle gekarakteriseer. Die kristalstruktuur is bepaal en is in hoofstuk 6 beskryf.

Die kompleks bestaan uit twee Li-atome wat deur twee watermolekules gebrug is en onderskeidelik aan 'n amien- en imiedligand gekoördineerd is. Die ligande vorm 'n verwronge tetraëder om elke Li-atoom. Geen soortgelyke strukture is met behulp van die Cambrige-databasis (CSD 5.21, April 2001) gevind nie. Die bereiding van soortgelyke watergebrugde, amien-imiedgekoördineerde litiumkomplekse kan 'n gebied van verdere ondersoek wees.

4.4 Eksperimenteel

4.4.1 Algemeen

Die algemene reaksieprosedures is in afdeling 2.4.1 beskryf. Die litiumkompleks het onverwags uitgekristalliseer soos in 3.4.2 beskryf word.

4.4 Literatuur

[1] W. N. Setzer, P. v. R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.*, 1985, **24**, 353.

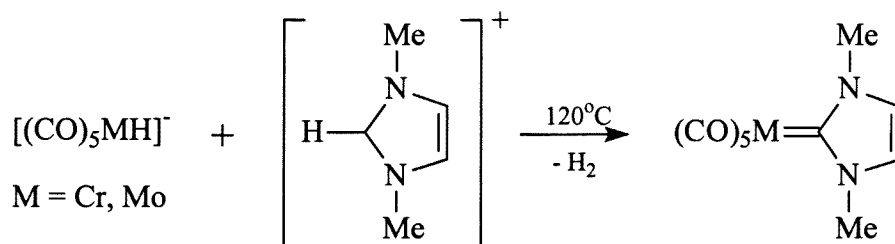
5 Pogings om goud(I) en goud(II) karbeenkomplekse te berei.

5.1 Inleiding

5.1.1 Algemene agtergrond

Fundamentele studies rakende die sintese en eienskappe van oorgangsmetaal-karbeenkomplekse is steeds 'n gebied wat baie aandag geniet. Die bereidingsmetodologie van karbeenkomplekse het baie uitgebrei sedert die eerste karbeenkompleks deur Fischer en Maasböl berei is [1]. Daar is twee hoofmetodes vir die sintese van sulke komplekse. Die eerste behels karbeen-voorloperkomplekse en die ander 'n voorloperkompleks ('precursor') wat nie 'n karbeen is nie [2].

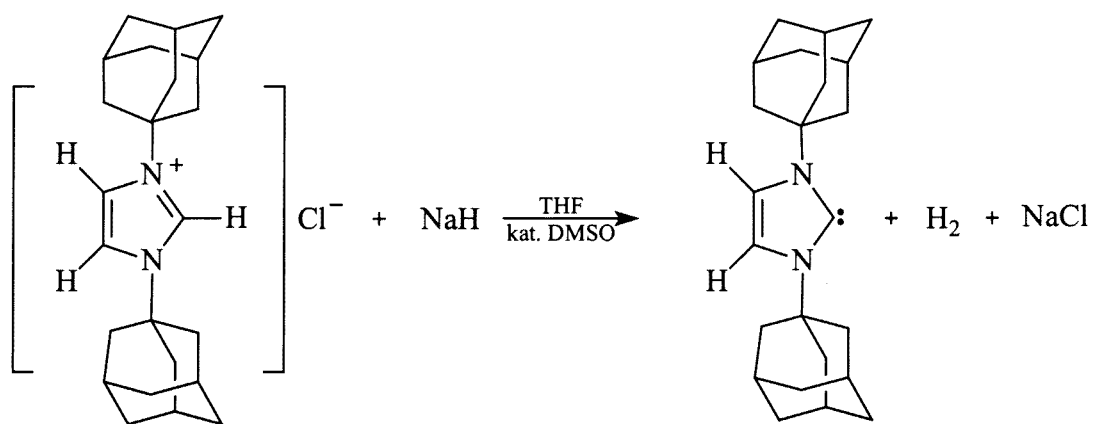
Die bereiding van stabiele sikliese karbeenkomplekse is 'n sinteseroete wat deur Ofele nagevors is [3]. Die komplekse word berei vanaf imidasoliumsoute en karboniel(hidrido)metaalanione. Die reaksie gaan gepaard met die eliminasië van molekulêre waterstof (Skema 5.1).



Skema 5.1.

Hoofstuk 5

“Bottelbare” vry karbene is ‘n relatiewe nuwe en baie interessante navorsingsgebied in strukturele organiese chemie. Arduengo III en medewerkers het die eerste vrye karbeen vanuit imidasool, in 1991 berei en gekarakteriseer. Die kristallyne karbeen, 1,3-di-1-adamantielimidasol-2-ilideen (Skema 5.2.) [4] is stabiel in die afwesigheid van suurstof en vog, en smelt by 240-241 °C.

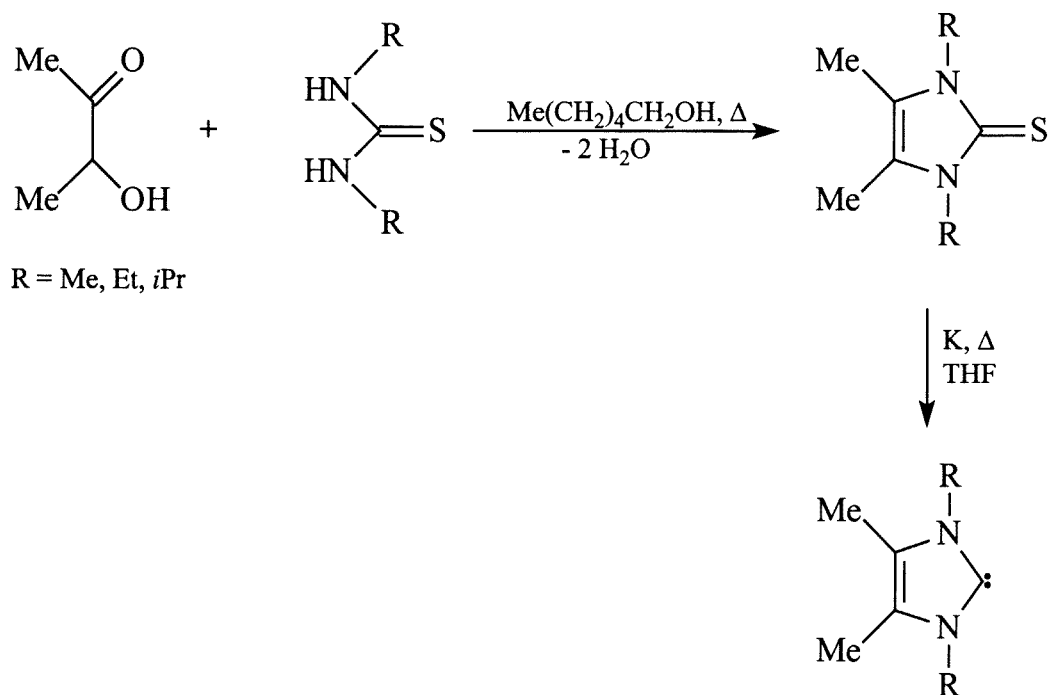


Skema 5.2.

Kühn en medewerkers het in 1993 ‘n alternatiewe metode vir die bereiding van imidasolilidene bekend gemaak [5]. Die metode behels die aldolkondensasie van verskeie tio-ureums om ‘n reeks imidasol-2(3H)-ione te vorm.

Hoofstuk 5

Laasgenoemde word met kalium in THF gereduseer om karbene te lewer (Skema 5.3.).



Skema 5.3.

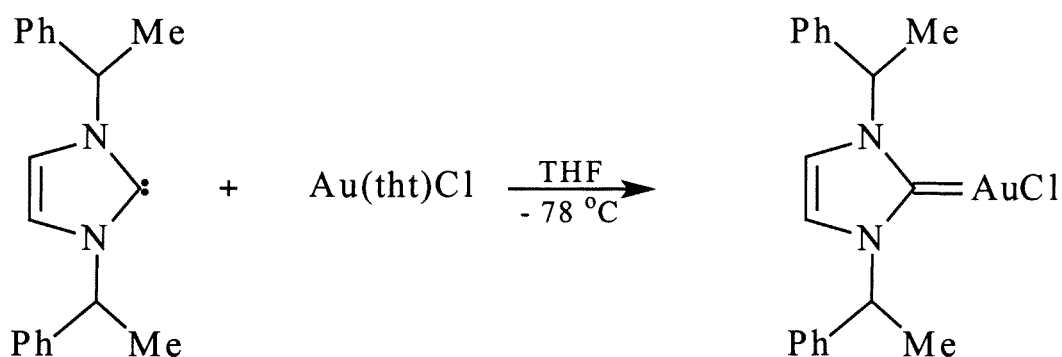
5.1.2 Doelwitte gestel vir hierdie gedeelte van die ondersoek

Die doel van hierdie ondersoek is om 'n goud(I)- en 'n goud(II)karbeenkompleks te berei. Albei die goudvoorloperkomplekse besit 'n labiele tht-ligand en die sintese van die eenvoudiger goud(I)karbeenkompleks dien as 'n indikasie of tht-ligande met die vrye imidasoolkarbeen verplaas kan word. Kompleks **21** is suksesvol berei en gevolglik is die bereiding en karakterisering van die goud(II)karbeenkompleks in die vooruitsig gestel.

5.2 Resultate en Bespreking

5.2.1 Bereiding van die Au(I)-karbeenkompleks, (21)

Die vry imidasoolkarbeen, $\overline{\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph})\text{CH}=\text{CHN}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph})\text{C}}$, is gebruik om tht vanuit $\text{ClAu}(\text{tht})$ te substitueer oor 'n periode van 4 uur (Skema 5.4).



22

Skema 5.4

Kristallisasie van kompleks **21** is uitgevoer deur 'n asetonoplossing van die produkmengsel tot $-25\text{ }^\circ\text{C}$ af te koel. Kleurlose mikrokristalle vorm na ongeveer 'n week. Die gevormde kristalle was egter nie geskik vir kristalstruktuurbepalings nie en is aangewend vir karakterisering.

Hoofstuk 5

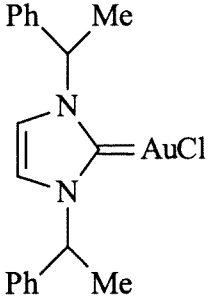
5.2.2 Spektrometriese karakterisering van die Au(I)-karbeen-kompleks, (21)

KMR spektrometrie

Die ^1H -KMR-data van kompleks **21** is in Tabel 5.1 saamgevat. Kort afstand koppelings tussen die metiel-groepe en *NCHMe* is waargeneem vir kompleks **21**. Die metielgroepe resoneer as 'n doeplet by δ 2.03 terwyl *NCHM* 'n kwartet sein by δ 7.17 toon. Die twee seine vir *NCH* is nie waargeneem nie aangesien dit in die fenielgroep gebied val. Effense verbreding van die pieke, moontlik weens stadige ontbinding, het die akkurate bepaling van koppelingskonstantes belemmer.

Tabel 5.1

^1H -KMR-data van kompleks **21** in CDCl_3 (relatief tot TMS)

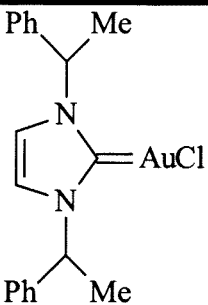
Kompleks	δ/dpm
 <p style="text-align: center;">21</p>	<p>7.17 (1H, kw, <i>CHMe</i>)</p> <p>2.03 (3H, d, Me)</p> <p>7.42 (10H, m, Ph)</p>

Hoofstuk 5

Die ^{13}C -KMR-data van kompleks **21** is in Tabel 5.2 opgesom. Die fenielgroepe se koolstofatome resoneer onderskeidelik by δ 127.5, δ 129.7 en δ 129.8. NCH en NCHMe resoneer amper by dieselfde veldsterkte met NCH by δ 120.5 en NCHMe by δ 119.4. Die klein verskil in resonansiewaardes dui daarop dat laasgenoemde twee koolstowwe in soortgelyke chemiese omgewings voorkom.

Tabel 5.2

^{13}C -KMR-data van kompleks **21** in CDCl_3 (relatief tot TMS)

Kompleks	δ/dpm
	138.4 (s, NCN)
	128.8 (m, Ph)
	119.4 (s, NCHMe)
	120.5 (s, NCH)
	21.2 (s, Me)
21	

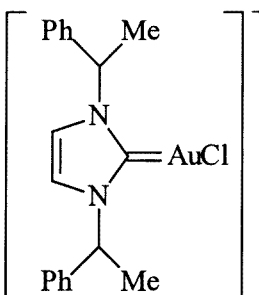
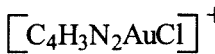
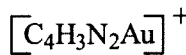
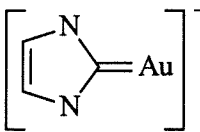
Massaspektrometrie

Die fragmentasiepatrone en MS-data van kompleks **21** is saamgevat in Tabel 5.3. Die molekulêre ionpiek van kompleks **21** kom voor by m/z 506. Twee feniel-, twee metiel- en 'n CH verlies word aangedui deur die piek by m/z 307. Geen fragmentasie van die imidasoolring is waargeneem vir kompleks **21** nie.

Hoofstuk 5

Tabel 5.3

Massaspektrometriese data van kompleks 21

Fragmentione	m/z	I(%)
	506	6
<p style="text-align: center;">- CH(Me)Ph, - Me, - Ph</p>		
	307	8
<p style="text-align: center;">- Cl</p>		
	279	52
<p style="text-align: center;">- CH</p>		
	262	6

5.2.3 Poging om 'n Au(II)-karbeenkompleks, (22), te berei

Die dimeriese goud(II)(tht)kompleks, $[(\text{tht})\text{Au}(\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{Au}(\text{tht})](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$, is deur Laguna en medewerkers berei. 'n THF-suspensie van die goud(II)kompleks is afgekoel tot $-78\text{ }^\circ\text{C}$ waarna die vry karbeen bygevoeg is. Die reaksiemensel is vir 4 uur geroer waarna die oplosmiddels onder vakuum verwyder is. Die kleurlose neerslag is in watervrye aseton opgelos en die oplossing is tot $-25\text{ }^\circ\text{C}$ afgekoel. Weereens vorm 'n onoplosbare neerslag na 2-3 dae. Karakterisering van die goud(II)karbeenkompleks is belemmer weens die feit dat die neerslag onoplosbaar is.

5.3 Samevatting en onderwerpe vir verdere moontlike ondersoek

Die goud(I)karbeenkompleks, **21**, is met sukses berei en gekarakteriseer. Geen enkelkristalle vir kristalstruktuurbepalings is gevorm nie. Die bepaling van diè kristalstruktuur kan dien as 'n onderwerp vir verdere ondersoek.

Aangesien die imidasoolkarbeen die labiele tht-ligand maklik verplaas, is gepoog om die goud(II)karbeenkompleks op 'n soorgelyke manier te berei. 'n Onoplosbare, wit neerslag is gevorm tydens kristallisatie van diè kompleks en gevolglik kon geen karakterisering van die kompleks gedoen word nie. Die suksesvolle sintese en karakterisering van goud(II)karbeenkomplekse is 'n verdere moontlike onderwerp vir ondersoek.

5.4 Eksperimenteel

5.4.2 Algemeen

Die algemene eksperimentele prosedures is in afdeling 2.4.1, hoofstuk 2 beskryf.

5.4.3 Bereiding van die Au(I)karbeenkompleks, (21)

Imidasoliumsout (0.3 g, 1.0 mmol) [6] is in THF (20.0 cm³) gesuspendeer en met KO^tBu (0.1 g, 1.0mmol) behandel. Die suspensie is vir 3 uur by kamertemperatuur geroer waarna 'n koue THF-oplossing van Au(tht)Cl (0.3 g, 1.0 mmol) bygevoeg is. Die reaksiemengsel is vir 'n verdere 4 uur geroer. Die kleurlose reaksiemengsel is oor kieselgel gefiltreer en onder vakuum gedroog. Kristallasie is uitgevoer deur 'n gekonsentreerde pentaanoplossing daarvan af te koel tot -25 °C. 'n Kleurlose neerslag wat gebruik is vir karakterisering, het na ongeveer 5-6 dae gevorm. Geen kristalstruktuurbepalings is uitgevoer nie.

Opbrengs: 0.2 g (39 %)

5.5 Literatuur

- [1] A. Maasböl, E. O. Fischer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1964, **3**, 580.
- [2] (a) F. A. Cotton, C. M. Lukehart, *Prog. Inorg. Chem.*, 1972, **16**, 487.
(b) F. J. Brown, *Prog. Inorg. Chem.*, 1980, **27**, 1. (c) H. Fischer, in *The Chemistry of the Metal Carbon Bond*, (S. Patai, red.), Wiley Interscience, New York, 1982, **1**, 181.
- [3] (a) K. Ölefe, *J. Organomet. Chem.*, 1968, **12**, 42. (b) K. Ölefe, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1969, **8**, 916.
- [4] A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 361.
- [5] N. Kühn, T. Kratz, *Synthesis*, 1993, 561.
- [6] K. Lee, J. C. C. Chen, I. J. B. Lin, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **617-618**, 364.
-

6

X-straalkristallografiese struktuur- bepalings

6.1 Inleiding

Enkelkristal X-straalkristallografiese struktuurbe-
palings verskaf belangrike inligting in
verband met die molekulêre struktuur van komplekse. Die ruimtelike rangskikking
van die atome in die komplekse lewer verder waardevolle inligting aangaande die
aard (potensiële reaktiwiteit) van die betrokke atome in die komplekse. Die meting
van die bindingslengtes en -hoeke verskaf ook inligting oor die aard van die bindings
wat in die betrokke komplekse aangetref word.

Die volgende komplekse se kristal- en molekulêre strukture word in hierdie hoofstuk
bespreek: $[(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{SMe})\overline{\text{SC}=\text{CHCH}=\text{CS}}]$ (3), $[(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{SMe})_2]$ (4),
 $[(\text{CO})_5\text{CrS}(\text{Me})\overline{\text{C}=\text{CHCH}=\text{CHS}}]$ (14) en die Li-kompleks (23). Die strukture van die
vier komplekse word ook met analoë komplekse vanuit die literatuur vergelyk.

6.2 Resultate en bespreking

6.2.1 Struktuur van $[(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{SMe})\overline{\text{SC}=\text{CHCH}=\text{CS}}]$, (3)

Die bereiding en karakterisering van die kompleks word in afdelings 2.2.1 en 2.2.2
onderskeidelik bespreek.

Hoofstuk 6

Fig. 6.1 toon die molekulêre struktuur, sowel as die nommers wat aan die atome van die tritiokarbonaatkompleks, **3**, toegeken is. Geselekteerde bindingslengtes en -hoeke is in Tabelle 6.1 en 6.2 onderskeidelik saamgevat en kristaldata en struktuurverfydingsdata in Tabel 6.3.

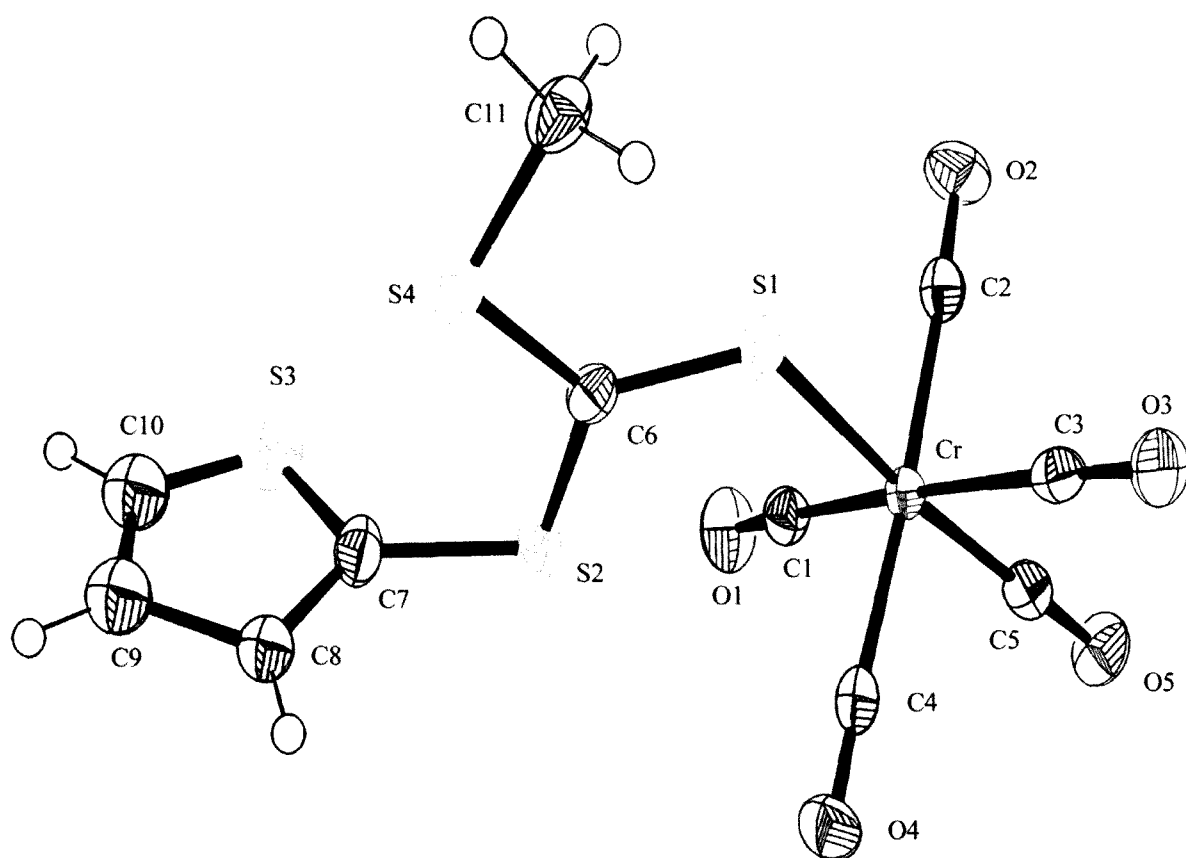


Fig. 6.1. Ortep molekulêre struktuur van kompleks **3** met 'n aanduiding van atoomnommers

Hoofstuk 6

Die tritiokarbonaat-S en die vyf karbonielligande vorm 'n oktaëdriese konfigurasie rondom die sentrale chroomatoom. Die metaal-karbonielbinding *trans* tot die tritiokarbonaatligand (Cr-C(5) = 1.858 Å) is 0,052 Å korter as die gemiddelde van die oorblywende *cis*-metaal-karbonielbindings (1.909 Å). Die Cr-S bindinglengte (2.409 Å) stem goed ooreen met die gemiddelde waardes wat in die literatuur aangetref word (2.400 Å) [1-3]. Cr-S-bindings toon tipies baie minder p-interaksie in vergelyking met die mate van p-terugdonasie wat by Cr-C(O)-bindings aangetref word en die toon toon dan ook 'n veel swakker *trans*-invloed as 'n karbonielligand.

Tabel 6.1. Bindingslengtes (Å) van kompleks 3

Cr(1)-S(1)	2.409(1)	S(4)-C(6)	1.729(2)
Cr(1)-C(1)	1.913(2)	S(4)-C(11)	1.798(2)
Cr(1)-C(2)	1.915(2)	C(7)-C(8)	1.331(1)
Cr(1)-C(3)	1.900(2)	C(8)-C(9)	1.347(1)
Cr(1)-C(4)	1.910(2)	C(9)-C(10)	1.338(1)
Cr(1)-C(5)	1.858(2)	C(1)-O(1)	1.140(2)
S(1)-C(6)	1.652(2)	C(2)-O(2)	1.134(2)
S(2)-C(6)	1.808(1)	C(3)-O(3)	1.144(2)
S(2)-C(7)	1.746(2)	C(4)-O(4)	1.133(2)
S(3)-C(7)	1.737(1)	C(5)-O(5)	1.149(2)
S(3)-C(10)	1.750(1)		

Hoofstuk 6

Dit veroorsaak dat die Cr-C(O) p-interaksie *trans* tot die swaeldonorligand veel sterker is en gevolglik verkorting van dië binding teweegbring [2-5]. Die gemiddelde Cr-C(O)-afstande (onderling *trans* tot mekaar; 1.910 Å) toon goeie ooreenkoms met gemiddelde waardes gevind in die literatuur (1.901 Å) [2, 5-7]. Die C-O bindingslengtes (1.133-1.149 Å) stem ook goed ooreen met waardes uit die literatuur (1.134-1.163 Å) [2].

Die relatief klein verskille tussen die bindingslengtes van die dubbel- en enkelbindings in die tiofeenring, toon dat betekenisvolle elektrondelokalisasie voorkom. Die se C-C-bindingslengtes variëer tussen 1.331(1) Å en 1.347(1) Å. C(6)-S(1) (1.652 Å) is aansienlik korter as die oorblywende C-S-bindings in kompleks **3**, wat almal tussen 1.737 Å en 1.808 Å lê. Dit toon duidelik dat die C-S p-binding gedelokaliseerd voorkom. Die CS₃-eenheid vorm hoeke van 117°, 119° en 124°.

Die Cambrige-databasis (CSD 5.21, April 2001) het ongeveer 50 tritiokarbonaatkoördinasiekomplekse opgelewer waaronder daar geen chroom-gekoördineerde komplekse is nie. Die CS₃-eenheid in feitlik al die voorbeelde tree op as bidentate ligande. Aangesien slegs een tritiokarbonaatkompleks gevorm het, bevestig die struktuurbeplanning eenduidig dat die tionswael as donortoom bo die ander twee tipes wat beskikbaar is, vir koördinasie verkies word.

Hoofstuk 6

Tabel 6.2. Bindingshoeke ($^{\circ}$) van kompleks 3

C(1)-Cr(1)-S(1)	86.9(1)	C(7)-S(3)-C(10)	87.5(1)
C(2)-Cr(1)-S(1)	85.9(1)	C(6)-S(4)-C(11)	103.1(1)
C(3)-Cr(1)-S(1)	101.2(1)	S(1)-C(6)-S(2)	119.2(1)
C(4)-Cr(1)-S(1)	91.8(1)	S(1)-C(6)-S(4)	123.8(1)
C(5)-Cr(1)-S(1)	172.0(1)	S(2)-C(6)-S(4)	117.0(1)
C(1)-Cr(1)-C(2)	91.47(1)	S(2)-C(7)-C(8)	132.4(1)
C(1)-Cr(1)-C(3)	171.5(1)	S(2)-C(7)-S(3)	115.9(1)
C(1)-Cr(1)-C(4)	90.5(1)	S(3)-C(7)-C(8)	111.6(1)
C(1)-Cr(1)-C(5)	85.2(1)	C(7)-C(8)-C(9)	116.2(2)
C(2)-Cr(1)-C(3)	86.6(1)	C(8)-C(9)-C(10)	110.8(2)
C(2)-Cr(1)-C(4)	176.9(1)	C(9)-C(10)-S(1)	113.8(1)
C(2)-Cr(1)-C(5)	92.9(1)	Cr(1)-C(1)-O(1)	174.8(2)
C(3)-Cr(1)-C(4)	91.8(1)	Cr(1)-C(2)-O(2)	176.9(2)
C(3)-Cr(1)-C(5)	86.6(1)	Cr(1)-C(3)-O(3)	173.1(2)
C(4)-Cr(1)-C(5)	89.6(1)	Cr(1)-C(4)-O(4)	177.7(2)
Cr(1)-S(1)-C(6)	117.3(1)	Cr(1)-C(5)-O(5)	178.3(2)
C(6)-S(2)-C(7)	104.3(1)		

Hoofstuk 6

Tabel 6.3. Kristaldata en struktuurverfynings van kompleks 3

Empiriese formule	$C_{11}H_6CrO_5S_4$
Molêre massa	398.40 g.mol ⁻¹
Temperatuur	173 K
Golflengte	0.71073 Å
Kristalsisteem	Ortorombies
Ruimtegroep	Pbca
Eenheidseldimensies	a=11.8534(2) Å; a=90.00° b=10.0672(10) Å; β=90.00° c=26.1620(4) Å; γ=90.00°
Volume (bereken)	3121.93(8) Å ³
Z	8
Absorpsiekoëffisient	1.281 μ/cm ⁻¹
Absorpsiekorreksie	geen
F (000)	1600
Kristalgrootte	0.26 x 0.13 x 0.07 mm
θ-gebied vir data opname	1.2= θ=27.48°
hkl-gebiede	-13 = h = 15, -11 = k = 12, -21 = l = 33
Refleksies opgeneem	14439
Unieke refleksies gebruik	3337
Data/parameters	237
GoF ('Goodness of Fit')	1.010
Finale R-indeks [I>2d(I)]	R = 0.0249, wR = 0.0494
R-indeks (alle data)	R = 0.0402, wR = 0.0533

6.2.2 Struktuur van $[(CO)_5CrS=C(SMe)_2]$, (4)

Kompleks 4 se bereiding en karakterisering is in afdelings 2.2.1 en 2.2.2 onderskeidelik, bespreek. Fig. 6.2 toon die molekulêre struktuur, sowel as die nommers wat aan die atome van die tritiokarbonaatkompleks, 4, toegeken is. Geselekteerde bindingslengtes en -hoeke is in Tabele 6.4 en 6.5 onderskeidelik saamgevat. Die kristaldata en struktuurverfyning vir kompleks 4 is in Tabel 6.6 opgesom.

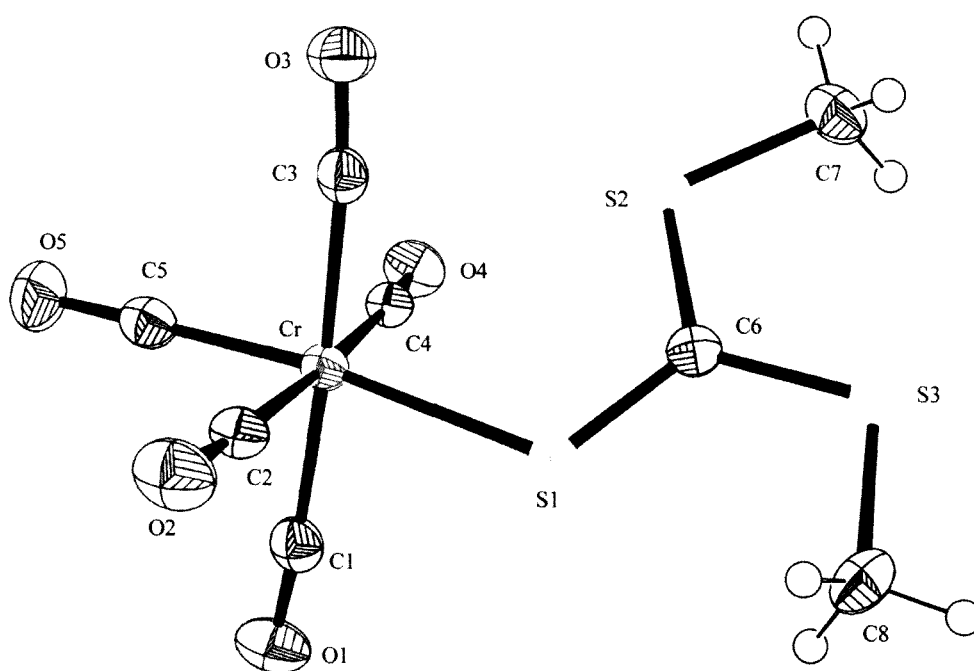


Fig. 6.2. Ortep molekulêre struktuur van kompleks 4 met 'n aanduiding van atoomnommers.

Hoofstuk 6

Kompleks 4, soos kompleks 3, besit 'n oktaëdriese konfigurasie, bestaande uit 'n tritiokarbonaat- en vyf karbonielligande wat rondom die sentrale chroomatoom gerangskik is. Die metaal-karbonielbinding *trans* tot die tritiokarbonaatligand (Cr-C(5) = 1.841(3) Å) is 0,068 Å korter as die gemiddeld van die oorblywende *cis*-metaalkarbonielbindings (1.909 Å). Die Cr-C(5) binding in kompleks 4 is ook aansienlik korter as dieselfde binding in kompleks 3 (Cr-C(5) = 1.858 Å). Die gemiddelde van die *cis* metaalkarbonielbindings in kompleks 4 is gelyk aan dië van kompleks 3 (1.909 Å) [5, 7, 8].

Tabel 6.4. Bindingslengtes (Å) van kompleks 4

Cr(1)-S(1)	2.415(1)	S(2)-C(7)	1.801(3)
Cr(1)-C(1)	1.901(2)	S(3)-C(6)	1.723(3)
Cr(1)-C(2)	1.901(2)	S(3)-C(8)	1.792(3)
Cr(1)-C(3)	1.917(2)	C(1)-O(1)	1.146(2)
Cr(1)-C(4)	1.917(2)	C(2)-O(2)	1.146(2)
Cr(1)-C(5)	1.841(3)	C(3)-O(3)	1.141(2)
S(1)-C(6)	1.663(3)	C(4)-O(4)	1.141(2)
S(2)-C(6)	1.722(3)	C(5)-O(5)	1.157(3)

Die Cr-S bindinglengte (2.415 Å) is effens langer as dieselfde binding in kompleks 3 (2.409 Å) maar stem goed ooreen met die gemiddelde waardes wat in die literatuur aangetref word (2.400 Å) [1-3].

Hoofstuk 6

Die C-O bindingslengtes stem goed ooreen met waardes verkry uit die literatuur en toon ook goeie ooreenkoms met diè vir kompleks 3 [2, 6, 8]. Kompleks 4 toon dieselfde tendens in C-O-bindingslengtes as wat by kompleks 3 waargeneem is. Die C-O *trans* tot die tritiokarbonaatligand is effens langer (1.157 Å) as die oorblywende *cis* C-O ligande (gemiddeld 1.141 Å). Dit is as gevolg van die groter p-elektron terugdonasie vanaf die metaal na C(5) (in p* van CO), wat 'n verkorting van daardie betrokke binding veroorsaak en dus 'n verlenging van die C(5)-O(5) binding teweegbring [9].

S(1)-C(6) behou grotendeels sy dubbelbindingkarakter en verteenwoordig gevolglik die kortste C-S binding in kompleks 4. S(1)-C(6) in kompleks 3 (1.652 Å) vergelyk goed met diè in kompleks 4 (1.663 Å). Die twee S-C-bindings, S(2)-C(6) en S(3)-C(6), is effens langer as S(1)-C(6) en korter as die S-Me-bindings. Dit is duidelik dat S(2)-C(6) (1.722 Å) en S(3)-C(6) (1.723 Å) bydra tot die effense elektrondelokalisasie van die C(6)-S(1) dubbelbinding.

Die twee S-Me bindings (1.792 – 1.801 Å) is aansienlik langer as laasgenoemde bindings en toon enkelbindingkarakter soos verwag. In die geval van kompleks 3, speel slegs S(4)-C(6) (1.729 Å) 'n rol in die effense delokalisasie van die S-C-dubbelbinding. S(2)-C(6) (1.808 Å) in kompleks 3 is aansienlik langer as bogenoemde en is nie betrokke by die delokalisasie nie.

Hoofstuk 6

Kompleks **4** se CS₃-eenheid, soos kompleks **3** s'n is volkome plat en vorm hoeke van 117.4°, 119.8° en 122.9° rondom C(6). Die twee tio-eterhoeke, C(6)-S(2)-C(7) en C(6)-S(3)-C(8), is onderskeidelik 105.6° en 103.1° en vergelyk goed met die twee tio-eterhoeke in kompleks **3** wat onderskeidelik 103.1° en 104.3° is. Die bindingshoek tussen die ligand en chroom in kompleks **4** is 116.7° en is amper dieselfde as die betrokke hoek in kompleks **3**.

Tabel 6.5. Bindingshoeke (°) van kompleks **4**

S(1)-Cr(1)-C(1)	87.2(1)	C(6)-S(1)-Cr(1)	116.7(1)
S(1)-Cr(1)-C(2)	87.2(1)	C(6)-S(2)-C(7)	105.6(1)
C(3)-Cr(1)-S(1)	96.8(1)	C(6)-S(3)-C(8)	103.1(1)
S(1)-Cr(1)-C(4)	96.8(1)	S(1)-C(6)-S(2)	119.8(2)
S(1)-Cr(1)-C(5)	172.5(1)	S(1)-C(6)-S(3)	122.9(2)
C(1)-Cr(1)-C(2)	90.4(1)	S(2)-C(6)-S(3)	117.4(2)
C(1)-Cr(1)-C(3)	176.1(1)	O(1)-C(1)-Cr(1)	176.5(2)
C(1)-Cr(1)-C(4)	89.8(1)	O(2)-C(2)-Cr(1)	176.5(2)
C(1)-Cr(1)-C(5)	87.5(1)	O(5)-C(5)-Cr(1)	179.4(2)
C(2)-Cr(1)-C(3)	89.8(1)	O(3)-C(3)-Cr(1)	174.4(2)
C(2)-Cr(1)-C(4)	176.1(1)	O(4)-C(4)-Cr(1)	174.4(2)
C(2)-Cr(1)-C(5)	87.5(1)		
C(3)-Cr(1)-C(4)	89.7(1)		
C(3)-Cr(1)-C(5)	88.5(1)		
C(4)-Cr(1)-C(5)	88.5(1)		

Hoofstuk 6

Tabel 6.6. Kristaldata en struktuurverfyning van kompleks 4

Empiriese formule	$C_8H_6CrO_5S_3$
Molêre massa	330.31 g.mol ⁻¹
Temperatuur	293 K
Golflengte	0.71073 Å
Kristalsisteem	Ortorombies
Ruimtegroep	Pbcm
Eenheidseldimensies	a=13.409(3) Å; a=90.00° b=12.708(3) Å; β=90.00° c=7.4967(15) Å; γ=90.00°
Volume	1277.4(4) Å ³
Z	4
Absorpsiekoëffisient	1.388 μ/cm ⁻¹
Absorpsie korreksie	geen
F (000)	664
Kristalgrootte	0.55 x 0.40 x 0.25 mm
θ -gebied vir data opname	1.00 = θ = 27.48
hkl-gebiede	-15 = h = 16, -10 = k = 16, -4 = l = 9
Refleksies opgeneem	4948
Unieke refleksies gebruik vir verfyning	1470
Data / parameters	91
GoF (Goodness of Fit)	1.033
Finale R-indeks [I>2d(I)]	R = 0.0263, wR = 0.0575
R-indeks (alle data)	R = 0.0383, wR = 0.0613

Hoofstuk 6

6.2.2 Struktuur van $[(\text{CO})_5\text{CrS}(\text{Me})\overline{\text{C}=\text{CHCH}=\text{CHS}}]$, (14)

Die Ortep skets vir die molekulêre struktuur van **14** en die atoomnommers toegeken aan die sulfiedkompleks **14**, verskyn in Fig. 6.3. Geselekteerde bindingslengtes en -hoeke is in Tabelle 6.7. en 6.8. onderskeidelik saamgevat. Die kristaldata en struktuurverfyning van kompleks **14** is in Tabel 6.9. opgesom.

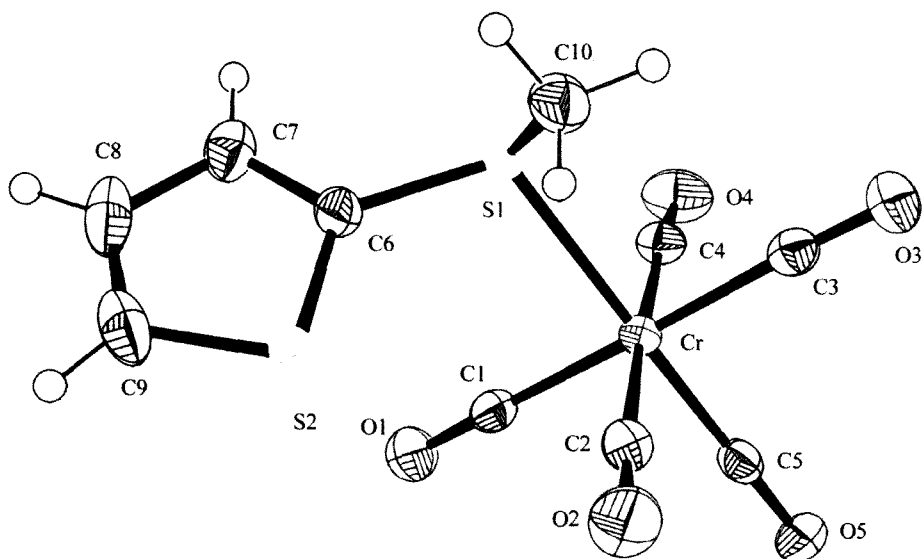


Fig. 6.3. Ortep molekulêre struktuur van kompleks **14** met 'n aanduiding van die atoomnommers.

Hoofstuk 6

Dit is merkwaardig dat kompleks **14** baie ooreenkomste met komplekse **3** en **4** toon ten spyte daarvan dat eersgenoemde nie 'n tioongroep het nie, maar 'n S-atoom wat twee kovalente bindings as donor bevat.. Die Cr(1)-S(1) binding (2.425 Å) stem ook goed ooreen met die gemiddelde Cr-S bindings wat in die literatuur aangetref word (2.400 Å) [1-3]. Die Cr-C(O) binding *trans* tot die tioëter ligand is ook effens korter weens die groter p-elektron terugdonasie vanaf die ligand na die metaal soos gesien by komplekse **3** en **4** [2-5]. Die tiofeenring toon ook 'n groot mate van delokalisasie soos gesien vanuit die klein verskil in bindingslengte tussen C(6)-C(7) (1.361 Å), C(7)-C(8) (1.416 Å) en C(8)-C(9) (1.343 Å). Dit wil dus voorkom asof die elektroniese effekte vir tioon- en tio-eterligande op 'n Cr(CO)₅ nie verskil nie. Ondervinding in ons laboratorium het egter reeds geleer dat substitusie van laasgenoemde veel makliker plaasvind as vir tione.

Tabel 6.7. Bindingslengtes (Å) van kompleks **14**

Cr(1)-S(1)	2.425(1)	C(6)-C(7)	1.361(3)
Cr(1)-C(1)	1.907(2)	C(7)-C(8)	1.416(3)
Cr(1)-C(2)	1.896(2)	C(8)-C(9)	1.343(3)
Cr(1)-C(3)	1.907(2)	C(1)-O(1)	1.142(2)
Cr(1)-C(4)	1.914(2)	C(2)-O(2)	1.146(2)
Cr(1)-C(5)	1.851(2)	C(3)-O(3)	1.138(2)
S(1)-C(6)	1.760(2)	C(4)-O(4)	1.138(2)
S(1)-C(10)	1.809(2)	C(5)-O(5)	1.151(2)
S(2)-C(6)	1.726(2)		
S(2)-C(9)	1.705(2)		

Hoofstuk 6

Tabel 6.2.8. Bindingshoeke ($^{\circ}$) van kompleks 14

S(1)-Cr(1)-C(1)	89.5(1)	Cr(1)-S(1)-C(6)	112.0(1)
S(1)-Cr(1)-C(2)	89.9(1)	Cr(1)-S(1)-C(10)	109.0(1)
S(1)-Cr(1)-C(3)	93.8(1)	C(3)-S(1)-C(6)	100.8(1)
S(1)-Cr(1)-C(4)	90.0(1)	C(6)-S(2)-C(9)	91.4(1)
S(1)-Cr(1)-C(5)	178.9(1)	S(1)-C(6)-C(7)	125.5(2)
C(1)-Cr(1)-C(2)	88.0(1)	S(1)-C(6)-S(2)	123.1(1)
C(1)-Cr(1)-C(3)	176.4(1)	S(2)-C(6)-C(7)	111.4(2)
C(1)-Cr(1)-C(4)	89.3(1)	C(6)-C(7)-C(8)	111.9(2)
C(1)-Cr(1)-C(5)	89.5(1)	C(7)-C(8)-C(9)	113.3(2)
C(2)-Cr(1)-C(3)	90.6(1)	C(8)-C(9)-S(2)	112.1(2)
C(2)-Cr(1)-C(4)	177.4(1)	Cr(1)-C(1)-O(1)	176.3(2)
C(2)-Cr(1)-C(5)	89.6(1)	Cr(1)-C(2)-C(2)	176.4(2)
C(3)-Cr(1)-C(4)	92.1(1)	Cr(1)-C(3)-C(3)	175.8(2)
C(3)-Cr(1)-C(5)	87.2(1)	Cr(1)-C(4)-C(4)	178.6(2)
C(4)-Cr(1)-C(5)	90.5(1)	Cr(1)-C(5)-C(5)	178.6(2)

Hoofstuk 6

Tabel 6.2.9. Kristaldata en struktuurverfyning van kompleks 14

Empiriese formule	$C_{10}H_6CrO_5S_2$
Molêre massa	322.27
Temperatuur	173 K
Golflengte	0.71073 Å
Kristalsisteem	Monoklinies
Ruimtegroep	P 21/c
Eenheidseldimensies	$a=10.3374(2)$ Å; $\alpha=90.00^\circ$ $b=10.7416(3)$ Å; $\beta=104.714(2)^\circ$ $c=12.2187(3)$ Å; $\gamma=90.00^\circ$
Volume	1312.27(6) Å ³
Z	4
Absorpsiekoëffisient (μ/cm^{-1})	1.196
Absorpsiekorreksie	geen
F (000)	648
Kristalgrootte	0.22x0.19x0.18mm
? -gebied vir data opname	$1.41 = \gamma = 27.48^\circ$
<i>hkl</i> -gebiede	$-13 = h = 10, -12 = k = 13, -15 = l = 15$
Refleksies opgeneem	7145
Unieke refleksies gebruik vir verfyning	2861
Data / parameters	163
GoF ('Goodness of Fit')	1.060
Finale R-indeks [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0.0276, wR = 0.0618$
R-indeks (alle data)	$R = 0.0404, wR = 0.0657$

6.2.3 Struktuur van die dimeriese Li-kompleks, (20)

Fig. 6.4. toon die molekulêre struktuur, sowel as die nommers wat aan die atome van die Li-kompleks, **20**, toegeken is. Die sintese en karakterisering van die kompleks is in afdelings 4.2.1 en 4.2.2 onderskeidelik, bespreek. Die Cambridge-databasis (CSD 5.21, April 2001) het 'n aantal water-gebrugde, dimeriese Li-komplekse opgelewer, maar geen vergelykbare verbindings is nog beskryf nie.

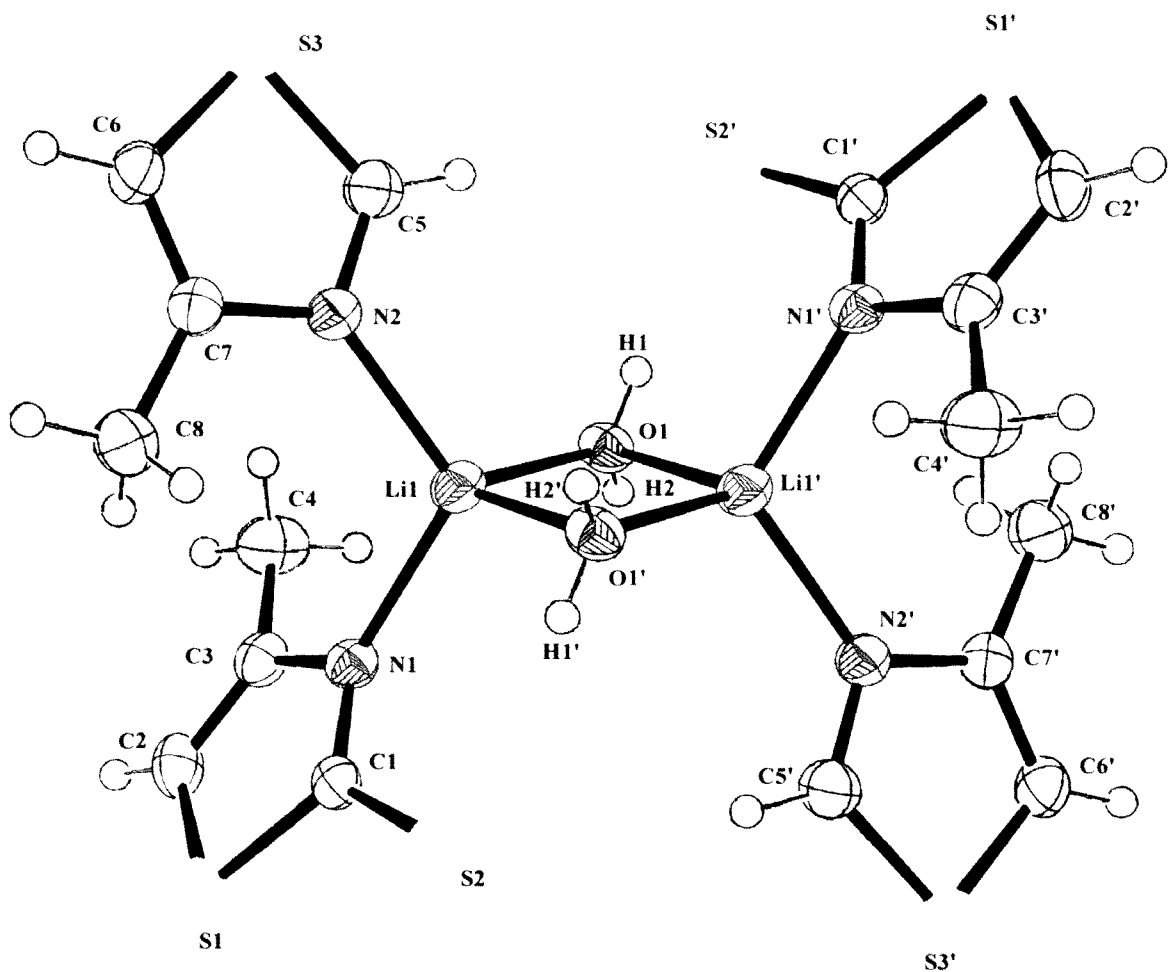
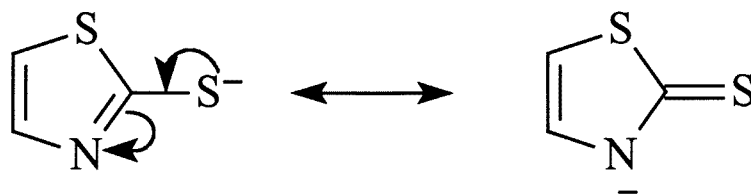


Fig. 6.4. Ortep molekulêre struktuur van kompleks **20** met 'n aanduiding van die atoomnommers.

Hoofstuk 6

Geselekteerde bindingslengtes en -hoeke is in Tabelle 6.10. en 6.11. onderskeidelik saamgevat. Die kristaldata en struktuurverfyning van kompleks **20** is in Tabel 6.12. opgesom.

Kompleks **20** is 'n dimeriese Li-kompleks wat algemeen geskryf kan word as behorende tot die tipe $[LL^1Li(H_2O)]_2$ waar L 'n neutrale- en L^1 'n negatiefgelaaiide ligand is . Elke Li-atoom is gekoördineerd aan 'n neutrale tiasoolligand en 'n amiedanioon en twee watermolekules vorm 'n brug tussen twee Li-atome. Die sulfiedligand wat oorspronklik tot die reaksiemengsel toegevoeg is, is betrokke in 'n tautomeriese ewewig en ondergaan gedeeltelike herrangskiking om formeel 'n amied as teenioon te lewer (Skema 6.1) en sodoende tot die vorming van 'n neutrale Li-kompleks aanleiding te gee.



Skema 6.1

Die viergekoördineerde Li-atome besit 'n verwronge tetrahedriese konfigurasie. Die twee watermolekules vorm 'n hoek van 94.2° met die Li-atoom terwyl die twee tiasoolligande 'n hoek van 115.2° daarmee vorm. Die Li-Li-afstand is 2.702 \AA . Li-O waardes uit die literatuur (gemiddeld 1.95 \AA) [10-12] stem baie goed ooreen met diè in kompleks **20** (1.962 \AA). Die afstande tussen litium en die tiasoolstikstof en die

Hoofstuk 6

amiedstikstofatoom is ongeveer dieselfde (Li-N(1) 2.028 Å en Li-N(2) 2.037 Å). Literatuurwaardes vir Li-N bindingslengtes is betekenisvol langer (2.13-2.18 Å) [10-12] as die wat hier gevind is.

Die formele tioonbindingslengte, C(1)-S(2) (1.715 Å) is betekenisvol korter as die meer tipiese s-bindings C(1)-S(1) en C(2)-S(1) (gemiddeld. 1.739 Å). Tog is C(1)-S(2) in **20** betekenisvol langer as die tioonbinding in **3** (C(6)-S(1), 1.652 Å) wat sy integriteit totaal behou het. Die S-C-bindings in die neutrale tiasoolligand is gemiddeld 0.028 Å korter as diè in die anioniese ligand.

Tabel 6.2.10. Bindingslengtes (Å) van kompleks **20**

Li(1)-Li(1')	2.702(1)	N(1)-C(1)	1.327(1)
Li(1)-O(1)	1.962(1)	N(1)-C(3)	1.393(1)
Li(1)-N(1)	2.028(1)	N(2)-C(5)	1.304(1)
Li(1)-N(2)	2.037(1)	N(2)-C(7)	1.390(1)
S(1)-C(1)	1.743(1)	C(2)-C(3)	1.344(1)
S(1)-C(2)	1.715(1)	C(3)-C(4)	1.497(1)
S(2)-C(1)	1.731(1)	C(6)-C(7)	1.349(1)
S(3)-C(5)	1.705(1)	C(7)-C(8)	1.494(1)
S(3)-C(6)	1.698(1)		

Onderliggende H-O-H-hoeke van die twee watermolekules is 105.0°. Die interne N-C-S-hoek {N(2)-C(7)-S(2)} in die imienligand is effens groter (3.1°) as diè in die amied-ligand.

Hoofstuk 6

Tabel 6.2.11. Bindingshoeke ($^{\circ}$) van kompleks **23**

Li(1)-O(1)-Li'(1)	85.8(2)	C(1)-S(1)-C(2)	90.1(2)
Li(1)-N(1)-C(1)	106.0(1)	C(5)-S(2)-C(6)	88.7(2)
Li(1)-N(1)-C(3)	128.1(1)	N(1)-C(1)-S(1)	112.6(2)
Li(1)-N(2)-C(5)	118.9(2)	N(1)-C(1)-S(2)	127.0(2)
Li(1)-N(2)-C(7)	121.8(3)	S(1)-C(1)-S(2)	120.4(2)
Li'(1)-Li(1)-O(1)	46.4(2)	S(1)-C(2)-C(3)	110.8(2)
Li'(1)-Li(1)-N(1)	120.7(3)	N(1)-C(3)-C(4)	118.1(3)
Li'(1)-Li(1)-N(2)	123.7(3)	C(2)-C(3)-N(1)	115.0(3)
O(1)-Li(1)-O'(1)	94.2(2)	C(2)-C(3)-C(4)	126.8(3)
O(1)-Li(1)-N(2)	106.6(3)	N(2)-C(5)-S(2)	115.7(2)
O(1)-Li(1)-N(3)	111.7(3)	S(2)-C(6)-C(7)	111.9(2)
N(1)-Li(1)-N(2)	115.2(3)	N(2)-C(7)-C(8)	119.6(3)
H(1)-O(1)-H(2)	105.0(4)	C(6)-C(7)-N(2)	113.6(3)
C(1)-N(1)-C(3)	111.6(3)	C(6)-C(7)-C(8)	126.8(3)
C(5)-N(2)-C(7)	110.1(3)		

Hoofstuk 6

Tabel 6.2.12. Kristaldata en struktuurverfyning van kompleks 23

Empiriese formule	$C_{16}H_{22}LiN_4O_2S_6$
Molêre massa	508.62 g.mol ⁻¹
Temperatuur	173 K
Golflengte	0.71073 Å
Kristalsisteem	Monoklinies
Ruimtegroep	P21/c
Eenheidseldimensies	a=6.5148(2) Å; a=90.00° b=17.7495(5) Å; β=94.845(10)° c=10.5718(3) Å; γ=90.00°
Volume	1218.10(6) Å ³
Z	2
Absorpsiekoëffisient (μ/cm ⁻¹)	0.581
Absorpsiekorreksie	geen
F (000)	528
Kristalgrootte	0.1 x 0.1 x 0.1 mm
γ-gebied vir data opname	1.41=γ=27.48°
hkl-gebiede	-8=h=7, -19=k=22, -11=l=13
Refleksies opgeneem	6479
Unieke refleksies gebruik vir verfyning	2619
Data / parameters	144
GoF ('Goodness of Fit')	1.023
Finale R-indeks [I>2d(I)]	R = 0.0460, wR = 0.1044
R-indeks (alle data)	R = 0.0774, wR = 0.1161

6.3 Eksperimenteel

6.3.1 Struktuur van $[(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{SMe})\overline{\text{SC}=\text{CHCH}=\text{CS}}]$, (3)

Die kristal- en molekulêrestruktuur van kompleks **3** is deur Dr. G. Wessels (Departement Chemie, Universiteit van Stellenbosch) opgelos. 'n Geel prismatiese kristal van kompleks **3** is op 'n glasvesel gemonteer en na 'n Nonius Kappa SSD difraktometer oorgedra. Die data is met monochromatiese Mo- K_α -straling van golflengte (?) 0.17073Å openeem en I Loenz- en polarisasie effekte gekorrigeer. Die posisie van die swaarste atoom is deur Patterson-sintese bepaal en anisotropiese verplasingparameters is vir al die ander atome (behalwe die H-atome) gebruik. Die H-atome is in berekende posisies geplaas. Die rekenaar program SHELX-97 is vir sie struktuurbeplanning en verfyning van die atoomkoördinate gebruik. Bykomende inligting aangaande die struktuur is verkrygbaar by Dr. G. Wessels, Departement Chemie, Universiteit van Stellenbosch.

6.3.2 Struktuur van $[(\text{CO})_5\text{CrS}=\text{C}(\text{SMe})_2]$, (4)

Die struktuurbeplanning is presies uitgevoer soos dit vir kompleks **3** beskryf is. Bykomende inligting aangaande die struktuur is verkrygbaar by Dr. G. Wessels, Departement Chemie, Universiteit van Stellenbosch.

6.3.3 Struktuur van $[(\text{CO})_5\text{CrS}(\text{Me})\overline{\text{C}=\text{CHCH}=\text{CHS}}]$, (14)

Geel naaldvormige kristalle is gebruik vir die kristalstruktuurbepalings. Die struktuurbepalings is presies gedoen soos dit vir kompleks **3** beskryf is. Bykomende inligting aangaande die struktuur is verkrygbaar by Dr. G. Wessels, Departement Chemie, Universiteit van Stellenbosch.

6.3.4 Struktuur van die Li-kompleks, (20)

Die kristal- en molekulêrestruktuur van kompleks **20** is deur Dr. G. Wessels (Departement Chemie, Universiteit van Stellenbosch) opgelos. Oranje-bruin kubiese kristalle is gebruik vir die kristalstruktuurbepalings. Die struktuurbepalings is gedoen soos dit vir kompleks **3** beskryf is. Bykomende inligting aangaande die struktuur is verkrygbaar by Dr. G. Wessels, Departement Chemie, Universiteit van Stellenbosch.

6.4 Literatuur

- [1] M. E. Peach, C. Burschka, *Can. J. Chem.*, 1982, **60**, 2029.
 - [2] D. E. Halverson, G. M. Reisner, G. R. Dobson, I. Bernal, T. L. Mulcahy, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 4285.
-

Hoofstuk 6

-
- [3] (a) H. G. Raubenheimer, J. C. A. Boeyens, S. Lotz, *J. Organomet. Chem.*, 1976, **112**, 145. (b) K. H. Jogun, J. J. Stezowski, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1979, **35**, 2310. (c) R. Aumann, J. Schroder, C. Kruger, R. Goddard, *J. Organomet. Chem.*, 1989, **378**, 185. (d) H. Fischer, K. Treier, U. Gerbing, J. Hofman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 667.
- [3] (e) M. L. Rodriguez, C. Ruiz-Perez, I. Brito, C. Diaz, J. Cuevas, G. Conzales, V. Menriquez, *J. Organomet. Chem.*, 1989, **377**, 235. (f) H. Fischer, U. Gerbing, K. Treier, J. Hofman, *Chem. Ber.*, 1990, **123**, 725. (g) M. L. Rodriguez, L. Brito, C. Diaz, G. Conzalez, V. Menriquez, *J. Organomet. Chem.*, 1992, **425**, 49.
- [4] G. H. Barnett, M. K. Cooper, M. McPartlin, G. B. Robertson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1978, 587.
- [5] E. N. Baker, N. G. Larsen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1976, 1769.
- [6] M. F. Lappert, D. B. Shaw, G. M. McLaughlin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1979, 427.
- [7] J. Flynn, Jr., V. V. Badiger, W. E. Truce, *J. Org. Chem.*, 1963, **28**, 2298.
- [8] G. J. Kruger, L. Linford, H. G. Raubenheimer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 2337.
- [9] D. J. Darensbourg, B. J. Frost, A. Derecskei-Kovacs, J. H. Reibenspies, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 4715.
- [10] W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.*, 1985, **24**, 353.
- [11] P. C. Andrews, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1995, 4059.
- [12] N. S. Poonia, A. V. Bajaj, *Chem. Rev.*, 1979, **79**, 390.
-