

**BEREIDING EN KARAKTERISERING VAN DIKERNIGE
KOMPLEKSE UITGAANDE VAN
CHROOMHEKSAKARBONIEL EN GROEP 4
METALLOSENE**

LIZETTE VAN NIEKERK

Tesis ingelewer ter voldoening aan die vereistes vir die graad van

MAGISTER



NATUURWETENSKAPPE

aan die

UNIVERSITEIT VAN STELLENBOSCH

Studieleier: Prof. H. G. Raubenheimer

Desember 2000

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

Hierdie studie behels die bereiding en karakterisering van nuwe dikernige metaal-oksikarbeenkomplekse vanuit sirkonoseen of titanoseen en mono- of didentate karbeenkompleksanione van chroom. Voorts word die studie van 'n (tiasoliel)tiokarboksilaat as moontlike ligand vir titanoseen gerapporteer en twee dimetalliese isosianiedkomplekse van chroom en titaan vanuit bensoksasool as voorloper, word ook beskryf.

Die reaksie van RLi ($R = Me, Ph$ of Bu) met $[Cr(CO)_6]$ lewer die oksikarbeenkompleksanione $[(CO)_5Cr\{=C(R)O\}]^-$ wat verder met $[Cp_2MCl_2]$ ($M = Zr$ of Ti) reageer om metaaloksikarbeenkomplekse $[(CO)_5Cr\{=C(R)OM(Cl)Cp_2\}]$ ($R = Me$ of $Ph, M = Zr; R = n-Bu, M = Ti$) te vorm. Hierdie verbindings toon buitengewone hoë katalitiese aktiwiteit vir die polimerisasie van etileen en die oligomerisasie van langer ketting α -olefiene. Die eerste kristalstruktuur van 'n sirkonoksikarbeenkompleks van chroom, $[(CO)_5Cr\{=C(Me)O-Zr(Cl)Cp_2\}]$, waarin die metaaloksikarbeenligand monodentaaat optree, is bepaal. Die molekulêre struktuur toon 'n $Cr-C_{karbeen}$ -bindingslengte van $2.052(5) \text{ \AA}$, 'n kenmerkende kort $C_{karbeen}-O$ -bindingslengte $\{1.268(6) \text{ \AA}\}$ en 'n byna lineêre $C_{karbeen}-O-Zr$ -hoek $\{170.5(3)^\circ\}$.

Indien $[Cr(CO)_6]$ met gelitiseerde tiasole reageer vorm $[(CO)_5Cr(=C\{\overline{C=NCR^1=CR^2S}\}O)]^-$ ($R^1 = Me, R^2 = H; R^1 = Me, R^2 = Me; R^1R^2 = C_4H_4-o$) wat in 'n reaksie met $[Cp_2TiCl_2]$ didentaaat koördineer om, heel onverwags, die gereduseerde, paramagnetiese titaan(III)-oksikarbeenkomplekse $[(CO)_5Cr(=C\{\overline{C=NCR^1=CR^2S}\}OTiCp_2)]$ te lewer. Die teenwoordigheid van die vyflichelaatring is deur 'n X-straal kristallografiese studie van $[(CO)_5Cr(=C\{\overline{C=NCMe=CHS}\}OTiCp_2)]$ aangetoon. 'n $Cr-C_{karbeen}$ -bindingslengte van $2.067(2) \text{ \AA}$ en 'n kort $C_{karbeen}-O$ -bindingslengte $\{1.265(3) \text{ \AA}\}$ is gevind.

4-Metieltiasol-2-ielitium ondergaan 'n invoegingsreaksie met COS om die litium-(tiasoliel)tiokarboksilaat $[SCH=C(Me)N=CC(O)S]Li$ te lewer wat onder verskeie reaksiekondisies geen kompleks met $[Cp_2TiCl_2]$ vorm nie. Die tiol ester $[SCH=C(Me)N=CC(O)SMe]$ is verkry deur alkilering met $CF_3SO_3CH_3$ in diëtieleter. Die sout $[SCH=C(Me)NH=C-C(O)SH][SO_3CF_3]$ wat uit 'n reaksie van die litiumkarboksilaat met CF_3SO_3H ontstaan, reageer ook nie met $[Cp_2TiCl_2]$ in die teenwoordigheid van NaH nie. Slegs die dimeriese ontbindingsprodukt $[(Cp_2TiCl_2)O]$ vorm indien tiokarboksieltinverbindings, $[Bu_2Sn(Cl)-\{SC(O)C=NC(Me)=CHS\}]$ en $[Bu_2Sn\{SC(O)C=NC(Me)=CHS\}_2]$ gebruik word.

Ten slotte is 'n poging aangewend om nog 'n verbinding te berei waarin 'n anioniese karbeenkompleks didentaat funksioneer. Die opeenvolgende reaksie van $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ met gelitiseerde bensoksasool en $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ lewer verrassend die mono- en diisosianiedkomplekse $[(\text{CO})_5\text{Cr}\{\text{CNC}(\text{C}_4\text{H}_4\text{-o})\text{COTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2\}]$ en $[(\text{CO})_4\text{Cr}\{\text{CNC}(\text{C}_4\text{H}_4\text{-o})\text{CO}\}_2\text{-TiCp}_2]$. Indien bensoksasool gedeprotoneer word ontstaan 'n ewewig tussen die sikliese bensoksasolielioon en die oopketting gelitiseerde (2-oksifeniel)isosianied. Beide reageer: die bensoksasolielanion met $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ om 'n karbeenkompleksanion te vorm en die isosianied wat die asielligand weer substitueer. Die diisosianiedkompleks wat vorm, reageer om 'n twaalfid-chelaatring met Cp_2Ti te vorm. Die kristal- en molekulêre struktuur van $[(\text{CO})_5\text{Cr}\{\text{CNC}(\text{C}_4\text{H}_4\text{-o})\text{COTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2\}]$ is bepaal en toon 'n $\text{C}_{\text{isosianied}}\text{-N}$ -bindingslengte van $1.156(4) \text{ \AA}$ en 'n $\text{C}_{\text{isosianied}}\text{-N-C}$ -bindingshoek van $177.7(3)^\circ$.

Summary

This study comprises the preparation and characterization of new dinuclear metaloxycarbene complexes from zirconocene or titanocene and carbene complex anions of chromium that function as mono- or didentate ligands. In addition, the study of a (thiazolyl)thiocarboxylate as a possible ligand for titanocene is reported and two novel dimetallic isocyanide complexes of chromium and titanium from bensoxazole as precursor are also described.

The reaction of RLi (R = Me, Ph or Bu) with $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ affords the oxycarbene complex anions $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{R})\text{O}]^-$ which yield metaloxycarbene complexes $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{R})\text{O}-\text{M}(\text{Cl})\text{Cp}_2]$ (R = Me or Ph, M = Zr; R = *n*-Bu, M = Ti) upon subsequent reaction with $[\text{Cp}_2\text{MCl}_2]$ (M = Zr or Ti). These compounds show extraordinary high catalytic activity in the polymerization of ethylene and the oligomerization of longer chain α -olefins. The first crystal structure of a zirconoxy carbene complex of chromium, $[(\text{CO})_5\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{OZr}(\text{Cl})\text{Cp}_2]$, in which monodentate coordination of the metaloxycarbene ligand occurs, has been determined. The molecular structure shows a Cr-C_{carbene} bond length of 2.052(5) Å, a typical short C_{carbene}-O distance {1.268(6) Å} and an almost linear C_{carbene}-O-Zr angle {170.5(3)°}.

Treatment of $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ with lithiated thiazoles affords $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\overline{\text{C}=\text{NCR}^1=\text{CR}^2\text{S}})\text{O}]^-$ (R¹ = Me, R² = H; R¹ = Me, R² = Me; R¹R² = C₄H_{4-o}) which act as didentate ligands when reacted with $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ and yield, quite unexpectedly, the reduced, paramagnetic titan(III)oxycarbene complexes $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\overline{\text{C}=\text{NCR}^1=\text{CR}^2\text{S}})\text{OTiCp}_2]$. The presence of the five-membered chelate ring has been confirmed by an X-ray crystallographic study of $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\overline{\text{C}=\text{NCR}^1=\text{CR}^2\text{S}})\text{OTiCp}_2]$. The Cr-C_{carbene} bond length is 2.067(2) Å and the C_{carbene}-O distance {1.265(3) Å} is relatively short (*vide supra*).

The lithium(thiazolyl)thiocarboxylate $[\overline{\text{SCH}=\text{C}(\text{Me})\text{N}=\text{CC}(\text{O})\text{S}}]\text{Li}$ forms when 4-methylthiazol-2-yl lithium undergoes an insertion with COS but does not yield any coordination products when reacted with $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ under a number of different reaction conditions. Upon alkylation with CF₃SO₃CH₃ in diethyl ether the thiolester $[\overline{\text{SCH}=\text{C}(\text{Me})\text{N}=\text{CC}(\text{O})\text{SMe}}]$ is isolated. $[\overline{\text{SCH}=\text{C}(\text{Me})\text{NH}=\text{CC}(\text{O})\text{SH}}][\text{SO}_3\text{CF}_3]$ that results from a reaction between the lithiumcarboxylate and CF₃SO₃H, are also unreactive towards $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ even in the presence of NaH. When thiocarboxylate tin compounds, $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Cl})\{\overline{\text{SC}(\text{O})-\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}}\}]$ and $[\text{Bu}_2\text{Sn}\{\overline{\text{SC}(\text{O})-\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}}\}_2]$ are used instead, only the dimeric decomposition product $[(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}]$ is obtained.

Finally, the sequential reaction of $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ with lithiated benzoxazole and $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ surprisingly affords the mono- and diisocyanide complexes $[(\text{CO})_5\text{Cr}\{\text{CNC}(\text{C}_4\text{H}_4\text{-}o)\text{CO-Ti}(\text{Cl})\text{Cp}_2\}]$ and $[(\text{CO})_4\text{Cr}\{\text{CNC}(\text{C}_4\text{H}_4\text{-}o)\text{CO}\}_2\text{TiCp}_2]$. The deprotonation of benzoxazole leads to an equilibrium between the cyclic benzoxazolyl anion and the acyclic (2-lithiooxyphenyl)isocyanide. The initially formed heterocyclic carbene complex anion, formed from benzoxazol-2-yl lithium, is substituted by the isocyanide and after transmetallation, titanium-containing dinuclear compounds are produced. The diisocyanide chromium complex forms a twelve-membered chelate ring with Cp_2Ti . The crystal and molecular structure of $[(\text{CO})_5\text{Cr}\{\text{CNC}(\text{C}_4\text{H}_4\text{-}o)\text{CO}\}\text{Ti}(\text{Cl})\text{Cp}_2]$ has been determined and shows a $\text{C}_{\text{isocyanide}}\text{-N}$ distance of 1.156(4) Å and a $\text{C}_{\text{isocyanide}}\text{-N-C}$ angle of 177.7(3)°.

Inhoudsopgawe

| | |
|----------------------------|-----|
| Opsomming | i |
| Summary | iii |
| Inhoudsopgawe | v |
| Bedankings | ix |
| Afkortings | x |

HOOFSTUK I

Inleiding en Doelstellings

| | |
|---|----------|
| 1.1 Inleiding | 1 |
| 1.1.1 Karbeenkomplekschemie | 2 |
| 1.1.2 Asole | 5 |
| 1.2 Doelwitte gestel vir hierdie ondersoek | 8 |

HOOFSTUK 2

Oksikarbeenkompleksanione van Cr⁰ as ligande vir groep 4 metale: Die bereiding van metaaloksikarbeenkomplekse

| | |
|--|-----------|
| 2.1 Inleiding | 10 |
| 2.1.1 Literatuuroorsig en agtergrond | 10 |
| 2.1.2 Doelwitte gestel vir hierdie gedeelte van die ondersoek | 22 |
| 2.2 Resultate en bespreking | 26 |
| 2.2.1 Sirkon(IV)oksi- en titaan(IV)oksi-karbeenkomplekse vanuit monodentate Cr ⁰ -karbeenkompleksanione | 26 |
| 2.2.1.1 Bereiding van [(CO) ₅ Cr{=C(Ph)O}][NEt ₄] (1), [(CO) ₅ Cr{=C(Ph)OZr(Cl)Cp ₂ }] (2), [(CO) ₅ Cr{=C(Me)O}][NEt ₄] (3), [(CO) ₅ Cr{=C(Me)OZr(Cl)Cp ₂ }] (4), [(CO) ₅ Cr{=C(<i>n</i> -Bu)O}]Li (5) en [(CO) ₅ Cr{=C(<i>n</i> -Bu)OTi(Cl)Cp ₂ }] (6) | 26 |

| | | |
|---------|---|----|
| 2.2.1.2 | Spektroskopiese karakterisering van $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{Ph})\text{O}][\text{NEt}_4]$ (1), $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{Ph})\text{OZr}(\text{Cl})\text{Cp}_2]$ (2), $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{Me})\text{O}][\text{NEt}_4]$ (3), $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{Me})\text{OZr}(\text{Cl})\text{Cp}_2]$ (4), $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(n\text{-Bu})\text{O}]\text{Li}$ (5) en $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(n\text{-Bu})\text{OTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2]$ (6)..... | 28 |
| 2.2.1.3 | Kristal- en molekulêre struktuur van $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{Me})\text{OZr}(\text{Cl})\text{Cp}_2]$ (4) | 45 |
| 2.2.1.4 | Reaksies met $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ as uitgangstof | 50 |
| 2.2.2 | Titaan(III)oksikarbeenkomplekse vanuit didentate, tiasool- gefunksionaliseerde Cr^0 karbeenkompleksanione en $[\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{IV}}\text{Cl}_2]$ | 51 |
| 2.2.2.1 | Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{OTiCp}_2]$ (7), $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})\text{S}\}\text{OTiCp}_2]$ (8) en $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\text{C}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{S}-o\}\text{OTiCp}_2]$ (9)..... | 51 |
| 2.2.2.2 | Spektroskopiese karakterisering van $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{OTiCp}_2]$ (7), $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})\text{S}\}\text{OTiCp}_2]$ (8) en $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\text{C}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{S}-o\}\text{OTiCp}_2]$ (9)..... | 60 |
| 2.2.2.3 | Kristal- en molekulêre struktuur van $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{OTiCp}_2]$ (7) | 67 |
| 2.2.3 | Reaksie van $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{O}]\text{Li}$ (10a) met $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ | 71 |
| 2.2.4 | Katalise | 73 |
| 2.3 | Samevatting en moontlikhede vir verdere ondersoek | 75 |
| 2.4 | Eksperimenteel | 78 |
| 2.4.1 | Algemeen | 78 |
| 2.4.2 | Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{Ph})\text{O}][\text{NEt}_4]$ (1)..... | 79 |
| 2.4.3 | Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{Ph})\text{OZr}(\text{Cl})\text{Cp}_2]$ (2) | 79 |
| 2.4.4 | Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{Me})\text{O}][\text{NEt}_4]$ (3) | 80 |
| 2.4.5 | Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{Me})\text{OZr}(\text{Cl})\text{Cp}_2]$ (4)..... | 80 |
| 2.4.6 | Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(n\text{-Bu})\text{O}]\text{Li}$ (5) en $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(n\text{-Bu})\text{OTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2]$ (6) | 80 |
| 2.4.7 | Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{OTiCp}_2]$ (7)..... | 81 |
| 2.4.8 | Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})\text{S}\}\text{OTiCp}_2]$ (8)..... | 82 |
| 2.4.9 | Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\text{C}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{S}-o\}\text{OTiCp}_2]$ (9)..... | 82 |
| 2.4.10 | Struktuur van $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{Me})\text{OZr}(\text{Cl})\text{Cp}_2]$ (4) | 82 |
| 2.4.11 | Struktuur van $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{OTiCp}_2]$ (7) | 83 |

HOOFSTUK 3

Verdere ondersoek na moontlike Ti^{III}-komplekse met asoolgefunktionaliseerde vyflid-chelaatringe

| | | |
|------------|--|-----|
| 3.1 | Inleiding | 86 |
| 3.1.1 | Doelwitte gestel vir hierdie gedeelte van die ondersoek | 86 |
| 3.1.2 | Literatuuroorsig en agtergrond | 91 |
| 3.2 | Resultate en bespreking | 107 |
| 3.2.1 | Tiokarboksielsuurderivate | 107 |
| 3.2.1.1 | Bereiding van $[\overline{\text{SCH}=\text{C}(\text{Me})\text{N}=\text{CC}(\text{O})\text{S}}]\text{Li}$ (12), $[\overline{\text{SCH}=\text{C}(\text{Me})\text{N}=\text{CC}(\text{O})\text{SMe}}]$ (13) en $[\overline{\text{SCH}=\text{C}(\text{Me})\text{NH}=\text{CC}(\text{O})\text{SH}}][\text{SO}_3\text{CF}_3]$ (14) | 107 |
| 3.2.1.2 | Bereiding van $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Cl})\{\overline{\text{SC}(\text{O})\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}}\}]$ (15), $[\text{Bu}_2\text{Sn}\{\overline{\text{SC}(\text{O})\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}}\}_2]$ (16) en $[(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}]$ (17) | 112 |
| 3.2.1.3 | Spektroskopiese karakterisering van $[\overline{\text{SCH}=\text{C}(\text{Me})\text{N}=\text{CC}(\text{O})\text{S}}]\text{Li}$ (12), $[\overline{\text{SCH}=\text{C}(\text{Me})\text{N}=\text{CC}(\text{O})\text{SMe}}]$ (13) en $[\overline{\text{SCH}=\text{C}(\text{Me})\text{NH}=\text{CC}(\text{O})\text{SH}}][\text{SO}_3\text{CF}_3]$ (14) | 113 |
| 3.2.1.4 | Spektroskopiese karakterisering van $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Cl})\{\overline{\text{SC}(\text{O})\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}}\}]$ (15), $[\text{Bu}_2\text{Sn}\{\overline{\text{SC}(\text{O})\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}}\}_2]$ (16) en $[(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}]$ (17) | 117 |
| 3.2.1.5 | Struktuur van $[(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}]$ (17) | 123 |
| 3.2.2 | Dikernige isosianiedkomplekse vanuit bensoksasool | 123 |
| 3.2.2.1 | Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{CrCNC}(\text{C}_4\text{H}_4\text{-o})\text{COTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2]$ (18) en $[(\text{CO})_4\text{Cr}\{\overline{\text{CNC}(\text{C}_4\text{H}_4\text{-o})\text{CO}}\}_2\text{TiCp}_2]$ (19) | 123 |
| 3.2.2.2 | Spektroskopiese karakterisering van $[(\text{CO})_5\text{CrCNC}(\text{C}_4\text{H}_4\text{-o})\text{COTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2]$ (18) en $[(\text{CO})_4\text{Cr}\{\overline{\text{CNC}(\text{C}_4\text{H}_4\text{-o})\text{CO}}\}_2\text{TiCp}_2]$ (19) | 135 |
| 3.2.2.3 | Kristal- en molekulêre struktuur van $[(\text{CO})_5\text{CrCNC}(\text{C}_4\text{H}_4\text{-o})\text{COTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2]$ (18) | 151 |
| 3.3 | Samevatting en moontlikhede vir verdere ondersoek | 155 |
| 3.4 | Eksperimenteel | 157 |
| 3.4.1 | Algemeen | 157 |
| 3.4.2 | Bereiding van $[\overline{\text{SCH}=\text{C}(\text{Me})\text{N}=\text{CC}(\text{O})\text{S}}]\text{Li}$ (12) | 157 |
| 3.4.3 | Bereiding van $[\overline{\text{SCH}=\text{C}(\text{Me})\text{N}=\text{CC}(\text{O})\text{SMe}}]$ (13) | 157 |
| 3.4.4 | Bereiding van $[\overline{\text{SCH}=\text{C}(\text{Me})\text{NH}=\text{CC}(\text{O})\text{SH}}][\text{SO}_3\text{CF}_3]$ (14) | 158 |

| | | |
|-----------------------------|--|-----|
| 3.4.5 | Bereiding van $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Cl})\{\overline{\text{SC}(\text{O})\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}}\}]$ (15). | |
| | $[\text{Bu}_2\text{Sn}\{\overline{\text{SC}(\text{O})\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}}\}]$ (16) en $[(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}]$ (17) | 158 |
| 3.4.6 | Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{CrCNC}(\text{C}_4\text{H}_4\text{-o})\text{COTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2]$ (18) en | |
| | $[(\text{CO})_4\text{Cr}\{\text{CNC}(\text{C}_4\text{H}_4\text{-o})\text{CO}\}_2\text{TiCp}_2]$ (19) | 159 |
| 3.4.6 | Struktuur van $[(\text{CO})_5\text{CrCNC}(\text{C}_4\text{H}_4\text{-o})\text{COTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2]$ (18) | 159 |
| Kongres bydrae | | 162 |

Bedankings

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

Prof. H. G. Raubenheimer, my studieleier, vir sy toeganklike en besonderse leiding, raad en aanmoediging.

Dr. Stephanie Conje vir haar advies, hulp en onvoorwaardelike bystand.

John Bacsa en Catharine Thompson vir hulle insette en hulp met die kristallografiese struktuurbevestigings.

Mnre. H. Spies en Johan Greyvenstein en Mej. V. Truter vir die opneem van KMR- en massaspektra.

Almal wat gedurende die laboratoriumnavorsing saam met my in die laboratorium gewerk het vir hulle bydraes, hulp en vriendskap.

Die NNS vir finansiële ondersteuning.

My ouers, skoonouers en grootouers vir hulle onderskraging, sorg en gebede.

My man, Francois, vir sy uitsonderlike geduld, bystand en liefde, veral tydens die opskryf van hierdie tesis.

My hemelse Vader.

Afkortings

| | |
|----------------|---|
| Å | Angström (10^{-10} m) |
| AO | Atoomorbitaal |
| bipy | 2,2'-dipiridiel (oftewel 2,2'-bipiridien) |
| Bu | Butiel |
| Cp | Siklopentadiëniel |
| Cp* | 1,2,3,4,5-pentametielsiklopentadiëniel |
| Δ | Verskil tussen twee waardes |
| Et | Etiel |
| Fc | Ferroseniël |
| I ^a | Intensiteit t.o.v. sterkste piek |
| kt | Kamertemperatuur |
| L | Ligand |
| M ⁺ | Molekulêre ionpiek |
| Me | Metiel |
| MO | Molekuulorbitaal |
| MS | Massaspektrometrie |
| Ph | Feniël |
| Pr | Propiel |
| py | Piridien |
| R | Alkiel |
| thf | Tetrahidrofuraan |
| | |
| KMR | Kernmagnetiese resonansie |
| br | Breed |
| δ | Chemiese verskuiwing (dpm) |
| d | Doeblet |
| dd | Doeblet van doeblette |
| dpm | Dele per miljoen |
| J | Koppelingskonstante (Hz) |
| k | Kwartet |
| m | Multiplet |
| s | Singulet |
| t | Triplet |

| | |
|----|-----------------------|
| td | Triplet van doeblette |
| tt | Triplet van triplete |
| IR | Infrarooi |
| br | Breed |
| bs | Baie sterk |
| m | Medium |
| sk | Skouer |
| st | Sterk |
| sw | Swak |

HOOFSTUK I

Inleiding en Doelstellings

1.1 Inleiding

As een van die eerste persone wat 'n poging aangewend het om te beskryf wat die moderne wetenskap behels, het Francis Bacon vroeg in die sewentiende eeu reeds voorgestel dat die doel van wetenskap die verbetering van die mens se lot op aarde is. Vir hom moes hierdie doelwit bereik word deur feite m.b.v. georganiseerde waarneming te versamel en teorieë daaruit af te lei.¹ Gedurende die daaropvolgende eeue het die filosofie van die wetenskap aansienlike ontwikkeling en verandering ondergaan. Die eenvoudige filosofie van Bacon blyk egter tot 'n groot mate steeds die kern te wees van die benadering wat baie wetenskaplikes van dag tot dag volg om sin en betekenis aan hulle werk te gee.

'n Verskeidenheid van diverse onderwerpe het tydens hierdie studie na vore getree. Asole, tiokarboksilate, metallose, karbeenkomplekse, paramagnetiese komplekse en isosianiedkomplekse is van die verbindingstipes wat teëgekem is in die loop van die ondersoek. In elke hoofstuk is daar ter inleiding breedvoerig uitgewy oor die toepaslike onderwerpe en in die bespreking is relevante verwysings ook bondig toegelig.** Slegs 'n kort, algemene inleiding oor *asole* en *karbeenkomplekse*, wat eintlik die kern van die ondersoek vorm, word dus in hierdie hoofstuk ingesluit.

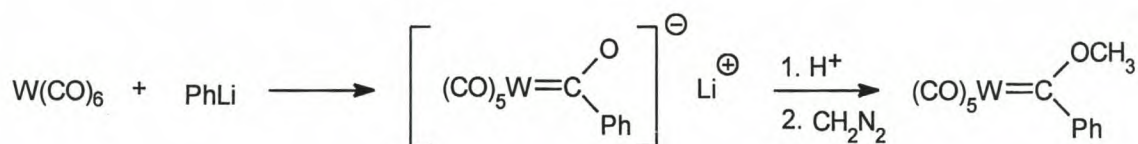
¹A. F. Chalmers, *What's this thing called science?*, 2de Uitgawe, Open University Press, Bristol, 1982, p. xvii.

**Die verwysings in hierdie tesis word onderaan die betrokke bladsy as voetnote getoon. In sommige gevalle word 'n verwysing met 'n nuwe nommer op 'n ander bladsy herhaal sodat dit meer toeganklik vir die leser is.

1.1.1 Karbeenkomplekschemie

Metaalkarbeenkomplekse vorm een van die belangrike verbindingsklasse in organo-metaalchemie en verwys na komplekse waarin formeel 'n dubbelbinding tussen 'n oorgangsmetaal en 'n koolstofdonoratoom geskryf kan word. Karbeenkomplekse speel 'n belangrike rol in metaalgekataliseerde reaksies, veral in die metatese van olefiene.² Die metaalgekoördineerde karbeeneenheid is ook bruikbaar in organiese sinteses vir die vorming van koolstof-koolstofbindings³ en onlangs is die veld van asimmetriese sintese m.b.v. chirale karbeenkomplekse ook betree.⁴

In die algemeen kan metaalkarbeenkomplekse as $L_nM=C(X)Y$ voorgestel word. Die eerste karbeenkompleks, $[(CO)_5W=C(Me)OPh]$, is in 1964 deur Fischer en Maasböl berei. Die sintese het die aanvanklike reaksie tussen wolframheksakarboniel en feniellitium behels om die asielanioon te lewer, wat na aansuring met diasometaan gealkileer kan word (Skema 1.1).⁵



Skema 1.1

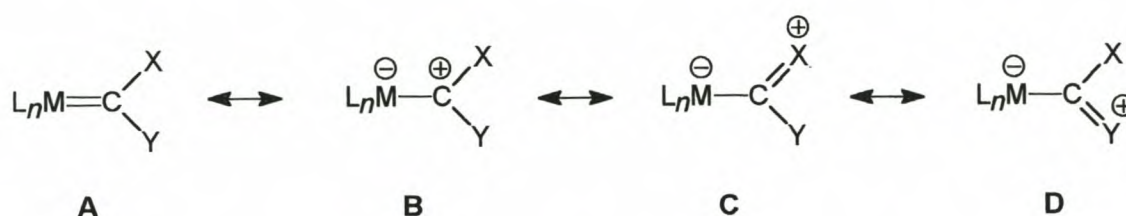
²(a) N. Calderon, E. A. Ofstead en W. A. Judy, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1976, **15**, 401; (b) T. J. Katz, *Adv. Organomet. Chem.*, 1977, **16**, 283; (c) R. H. Grubbs, *Prog. Inorg. Chem.*, 1978, **24**, 1; (d) N. Calderon, J. P. Lawrence en E. A. Ofstead, *Adv. Organomet. Chem.*, 1979, **17**, 449; (e) F. Z. Dörwald, *Metal Carbenes in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999, p.134; (f) R. H. Grubbs en D. M. Lynn in *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, (B. Cornils en W. A. Herrmann, reds.), Wiley-VCH, Weinheim, 1998, p.472.

³(a) K. H. Dötz in *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, p. 191-226; (b) K. H. Dötz, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1984, **23**, 587 (c) M. Brookhart en W. B. Studabaker, *Chem. Rev.*, 1987, **87**, 411; (d) D. F. Havey en D. M. Sigano, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 271.

⁴W. D. Wulff, *Organometallics*, 1998, **17**, 3116.

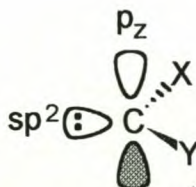
⁵E. O. Fischer en A. Maasböl, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1964, **3**, 580.

Hierdie kompleks is 'n tipiese voorbeeld van 'n sg. *Fischer*-tipe karbeenkompleks waarin X in die algemene karbeenformule gewoonlik 'n heteroatomiese groep, soos OR, NR₂, SR, ens., is. Alkileermiddels soos trialkieloksoniumsoute of metielfluorosulfonaat word egter deesdae by voorkeur tydens die sintese gebruik. Omdat X (en somtyds Y) in Fischer-karbeen komplekse 'n heteroatoom is, speel resonansstrukture C (en soms D) (Skema 1.2), waarin p_π-p_π-interaksie tussen die karbeenkoolstof en die heteroatoom kan plaasvind, 'n belangrike rol in vergelyking met karbeenkomplekse waarin geen heteroatoom aan die koolstofdonoratoom gekoppel is nie (*vide infra*).



Skema 1.2

Vry karbene, :C(X)Y, kan in beide triplet- en singuletoestande bestaan, maar dié wat heteroatome in die X- en/of Y-posisie bevat is geneig om in 'n singuletoestand te verkeer. Sodoende kan die elektronpaar in die sp²-orbitaal (Figuur 1.1) aan 'n metaal gedoneer word om 'n σ-binding te vorm, terwyl die p_z-orbitaal beskikbaar is vir π-elektronterugdonasie vanaf die metaal of vanaf die substituent, X en Y, soos van toepassing. Die mate van π-terugdonasie vanaf die metaal na die karbeenkoolstof, en dus die dubbelbindingkarakter van die M-C_{karbeen}-binding, hang van die π-donasie-eienskappe van die substituent, X en Y, asook die π-akseptor-eienskappe van die ander ligande, L_n, om die metaal, af.

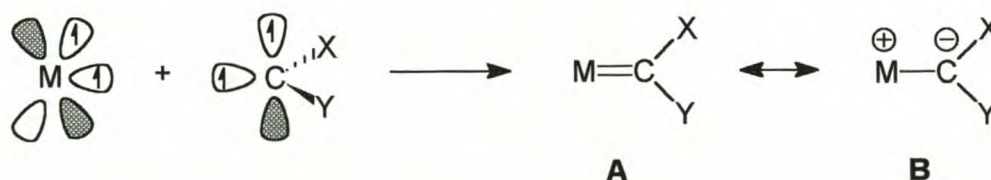


Figuur 1.1 Singuletoestand van 'n Fischer-karbeen

Fischer-karbeenkomplekse word derhalwe ook gekenmerk deur metale in lae oksidasietoestande met π -akseptorligande, soos CO en CNR, en 'n elektrofiliese karbeenkoolstof (bydrae van struktuur **B** in Skema 1.2). Omdat resonansvorm **C** gewoonlik 'n belangrike bydrae lewer in Fischer-karbeenkomplekse is die M-C_{karbeen}-binding korter as die verwagte enkelbinding, maar te lank vir 'n 'egte' M-C-dubbelbinding en het dus 'n bindingsorde tussen een en twee. Aangesien dit gebruiklik is om karbeenkomplekse soos in resonansstruktuur **A** (Skema 1.2) te skryf sal so 'n skryfwyse ook deurgaans in hierdie tesis gebruik word, alhoewel die korrekte elektronverspreiding nie noodwendig hierdeur aangedui word nie.

By metaaloksikarbeenkomplekse, wat Fischerkarbeenkomplekse is en o.a. tydens hierdie ondersoek berei is, is addisionele bydraende strukture tot dié in Skema 1.2 ter sprake. Strukturele analyses toon dat aansienlike korter C_{karbeen}-O-bindings as in alkoxi-karbeenkomplekse in hierdie komplekse voorkom. 'n Groter bydrae van een of meer asielresonansvorme, wat volledig in Hoofstuk 2 bespreek word, is waarskynlik hier ter sprake.

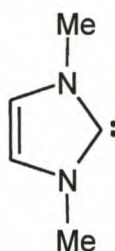
Tien jaar na Fischer se ontdekking het Schrock in die V.S.A. 'n groep nukleofiliese karbeenkomplekse waarvan $[(\text{Me}_3\text{CCH}_2)_3\text{Ta}=\text{C}(\text{H})\text{CMe}_3]$ 'n voorbeeld is, geïsoleer.⁶ Hierdie komplekse word *Schrock*-tipe karbeenkomplekse of alkilideenkomplekse genoem en word gekenmerk deur die voorkoms van vroeë oorgangsmetale in hoë oksidasietoestande sonder π -akseptorligande en die afwesigheid van π -akseptor substituenten, X en Y, op die karbeenkoolstof. In hierdie geval is die vry karbeen waarskynlik in 'n triplettoestand en twee orbitale op die karbeen, elk met 'n ongepaarde elektron, sou met twee metaalorbitale wat elk een elektron bydra, kon oorvleuel (Skema 1.3). Die resonansstrukture in Skema 1.3 toon dat die bydrae van struktuur **B** die karbeenkoolstof nukleofilies sal laat.



Skema 1.3

⁶R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 6796.

'n Opwindende nuwe veld in karbeenchemie het ontwikkel toe Arduengo III sowat 'n dekade gelede die eerste kristallyne vrye karbeen 1,3-di-1-adamantielimidasol-2-inilideen, berei het.⁷ Die bereiding van verskeie ander minder steriesgehindere, "bottelbare" karbene, soos 1,3-dimetielimidasol-2-inilideen (Figuur 1.2),⁸ het gevolg en die belangstelling in heterosikliese oorgangsmetaalkarbeenkomplekse het sedertdien steeds toegeneem. Verskeie imidasolinilideenkomplekse is reeds berei, alhoewel nie noodwendig vanuit die vry karbeen nie, en sal in hierdie tesis *Lappert-Öfele*-tipe karbeenkomplekse, na die eerste navorsers wat sulke komplekse onafhanklik van mekaar geïsoleer en bestudeer het, genoem word.⁹



Figuur 1.2 1,3-dimetielimidasol-2-inilideen

In hierdie ondersoek is hoofsaaklik Fischer-tipe karbeenkomplekse en die oorspronklike sintetiese roete daarvan van belang. Die ander tipe karbeenkomplekse is slegs as agtergrond genoem.

1.1.2 Asole

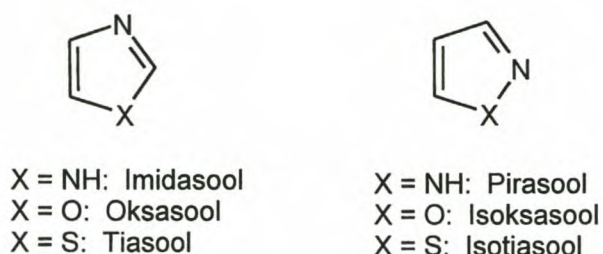
In die organiese chemie is talle groepe heterosikliese, aromatiese en pseudo-aromatiese verbindings, waaronder die asole, bekend. In die algemeen verwys asole na aromatiese

⁷A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow en M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 361.

⁸(a) A. J. Arduengo, III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow en M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 5530; (b) A. J. Arduengo, J. R. Goerlich en W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 11027; (c) N. Kuhn en T. Kratz, *Synthesis*, 1993, 561.

⁹(a) K. Öfele, *J. Organomet. Chem.*, 1968, **12**, 42; (b) K. Öfele, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1969, **8**, 916; (c) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert en P. L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977, 2160; (d) M. F. Lappert, P. L. Pye en G. M. McLaughlin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977, 1272; (e) M. F. Lappert en P. L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977, 1283.

vyflid-heterosikliese verbindings wat een stikstof- en minstens een ander heteroatoom bevat. Hierdie verbindings is dus struktureel ekwivalent aan die siklopentadiëniel-anioon waarvan twee of meer van die koolstofatome met spesifieke heteroatome vervang is. Tipiese asole word in Figuur 1.3 getoon.



Figuur 1.3 Voorbeelde van tipiese asole

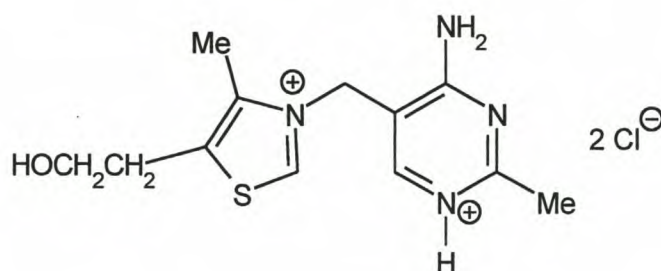
Die verskillende heteroatome in die X-posisie (Figuur 1.3) het 'n redelike sterk invloed op die chemiese eienskappe van die onderskeie asole. Die ringkoolstowwe in imidasool en pirasool se reaktiwiteit t.o.v. elektrofiliese reagense stem ooreen met dié van tipiese aromaties-gestabiliseerde verbindings. Oksasool toon weer soortgelyke eienskappe as tipiese diëne sodat elektronryke oksasole aan Diels-Alder reaksies met elektronarm diënofiele deelneem, terwyl tiasole dit slegs in uitsonderlike gevalle doen.¹⁰ Die aromatisiteit van tiasool blyk tussen dié van imidasool en oksasool te wees. Imidasool (1-gesubstitueer), tiasool en oksasool kan egter selektief op die koolstofatoom in die 2-posisie met sterk basisse, soos BuLi, gedeprotoneer word. Dié reaksie is van die uiterste belang vir hierdie studie en komplikasies wat tydens die litiëring van bensoksasole gevind is, word in Hoofstuk 3 bespreek.

Hierdie studie handel in besonder oor die gebruik van tiasole en oksasole om dimetaliese komplekse te vorm. Die oksasoolring is swak verteenwoordig in die natuur.¹⁰ 2,5-Diariëloksasole fluoresseer egter en het kommersiële toepassing gevind as die opgeloste stof in vloeibare sintillators, optiese ophelderingsagente ("brightening agents") en

¹⁰T. L. Gilchrist, *Heterocyclic Chemistry*, 2de Uitgawe, Longman, Harlow, 1992, p. 307.

laseraktiewe media. Oksasole is ook belangrik in blykmiddels, farmaseutiese produkte en fotografie.¹¹

Die tiasoolringstelsel kom egter algemeen in natuurlike produkte voor aangesien dit deur die siklisering van sistienresidu's in peptiede vorm.¹⁰ Die bekendste natuurlike tiasoolderivate is waarskynlik vitamien B₁ (tiamien) (Figuur 1.4) en die penisilliene.¹² Breslow en medewerkers het ondersoek ingestel na die aard van die biochemiese katalitiese werking van tiamien. Hul bevindings het beide 'n biochemiese vraagstuk opgelos en ook indirek aanleiding gegee tot die nuwe veld van gestabiliseerde karbene. Die Priestly-medalje is dan ook tereg in 1999 aan Ronald Breslow toegeken.¹³



Figuur 1.4 Struktuur van Vitamien B₁ (tiamien)

Talle voorbeelde van komplekse tussen metaalione en neutrale asole en asoolanione is gerapporteer. Die oorvleueling tussen die d-orbitale van die metaal en die asool se π -orbitale word as die rede vir die verhoogde stabiliteit van hierdie komplekse beskou.¹⁴ Chelaatkomplekse kan ook vorm indien die asool 'n α -substituent met 'n geskikte donoraatom bevat.¹⁴ Tydens hierdie studie het nuwe koördinasiemoontlikhede van tiasole en oksasole ook aan die lig gekom en dit word verder in besonderhede in die betrokke hoofstukke bespreek.

¹¹(a) A. F. Pozharskii, A. T. Soldatenkov en A. R. Katritzky, *Heterocycles in Life and Society*, John Wiley & Sons, Chichester, 1997, p. 195-204; (b) I. J. Turchi en M. J. S. Dewar, *Chem. Rev.*, 1975, **75**, 389.

¹²M. Sainsbury in *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, 2de Uitgawe, (S. Coffey en M. F. Ansell, reds.), Elsevier, Amsterdam, 1986, vol. IV, Deel C, p. 399.

¹³R. L. Rawls, *Chemical and Engineering News*, 22 Maart 1999, p. 33.

¹⁴A. R. Katritzky, *Handbook of Heterocyclic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1985, p. 303.

1.2 Doelwitte gestel vir hierdie ondersoek

Om vooraf doelwitte vir 'n studie te formuleer en daarby te hou gedurende die ondersoek is soms 'n moeilike taak. Soos wat 'n navorsingsprojek vorder en resultate verkry word, duik talle nuwe vrae telkens op en moet die uiteindelijke doelwitte gereeld aangepas of geherformuleer word. George Bernard Shaw skryf in sy voorwoord tot 'The Doctor's Dilemma' in 1911: "Science becomes dangerous only when it imagines that it has reached its goal." Om doelwitte vir 'n navorsingsprojek te stel en te behaal is gewoonlik slegs die beginpunt vir nog talle nuwe studies en meestal transformeer verrassende resultate 'n roetine-ondersoek in 'n avontuurtog.

Een van die breë doelstellings van hierdie studie was om *nuwe oorgangsmetaalkomplekse* te berei. Sodoende word die fundamentele kennis oor organometalkomplekse uitgebrei en kan insig in die meganisme van katalitiese prosesse of stoichiometriese reaksies moontlik verkry word deur die nuwe komplekse en hulle eienskappe te bestudeer. Moontlikhede vir latere industriële toepassings kan dus geskep word en die waarde van voortgesette fundamentele navorsing kan nie onderskat word nie.

Meer spesifiek is 'n poging aangewend om nuwe metaaloksikarbeenkomplekse vanuit die koördinasie van oksikarbeenkompleksanione van chroom aan groep 4 metaalione, Ti^{IV} en Zr^{IV} , te berei. Die eerste gedeelte van die ondersoek is toegespits op die bereiding van metaaloksikarbeenkomplekse waarin die oksikarbeenligand monodentaat funksioneer. Die beoogde sintetiese roete stem met 'n prosedure wat vroeër deur Fischer gebruik is, ooreen. Deur 'n oksikarbeenkompleksanion met 'n groep 4 metalloseen te behandel kan 'n dikernige metaaloksikarbeenkompleks vorm. Omdat 'n elektronarm metaalsentrum nou die alkielgroep van die alkoksikarbeenkompleks vervang, kan interessante strukturele verskille verwag word (soos wat in Hoofstuk 2 getoon sal word, kan bykomstige strukture tot dié in Skema 1.2 vir metaaloksikarbeenkomplekse geskryf word). 'n Strukturele analise van nuwe metaaloksikarbeenkomplekse is dus ook in die vooruitsig gestel. Unieke chemiese gedrag mag deur metaaloksikarbeenkomplekse geopenbaar word en 'n voorlopige ondersoek na die katalitiese aktiwiteit van hierdie tipe komplekse is beoog.

In aansluiting by bg. doelwitte is die gebruik van tiasoolgefunktionaliseerde oksikarbeenkompleksanione (Y in Skema 1.2 is 'n tiasol-2-ielgroep) as ligande vir groep 4 metallose beplan. Didentate koördinasie kan plaasvind indien beide die suurstof- en stikstofatome van die karbeenkompleksanion aan die groep 4 metaalsentrum bind. 'n Kationiese, viergekoördineerde of neutrale, vyfgekoördineerde groep 4 metaalsentrum is in die

vooruitsig gestel ('n unieke omskakeling is gedurende hierdie deel van die ondersoek ontdek).

Heelwat vrae het uit die eerste deel van die ondersoek na vore getree. Die oorkoepelende doelwit vir die tweede deel was om antwoorde op sommige hiervan te vind. Dit is derhalwe beplan:

1. Om vas te stel of verbindings verwant aan die tiasole tot vergelykbare anioniese karbeenligande kan lei. Bensoksasool, wat ook in die 2-posisie deprotoneer, is hiervoor gekies.
2. Om vas te stel of organiese ligande berei kan word wat dieselfde eienskappe as die didentate, anioniese karbeenkomplekse het. Sodoende is beplan om die monotiokarboksilaat van 4-metieltiasool daarvoor te gebruik (soos sal blyk het die beoogde reaksies egter tot onverwagte resultate gelei).

Die twee hoofgedeeltes van hierdie studie verskil redelik van mekaar. In die betrokke hoofstukke word die meer spesifieke doelwitte egter uiteengesit. Hoofstuk 2 beskryf die studie van die oksikarbeenkompleksanione as ligande vir groep 4 metale. Twee kristallografiese studies van metaaloksikarbeenkomplekse waarin die karbeenkompleks onderskeidelik mono- en didentat funksioneer, word bespreek. In Hoofstuk 3 word die opvolgstudie met gelitieerde bensoksasool en 4-metieltiasol-2-ieltiokarboksilaat as ligande vir Ti^{IV} uiteengesit. Verskeie pogings om die monotiokarboksilaat met titanoseendichloried te reageer word bespreek. Die vorming van isosianiedkomplekse vanuit gedeprotoneerde bensoksasool as uitgangstof word ook gerapporteer. Ons postuleer 'n reaksieverloop vir die onverwagte vorming van mono- en diisosianiedchromkompleksanione wat onderskeidelik mono- en didentat aan titaan koördineer.. 'n X-straalkristallografiese studie van die mono-isosianiedkompleks word ook gerapporteer.

HOOFSTUK 2

Oksikarbeenkompleksanione van Cr⁰ as ligande vir groep 4 metale: Die bereiding van *metaaloksikarbeenkomplekse*

2.1 Inleiding

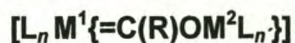
2.1.1 Literatuuroorsig en agtergrond

'n Volledige oorsigartikel rakende metaaloksikarbeenkomplekse is nog nie gepubliseer nie. Artikels wat wel probeer om oorsigtelik te wees, is onvolledig.¹ Hier word gepoog om die verskeidenheid van verbindings wat al berei is te groepeer en kortliks te bespreek.

Omdat 'n aantal paramagnetiese komplekse ook tydens die huidige studie berei is, is daar 'n kort inleiding tot paramagnetiese organometaalverbindings as agtergrond ingesluit. Spesifieke inligting wat van toepassing is op die resultate wat tydens hierdie studie verkry is sal genoem word in die afdelings waarin die bereiding en die resultate van die nuwe paramagnetiese metaaloksikarbeenkomplekse bespreek word.

Metaaloksikarbeenkomplekse:

Metaaloksikarbeenkomplekse kan in die algemeen soos volg voorgestel word:



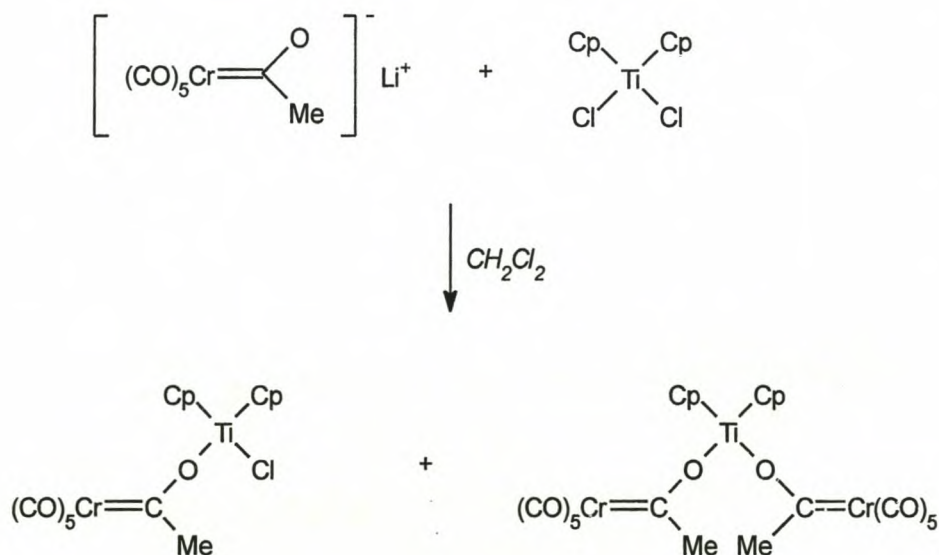
¹G. Erker, *Polyhedron*, 1988, **7**, 2451; G. Erker, *Ang. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1989, **28**, 397.

Uit die bestaande literatuur kan enkele klassifiserende stellings gemaak word:

- (1) $L_n M^1$ bevat gewoonlik 'n metaal in 'n lae oksidasietoestand en o.a. een of meer CO-ligande.
- (2) Tot dusver is slegs groep 4 metale in spesifiek die +4 oksidasietoestand as M^2 aangewend – gewoonlik met een of meer siklopentadiënielligande daaraan.

Die eerste metaaloksikarbeenkompleks is deur Fischer en Fontana² vanuit die oksikarbeenkomplekssout $[(CO)_5Cr\{=C(O)CH_3\}]Li$ en $[Cp_2TiCl_2]$ by kamertemperatuur in metileenchloried berei. Hierdie reaksie het beide die mono- en di-gesubstitueerde titaanoksikarbeenkomplekse gelewer (sien Skema 2.1).

'n Paar jaar later het Raubenheimer en Fischer³ soortgelyke reaksies uitgevoer met $[(CO)_5Cr\{=C(R)O\}]Li$ ($R = Ph$ of NMe_2) en $[Cp_2TiCl_2]$ om oksikarbeenkomplekse, met samestelling $[(CO)_5Cr\{=C(R)OTi(Cl)Cp_2\}]$ ($R = Ph, NMe_2$), te verkry. Hulle vind dat die kompleks waarin $R=Ph$ baie meer stabiel as die een met $R=NMe_2$ is – 'n ongewone resultaat vir Fischer-tipe karbeenkomplekse.

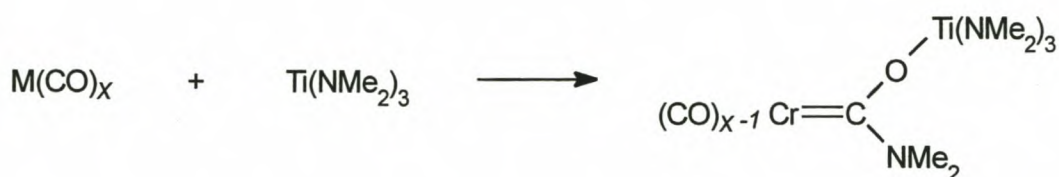


Skema 2.1

²E. O. Fischer en S. Fontana, *J. Organomet. Chem.*, 1972, **40**, 159.

³H. G. Raubenheimer en E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 1975, **91**, C23.

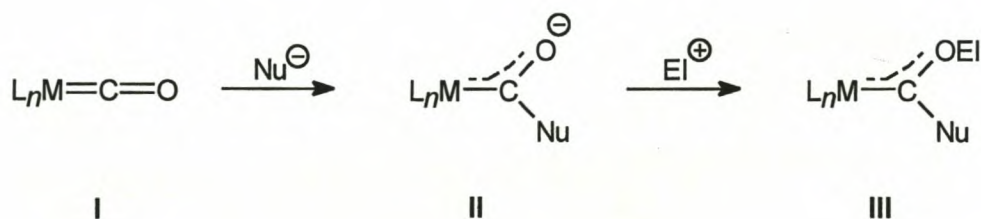
'n Tweede tipe sintetiese roete vir metaaloksikarbeenkomplekse behels die invoegingsreaksie van groep 6 metaalkarboniele in vroeë oorgangsmetaal-ligand bindings. Petz⁴ het hierdie metode gebruik. Hy reageer metaalkarboniele, $[M(CO)_x]$ ($M = Mo, W, Fe, Ni$), met $[Ti(NMe_2)_4]$ om die ooreenstemmende titaanoksikarbeenkomplekse te lewer (Skema 2.2).



Skema 2.2

Verskeie metaaloksikarbeenkomplekse is sedertdien volgens beide bg. metodes berei. Na die metode wat deur Fischer gevolg is word voortaan verwys as die *Fischer-roete*, en na die tweede as die *karbonielinvoegings*-metode. Tydens hierdie studie is van die Fischer-roete gebruik gemaak, maar albei word in meer besonderhede as agtergrond hier bespreek.

Die Fischer-roete vir die vorming van karbeenkomplekse, en metaaloksikarbeenkomplekse in besonder, kan in die algemeen soos volg voorgestel word:⁵



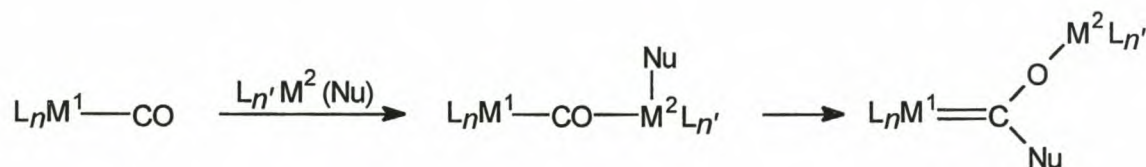
Skema 2.3

⁴W. Petz, *J. Organomet. Chem.*, 1974, **72**, 369.

⁵G. Erker, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1989, **28**, 397.

Hierdie metode bestaan dus uit die aanval van 'n nukleofiel (Nu^-) op die elektrofiliese koolstof van 'n metaalkarboniel, gevolg deur 'n reaksie met 'n elektrofiel. In die geval van metaaloksikarbeenkomplekse is hierdie elektrofiel 'n oksofiliese, groep 4 metaaleenheid. Die sukses van hierdie metode word deur die reaktiwiteitsbalans van die asielmetaalaat II bepaal. Genoegsame stabilisering van II is nodig, waarsonder die spesie glad nie sal vorm nie. Indien II egter té stabiel is (baie sterk lokalisering van die negatiewe lading op die L_nM -groep) weerstaan dit O-alkilering in die volgende stap. In plaas van Fischer-tipe karbeenkomplekse vorm óf asielkomplekse deur alkilering op die metaal óf 'n ketoon deur C-alkilering.⁶ Laasgenoemde kom algemeen by komplekse wat vanuit $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ berei word voor.⁷

'n Eenvoudige manier om die beperkings in die Fischer-sintese te oorkom, is om die stappe in bg. sintese (Skema 2.3) om te ruil. Die *karbonielinvoeging* bied juis so 'n oplossing. Titaan- en sirkoniumverbindings met 'n Lewissuur-metaalsentrum en nukleofiliese ligande is hiervoor geskik. Die elektrofiliese groep 4 metaal bind eers aan 'n metaalkarboniel. 'n Nukleofiliese ligand op die groep 4 metaal word dan oorgedra na dieselfde metaalkarboniel se koolstofatoom met die vorming van 'n karbeenkompleks in die proses:



Skema 2.4

'n Derde metode vir die bereiding van metaaloksikarbeenkomplekse is deur Erker en medewerkers gevolg. Hierdie metode verskil van beide bg. roetes en moet na regte apart geklassifiseer word. Die besonderhede van hulle sinteses word later bespreek (*vide infra*).

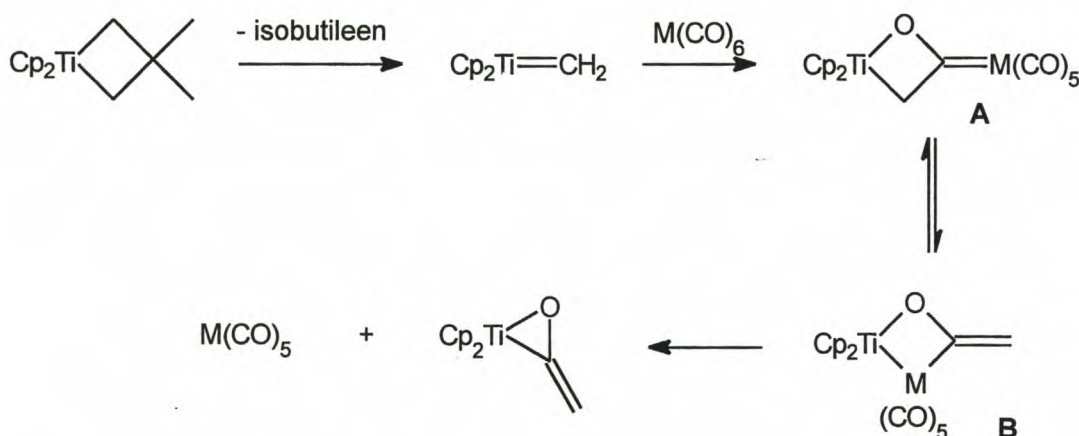
⁶(a) E. O. Fischer, V. Kiener, D. S. P. Bunbury, E. Frank, P. F. Lindley en O. S. Mills, *Chem. Commun.*, 1968, 1378; (b) A. W. Parkins, E. O. Fischer, G. Huttner en D. Regler, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1970, **9**, 633; (c) C. M. Jensen, C. B. Knobler en H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 5926; (d) W. Wong, K. W. Chiu, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. Thornton-Pett en M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc.*, 1970, **82**, 635.

⁷(a) H. L. Conder en M. Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, 1974, **13**, 506; (b) M. F. Semmelhack en R. Tamura, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 4099.

Metaaloksikarbeenkomplekse m.b.v. die Fischer-roete:

Grubbs et al.⁸ gebruik in 1988 die Fischer-metode om die meganisme van die reaksie tussen 'n metallasiklobutaan-titanoseen en $[M(CO)_6]$ ($M = Cr, Mo$) te ondersoek. Hierdie reaksie, met die gepostuleerde titaanoksikarbeenkompleks-intermediêr, word in Skema 2.5 getoon.

Deur die Fischer-kompleks $[(CO)_5Cr\{=C(Me)OTi(Cl)Cp_2\}]$ by 'n lae temperatuur met $NaN(SiMe_3)$ te behandel is presies dieselfde eindprodukte as in Skema 2.5 verkry en is die bestaan van tussenprodukte **A** en **B** in Skema 2.5 dus bevestig. Grubbs en medewerkers berei ook twee analoë komplekse, $[(CO)_5Cr\{=C(Me)OZr(Cl)Cp_2\}]$ en $[(CO)_5Cr\{=C(Me)O-Ti(Cl)Cp^*_2\}]$ wat nie dieselfde resultaat met $NaN(SiMe_3)$ gelewer het nie.

**Skema 2.5**

Finn et al.⁹ volg ook 'n Fischer-roete om titaanoksikarbeenkomplekse met die algemene formule $[(CO)_5CrC\{=CO(R)Ti(O-i-Pr)_3\}]$ te berei en bestudeer die struktuur van metaaloksikarbeenkomplekse op grond van verskeie kristalstruktuurbevestigings.

Unieke renoksikarbeenkomplekse $[L(CO)_4M\{=C(Me)ORe(CO)_5\}]$ ($M = Cr, Mo, W$; $L = CO, PPh_3$; $R = Me, Ph, Fc$) is deur Beck et al.¹⁰ vanuit die ooreenstemmende karbeenkompleks-anione en $[Re(CO)_5]^+$ berei.

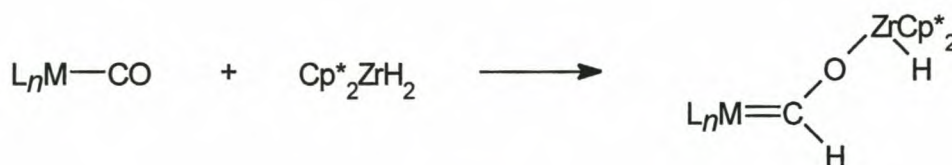
⁸E. V. Anslyn, B. D. Santarsiero en R. H. Grubbs, *Organometallics*, 1988, **7**, 2137.

⁹M. Sabat, M. F. Gross en M. G. Finn, *Organometallics*, 1992, **11**, 745.

Twee gevalle van dimetaliese metaaloksikarbeenkomplekse wat ook metaal-metaal-bindings bevat, is gerapporteer. 'n Mo-Zr¹¹ en 'n Ru-Zr-sisteem¹² is beskryf. Ferguson en Wolczanski¹³ berei 'n Rh/Zr-oksikarbeenkompleks, met verskeie gebrugte ligande, om 'n 'A-raam'-kompleks te lewer.

Metaaloksikarbeenkomplekse verkry deur karbonielinvoeging:

Bercaw se groep het navorsing gedoen op die invoegingsreaksies van vrye CO in Zr-H- en Zr-R-bindings.¹⁴ Tydens hulle ondersoek het 'n interessante produk, [Cp*₂ZrH]₂(μ-O-CH=CHO) vanuit [Cp*₂Zr(CO)₂] en [Cp*₂ZrH₂] onder H₂ (1atm) gevorm.^{14a} Hierdie resultaat het hulle aangepor om [Cp*ZrH₂] as hidriedbron vir gekoördineerde karboniele te ondersoek. Die groep het verskeie sironoksikarbeenkomplekse in hoë opbrengste (~ 95%) vanuit 'n wye reeks van metaalkarboniele berei om die geldigheid van bg. moontlikheid te bevestig. Skema 2.6 toon die algemene reaksie met L_nM = Cp₂W¹⁵, Cp₂Mo¹³, Cp₂Cr¹³, Cp₂NbH¹³, Cp₂NbR¹⁶, Cp(CO)Co en Cp(CO)Rh¹⁷, en Cp₂ZrR¹⁸. Reaksies met Groep 8 metale (Fe en Ru) was onsuksesvol in die bereiding van oksikarbeenkomplekse.¹⁵



Skema 2.6

¹⁰(a) M. Fritz, M. Steimann en W. Beck, *Chem. Ber.*, 1987, **120**, 253; (b) M. Fritz, J. Breimair, B. Wagner en W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 1992, **426**, 343.

¹¹B. D. Martin, S. A. Matchett, J. R. Norton en O. P. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 7952.

¹²C. P. Casey, en R. E. Palermo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 549.

¹³G. S. Ferguson en P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 8293.

¹⁴(a) J. M. Manriquez, D. R. McAlister, R. D. Sanner en J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 6733; (b) J. M. Manriquez, D. R. McAlister, R. D. Sanner en J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 2716.

¹⁵P. T. Wolczanski, R. S. Threlkel en J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 218.

¹⁶R. S. Trelkel en J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 2650.

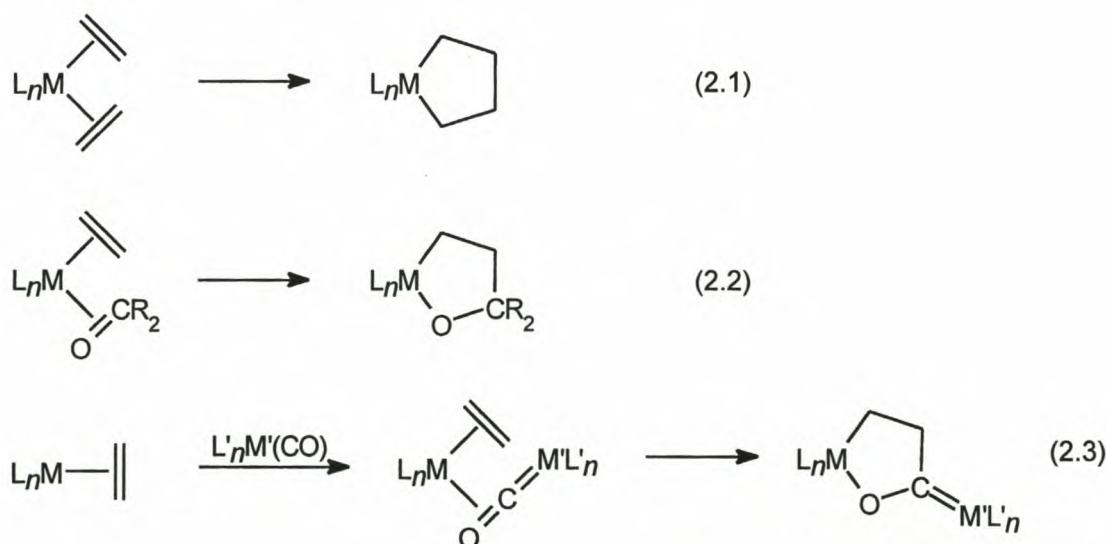
¹⁷P. T. Barge en J. E. Bercaw, *Organometallics*, 1984, **3**, 278.

¹⁸P. T. Barger, B. D. Santarsiero, J. Armantrout en J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 5178.

'n Aantal reaksies is deur Bercaw en medewerkers met van die nuwe sirkonoksi-karbeenkomplekse uitgevoer. $[\text{Cp}_2\text{W}\{\text{=C(H)OZr(H)Cp}^*_2\}]$ ondergaan addisie van twee H_2 -molekules by 170°C om $[\text{Cp}_2\text{WH}_2]$ en $[\text{Cp}^*_2\text{Zr(H)(OCH}_3)]$ te vorm. Behandeling van dieselfde wolframkarbeenkompleks met 'n vyfvoudige oormaat etileen lewer egter slegs die etileenafgeleide produk $[\text{Cp}_2\text{W}\{\text{=C(H)OZr(CH}_2\text{CH}_3)\text{Cp}^*_2\}]$, met geen bewyse van addisie aan die karbeeneenheid nie.¹³ Indien $[\text{Cp}_2\text{Zr(PMe}_3)\{\text{=C(H)OZr(H)Cp}^*_2\}]$ met 'n oormaat MeI behandel word, word CH_4 vrygestel en $[\text{Cp}_2\text{Zr(PMe}_3)\{\text{=C(H)OZr(I)Cp}^*_2\}]$ ontstaan.¹⁶

Die werk van Erker:

'n Bespreking van metaaloksikarbeenkomplekse sal nie volledig wees sonder 'n verwysing na die werk van Gerhard Erker en sy groep nie. Erker het reeds breedvoerige oorsigte oor sy werk gepubliseer¹⁹ en slegs 'n kort samevatting word hier ingesluit.



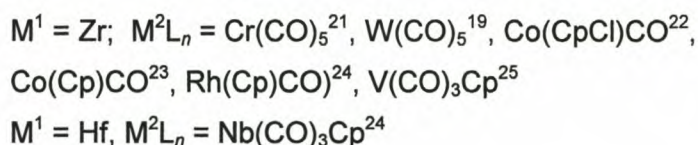
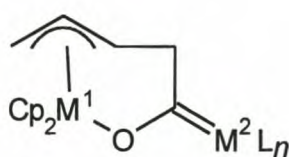
Skema 2.7

Erker het gevind dat metaalkarbonele na karbeenkomplekse omgeskakel kan word deur 'n reaksie met uiters reaktiewe η^2 -olefien-komplekse van groep 4 metalosene. Met die eerste oogopslag wil dit voorkom asof hierdie metode met die Fischer-roete ooreenstem, maar van naderby beskou verskil dit heelwat en groepeer nie werklik onder enige van die twee vorige klassifikasies nie. Erker se reaksies herinner aan 'n bekende organometaalreaksie, nl., die (veronderstelde) konserte ringsluiting van *bis*(olefien)metaal-komplekse om metallasiklo-

¹⁹(a) G. Erker, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1989, **28**, 397; (b) G. Erker, *Polyherdron*, 1988, **7**, 1988.

pentane te lewer (Skema 2.7, Reaksie 2.1).²⁰ Oksimetallasiklopentane word soortgelyk vanuit (η^2 -ketoon)(η^2 -olefien)metaal-komplekse gevorm (Skema 2.7, Reaksie 2.2). Deur die sydelings-gekoördineerde, organiese karbonielverbinding met 'n metaal-karbonielkompleks te vervang, word hetero-metallasikliese metaaloksikarbeenkomplekse deur 'n analoë ringsluitingsreaksie verkry (Skema 2.7, Reaksie 2.3).

Erker gebruik (butadien)*bis*(siklopentadiëniel)sirkonium en verwante verbindings vir sy metaaloksikarbeen-sinteses en kry produkte wat almal dieselfde metallasikliese (η^3 -alliel)-metaaloksikarbeenstruktuur het. Figuur 2.1 gee verwysings na kristalstruktuurbevestigings van die genoemde verbindings.



Figuur 2.1 Verwysings na kristalstrukture van allielkomplekse

Hy vind ook 'n soortgelyke (π -alliel)sirkonoksikarbeenkompleks wanneer (η^4 -isopreen)-sirkonoseen met $[\text{W}(\text{CO})_6]$ reageer.²⁶

In aansluiting by die werk van Erker berei Takaya et al.²⁷ titaanoksikarbeenkomplekse met Groep 6 en 7 metale vanuit die betrokke metaalkarbonielverbindinge ($[\text{M}(\text{CO})_6]$) of

²⁰(a) A. Stockis, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 2952; (b) E. Negishi, S. J. Holmes, J. M. Tour en J. A. Muller, *ibid.* 1985, **107**, 2568; (c) G. Erker, U. Dorf en A. L. Rheingold, *Organometallics*, 1988, **7**, 138; (d) S. L. Buchwald, B. T. Watson en J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 2544; (e) W. A. Nugent, D. L. Thorn en R. L. Harlow, *ibid.* 1987, **109**, 2788.

²¹G. Erker, U. Dorf, R. Benn, R. -D. Reinhardt en J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 7649.

²²G. Erker, R. Lecht, C. Krüger, Y. -H. Tsay en H. Bönemann, *J. Organomet. Chem.*, 1987, **326**, C75.

²³G. Erker, R. Lecht, J. L. Petersen en H. Bönemann, *Organometallics*, 1987, **6**, 1962.

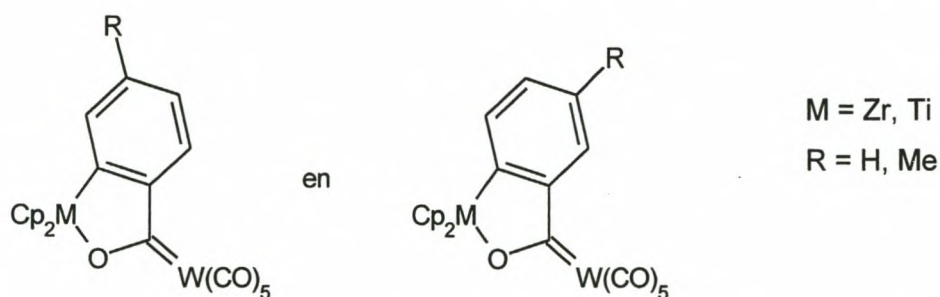
²⁴G. Erker, R. Lecht, Y. -H. Tsay en C. Krüger, *Chem. Ber.*, 1987, **120**, 1763.

²⁵G. Erker, R. Lecht, R. Shlund, K. Angermund en C. Krüger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1987, **26**, 666.

²⁶G. Erker, F. Sosna, R. Pfaff, R. Noe, C. Sarter en A. Kraft, *J. Organomet. Chem.*, 1990, **394**, 99.

$[M_2(CO)_{10}]$) en $[Cp^*_2Ti(\eta^2\text{-etileen})]$ volgens Reaksie 2.3 soos wat vroeër in Skema 2.7 getoon is.

'n Tweede groep metaaloksikarbeenkomplekse (Figuur 2.2) is vanuit (η^2 -bensyn)-sirkonoseen en -titanoseen in reaksies met $[W(CO)_6]$ deur Erker se groep berei.⁴ Hierdie produkte ontstaan dus effektief vanuit (aryne)metalloosene.



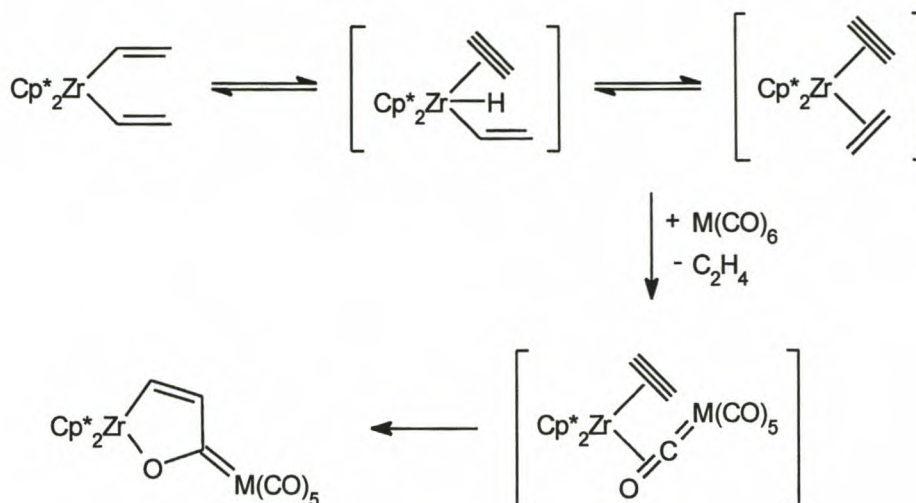
Figuur 2.2 Metaaloksikarbeenkomplekse vanuit (η^2 -bensyn)metalloosene berei.

Beckhaus en Thiele²⁸ berei soortgelyke sirkonoksikarbeenkomplekse vanuit $[Cp^*_2Zr(CH=CH_2)_2]$ en $[M(CO)_6]$ (M = Cr, W en Mo) volgens die proses soos uiteengesit in Skema 2.8.

²⁷(a) K. Mashima, K. Jyodoi, A. Ohyoshi en H. Takaya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1145;

(b) K. Mashima, K. Jyodoi, A. Ohyoshi en H. Takaya, *Organometallics*, 1987, **6**, 885.

²⁸R. Beckhaus en K. -H. Thiele, *J. Organomet. Chem.*, 1989, **368**, 315.

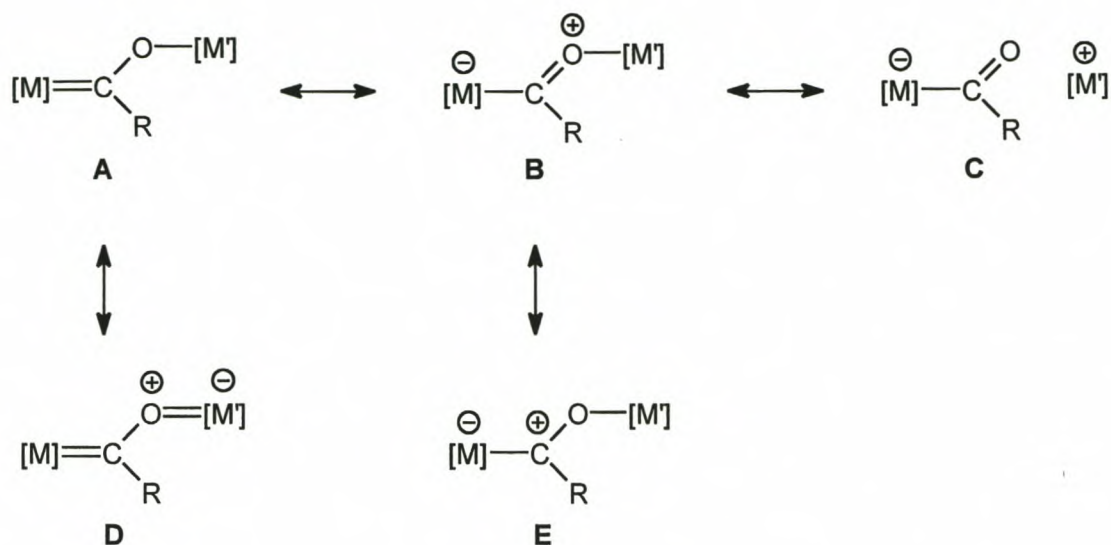


Skema 2.8

Strukturele oorwegings by metaaloksikarbeenkomplekse:

Soos in gewone karbeenkomplekse is daar ook meer as een resonansvorm ter sprake by metaaloksikarbeenkomplekse (Skema 2.9). In die literatuur word die strukturele eienskappe van metaaloksikarbeenkomplekse dikwels aan die hand van slegs twee resonansstrukture, **A** en **B** in Skema 2.9 wat onderskeidelik as die geïdealiseerde karbeen- en asielresonansvorm beskou word, geïnterpreteer.²⁹ Daar is egter nog minstens drie ander resonansstrukture wat ook 'n rol kan speel (**C**, **D** en **E**) sonder om die elektroniese eienskappe van die R-substituent in ag te neem. Resonansstrukture **A**, **E** en **B** in Skema 2.9 stem onderskeidelik ooreen met resonansstrukture **A**, **B** en **C** (Skema 1.2, Afdeling 1.1.1) van Fischer-tipe alkoksikarbeenkomplekse. Omdat die metaalfragment [M'] in metaaloksikarbeenkomplekse lading (positief of negatief) beter kan akkommodeer as 'n alkielgroep in alkoksikarbeenkomplekse, is resonansstrukture **C** en **D** in Skema 2.9 waarskynlik van belang vir metaaloksikarbeenkomplekse.

²⁹(a) M. Sabat, M. F. Gross en M. G. Finn, *Organometallics*, 1992, **11**, 745; (b) G. Erker, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1989, **28**, 397; (c) E. V. Anslyn, B. D. Santarsiero en R. H. Grubbs, *Organometallics*, 1988, **7**, 2137.



Skema 2.9

Vanuit die studie van die strukturele eienskappe en veral vanuit kristalstrukturbepalings van talle van hierdie komplekse, blyk dit dat die $C_{\text{karbeen}}\text{-O}$ -binding 'n groter dubbelbindingskarakter in metaaloksi- as in alkoksikarbeenkomplekse besit. Die relatiewe bydrae van die kovalente asielstruktuur **B** en die ioniese struktuur **C** (Skema 2.9) is dus belangriker in metaaloksikarbeenkomplekse. Struktuur **E**, wat waarskynlik 'n noemenswaardige rol in alkoksikarbeenkomplekse speel, is ook belangrik in metaaloksikarbeenkomplekse, terwyl die bydrag van struktuur **A** in Skema 2.9 waarskynlik gering is in beide tipe komplekse. Hierdie afleiding spruit uit die eenderse $\text{Cr-C}_{\text{karbeen}}$ -bindingslengtes vir metaal- en alkoksikarbeenkomplekse en die waarneming dat hierdie bindings gewoonlik relatief lank is met min dubbelbindingskarakter. Die byna lineêre $C_{\text{karbeen}}\text{-O-[M]}$ -hoek in metaaloksikarbeenkomplekse word toegeskryf aan sp -hibridisasie van die O-atoom sodat nog 'n p -orbitaal beskikbaar is vir π -elektronedelokalisering na die metaal $[M]$. Dit kan egter ook die gevolg van ionpaar-interaksie (**C** in Skema 2.9) wees en modelleringstudies is wenslik.

Paramagnetiese organometaalverbindings:

Van al die organometaalkomplekse wat bekend is, is die meerderheid diamagnetiese verbindings. Die skaarste aan paramagnetiese organometaalverbindings kan hoofsaaklik aan twee redes toegeskryf word:³⁰

(1) Diamagnetiese organometaalverbindings is makliker karakteriseerbaar m.b.v. KMR-spektroskopie wat veroorsaak dat die meerderheid van navorsers op die bereiding van diamagnetiese komplekse konsentreer. As gevolg van die vinnige elektronspinselaksies, toon paramagnetiese komplekse nie skerp KMR seine nie. ESR-spektroskopie kan op paramagnetiese organometaalverbindings uitgevoer word maar uiters min strukturele inligting kan hieruit verkry word. Die karakterisering van paramagnetiese organometaalkomplekse berus op elementanalises, massaspektrometrie en magnetiese susseptibiliteitsdata. Karakterisering word nog verder bemoeilik deur die reaktiewe aard van die verbindings in oplossing (sien punt 2) en 'n kristallografiese analise is dikwels die enigste manier om 'n verbinding se struktuur vas te lê.

(2) Paramagnetiese verbindings is oor die algemeen minder stabiel en meer reaktief as hulle diamagnetiese eweknieë en is dus moeiliker isoleerbaar. Daar is minstens drie roetes waarvolgens paramagnetiese organometaalverbindings ontbind en wat kineties gekontroleer of geblokkeer moet word om stabiliteit te verkry:

A) Oligomerisasie: $R_xM \rightarrow R_xMMR_x$

Paramagnetiese organometaalverbindings is geneig om te dimeriseer of te oligomeriseer in die afwesigheid van steriese effekte om die elektronspin op elke metaalsentrum te minimiseer. Hierdie ontbindingsmodus kom veral in die chemie van Re, Mo, W, en Cr voor.³¹

B) Disproporsionering: $2M^Z \rightarrow M^{Z+1} + M^{Z-1}$

Disproporsionering is 'n baie algemene ontbindingsroete. Green en Lucas³² het bv. sonder sukses probeer om [CpTiR₂]-verbindings vanuit [CpTiCl₂]_x en die litium- of Grignard-reagens te berei. Hulle het gevind dat disproporsionering plaasvind met die vorming van [CpTiR₃] en ongekarakteriseerde Ti^{II}-verbindings.

³⁰L. E. Manzer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 8068.

³¹I. H. Elson en J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 1262.

³²M. L. H. Green en C. P. Lucas, *J. Organomet. Chem.*, 1974, **73**, 259.

C) Homolise: $R_xM \rightarrow R_{x-1}M + R$

Hierdie roete is nog baie min gerapporteer. Daar is wel aanduidings dat dit in die chemie van Mn^{II} en Co^{II} voorkom.

Oligomerisasie en disproporsionering is ontbindingsroetes wat deur beide kinetiese en termodinamiese faktore gekontroleer word, terwyl homolise hoofsaaklik deur termodinamiese faktore beïnvloed word.

2.1.2 Doelwitte gestel vir hierdie gedeelte van die ondersoek

Soos uit die literatuuroorsig blyk is daar reeds verskeie metaaloksikarbeenkomplekse m.b.v. 'n Fischer-sintetiese roete berei. Daar is egter nog talle leemtes in die karakterisering van hierdie tipe verbindings en verskeie doelwitte is hieruit geformuleer:

1. Die aanvanklike doelwit was om vertrouwd te raak met 'n Fischer-sintetiese prosedure vir die bereiding van metaaloksikarbeenkomplekse. Daar is dus gepoog om 'n groep metaaloksikarbeenkomplekse, met Cr^0 as die karbeenkompleks-metaal te berei om o.a. die bestaande versameling komplekse uit te brei. In die proses kon van die leemtes in die karakterisering van hierdie verbindings moontlik ook aangespreek word.
2. Alhoewel Grubbs et al.³³ reeds 'n sirkonoksikarbeenkompleks volgens die Fischer-metode berei het, is hierdie kompleks slegs m.b.v. 1H - en ^{13}C -KMR-spektroskopie gekarakteriseer. 'n Vraag wat onbeantwoord gebly het is watter rol die sirkoniumsentrum in vergelyking met bekende titaanoksikarbeenkomplekse in die molekulêre struktuur van metaaloksikarbeenkomplekse speel. Kan die eerste kristalstruktuur van 'n sirkonoksikarbeenkompleks waarin die karbeenkompleksligand monodentaat funksioneer, dus verkry word?
3. 'n Tweede aspek wat by die karbonielbevattende komplekse agterweë gebly het is die karakterisering van die $[(CO)_xM\{=C(R)CO\}]$ -eenheid m.b.v. infrarooi-spektroskopie. Hoe beïnvloed 'n metaaloksigroep, in vergelyking met 'n alkoksigroep, die karboniel-vibrasies in die infrarooi-spektrum van die twee tipes komplekse? Speel die tipe

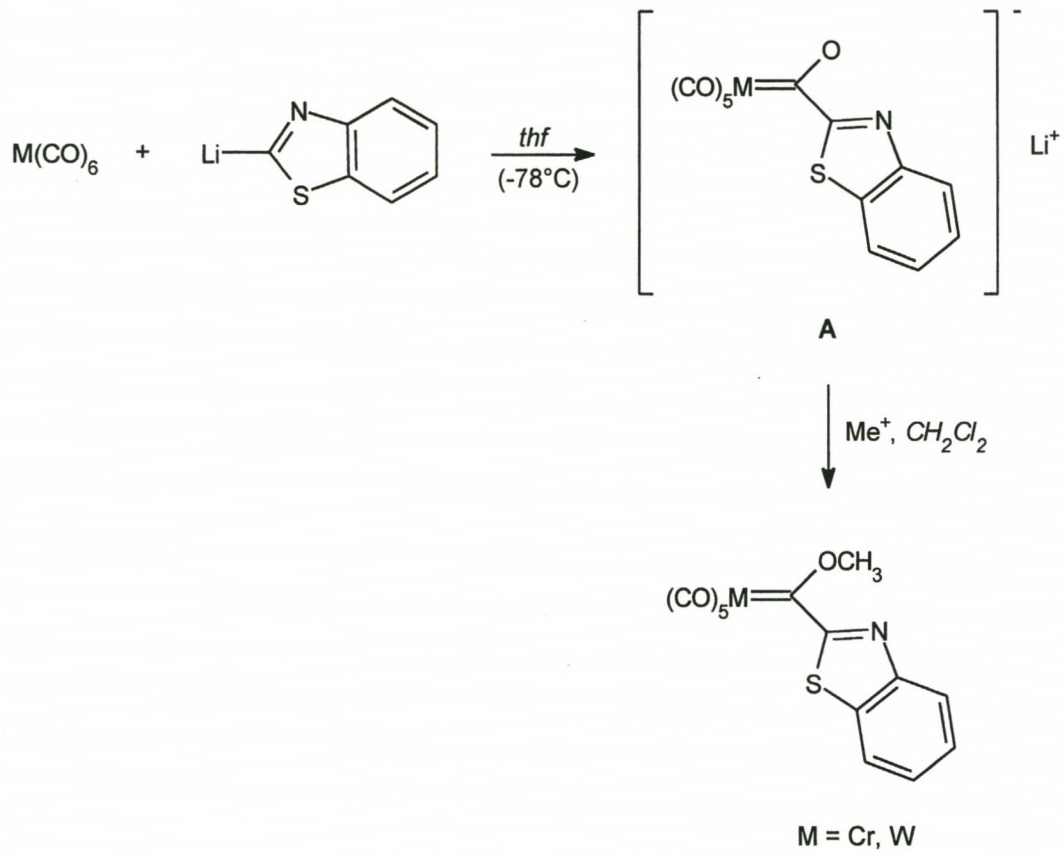
³³A. V. Anslyn, B. D. Santarsiero en R. H. Grubbs, *Organometallics*, 1988, **7**, 397.

metaal in die metaaloksifragment 'n rol in die posisie van die CO-vibrasies? Dit is in die vooruitsig gestel om antwoorde op hierdie vrae te bekom.

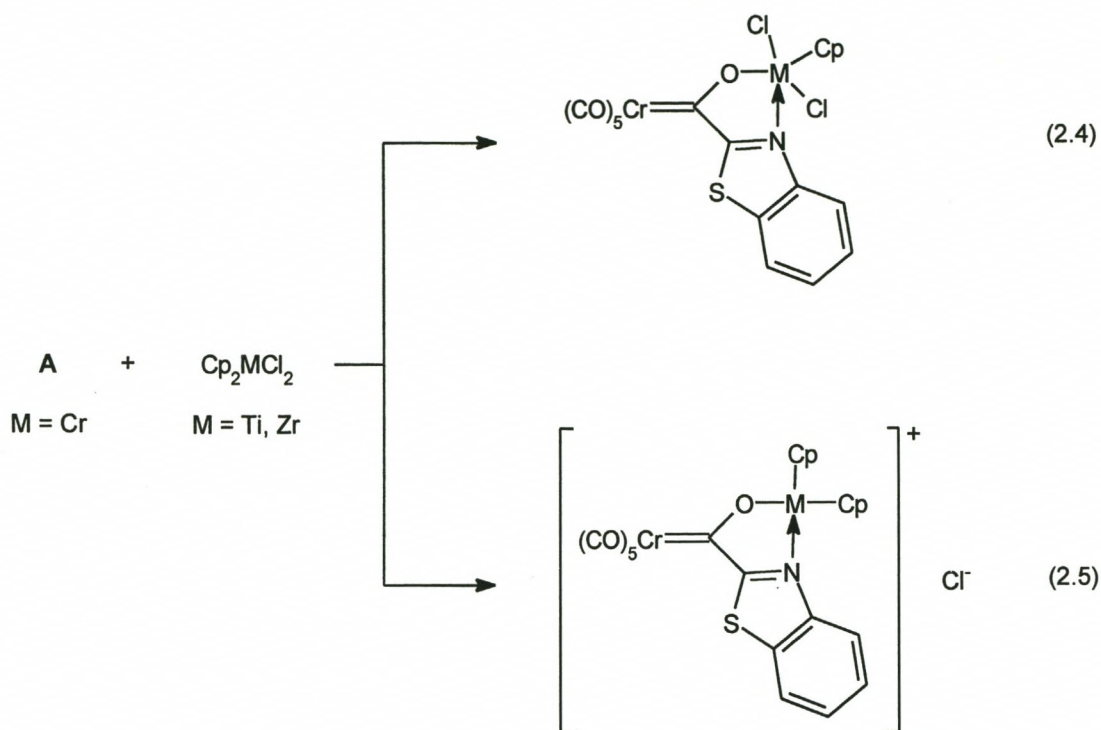
4. Tot dusver is slegs groep 6 metale in die karbeenkomplekse-eenheid aangewend in komplekse wat m.b.v. die Fischer-roete berei is. Kan metale uit 'n ander groep waarvan alkoksikarbeenkomplekse reeds berei is, ook stabiele komplekse lewer? Sal bv. $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ suksesvol aangewend kan word?
5. Nog 'n aspek wat geensins in die literatuur oor metaaloksikarbeenkomplekse voorkom nie, is die katalitiese aktiwiteit van hierdie verbindings. Met twee uiters verskillende metaalsentra in 'n verbinding kan onverwagte katalitiese eienskappe moontlik teenwoordig wees. Die doel was egter nie om in hierdie studie 'n breedvoerige ondersoek na die katalitiese aktiwiteit van die bereide komplekse uit te voer nie, maar slegs om te toets of enige aktiwiteit teenwoordig is al dan nie.
6. Die doel van die huidige ondersoek was egter nie net om 'n bestaande klas van metaaloksikarbeenkomplekse te ondersoek nie, maar ook om nuwe tipe ligande te probeer ontwikkel. Met 'ligande' word nog steeds die karbeenkompleksanione bedoel. Nuwe alkoksikarbeenkomplekse wat vanuit tiasoolderivate ontstaan, is onlangs ook in ons laboratorium berei (Skema 2.10).³⁴ Twee verskillende roetes is gevolg om hierdie komplekse te berei, waarvan een die Fischer-metode is (Skema 2.10). Indien die karbeenkompleksanioon **A** in hierdie reaksie gebruik word as 'n ligand vir 'n M^{IV} -metaalsentrum ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$), is dit moontlik dat die stikstof van die tiasooleenheid ook daaraan kan koördineer. Die (tiasoel)karbeenkompleksanioon sou sodoende die eerste voorbeeld wees waarin 'n Fischer-tipe karbeenanioon as didentate ligand optree. Twee moontlike reaksies is voorsien (Skema 2.11); let daarop dat die reaksies in Skema 2.11 slegs moontlikhede aandui en dat die werklike reaksie(s) wat plaasgevind het hiervan verskil het (*vida infra*). In die eerste geval (Reaksie 2.4), koördineer die stikstofatoom aan die groep 4 metaal sonder enige verlies van 'n Cl^- -ligand, terwyl 'n Cl^- -ligand die M^{4+} -sentrale ioon in die tweede geval verlaat (Reaksie 2.5) om 'n kationiese metaaloksikarbeenkompleks te lewer. Indien die produk in Reaksie 2.4 te steries gehinderd rondom die M^{IV} -sentrum is, is verwag dat Reaksie 2.5 by voorkeur sou plaasvind. 'n Spesifieke doelwit van hierdie ondersoek was dus om reaksies met tiasoolgesubstitueerde karbeenkompleksanione van Cr^0 en

³⁴(a) H. G. Raubenheimer, G. J. Kruger, A. van A. Lombard, L. Linford en J. C. Viljoen, *Organometallics*, 1985, **4**, 275; (b) E. K. Marais, *M.Sc.-verhandeling*, R. A. U., 1999.

[Cp₂MCl₂] (M = Ti, Zr) uit te voer in 'n poging om nuwe metaaloksikarbeenkomplesse waarin chelaatringe voorkom, te berei.



Skema 2.10



Skema 2.11

2.2 Resultate en bespreking

2.2.1 Sirkon(IV)oksi- en titaan(IV)oksi-karbeenkomplekse vanuit monodentate Cr^0 -karbeenkompleksanione

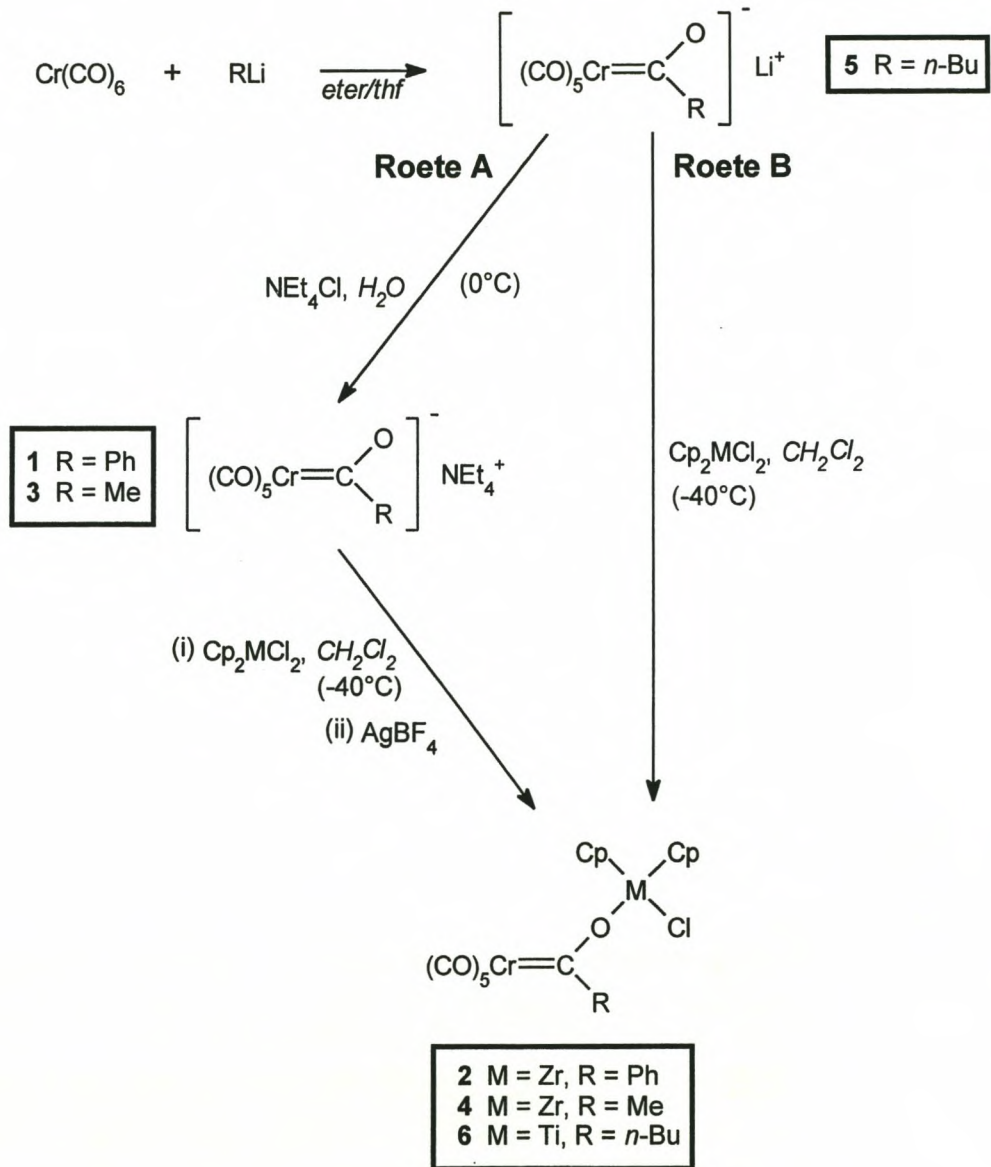
2.2.1.1 Bereiding van $[(CO)_5Cr\{=C(Ph)O\}][NEt_4]$ (1), $[(CO)_5Cr\{=C(Ph)OZr(Cl)Cp_2\}]$ (2), $[(CO)_5Cr\{=C(Me)O\}][NEt_4]$ (3), $[(CO)_5Cr\{=C(Me)OZr(Cl)Cp_2\}]$ (4), $[(CO)_5Cr\{=C(n-Bu)O\}Li]$ (5) en $[(CO)_5Cr\{=C(n-Bu)OTi(Cl)Cp_2\}]$ (6)

Oksikarbeenkompleksanione 1, 3 en 5 is berei volgens Fischer se metode. Reaksies hiervan met $[Cp_2ZrCl_2]$ (vir 2 en 4) of $[Cp_2TiCl_2]$ (vir 6) in CH_2Cl_2 by $-40^\circ C$ het die metaaloksikarbeenkomplekse 2, 4, en 6 opgelewer (Skema 2.12).

'n Aanval van 'n alkiellitiumreagens op die elektrofiliese koolstof van 'n metaalkarbonieleenheid is die eerste stap in die sinteses. Die reaksies van feniel- en metiellitium (sintese van 1 en 3) met $[Cr(CO)_6]$ is in diëtieleter uitgevoer. Die sirkonoksikarbeenkomplekse 2 en 4 kon nie kolomchromatografies gesuiwer word nie en 'n ionuitruilingsreaksie is met die litiumsoute uitgevoer om van enige oorblywende $[Cr(CO)_6]$ ontslae te raak (Skema 2.12, Roete A). Die swaarder tetraetielammoniumsoute presipiteer uit die koue wateroplossing om 1 en 3 in hoë opbrengste te lewer. Donkergeel kristalle van 1 en liggeel kristalle van 3 is uit gelaagde CH_2Cl_2 /pentaan-oplossings verkry. Wanneer 1 en 3 by $[Cp_2ZrCl_2]$ gevoeg word vorm slegs addukte wat weer na die die ammoniumsout en $[Cp_2ZrCl_2]$ ontbind by indamping onder vakuum. Die groot ammoniumkation is dus nie in staat om 'n chloriedligand van die sirkoniumsentrum te verwyder sodat 'n Zr-O-binding vorm nie. Wanneer $AgBF_4$ egter by die reaksiemengsel gevoeg word, verwyder die Ag^+ -ioon 'n chloriedligand van die sirkoniumsentrum en slaan as $AgCl$ neer. Die oksikarbeenanion word op hierdie wyse geforseer om deur die O-atoom aan die sirkonium te bind. Na indamping en ekstraksie met toluen is rooi kristalle van 2 en lang oranje naalde van 4 uit pentaangelaagde oplossings by $-15^\circ C$ verkry. Die kristalle van 4 was geskik vir X-straalkristallografiese studie.

Komplekse 1 en 3 is stabiel in lug vir kort tye. Komplekse 2 en 4 is stabiel in die afwesigheid van lug en vogtigheid in kristallyne vorm, maar ontbind stadig in oplossing met die vorming van o.a. 'n geel sirkonoseen-verbinding, moontlik die hidrolise-produk van

sirkonoseenderivate $[(Cp_2ZrCl)_2O]^{35}$ en $[Cr(CO)_6]$. Die sirkonoksikarbeenkomplekse is termies onstabiel en ontbind indien dit in oplossing verhit word. Komplekse **2** en **4** is oplosbaar in aromatiese en meer polêre organiese oplosmiddels, maar min in alkane.



Skema 2.12

³⁵D. J. Cardin, M. F. Lappert, C. L. Raston en P. I. Riley in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, (G. Wilkinson, F. Gordon, A. Stone en E. W. Abel, reds.), Pergamon Press, London, 1982, p. 573.

Indien die reaksie tussen die karbeenkomplekssout en $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ in 'n eter soos thf uitgevoer word, vind geen reaksie plaas nie. Die suurstofbevattende oplosmiddel wat in 'n hoë konsentrasie aanwesig is, beset waarskynlik potensiële koördinasieposisies op die sirkonium deur die sterk assosiasie van die O-atoom met die redelike oksofiliese Zr^{IV} -sentrum. Op hierdie wyse word die verlangde reaksie geïnhibeer.

Die rede waarom die reaksies by -40°C uitgevoer is, volg uit die prosedures wat deur Fischer en Raubenheimer³⁶ gevolg is in hulle sinteses van titaanoksikarbeenkomplekse. Hulle het gevind dat 'n groot hoeveelheid van die digesubstitueerde produk vorm indien die reaksie by kamertemperatuur uitgevoer word (sien weer Skema 2.1, Afdeling 2.1.1), terwyl die monogesubstitueerde produk hoofsaaklik by -30°C vorm.

Die anioniese butielkarbeenkompleks **5** is verkry uit 'n reaksie waarin gepoog is om 1,3-ditiaan met butiellitium in thf te deprotoneer en daarna met $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ te behandel. Die deprotoneringsreaksie se opbrengs was egter so laag dat **5** as hoofproduk vanuit die ongereageerde butiellitium en $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ gevorm het. Die litiumsout (**5**) is in hierdie geval direk met $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ gereageer (Roete B in Skema 2.12) en die gevormde produkte kolomchromatografies geskei. Die eerste band (oranje) is as die sikliese tio-eter-kompleks $[(\text{CO})_5\text{Cr}\{\text{SCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\}]$, wat deur substitusie gevorm het, geïdentifiseer³⁷ en die bruin hoofproduk as kompleks **6**.

2.2.1.2 Spektroskopiese karakterisering van $[(\text{CO})_5\text{Cr}\{=\text{C}(\text{Ph})\text{O}\}][\text{NET}_4]$ (1), $[(\text{CO})_5\text{Cr}\{=\text{C}(\text{Ph})\text{OZr}(\text{Cl})\text{Cp}_2\}]$ (2), $[(\text{CO})_5\text{Cr}\{=\text{C}(\text{Me})\text{O}\}][\text{NET}_4]$ (3), $[(\text{CO})_5\text{Cr}\{=\text{C}(\text{Me})\text{OZr}(\text{Cl})\text{Cp}_2\}]$ (4), $[(\text{CO})_5\text{Cr}\{=\text{C}(n\text{-Bu})\text{O}\}]\text{Li}$ (5) en $[(\text{CO})_5\text{Cr}\{=\text{C}(n\text{-Bu})\text{OTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2\}]$ (6)

A. *KMR-spektroskopie*

Die bespreking van die KMR-resultate word soos volg gehanteer: Die resultate wat spruit vanuit unieke substituentte van die komplekse sal by die betrokke tabel wat die KMR-data van die betrokke kompleks uiteensit, bespreek word. Dit behels tipies die resultate rondom die alkiel- of ariel-groep wat aan die karbeenkoolstof gebind is. 'n Behandeling van die

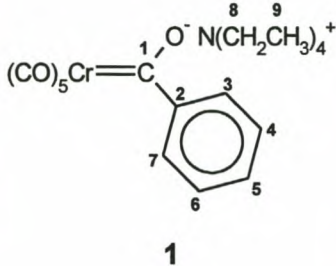
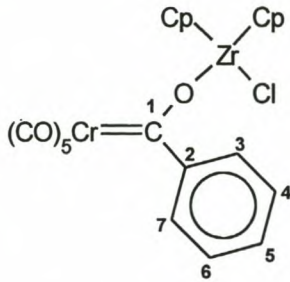
³⁶(a) E. O. Fischer en S. Fontana, *J. Organometal. Chem.*, 1972, **40**, 159; (b) H. G. Raubenheimer en E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 1975, **91**, C23.

³⁷S. Lotz, *Ph. D. -proefskrif*, Randse Afrikaanse Universiteit, 1978.

oreenstemmende resultate, tendense en vergelykings met literatuurwaardes word dan aan die einde van hierdie afdeling gegee.

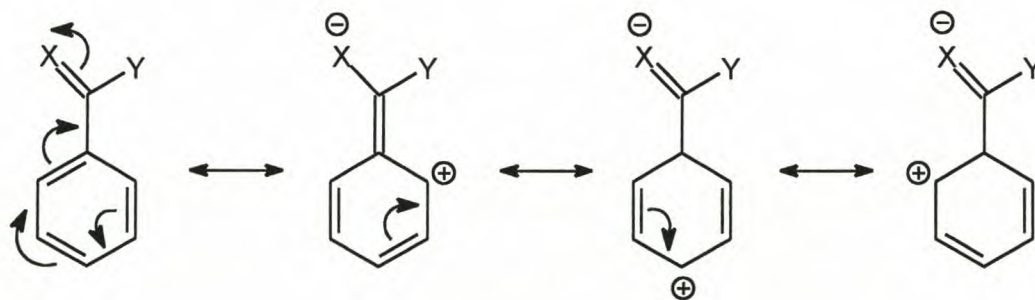
Die ^1H - en ^{13}C -KMR-data vir die feniylkarbeenkomplekse **1** en **2** word in Tabel 2.1 saamgevat. Data vir kompleks **2** is in beide d^6 -asetoon en d^8 -tolueen opgeneem.

Tabel 2.1 ^1H - en ^{13}C -KMR-data vir komplekse **1** en **2**

| Kompleks |  1 | |  2 | |
|----------------------|---|--|--|--|
| Oplosmiddel | d^6 -asetoon | | d^6 -asetoon | |
| ^1H KMR: | $\text{H}^3\text{-H}^7$ | | d^8 -tolueen | |
| | 7.17 - 7.40 (5H, m) | | 7.45 - 7.55 (5H, m) | |
| | H^8 | | 6.90 - 7.46 (5H, m) | |
| | 3.44 (8H, s, br) | | - | |
| | H^9 | | - | |
| | 1.35 (12H, s, br) | | - | |
| | Cp | | 6.64 (10H, s) | |
| | - | | 5.93 (10H, s) | |
| ^{13}C KMR: | C^1 | | C^1 | |
| | 290.5 | | 358.7 | |
| | C^2 | | C^2 | |
| | 157.3 | | 156.0 | |
| | C^3, C^7 | | C^3, C^7 | |
| | 128.4 | | 129.6 | |
| | C^4, C^6 | | C^4, C^6 | |
| | 126.6 | | 125.3 | |
| | C^7 | | C^7 | |
| | 128.2 | | 132.4 | |
| | C^8 | | C^8 | |
| | 53.2 | | - | |
| | C^9 | | C^9 | |
| | 7.7 | | - | |
| | Cp | | Cp | |
| | - | | 117.2 | |
| | <i>cis</i> -CO | | <i>cis</i> -CO | |
| | 225.1 | | 219.1 | |
| | <i>trans</i> -CO | | <i>trans</i> -CO | |
| | 229.8 | | 226.9 | |

Die aromatiese protone in die anioniese kompleks **1** verskuif na 'n effens laer veld in die neutrale kompleks **2** (vgl. d^6 -asetoon spektra). Hierdie verskuiwing is waarskynlik as gevolg

van die verlies aan negatiewe lading in kompleks **2** wat wel in kompleks **1** se geval gedelokaliseer moet word. Dit is ook te wagte dat die Zr^{IV} -metaalsentrum in kompleks **2** 'n elektrononttrekkende effek op die karbeeneenheid in geheel sal hê, wat ook die resonanse van die aromatiese protone na 'n laer veld sal verskuif. In die ^{13}C -KMR-spektrum van kompleks **2** is die elektrononttrekkende effek op die aromatiese ring relatief tot kompleks **1**, ook waarneembaar. Soos te wagte is met 'n meer elektrononttrekkende substituent op 'n aromatiese ring, verskuif die seine van die *orto*- en *para*-koolstowwe na 'n laer veld in kompleks **2** relatief tot dié van die *meta*-koolstof. In Skema 2.13 word die resonansvorme getoon om hierdie stelling te illustreer. 'n Groter verskuiwing vind by die *para*-proton plaas wat waarskynlik toe te skryf is aan die magnetiese anisotropie van die substituent se π -stelsel wat 'n teenoorgestelde verskuiwing (na hoë veld) op die *orto*-protone se resonanse sal induseer. Dit kan weer eens genoem word (sien strukture **B** en **C** in Skema 2.9, Afdeling 2.1.1) dat die $C_{\text{karbeen}}-O$ -binding 'n betekenisvolle mate van dubbelbindingskarakter besit en dus 'n ooreenkoms met die $C=X$ -dubbelbinding in Skema 2.13 toon. Indien Y dus as die karbeenkomplesmetaal gesien word is resonansstrukture waarin $C=Y$ -dubbelbindings voorkom ook moontlik maar is hierdie strukture waarskynlik minder belangrik in dié metaaloksikarbeenkomplekse waarin die metaal- C_{karbeen} -binding min dubbelbindingskarakter toon (sien weer die bespreking van Skema 2.9, Afdeling 2.1.1).



Skema 2.13

Die protone van die ammoniumkatioon in kompleks **1** is as breë singulette waargeneem. Daar is twee faktore wat daartoe aanleiding kan gee:

1. Omdat ^{14}N 'n kernspingetal van 1 het en dus nie 'n sferiese, maar 'n elipsoïdale ladingsverspeiding besit, het ^{14}N 'n kwadropoolmoment. Daar is dus vinnige oorgange tussen die drie moontlike spintoestande van stikstof (-1, 0, 1). Die grootte van hierdie kwadropoolmoment wissel na gelang van die magnetiese en fisiese omgewings waarin die N-atoom hom bevind. Indien die moment groot is vind

sogenaamde kwadropoolverbreiding gewoonlik plaas vir enige protone wat direk aan die stikstofatoom gebind is (m.a.w. geen N-H eenband-splitsing). Dit kan egter ook gebeur dat die kwadropoolmoment van die stikstof die spin-spin-relaksasieprosesse van naburige atome beïnvloed en dus die T_2 -waarde (tyd vir spin-spin-relaksasies) tot so 'n mate verhoog dat lynverbreiding van naburige protone en/of koolstowwe plaasvind. Laasgenoemde situasie mag in sout **1** se protonspektrum teenwoordig wees.³⁸

2. Lynverbreiding kan ook in hierdie geval die gevolg wees van steriese hindering om die N-kern in die tetraetielammoniumioon. Indien steriese hindering veroorsaak dat rotasies om die C-C- en C-N-bindings stadiger plaasvind as die KMR-eksperiment se tydskaal, sal daar 'n wye versameling van konformasies op 'n spesifieke tydskop teenwoordig wees, wat as lynverbreiding waargeneem sal word.

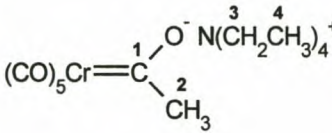
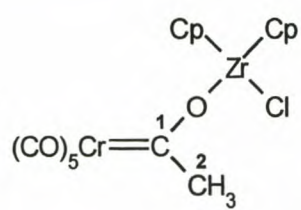
Tabel 2.2 som die ^1H - en ^{13}C -KMR-data vir metielkarbeenkomplekse **3** en **4** op. Soos in die geval van komplekse **1** en **2**, verskuif die δ -waarde van die metielgroep veld af in die neutrale kompleks **4** relatief tot dié in die anioniese kompleks **3**. Die verskuiwing is inderwaarheid selfs meer noemenswaardig as in die vorige geval en wys weer eens op die toename in elektronontrekking.

Kompleks **4** se ammoniumprotone lewer 'n skerp kwartet en 'n triplet van triplette in vergelyking met die twee breë singulette in die geval van die vorige ammoniumkarbeenkomplekssout **2**. Dit beteken dat, deur van 'n feniel- na 'n metielsubstituent op die karbeenkoolstof te beweeg, 'n omgewing vir die ammonium-ioon geskep is, waarin:

1. die N-C- en C-C-bindings nou vry kan roteer in 'n simmetriese stelsel en
2. die kwadropoolmoment van die stikstofatoom klein genoeg is om tweeband-koppeling met naburige protone ($-\text{CH}_2-$ groep) waar te neem.

³⁸ D. L. Pavia, G. M. Lampman en G. S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy*, Harcourt Brace College Publishers, Fort Worth, 1996, p. 156 en 214.

Tabel 2.2 ^1H - en ^{13}C -KMR-data^a vir komplekse 3 en 4

| Kompleks |  3 |  4 | |
|----------------------|--|---|-------------------------|
| Oplosmiddel | d ⁶ -asetoon | d ⁶ -asetoon | d ⁸ -tolueen |
| ^1H KMR: | | | |
| H ² | 2.28 (3H, s) | 2.89 (3H, s, br) | 2.53 (3H, s) |
| H ³ | 3.52 (8 H, k, J=6) | - | - |
| H ⁴ | 1.41 (12H, tt, J=6, J<3) | - | - |
| Cp | - | 6.70 (10H, s) | 5.88 (10H, s) |
| ^{13}C KMR: | | | |
| C ¹ | 285.0 | 366.7 | 367.6 |
| C ² | 52.7 | 53.5 | 52.2 |
| C ³ | 53.0 | - | - |
| C ⁴ | 7.7 | - | - |
| Cp | - | 117.1 | 115.4 |
| <i>cis</i> -CO | 225.1 | 219.1 | 218.1 |
| <i>trans</i> -CO | 229.3 | 226.3 | 224.3 |

^aJ in Hz

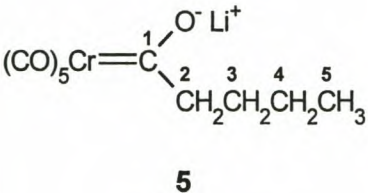
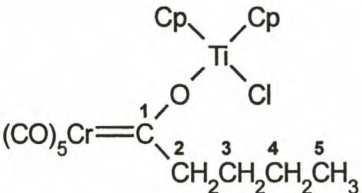
Die ^1H - en ^{13}C -KMR-data vir die butielkarbeenkomplekse 5 en 6 is in Tabel 2.3 opgesom.

'n Verskuiwing na laer veld van al die protonseine in die butielgroep vind in die ^1H -KMR-spektrum van neutrale kompleks 6 relatief tot dié van die butielgroep in anioniese kompleks 5 plaas. Dit is weer eens die elektronverarming, wanneer van kompleks 5 na kompleks 6 gegaan word, wat tot hierdie verskuiwing aanleiding gee.

Die ^1H -spektrum van die titaanoksikarbeenkompleks 6 toon 'n multiplet met sekondêre splitsingseffekte vir die $-\text{CH}_2-$ groep wat aan die karbeenkoolstof gebind is. Dit impliseer dat hierdie twee protone, op die tydskaal van die KMR-eksperiment, nie ekwivalent is nie en dat rotasie om die $\text{C}-\text{C}_{\text{karbeen}}$ -binding waarskynlik beperk is. Indien beperkte rotasie om die $\text{C}-\text{C}_{\text{karbeen}}$ -binding voorkom sal die twee CH_2 -protone diastereotopies wees en twee

afsonderlike seine lewer. Steriese hindering a.g.v. die karbeenkompleks se koördinasie aan die relatief klein Ti-sentrum, kan hiervoor verantwoordelik wees.

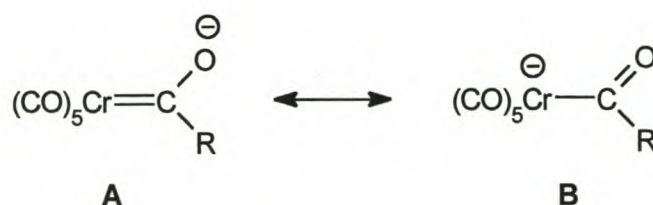
Tabel 2.3 ^1H - en ^{13}C -KMR-data^a vir komplekse 5 en 6

| Kompleks |  <p style="text-align: center;">5</p> |  <p style="text-align: center;">6</p> |
|----------------------|---|--|
| Oplosmiddel | d ⁶ -asetoon | d ⁶ -asetoon |
| ^1H KMR: | | |
| H ² | 2.76 (2H, t, J=7.5) | 2.99 (2H, m, J=7.5) |
| H ³ | 1.38 (2H, m, J=7.5) | 1.65 (2H, m, J=7.5) |
| H ⁴ | 1.22 (2H, m, J=7.5) | 1.40 (2H, m, J=7.5) |
| H ⁵ | 0.85 (3H, t, J=7.5) | 0.96 (3H, t, J=7.5) |
| Cp | - | 6.73 |
| ^{13}C KMR: | | |
| C ¹ | 308.5 | 361.6 |
| C ² | 66.9 | 63.2 |
| C ³ | 27.1 | 28.4 |
| C ⁴ | 23.3 | 23.3 |
| C ⁵ | 14.2 | 14.2 |
| Cp | - | 120.4 |
| <i>cis</i> -CO | 224.4 | 219.7 |
| <i>trans</i> -CO | 228.9 | 226.1 |

^aJ in Hz

Gesamentlike bespreking van ooreenkomstige resultate:

In al drie metaaloksikarbeenkomplekse (2, 4 en 6) is daar 'n dramatiese verskuiwing van tussen 50 en 80 dpm na laer-veld in die karbeenkoolstof se ^{13}C -KMR-sein, in vergelyking met die ooreenstemmende sein van die betrokke karbeenanione (1, 3 en 5). Die gedelokaliseerde negatiewe lading in die anione (sien Skema 2.14) veroorsaak waarskynlik heelwat elektroniese skerming om die karbeenkoolstof wat tot hoër δ -waardes sal lei.



Skema 2.14

Tabel 2.4 toon die chemiese verskuiwings vir die karbeenkoolstowwe van die metoksi- en etoksikarbeenkomplekse wat met die sironoksikarbeenkomplekse **2** en **4** (ook vir vergelykende doeleindes getoon) ooreenstem. Die karbeenkoolstowwe in die sironoksikarbeenkomplekse se δ -waardes is effens hoër as dié van die alkoksikarbeenkomplekse. Die waardes is egter so naby aan mekaar dat dit voorkom asof die karbeenkoolstowwe se elektroniese omgewings soortgelyk is.

Buiten die karbeenkoolstof se resonans is daar 'n duidelike verskil in die δ -waardes van die karbeenkomplesanione se karbonielsiene en dié van die ooreenstemmende oksikarbeenkomplekse. Die $\Delta\delta$ -waarde is naastebly 5 vir die *cis*-CO's en 3 vir die *trans*-CO in al die gevalle. Alhoewel dit 'n relatiewe klein verskuiwing is, is dit duidelik waarneembaar en kan die verskuiwing na hoër δ -waardes vir die neutrale metaaloksikarbeenkomplekse nie deur eenvoudige ladings- of hibridisasie-effekte verklaar word nie.

Tabel 2.4 ^{13}C -data vir die karbeenkoolstowwe in alkoksi³⁹- en ooreenstemmende sironoksikarbeenkomplekse (**2** en **4**)

| Kompleks | R = Me ^a | R = Et | R = Zr(Cl)Cp ₂ |
|----------------------------------|---------------------|--------|---------------------------|
| [(CO) ₅ Cr{=C(Ph)OR}] | 350.9 | 351 | 358.7 |
| | 351.4 | | 358.3 |
| | 354.5 | | |
| [(CO) ₅ Cr{=C(Me)OR}] | 360.2 | 357 | 366.7 |
| | 362.3 | | 367.6 |

^aDie waardes in hierdie kolom is afkomstig van verskillende publikasies, sodat meer as een waarde vir elke kompleks gegee is in die genoemde verwysing.

³⁹B. E. Mann en B. F. Taylor, *¹³C NMR Data for Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1981, p. 133.

Die Cp-ligande van $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ lewer 'n sein by δ 6.61 in die ^1H -spektrum en by δ 117.5 in die ^{13}C -spektrum. Vir beide die sironoksikarbeenkomplekse (**2** en **4**) lê die proton- en ^{13}C -sein van die Cp-groepe baie na aan hierdie waardes. Die oksikarbeenkompleksligand blyk dus kwalitatief 'n soortgelyke elektronegatiwiteit as 'n Cl-ligand te hê. Hierdie afleiding is ook reeds deur Fischer⁴⁰ bevestig toe hy sy titaanoksikarbeenkompleks se protonspektrum met dié van $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ vergelyk het.

Die protonspektrum van **4** kan met dié van die ooreenstemmende titaanoksikarbeen- en metoksikarbeenkomplekse⁴⁰ vergelyk word. Tabel 2.5 bevat die nodige inligting.

Tabel 2.5 ^1H KMR-data vir **4** en die ooreenstemmende titaanoksi- en metoksikarbeenkompleks

| Kompleks | CH_3 | Cp |
|---|---------------|------|
| $[(\text{CO})_5\text{Cr}\{\text{C}(\text{CH}_3)\text{OZr}(\text{Cl})\text{Cp}_2\}]$ (4) | 2.89 | 6.70 |
| $[(\text{CO})_5\text{Cr}\{\text{C}(\text{CH}_3)\text{OTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2\}]$ ⁴⁰ | 2.75 | 6.60 |
| $[(\text{CO})_5\text{Cr}\{\text{C}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3\}]$ ⁴⁰ | 3.05 | - |

Die metielgroep aan die karbeenkoolstof van die metoksikarbeenkompleks resoneer by 'n laer veldsterkte as die metaaloksikarbeenkomplekse s'n. Alhoewel die verskil nie groot is nie, kan dit 'n aanduiding wees van die groter asielkarakter wat soos genoem, gewoonlik in metaaloksikarbeenkomplekse teenwoordig is (sien weer Skema 2.9, Afdeling 2.1.1). Die metoksigrup se vermoë om die positiewe lading wat deur die geïdealiseerde asielresonansvorm (**B** in Skema 2.9) bygedra word te absorbeer, is swakker as dié van 'n groep **4** metaal wat ook in die vorm van 'n ionpaar (**C** in Skema 2.9) sou kon bind. Die Cr^0 -sentrum dra dus tot 'n mindere mate 'n negatiewe lading en die metielgroep op die karbeenkoolstof is minder ontskerm in die metoksikarbeenkompleks. Wanneer die twee groep **4** metale se invloed op die chemiese verskuiwing van die metielgroep vergelyk word, is die verskille relatief klein, maar dit is moontlik dat die sironoksigrup 'n groter ontskermingseffek veroorsaak. Dit blyk ook uit die verskil in δ -waardes van die Cp-pieke van die twee metaaloksikarbeenkomplekse. Die sironiumsentrum akkommodeer waarskynlik die positiewe lading van die asielresonansvorme effens swakker.

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

B. Infrarooispektroskopie

Die $\nu(\text{CO})$ -vibrasiefrekwensies vir komplekse 1-4 en 6 word in Tabel 2.6 saamgevat. Die IR-spektrum van kompleks 5 is nie opgeneem nie, omdat die ^1H - en ^{13}C -KMR-spektra as voldoende geag is om die voorloper kompleks (5) van titaanoksikarbeenkompleks 6 te identifiseer. Kompleks 5 is ook nie soos in die geval van die ander anioniese karbeenkomplekse 1 en 3 deur kristallisatie gesuiwer nie. 'n Ander pentakarboniel-chroomkompleks met 'n 1,3-ditiaanligand was, soos reeds genoem, in hierdie mengsel teenwoordig wat 'n oorvleuelende infrarooispektrum met dié van kompleks 5 sou lewer.

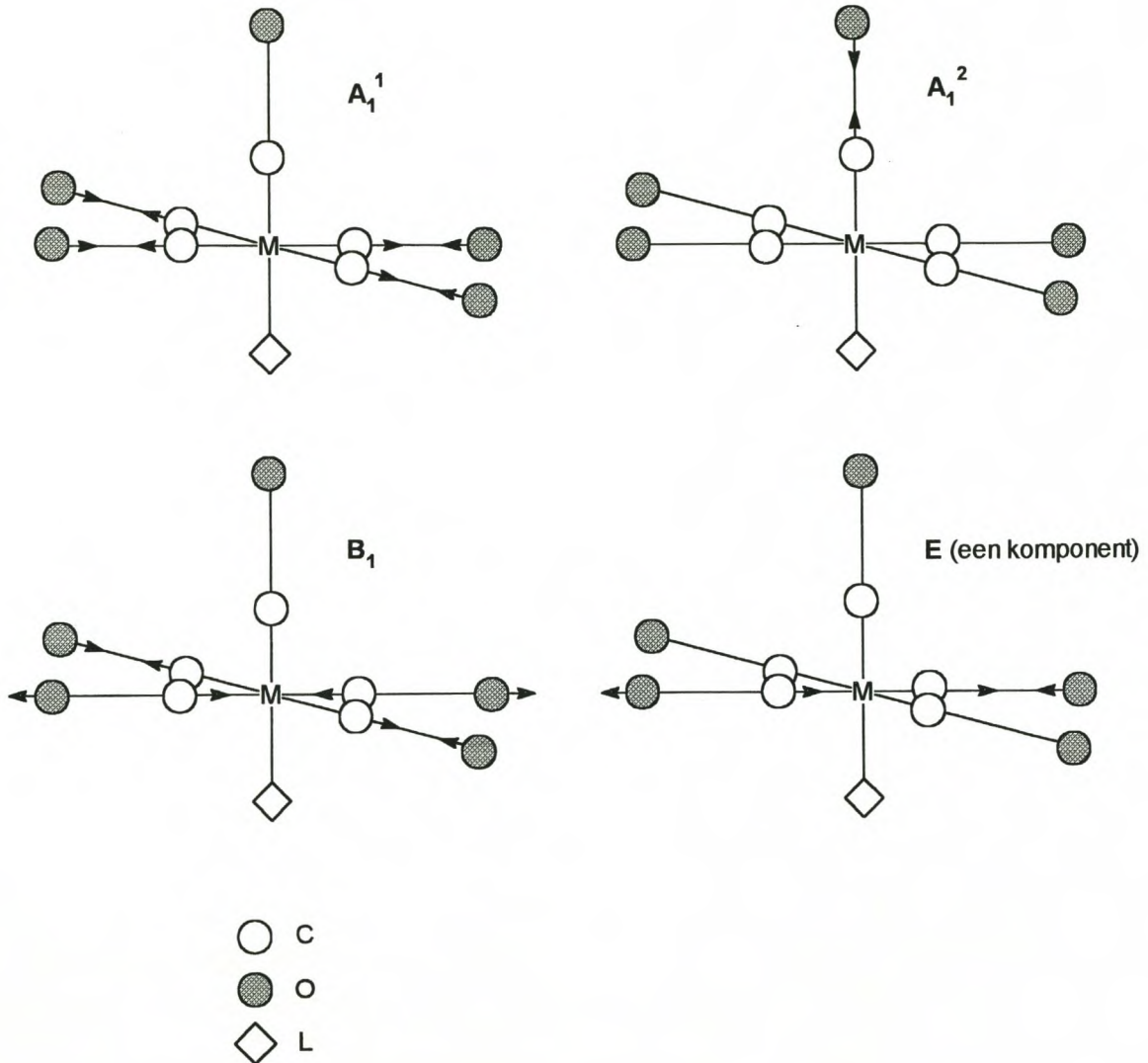
Tabel 2.6 Infraroidata vir komplekse 1-4 en 6

| Kompleks | $\nu(\text{CO}) / \text{cm}^{-1}$ | | | |
|----------------|-----------------------------------|--------------|---------------|-------------|
| | A_1^1 | B_2 | E | A_1^2 |
| 1 ^a | 2032 (sw) | 1939 (sw) | 1907 (st, br) | 1861 (st) |
| 1 ^b | 2032 (sw) | 1940 (m,sk) | 1899 (st, br) | 1871 (m,sk) |
| 3 ^a | 2032 (sw) | 1930 (m) | 1886 (st) | 1870 (st) |
| 3 ^b | 2030 (sw) | 1935 (sw,sk) | 1894 (bs,br) | 1865 (m,sk) |
| 2 ^c | 2053 (sw) | 1954 (m) | 1942 (bs) | 1919 (st) |
| 2 ^a | 2050 (m) | 1971 (sw) | 1937 (st) | 1908 (bs) |
| | | | 1927 (st) | |
| 4 ^a | 2055 (sw) | 1970 (sw) | 1928 (bs) | 1900 (st) |
| | | | 1916 (st) | |
| 6 ^a | 2050 (m) | 1974 (sw) | 1933 (st) | |
| | | | 1914 (bs) | |
| 6 ^b | 2050 (sw) | | 1928 (bs,br) | |

^aNujolspektrum ^bGemeet in CH_2Cl_2 ^cGemeet in heksaan

Vir komplekse van die tipe $[(\text{CO})_5\text{ML}]$ (C_{4v} -puntgroep) met 'n vierkantigpiramidale karbonielgeometrie kom daar A_1^- , B_2^- en E-vibrasies voor. Hierdie vibrasies word in Figuur 2.2 voorgestel. Slegs die A_1^- en E-vibrasies is formeel IR-aktief. Twee A_1^- -vibrasies word verwag, terwyl die E-vibrasies gewoonlik gedegeneerd is en slegs een band lewer. Die hoogste band is gewoonlik A_1^1 en is relatief swak. Die relatiewe volgorde van die A_1^2 - en E-bande is nie noodwendig altyd dieselfde nie, maar die E-band sal waarskynlik die sterkste wees en toon ook die grootste oplosmiddelverbreding. Die intensiteit van die A_1^2 -band hang

van 'n balans tussen geometriese- en koppelingsfaktore af. Hierdie effekte is dikwels opponerend en in sommige gevalle is die osillerende dipool, en dus die intensiteit, baie na aan nul.



Figuur 2.2 Karbonielrekvibrasies van $[(CO)_5ML]$

Indien die B_2 -band in die IR-spektrum waargeneem word, is daar 'n vorm van versteuring wat op die ideale vierkantigpiramidale simmetrie inwerk. Een of meer van die volgende faktore kan dan 'n rol speel:

1. Indien die ligand L poliatomies en nie-liniêr is, is die hoogste moontlike simmetrie C_s en word die B_2 -vibrasiemodus toelaatbaar.

2. In die afwesigheid van 'n nie-lineêre L is steriese versadiging waarskynlik die oorsaak vir die perturbasie. Dit lei gewoonlik tot 'n distorsie van die vier ekwatoriale CO-groepe weg van 4-voudige rotasie-simmetrie na 'n D_{2d} -tipe rangskikking.

Ligandsimmetrie kan verskille in die rekparameters van die ekwatoriale karbonielligande veroorsaak en vervolgens eerste-orde splitsing van die E-modusse. In oplossing is al die moontlike rotamere van die E-modusse egter teenwoordig. Rotamere verwys na die verkillende konformasies wat as gevolg van rotasie-isomerisasie om die C-L-binding plaasvind as L nie 'n sferiese-simmetriese groep is nie. Alhoewel die metaal-C_{karbeen}-binding in karbeenkomplesse konvensioneel as 'n dubbelbinding geskryf word, is die bindingsorde gewoonlik tussen een en twee en is daar vrye rotasie om hierdie metaal-koolstofbinding in ooreenstemming met die C-L-binding onder bespreking. Die spektrum wat in oplossing verkry word toon gevolglik eerder verbreding as resolusie van die E-vibrasies.⁴¹

Met uitsondering van kompleks 4 is spektra van al die komplesse in beide 'n nujol en 'n oplosmiddel opgeneem. Die B_2 -band is in die meerderheid gevalle waargeneem wat dui op bg. versteuring van die C_{4v} -simmetrie. 'n Verskynsel wat nie altyd teëgekome word nie, is die splitsing van die E-modusse soos bo beskryf. Dit wil egter voorkom asof die nujol-spektra van die metaaloksikarbeenkomplekse (2, 4 en 6) wel twee, sterk E-bande lewer. In die geval van kompleks 6 is hierdie splitsing net-net waarneembaar en oorvleuel die twee bande met die A_1^2 -band wat nie waargeneem is nie. Goeie resolusie van die twee E-bande in die geval van die nujol-spektra van sikonoksikarbeenkomplekse 2 en 4 is waarskynlik toe te skryf aan die enkelkristalle wat hiervoor gebruik is. Slegs een konformasie met 'n groot onsimmetriese L-groep, en dus een rotameer, was hoofsaaklik teenwoordig wat twee unieke E-vibrasies kon lewer.

Daar is duidelik 'n verskil in die frekwensiegebied waarin die bande van die karbeenkompleksanione (1 en 3) en die neutrale metaaloksikarbeenkomplekse (2, 4 en 6) voorkom. Die laer frekwensies vir die karbeenkompleksanione kan aan die groter negatiewe lading gelokaliseer op die Cr, toegeskryf word. Meer π -elektron-terugdonasie vanaf die Cr in die π^* -antibindende orbitale van die CO-ligande sal die bindingsorde van die C-O-bindings verlaag. Minder energie ('n laer frekwensie bestraling) is gevolglik nodig om die C-O-bindings te laat vibreer.

⁴¹P. S. Braterman in *Metal Carbonyl Spectra*, Academic Press, London, 1975, p. 68.

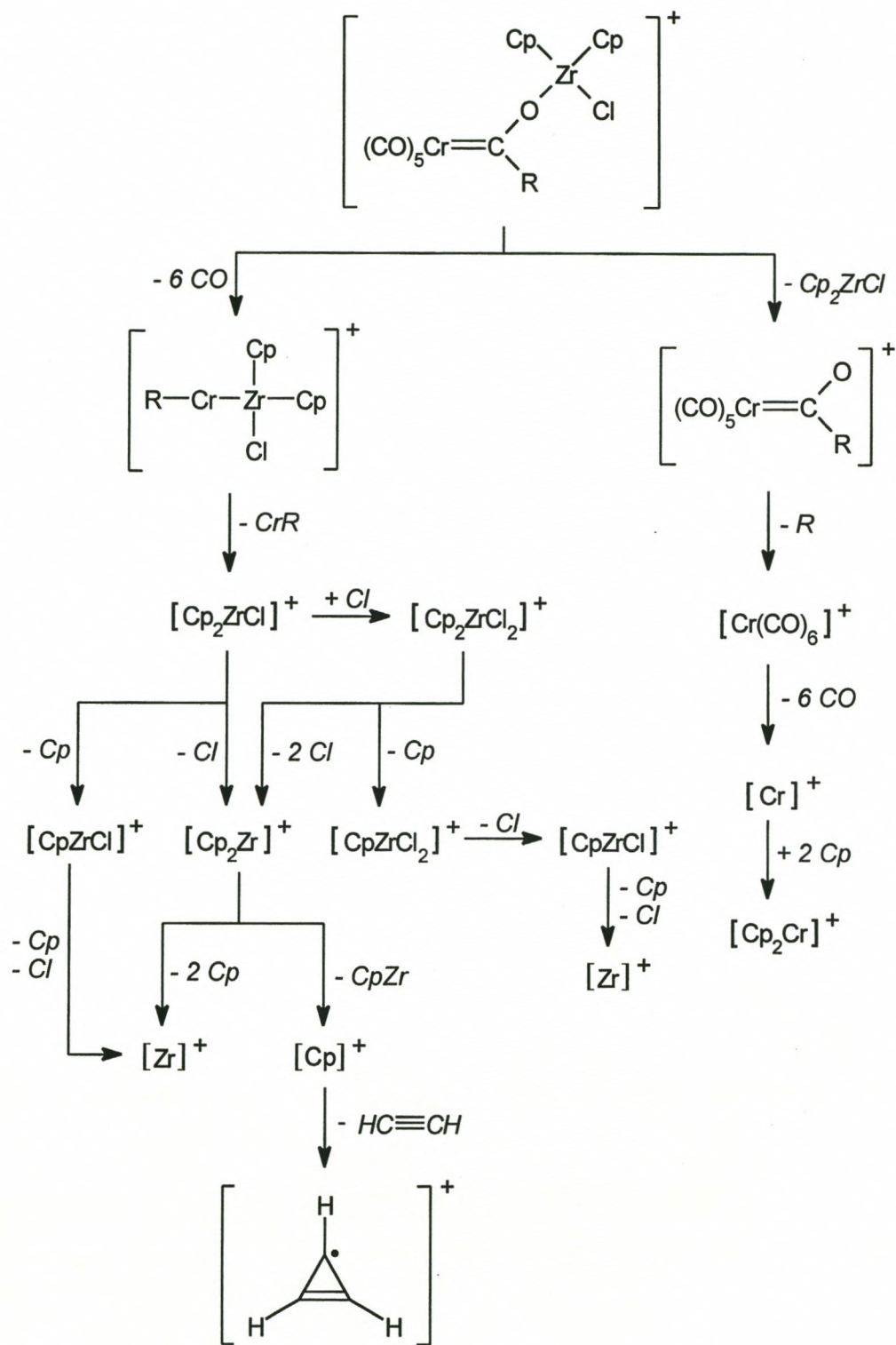
C. Massaspektrometrie

Die fragmentasiepatroon vir komplekse **2** en **4**, saamgevat in Skema 2.15 (R = Ph (**2**); R = Me (**4**)) volg twee fragmentasieroetes vanaf die molekulêre ioon. Een roete behels die aanvanklike stapsgewyse verlies van ses karbonielligande, gevolg deur die verlies van 'n Cr-R-fragment om die $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}]^+$ -ioon te lewer. Verskeie fragmente ontstaan vanuit hierdie ioon deur verskeie roetes. Die $[\text{Cp}]^+$ -ioon, wat na verlies van asetileen die $[\text{C}_3\text{H}_3]^+$ -radikaal (m/z 39) vorm, is een van hierdie fragmente. $[\text{C}_3\text{H}_3]^+$ is gewoonlik teenwoordig in die spektra van aromatiese verbindings⁴² en is in die spektra van talle metalloseendichloriede waargeneem.⁴³ In die ander fragmentasieroete verloor die molekulêre ioon 'n $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}]$ -eenheid om die oksikarbeenligandioon $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{O})\text{R}]^+$ te lewer. Die verlies van die R-fragment lewer dan $[\text{Cr}(\text{CO})_6]^+$ wat die stapsgewyse verlies van ses karbonielgroepe ondergaan om die $[\text{Cr}]^+$ -ioon te vorm. 'n Reaksie tussen $[\text{Cr}]^+$ en twee Cp-fragmente vind in die massaspektrometer plaas, sodat $[\text{Cp}_2\text{Cr}]^+$ ontstaan.

Tabel 2.7 gee 'n opsomming van die massaspektrometriese data vir komplekse **2** en **4**. In die spektrum van kompleks **2** is die $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$ fragment ook waargeneem. In beide spektra is daar ook 'n aantal $[\text{Cr}(\text{CO})_x]^+$ -fragmente teenwoordig.

⁴²H. Budsikiewicz, C. Djerassi en D. H. Williams, *Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds*, Holden-Day, San Francisco, 1964, p. 162.

⁴³L. Friedman, A. P. Irsa en G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 3689.



Skema 2.15

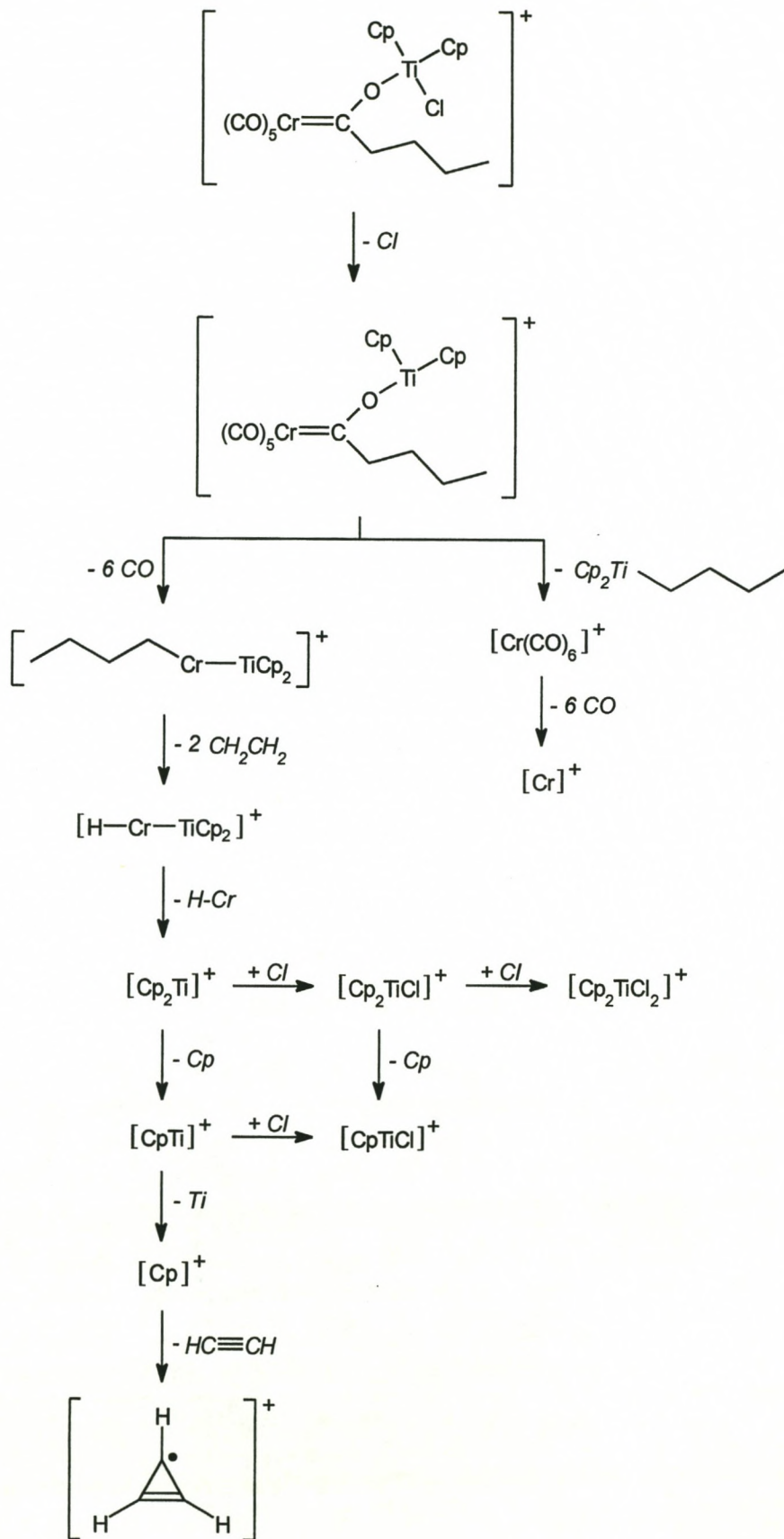
Tabel 2.7 Massaspektrometriese data vir komplekse 2 en 4

| Kompleks | m/z | I ^a | Fragmentieoan |
|----------|-----|-------------------|---|
| 2 | 552 | 1 | <i>M</i> ⁺ |
| | 496 | 1 | [<i>M</i> - 2CO] ⁺ |
| | 468 | 1 | [<i>M</i> - 3CO] ⁺ |
| | 440 | 1 | [<i>M</i> - 4CO] ⁺ |
| | 412 | 2 | [<i>M</i> - 5CO] ⁺ |
| | 384 | 3 | [<i>M</i> - 6CO] ⁺ |
| | 306 | 2 | [Cp ₂ Zr(Cl)Cr] ⁺ |
| | 290 | 51 | [Cp ₂ ZrCl ₂] ⁺ |
| | 255 | 17 | [Cp ₂ ZrCl] ⁺ |
| | 225 | 100 | [CpZrCl ₂] ⁺ |
| | 220 | 6 | [Cr(CO) ₆] ⁺ / [Cp ₂ Zr] ⁺ |
| | 199 | 14 | [(C ₃ H ₃)ZrCl ₂] ⁺ |
| | 192 | 11 | [CpZrCl] ⁺ |
| | 164 | 12 | [Cr(CO) ₄] ⁺ |
| | 108 | 6 | [Cr(CO) ₂] ⁺ |
| | 91 | 31 | [Zr] ⁺ |
| | 80 | 5 | [CrCO] ⁺ |
| | 65 | 13 | [Cp] ⁺ |
| | 52 | 7 | [Cr] ⁺ |
| | 39 | 15 | [C ₃ H ₃] ⁺ |
| 28 | 11 | [CO] ⁺ | |
| 4 | 490 | 10 | <i>M</i> ⁺ |
| | 434 | 5 | [<i>M</i> - 2CO] ⁺ |
| | 406 | 16 | [<i>M</i> - 3CO] ⁺ |
| | 378 | 25 | [<i>M</i> - 4CO] ⁺ |
| | 350 | 21 | [<i>M</i> - 5CO] ⁺ |
| | 322 | 93 | [<i>M</i> - 6CO] ⁺ |
| | 306 | 54 | [Cp ₂ Zr(Cl)Cr] ⁺ |
| | 290 | 31 | [Cp ₂ ZrCl ₂] ⁺ |
| | 255 | 100 | [Cp ₂ ZrCl] ⁺ |
| | 235 | 32 | [(CO) ₅ Cr=C(O)CH ₃] ⁺ |
| | 225 | 54 | [CpZrCl ₂] ⁺ |
| | 220 | 79 | [Cr(CO) ₆] ⁺ / [Cp ₂ Zr] ⁺ |
| | 190 | 28 | [CpZrCl] ⁺ |

| Kompleks | m/z | I ^a | Fragmentieon |
|----------|-----|----------------|--|
| | 182 | 19 | [Cp ₂ Cr] ⁺ |
| | 164 | 12 | [Cr(CO) ₄] ⁺ |
| | 123 | 5 | [(CO) ₂ Cr=C(O)CH ₃] ⁺ |
| | 117 | 13 | [CpCr] ⁺ |
| | 108 | 23 | [Cr(CO) ₂] ⁺ |
| | 95 | 6 | [Cr=C(O)CH ₃] ⁺ |
| | 80 | 41 | [CrCO] ⁺ |
| | 65 | 10 | [Cp] ⁺ |
| | 52 | 73 | [Cr] ⁺ |
| | 39 | 13 | [C ₃ H ₃] ⁺ |
| | 28 | 57 | [CO] ⁺ |

Kompleks 6 se fragmentasiepatroon word in Skema 2.16 getoon en die massaspektrometriese data is in Tabel 2.8 vervat. Geen molekulêre ioon is waargeneem nie. Die swaarste ioon is dié van die molekulêre ioon minus 'n Cl-radikaal. Daarna volg die stapsgewyse verlies van die ses karbonielligande en die verlies van 'n C₄H₈-fragment (oftewel twee CH₂CH₂-groepe). Na verlies van 'n chroomhidriedeenheid herkombineer die gevormde [Cp₂Ti]⁺-ioon met Cl-radikale en ondergaan ook die verlies van 'n Cp-ligand, om 'n aantal titanoseenione te lewer. Die verlies van 'n Ti-atoom van die [CpTi]⁺-ioon produseer die [Cp]⁺-ioon wat weer eens 'n verlies van asetileen ondergaan om [C₃H₃]⁺ te vorm.

Indien die [M - Cl]⁺-ioon egter 'n [Cp₂TiBu]-eenheid verloor, ontstaan die [Cr(CO)₆]⁺-ioon wat ses karbonielligande (vier gelyktydig en die laaste twee stapsgewys) verloor om [Cr]⁺ te vorm.



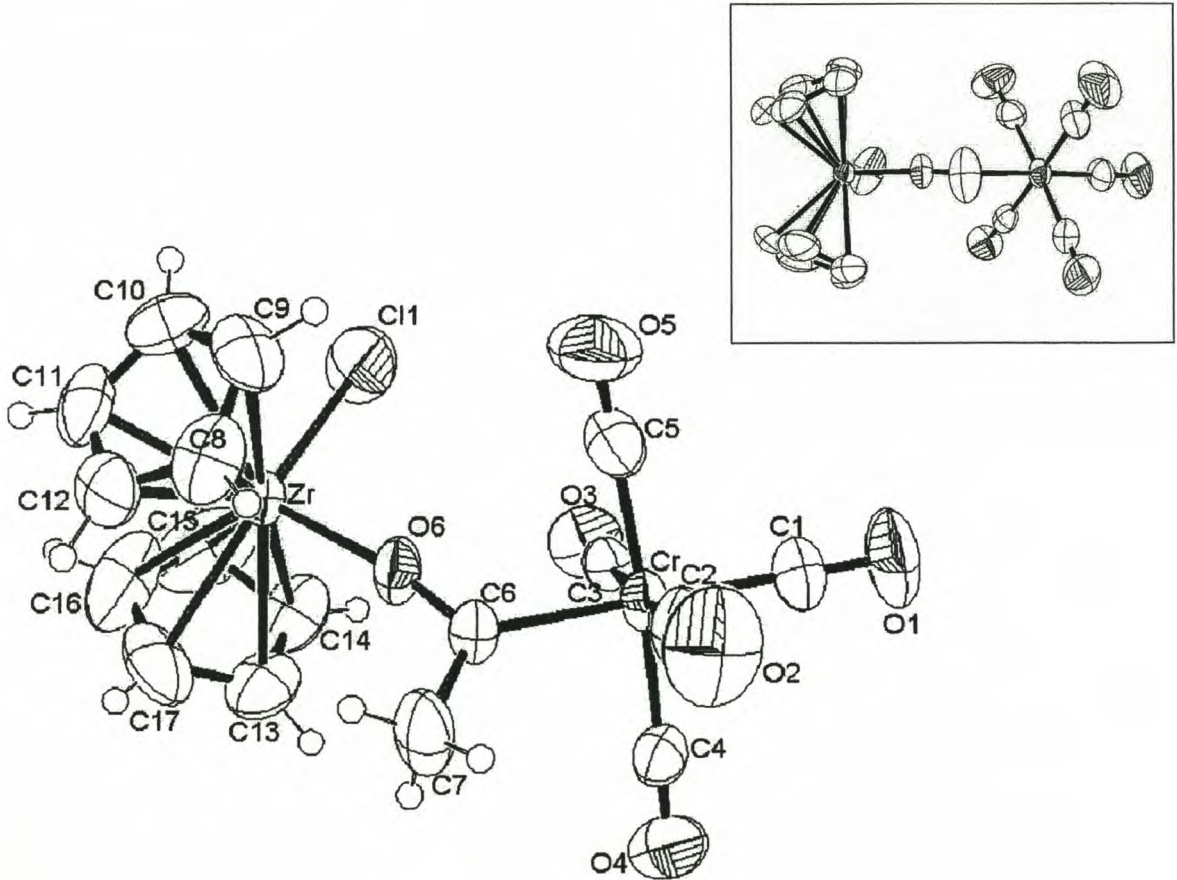
Skema 2.16

Tabel 2.8 Massaspektrometriese data vir kompleks 6

| Kompleks | m/z | I ^a | Fragmentieon |
|----------|-----|---|--|
| 6 | 455 | 1 | [M - Cl] ⁺ |
| | 427 | 1 | [M - Cl - CO] ⁺ |
| | 343 | 2 | [M ⁺ - Cl - 4CO] ⁺ |
| | 315 | 1 | [M ⁺ - Cl - 5CO] ⁺ |
| | 287 | 3 | [M ⁺ - Cl - 6CO] ⁺ |
| | 259 | 4 | [M ⁺ - Cl - 6CO - CH ₂ CH ₂] ⁺ |
| | 247 | 17 | [Cp ₂ TiCl ₂] ⁺ |
| | 231 | 4 | [M ⁺ - Cl - 6CO - 2CH ₂ CH ₂] ⁺ |
| | 220 | 13 | [Cr(CO) ₆] ⁺ |
| | 213 | 40 | [Cp ₂ TiCl] ⁺ |
| | 178 | 42 | [Cp ₂ Ti] ⁺ |
| | 148 | 61 | [CpTiCl] ⁺ |
| | 113 | 16 | [CpTi] ⁺ |
| | 108 | 29 | [Cr(CO) ₂] ⁺ |
| | 92 | 20 | [n-Bu-Cl] ⁺ |
| | 91 | 33 | [Cr(C ₃ H ₃)] ⁺ |
| | 83 | 18 | [TiCl] ⁺ |
| | 80 | 61 | [CrCO] ⁺ |
| | 65 | 17 | [Cp] ⁺ |
| | 57 | 11 | [n-Bu] ⁺ |
| 52 | 100 | [Cr] ⁺ | |
| 41 | 22 | [C ₃ H ₅] ⁺ | |
| 39 | 35 | [C ₃ H ₃] ⁺ | |
| 28 | 95 | [CO] ⁺ / [CH ₂ CH ₂] ⁺ | |

2.2.1.3 Kristal- en molekulêre struktuur van $[(\text{CO})_5\text{Cr}\{\text{C}(\text{Me})\text{OZr}(\text{Cl})\text{Cp}_2\}]$ (4)

Die molekulêre struktuur van kompleks 4, die eerste van sy soort, word in Figuur 2.3 saam met die benamingskema getoon. Uit die inset in Figuur 2.4 is die interne pseudo-spieëlvlak van die molekule duidelik sigbaar met die twee metale, die Cl-ligand, die metieloksikarbeenbrug en die *trans*-CO in een vlak. Geselekteerde bindingslengtes en -hoeke word in Tabel 2.9 saamgevat.



Figuur 2.3 Molekulêre struktuur van kompleks 4

Die Cr-sentrum het 'n oktaëdriese geometrie en word deur die sironoksikarbeenligand en vyf lineêre karbonielgroepe omring. Die metaal-karbonielbinding *trans* tot die karbeenligand (Cr-C1 = 1.867 Å) is ongeveer 0.03 Å korter as die gemiddelde lengte van die vier *cis*-metaal-karbonielbindings (1.894 Å). Dit is egter onseker watter betekenis aan so 'n verskil geheg moet word. Alhoewel tevore sulke verskille vir metaalkarbeenkomplekse met karbonielligande uitgewys is, is dit gewoonlik nie maklik in Cr-komplekse waarneembaar met inagneming van die standaardafwykings nie. Normaalweg word verskille in die *cis*- en

trans-metaal-karbonielbindings t.o.v. 'n karbeenligand in terme van die sg. *trans*-invloed geïnterpreteer.⁴⁴ Die verskynsel is termodinamies van aard en verwys na die stabilisering of destabilisering van die kompleks se grondtoestand. Dit verskil van die *trans*-effek wat verwys na die stabilisering van die oorgangstoestand in 'n ligand-substitusiereaksie en dus 'n kinetiese effek is.⁴⁵ Daar word dikwels verkeerdelik na die *trans*-invloed as die *trans*-effek in die bespreking van die *trans*-verskynsel in die strukture van karbeenkomplekse verwys. Alhoewel 'n meer gedetailleerde ondersoek van die *trans*-invloed van karbeenligande op vierkantigvlak Pt^{II} komplekse uitgevoer is, is hierdie effek, soos genoem, ook tot 'n mindere mate in oktaëdriese komplekse teenwoordig. Die beginsel van die *trans*-effek in oktaëdriese pentakarbonielmetaalkarbeenkomplekse spruit uit die aanname dat twee ligande *trans* tot mekaar op dieselfde metaal-d-orbitale vir π -elektroninteraksie aanspraak maak. Die *trans*-metaal-karbonielbinding word korter omdat die swakker π -aksepsie van die karbeenligand in vergelyking met karboniele daartoe aanleiding gee dat die *trans*-CO meer π -elektrondigtheid in sy antibindende π^* -orbitale ontvang. Die Cr-C(O)-bindingsorde neem dus toe terwyl die C-O-bindingsorde daal.

Die Cr-C_{karbeen}-bindingslengte in kompleks **4** (2.052 Å) is dieselfde as die bindingslengte in die ooreenstemmende etoksikarbeenkompleks, [(CO)₅{C(Me)OEt}] (2.053 Å).^{**} Hier is dus weer eens 'n bewys dat die karbeenbinding van die metaaloksikarbeenkompleks bykans ewe sterk as dié van die alkoksikarbeenkompleks is. Die hoek tussen die metaalkarbeen- en die metaaloksigroep op die karbeenkoolstof van **4** (Cr-C6-O6 = 123.2°) is egter ongeveer 10° kleiner as in die ooreenstemmende alkoksikarbeenkompleks (132.0°). Dit is waarskynlik 'n gevolg van die toename in steriese hindering a.g.v. die groot sironoksigroep.

'n Soektog na strukture van dikernige sironoksikarbeenkomplekse, met chroom as sentrale metaal in die karbeeneenheid, in die Cambridge Strukturele Databasis het slegs twee strukture opgelewer. Beide is deur Erker se groep gepubliseer en is tipiese heterometallosikliese verbindings soos reeds in Afdeling 2.1.1 beskryf. Omdat hierdie komplekse ietwat verskil van kompleks **4** word hulle nie verder in hierdie afdeling bespreek nie.

⁴⁴U. Schubert, *Coord. Chem. Rev.*, 1984, **55**, 261.

⁴⁵(a) B. Douglas, D. McDaniel en J. Alexander, *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, 3de Uitgawe, John Wiley & Sons, New York, 1994, p. 525; (b) J. E. Huheey, E. A. Keiter en R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity*, 4de Uitgawe, HarperCollins College Publishers, New York, 1993, p. 543.

^{**}In gevalle waar die standaardafwykings vir die data van vergelykende strukture nie beskikbaar was nie, is dit in die bespreking weggelaat.

Tabel 2.9 Geselekteerde bindingslengtes (Å) en -hoeke (°) vir kompleks 4

| | | | |
|----------|----------|----------|----------|
| Cr-C1 | 1.867(6) | Cr-C2 | 1.885(7) |
| Cr-C3 | 1.907(6) | Cr-C4 | 1.893(6) |
| Cr-C5 | 1.890(7) | Cr-C6 | 2.052(5) |
| C1-O1 | 1.154(7) | C2-O2 | 1.144(7) |
| C3-O3 | 1.136(6) | C4-O4 | 1.131(6) |
| C5-O5 | 1.128(7) | C6-O6 | 1.268(6) |
| C6-C7 | 1.498(7) | Zr-O6 | 2.039(3) |
| Zr-Cl1 | 2.421(2) | Zr-C8 | 2.493(6) |
| Zr-C9 | 2.500(6) | Zr-C10 | 2.501(6) |
| Zr-C11 | 2.478(6) | Zr-C12 | 2.476(6) |
| Zr-C13 | 2.517(7) | Zr-C14 | 2.505(6) |
| Zr-C15 | 2.488(7) | Zr-C16 | 2.461(7) |
| Zr-C17 | 2.505(6) | Cr-C6-O6 | 123.2(4) |
| Cr-C6-C7 | 124.3(4) | C7-C6-O6 | 112.5(3) |
| Zr-O6-C6 | 170.5(3) | Cl-Zr-O6 | 97.3(1) |

Soos wat te wagte is vir metaaloksikarbeenkomplekse is die $C_{\text{karbeen}}\text{-O}$ -binding in **4** ($C6\text{-O6} = 1.268 \text{ \AA}$) aansienlik korter as die ooreenstemmende binding in die etoksikarbeenkompleks (1.312 \AA). Soos vroeër bespreek wys hierdie verkorte binding op 'n belangrike bydrae van die asielresonansvorme (Skema 2.9, Afdeling 2.1.1) vir metaaloksikarbeenkompleks **4**. Die bykans lineêre O-atoom tussen die karbeenkoolstof en die Zr-sentrum ($Zr\text{-O6-C6} = 170.5(3)^\circ$), sal op grond van elektroniese, eerder as steriese oorsake verklaar moet word. Steriese gronde is deur Grubbs et al.⁴⁶ gebruik om die groot bindingshoeke in 'n soortgelyke titaanoksikarbeenkompleks, $[(CO)_5Cr\{=C(Me)\text{-}OTi(Cl)Cp^*_2\}]$, met $C\text{-O-Ti} = 158.3(4)^\circ$ te verklaar, maar Finn et al.⁴⁷ se studie het bewys dat titaanoksikarbeenkomplekse met minder steriese hindering selfs hoeke so groot soos $173.2(2)^\circ$ toon. Kompleks **4** is ook minder steries gehinder as Grubbs se titaanoksikarbeenkompleks met 'n groter metaal-O-C-hoek wat ooreenstem met Finn se verklaring dat die suurstofatoom bykans sp-gehibridiseer is om albei p-orbitale vir π -delokalisering aan die $Cr\text{-}C_{\text{karbeen}}\text{-O-Zr}$ -sisteem beskikbaar te stel. Dit is egter ook moontlik dat die groot bindingshoek aan 'n ioniese binding (sien struktuur **C** in Skema 2.9, Afdeling 2.1.1) tussen 'n metaaloksikarbeenkompleksanion en 'n $[Cp_2ZrCl]^-$

⁴⁶E. V. Anslyn, B. D. Santarsiero en R. H. Grubbs, *Organometallics*, 1988, **7**, 2137.

⁴⁷M. Sabat, M. F. Gross en M. G. Finn, *Organometallics*, 1992, **11**, 745.

kation toegeskryf kan word. Modelling is waarskynlik nodig om die aard van die O-Zr-binding te bepaal en sodoende beter antwoorde op hierdie vraagstuk te vind.

Die Cambridge Strukturele Databasis is geraadpleeg vir $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{OR}]$ -komplekse (R = verskeie organiese en anorganiese groepe; $\text{R} \neq$ oksikarbeen-metaalgroep). Tien van hierdie verbindings is geselekteer en het Zr-O-bindingslengtes van tussen 1.918 en 2.008 Å met 'n gemiddelde waarde van 1.958 Å getoon. Kompleks **4** se Zr-O-bindingslengte (2.039 Å) is heelwat langer as die gemiddelde van hierdie komplekse en selfs langer as die langste binding in die reeks. In aansluiting hierby is die Zr-Cl-binding van kompleks **4** (2.421 Å) korter as enige van die Zr-Cl-bindings van die geselekteerde $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{OR}]$ -komplekse (2.461-2.479 Å). Twee strukture is van $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ verkry met ses waardes vir betrokke Zr-Cl-bindingslengtes wat 'n gemiddelde van 2.447 Å opgelewer het. Hierdie lengte is nader aan dié van kompleks **4**, alhoewel steeds effens langer. Vanuit hierdie vergelykende gegewens kan die afleiding gemaak word dat die oksikarbeenligand 'n teenoorgestelde invloed as ander oksigroepe op die Zr-sentrum se elektrondigtheid het.

Die twee Cp-ringe se middelpunte lê op bykans identiese afstande vanaf die Zr-atoom (2.197 en 2.199 Å) en vorm 'n Cp-Zr-Cp-hoek van 129.59°. Die Cp-ringe is dus uiters simmetries rondom die Zr-sentrum gegroepeer met minimale versteuring. Verder is hierdie twee Cp-ringe in 'n versteekte konformasie ten opsigte van mekaar. Die Cl-Zr-O-hoek is 97.3(1)° wat goed ooreenstem met ander $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{OR}$ komplekse wat groot R-groepe dra.

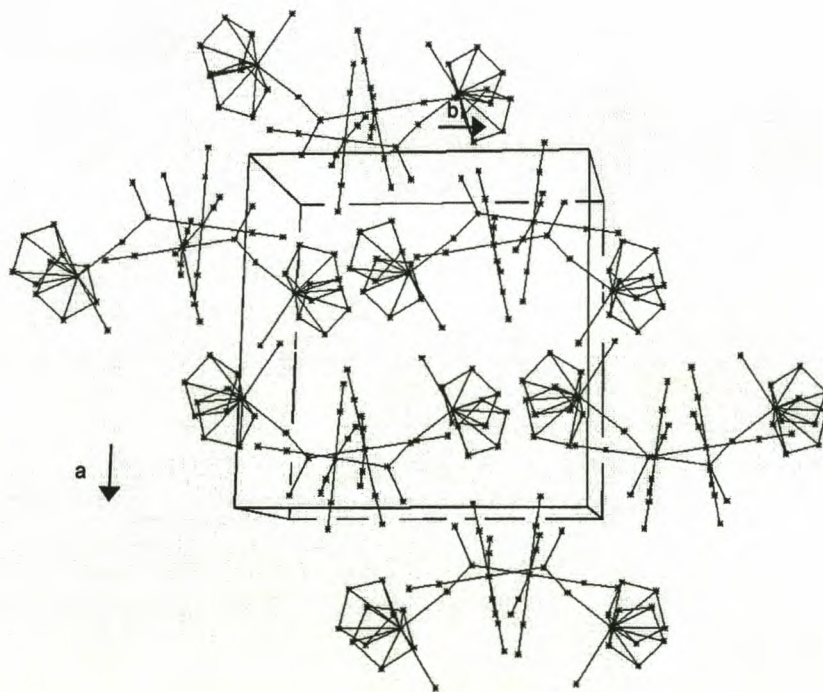
'n Baie soortgelyke kompleks aan die dikernige kompleks **4** is ook onlangs in hierdie laboratorium berei en m.b.v. X-straalkristallografie gekarakteriseer.⁴⁸ Geselekteerde bindingslengtes en -hoeke van hierdie kompleks, die wolframverbinding $[(\text{CO})_5\text{W}=\{\text{C}(\text{Me})\text{OZr}(\text{Cl})\text{Cp}_2\}]$, word in Tabel 2.10 met dié van kompleks **4** vergelyk. Die $\text{C}_{\text{kabeen}}\text{-O}$ -binding (1.274(9) Å) is ook kort en van dieselfde lengte as komplekse **4** s'n. Die Zr-O-C-binding (178.0(5)°) is egter in hierdie geval essensieel lineêr wat waarskynlik op selfs beter p_π -orbitaal-beskikbaarheid op die O-atoom dui indien die Zr-O-interaksie kovalent is. Wanneer die Zr-O-afstand (2.019(5) Å) met dié van kompleks **4** vergelyk word, is dit effens korter, maar nie betekenisvol nie. Die verskil in die Zr-Cl-bindingslengtes van die twee komplekse is egter betekenisvol met dié van die wolframkompleks ongeveer dieselfde lengte as die Zr-Cl-binding in $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$.

⁴⁸A. Neveling, M. Sc. -thesis, Universiteit van Stellenbosch, 1999.

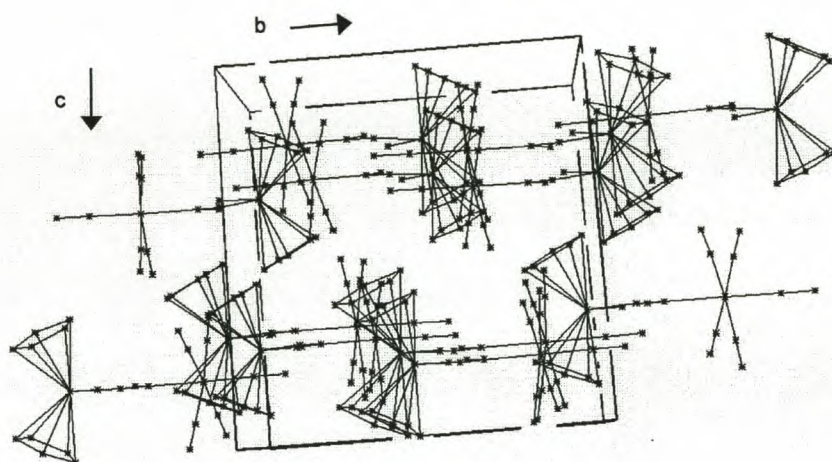
Tabel 2.10 Geselekteerde bindingslengtes en -hoeke vir kompleks **4** en die wolfram-analoog

| Kompleks | C-O (Å) | Zr-O (Å) | Zr-Cl (Å) | C-O-Zr (°) |
|------------------|----------|----------|-----------|------------|
| 4 | 1.268(6) | 2.039(3) | 2.421(2) | 170.5(3) |
| W-analoog | 1.274(9) | 2.019(5) | 2.441(2) | 178.0(5) |

In Figure 2.4 en 2.5 word die kristalpakking van kompleks **4** langs twee verskillende asse getoon. Figuur 2.4 toon die pakking langs die c-as in die ab-vlak en Figuur 2.5 langs die a-as in die cb-vlak. In Figuur 2.4 lyk dit asof die molekules twee-twee saam gegroepeer is met die pentakarboniel-chroom-eenhede na mekaar gerig. Figuur 2.5 toon hoedat lae langs die a-as af uit rye van molekules waarin soortgelyke oriëntasie van die pentakarbonielchroom-eenheid relatief tot die $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$ -eeheid voorkom en die rigting van hierdie oriëntasie van ry tot ry inverteer. In hierdie vlak lê die molekules só dat die intramolekulêre pseudospieëlvlak van die molekule sigbaar is. Geen intermolekulêre interaksies kom tussen die afsonderlike molekules voor nie.



Figuur 2.4 Kristalpakking in kompleks **4** (ab-vlak)



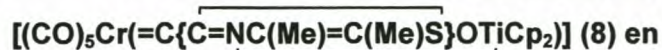
Figuur 2.5 Kristalpakking in kompleks 4 (bc-vlak)

2.2.1.4 Reaksies met $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ as uitgangstof

Soos onder die doelwitte vir hierdie projek genoem (Afdeling 2.1.2) is $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ook as uitgangstof oorweeg in 'n poging om die spektrum van karbeengekoördineerde metale in metaaloksikarbeenkomplekse uit te brei. Reaksies met beide titanoseen en sirkonoseen is uitgevoer. Roete B in Skema 2.12 (Afdeling 2.2.1.1) is gevolg, alhoewel AgBF_4 steeds bygevoeg is om moontlike koördinasie van die karbeenkompleksanioon te bevorder. Tydens die reaksie met $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ is 'n pruimkleurige produk met toluen geëkstraheer. Hierdie produk was egter te onstabiel om volledig te karakteriseer. 'n Verskeidenheid van bande met baie lae intensiteite is in die karbonielrekwensiegebied vir hierdie produk waargeneem, maar te min daarvan was vir verdere skeiding en isolasie beskikbaar. In reaksies van die karbeenkompleksanioon met $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ kon ook geen produkte met metaalkarboniele geïsoleer word nie. IR-spektra van die reaksiemengsel het geen vibrasies in die CO-gebied getoon nie.

2.2.2 Titaan(III)oksikarbeenkomplekse vanuit didentate, tiasool-gefunksionaliseerde Cr⁰ karbeenkompleksanione en [Cp₂Ti^{IV}Cl₂]

2.2.2.1 Bereiding van [(CO)₅Cr(=C{C=NC(Me)=CHS})OTiCp₂)] (7),



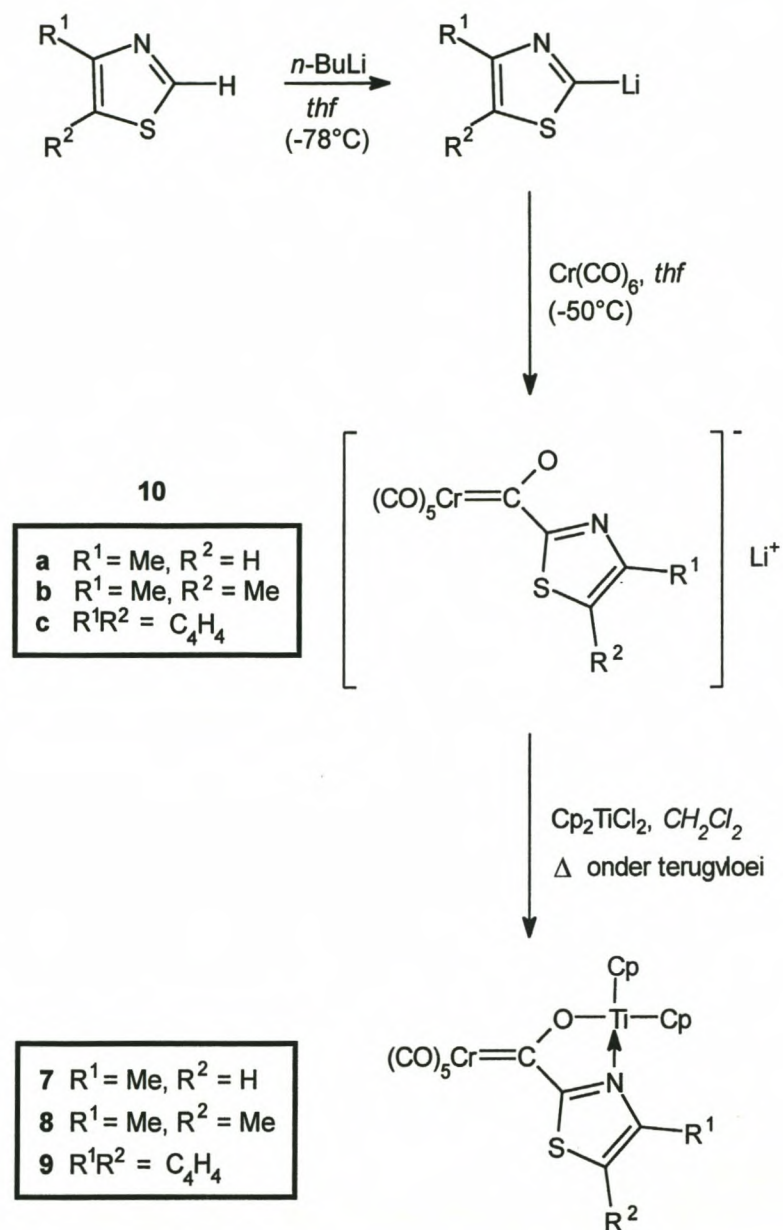
Die reaksie van tiasolielkarbeenkompleksanione met [Cp₂TiCl₂] het uiters interessante en verrassende resultate gelewer. Titaan(III)oksikarbeenkomplekse **7**, **8** en **9** kon, heel onverwags, ook volgens 'n Fischer-sintetiese roete berei word (Skema 2.17). Die betrokke oksilitium(tiasoliel)-karbeen(pentakarboniel)chroom(0)-soute is verkry deur [Cr(CO)₆] by 'n koue (-50°C) thf-oplossing van die *in situ* bereide tiasol-2-ielitium te voeg. Die gevormde soutagtige adduk is saam met [Cp₂TiCl₂] in CH₂Cl₂ onder terugvloei gekook om komplekse **7-9** na kolomchromatografiese skeiding op silikagel te lewer. Die dimetaliese Ti^{III}/Cr⁰-komplekse is donkerpers en **7** en **8** kristalliseer geredelik uit pentaan-gelaagde CH₂Cl₂-oplossings by -15°C. 'n X-straalkristallografiese ondersoek om die kristal- en molekulêre struktuur van **7** te bepaal is uitgevoer. Komplekse **7**, **8** en **9** is uiters lugsensitief in oplossing en ontbind na [Cr(CO)₆], die betrokke tiasool en 'n onbekende titanoseenprodukt. In kristalvorm is die komplekse wel lank genoeg stabiel om X-straalkristallografiese data op te neem en ander analyses, soos massaspektrometrie en smeltpuntbepaling in die vaste fase, uit te voer. Verbindings **7-9** is oplosbaar in die meeste polêre organiese oplosmiddels.

Raubenheimer en Fischer⁴⁹ het tevore 'n transmetallering tussen [(CO)₅Cr=C(O)Ph]Li en titanoseendichloried met sukses by -30°C uitgevoer. Indien die reaksie tussen die 4-metieltiasolielgesubstitueerde karbeenkomplekssout **10a** (Skema 2.17) en [Cp₂TiCl₂] by -40°C uitgevoer word, word 'n baie lae opbrengs van die dikernige kompleks **7** verkry terwyl hoofsaaklik die imienkompleks **11a** (Skema 2.18) geïsoleer kon word. Fischer⁵⁰ en Grubbs⁵¹ het egter vergelykbare reaksies met titanosene by onderskeidelik kamertemperatuur en onder terugvloei uitgevoer en opbrengste van onderskeidelik 28% en 22% verkry. Hierdie resultate het ons genoop om die titanoseenreaksies by 64°C uit te voer met die gevolglike sintese van titaanoksikarbeenkomplekse **7**, **8** en **9**.

⁴⁹H. G. Raubenheimer en E. O. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, 1975, **91**, C23.

⁵⁰E. O. Fischer en S. Fontana, *J. Organomet. Chem.*, 1972, **40**, 159.

⁵¹E. V. Anslyn, B. D. Santarsiero en R. H. Grubbs, *Organometallics*, 1988, **7**, 2137.



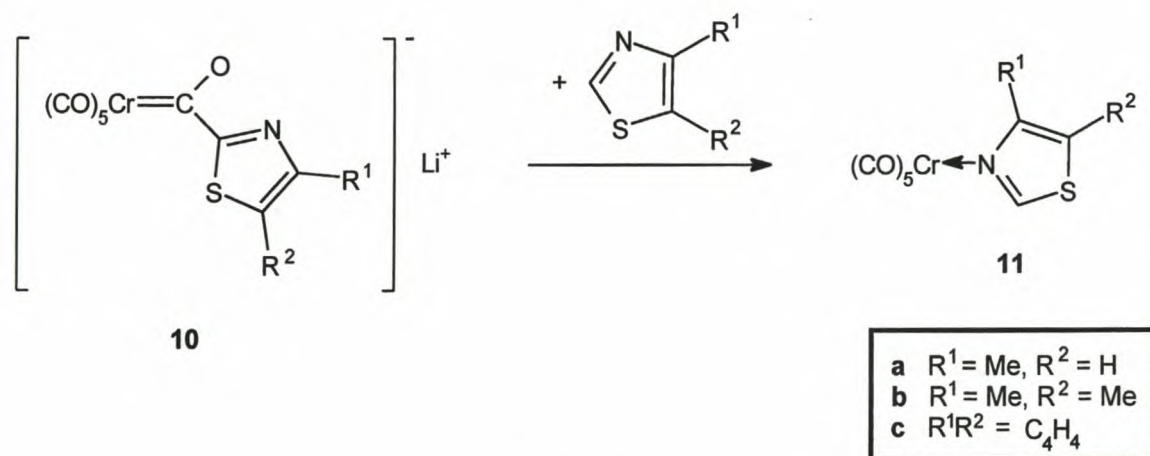
Skema 2.17

Tydens die bereiding van die litiumtiasoolkarbeenkomplekssoute **10a-c** (Skema 2.17) vorm die stikstofgekoördineerde tiasoolpentakarbonielchrom(0)-komplekse **11a-c** as byprodukte. Die imienkompleks uit elke reaksie is as die eerste geel band vanuit die kolomchromatografiese skeiding geïsoleer. Marais⁵² (**11a,b**) en Linford⁵³ (**11c**) het hierdie

⁵²E. K. Marais, *M. Sc. -verhandeling*, Rands Afrikaanse Universiteit, 1999.

⁵³H. G. Raubenheimer, G. J. Kruger, A. van A. Lombard, L. Linford en J. C. Viljoen, *Organometallics*, 1985, **4**, 275.

komplekse reeds volledig beskryf en identifikasie van hierdie produkte was op grond van vergelykbare infrarooi-, massa- en KMR-spektra eenduidig moontlik. Komplekse **11a-c** vorm waarskynlik deur 'n substitusiereaksie (Skema 2.18) tussen die karbeenligand van die anioniese tiasoolielkompleks (**10a-c**) en 'n ongereageerde tiasoolmolekuul. Daar is reeds 'n verskeidenheid voorbeelde van reaksies waar 'n karbeenligand deur soortgelyke N-, P- en S-donor-ligande gesubstitueer word.⁵⁴ Piridien en verwante stikstofbassisse⁵⁵, fosfiene⁵⁶ en tioeters soos Et₂S⁵⁷ is voorbeelde van verbindings wat karbeenligande op groep 6 metale substitueer. Die gevormde imienkomplekse is meer stabiel as die karbeenkomplekse en die waargenome reaksies is dus onder termodinamiese kontrole.



Skema 2.18

Die Ti^{IV}-Ti^{III}-reduksiemeganisme wat hier van toepassing is, is nog onbekend. Soortgelyke reaksies kon nie in die literatuur gevind word nie. Drie moontlikhede word kortliks bespreek.

Dit is wel bekend dat *bis*(siklopentadiëniel)titaan(III)-alkiel-komplekse vanuit [Cp₂TiCl₂] en tweekeer soveel van die ooreenstemmende alkiellitium-reagens vorm. Atwood et al.⁵⁸

⁵⁴F. R. Kreissl in *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, p. 172.

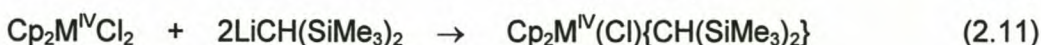
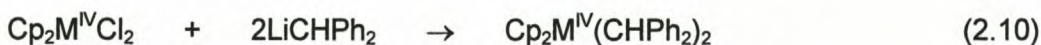
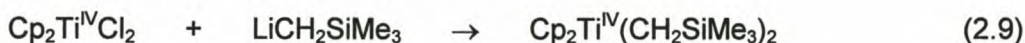
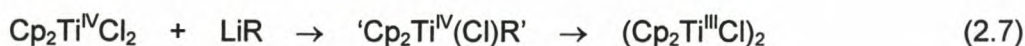
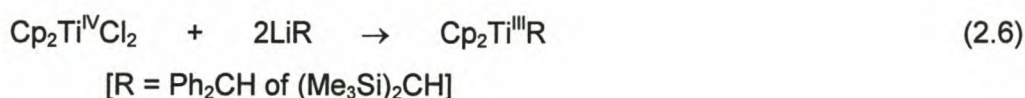
⁵⁵(a) E. O. Fischer en W. Plabst, *Chem. Ber.*, 1974, **107**, 3326; (b) E. O. Fischer en A. Maasböl, *Organomet. Chem.*, 1968, **12**, P15; (c) C. P. Casey, R. L. Anderson, *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, 1975, 895.

⁵⁶E. O. Fischer, E. Louis, W. Bathelt, E. Moser en J. Müller, *J. Organometal. Chem.*, 1968, **14**, P9.

⁵⁷H. G. Raubenheimer, C. J. A. Boeyens en S. Lötze, *J. Organomet. Chem.*, 1975, **91**, C23.

⁵⁸(a) J. L. Atwood, G. K. Barker, J. Holton, W. E. Hunter, M. F. Lappert en R. Pearce, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 6645.

rapporteer die vorming van $[\text{Cp}_2\text{TiR}]$ -verbindinge met steries-gehinderde R-groepe vanuit hierdie uitgangstowwe (Reaksie 2.6). Hulle vind dat indien slegs die ooreenkomstige molhoeveelheid alkiellitiumreagens by $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ gevoeg word, die groen titanoseen(III)-chloried as produk verkry word en postuleer dat hierdie reduksie via $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cl})\text{R}]$ as 'n intermediêr plaasvind (Reaksies 2.7). Indien $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cl})\text{R}]$ dus 'n groot R-groep dra sodat die alkieltitaan(IV)kompleks onstabiel is, vind Ti-R-homolise plaas om die gereduseerde $[(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2]$ te vorm (Reaksie 2.7). Indien 'n tweede molhoeveelheid LiR by die titanoseen(III)chloried gevoeg word, word $[\text{Cp}_2\text{TiR}]$ verkry (Reaksie 2.8). Twee ander reaksies staaf hierdie postulaat: (1) Indien die minder steriesgehinderde $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ in plaas van $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ gebruik word, word $[\text{Cp}_2\text{TiR}_2]$ verkry (Reaksie 2.9). (2) Met sironoseen- of hafnoseendichloried word ook die di- en monogesubstitueerde produkte, $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{CHPh}_2)_2]$ en $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{Cl})\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}]$, met die onderskeie steries-gehinderde litiumalkielreagense verkry (Reaksies 2.10 en 2.11).



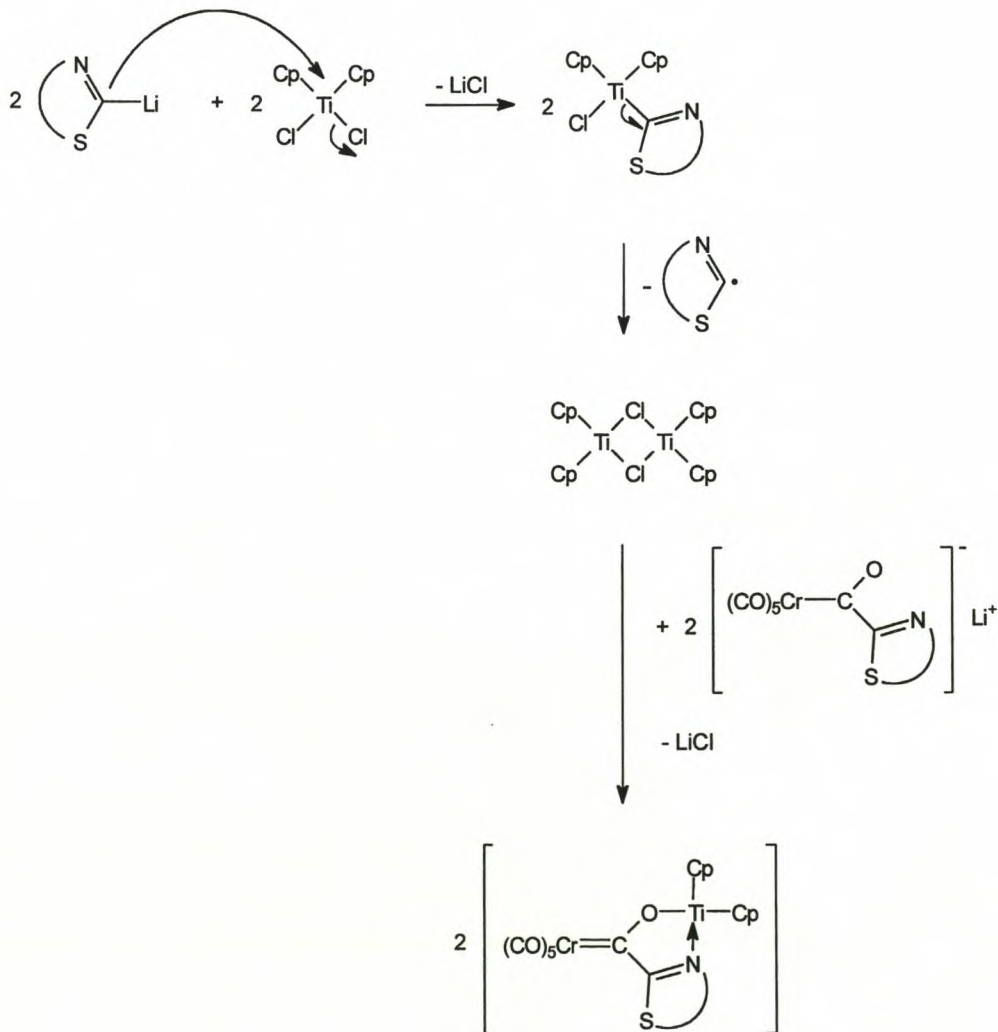
[M = Zr of Hf]

Martin en Jellinek⁵⁹ sintetiseer Ti^{III} -allielkomplekse vanuit $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ en twee molhoeveelhede van die betrokke alliel-Grignardreagens. Ook hier word die groen $[(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2]$ -produk waargeneem indien net meer as die ooreenkomstige molhoeveelheid van die Grignardreagens bygevoeg en die oplossing daarna onder terugvloei gekook word. Dieselfde produkte is ook verkrygbaar deur die reaksie van twee molhoeveelhede isopropielmagnesium en $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$, gevolg deur die byvoeging van 'n dieën.

⁵⁹(a) H. A. Martin en F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.*, 1967, **8**, 115; (b) H. A. Martin en F. Jellinek, *ibid.* 1968, **12**, 149.

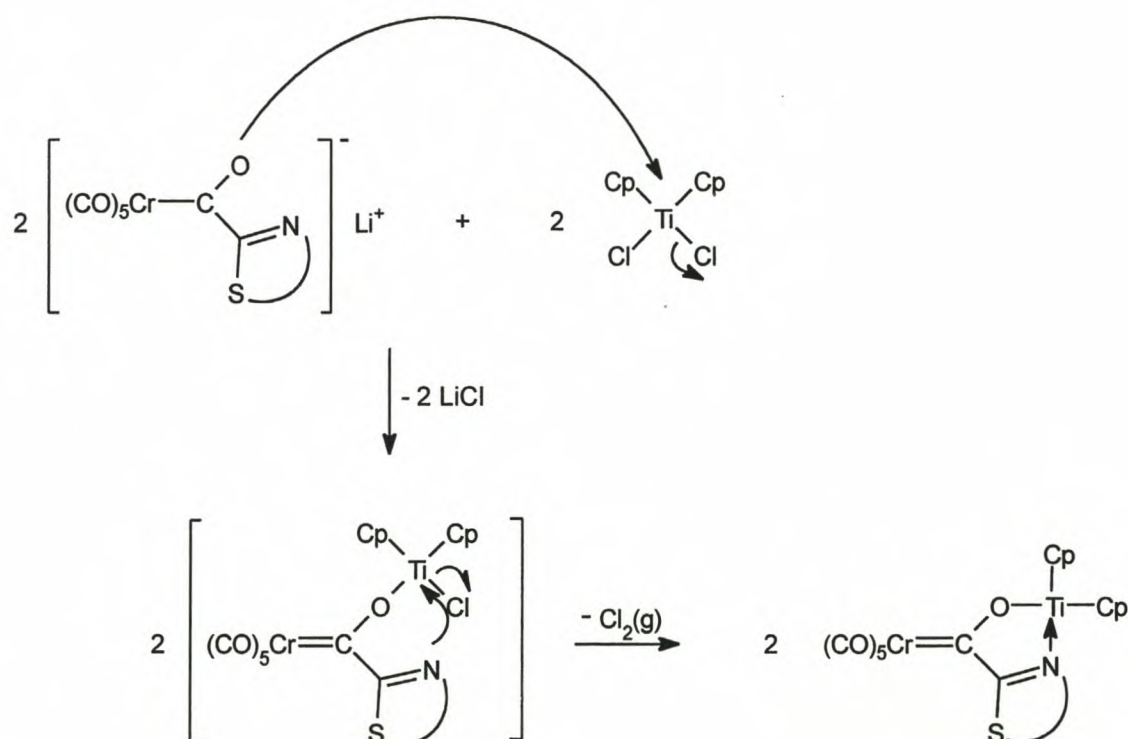
Vanuit hierdie twee gerapporteerde gevalle, waarin 'n alkiellitium- en 'n Grignardreagens as reduseermiddel vir Ti^{IV} optree, is dit dus moontlik dat ongereageerde tiasoliellitium uit die eerste stap in Skema 2.16 die $[Cp_2TiCl_2]$ na $[(Cp_2TiCl)_2]$ kon reduseer. Die litium-karbeenkomplekssout kon dan verder met hierdie Ti^{III} -kompleks gereageer het (Skema 2.19).

'n Tweede werksmeganisme waarvoor geen ander voorbeeld beskikbaar is nie, is egter ook moontlik (Skema 2.20). Dit behels die aanvanklike verplasing van een van die chloriedligande van $[Cp_2TiCl_2]$ met die karbeenkompleksanioon (via die suurstof). Daarna volg 'n intramolekulêre koördinasie van die tiasolielsubstituent (stikstofatoom) op die Ti^{IV} -sentrum. Dit gaan gepaard met die verlies van 'n Cl-radikaal om die Ti^{III} -sentrum en $Cl_2(g)$ te vorm. Die vorming van $Cl_2(g)$ kon nie bevestig of ontken word onder die reaksietoestande wat gebruik was nie.



Skema 2.19

Derdens kon die Ti^{IV} gereduseer word deur ander metaalspesies, soos Cr^0 , wat in die reaksiemengsel teenwoordig was. Hansen et al.⁶⁰ rapporteer die gebruik van Mn^0 om $[(Cp_2Ti^{III}Cl)_2]$ vanuit $[Cp_2Ti^{IV}Cl_2]$ te genereer. Dit is ook bekend dat tydens die oordrag van 'n karbeenligand (L) van $[(CO)_5WL]$ na $[HAuCl_4]$ die Au^{III} -sentrum na Au^I gereduseer word deur die W^0 -sentrum, wat self na W^{II} geoksideer word. Die produkte uit hierdie reaksie is $[(CO)_4WCl_2]$ en $[LAuCl]$.⁶¹ Alhoewel geen geoksideerde Cr-produkte tydens die reaksie onder bespreking geïsoleer is nie, is dit moontlik dat sulke spesies wel in die presipitaat, wat direk na die reaksie afgefiltreer is, teenwoordig kon wees.



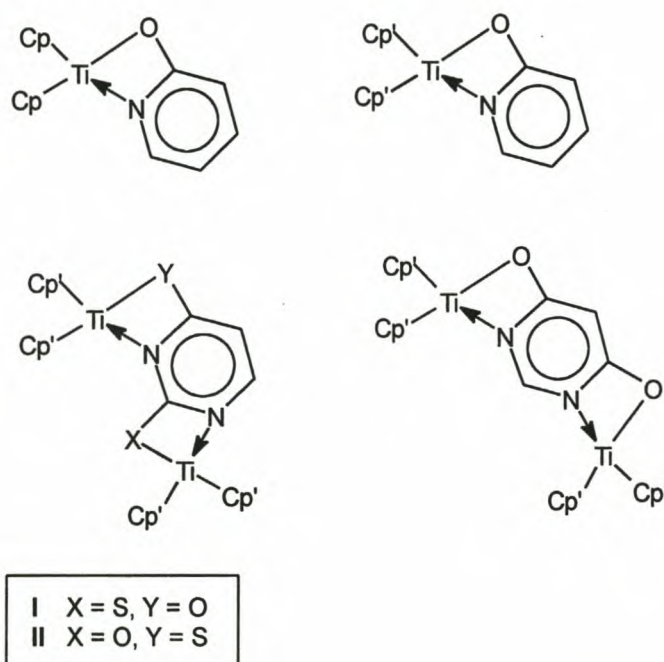
Skema 2.20

Die meeste $[Cp_2Ti(X)L]$ -komplekse ($X =$ anioniese donor soos RO^- , Cl^- en $L =$ neutrale groep met N-, P-, O- of C- (in isosianied) donoratome) word vanaf die paramagnetiese Ti^{III} -haliedkompleks $[(Cp_2TiCl)_2]$ of sy analoë gemetileerde siklopentadiëniel-afgeleides, $[(Cp^*_2TiCl)_2]$, $[(C_4H_5Me)_2TiCl)_2]$, ens. berei. Dié uitgangskomplekse is dimeries in oplossing

⁶⁰T. Hansen, S. L. Krintel, K. Daasbjerg en T. Skrydstrup, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 6087.

⁶¹R. Aumann en E. O. Fischer, *Chem. Ber.*, 1981, **114**, 1853.

en in die vaste toestand.⁶² Komplekse van die tipe $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cl})\text{L}]$ ($\text{L} = \text{NH}_3, \text{NH}_2\text{R}, \text{py}, \text{Me}_2\text{PhP}, \text{MePh}_2\text{P},$ ⁶³ $\text{bipy}^{\text{64}}, \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}^{\text{65}}$ en $\text{benzo}[c]\text{kinolien}^{\text{66}}$) is beskryf. Stucky et al.⁶⁷ rapporteer die sintese van komplekse met een of twee Ti^{III} -sentra in 'n vierlid-chelaatring met anione van 2-hidroksipiridien^{67a} of 4,6,-dihidroksipirimidien^{67b} as didentate ligande (Figuur 2.6). Hierdie komplekse is vanuit $[(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2]$ of $[(\text{Cp}'_2\text{TiCl})_2]$ ($\text{Cp}' =$ metielsiklopentadiëniel) en die ooreenstemmende natriumsout berei. Alhoewel hierdie verbindings vanuit Ti^{III} -uitgangstowwe berei is, is dit van die min bestaande verbindings in die literatuur wat aan die nuwe komplekse, 7-9, verwant is. Of hierdie komplekse uit $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ en die betrokke ligand sal vorm is 'n vraag wat beslis verdere ondersoek verdien.



Figuur 2.6 Ti^{III} -komplekse deur Stucky et al. berei

⁶²M. Bottrill, P. D. Gavens and J. McMeeking in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, (G. Wilkinson, F. Gordon, A. Stone en E. W. Abel, reds.), Pergamon Press, London, 1982, vol. 3, p. 302.

⁶³M. L. H. Green en C. R. Lucas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, 1000.

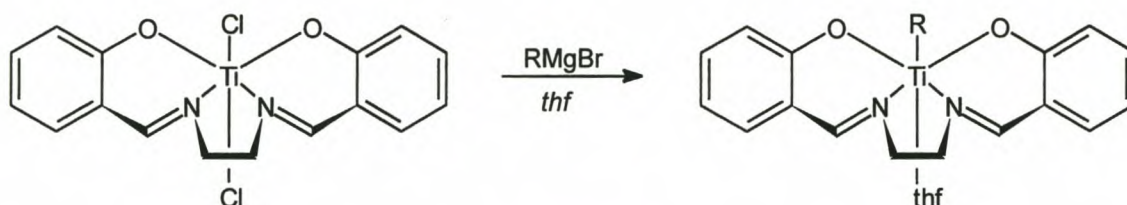
⁶⁴(a) R. S. P. Coutts en P. C. Wailes, *Adv. Organomet. Chem.*, 1970, **9**, 136; (b) R. S. P. Coutts en P. C. Wailes, *Aust. J. Chem.*, 1968, **21**, 2199.

⁶⁵C. Floriani en G. Fachinetti, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, 1955.

⁶⁶S. Renaud, Y. Mugnier, L. Rouller en E. Laviron, *J. Organomet. Chem.*, 1986, **309**, C11.

⁶⁷(a) B. F. Fiesemann, D. N. Hendrickson en G. D. Stucky, *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 1841; (b) R. C. David, L. C. Ferguson, D. N. Hedrickson en G. D. Stucky, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 3069.

Schiff basisse het ook $:N^{\wedge}O^{\ominus}$ donoratome. Die salen-ligand is 'n voorbeeld van 'n chelerende ligand met twee $:N^{\wedge}O^{\ominus}$ funksionaliteite. Reaksies is uitgevoer waarin $[Ti^{IV}Cl_2(salen)]$ met $RMgBr$ ($R = Ph, \text{mesitiel}$) in *thf* reageer om die gereduseerde $[Ti^{III}R(salen)(thf)]$ -kompleks te gee (Skema 2.21).⁶⁸



Skema 2.21

Stikstofdonoratome is ook reeds verskeie kere aangewend vir die stabilisering van $[Cp_2Ti^{III}R]$ -verbindings deur chelerende ligande. Aangesien $[Cp_2TiR]$ -verbindings 'n leë koördinasieposisie het, is hierdie verbindings uiters onstabiel, behalwe in die gevalle waar redelike steries-gehinderde R-groepe gebruik word. 'n Neutrale, hetero-atoom-stabiliseringsbron verhoog die stabiliteit van $[Cp_2TiR]$ -verbindings. Manzer⁶⁹ het die komplekse in Figuur 2.7 berei deur die ooreenstemmende litiumreagens met $[(Cp_2TiCl)_2]$ in 'n transmetalleringreaksie te laat reageer.

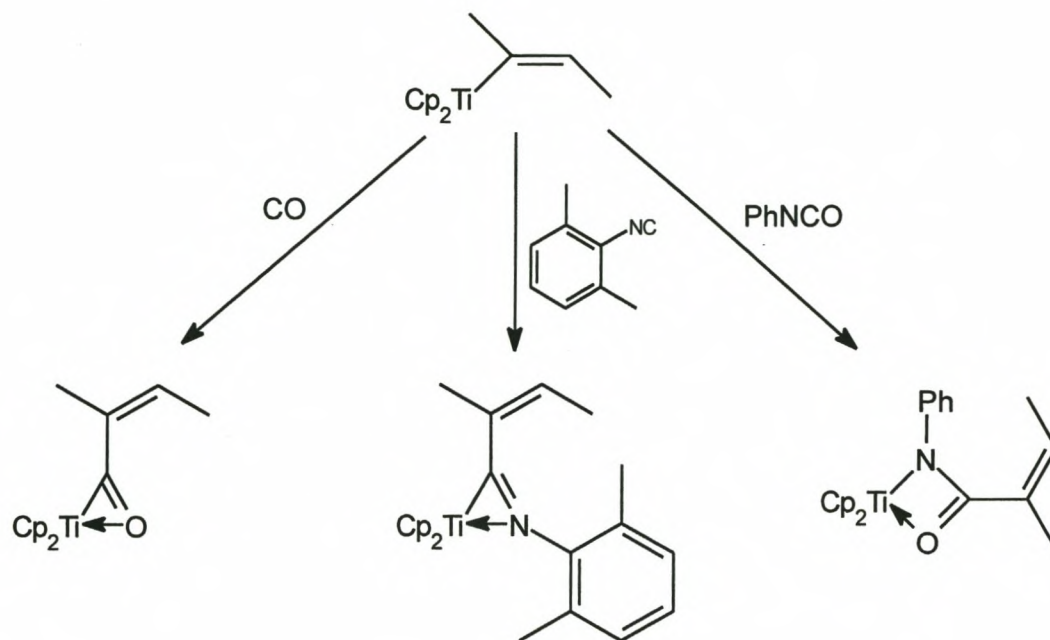


Figuur 2.7 Komplekse deur Manzer berei

⁶⁸(a) C. Floriani, E. Solari, E. Corazza, A. Chiesi-Villa en C. Gastini, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1989, **28**, 64; (b) E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa en C. Rizzoli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 367; (c) C. Floriani, *Polyhedron*, 1989, **8**, 1717.

⁶⁹L. E. Manzer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 8068.

Teuben en Visser⁷⁰ berei $[\text{Cp}_2\text{TiR}]$ -verbindings wat ook versadigde chelerende ligande met O- en S-donors bevat. Drielid-heterometallasikliese verbindings en vierlid-chelaatringe met neutrale hetero-atoomkoördinasies is deur Klei en Teuben⁷¹ berei. Hierdie verbindings is verkry deur die invoegingsreaksies van organiese molekules in die Ti-C binding van $[\text{Cp}_2\text{Ti}\{\text{C}(\text{Me})=\text{CHMe}\}]$ (Skema 2.22).

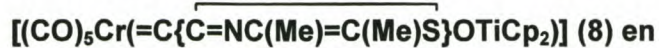
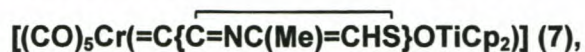


Skema 2.22

⁷⁰G. W. M. Visser en J. H. B. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, 1978, **144**, 81.

⁷¹E. Klei en J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, 1981, **222**, 79.

2.2.2.2 Spektroskopiese karakterisering van



A. Infrarooispektroskopie

Die IR-spektra van komplekse 7-9 in die karbonielgebied is in Tabel 2.11 uiteengesit. As gevolg van die onstabiliteit van komplekse 7-9 in oplossing, is slegs bruikbare spektra in nujol verkry. Die karbonielgroepe se simmetrie is in hierdie gevalle, soos in komplekse 1-6, C_{4v} . Soos in Afdeling 2.2.1.2 bespreek, is die A_1^1 -, E- en A_1^2 -bande IR-toegelaat. Net soos in die geval van komplekse 1-6 is die B_2 -vibrasie ook as 'n swak band in die spektra van komplekse 7 en 8 waargeneem. Dit kan ook aan versteuringsfaktore soos in Afdeling 2.2.1.2 bespreek, toegeskryf word. In die geval van kompleks 9 kon die B_2 -band nie toegeken word nie. As gevolg van gedeeltelike ontbinding is 'n sterk karbonielvibrasie, $\nu(\text{CO}) = 1984 \text{ cm}^{-1}$, wat op die teenwoordigheid van $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ dui, in die betrokke frekwensiegebied waargeneem en dit het enige ander bande in dié gebied oorskadu. Die E-band van kompleks 9 is baie breed en die A_1^2 -band is waarskynlik daaronder verskuil.

Tabel 2.11 Infrarooi-data vir komplekse 7-9

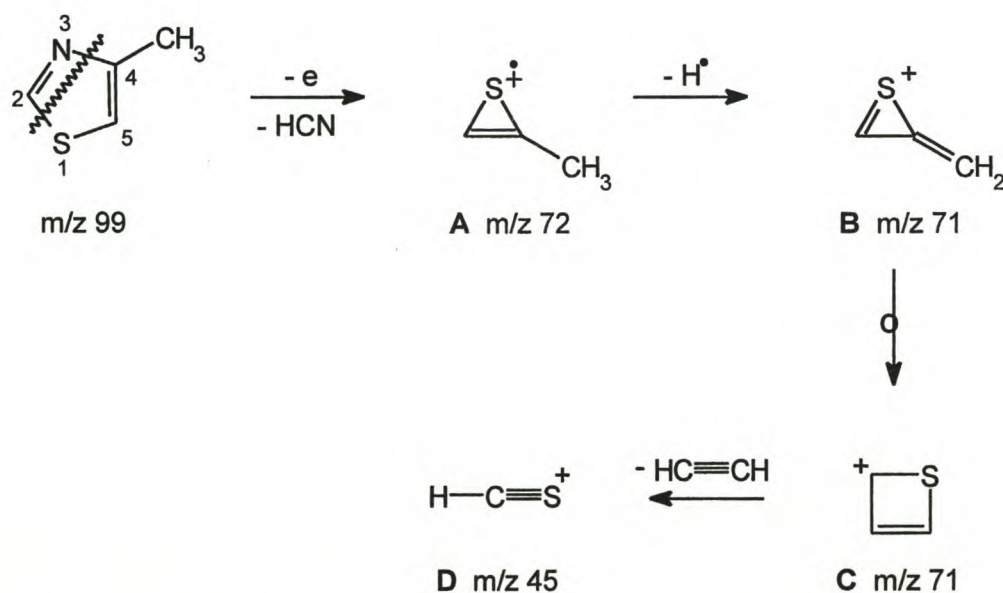
| Kompleks | $\nu(\text{CO}) / \text{cm}^{-1}$ | | | |
|----------------|-----------------------------------|-----------|--------------|-----------|
| | A_1^1 | B_2 | E | A_1^2 |
| 7 ^a | 2050 (m) | 1968 (sw) | 1916 (st,br) | 1899 (st) |
| 8 ^a | 2050 (m) | 1962 (sw) | 1925 (st,br) | 1890 (st) |
| 9 ^a | 2049 (m) | | 1916 (st,br) | |

^aNujolmengsel

B. Massaspektrometrie

Fragmentasiepatrone vir komplekse 7 en 8 word onderskeidelik in Skemas 2.24 en 2.25 getoon, terwyl Tabele 2.12 en 2.13 die massaspektrometriese data bevat.

Kompleks **7** toon aanvanklik die stapsgewyse verlies van al ses die karbonielgroepe gevolg deur die verlies van 'n Cr-atoom. Die oorblywende fragment volg verder twee fragmentasiepatrone. Die verlies van Cp_2Ti lewer, na opname van 'n waterstofatoom in die massaspektrometer, die geprotoneerde tiasolielkation, tewel 'n verlies van die tiasoolligand die $[\text{Cp}_2\text{Ti}]^+$ -ioon vorm wat na die stapsgewyse verlies van 'n Cp-ligand en 'n Ti-atoom die $[\text{Cp}]^+$ -ioon lewer. Die $[\text{Cp}]^+$ -ioon verloor, soos in die spektra van die sironoksikarbeen-komplekse **2** en **4** 'n asitileenmolekule om $[\text{C}_3\text{H}_3]^+$ te vorm. Soos in die literatuur beskryf⁷² verloor die molekulêre ioon van vrye 4-metieltiasool aanvanklik 'n stabiele HCN-fragment deur 'n 1,2- en 3,4-klowing, om ioon **A** (Skema 2.23) te lewer. Na verlies van 'n waterstofradikaal vorm 'n ioniese spesie, formeel as **B** voorgestel maar wat ook moontlik met **C** sal ooreenstem, wat daarna met 'n verlies van C_2H_2 (waarskynlik asitileen) ioon **D** lewer.



Skema 2.23

In die geval van kompleks **8** kom 'n aanvanklike verlies van vyf karbonielligande van die molekulêre ioon voor gevolg deur óf die verlies van nog 'n karbonielgroep óf die verlies van 'n Cp-groep en die CrCO -fragment om die $[\text{tiasoliel-TiCp}]^+$ -ioon te lewer. Die spesie wat

⁷²(a) H. Budzikiewicz, C. Djerassi en D. H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, Holden-Day, San Francisco, 1967, p. 634; (b) G. M. Clarke, R. Grigg en D. H. Williams, *J. Chem. Soc. (B)*, 1966, 339.

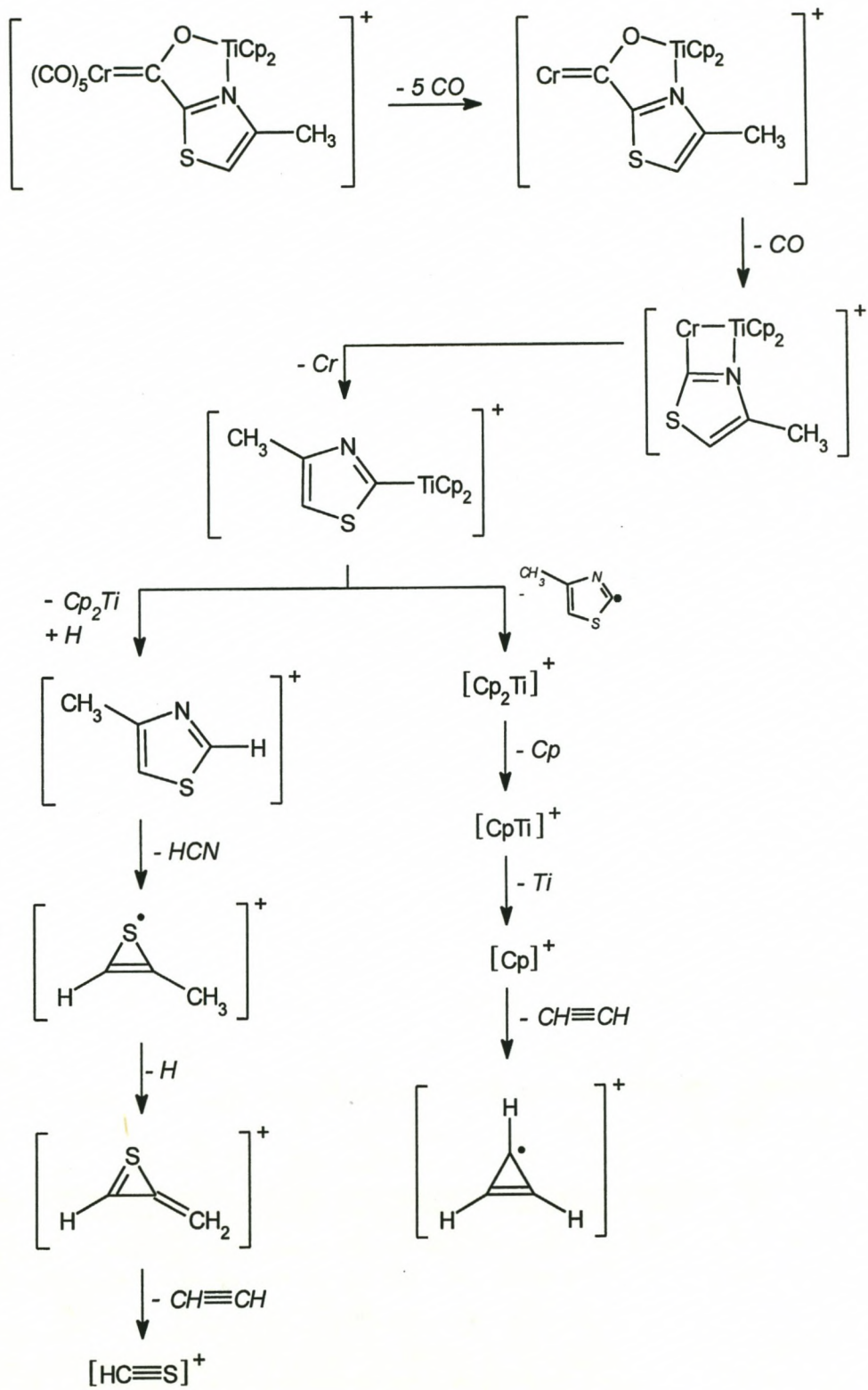
vorm nadat ses karboniele verwyder is, verloor 'n Cr-atoom om die [tiasoliel-TiCp₂]⁺-ioon te lewer wat na verlies van 'n Cp-ligand ook die [tiasoliel-TiCp]⁺-ioon vorm. Die agtereenvolgende verlies van die tiasoolfragment en een Cp-fragment vanaf die [tiasoliel-TiCp₂]⁺-ioon, lewer die [CpTi]⁺-ioon, wat ook deur 'n verlies van 'n [N=CSC(Me)=C(Me)]-radikaal vanuit die [tiasoliel-TiCp]⁺-ioon vorm. [CpTi]⁺ verloor die Ti-atoom om [Cp⁺] te vorm wat met 'n verlies van asetileen die [C₃H₃]⁺-ioon lewer. Die molekulêre ioon van 4,5-dimetieltiasool ontstaan nadat die [tiasoliel-TiCp]⁺-ioon eers die CpTi-fragment verloor en daarna 'n waterstofradikaal opneem. Soos in die geval van 4-metieltiasool word HCN eerstens uitgesplits waarna die gevormde radikaalioon óf 'n waterstofradikaal óf 'n metielfragment verloor.

Tabel 2.12 Massaspektrometriese data vir kompleks 7

| Kompleks | m/z | I ^a | Fragmentoion |
|----------|-----|----------------|--|
| 7 | 496 | 7 | M ⁺ |
| | 468 | 1 | [M - CO] ⁺ |
| | 440 | 1 | [M - 2CO] ⁺ |
| | 412 | 3 | [M - 3CO] ⁺ |
| | 384 | 7 | [M - 4CO] ⁺ |
| | 356 | 34 | [M - 5CO] ⁺ |
| | 328 | 5 | [M - 6CO] ⁺ |
| | 288 | 43 | [(CrCO) ₃ Ti] ⁺ |
| | 276 | 52 | [Cp ₂ Ti-{C=NC(CH ₃)=CHS}] ⁺ |
| | 220 | 10 | [Cr(CO) ₆] ⁺ |
| | 211 | 10 | [CpTi-{C=NC(CH ₃)=CHS}] ⁺ |
| | 197 | 16 | [CpTi(SCN)(CN)] ⁺ |
| | 178 | 80 | [Cp ₂ Ti] ⁺ |
| | 151 | 14 | [Cr-{N=CHSCH=C(CH ₃)}] ⁺ |
| | 150 | 15 | [Cr-{C=NC(CH ₃)=CHS}] ⁺ |
| | 145 | 14 | [CpCrCO] ⁺ |
| | 132 | 24 | [Ti(SCN)(CN)] ⁺ |
| | 113 | 26 | [CpTi] ⁺ |
| | 108 | 12 | [Cr(CO) ₂] ⁺ |
| | 99 | 22 | [N=CHSCH=C(CH ₃)] ⁺ |
| | 80 | 27 | [CrCO] ⁺ |
| | 72 | 14 | [SC(CH ₃)=CH] ⁺ |
| | 71 | 24 | [S=CHC=CH ₂] ⁺ |
| | 66 | 11 | [H-Cp] ⁺ |
| | 65 | 10 | [Cp] ⁺ |
| | 52 | 47 | [Cr] ⁺ |
| | 45 | 9 | [HC≡S] ⁺ |
| | 39 | 25 | [C ₃ H ₃] ⁺ |
| | 28 | 100 | [CO] ⁺ |

Tabel 2.13 Massaspektrometriese data vir kompleks 8

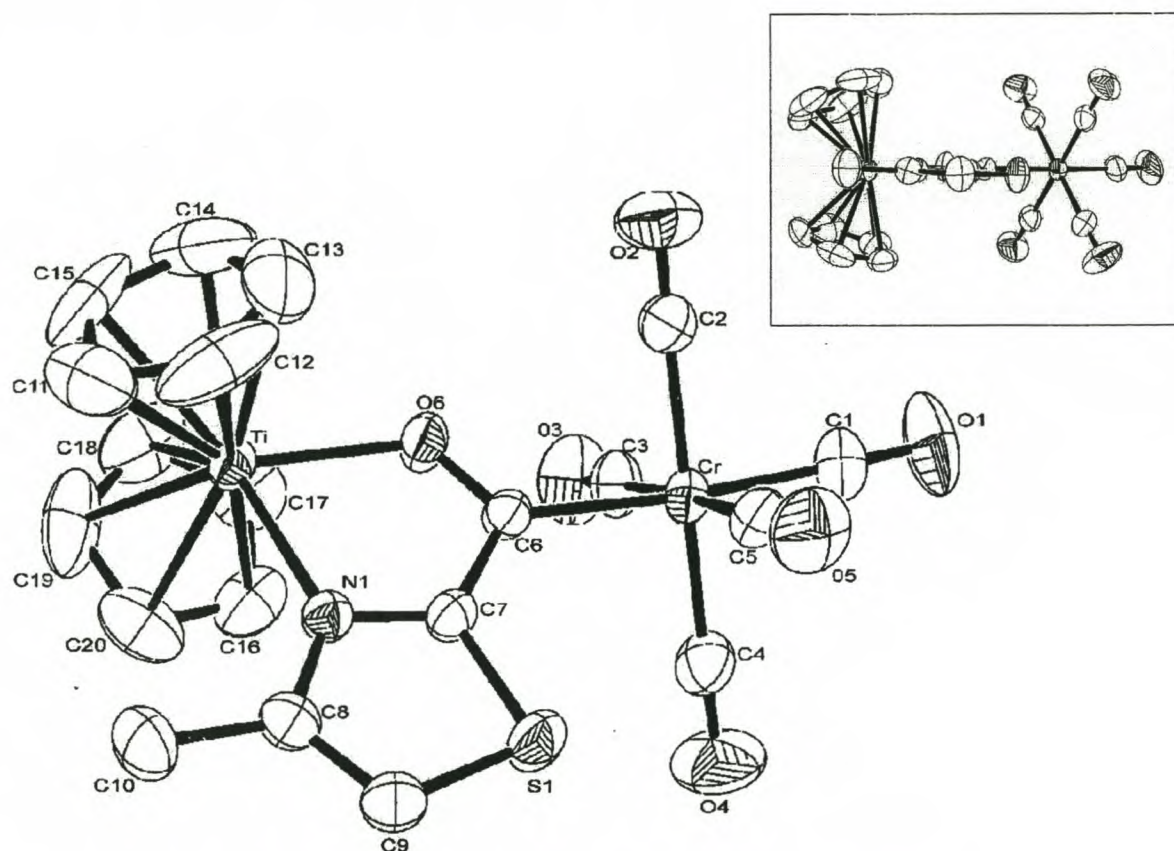
| Kompleks | m/z | I ^a | Fragmentieo |
|----------|-----|----------------|--|
| 8 | 510 | 9 | M^+ |
| | 482 | 1 | $[M - CO]^+$ |
| | 454 | 1 | $[M - 2CO]^+$ |
| | 426 | 3 | $[M - 3CO]^+$ |
| | 398 | 6 | $[M - 4CO]^+$ |
| | 370 | 46 | $[M - 5CO]^+$ |
| | 342 | 6 | $[M - 6CO]^+$ |
| | 305 | 8 | $[M - 5CO - Cp]^+$ |
| | 290 | 75 | $[Cp_2Ti-\overline{C=NC(CH_3)=C(CH_3)S}]^+$ |
| | 288 | 68 | $[(CrCO)_3Ti]^+$ |
| | 225 | 14 | $[(CpTi-\overline{C=NC(CH_3)=C(CH_3)S})]^+$ |
| | 197 | 62 | $[CpTi(SCN)(CN)]^+$ |
| | 182 | 24 | $[Cp_2Cr]^+$ |
| | 178 | 100 | $[Cp_2Ti]^+$ |
| | 165 | 52 | $[Cr-\overline{N=CHSC(CH_3)=C(CH_3)}]^+$ |
| | 145 | 29 | $[CpCrCO]^+$ |
| | 132 | 90 | $[Ti(SCN)(CN)]^+$ |
| | 117 | 27 | $[CpCr]^+$ |
| | 113 | 82 | $[CpTi]^+ / \overline{[N=CHSC(CH_3)=C(CH_3)]}^+$ |
| | 106 | 16 | $[Ti(SCN)]^+$ |
| | 86 | 26 | $[\overline{SC(CH_3)=C(CH_3)}]^+$ |
| | 85 | 21 | $[\overline{S=C(CH_3)C=CH_2}]^+$ |
| | 80 | 14 | $[CrCO]^+$ |
| | 71 | 34 | $[\overline{S=CHC=CH_2}]^+$ |
| | 66 | 16 | $[Cp-H]^+$ |
| | 65 | 18 | $[Cp]^+$ |
| | 52 | 52 | $[Cr]^+$ |
| | 39 | 25 | $[C_3H_3]^+$ |



Skema 2.24

2.2.2.3 Kristal- en molekulêre struktuur van $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{C}=\text{C}\{\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\})\text{OTiCp}_2]$ (7)

Figuur 2.8 toon die molekulêre struktuur van kompleks 7 en die nommers wat aan die atome toegeken is terwyl geselekteerde bindingslengtes en -hoeke in Tabel 2.14 saamgevat word.



Figuur 2.8 Die molekulêre struktuur van kompleks 7

Die inset in Figuur 2.8 toon die pseudo-spiegelvlak binne die molekule self. Hierdie oriëntasie toon ook dat, met uitsondering van die twee Cp-ringe en die karbonielgroepe *cis* tot die karbeengroep, al die atome effektief in een vlak lê. 'n Vlak wat deur hierdie atome gedefinieer is toon 'n maksimum afwyking van 0.0701(1) Å vir die Ti-atoom.

Die tiasoliel(titaanoksi)karbeenligand en die vyf karbonielgroepe vorm 'n oktaëdriese konfigurasie rondom die sentrale Cr-atoom. Die *trans*-invloed van die karbeengroep (soos bespreek in Afdeling 2.2.1.3) is prakties afwesig. Die langer Cr-C_{karbeen}-bindingslengte (2.067(2) Å) dui ook op die swakker Cr-C_{karbeen}-dubbelbindingskarakter in kompleks 7 in vergelyking met kompleks 4. Alhoewel 'n analoë alkoksikarbeenkompleks aan 7 met 'n

bensotiasoliel-substituent op die karbeenkoolstof al berei is,⁷³ is geen kristaldata beskikbaar.

Tabel 2.14 Geselekteerde bindingslengtes(Å) en -hoeke(°) vir kompleks 7

| | | | |
|----------|----------|----------|----------|
| Cr-C1 | 1.878(3) | Cr-C2 | 1.890(3) |
| Cr-C3 | 1.902(3) | Cr-C4 | 1.893(3) |
| Cr-C5 | 1.879(3) | Cr-C6 | 2.067(2) |
| C1-O1 | 1.136(4) | C2-O2 | 1.139(3) |
| C3-O3 | 1.137(4) | C4-O4 | 1.135(4) |
| C5-O5 | 1.143(3) | C6-O6 | 1.265(3) |
| C6-C7 | 1.495(3) | N-C7 | 1.323(3) |
| N-C8 | 1.386(3) | C8-C9 | 1.359(4) |
| C8-C10 | 1.491(4) | S-C7 | 1.706(2) |
| S-C9 | 1.701(3) | Ti-O6 | 2.120(2) |
| Ti-N | 2.231(2) | Ti-C11 | 2.356(3) |
| Ti-C12 | 2.373(3) | Ti-C13 | 2.369(4) |
| Ti-C14 | 2.346(4) | Ti-C15 | 2.348(3) |
| Ti-C16 | 2.352(3) | Ti-C17 | 2.374(3) |
| Ti-C18 | 2.383(3) | Ti-C19 | 2.374(3) |
| Ti-C20 | 2.366(3) | Cr-C6-O6 | 123.6(2) |
| O6-C6-C7 | 109.7(2) | Cr-C6-C7 | 126.7(2) |
| Ti-O6-C6 | 124.4(2) | N-Ti-O6 | 73.14(7) |
| C7-N-C8 | 111.3(2) | Ti-N-C7 | 111.9(2) |
| C7-S-C9 | 90.0(1) | N-C7-S | 113.9(2) |

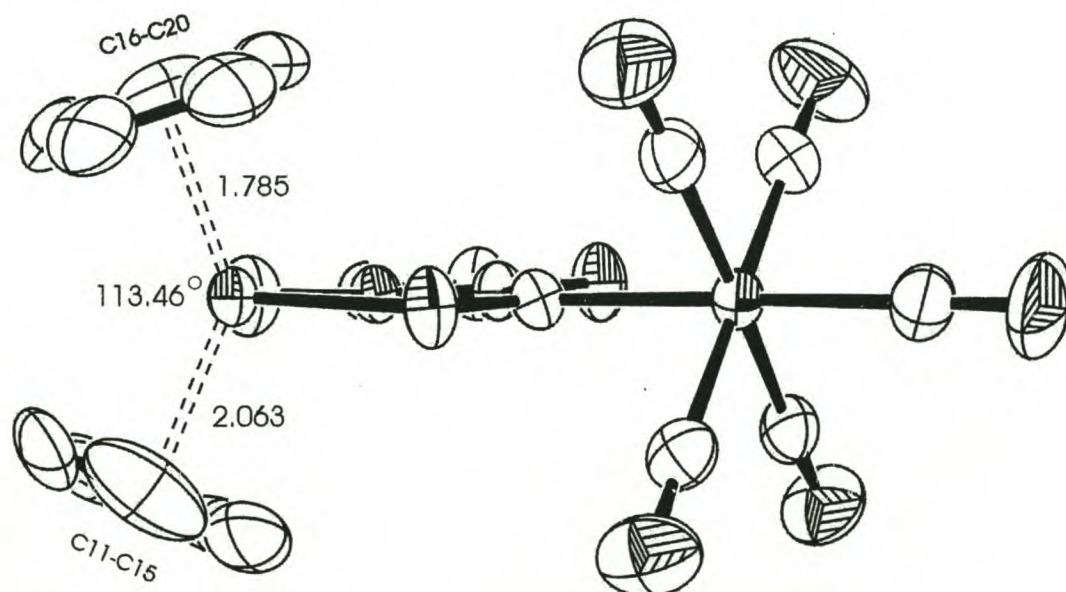
Die C_{karbeen}-O-binding in kompleks 7 (1.265(3) Å) is prakties dieselfde as in kompleks 4 (1.268(6) Å). Hierdie binding het dus ook 'n mate van dubbelbindingskarakter en dui weer eens op die sterk bydra van die asielresonansvorme. In die geval van kompleks 7 word 'n groot C-O-Ti hoek beperk (Ti-O6-C6 = 124.4(2)°) deur die chelaatringvorming.

Omdat kompleks 7, sover ons kennis strek, die eerste gerapporteerde titaan(III)oksi-karbeenkompleks is, is geen ooreenstemmende data beskikbaar om die titaanoksifragment as deel van 'n metaaloksikarbeenkompleks, te vergelyk nie. Die Ti-N-bindingslengte is

⁷³E. K. Marais, *M. Sc. -verhandeling*, Randse Afrikaanse Universiteit, 1999.

2.231(2) Å en die lengte van die Ti-O-binding is 2.120(2) Å. Die Ti-N-bindingslengte is egter effens korter as die Ti-N-bindingslengtes in die Ti^{III}-kompleks (μ -pirasoliel)TiCp₂ (2.206(7) en 2.183(8) Å). Dit stem ook ooreen met die Cp₂Ti^{IV}-kompleks, Cp₂TiCl(8-hidroksikinolien)₂, waarin Ti-N = 2.224(7) en 2.270(10) Å is.⁷⁴ Die redelike lang Ti-O-bindingslengte in kompleks **7** stem die beste ooreen met dié in (μ -difeniellureleen)[Ti^{III}Cp₂]₂ (Ti-O = 2.164 en 2.196 Å)^{**} (verkry vanuit die Cambridge Strukturele Databasis).

Die N-Ti-O-bindingshoek in kompleks **7** is 73.14(7)° wat goed ooreenstem met ander [Cp₂Ti]-vyflid-metallasikliese verbindings waarin stikstof en suurstof as donoratome optree. Die twee Cp-ringe op die Ti^{III}-sentrum is in 'n redelike versteurde simmetrie t.o.v. die metaalsentrum en, anders as in die geval van kompleks **4**, in 'n verspreide konformasie. Die middelpunt-afstande van die twee ringe vanaf die Ti-atoom verskil aansienlik (2.063 en 1.785 Å) met een van die ringe (C11-C16) wat heelwat termiese beweging toon (Figuur 2.9).



Figuur 2.9 Versteurde konformasie van die Cp-ligande

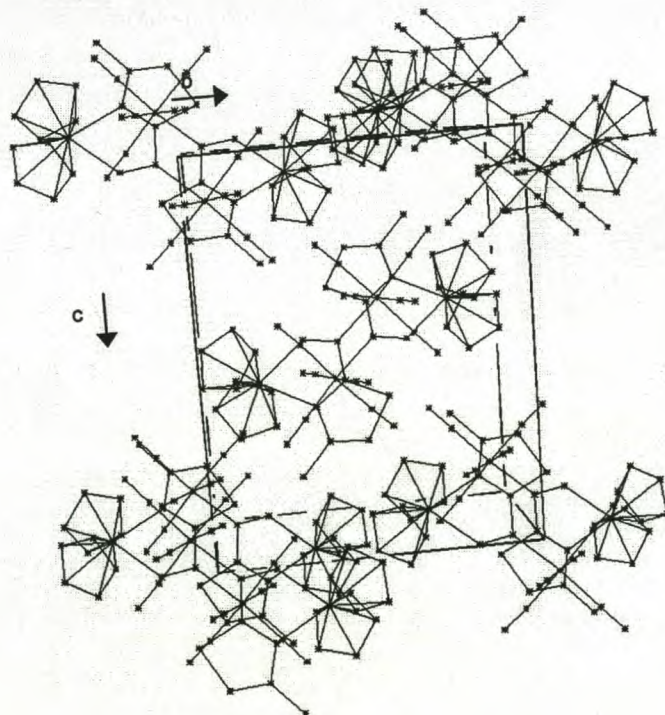
Die bindingshoeke- en lengtes van die tiasolielsubstituent stem goed ooreen met ander metaalkomplekse waarin 'n tiasool of derivaat daarvan, soos dichloro-*bis*(tiasool)koper(II) en *bis*(2-aminotiasool)-dibromo-sink(II), as neutrale stikstofdonor optree. Die atome van die

⁷⁴D. R. Corbin, L. C. Francesconi, D. N. Hendrickson en G. D. Stucky, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 3069.

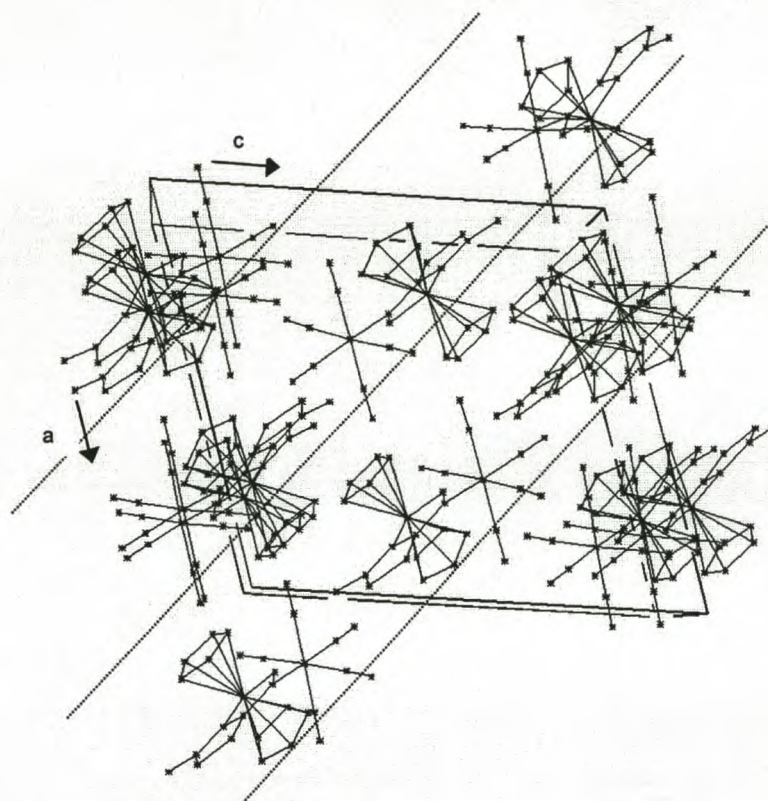
^{**}In gevalle waar die standaardafwykings vir die data van vergelykende strukture nie beskikbaar was nie, is dit in die bespreking weggelaat.

tiasoolring (C7-N-C8-C9-S) is planêr met 'n maksimum afwyking van 0.005 Å. Die metielgroep (C10) lê 0.024(5) Å buite die tiasoolring se vlak en is dus relatief tot die tiasoolring se atome, effens uit die vlak verwing.

In Figure 2.10 en 2.11 word die kristalpakking van kompleks 7 onderskeidelik langs die a- en die b-as getoon. In Figuur 2.10 lyk dit asof die molekules twee-twee met hulle penta-karbonielchroom-eenhede na mekaar gedraai is op so 'n wyse dat die sig-saglyne wat deur die O-C_{karbeen}-C-S-bindings gevorm word, soos legkaartstukkies inmekaar pas. Hierdie molekules is egter nie in een vlak nie en die klaarblyklike 'skakeling' is as gevolg van die inversiesentra van die eenheidsel. Die kristalstrukture van metaaloksikarbeenkomplekse 4 en 7 behoort aan dieselfde ruimtengroep maar verskil in eenheidselkeuse. Die verband tussen die twee selkeuses kan tot 'n mate gesien word deur Figuur 2.11 met Figuur 2.6 in Afdeling 2.2.1.3 te vergelyk. Wanneer die ac-vlak van kompleks 7 diagonaal (stippellyne in Figuur 2.11) beskou word is dieselfde herhalende rye van molekules wat in dieselfde rigting lê, maar omkeer van ry tot ry as in kompleks 4 (Figuur 2.5) se cb-vlak sigbaar. Geen intermolekulêre interaksies is ook vir kompleks 7 waargeneem nie.



Figuur 2.10 Kristalpakking in kompleks 7 (bc-vlak)



Figuur 2.11 Kristalpakking in kompleks 7 (ac-vlak)

2.2.3 Reaksie van $[(CO)_5Cr=C\{C=NC(Me)=CHS\}O]Li$ (10a) met $[Cp_2ZrCl_2]$.

'n Vraag wat ontstaan na aanleiding van die vorming van paramagnetiese Ti^{III} -komplekse wanneer die litiumkarbeensoute **10a-c** (Skema 2.17) met $[Cp_2Ti^{IV}Cl_2]$ reageer, is of dieselfde reaksie met $[Cp_2Zr^{IV}Cl_2]$ sal plaasvind. Hierdie reaksie is uitgevoer by $-40^\circ C$ in CH_2Cl_2 . Na afloop van die reaksie is die oplosmiddel onder vakuum verwyder en die produkte met toluen geëkstraheer. 'n Baie donker, pruimkleurige residu is na indamping verkry. Die produktemengsel kon nie verder met kolomchromatografie geskei word nie, omdat die Zr-produk/te op die silikagel ontbind het. 1H - en ^{13}C -KMR-spektra is egter van die produktemengsel opgeneem.

Soos te wagte, is die imienkompleks **11a** (Skema 2.18) as een van die produkte op 'n dunlaagplaatjie en in die KMR-spektra van die produktemengsel waargeneem. Dit wil voorkom asof die hoofproduk 'n diamagnetiese sirkoniumkompleks is aangesien geen breë seine soos in die geval van die titaankomplekse **7-9** in die KMR-spektra van die

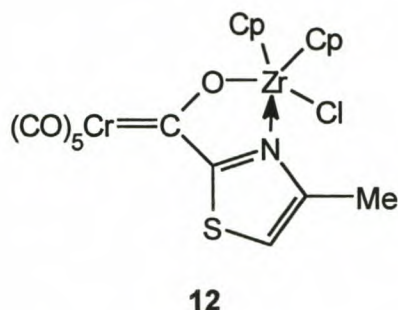
produktemengsel waargeneem is nie. 'n Sterk Cp-piek by δ 6.43 in die ^1H - en 115.4 in die ^{13}C -KMR-spektrum (oplosmiddel d^6 -asetoon) dui op die vorming van 'n sirkoniumkompleks waarin die Cp-groepe minder ontskerm is as in $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ (δ 6.61 en 117.5). In die geval van die sirkonoksikarbeenkomplekse **2** en **4** is die Cp-resonanse baie na aan die waardes in $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$. Inderwaarheid is hierdie komplekse se Cp-seine effens hoër as dié in $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$. 'n Karbeenresonans by δ 369.9 in die ^{13}C -KMR-spektrum van die produktemengsel is in oorstemming met die teenwoordigheid van 'n uiters ontskermdde karbeenkoolstof. Tiasoolseine (δ 2.45 en 7.20) wat onderskeidelik vir 3H's en 1H relatief tot 10H's vir die Cp-sein integreer, kom in die proton-KMR-spektrum voor. Nadat die CO-resonanse van kompleks **11a** en $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ aan seine in die karbonielgebied van die ^{13}C -KMR-spektrum toegeken is, bly daar twee seine (δ 218.9 en 225.2) oor met die tipiese intensiteitsverskil van $(\text{CO})_5\text{CrL}$ -komplekse se *cis*- en *trans*-karbonielgroepe.

Die IR-spektrum van die produktemengsel in nujol toon bande vir **11a** asook vir nog 'n $[(\text{CO})_5\text{CrL}]$ -verbinding.

Vanuit die bg. spektroskopiese data is dit moontlik dat produk **12** wat in Figuur 2.13 voorgestel word, die hoofproduk van die reaksie is. Al die betrokke fragmente is in die KMR-spektra waargeneem. Dit is egter nie moontlik om vanuit die gegewe spektroskopiese data te bepaal of die Cl-atoom nog aan die Zr-sentrum gebind is of nie. Daar is egter verskeie redes waarom verwag kan word dat die Cl-ligand steeds teenwoordig is:

- 1.) Die produkte is met toluen geëkstraheer wat beteken dat alle ioniese stowwe grootliks van die produktemengsel geskei is. Die kompleks het dus nie 'n Cl-ligand verloor en 'n kationiese kompleks gevorm nie.
- 2.) Die kompleks is diamagneties en het dus nie 'n Cl-radikaal verloor om 'n paramagnetiese Zr^{III} -kompleks te vorm nie.
- 3.) Die integrasie vir die tiasolielresonanse relatief tot die Cp-verskuiwing in die proton-KMR-spektrum is sodanig dat een tiasoliel vir elke twee Cp-ringe voorkom. Die kompleks is dus monogesubstitueerd en het nie beide Cl-atome verloor deur twee karbeenkompleksanione te koördineer nie.

Indien kompleks **12** wel die struktuur van die onbekende produk is, beteken dit dat die Zr^{IV} -ioon in hierdie oksikarbeenkompleks nie genoegsame steriese hindering ervaar om 'n reduksie volgens enige van die voorgestelde meganismes te ondergaan nie.



Figuur 2.12 Gepostuleerde struktuur vir verbinding 12

2.2.4 Katalise

Die wolframanaloog aan sironoksisikarbeenkompleks 4, $[(\text{CO})_5\text{W}\{\text{C}(\text{Me})\text{OZr}(\text{Cl})\text{Cp}_2\}]$ (A), is vir katalitiese aktiwiteit in die polimerisasie van etileen en die oligomerisasie van 1-penteen getoets.⁷⁵ Die resultate wat verkry is, is met dié van $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ (B) en $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{OMe}]$ (C) vergelyk. In al die gevalle is MAO as 'n kokatalisator gebruik.

Kompleks A toon baie goeie reaktiwiteit vir die polimerisasie van etileen. Molekulêre massas wat vir die drie genoemde katalisatore verkry is, is soos volg:

$$\text{A: } M_n = 254,000$$

$$\text{B: } M_n = 9,000$$

$$\text{C: } M_n = 26,620$$

Verrassende hoë persentasie omsettings is verkry vir die oligomerisasie van 1-penteen met A as katalisator. Die vergelykende resultate met die ander katalisatore het getoon dat kompleks A baie meer reaktief as beide B en C is. Kompleks C is inderwaarheid 'n baie swak katalisator vir hierdie reaksie en lewer baie lae oligomeer-opbrengste.

Om die hoë reaktiwiteit van sironoksisikarbeenkompleks A te verklaar, is slegs die voorgestelde meganismes vir metalloseendichloriedes met MAO as kokatalisator tot ons beskikking aangesien geen studie van die meganisme vir die OR-gesubstitueerde metalloseene al onderneem is nie. Die groot verskil in die reaktiwiteit van die metoksisironoseen C en die dikernige sironoksisikarbeenkompleks A kan moontlik in terme van die ioniese asielresonansstruktuur wat vir kompleks A voorgestel is, verklaar word (sien struktuur C in Skema 2.9, Afdeling 2.1.1). Indien kompleks A as 'n ionpaar bestaan is

⁷⁵A. Neveling, *M. Sc.-thesis*, Universiteit van Stellenbosch, 1999.

hierdie kompleks 'n goeie voorloper vir die gemetileerde sirkonoseenkatioon wat vanuit 'n reaksie met MAO vorm en as die reaktiewe katalisatorspesie optree (Skema 2.26). Ander resonansvorme waarin 'n kovalente Zr-O-binding voorkom ondersteun waarskynlik nie bg. meganisme nie, omdat die Zr-O-binding na verwagting baie moeilik sal splyt. As bg. voorstel wel korrek is, beteken dit dat metilering van A 'n swakgebonde ionpaar sal oplewer wat sonder verdere MAO as katalisator kan optree. Die moontlikheid word tans verder ondersoek.



Skema 2.26

2.3 Samevatting en moontlikhede vir verdere ondersoek

Die doelwitte en gepaardgaande vrae wat in Afdeling 2.1.2 gestel is, kan nou geëvalueer word:

1. Drie metaaloksikarbeenkomplekse met monodentate oksikarbeengroepe is suksesvol volgens 'n aangepaste Fischer-sintetiese metode berei. Twee van die komplekse, **2** en **6**, is nuwe verbindings wat dus die versameling bekende metaaloksikarbeenkomplekse uitbrei.
2. Die eerste kristalstruktuurbepaling van 'n sironoksikarbeenkompleks met 'n monodentate karbeenkompleksligand is uitgevoer. Soos die ooreenstemmende titaanoksikarbeenkompleks, toon hierdie struktuur ook 'n kort $C_{\text{karbeen}}\text{-O}$ -bindingslengte en 'n amper lineêre $C_{\text{karbeen}}\text{-O-Zr}$ -bindingshoek. Dit dui, soos te wagte is vir metaaloksikarbeenkomplekse, op 'n groot bydrae van die asielresonansvorme tot die struktuur wat nie by ooreenstemmende alkoksikarbeenkomplekse waargeneem word nie.
3. Die infrarooispektra van die pentakarbonielchroom-fragmente van die metaaloksikarbeenkomplekse toon bande soos dié van alkoksikarbeenkomplekse in oplossing. Die groot metaaloksigroep op die karbeenkoolstof het egter die twee E-vibrasies se degenerasie in die vaste toestand opgehef en twee E-bande is waargeneem. Die sironoksigroep toon moontlik 'n groter invloed as die titaanoksigroep in hierdie opsig.
4. Die aanwending van $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ as uitgangstof om sironoksi- of titaanoksikarbeenkomplekse te berei was onsuksesvol. 'n Produk wat moontlik 'n sironoksikarbeenkompleks kon wees is in 'n uiters lae opbrengs geïsoleer en volledige karakterisering van hierdie produk was nie moontlik nie. Ander groepe se metaalkarboniele is nie gebruik nie en 'n algemene afleiding kan dus nie uit die huidige resultate gemaak word nie.
5. Dit wil voorkom asof metaaloksikarbeenkomplekse goeie katalitiese eienskappe het m.b.t. die polimerisasie van etileen en die oligomerisasie van langerketting α -olefiene. Die meganisme van hierdie katalise moet egter nog verder ondersoek word.
6. Die gebruik van tiasoliel-oksikarbeenkompleksanione as ligande vir titanoseendichloried lewer onverwagte produkte. Nie een van die verwagte produkte (sien

Skema 2.11 in Afdeling 2.1.2) is gevorm nie maar 'n paramagnetiese titaan(III)-oksikarbeenkompleks is geïsoleer. Die meganisme waarvolgens Ti^{IV} na Ti^{III} in hierdie reaksie gereduseer word is nog onseker. Die molekulêre struktuur van een van hierdie nuwe komplekse is X-straalkristallografies bepaal en toon die kenmerkende kort $C_{\text{karbeen}}-O$ -binding, asook die teenwoordigheid van 'n chelaatring. Die anioniese karbeenkompleks koördineer deur beide die suurstof en die neutrale stikstof van die tiasolielsubstituent om as 'n didentate ligand op te tree. Vanuit 'n soortgelyke reaksie met $[Cp_2ZrCl_2]$ is dit duidelik dat 'n reduksie van die Zr^{IV} -sentrum nie in hierdie geval plaasgevind het nie en die finale produk is waarskynlik 'n sirkon(IV)oksikarbeenkompleks waar die tweede Cl-ligand nog aan die sirkonium gebind is. Dit wil dus voorkom asof steriese effekte in die tiasoliel-oksikarbeenkompleksligand verantwoordelik is vir die reduksie in die geval van titanoseendichloried, wat afwesig is in die geval van die groter Zr^{IV} -sentrum.

Talle vrae kan nog gestel word ter uitbreiding van hierdie studie. 'n Groot leemte in die bereiding van organosirkoniumkomplekse is die gebrek aan effektiewe skeidingsmetodes na afloop van 'n reaksie. In hierdie studie kon slegs 'moontlike' produkte in sommige gevalle geïdentifiseer word. Kan skeidings tegnieke dus ontwikkel word waarmee organosirkoniumkomplekse suksesvol geïsoleer kan word?

Die ondersoek na die gebruik van ander metale as dié van groep 6 in die karbeenkompleksanion, is steeds onvolledig. Die resultate wat in hierdie ondersoek met $[Fe(CO)_5]$ verkry is, is geensins 'n aanduiding van ander moontlikhede wat nog bestaan nie. Die vraag wat onder Afdeling 2.1.2 in hierdie verband gestel is, is dus onbeantwoord: Kan metale uit 'n ander groep ook stabiele metaaloksikarbeenkomplekse lewer?

Kan ander didentate ligande met $:N^{\wedge}O^-$ -donorgroepe gebruik word om soortgelyke metaaloksikarbeenkomplekse of gewone organometaalkomplekse te berei? Die algemene aard van die reduksiereaksie kan ondersoek word. In die volgende hoofstuk word 'n paar moontlikhede bespreek.

Indien die reaksiemeganisme van die Ti^{IV}/Ti^{III} -reduksiereaksie vasgestel word kan ander soortgelyke reaksies beter beplan word. Vorm die groen gereduseerde Ti^{III} -kompleks $[(Cp_2TiCl)_2]$ indien 'n tiasoliellitiumreagens direk met $[Cp_2TiCl_2]$ reageer? Indien wel, sal dit die meganisme in Skema 2.19 (Afdeling 2.2.2.1) ondersteun.

Die katalitiese werking van metaaloksikarbeenkomplekse verdien ook verdere ondersoek. Volgens watter meganisme vind die polimerisasie- en oligomerisasie-katalise plaas? Is hierdie komplekse dalk ook katalities aktief in ander industrieel-buikbare reaksies?

2.4 Eksperimenteel

2.4.1 Algemeen

Alle reaksies is onder positiewe stikstof- of argondruk met 'n standaard vakuumllyn en Schlenktegnieke uitgevoer.⁷⁶ Glasware is by 120°C gedroog en onder vakuum afgekoel voor gebruik. Manipulasie by lae temperature is bewerkstellig deur die reaksiefles in 'n asetoonbad, afgekoel met vloeibare stikstof of droë ys (vaste CO₂), te plaas.

Oplosmiddels is soos volg voor gebruik gedroog: Alle oplosmiddels is vir 'n minimum van twee dae oor 3 of 4 Å siwwe geplaas, nadat dit vir minstens 24 uur vooraf oor KOH gedroog is. Pentaan, heksaan, diëtieleter, benseen, toluen en thf is oor vars gedraaide natriumdraad, en CH₂Cl₂ oor CaH₂, op die konvensionele wyse onder 'n stikstofatmosfeer gedistilleer.⁷⁷

Kolomchromatografiese skeidings is onder stikstof of argon, met kieselgel 60 (partikelgrootte 0.040-0.063 nm) van MERCK as stasionêre fase uitgevoer. Vir lae temperatuur skeidings is dubbelwandkolomme gebruik en koue propanol m.b.v. 'n kreostaat deur die buitenste kompartement gepomp. Voor gebruik is die stasionêre fase oornag onder vakuum gedroog. Dunlaagchromatografie (Polygram Sil G/UV₂₅₄) is gebruik om reaksies te volg en om die elueermiddelsamestelling vir kolomchromatografiese skeidings te bepaal.

Die ¹H- en ¹³C-KMR-spektra is met 'n Varian VXR 300 FT spektrometer by onderskeidelik 300 en 75 MHz opgeneem. Alle verskuiwings is relatief tot interne SiMe₄ gemeet. Massaspektra (elektron-impak) is met 'n AMD 604 instrument by 70.2 eV bepaal. Die infrarooispektra is met 'n Perkin Elmer 1600 Series FTIR spektrometer gemeet. Smeltpunte is met 'n gestandaardiseerde Büchi 535 instrument bepaal.

Bensotiasool, 4-metieltiasool, 4,5-dimetieltiasool, [Cr(CO)₆], [Cp₂TiCl₂], [Cp₂ZrCl₂], [AgBF₄], metiellitium, *n*-butiellitium en gedeutereerde oplosmiddels is van ALDRICH af verkry, terwyl die oplosmiddels: pentaan, heksaan, diëtieleter, thf, dichlormetaan, benseen en toluen

⁷⁶D. F. Shriver, *Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, McGraw-Hill, New York, 1969.

⁷⁷D. D. Perrin en W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon, Oxford, 1985.

van MERCK afkomstig is. PhLi is volgens die metode in Vogel⁷⁸ berei en gestandaardiseer volgens 'n metode uit dieselfde bron.

2.4.2. *Bereiding van [(CO)₅Cr{=C(Ph)O}][NEt₄] (1)*

Vir die bereiding van **1** is Mayr⁷⁹ se metode as 'n riglyn gebruik. 'n Oplossing van feniellitium (0.900 mol.dm⁻³, 31.0 cm³, 27.9 mmol) in 10.0 ml diëtieleter is oor 'n tydperk van 60 minute by 'n suspensie van [Cr(CO)₆] (5.50 g, 25.0 mmol) in diëtieleter (120 cm³) gedrup. Die donkerbruin oplossing is vir 'n verdere 30 minute by kamertemperatuur geroer waarna die oplosmiddel onder vakuüm verwyder is. Die residu is vir drie en 'n half uur onder vakuüm gedroog en daarna met koue (0°C), ontgasde ('degassed') water geëkstraheer (1 x 40 cm³, 2 x 20 cm³). Die wateroplossing is gefiltreer waarna 'n oplossing van [NEt₄]Cl (8.29 g, 50.0 mmol) in koue, ontgasde water (4 cm³) bygevoeg is om 'n geel presipitaat van **1** te lewer. Die presipitaat is m.b.v. filtrasie geïsoleer en oornag onder vakuüm gedroog. Die droë residu is in warm dichlorometaan opgelos, waarna laging met pentaan en afkoeling tot -15°C donkergeel kristalle van **1** gelever het.

Opbrengs: 93.0 %

Smeltpunt: 121.9 -123.8 °C

2.4.3 *Bereiding van [(CO)₅Cr{=C(Ph)OZr(Cl)Cp₂}] (2)*

'n Oplossing van **1** (0.820 g, 1.93 mmol) in CH₂Cl₂ (30 cm³) is oor 'n tydperk van 40 minute by 'n koue (-40°C) oplossing van [Cp₂ZrCl₂] (0.550 g, 1.88 mmol) in CH₂Cl₂ (70 cm³) gedrup. Die oplossing kleur bykans onmiddelik donkerrooi tydens die aanvanklike byvoeging. AgBF₄ (0.370 g, 1.90 mmol) is daarna bygevoeg en die reaksiemengsel vir 'n verdere uur by -40°C geroer. Nadat die mengsel gelaat is om kamertemperatuur te bereik, is die oplosmiddel onder vakuüm verwyder. Die donkerrooi residu is met toluen geëkstraheer en deur anhidriese MgSO₄ gefiltreer. Laging met pentaan en afkoeling tot -15°C het donkerrooi kristalle van **2** gelever.

⁷⁸B. S. Furniss, A. J. Hanneford, P. W. G. Smith en A. R. Tatchell in *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5de Uitgawe, Longman, London, 1989, p. 1170.

⁷⁹A. Mayr in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, (W. A. Herrman, red.), Georg Tieme Verlag, Stuttgart, 1997, vol. 7, p. 156.

Opbrengs: 41.3 %
 Smeltpunt: 96.6 - 98.7 °C

2.4.4 Bereiding van $[(CO)_5Cr\{=C(Me)O\}][NEt_4]$ (3)

Die anioniese karbeenkompleks **3** is volgens dieselfde metode as **1** (vgl. 2.4.2) berei. In plaas van feniellitium is metiellitium (1.50 mol.dm^{-3} , 11.0 cm^3 , 16.5 mmol) egter by 'n suspensie van $[Cr(CO)_6]$ (3.30 g , 15.0 mmol) in 100 cm^3 eter gevoeg. Liggeel kristalle van **3** is verkry.

Opbrengs: 95.0 %
 Smeltpunt: Ontbinding by 120 °C

2.4.5 Bereiding van $[(CO)_5Cr\{=C(Me)OZr(Cl)Cp_2\}]$ (4)

Die oranje sironoksikarbeenkompleks **4** is vanuit **3** (0.61 g , 2.0 mmol) en $[Cp_2ZrCl_2]$ (0.58 g , 2.0 mmol) volgens dieselfde prosedure as kompleks **2** (vgl. 2.4.5) berei. Lang oranje naalde vorm na laging met pentaan.

Opbrengs: 35%
 Smeltpunt: $151.8 - 153.5 \text{ °C}$ (gepaard met ontbinding)

2.4.6 Bereiding van $[(CO)_5Cr\{=C(n-Bu)O\}]Li$ (5) en $[(CO)_5Cr\{=C(n-Bu)OTi(Cl)Cp_2\}]$ (6)

Kompleks **5** is as hoofproduk geïsoleer vanuit 'n reaksie waarin gepoog is om 1,3-ditiaan met butiellitium te deprotoneer en daarna met $[Cr(CO)_6]$ te reageer volgens 'n metode wat deur Lotz beskryf is:⁸⁰

'n Oplossing van *n*-butiellitium (1.60 mol.dm^{-3} , 3.75 ml , 6.00 mmol) in heksaan is drupsgewys by 'n koue (-30 °C) oplossing van 1,3-ditiaan (0.610 g , 5.11 mmol) in 50 cm^3 eter gevoeg. Die oplossing is vir 'n verdere 2 uur by -30 °C geroer waarna $[Cr(CO)_6]$ (1.10 g ,

⁸⁰S. Lotz, *Ph. D. -proefskrif*, Randse Afrikaanse Universiteit, 1978.

5.00 mmol) stadig m.b.v. 'n spatel by die geel oplossing gevoeg is. 'n Kleurverandering na oranje is waargeneem tydens die byvoeging en 'n geel uitsaksel het gevorm terwyl die reaksiemengsel vir 'n verdere 2 uur by kamertemperatuur geroer is. Die oplosmiddel is daarna onder vakuum verwyder om hoofsaaklik **5** te lewer.

Die residu (**5**) is in 60 ml dichlormetaan opgelos en oor 'n tydperk van 2 uur by 'n koue (-40°C) oplossing van $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ (1.12 g, 4.50 mmol) gedrup. Die reaksiemengsel is vir 'n verdere 2 uur geroer terwyl dit van -40°C na -20°C verwarm is. Die donkerbruin mengsel is gelaat om kamertemperatuur te bereik, die oplosmiddel verwyder en die bruin-geel residu vir 24 uur onder vakuum gedroog. 'n Dunlaag van die residu is in dichlormetaan geloop waarop twee produkte waargeneem is. Die produkte is op 'n koue (-10°C) kolom geskei met 'n 1:1 dichlormetaan/heksaan mengsel as elueermiddel (R_f -waardes: 1ste band = 0.52, 2de band = 0.16). Die eerste band (oranje) is as $[(\text{CO})_5\text{Cr}\{\text{SCHS}(\text{CH})_2\text{CH}\}]$ geïdentifiseer. Die tweede band (bruin) het die hoofproduk bevat en is, na die verwydering van die oplosmiddel, as **6** geïdentifiseer.

Opbrengrs (**6**): 34.2 % (op $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$)

Smeltpunt: Ontbinding by 120°C

2.4.7 Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{C}=\text{C}(\text{Me})=\text{CHS})\text{OTiCp}_2]$ (**7**)

'n Oplossing van 4-metieltiasool (1.0 cm^3 , 11 mmol) in thf (70 cm^3) is afgekoel na -78°C en met *n*-butiellitium ($2.4\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 5.0 cm^3 , 12 mmol) behandel. Die oplossing is vir 'n verdere 50 minute by -78°C geroer en daarna na -50°C verwarm. $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ (2.2 g, 10 mmol) is stadig (20 minute) by die heldergeel oplossing gevoeg. Na 'n verdere uur se roering by -50°C is die donkerrooi oplossing gelaat om kamertemperatuur te bereik en die oplosmiddel onder verlaagde druk verwyder. Na droging (2 uur onder vakuum) is die rooi-swart residu in 40 cm^3 CH_2Cl_2 opgelos en deur 'n anhidriese MgSO_4 -filter gefiltreer. Die filtraat is stadig (1 uur) by 'n oplossing van $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ (2.4 g, 9.7 mmol) in 120 ml CH_2Cl_2 gedrup en die reaksiemengsel is vir 'n verdere 4 uur onder terugvloei gekook. Die mengsel is gelaat om kamertemperatuur te bereik en is deur 'n anhidriese MgSO_4 -filter gefiltreer waartydens 'n grys-wit presipitaat in die filter agtergebly het. Die oplosmiddel is verwyder en die residu is op 'n koue (-15°C) kolom geskei. 'n 2:1 CH_2Cl_2 /heksaan mengsel is as elueermiddel aangewend om die donkerpers band, wat net na die aanvanklike geel band geloop het, as kompleks **7** te isoleer. Donkerpers kristalle is verkry deur 'n oplossing van **7** in CH_2Cl_2 met pentaan te laag en tot -15°C af te koel.

uitgevoer nie. Die posisie van die Zr-atoom is m.b.v. 'n Patterson-sintese bepaal. Verfyning is volgens die kleinste kwadrate metode gedoen en anisotropiese termiese parameters is vir al die atome, behalwe die waterstowwe, gebruik. Die protone is m.b.v. berekeninge toegeken. Die SHELX-97 rekenaarpakket is vir die struktuurbevestiging en -verfyning aangewend. Die belangrikste kristaldata en struktuurverfyningparameters word in Tabel 2.15 getoon. Ander kristallografiese data soos die H-atoomkoördinate, termiese parameters en oorblywende bindingslengtes en -hoeke is verkrygbaar by prof. H. G. Raubenheimer, Departement Chemie, Universiteit van Stellenbosch.

2.4.11 *Struktuur van $[(CO)_5Cr(=C\{C=NC(Me)=CHS\}OTiCp_2)]$ (7)*

Die kristaldata vir kompleks **7** is deur J. Bacsa (Departement Chemie, University of Cape Town) opgeneem, terwyl die kristal- en molekuleêre struktuur deur die skrywer opgelos is. 'n Donkerpers kristal van **7** is op 'n veselglas gemonteer en oorgedra na 'n NONIUS Kappa CCD-difraktometer. Monochromatiese Mo-K $_{\alpha}$ -straling is gebruik vir die dataopname en semi-empiriese korreksies is aangebring. Die posisies van die twee metale is m.b.v. 'n Patterson-sintese bepaal. SHELX-97 is gebruik om die plasing en verfyning van die atoomposisies, volgens die kleinste kwadrate metode, te doen. Anisotropiese termiese parameters is vir alle nie-H-atome gebruik. Tabel 2.16 som die belangrikste kristaldata en verfyningparameters vir kompleks **7** op. Enige bykomende inligting aangaande die struktuur is verkrygbaar by prof. H. G. Raubenheimer, Departement Chemie, Universiteit van Stellenbosch.

Tabel 2.15 Kristaldata en struktuurverfyningsparameters vir kompleks 4

| | |
|---|--|
| Kristalgrootte/mm ³ | 0.30 x 0.28 x 0.08 |
| Kristalkleur | Oranje |
| Empiriese formule | C ₁₇ H ₁₃ ClCrO ₆ Zr |
| Kristalstelsel | Monoklinies |
| Ruimtegroep | <i>P</i> 2 ₁ / <i>b</i> |
| <i>a</i> /Å | 12.7395(7) |
| <i>b</i> /Å | 12.1117(6) |
| <i>c</i> /Å | 12.7859(7) |
| α /° | 90.00 |
| β /° | 100.826(5) |
| γ /° | 90.00 |
| Z | 4 |
| U/Å ³ | 1937.7(2) |
| D _c /g.cm ⁻³ | 1.686 |
| Radiasie | Mo-K α (0.71073 Å) |
| μ /cm ⁻¹ | 1.265 |
| T/°C | 20(2) |
| F(000) | 976 |
| Diffraktometer | Philips PW1100 |
| Skanderingstipe | ω - 2 θ |
| Skanderingsperke, θ /° | 2.34 ≤ θ ≤ 25.00 |
| <i>hkl</i> gebiede | -15 tot 14, 0 tot 14, 0 tot 15 |
| Maksimum skanderingstyd per stap/s | 0.05 |
| Skanderingswydte/° | 0.95 |
| Refleksies gemeet | 3816 |
| Unieke refleksies gebruik vir verfyning | 3423 |
| Parameters verfyn | 244 |
| Absorpsiekoëffisiënt | 1.265 |
| Absorpsie korreksies | Geen |
| Verswaringskema | $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0586P)^2 + 0.0000P]$ waar $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$ |
| Maksimum verskuiwing/esd | 0.023 |
| Hoogste piek | 0.540 |
| Diepste holte | -0.613 |
| Goof (Goodness of fit) | 1.082 |
| R-indeks [$I > 2\sigma(I)$] | R = 0.0396, wR = 0.0952 |
| R indeks (alle data) | R = 0.0753, wR = 0.1182 |

Tabel 2.16 Kristaldata en struktuurverfyningparameters vir kompleks 7

| | |
|---|--|
| Formule | C ₂₀ H ₁₄ CrNO ₆ STi |
| Kristalstelsel | Monoklinies |
| Ruimtegroep | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> |
| <i>a</i> /Å | 13.4280(7) |
| <i>b</i> /Å | 11.1150(6) |
| <i>c</i> /Å | 14.7380(7) |
| α /° | 90.00 |
| β /° | 107.520(5) |
| γ /° | 90.00 |
| Z | 4 |
| U/Å ³ | 2097.64(19) |
| D _o /g.cm ⁻³ | 1.571 |
| Radiasie | Mo-K _α (0.71073 Å) |
| μ /cm ⁻¹ | 1.035 |
| T/°C | 22(2) |
| F(000) | 1004 |
| Diffraktometer | NONIUS Kappa CCD |
| Skanderingsperke, θ /° | 1.80 ≤ θ ≤ 28.77 |
| <i>hkl</i> gebiede | 0 tot 18, 0 tot 14, -19 tot 18 |
| Refleksies gemeet | 5401 |
| Unieke refleksies gebruik vir verfyning | 5401 |
| Parameters verfyn | 276 |
| Absorpsiekoëffisiënt | 1.035 |
| Absorpsie korreksies | Semi-empiries (SORTAV) ⁸¹ |
| Verswaringskema | $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0886P)^2 + 0.5976P]$ waar $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$ |
| Maksimum verskuiwing/esd | 0.001 |
| Hoogste piek | 0.551 |
| Diepste holte | -0.516 |
| Goof (Goodness of fit) | 1.097 |
| R-indeks [$I > 2\sigma(I)$] | R = 0.0417, wR = 0.1255 |
| R indeks (alle data) | R = 0.0601, wR = 0.1473 |

⁸¹R. H. Blessing, *J. Appl. Cryst.*, 1997, **30**, 421.

HOOFSTUK 3

Verdere ondersoek na moontlike Ti^{III}- komplekse met asoolgefunktionaliseerde vyflid-chelaatringe

3.1 Inleiding

3.1.1 Doelwitte gestel vir hierdie gedeelte van die ondersoek

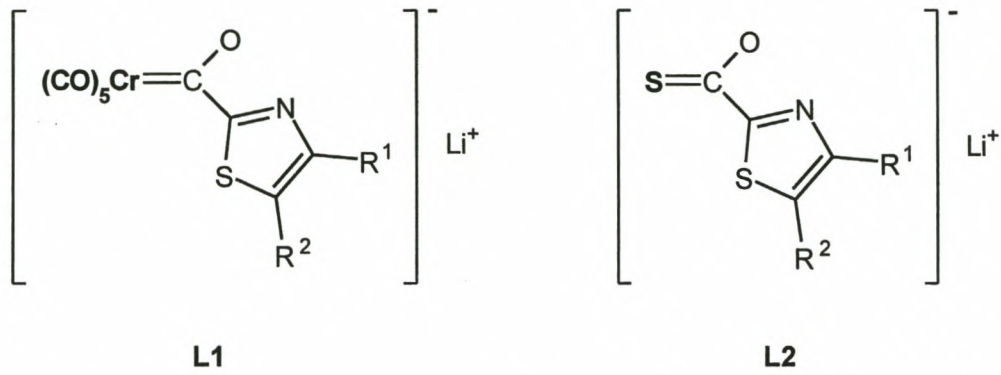
Na die onverwagte vorming van tiasoolgefunktionaliseerde Ti^{III}-oksikarbeenkomplekse (komplekse 7-9 in Hoofstuk 2), is besluit om te probeer vasstel of hierdie tipe reaksie meer algemeen voorkom. Twee vrae het na vore getree t.o.v. soortgelyke reaksies:

- (1) *Kan 'n organiese ligand met nagenoeg dieselfde chelerende eienskappe as die anioniese tiasoliel-chroomkarbeenkompleks 'n soortgelyke resultaat lewer?*
- (2) *Kan ander asole as uitgangstowwe aangewend word om soortgelyke oksikarbeenkomplekse te berei?*

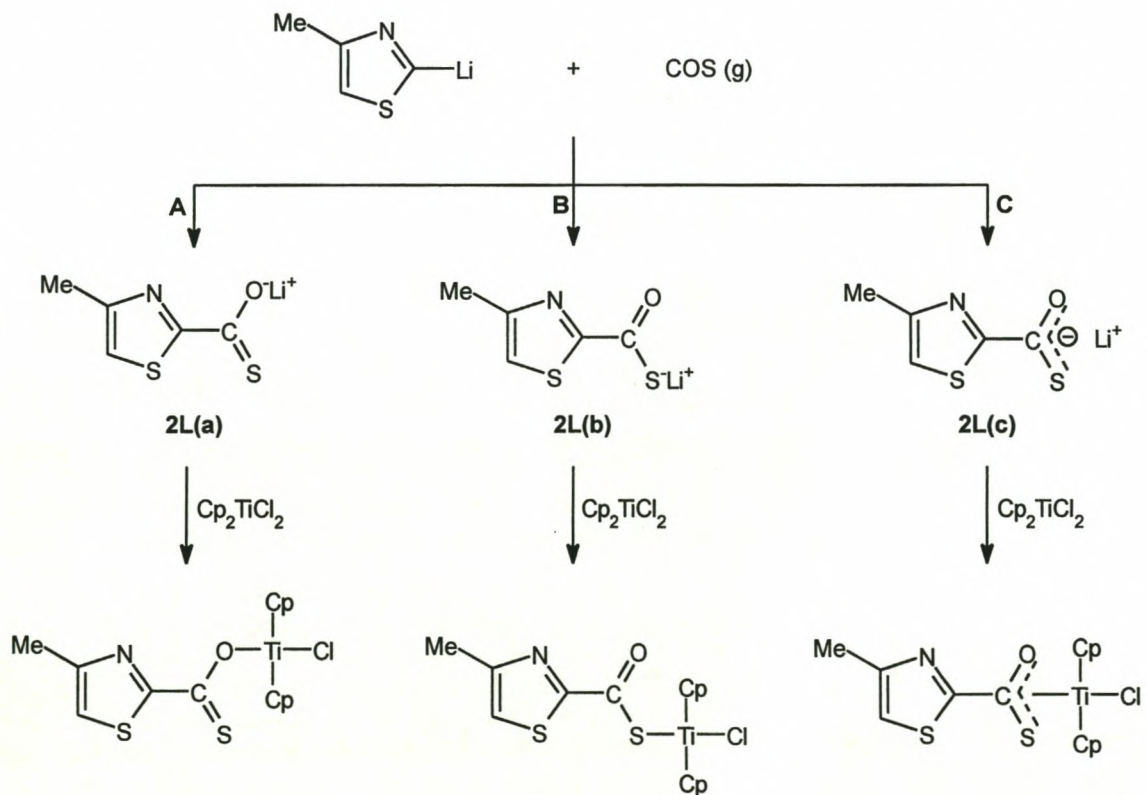
Om 'n antwoord op *Vraag (1)* te vind, moet 'n geskikte ligand gekies word. Dit is te wagte dat die C=S-dubbelbinding se chemiese gedrag goed met dié van 'n metaalkarbeenbinding (M=C) ooreen behoort te stem. Dit sou dus ideaal wees om 'n ligand te gebruik waarin slegs die sagte metaaleenheid met 'n sagte S-atoom vervang is (Figuur 3.1).

Deur 'n gelitiseerde tiasool met COS(g) te behandel sou hierdie ligand moontlik deur 'n invoegingsreaksie berei kon word. **L2** kan dan met [Cp₂TiCl₂] gereageer word om te bepaal of 'n reduksie van Ti^{IV} na Ti^{III} (soos in die geval van **L1**) en die vorming van 'n vyflid-chelaatring plaasvind. Of **L2** wel sou vorm was egter op hierdie stadium nog onseker. Streng gesproke kon verder ook nog een of meer van 'n aantal produkte vorm, afhangende van waar die negatiewe lading op **L2** gelokaliseer is. In Skema 3.1 word drie moontlike

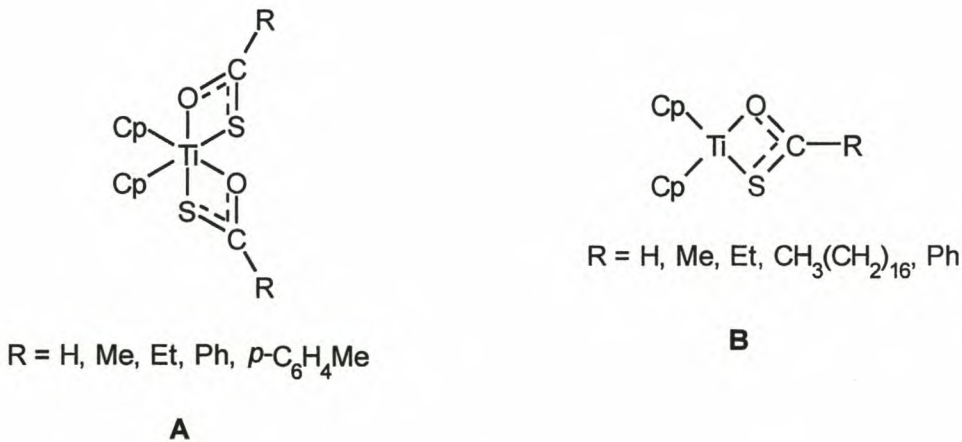
reaksiepaar uiteengesit sonder om verdere verlies van 'n Cl-ligand en/of reduksie in ag te neem (4-metieltiasool word as voorbeeld getoon, omdat dit in die huidige ondersoek aangewend is).



Figuur 3.1 Die karbeenkompleksligand (L1) en die organiese ligand (L2)



Ti^{IV} se oksofiliese karakter is algemeen bekend. Dias en Simões¹ se termochemiese metings dui op 'n gemiddelde Ti-O bindingsentalpie in [Cp₂Ti(OR)₂]-komplekse, van 453 kJ mol⁻¹. Dit is sowat 100 kJ mol⁻¹ groter as die ooreenstemmende Ti-S-bindingsentalpieë. Ander publikasies toon ook waardes van 455-462 kJ mol⁻¹ vir titaanalkoksiede en -fenoksiede. Dit is dus te wagte dat, indien die Ti^{IV}-sentrum 'n keuse tussen 'n S- en 'n O-atoom as donor moet uitoefen, die O-atoom onder termodinamiese kontrole voorkeur sal geniet. Daar bestaan egter wel voorbeelde van Ti-komplekse waarin 'n SC(O)R-groep η²-gekoördineer is. Ti^{IV}-komplekse, [Cp₂Ti(SC(O)R)₂] (**A** in Figuur 3.2) met R = H, Me, Et, Ph en *p*-C₆H₄Me, is vanuit [Cp₂TiCl₂] en die natriumsout van die betrokke tiokarboksielsuur berei.² Coutts en Wailes³ het ook die η²-gebonde struktuur vir 'n reeks Ti^{III}-komplekse voorgestel (**B** in Figuur 3.2).



Figuur 3.2 η²-gebonde tiokarboksilate aan Ti^{IV} (**A**) en Ti^{III} (**B**)

Of die stikstof-atoom sal koördineer indien die ligand aanvanklik deur slegs die O- of die S-atoom aan die titaan gebind is, is onseker. Daar is 'n voorbeeld in die literatuur waar 'n soortgelyke ligand, 2,6-piridien-dikarboksilaat, stikstofkoördinasie bo 'n η²-gekoördineerde karboksilaateenheid verkies (**C** in Figuur 3.3).⁴ Met 3,5-piridien-dikarboksilaat koördineer slegs een suurstofatoom van die karboksilaat-eenheid en word 'n dimeriese kompleks

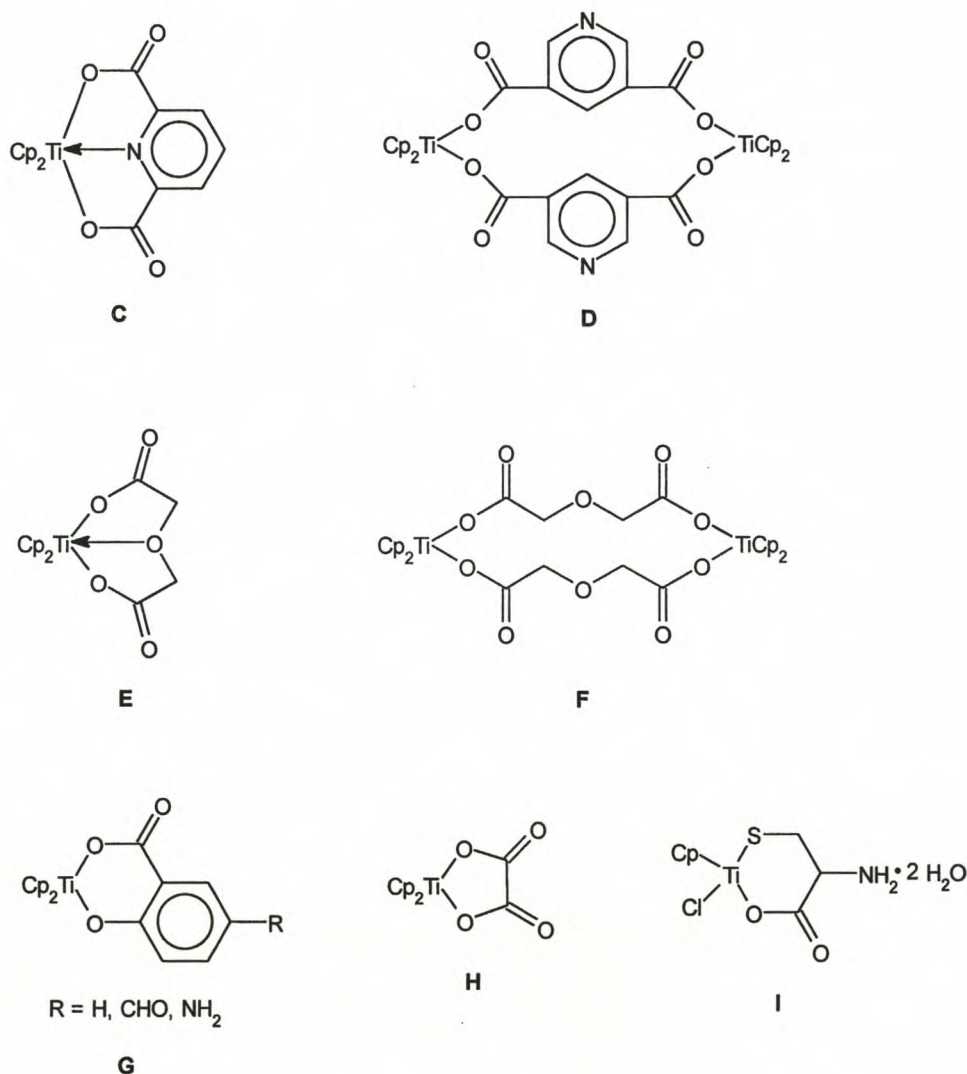
¹A. R. Dias en J. A. M. Simões, *Polyhedron*, 1988, **7**, 1531.

²R. S. Arora, S. C. Hari, M. S. Bhalla en R. K. Multani, *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)*, 1980, **27**, 65.

³R. S. P. Coutts en P. C. Wailes, *Aust. J. Chem.*, 1968, **21**, 373.

⁴R. Leik, L. Zsolnai, G. Huttner, E. W. Neuse en H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, 1986, **312**, 177.

verkry sonder koördinasiedeelname van die stikstofatoom (**D** in Figuur 3.3). Soortgelyke mono-voorkeurkoördinasie vind met oksidiasetaat plaas om 'n vyf-gekoördineerde monomeer (**E**) en 'n dimeriese kompleks (**F**) te lewer.⁵ Daar is ook voorbeelde waar salisilaat- (**G**) en oksalaat (**H**) -komplekse vyf- en seslid-chelaatringe verkies. Die hoër stabiliteit van 'n vyflicdchelaatring mag die dryfveer wees vir hierdie reaksies. In kompleks (**I**) word selfs 'n S-atoom bo 'n η^2 -gebonde karboksilaateenheid verkies met die onverwagte verlies van 'n Cp-ligand.⁶



Figuur 3.3 Koördinasie van verskeie karboksilate

⁵U. Thewalt en F. Güther, *J. Organomet. Chem.*, 1989, **379**, 59.

⁶M. Bochmann in *Comprehensive Organometallic Chemistry II: A Review of the Literature 1982-1994*, (E. W. Abel, F. G. Gordon, A. Stone en G. Wilkinson, reds.), Pergamon, Oxford, 1995, vol. 4, p. 409.

Indien NH_2 -gesubstitueerde monotiolate egter gebruik word, vind 'n koördinasie deur die S-atoom plaas maar geen N, S-chelaatvorming word waargeneem nie. 'n Kompleks met 'n zwitterioniese ligand, $[\text{Cp}_2\text{TiCl}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+\text{Cl}^-)]$, word verkry indien $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ saam met $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ in thf onder terugvloei gekook word.⁷ As 'n basis bygevoeg word, word die onstabiele kompleks, $[\text{Cp}_2\text{TiCl}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)]$, gevorm wat dan verder reageer om polikondensasie-produkte te lewer. 'n Soortgelyke metode is aangewend om die merkaptosetamide, $[\text{Cp}_2\text{TiCl}(\text{SR}^1)]$ en $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SR}^1)_2]$ met $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHR}^2$ en $\text{R}^2 = \text{Ph}$, α -naftiel, of *o*-, *m*- of *p*-toliel, te berei.⁸ Dit blyk dus dat koördinasie deur die O-atoom kan lei tot die gesogte produk waarin N-koördinasie bo 'n gedelokaliseerde S-koördinasie verkies word. Indien koördinasie egter by voorkeur deur die S-atoom plaasvind blyk N-koördinasie volgens die gegewe voorbeelde minder waarskynlik te wees. Die rede vir voorkeur S-koördinasie is egter nie duidelik uit die gegewe voorbeelde nie. Dat ons beoogde reaksie egter noodwendig volgens die genoemde tendense sou verloop, was egter nie voorspelbaar nie.

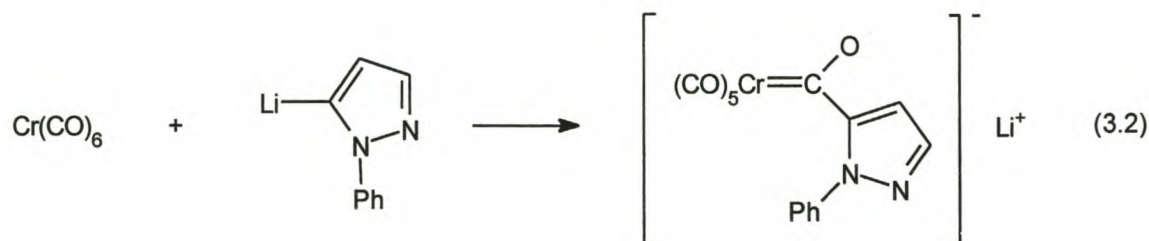
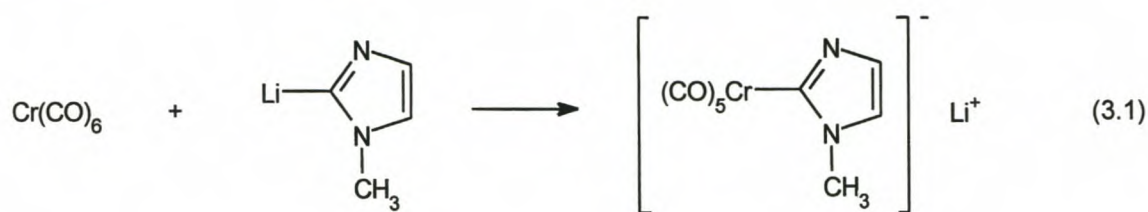
Om *Vraag (2)* te kan beantwoord, moet geskikte asole gekies word om soortgelyke resultate as wat met die tiasole verkry is, te kan verwag. Vanuit die klas van asoolverbindinge is imidasole, pirasole en oksasole (sien weer Figuur 1.3, Afdeling 1.1.2) oorweeg.

1-Metielimidasiellitium reageer egter met $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ om die Öfele-Lappert-tipe karbeen-komplekssout, en nie die gesogte oksikarbeenkompleks, te lewer nie (Reaksie 3.1). Pirasole toon reeds 'n ongewenste reaksie tydens deprotonering. Die 5-posisie word eksklusief deur butiellitium aangeval (Reaksie 3.2), terwyl die 3-posisie gedeprotoneer moet word om die ongesubstitueerde N-atoom in die korrekte posisie vir chelaatvorming in die oksikarbeenkomplekssout te verkry.⁹ Oksasole toon egter deprotonering op die gewenste 2-posisie, alhoewel ringopening komplikasies kan meebring. Hierdie verskynsel word in die volgende afdeling volledig bespreek. Daar is dus besluit om bensokasool te gebruik om 'n moontlike antwoord op *Vraag (2)* te verkry.

⁷H. Köpf en S. Grabowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1983, **496**, 167.

⁸(a) Y. Singh, R. Sharan en R. N. Kapoor, *Indian J. Chem., Sect. A*, 1986, **25**, 771; (b) Y. Singh, R. Sharan en R. N. Kapoor, *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, 1986, **314**, C12.

⁹Y. Stander, *M. Sc. -verhandeling*, Randse Afrikaanse Universiteit, 1996.



Skema 3.2

3.1.2 Literatuuroorsig en agtergrond

Tydens hierdie gedeelte van die ondersoek is 'n aantal baie interessante, en dikwels moeilik-verklaarbare resultate verkry. Daar is hoofsaaklik drie areas wat in hierdie afdeling uitgelig gaan word om as agtergrond te dien vir die resultate wat verkry is. Bensoksasool se gedrag tydens metallering sal eerstens op grond van die literatuurgegewens bespreek word. Tweedens sal die struktuur en binding van isosianiedkomplekse behandel word. Dit is laastens nodig om die onstabiliteit van C=S-dubbelbindings teoreties aan die hand van verskeie chemici se benaderings te bespreek, veral aangesien foutiewe redes dikwels aangevoer word om swak C=S-dubbelbindings te verklaar. Redes vir die keuse van hierdie onderwerpe sal blyk uit die resultate wat in Afdeling 3.2 bespreek word.

Hahn en medewerkers het heelwat navorsing op die intramolekulêre karbeenvormingsreaksies van gekoördineerde (2-hidroksifeniel)isosianied uitgevoer. Hulle bevindings hou verband met resultate wat tydens hierdie studie verkry is en sal in die relevante afdeling (Afdeling 3.2.2.1) bespreek word.

Bensoksasool: Onstabiliteit t.o.v. metallering

Die ringsisteem in bensoksasole is reeds in 1876 deur Ladenburg in die kondensasieprodukte van 2-aminofenol met karboksiesure herken. Die groepnaam, 'oksasole', is egter eers in 1887 deur Hantzsch toegeken, alhoewel 2,4,5-trifenieloksasool reeds vanaf 1840 bekend was as 'azobenzil' of 'benzilamin'. Belangstelling in oksasole het tydens die Tweede Wêreldoorlog opgevlam a.g.v. die belangrike rol van hierdie verbindings in penisillienchemie.¹⁰ Intussen het verskeie oorsigartikels oor oksasole die lig gesien.¹¹ Bensoksasool is tydens hierdie studie aangewend en die metalleringsreaksie hiervan is van groot belang om die resultate wat verkry is te verklaar. 'n Kort bespreking sal dus hieraan gewy word.

Indien bensoksasool by -110°C in diëtleter met butiellitium behandel word, vorm twee isomeriese litiumverbindings wat in 'n dinamiese ewewig verkeer (Skema 3.3). Deur hierdie ewewigsmengsel te sillileer, verkry Jutzi en Gilge¹² die ring-geopende produk (2-trimetiel-siloksifeniel)isosianied (**B** in Skema 3.3). Indien trimetieltinchloried egter by die gelitiseerde bensoksasool gevoeg word, bly die oksasoolring behoue en word bensoksasol-2-ieltrimetieltstannaan (**A**) as produk geïsoleer. Om te bevestig dat daar wel 'n isomeriese ewewig tydens die litiëringsstap ontstaan en ringopening nie plaasvind a.g.v. die sillileringsstap nie, is die gesillileerde bensoksasool volgens 'n ander metode berei. Bensoksasol-2-ieltrimetielsilaan (**C**) is verkry deur die stannaan (**A**) met trimetieltchlorosilaan te behandel. Ons kan dus aanvaar dat gelitiseerde bensoksasool in werklikheid as 'n ewewigsmengsel van die litiumoksasoliel- en die isonitrielfenoksisout bestaan.

Navorsing wat deur Ferris et al.¹³ op die foto-isomerisasie van die bensisoksasool indoksaseen (**I** in Skema 3.4) na bensoksasool uitgevoer is, toon ook die bestaan van 'n isosianofenol as 'n tussenproduk. Indien indoksaseen (**I**) by -77°C bestraal word, word 2-isosianofenol (**II**) as die aanvanklike produk, m.b.v. IR-spektroskopie, waargeneem. As die reaksiemengsel dan toegelaat word om in die donker na kamertemperatuur op te warm, vorm bensoksasool (**III**) as finale produk (Reaksie 3.3). Isomerisasie vind plaas na die ringopening van indoksaseen om ook 2-sianofenol (**IV**) te vorm. Hierdie verskynsel is

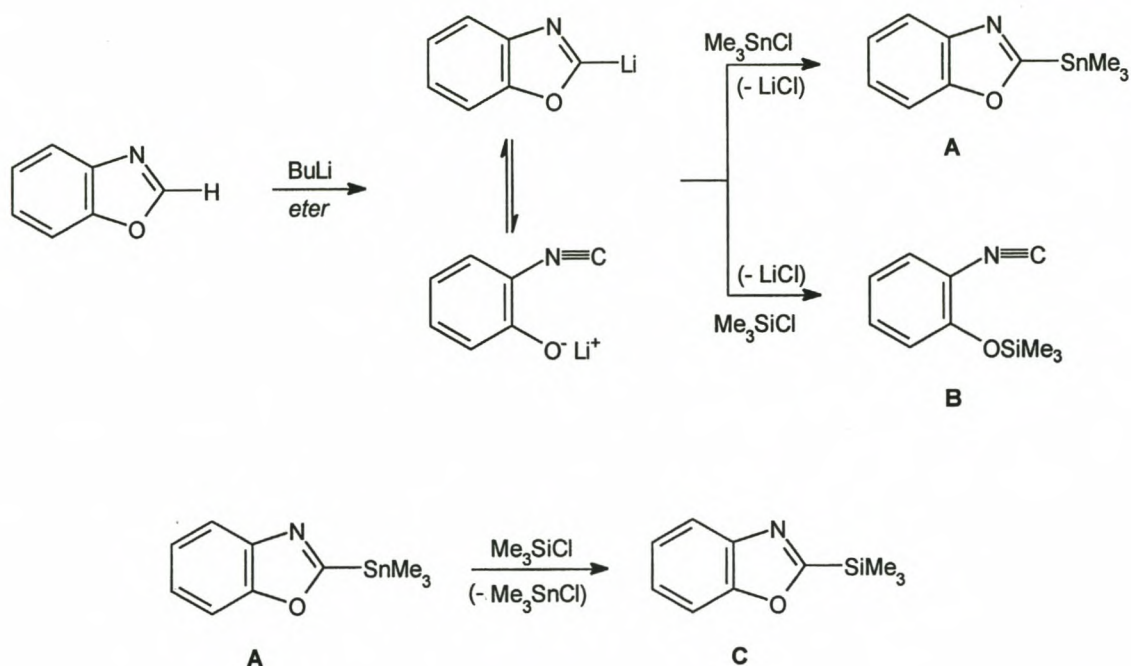
¹⁰M. Sainsbury in *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, 2de Uitgawe, (S. Coffey en M. F. Ansell, reds.), Elsevier, Amsterdam, 1986, vol. IV, Deel C, p. 303.

¹¹(a) R. Lakhani en B. Ternai, *Adv. Heterocyclic Chem.*, 1974, **17**, 99; (b) I. J. Turchi en M. J. S. Dewar, *Chem. Rev.*, 1975, **75**, 389; (c) I. J. Turchi, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1981, **20**, 32.

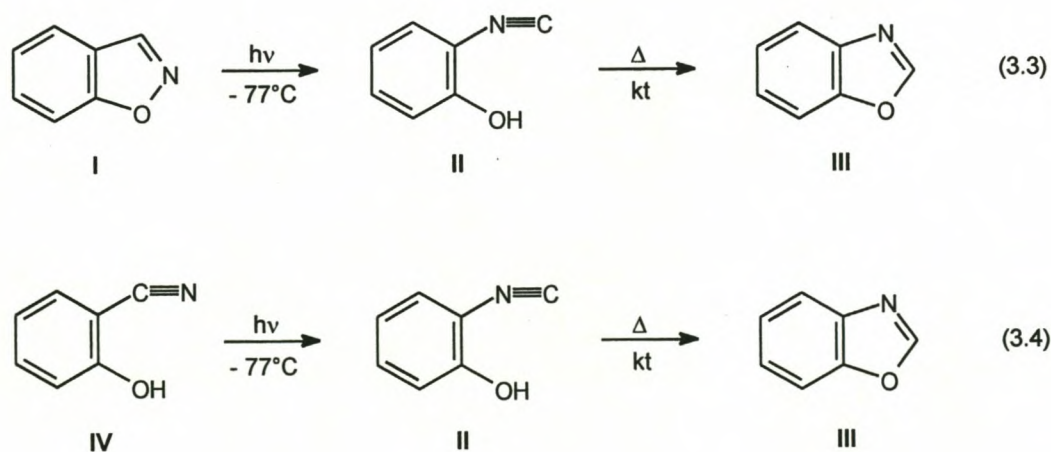
¹²P. Jutzi en U. Gilge, *J. Organomet. Chem.*, 1983, **246**, 159.

¹³J. P. Ferris, F. R. Antonucci en R. W. Trimmer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 919.

bevestig deur 'n oplossing van IV ook by -77°C te bestraal met die waarneming van tussenproduk II as die isomerisasie-produk (Reaksie 3.4). Indien die reaksie in 'n hidrosiliese oplosmiddel soos water of metanol uitgevoer word, lewer dit bensoksasool by verwarming na kamertemperatuur, terwyl nie-polêre oplosmiddels die ringsluiting inhibeer om II as finale produk te lewer.



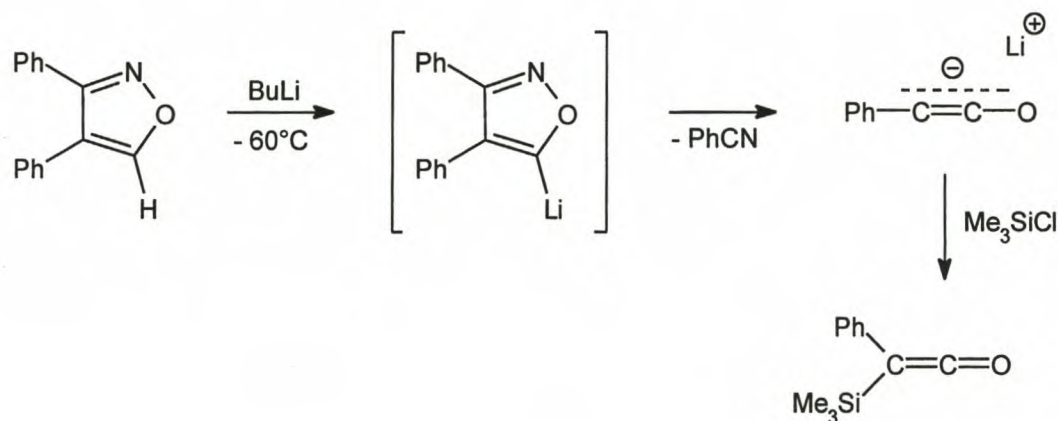
Skema 3.3



Skema 3.4

Ringopening, asook ringsluiting; blyk dus 'n belangrike rol te speel in reaksies waarby bensoksasool betrokke is. Oksasole wat ongesubstitueerd in die 2-posisie is, word inderwaarheid ook vanuit isosianiede berei, deur α -gemetalleerde isosianiedes (CNCH_2R) met asileringsreagense soos chloriede, die etielkarboksilate of amiede te behandel.¹⁴

Die gedrag van bensoksasool tydens metallering kan ook vergelyk word met die onstabiele van 3,4-difenielisoksasool in 'n litiëringsreaksie wat gepaard gaan met die vorming van litiumfenieletynolaat (Skema 3.5)¹⁵. Bensonitriël word tydens die reaksie vrygestel en silliering van die etynolaat lewer feniel(trimetielsiliel)keteen.



Skema 3.5

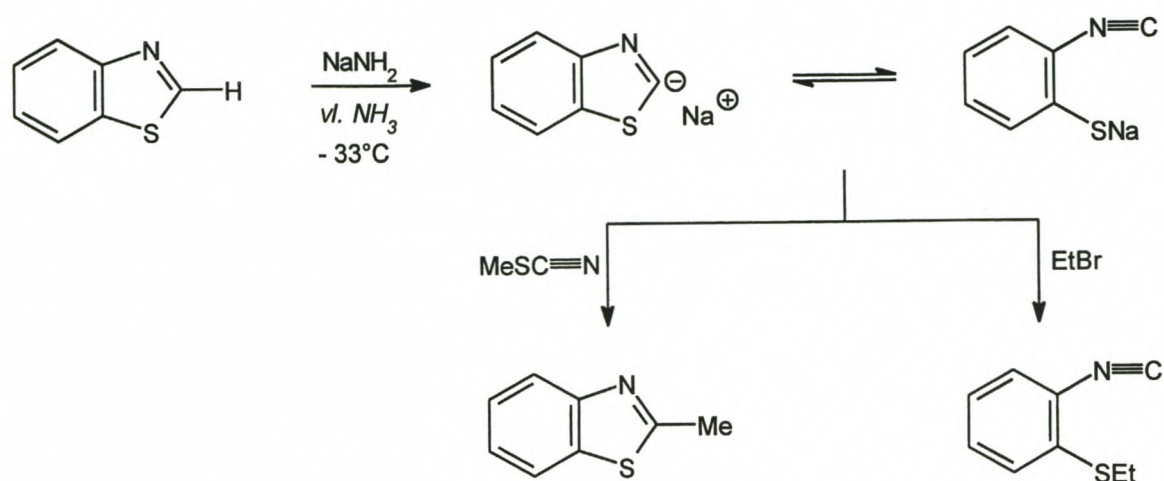
Ander asole toon ook onstabiele tydens sekere metallerings. Net soos bensoksasool toon bensotiasool ook 'n dinamiese ewewig tussen twee isomeriese natriumverbindings nadat dit met natriumamied behandel is (Skema 3.6).¹⁶ Met die gebruik van verskillende tipe alkileermiddels kan beide die gealkileerde tiasool en die swael-gealkileerde isonitriël verkry word. Die resultate in Hoofstuk 2 van hierdie tesis toon egter, soos ook ander resultate in ons laboratorium verkry,¹⁷ dat die litiëring van tiasole stabiele litiumtiasolielsoute lewer.

¹⁴R. Schröder, U. Schöllkopf, E. Blume en I. Hoppe, *J. Liebigs Ann. Chem.*, 1975, 533.

¹⁵U. Schöllkopf en I. Hoppe, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1975, **14**, 765.

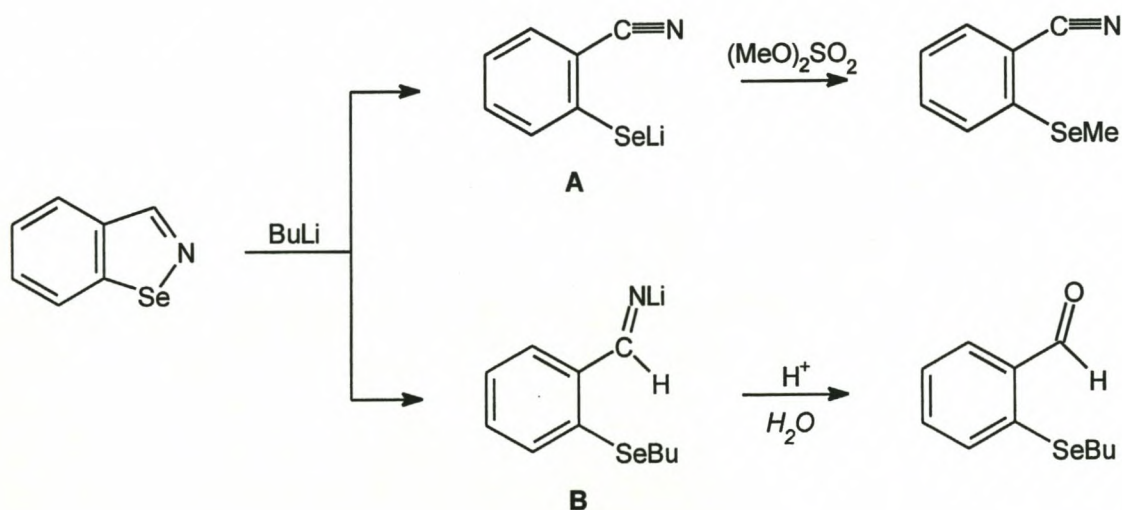
¹⁶L. Brandsma en H. O. Verkruysse, *Preparative Polar Organometallic Chemistry*, Springer-Verlag, Berlyn, vol. 1, p. 141.

¹⁷(a) E. K. Marais, *M. Sc. -verhandeling*, Randse Afrikaanse Universiteit, 1999; (b) A. Neveling, *M. Sc. -tesis*, Universiteit van Stellenbosch, 1999.



Skema 3.6

In die geval van bensisoselenasool vorm twee verskillende ringgeopende litiumverbindings tydens litiëring (Skema 3.7) waarvan een die isonitriël (A in Skema 3.7) is.¹⁸ Twee verskillende finale produkte (isonitriël of aldehyd) kan verkry word deur óf te alkileer óf 'n waterige oplossing aan te suur.



Skema 3.7

¹⁸R. Weber en M. Renson, *J. Heterocycl. Chem.*, 1975, **12**, 1091.

Oorgangsmetaal-isosianiedkomplekse: Struktuur en binding

Isosianiede en koolstofmonoksied is soortgelyke ligandgroepe in organometaalchemie. Treichel¹⁹ gee in sy oorsigartikel oor oorgangsmetaal-isosianiedkomplekse 'n eenvoudige uiteensetting van die struktuur en binding van isosianiede (veral in vergelyking met koolstofmonoksied) in metaalkomplekse. Die valensbinding- en molekuleorbitalteorieë kan gebruik word om die meeste van die gepubliseerde resultate te verklaar.

Die eenvoudige Lewisstrukture van vrye isosianied en koolstofmonoksied asook die resulterende resonansstrukture van die oorgangsmetaalkomplekse van hierdie ligande, toon reeds duidelike ooreenkomste:

In beide gevalle bestaan die metaal-ligandbinding uit 'n σ -binding, waarin die alleenpaar-elektrone op die koolstof aan die metaal gedoneer word en 'n π -binding wat die terugdonasie van metaalelektrone in π^* -antibindende orbitale op die ligand volgens die MO-siening impliseer. Die σ - en π -bindings versterk mekaar sinergies sodat die netto effek 'n meervoudige metaal-koolstof binding is. Terselfdertyd word verwag dat die koolstof-suurstof- en koolstof-stikstof-bindingsordes sal verlaag na gelang die π -bydra in die metaal-koolstofbinding verhoog. Die derde resonansstruktuur in beide gevalle verklaar die reaktiwiteit van die betrokke metaalgebonde koolstof t.o.v. nukleofiele aanval wat in verskeie chemiese reaksies waargeneem word.

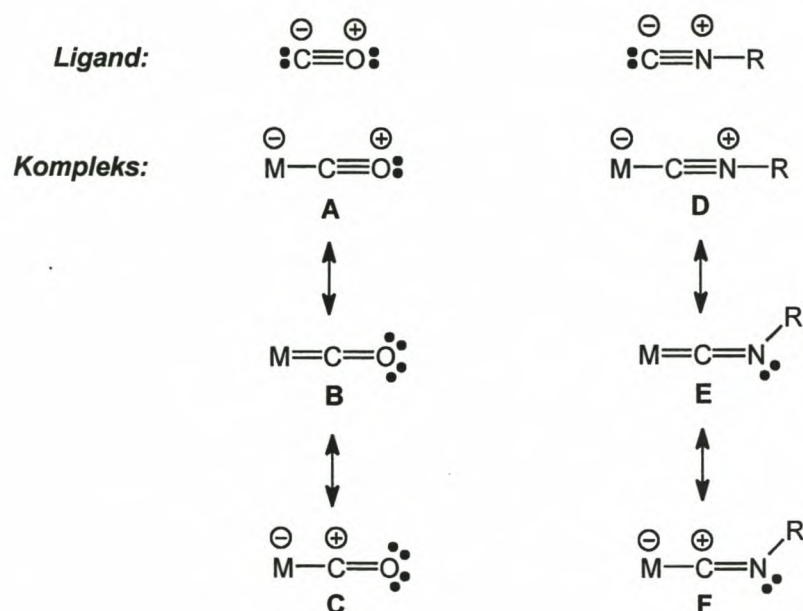
Hierdie modelle is egter nie gesofistikeerd genoeg om sekere van die eienskappe van hierdie sisteme bevredigend te verklaar nie. Tipiese aspekte wat nie deur hierdie model opgehelder word nie is:

- (1) Koördinasie van koolstofmonoksied lei tot laer karbonielrekvibrasies wat 'n laer koolstof-suurstof bindingsorde impliseer maar frekwensies vir isosianiede is soms aansienlik hoër in metaalkomplekse as in die vrye ligand. Die valensbinding- en eenvoudige een-elektron MO-modelle maak geen voorsiening vir hoër C-N-bindingsordes nie. Dit is egter wel in ooreenstemming met bg. model dat $\nu(\text{CN})$ na laer frekwensies verskuif met metale in lae oksidasietoestande (groter π -terugdonasie) en na hoër frekwensies as die oksidasietoestand van die sentrale metaal toeneem.
- (2) Isosianiedkomplekse van metale in lae oksidasietoestande (0, -1) is nie so volop soos komplekse met die metaal in 'n hoër oksidasietoestand (+1, +2) nie (*vide*

¹⁹P. M. Treichel, *Adv. Organomet. Chem.*, 1973, **11**, 21.

infra). In die geval van koolstofmonoksied kom 'n wyer verskeidenheid van komplekse met metale in lae oksidasietoestande voor, terwyl hoë oksidasietoestande skaarser is. Dit wil dus voorkom of koolstofmonoksied in staat is om lae oksidasietoestande van metal beter te stabiliseer as isosianiede.

- (3) Onderlinge verskille tussen isosianiede, veral alkiel- en arielisosianiede, word nie maklik in die valensbinding- en MO-modelle geakkomodeer nie.



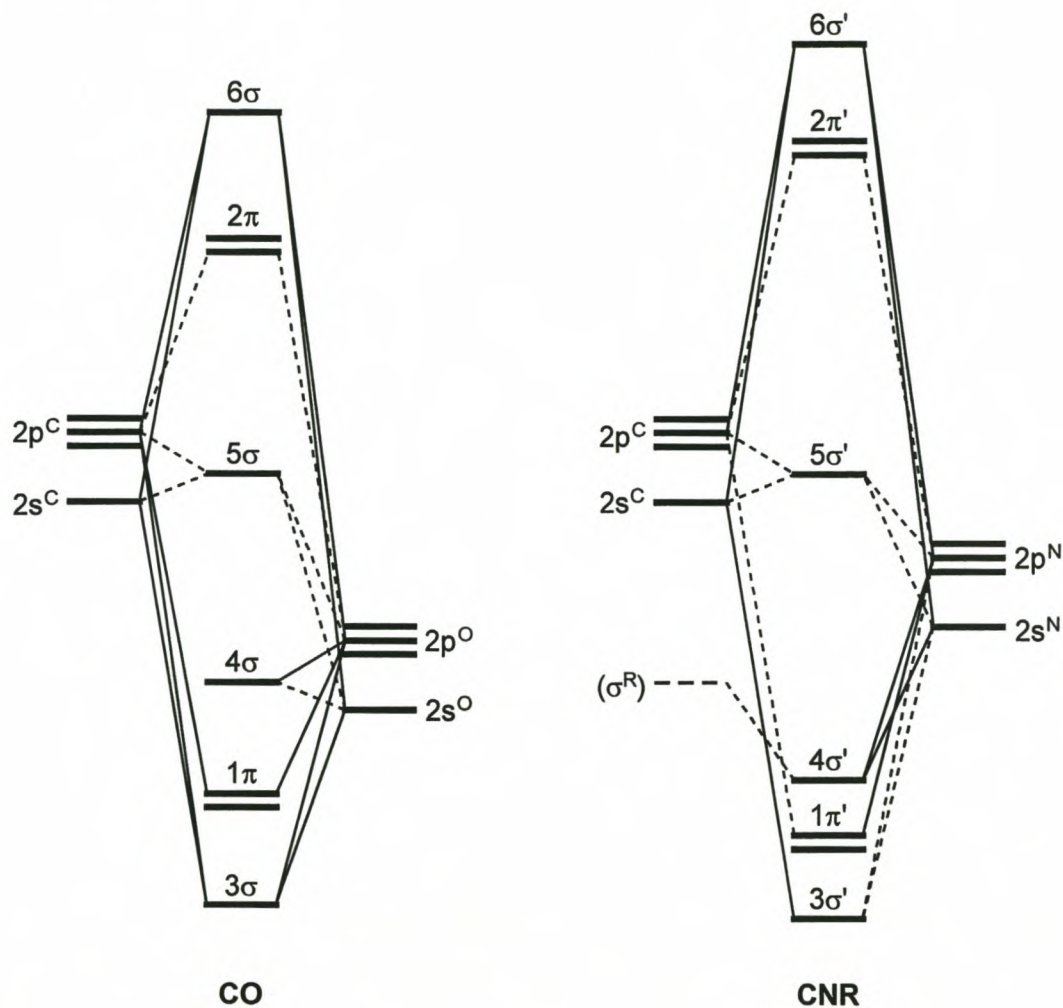
Skema 3.8

Omdat isosianiede redelik polêr is en ook goeie basiese eienskappe toon, kan hulle as ligande vir metale met hoër oksidasietoestande as koolstofmonokasied (wat 'n lae basisiteit het) optree. Dit kom dus neer op meer effektiewe σ -interaksie.

Die artikel van Caulton en Fenske²⁰ verskaf 'n goeie basis vir die konstruksie van molekule-orbitale vir ML_6^{n+} ($\text{L} = \text{CO}$ of CNR). Die toepaslike ligandorbitale, d.w.s. die koolstof-alleenpaar en die π^* -orbitale, word eers beskou en daarna die betrokke metaal-ligandbinding. 'n Kwalitatiewe molekuleorbitaaldigram is deur Caulton en Fenske vir CO saamgestel (Skema 3.9). Vir die isosianiedligand kan 'n soortgelyke diagram saamgestel word, behalwe dat die 4σ -orbitaal van CO verander in 'n bindende orbitaal tussen die

²⁰K. G. Caulton en R. F. Fenske, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 1273.

stikstof en die R groep ($4\sigma'$). Alhoewel die MO-diagram van Orchin en Jaffé²¹ 'n meer gesofistikeerd kwalitatiewe beeld oor die vorming van die molekuleorbitale van CO vanuit gedeeltelik-gehibridiseerde atoomorbitale verskaf, is die diagram van Caulton en Fenske voldoende vir die huidige bespreking.



Skema 3.9

Die orbitale betrokke by koördinering (σ of π) aan 'n metaal is onderskeidelik die $5\sigma/5\sigma'$ - en $2\pi/2\pi'$ -orbitale. In die valensbindingmodel word die $5\sigma/5\sigma'$ -orbitaal as 'n sp-koolstoforbitaal beskou, alhoewel dit in werklikheid ook 'n klein bydrae van die suurstof/stikstof-atoom bevat

²¹B. Douglas, D. McDaniel en . Alexander, *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, 3de Uitgawe, Wiley, New York, 1994, p. 162.

(In die geval van CO is $5\sigma = 0.664 2s^C + 0.059 2s^O - 0.664 2p^C - 0.364 2p^O$). Hierdie orbitaal is ook effens antibindend t.o.v. die koolstof en suurstof/stikstof-atoomorbitale wat kan verklaar waarom groter bindingsordes in die geval van CNR soms verkry word. Indien 'n isosianied aan 'n elektronarm-metaal gebind is sodat π -terugdonasie in die $2\pi'$ -orbitaal van CNR uiters gering is, kan σ -donasie vanuit die effens antibindende $5\sigma'$ -orbitaal die bindingsorde van die C-NR-binding verhoog. Omdat koolstofmonoksied gewoonlik aan metale in lae oksidasietoestande met aansienlike π -terugdonasie bind, word verlaging in die C-O-bindingsorde tydens kompleksering waargeneem.

Alhoewel Skema 3.9 slegs energietoestande van die molekuulorbitale kwalitatief voorstel, kan steeds verwag word dat die $5\sigma'$ - en $2\pi'$ -orbitale by hoër energie as die 5σ - en 2π -orbitale van koolstofmonoksied sal voorkom. Dit sal die isosianied 'n beter σ -donor en 'n swakker π -akseptor as CO maak, wat verklaar waarom karbonielkomplekse van metale in lae oksidasietoestande meer algemeen voorkom.

Die valensbindingmodel vir 'n isosianied-metaalbinding voorspel strenggesproke 'n afname in die C-N-C-hoek met toenemende π -terugdonasie (sien weer Skema 3.8). Dit word egter nie normaalweg in isosianiedkomplekse waargeneem nie. Nie-lineêre bindings kan verwag word indien die π -terugdonasie by voorkeur in een van die twee gedegenerereerde π^* -orbitale van C-NR plaasvind. Indien π -donasie egter soortgelyk in beide π^* -orbitale plaasvind, sal die binding silindries-simmetries wees en nie van lineariteit afwyk nie.

Op grond van infrarooi-resultate word voorspel dat arielisosianiede beter π -akseptore as alkielisosianiede sal wees. Hierdie verskil kan maklik kwalitatief verklaar word. In arielisiosianiedkomplekse behoort delokalisering van addisionele lading in die π^* -orbitale van die aromatiese ring moontlik te wees, terwyl hierdie opsie nie by alkielisosianiedes bestaan nie. 'n Voorbeeld van addisionele stabilisering by arielisosianiedkomplekse is die mislukking om $[\text{CpMn}(\text{CNMe})_3]$ vanuit NaCp en $[\text{Mn}(\text{CNMe})_6]^+$ te berei, terwyl die ooreenstemmende fenielisosianiedkompleks, $[\text{CpMn}(\text{CNPh})_3]$, geredelik vorm.²²

Verskeie ooreenkomstighede kom dus tussen karboniele en isosianiede voor, maar minder ooglopende verskille tussen die twee ligande veroorsaak wel dat hulle chemiese gedrag betekenisvol van mekaar verskil.

²²P. L. Pauson en W. H. Stubbs, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1962, 1, 333.

Komplikasies by organoswaelverbindings met C=S-dubbelbindings:

Verbindings met C=C, C=N en C=O dubbelbindings speel 'n belangrike rol in die organiese chemie. Heelwat komplikasies kom egter voor wanneer C=X-verbindings, met X 'n element uit die derde periode (X = Si, P, S, ens.), berei wil word. Hierdie verbindings is uiters onstabiel in vergelyking met hulle tweede periode eweknieë en dit het slegs onlangs moontlik geword om sulke verbindings se eienskappe te bestudeer. 'n Moontlike rede vir die laat ontwikkeling van hierdie veld is die sg. 'dubbelbinding-reël' wat gelui het dat elemente met 'n hoofkwantumgetal van 3 of hoër nie sal deelneem aan π -bindingsvorming nie. Dit het tot gevolg gehad dat hierdie tipe verbindings tot in die sestigerjare as 'nie-bestaande' verbindings geklassifiseer is. *Ab initio* kwantummeganiese berekeninge het dit egter nou moontlik gemaak om kwantitatiewe beramings van die onstabieleit van dubbelbindings, met een of twee derde periode elemente, te maak. In die algemeen toon die resultate dat die π -bindingsenergieë van $H_2C=XH_n$ ($n = 0, 1$ of 2) grootliks afneem wanneer X van 'n tweede na 'n derde periode element verander.

Daar is in die algemeen twee metodes waarop stabiele C=X-verbindings (X = derde periode element) gesintetiseer kan word.²³

- (1) *Termodinamiese stabilisering* waarin die grondtoestand gestabiliseer word deur die C=X-dubbelbindingskarakter te verminder. Elektron-donerende of -onttrekende substituentte op onderskeidelik C en/of X asook die koördinasie van die C=X-binding aan 'n oorgangsmetaal bewerkstellig hierdie stabiliteit.
- (2) *Kinetiese stabilisering of steriese beskerming* wat die energieverhoging van 'n moontlik oorgangstoestand ter stabilisering behels. Bonkige groepe beskerm die reaktiewe C=X-binding deur oligomerisasie of reaksies met ander reaktante soos suurstof en water te verhoed.

Die veld van $p_\pi-p_\pi$ -bindings met elemente uit die derde en hoër periodes het 'n aktiewe navorsingsgebied in die sewentigerjare geword met selfs verhoogde belangstelling in die tagtigerjare. Pitzer²⁴ (1948) en Mulliken²⁵ (1950) het egter reeds vroeër postulate daargestel om die onstabieleit van sulke verbindings teoreties te verklaar. Kutzelnigg²⁶ (1984), Schmidt et al.²⁷ (1987), asook Schleyer en Kost²⁸ (1988), publiseer berekende π -bindingsenergieë vir dubbelbindings waarby derde periode elemente betrokke is. Die bydraes en postulate van hierdie persone sal kortliks toegelig word. 'n Tabel (Tabel 3.2)

²³R. Okazaki in *Organosulphur Chemistry Synthetic Aspects*, (P. Page, red.), Academic Press, London, 1995, p 225.

met geselekteerde C=X π -bindingsenergieë, wat deur laasgenoemde drie persone bereken is, word aan die einde van die bespreking gegee.

Met min, onakkurate en selfs teenstrydige data tot sy beskikking, waag K. S. Pitzer²⁴ dit in 1948 om 'n verklaring vir die swak veelvoudige bindings waarin derde periode elemente betrokke is, aan te bied. Sonder enige kwantitatiewe gegewens beweer hy intuïtief dat swak *orbitaaloorvleueling* die oorsaak is vir die lae bindingsenergieë (dissosiasie-energieë soos deur Gordon in 1947 gepubliseer). Hy verwys na die binneskil- en valensskilafstoting as die afstotingskragte betrokke in 'n chemiese binding.

Die *valensskilafstoting* is die afstoting tussen die oorblywende elektrone in die valensskille van die twee atome betrokke in die binding. Tweede periode atome minimiseer hierdie afstoting deur sp-hibridisasie. Swaarder (groter) elemente verkies egter om deur p-orbitale te bind omdat die valensskilafstoting minder belangrik is. Die *binneskilafstotingskrag* kom tussen die oorvleuelende p_{σ} -orbitaal van die een atoom met die elektrone in die binneste orbitale van die ander atoom voor en speel 'n baie belangrike rol by derde periode elemente, wat elk 10 binneskilelektrone besit. Hoër binneskilafstoting en langer bindingsafstande word dus verwag in bindings waarby derde periode elemente betrokke is. Volgens Pitzer sal dit aanleiding gee tot swakker p_{π} - p_{π} -orbitaaloorvleuelings en sodoende die laer bindingsenergieë van meervoudige bindings waarby derde periode elemente betrokke is, verklaar.

Kort daarna is Pitzer se kwalitatiewe postulaat op 'n meer kwantitatiewe grondslag deur Mulliken²⁵ as foutief bewys. Hy gebruik Zener-Slater-tipe atoomorbitale om die oorvleuelings-integrale van enkel- en meervoudige bindings te bereken. Tabel 3.1 bevat van die oorvleuelingsintegrale, asook die gereduseerde interatomiese afstande, ξ (sien vergelyking 3.4), saam met die werklike eksperimentele ewewigsafstande, R , tussen die twee betrokke atome. Slegs bindings wat C, O en S bevat is getoon, omdat dit verband hou met resultate verkry in hierdie studie. ξ -waardes naby aan 1 word verwag vir stabiele bindings by ewewigsafstande.

²⁴K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 2140.

²⁵R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 4493.

$$\xi = \frac{R}{(r_a + r_b)} \quad (3.4)$$

met: r_a en r_b as teoretiese waardes vir die bindingsradii van atome a en b
 R die eksperimentele ewewigsbindingslengte

Tabel 3.1 Oorvleuelingsintegrale deur Mulliken bereken by die benaderde eksperimentele ewewigsbindingslengtes

| Binding | R (Å) ^a | ξ ^b | Oorvleuelingsintegrale (S) | | |
|---------|----------------------|--------------------|----------------------------|------------|---------|
| | | | s_σ | p_σ | p_π |
| C-C | 1.54E | 1.18 | 0.34 | 0.33 | 0.19 |
| C=C | 1.34E | 1.03 | 0.44 | 0.32 | 0.27 |
| C≡C | 1.21B | 0.93 | 0.51 | 0.29 | 0.33 |
| O-O | 1.47E | 1.58 | 0.16 | 0.23 | 0.07 |
| O=O | 1.21B | 1.30 | 0.28 | 0.31 | 0.15 |
| C-O | 1.43E | 1.28 | 0.27 | 0.28 | 0.14 |
| C=O | 1.22B | 1.10 | 0.37 | 0.30 | 0.23 |
| C-S | 1.82E | 1.14 | 0.24 | 0.33 | 0.17 |
| C=S | 1.53B | 0.96 | 0.36 | 0.33 | 0.26 |
| S-S | 2.10E | 1.12 | 0.16 | 0.36 | 0.16 |
| S=S | 1.89B | 1.00 | 0.23 | 0.38 | 0.22 |

^aBenaderde ewewigsafstande bepaal uit: bandspektra (B) of elektrondiffraksie (E)

^bVir bindings waarby derde periode elemente betrokke is, word slegs die ξ_p -waarde gegee

Vanuit die verkreeë resultate (ook dié wat nie hier getoon word nie) is daar sekere tendense te bespeur. Die ewewigswaardes vir die gereduseerde interatomiese afstande (ξ) vir p-bindings neem af (is nader aan 1 en dus meer stabiel volgens bg. stelling) namate tweede met derde periode atome vervang word (vgl. bv. 1.28 Å (C-O) > 1.14 Å (C-S) en 1.58 Å (O-O) > 1.12 Å (S-S)). Die oorvleuelingsintegrale vir die p_σ -orbitale is groter wanneer derde periode elemente betrokke is (vgl. bv. 0.28 Å (C-O) < 0.33 Å (C-S) < 0.36 Å (S-S)). Bindingsenergieë van enkelbindings tussen derde periode elemente (P-P, S-S en Cl-Cl) is dus ook groter as dié tussen tweede periode elemente (N-N, O-O en F-F). Hierdie tendense kom ook by die dubbelbindings voor, alhoewel tot 'n mindere mate. Dit blyk uit die waardes in Tabel 3.1 dat in teenstelling met Pitzer se verklaring, p_π -oorvleueling in werklikheid toeneem van die tweede na die derde periode (vgl. bv. 0.23 Å (C=O) < 0.26 Å

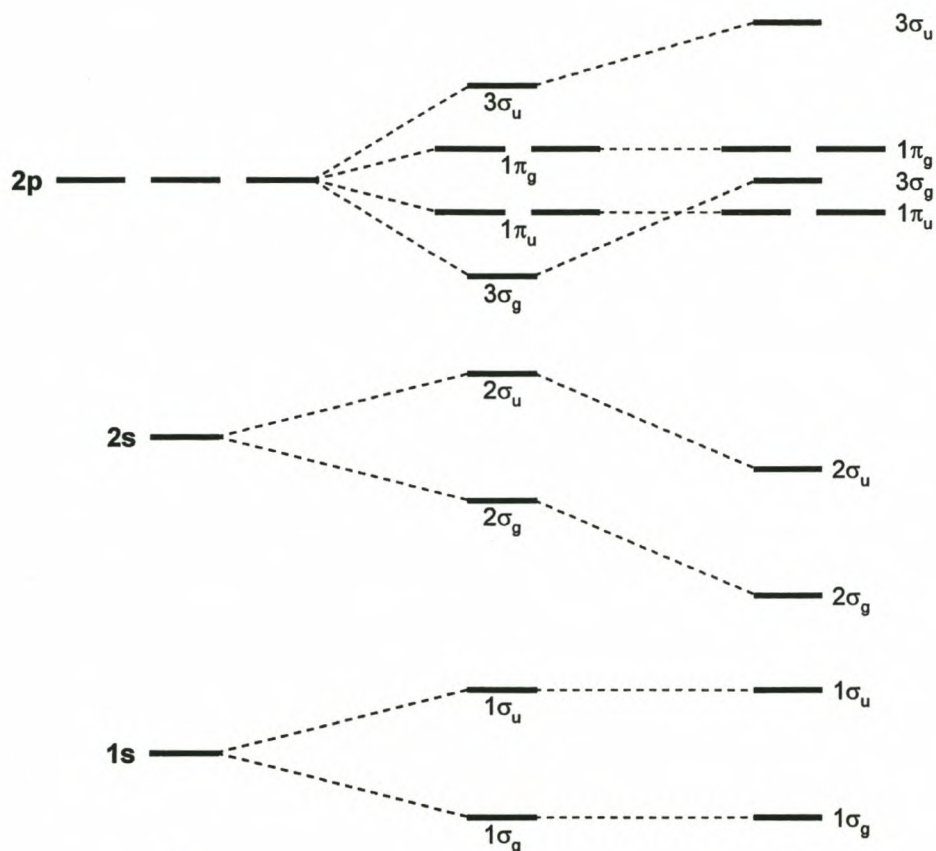
(C=S) en 0.15 \AA (O=O) $<$ 0.22 \AA (S=S)). Die vergelyking van die oorvleuelingsintegrale van die verskillende orbitale by dieselfde ξ -waardes kan as 'n indikasie van bindingssterkte dien. Mulliken vind dat s- en p_{π} -bindings, by enige gegewe ξ -waarde swakker is vir derde as vir tweede periode atome terwyl p_{σ} -bindings sterker is vir derde periode atome vir ξ -waardes tot by 1.2. Vanuit die genoemde tendense maak Mulliken die afleiding dat die onstabiele aard van derde periode dubbelbindings verklaar kan word aan die hand van die *sterker* σ -bindings, relatief tot π -bindings wat deur derde periode elemente gevorm word en nie eenvoudig swakker π -oorvleueling in veelvoudige bindings van derde periode elemente nie.

Volgens Kutzelnigg²⁶ se 'vars' perspektief is dit slegs die atome in die tweede periode wat uitsonderlike, 'abnormale' chemiese gedrag toon, terwyl al die ander atome soortgelyke 'normale' gedrag toon. Hy verdeel die bindingsenergie van 'n dubbelbinding in 'n σ - en 'n π -toename (verdeling tot 'n groot mate arbitrêr) t.o.v. die ooreenstemmende enkelbinding en vind dat die π -toenames van homokernige bindings uit die tweede periode (C tot O) meer as twee keer so groot as dié van derde periode elemente is. Dit verklaar waarom O en N veelvoudige bindings toon en as O_2 en N_2 bestaan. Vir SiSi, PP en SS verkies die betrokke elemente strukture waarin slegs enkelbindings voorkom. Heterokernige bindings toon sterker π -bindings indien beide atome van die tweede periode afkomstig is, terwyl die σ -toenames gewoonlik baie groter as die π -toenames vir bindings met minstens een atoom uit die derde periode is.

Hy verklaar die swak π -bindings in swaarder hoofgroepelemente i.t.v. *alleenpaarafstoting* en *isovalente hibridisasie*. Die 2s- en 2p-orbitale lê ruimtelik na aan mekaar en kan maklik vermeng of *hibridiseer*. Indien molekuleorbitale vanuit die 'suiwer' 2s- en 2p-orbitale gekonstrueer word sal die volgorde van die valens-molekuleorbitale soos volg wees: $2\sigma_g$, $2\sigma_u$, $3\sigma_g$, $1\pi_u$, $1\pi_g$ en $3\sigma_u$. As gevolg van die interaksie van die 2s- en 2p-orbitale sal die energieë van die MO'e met dieselfde simmetrie weg van mekaar beweeg om die volgorde te wysig na: $2\sigma_g$, $2\sigma_u$, $1\pi_u$, $3\sigma_g$, $1\pi_g$ en $3\sigma_u$. (Skema 3.10) Volgens die Aufbau-beginsel is die $1\pi_u$ -MO aanvanklik dubbelbeset in B_2 en viervoudig in C_2 voordat die $3\sigma_g$ -orbitaal in N_2 beset word. Dit impliseer dat B_2 'n π -binding, C_2 twee π -bindings (nie een σ - en een π -binding nie!) en N_2 twee π -bindings en 'n enkele σ -binding bevat. As gevolg van die groter ruimtelike spasiëring tussen die 3s- en 3p-orbitale vind vermenging by die AO'e in die elemente uit die derde periode minder effektief plaas. Die groter bindingsenergie van N_2 relatief tot P_2 kan byvoorbeeld hierdeur verklaar word.

²⁶W. Kutzelnigg, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1984, **23**, 272.

Hy skryf ook die swak σ -bindings wat deur die tweede periode atome gevorm word grootliks toe aan die *alleenpaarafstoting* wat ooreenstem met Pitzer se 'valensskilafstoting', en volgens hom in die σ -toenames vervat word.



Skema 3.10

Schmidt *et al.*²⁷ gebruik twee verskillende metodes om die π -bindingssterktes in dubbelbindings te bepaal:

- (1) Vanaf berekende rotasieweerstande ('rotation barriers')
- (2) Vanaf hidrogeneringswarmtes van gekose verbindings.

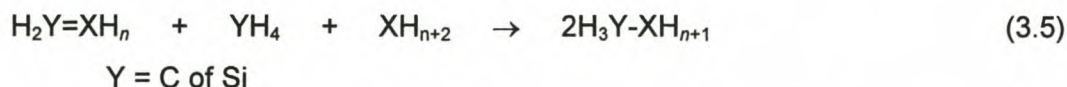
Die resultate toon dat behalwe vir N=N en Si=P, die twee metodes dieselfde waardes binne 12.56 kJ mol⁻¹ lewer. Hulle vind dat C=C, C=N, N=N en N=O-bindings omtrent ewe sterk is (250-272 kJ mol⁻¹), met C=O omtrent 63 kJ mol⁻¹ sterker. Soos reeds deur ander outeurs getoon, vind hulle ook dat indien 'n tweede met 'n derde periode atoom gesubstitueer word,

²⁷M. W. Schmidt, P. N. Truong en M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 5217.

die π -bindingssterkte verlaag en selfs nog verder afneem met 'n tweede vervanging. Hulle gee ook 'n reeks vir die effektiwiteit van π -bindings wat ook ooreenstem met ander bevindings wat reeds genoem is:



Schleyer en Kost²⁸ gebruik 'n metode waarin die energie van 'n X=Y-dubbelbinding met dié van twee X-Y-enkelbindings vergelyk word. Reaksie 3.5 toon die algemene isodesmiese reaksie waarvan die energie, ΔE_{isod} , met redelike akkuraatheid bereken is.



Indien ΔE_{isod} (meestal negatief) by $2D^\circ(X-Y)$ (twee keer die dissosiasie energie van H_3Y-XH_{n+1}) getel word, word 'n beraming van die totale dubbelbindingsenergie, $E_{\sigma+\pi}$, verkry. $D^\circ(X-Y)$ kan as 'n benaderde waarde vir E_σ beskou word, sodat E_π maklik bekombaar is.

Hulle vind dat E_π vir C=X- en Si=X-verbindinge redelik lineêr met die *elektronegatiwiteit* van X in elke periode, asook met die X=Y-bindingslengtes korreleer. Bindings met soortgelyke sommasies van X en Y se elektronegatiwiteite sal ook soortgelyke π -bindingsenergieë toon.

Tabel 3.2 π -bindingsenergieë (E_π , kJmol⁻¹) van $H_2C=XH_n$ asook die verskil in E_π (Δ) tussen die tweede en derde periode in dieselfde groep

| $H_2C=XH_n$ | Kutzelnigg | | Schmidt | | Schleyer | |
|--------------|------------|----------|---------|----------|----------|----------|
| | E_π | Δ | E_π | Δ | E_π | Δ |
| $H_2C=BH$ | - | - | - | - | 225 | 185 |
| $H_2C=AlH$ | - | - | - | - | 39 | |
| $H_2C=CH_2$ | 293 | 155 | 272 | 113 | 291 | 140 |
| $H_2C=SiH_2$ | 138 | | 159 | | 151 | |
| $H_2C=NH$ | 272 | 71 | 264 | 84 | 338 | 131 |
| $H_2C=PH$ | 201 | | 180 | | 207 | |
| $H_2C=O$ | 377 | 113 | 322 | 105 | 391 | 158 |
| $H_2C=S$ | 264 | | 218 | | 233 | |

²⁸P. von R. Schleyer en D. Kost, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 2105.

Om op te som, eenstemmigheid bestaan dat die p_{π} - p_{π} -bindings waarin derde periode elemente betrokke is aansienlik swakker is as dié van hulle tweede periode analoë. Swak orbitaaloorvleueling by derde periode elemente is egter nie die rede vir die swak p_{π} - p_{π} -bindings nie. Die relatiewe sterk p_{σ} -interaksies van derde periode elemente verklaar waarskynlik die voorkeur van hierdie atome om enkelbindings deur grootliks ongehibridiseerde p-orbitale te vorm.

3.2 Resultate en bespreking

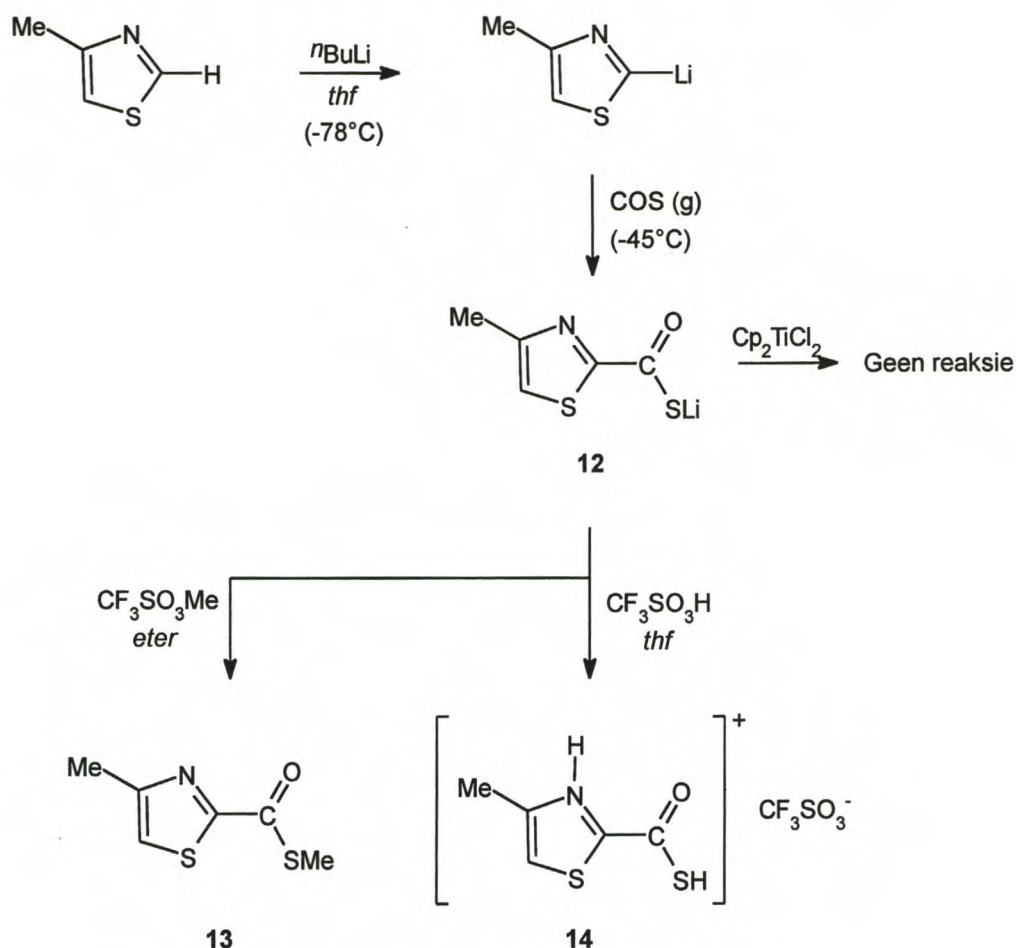
3.2.1 Tiokarboksielsuurderivate

3.2.1.1 Bereiding van $[\overline{\text{SCH}=\text{C}(\text{Me})\text{N}=\text{CC}(\text{O})\text{S}}]\text{Li}$ (**12**), $[\overline{\text{SCH}=\text{C}(\text{Me})\text{N}=\text{CC}(\text{O})\text{S}}]\text{Me}$ (**13**) en $[\overline{\text{SCH}=\text{C}(\text{Me})\text{NH}=\text{CC}(\text{O})\text{SH}}][\text{SO}_3\text{CF}_3]$ (**14**)

Die litiumtiokarboksilaat **12** is berei deur 4-metieltiasool met *n*-butiellitium by $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in thf te behandel en daarna COS (g) deur die koue oplossing te borrel (Skema 3.11). Hierdie heldergeel sout is slegs in thf oplosbaar. Geen reaksie het egter tussen verbinding **12** en $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ plaasgevind nie. 'n Reaksie in 'n thf/ CH_2Cl_2 -oplossing het, nadat dit vir 48 uur onder terugvloei gekook is, slegs die ontbindingsprodukt $[(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}]$ (kompleks **17**, *vide infra*) en 'n tiokarboksielsuurderivaat, wat volgens MS- en KMR-data waarskynlik die disulfied $[\overline{\text{SCH}=\text{C}(\text{Me})\text{N}=\text{CC}(\text{O})\text{S}}]_2$ is, gelewer. Thf, CH_2Cl_2 en benseen is as oplosmiddels vir die reaksie aangewend, maar geen produkte het gevorm nie. Byvoeging van AgBF_4 om 'n Cl-ligand van $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ te verwyder en so koördinasie van die tiokarboksilaat te bevorder, was ook onsuksesvol vir die vorming van stabiele produkte in enige van bg. oplosmiddels.

Omdat verbinding **12** so onreaktief t.o.v. die verplasing van 'n Cl-ligand in $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ is, het twyfel oor die identiteit en die struktuur daarvan ontstaan. Indien verbinding **12** gealkileer kon word deur 'n S- of O-atoom-elektrofiële aanval, sou dit die verwagte struktuur van hierdie litiumtiokarboksilaat bevestig. Verbinding **12** is gevolglik met $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ in diëtleter by kamertemperatuur gealkileer (alkilering in thf lei tot polimerisasie van die oplosmiddel). Die wit monotiolester, **13**, is gesuiwer d.m.v. 'n filtrasie deur silikagel. Massa- en KMR-spektra het getoon dat S-alkilering plaasgevind het. Sover ons kon vasstel is die bereiding van tiasolieltiolester **13** nog nie voorheen gerapporteer nie. Verwante isotiasool-monotio-esters is egter wel bekend.²⁹

²⁹FMC Corp., *Fungicidal and bactericidal compositions*, Dutch Pat. NL 6607796, 1966.



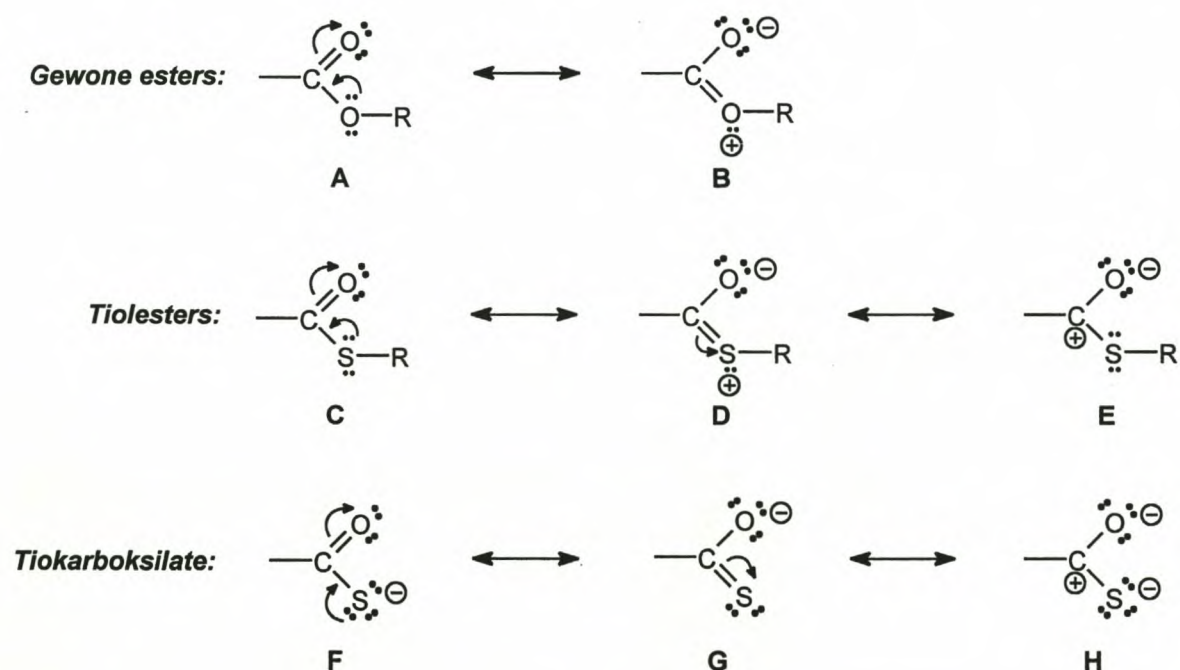
Skema 3.11

Hierdie resultaat was aanvanklik onverwags, omdat daar geredeneer is dat die O-atoom in die tiokarboksilaat (12) waarskynlik die grootste negatiewe lading sou dra, a.g.v. die hoër elektronegatiwiteit van suurstof (3.5) teenoor dié van swael (2.4),³⁰ asook die meer waarskynlike keuse van die harde Li^+ -ioon om met die harde suurstof-atoom te assosieer volgens die HSAB-beginsel. Verdere ondersoek na die gedrag van C-S-enkel- en -dubbelbindings het egter spoedig antwoorde verskaf. In Afdeling 3.1.2 is die ontwikkeling van verklarings vir die skaarste van C=S-verbindings en ook ander dubbelbindings tussen tweede en derde periode elemente bespreek. 'n Keuse tussen die swak C=S-dubbelbinding van 'n O-gealkileerde produk en die sterk C=O-dubbelbinding (sterkste van alle dubbelbindings! Tabel 3.2, Afdeling 3.2.1) in die S-gealkileerde produk verander die prentjie

³⁰Elektronegatiwiteite soos deur Allred en Rachow bepaal; J. E. Huheey, E. A. Keiter en R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity*, 4de Uitgawe, HarperCollins College Publishers, New York, 1993, p. 187.

heeltemal. Deur die C=S-dubbelbinding te vermy, veral met die aanwys van 'n baie stabielere C=O-dubbelbinding, word beide verbindings **12** en **13** termodinamies bevoordeel. Reeds in die tiokarboksilaat **12** lewer die resonansstruktuur met die C=S-dubbelbinding en O-gelokaliseerde negatiewe waarskynlik slegs 'n geringe bydrae. Die negatiewe lading is hoofsaaklik op die S-atoom gelokaliseerd en sodoene word die tiolester **13** ook vanuit die kinetiesgekontroleerde alkileringsreaksie verkry.

Nyquist en Potts³¹ het gepostuleer dat die laer frekwensies vir C-O-rekvibrasies in die infrarooispektra van tiolesters in vergelyking met gewone esters, toe te skryf is aan die groter relatiewe bydrag van resonansstruktuur **D** in tiolesters t.o.v. struktuur **B** se klein bydrag in gewone esters (Skema 3.12). Hulle dra hierdie verklaring ook oor na die soute van tiokarboksiesure en ag dus die groot bydrae van resonansstruktuur **G** as die rede vir die waargenome lae C-O-rekvibrasiefrekwensies. Hierdie verklaring klop egter nie met die duidelike voorkeur vir die C=O-binding in, onder andere, die onderhawige alkileringsreaksie nie.



Skema 3.12

³¹R. A. Nyquist en W. J. Potts, *Spectrochim. Acta*, 1959, 7, 514.

'n Derde resonansstruktuur moet egter by tiolesters in ag geneem word. Hierdie resonansvorm (Struktuur **E** in Skema 3.12) word deur Solomons³² as 'n belangrike bydraende struktuur beskou en is glad nie deur Nyquist en Potts oorweeg nie alhoewel dit ook die laer bindingsorde van die C-O-binding sal verklaar. Tiolesters se karbonielgroepe is meer toeganklik vir nukleofiele aanval as gewone esters s'n. Die karbonielgroep in gewone esters word, volgens Solomons, juis gestabiliseer t. o. v. nukleofiele aanval deur die belangrike bydrag van resonansvorm **B** (Skema 3.12). In die geval van tiolesters is hierdie stabilisering nie teenwoordig nie. A.g.v. die klein bydrae van resonansvorm **D** en die belangrike bydrae van resonansvorm **E** is die karbonielgroep van tiolesters baie meer toeganklik vir nukleofiele aanval. Solomons maak egter die algemene fout om die swak bydrae van struktuur **D** toe te skryf aan die swak π -oorvleueling tussen die 3p-orbitaal van swael en die 2p-orbitaal van koolstof. In voorafgaande bespreking (Afdeling 3.1.2) word genoem dat hierdie siening deur Pitzer aangehang is, omdat geen kwantitatiewe data tot sy beskikking was nie. Die voorkeur van die C-S-enkel- bo die C-S-dubbelbinding moet egter eerder toegeskryf word aan die sterker p_{σ} -binding as die p_{π} -binding (Sien Afdeling 3.1.2).

Giddings het reeds in 1961 $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SPh})_2]$ vanuit 'n reaksie tussen $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ en twee molhoeveelhede NaSPh berei.³³ Daar is basies drie metodes waarvolgens $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SR})_2]$ of $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SR})\text{Cl}]$ berei word:

- (1) Die reaksie van 'n tiol met $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ in die teenwoordigheid van 'n basis soos NEt_3 of NaNH_2 . ($\text{R} = \text{Ph}$, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, CH_2Ph , $(\text{CH}_2)_2\text{Ph}$, Et en $n\text{-Pr}$ ³⁴; o - en $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$ ³¹; $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ ³⁵; C_6F_5 ³⁶).
- (2) Die reaksie van die natriumsout van 'n tiol met $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ ($\text{R} = \text{Me}$, Et, Ph CH_2Ph ³⁷; o - en $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ³¹).
- (3) Die oksidatiewe addisie van disulfiedes (RS-SR) aan $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2]$ ($\text{R} = \text{Me}$, Ph, CH_2Ph en $p\text{-MeC}_6\text{H}_4$)³⁸ of $[(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2]$ ($\text{R} = \text{Me}$, Et, Ph, CH_2Ph)³⁵.

Ditiole³⁹ of die natriumsoute⁴⁰ daarvan kan ook aangewend word om bis(siklopentadiëniel)-titaanderivate met chelerende didentate S-donorligande te berei. Die enigste $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{IV})$ -

³²T. W. G. Solomons, *Organic Chemistry*, 5de Uitgawe, John Wiley & Sons, New York, 1992, p. 1080.

³³H. Köpf en S. Grabowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1988, **560**, 163.

³⁴H. Köpf en M. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1965, **340**, 139.

³⁵M. Y. Darensbourg, M. Pala, S. A. Houliston, K. P. Kidwell, D. Spencer, S. S. Chojnacki en J. H. Reibenspies, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 1487.

³⁶T. Klapötke en H. Köpf, *Inorg. Chim. Acta*, 1987, **133**, 115.

³⁷R. S. P. Coutts, J. R. Surtees, J. M. Swan en P. C. Wailes, *Aust. J. Chem.*, 1966, **19**, 1377.

³⁸G. Fascinetti en C. Floriani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1974, 2433.

komplekse met η^2 -gebonde tiokarboksilaatligande is vanuit die natriumsoute van die onderskeie tiokarboksielsure berei.⁴¹ 'n loonuitruilingsreaksie om die natriumsout van verbinding **12** te verkry is uitgevoer, maar steeds geen reaksie is met $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ verkry nie.

Daar is gevolglik besluit om eerder 'n reaksie met die tiokarboksielsuur (*metode (1)*) uit te voer. Verbinding **12** is met $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ in thf by kamertemperatuur geprotoneer (Skema 3.11). 'n Reaksie van die gevormde produk met $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ in die teenwoordigheid van NaH het steeds geen produk gelewer nie. Dit het later geblyk dat agtereenvolgende protonering plaasgevind het en verbinding **14** (Skema 3.11) die hoofproduk van die protoneringstap was. Dit was egter steeds eienaardig dat absoluut geen reaksie plaasgevind het met titanoseendichloried nie, aangesien 'n mate van dubbele deprotonering steeds sou kon plaasvind met die byvoeging van genoeg basis om die verlangde natriumtiokarboksilaat te lewer. Dit is egter moontlik dat NaH nie 'n geskikte basis vir die reaksie is nie en dat 'n HCl-akseptor soos NH_3 of NEt_3 resultate sou lewer. Köpf en Grabouwski⁴² het reaksies van $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ en $[\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]^+\text{Cl}^-$ saam met $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ in die teenwoordigheid van NEt_3 uitgevoer en die polimeer $[\text{CpTi}(\text{Cl})\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}]_n$ as 'n onsuiwer produk geïsoleer. Verbinding **14** bevat net twee suur protone en hierdie tipe polimerisasie kan dus nie verwag word nie, maar dit is moeilik om te verklaar waarom die S-atoom steeds nie gekoördineer het nie. $\text{LiSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ het ook die polimeer gelewer in 'n reaksie met $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$. Ons het, soos genoem, geen reaksie met die litiumsout verkry nie en ons sisteem verskil in elk geval ook heelwat van dié van Köpf en Grabouwski. Köpf et al.⁴³ vind egter dat een of twee Cl-ligande vanaf $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ deur die alkali-aminotiofenolate, $\text{NaSC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ -*o* en $\text{LiSC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ -*p*, verplaas word om die mono- of bis(aminotiofenolato)-titaankomplekse te lewer. Litiumkarboksilaat **12** se inerte gedrag kan dus nie maklik verklaar word vanuit die genoemde voorbeelde in die literatuur nie.

Nath en Bhat⁴⁴ rapporteer dat alkielxantaat-komplekse, $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{S}_2\text{COR})]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{}^n\text{Pr}, \text{}^n\text{Bu}$ en $\text{}^n\text{Amiel}$), slegs vanuit die ooreenstemmende kaliumalkielxantaat en $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ in waterige medium berei kon word. Hulle het gevind dat slegs ontbindingsprodukte vorm indien natrium-alkielxantate met $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ in thf of asetoon reageer, maar bied geen

³⁹H. Köpf en M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.*, 1965, **4**, 426.

⁴⁰(a) M. A. Chaudhari en F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. (A)*, 1966, 838; (b) R. B. King en C. A. Eggars, *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 340.

⁴¹R. S. Arora, S. C. Hari, M. S. Bhalla en R. K. Multani, *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)*, 1980, **27**, 65.

⁴²H. Köpf en S. Grabouwski, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1983, **496**, 167.

⁴³H. Köpf, S. Grabouwski en B. Block, *J. Organomet. Chem.*, 1983, **246**, 243.

⁴⁴D. Nath en A. N. Bhat, *Indian J. Chem., Sect. A*, 1976, **14**, 281.

verklaring vir hierdie verskynsel nie. Dit is moontlik dat soortgelyke inhibisie in verbinding **12** se geval plaasvind.

3.2.1.2 Bereiding van $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Cl})\{\text{SC}(\text{O})\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}]$ (**15**), $[\text{Bu}_2\text{Sn}\{\text{SC}(\text{O})\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}_2]$ (**16**) en $[(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}]$ (**17**)

Uit die vorige resultate het dit geblyk dat die lading in die tiokarboksilaation hoofsaaklik op die S-atoom gelokaliseer was. Daar is gepoog om, indien moontlik, van die lading na die O-atoom te delokaliseer deur die uiters oksofiliese tin-sentrum, in plaas van 'n alkalimetaal, te gebruik. Die reaksie van die gevormde tinproduk/te met $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ kon dan geëvalueer word.

Tinverbinding **15** en **16** (Sien Tabel 3.5) is verkry deur $[\text{Bu}_2\text{SnCl}_2]$ by 'n oplossing van verbinding **12** in thf te voeg. Hierdie verbinding is in CH_2Cl_2 saam met $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ vir 50 uur onder terugvloei gekook. 'n Kolom is na afloop van die reaksie geloop en die verkrygte oranje fraksie is met pentaan gelaag om helderrooi kristalle van kompleks **17**, geskik vir kristallografiese analise, te lewer. KMR- en MS-data van die kolomfraksie toon die teenwoordigheid van al drie die verbinding **15**, **16** en **17**. Daar word vermoed dat tinverbinding **15** en **16** waarskynlik weens intermolekulêre Ti-O-interaksie, saam met die ontbindingsproduk **17** deur die kolom geloop het.

Weer eens is slegs uitgangstowwe (verbinding **15** en **16**) en 'n ontbindingsproduk (kompleks **17**) geïsoleer. Kompleks **17** is bekend as 'n hidrolise-produk van $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cl})\text{X}]$ -verbinding (X gewoonlik 'n halogeen of pseudohalogeen).⁴⁵ Dunlaagchromatografie van 'n CH_2Cl_2 -oplossing van $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ wat vir 'n paar uur aan nat lug blootgestel is, toon ook die vorming van kompleks **17**. Dit is dus moontlik dat kompleks **17** vanuit $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ en die spore watermolekule in die reaksie-oplosmiddel gevorm het. Dit is egter ook bekend dat kompleks **17** deur hidrolise van $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cl})\text{SR}]$ -verbinding vorm.⁴⁶ Dit is in ons geval onwaarskynlik aangesien geen ander produk op enige stadium tydens en na afloop van die reaksie waargeneem kon word nie.

⁴⁵M. Bottrill, P. D. Gavens, J. W. Kelland en J. McMeeking in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, (G. Wilkinson, F. Gordon, A. Stone en E. W. Abel, reds.), Pergamon Press, Oxford, 1982, vol. 3, p. 378.

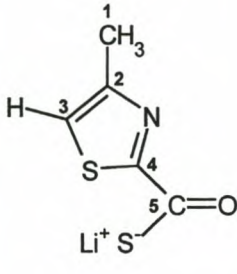
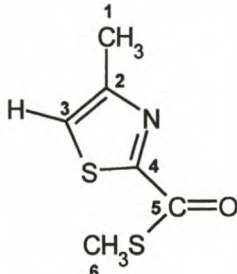
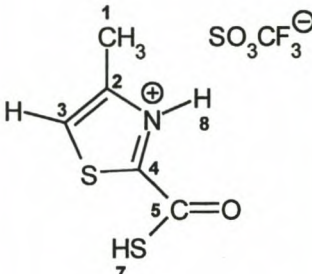
⁴⁶R. S. P. Coutts, J. R. Surtees, J. M. Swan en P. C. Wailes, *Aust. J. Chem.*, 1966, **19**, 1377.

3.2.1.3 Spektroskopiese karakterisering van $[\text{SCH}=\text{C}(\text{Me})\text{N}=\text{CC}(\text{O})\text{S}]\text{Li}$ (12),
 $[\text{SCH}=\text{C}(\text{Me})\text{N}=\text{CC}(\text{O})\text{SMe}]$ (13) en $[\text{SCH}=\text{C}(\text{Me})\text{NH}=\text{CC}(\text{O})\text{SH}][\text{SO}_3\text{CF}_3]^-$ (14)

A. KMR-spektroskopie

In Tabel 3.3 word die ^1H - en ^{13}C -KMR-data vir verbindings 12, 13 en 14 getoon.

Tabel 3.3 ^1H - en ^{13}C -KMR-data^a vir verbindings 12, 13 en 14

| Verbinding |  |  |  |
|----------------------|--|--|--|
| Oplosmiddel | d^8 -thf | d^8 -thf | d^8 -thf |
| ^1H KMR: | | | |
| H ¹ | 2.42 (3H, d, J<3) | 2.52 (3H, d, J<3) | 2.61 (3H, d, J<3) |
| H ³ | 7.16 (1H, k, J<3) | 7.58 (1H, k, J<3) | 7.80 (1H, m, J≤3) |
| H ⁶ | - | 2.46 (3H, s) | - |
| H ⁷ | - | - | 5.96 (br, s) |
| H ⁸ | - | - | 9.96 (1H, d, J=3) |
| ^{13}C KMR: | | | |
| C ¹ | 17.3 | 17.0 | 13.6 |
| C ² | 154.0 | 156.5 | 159.2 |
| C ³ | 121.9 | 121.8 | 120.4 |
| C ⁴ | 176.9 | 164.6 | NW ^b |
| C ⁵ | 205.2 | 186.7 | NW ^b |
| C ⁶ | - | 11.2 | - |
| CF_3 | - | - | 122.0 (k, J=316.7) |

^aJ in Hz

^bNie waargeneem

Die protone in die $-\text{SCH}_3$ -groep van verbinding 13 resoneer by δ 2.46 en die koolstof by δ 11.2. Dit stem goed ooreen met die data vir soortgelyke tiolesters. Vir $n\text{-PrC}(\text{O})\text{SCH}_3$ kom

die ooreenstemmende seine by δ 2.29 en δ 11.5 voor.⁴⁷ Die karbonielkoolstof van verbindings **12** en **13** resoneer by onderskeidelik δ 205.2 en 186.7. Omdat verbinding **12** 'n negatiewe lading moet akkommodeer word daar miskien verwag dat die chemiese verskuiwing van die karbonielkoolstof by 'n laer δ -waarde moet voorkom as in verbinding **13**. Die waargenome verskynsel kom egter ooreen met die verskil in δ -waardes en die posisies van die karbonielgroepe in $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{S}^-\text{K}^+$ (δ 224.4) en $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SEt}$ (δ 195.80). Dit mag dalk dui op die relatiewe belangrikheid van resonansstruktuur **H** (Skema 3.13) in tiokarboksilate. Die kwaternêre koolstof in die 2-posisie van die tiasoolring resoneer ook ongeveer 10 dpm hoër in die karboksilaat **12** (δ 176.9) as in die tiol ester **13** (δ 164.6). Die belangrike bydrag van stuktuur **H** (Skema 3.13) by die tiokarboksilaat **12** is moontlik ook die verklaring vir hierdie verskynsel. Die koolstof onder bespreking in hierdie resonansstruktuur is direk aan die elektropositiewe koolstof gebind en groter ontskerming is dus te wagte.

Die toename in δ -waardes van die aromatiese proton en die tiasoolring se metielprotone, namate die lading op die sisteem van negatief na positief verander, dui op die toenemende ontskerming van die genoemde protone in die reeks. Die proton van die SH-eenheid in verbinding **14** kom as 'n baie breë sein by δ 5.96 voor. Dit kan dui op intermolekulêre protonuitruiling tussen twee S-atome of intramolekulêre ewewig tussen die tioon- en die tiol-vorm. Laasgenoemde ewewig word as onwaarskynlik beskou, omdat C=S-dubbelbindings soveel swakker as C=O-dubbelbindings is en die molekule baie eerder 'n C=O-dubbelbinding sal verkies. Protone van gewone karboksielsure kom gewoonlik by δ -waardes tussen 11 en 13 voor.⁴⁵ Die proton op die pseudo-aromatiese N-atoom van die sout **14** resoneer by δ 9.96 en is as 'n doeblet waargeneem. Indien hierdie proton met die N-atoom koppel sou 'n triplet met 1:1:1 intensiteite teenwoordig moes wees. Die kwadropoolmoment van stikstof, soos reeds in Hoofstuk 2, Afdeling 2.2.1.2 bespreek, is in hierdie geval dus baie groot en vinnige oorgange tussen die drie spintoestande kom voor. Die proton 'sien' dus 'n gemiddelde spintoestand van nul vir die stikstof. Watter koppeling word dan hier waargeneem? Langafstand-koppeling tussen *meta*-protone in aromatiese sisteme is van die orde 2-3 Hz. Vanuit die multiplet wat vir die C-H-proton in die ring waargeneem is, is dit duidelik dat beide die N-H-proton en die metielprotone met die C-H-proton koppel. Die spininligting word deur die π -stelsel van die ring oorgedra.⁴⁸

⁴⁷C. J. Pouchert en J. Behnke in *The Aldrich Library of ^{13}C and ^1H NMR FT Spectra*, 1ste Uitgawe, Aldrich Chemical Company, 1993, vol. 1 en 2.

⁴⁸D. L. Pavia, G. M. Lampman en G. S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy*, 2de Uitgawe, Harcourt Brace College Publishers, Fort Worth, 1996, p. 240.

Die ^{13}C -KMR-spektra van verbindings **12** en **13** toon soortgelyke waardes, behalwe vir die twee kwaternêre koolstowwe (C^4 en C^5 in Tabel 3.3). Die negatiewe lading in die sisteem van die karboksilaat, verbinding **12**, is dus waarskynlik hoofsaaklik op die karboksilaat eenheid ($-\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{S}$) gelokaliseer, sodat die elektroniese en magnetiese omgewing van die oorblywende koolstowwe soortgelyk aan dié in verbindings **12** en **13** is.

Slegs 'n klein hoeveelheid monster van verbinding **14** was beskikbaar vir die opname en seine vir die twee kwaternêre koolstowwe (C^4 en C^5) is nie waargeneem nie. Die uitgestrekte kwartet van die $-\text{CF}_3$ groep is by δ 122.0 waargeneem met 'n koppelingskonstante van 317 Hz wat goed ooreenstem met ander C-F-koppelingskonstantes van CF_3 -groepe.⁴⁹

B. Massaspektrometrie

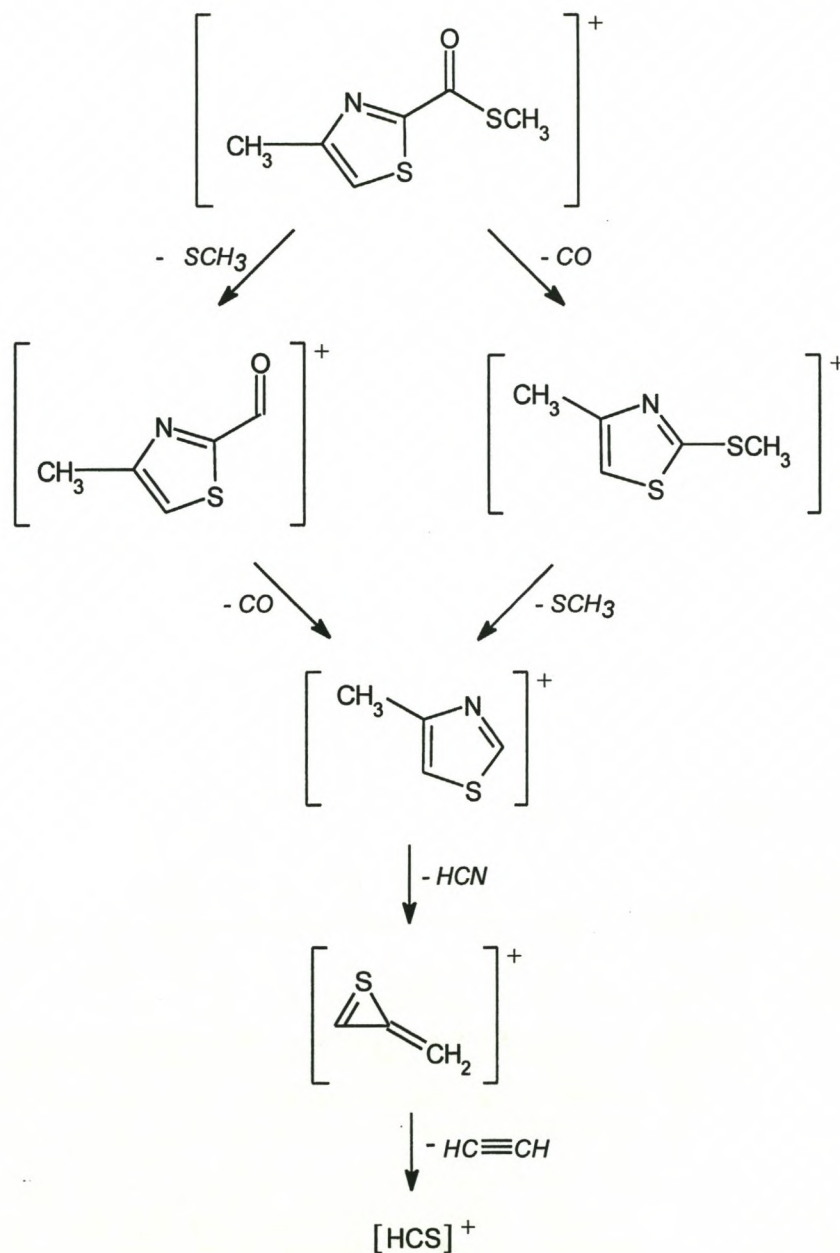
Die fragmentasiepatroon vir verbinding **14** word in Skema 3.13 getoon en die massaspektrometriese data in Tabel 3.4.

Tabel 3.4 Massaspektrometriese data vir verbinding **13**

| Verbinding | m/z | I ^a | Fragmentoos |
|------------|-----|----------------|--|
| 13 | 173 | 7 | M^+ |
| | 145 | 22 | $[M - \text{CO}]^+$ |
| | 126 | 56 | $[M - \text{SCH}_3]^+$ |
| | 98 | 10 | $[\text{N}=\text{CSCH}=\text{C}(\text{CH}_3)]^+$ |
| | 71 | 15 | $[\text{S}=\text{CHC}=\text{CH}_2]^+$ |
| | 45 | 22 | $[\text{HCS}]^+$ |
| | 44 | 11 | $[\text{CS}]^+$ |
| | 40 | 82 | $[\text{NO}]^+$ |
| | 39 | 20 | $[\text{C}_3\text{H}_3]^+$ |
| 32 | 41 | $[\text{S}]^+$ | |

⁴⁹D. L. Pavia, G. M. Lampman en G. S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy*, 2de Uitgawe, Harcourt Brace College Publishers, Fort Worth, 1996, p. 167.

Die molekulêre ioon is by 173 waargeneem en ondergaan 'n stapsgewyse verlies van 'n CO- en 'n SCH₃-fragment, in enige volgorde om die gedeprotoneerde tiasoolioon te lewer. Verdere fragmentasie vind soos in die reeds genoemde 4-metieltiasoolfragmente plaas (Afdeling 2.2.2.2).



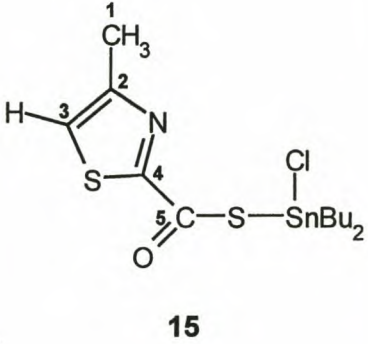
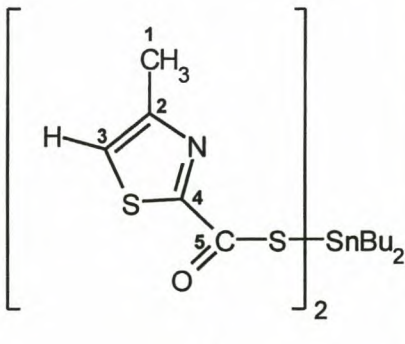
Skema 3.13

3.2.1.4 Spektroskopiese karakterisering van $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Cl})\{\text{SC}(\text{O})\overline{\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}}\}]$ (**15**), $[\text{Bu}_2\text{Sn}\{\text{SC}(\text{O})\overline{\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}}\}_2]$ (**16**) en $[(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}]$ (**17**)

A. KMR-spektroskopie

Die ^1H - en ^{13}C -KMR-data vir tinverbindings **15** en **16** word in Tabel 3.5 saamgevat. Die dikernige titanoseenkompleks **17** se Cp-groep resoneer by δ 6.33 in die ^1H - en δ 117.5 in die ^{13}C -KMR-spektrum indien CD_2Cl_2 as oplosmiddel gebruik word. Omdat verbindings **15** en **16** albei in dieselfde KMR-monster teenwoordig was kon die spesifieke ^1H - en ^{13}C -resonansies van die betrokke butielgroepe nie toegeken word nie en is dit slegs as 'n δ -gebied aangegee. Onderskeid tussen die ander pieke in die spektrum kon op grond van integrasieverskille getref word.

Tabel 3.5 ^1H - en ^{13}C -KMR-data^a van verbindings **15** en **16**

| Verbinding |  |  |
|-----------------------|---|--|
| Oplosmiddel | CD_2Cl_2 | CD_2Cl_2 |
| ^1H KMR: | | |
| H^1 | 2.55 (3H, d, $J=3$) | 2.59 (3H, d, $J<3$) |
| H^3 | 7.52 (1H, k, $J=3$) | 7.39 (1H, k, $J<3$) |
| Bu | 0.76-1.84 (m) | 0.76-1.84 (m) |
| ^{13}C -KMR: | | |
| C^1 | 16.6 | 17.2 |
| C^2 | 152.3 | 153.7 |
| C^3 | 125.2 | 123.1 |
| C^4 | 168.1 | 167.8 |
| C^5 | 187.0 | 190.3 |
| Bu | 13.7, 26.6-29.0 | 13.7, 26.6-29.0 |

^aJ in Hz

Verbindings **15** en **16** toon vergelykbare chemiese verskuiwings vir die 4-metiel-tiasoolprotone in die ^1H -KMR-spektra en ook vir al die betrokke koolstowwe van die tiokarboksilaatgroep/e in die ^{13}C -KMR-spektra. Die karbonielkoolstof se δ -waardes van 187.0 en 190.3 vir verbindings **15** en **16** onderskeidelik, lê in die gebied waarin tiolesters se karbonielkoolstowwe voorkom.⁴⁵ Die tin-entrum blyk dus dieselfde induktiewe elektroniese eienskappe as 'n alkielgroep in hierdie verbindings te hê. Die *n*-butielgroepe se ^{13}C -resonanse is in goeie ooreenstemming met ander viergekoördineerde dibutieltinkomplekse, soos $[\textit{n}\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{Acac})_2]$ en $[\textit{n}\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{OAc}]$. Hoërgekoördineerde dibutieltinkomplekse soos $[\textit{n}\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{Py}]$, het 'n δ -waarde van ongeveer 38 dpm vir die α -koolstof van die butielgroep.⁵⁰

B. Massaspektrometrie

Die twee tinverbindings **15** en **16** het agtereenvolgens gesublimeer om twee afsonderlike ionbundels te lewer en derhalwe kon die massaspektrum van elkeen onafhanklik geanaliseer word. Die massaspektrometriese data vir verbindings **15** en **16** word in Tabel 3.6 uiteengesit, terwyl fragmentasiepatrone onderskeidelik in Skemas 3.14 en 3.15 getoon word.

Die molekulêre ione van beide tinverbindings is nie waargeneem nie. 'n Ioon met die massa van die molekulêre ioon sonder 'n butielgroep, asook 'n ioon wat ontstaan indien die molekulêre ioon 'n tiokarboksielgroep verloor, is egter in albei verbindings se spektra teenwoordig.

Die $[\text{Bu}_2\text{SnCl}]^+$ -ioon wat ontstaan na 'n tiokarboksielverlies vanuit verbinding **15** se molekulêre ioon, verloor 'n butielgroep om $[\text{BuSnCl}]^+$ te lewer. $[\text{Bu}_2\text{SnCl}]^+$ kombineer ook met Cl-fragmente in die massaspektrometer om $[\text{Bu}_2\text{SnCl}_2]^+$ te lewer wat, na die stapsgewyse verlies van 'n butiel- en 'n chlooratoom ook $[\text{BuSnCl}]^+$ lewer. Hierdie ioon volg twee fragmentasieroetes ten einde die $[\text{Sn}]^+$ - en $[\text{C}_3\text{H}_3]^+$ -ione te produseer. Nadat die molekulêre ioon van verbinding **15** 'n butielgroep verloor het, verloor dit 'n tiokarboksielgroep om weer eens $[\text{BuSnCl}]^+$ te lewer of die gelyktydige verlies van BuSnCl en 'n S-fragment vind plaas om die $[\text{4-metiel-tiasoliel-CO}]^+$ -ioon te lewer, of BuSnCl en 4-metiel-tiasool-CO breek af om $[\text{S}]^+$ te lewer. Die $[\text{CO}]^+$ -ioon ontstaan na die verlies van 'n 4-metiel-tiasolielfragment van die $[\text{4-metiel-tiasoliel-CO}]^+$ -ioon. Hierdie ioon gee ook aanleiding

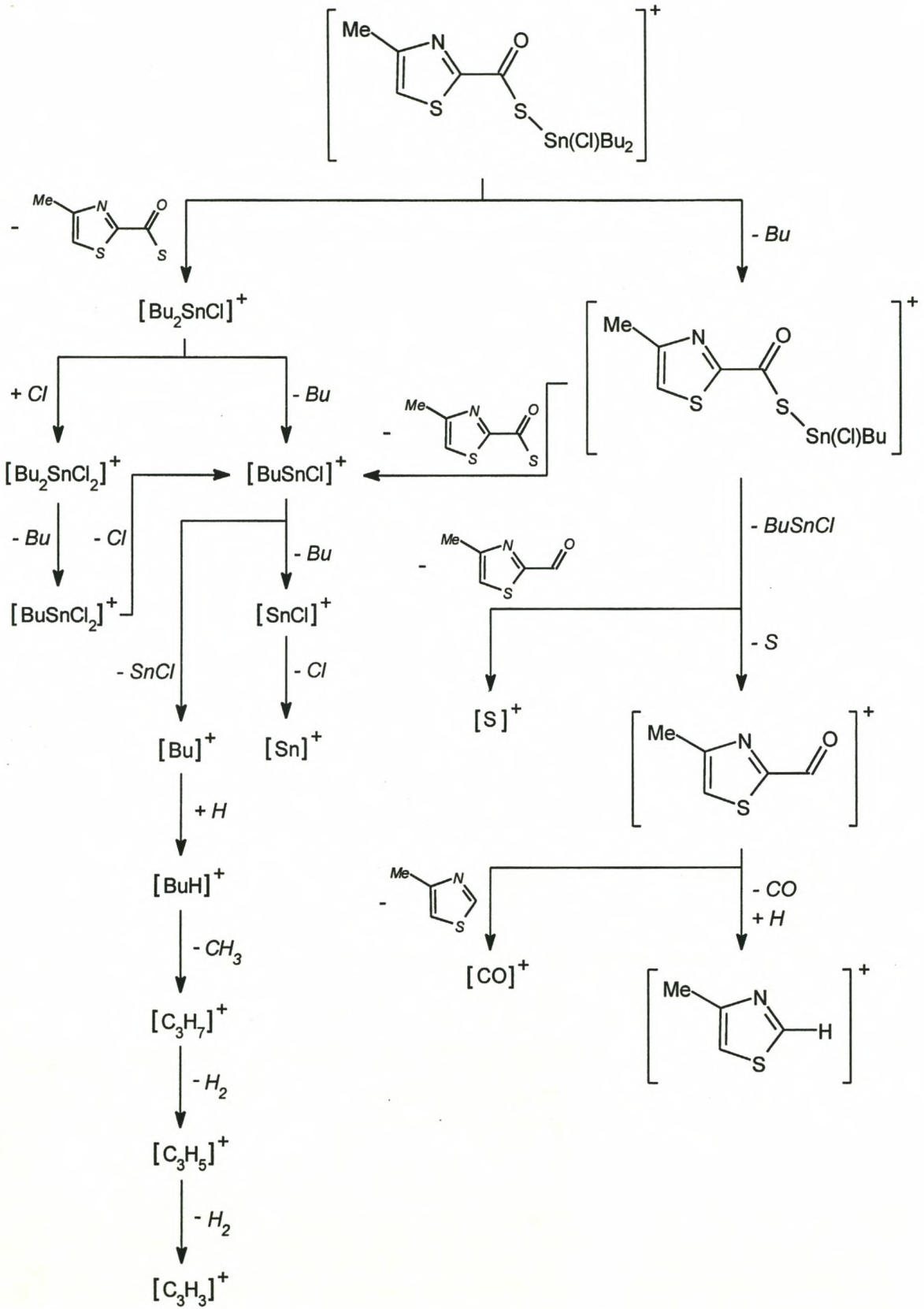
⁵⁰V. S. Petrosyan, *Progress in NMR Spectroscopy*, 1977, **11**, 115.

tot die ontstaan van die [4-metieltiasool]⁺-ioon deur die gelyktydige verlies van 'n CO-groep en die opname van 'n waterstofatoom in die spektrometer. Verdere fragmentasie van die [4-metieltiasool]⁺-ioon is nie in verbinding **15** se spektrum waargeneem nie.

Verbinding **16** se molekulêre ioon volg waarskynlik drie fragmentasieroetes. Die verlies van 'n butieltin-*bis*(tiokarboksiel)-groep lewer die [Bu]⁺-ioon wat, soos in verbinding **15** se geval, 'n waterstofatoom in die spektrometer opneem en daarna stapsgewys verskeie waterstofatome, waarskynlik as H₂, verloor om [C₃H₃]⁺ te lewer. Die verlies van 'n tiokarboksielfragment van die molekulêre ioon lewer 'n dibutieltintiokarboksilaat-ioon wat gelyktydig twee butielgroepe, moontlik as Bu₂, en 'n waterstofatoom verloor en in 'n volgende stap 'n COS-molekule afstaan om die 4-metieltiasolieltinfragment met die verlies van een waterstofatoom te lewer. Die molekulêre ioon verloor ook gelyktydig 'n butielgroep en 'n waterstofatoom om die monobutieltin-*bis*(tiokarboksiel)-ioon met die verlies van een waterstofatoom te lewer. Hierdie ioon kan ook met die gelyktydige verlies van 'n butielgroep en 'n tiokarboksielgroep die tiokarboksieltin-ioon met die verlies van een waterstofatoom vorm wat verder fragmenteer. Indien hierdie *bis*(tiokarboksiel)tin-ioon egter 'n butieltintiokarboksielgroep met die verlies van een waterstofatoom verloor, word die [4-metieltiasoliel-CO]⁺-ioon verkry wat na die gelyktydige verlies van 'n CO-molekule en die opname van 'n waterstofatoom, die [4-metieltiasool]⁺-ioon lewer. Hierdie ioon ondergaan die stapsgewyse verlies van HCN, H en C₂H₂ soos vroeër in Afdeling 2.2.2.2 bespreek is.

Tabel 3.6 Massaspektrometriese data vir verbindings 15 en 16

| Verbinding | m/z | I ^a | Fragmentoos |
|------------|-----|----------------|--|
| 15 | 370 | 1 | [M ⁺ - Bu] |
| | 304 | 1 | [Bu ₂ SnCl ₂] ⁺ |
| | 269 | 1 | [Bu ₂ SnCl] ⁺ |
| | 247 | 2 | [BuSnCl ₂] ⁺ |
| | 212 | 2 | [BuSnCl] ⁺ |
| | 155 | 3 | [SnCl] ⁺ |
| | 126 | 2 | [OCC=NC(CH ₃)=CHS] ⁺ |
| | 99 | 2 | [N=CHSC=C(CH ₃)] ⁺ |
| | 58 | 20 | [BuH] ⁺ |
| | 57 | 24 | [Bu] ⁺ |
| | 43 | 70 | [C ₃ H ₇] ⁺ |
| | 41 | 14 | [C ₃ H ₅] ⁺ |
| | 39 | 8 | [C ₃ H ₃] ⁺ |
| | 32 | 22 | [S] ⁺ |
| | 28 | 100 | [CO] ⁺ / [C ₂ H ₄] ⁺ |
| | 16 | 492 | 12 |
| 391 | | 16 | [Bu ₂ Sn{SC(O)C=NC(CH ₃)=CHS}] ⁺ |
| 277 | | 16 | [Sn{SC(O)C=NC(CH ₃)=CHS}] ⁺ |
| 217 | | 9 | [Sn{C=NC(CH ₃)=CHS}] ⁺ |
| 126 | | 48 | [C(O)C=NC(CH ₃)=CHS] ⁺ |
| 99 | | 21 | [N=CHSCH=C(CH ₃)] ⁺ |
| 72 | | 6 | [SC(CH ₃)=CH] ⁺ |
| 71 | | 17 | [S=CHC=CH ₂] ⁺ |
| 58 | | 24 | [BuH] ⁺ |
| 57 | | 23 | [Bu] ⁺ |
| 45 | | 12 | [HCS] ⁺ |
| 43 | | 70 | [C ₃ H ₇] ⁺ |
| 41 | | 18 | [C ₃ H ₅] ⁺ |
| 39 | | 21 | [C ₃ H ₃] ⁺ |
| 32 | | 20 | [S] ⁺ |
| 28 | | 100 | [CO] ⁺ / [C ₂ H ₄] ⁺ |



Skema 3.14

3.2.1.5 Struktuur van $[(Cp_2TiCl)_2O]$ (17)

'n Bepaling van die selparameters van 'n rooi kristal van die onbekende verbinding is uitgevoer en het ooreengestem met dié van die dimeriese kompleks, $[(Cp_2TiCl)_2O]$ (17) wat reeds deur Le Page et al.⁵¹ kristallografies ontleed is. 'n Voorlopige oplossing van die molekulêre struktuur het getoon dat dit inderwaarheid dié van kompleks 17 is en verdere verfyning is nie uitgevoer nie.

3.2.2 Dikernige isosianiedkomplekse vanuit bensoksasool

3.2.2.1 Bereiding van $[(CO)_5CrCNC(C_4H_4-o)COTi(Cl)Cp_2]$ (18) en $[(CO)_4Cr\{CNC(C_4H_4-o)CO\}_2TiCp_2]$ (19)

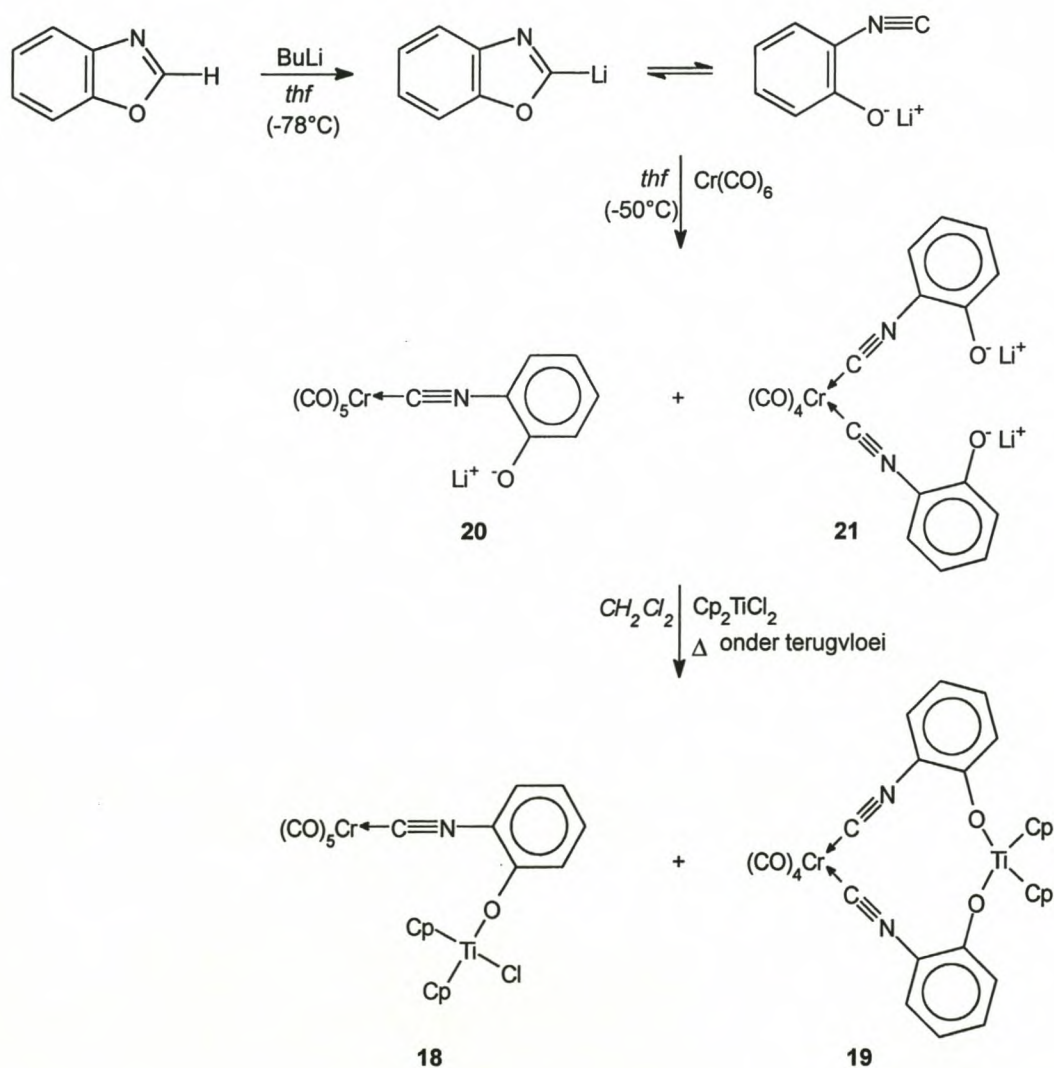
Die sintese van isosianiedkomplekse 18 en 19 vanuit 'n gelitiseerde oksasool word skematies in Skema 3.18 verduidelik. Bensoksasool is by $-78^\circ C$ met butiellitium in thf behandel waarna $[Cr(CO)_6]$ by die gevormde ewewigsmengsel gevoeg is om die litiumsoute 20 en 21 te lewer. Na indamping is die soutmengsel in CH_2Cl_2 opgelos en by 'n CH_2Cl_2 -oplossing van $[Cp_2TiCl_2]$ gevoeg. Die reaksiemengsel is oornag geroer en daarna vir 3 uur onder terugvloei gekook. Die produkte is m.b.v. 'n koue ($-10^\circ C$) kolom geskei waarvoor 'n 1:1 CH_2Cl_2 /heksaan-mengsel as elueermiddel aangewend is. Die produk in die eerste band (oranje) is as die digesubstitueerde chroomkompleks 19 geïdentifiseer en die tweede band (rooi) het kompleks 18 bevat. Na afkoeling van 'n versadigde CH_2Cl_2 /pentaan-oplossing van kompleks 18 is rooi kristalle, geskik vir kristallografiese analise, verkry. Komplekse 18 en 19 is oplosbaar in die meeste polêre organiese oplosmiddels en is selfs redelik goed oplosbaar in alkane.

Die hoofprodukte wat tydens die $[Cr(CO)_6]$ -byvoegingsstap verkry is, was die isosianied-bevattende penta- en tetrakarbonielchroomkomplekse 20 en 21 (Skema 3.16). Die karbeenkomplesssout 22 (Skema 3.17) is waarskynlik nie verkry nie, aangesien geen titaanoksikarbeenkompleks in die finale stap geïsoleer kon word nie. Die vorming van kompleks 22 word wel gepostuleer met die verdere aanname dat dit 'n karbeensubstitusie met die isosianied (wat a.g.v. die ewewig van die gelitiseerde bensoksasool teenwoordig is⁵²) ondergaan om die mono-isosianiedgesubstitueerde sout 20 te vorm (Skema 3.17).

⁵¹Y. Le Page, J. D. McCowan, B. K. Hunter en R. D. Heyding, *J. Organomet. Chem.*, 1980, **193**, 201.

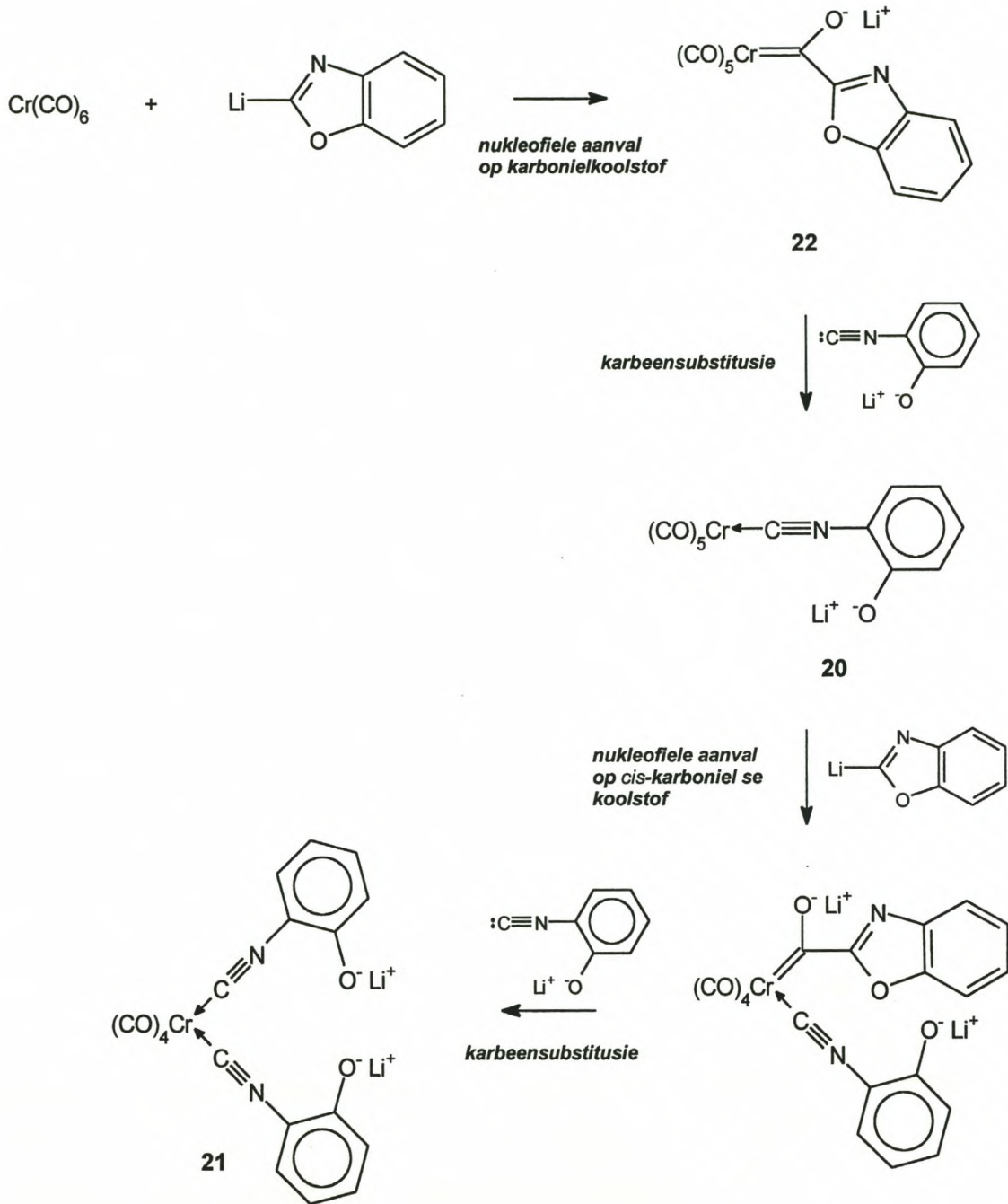
⁵²P. Jutzi en U. Gilge, *J. Organomet. Chem.*, 1983, **246**, 159.

Ongereageerde gelitiseerde oksasool kan 'n verdere nukleofiele aanval op 'n karboniel *cis* tot die isosianied uitvoer om weer eens 'n karbeenkomplekssout te lewer. Die R' in 'n LiR-verbinding sal altyd die CO-groep met die hoogste gelokaliseerde positiewe lading op die karbonielkoolstof aanval. In oktaëdriese komplekse $[(CO)_5CrL]$ waarin L 'n ligand met 'n hoër σ -donor/ π -akseptor verhouding as CO is, bv. CNR of 'n karbeen, is dit die *cis*-karbonielgroep.⁵³ Die gevormde sout ondergaan dan ook 'n substitusie met 'n teenwoordige isosianied om die digesubstitueerde isosianiedkomplekssout **21** te lewer (Skema 3.17). Hierdie voorgestelde reaksieverloop wat niks meer as 'n werkshipotese is nie is in lyn met die baie lae opbrengste wat vir beide komplekse **18** en **19** verkry is.



Skema 3.16

⁵³H. Fischer in *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, p. 6.



Skema 3.17

'n Meganisme waarvolgens 'n karbonielgroep direk in $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ deur die isosianiedverbinding verplaas word is redelik onwaarskynlik. Metaalkarboniele $[\text{M}(\text{CO})_6]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) self is inert m.b.t. karbonielsubstitusie onder gewone reaksiekondisies. Hoogkokende oplosmiddels soos dekalien en lang periodes (16 uur tot etlike dae) is tradisioneel aangewend om slegs die monogesubstitueerde produk $[\text{M}(\text{CO})\text{CNR}]$ ($\text{R} = t\text{-Bu}$,

SiR'₃, GeR'₃, R' = Me, *t*-Bu, Ph] te lewer.⁵⁴ Meer onlangse metodes behels homogene of heterogene katalitiese labilisering van die metaal-koolstofbinding in metaalkarboniel-komplekse. Oorgangsmetaalkomplekse wat as katalisatore aangewend kan word sluit o.a. [Ru₃(CO)₁₂], [H₄Ru₄(CO)₁₂], [M₄(CO)₁₂] (M = Co, Ir) en [Co₂(CO)₈] in,⁵⁵ terwyl metaal-oksiede, soos CoCl₂ en PdO,⁵⁶ ook gebruik kan word. Die direkte substitusie van 'n verdere karboniel van kompleks **20** (Skema 3.17) deur die gelitiseerde isosianied om die digesubstitueerde kompleks, **21**, te lewer is ook hoogs onwaarskynlik. Selfs onder termiese reaksiekondisies word die monogesubstitueerde produk [M(CO)₅(CNR)] (M = Cr, Mo, W) in goeie opbrengste vanuit [M(CO)₆] verkry, terwyl baie min van die hoërgesubstitueerde produkte vorm. Die algemene sintetiese metodes om die komplekse [M(CO)_{6-n}(CNR)_n] te verkry behels die gebruik van heterogene katalisatore soos CoCl₂, geaktiveerde dierkool en platinumverbindings. Indirekte substitusiemetodes waarin sintetiese uitgangstowwe wat labiele ligande (bv. NH₃, siklohepta-1,3,5-trieën) ingespan word, is ook bekend.^{54,56}

Alhoewel geen voorbeelde van 'n karbeensubstitusie met 'n isosianied in karbeenkomplekse-soute bekend is nie, is 'n geval waarin die karbeenkomplekssout [(CO)₅Cr=C(O)CH₂SiMe₃][NMe₄] by kamertemperatuur karbeenligand-substitusie met asetonitriël ondergaan om die monogesubstitueerde kompleks [(CO)₅Cr(N=CMe)] te vorm wel bekend.⁵⁷ Omdat die C-donoratoom in die geval van 'n isosianied sagter is as die N-donor van 'n sianied, is dit te wagte dat isosianiede selfs meer geredelik aan die sagte Cr⁰-sentrum sal bind om 'n karbeenligand te substitueer. 'n Baie soortgelyke resultaat is deur Fehlhammer en Bartel⁵⁸ vir die reaksie van (2-hidroksiëtiël)isosianied met Pd^{II}, Pt^{II}, Au^{III} en Zn^{II} gerapporteer. Hulle het gevind dat ringsluiting plaasvind om oksasolidien-2-ylideen-komplekse te lewer (Kompleks **B** in Skema 3.18) indien stoigiometriesse hoeveelhede CNCH₂CH₂OH en L_nM gebruik word. Met egter net katalitiese hoeveelhede van L_nM kan die reaksie nie by stadium **A** of **B** beëindig word nie, omdat die oorblywende CNCH₂CH₂OH die karbeenligand substitueer! Indien die pentakarbonielkomplekse [(CO)₅M(thf)] (M = Cr, W) met CNCH₂CH₂OH reageer, word slegs die oopketting isosianiedkomplekse [(CO)₅M{CNCH₂CH₂OH}] (Tipe **A** in Skema 3.18) verkry.

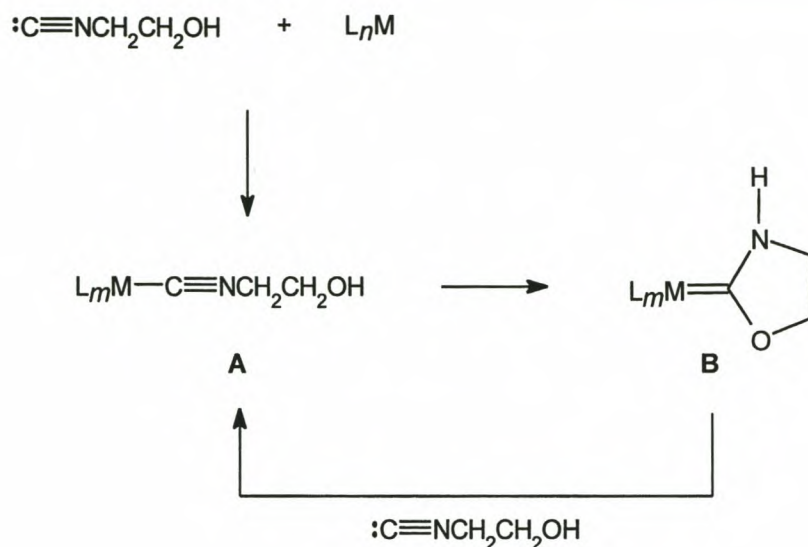
⁵⁴E. Singleton en H. E. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.*, 1983, **22**, 209.

⁵⁵M. O. Albers, N. J. Coville en E. Singleton, *J. Organomet. Chem.*, 1987, **326**, 229.

⁵⁶M. O. Albers en N. J. Coville, *Reagents Transition Metal Complex Organomet. Synth.*, 1992, **28**, 140.

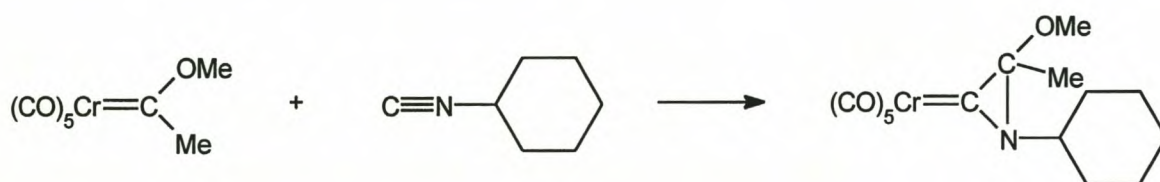
⁵⁷J. A. Connor en E. M. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1971, 570.

⁵⁸K. Bartel en W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1974, **13**, 599.



Skema 3.18

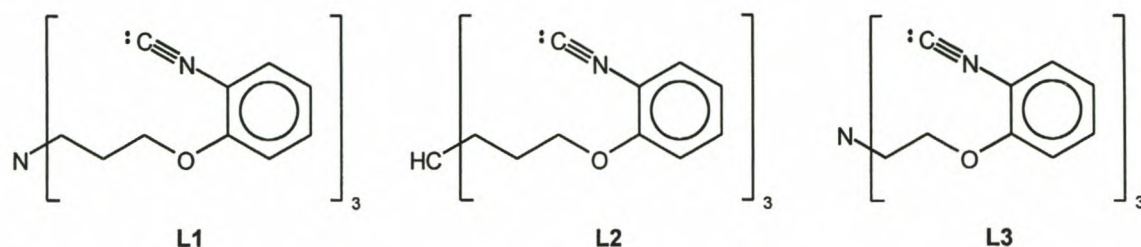
Gewone alkoksikarbeenkomplekse ondergaan normaalweg 'n invoegingsreaksie met isosianiede in die metaal-karbeenkoolstofbinding om 'n nuwe karbeenkompleks te lewer (Skema 3.19).⁵⁹ Aangesien die elektroniese eienskappe van die karbeenkompleksanione verskil van neutrale alkoksikarbeenkomplekse is dit onwaarskynlik dat hierdie tipe reaksie 'n rol sou speel in die geval onder bespreking.



Skema 3.19

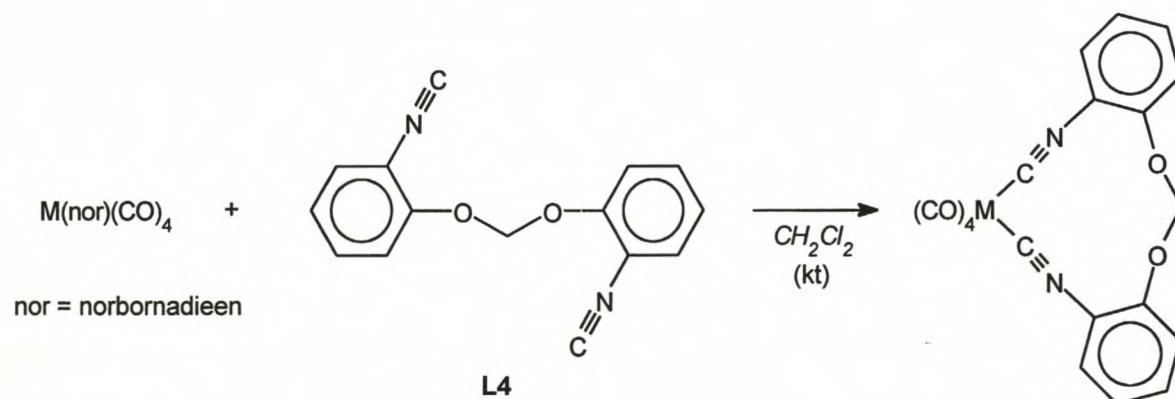
Komplekse van groep 6 metaalkarbonele wat 2-isosianofenoksiligande bevat is breedvoerig deur Hahn en medewerkers ondersoek. Hulle het aanvanklik gepoog om tridentate isosianiedligande vir die vorming van chelaatkomplekse te berei. Die benaderde lineariteit

⁵⁹(a) R. Aumann en E. O. Fischer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1967, **6**, 879; (b) R. Aumann en E. O. Fischer, *Chem Ber.*, 1968, **101**, 954.



Figuur 3.4 Tridentate isosianiedligande

'n Didentate diisosianiedligand, **L4** (Skema 3.21), is ook deur hierdie groep aangewend om 'n twaalfid-chelaatring met chroom- en molibdeenkarbonielkomplekse te vorm. Die produkte van hierdie reaksies stem baie ooreen met kompleks **19**. Die sintetiese prosedure wat deur hulle gevolg is, word in Skema 3.21 getoon. Die twaalfidchelaatringe in die komplekse van Hahn en in kompleks **19** is die kleinste ring wat tot dusver vir chelerende isosianiedligande waargeneem is. Angelici et al.⁶⁴ het reeds in die tagtigerjare soortgelyke didentate ligande (Figuur 3.5) met langer kettings aangewend om chelaatringe, met Rh^I as metaalsentrum, te vorm wat die basis van Hahn en sy groep se ondersoek gevorm het.

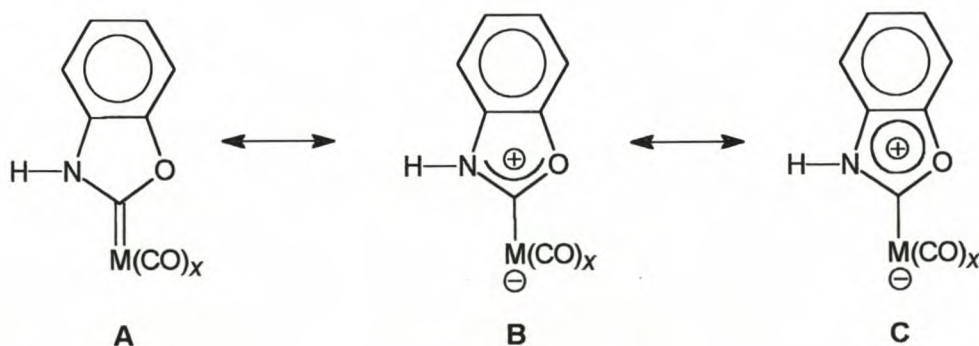


Skema 3.21

⁶⁴D. T. Plummer, B. A. Karcher, R. A. Jacobson en R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.*, 1984, **260**, 347.

Skema 3.22

Hahn en sy medewerkers het hierdie ringsluitingsreaksie verder ondersoek deur soortgelyke reaksies met Groep 6 metaalkarboniele uit te voer. Indien (2-trimetielsiloksifeniel)isosianied met $[(\text{thf})\text{M}(\text{CO})_5]$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}, \text{Cr}$) reageer word die isosianiedkomplekse **Ia-c** (Skema 3.22) verkry. Tydens behandeling met MeOH en katalitiese hoeveelhede KF word daar egter 'n ewewigmengsel van die isosianied- (**Ila-c** in Skema 3.22) en die karbeenkompleks (**Illa-c** in Skema 3.24) met die karbeenkompleks as hoofkomponent, verkry.^{67,68,69} Verskeie redes kan aangevoer word vir die hoë voorkoms van die ringsluitingsreaksie in gekoördineerde (2-hidroksifeniel)isosianied relatief tot (2-hidroksiëtiel)isosianied. Fehlhammer en sy medewerkers het talle stabiele metaalkomplekse, onder andere groep 6 metaalkarboniëlderivate, van (2-hidroksiëtiel)isosianied in sy 'oopketting-vorm' berei.⁷⁰ Karbeenkomplekse is slegs van (2-hidroksi-alkiel)isosianiedkomplekse van Rh^{III} en Co^{III} vanuit die reaksie van die metaalchloriedes met (2-hidroksiëtiel)isosianied in warm etanol of water terwyl lug deurgeborrel word, verkry.⁷¹ Die stabiele yldeenligand wat vorm vanuit die gekoördineerde (2-hidroksifeniel)isosianied, bevat egter 'n vyflidring wat aromatiese karakter toon en is dus 'n termodinamiese dryfveer vir die reaksie. Afgesien van die formele karbeenstruktuur skep 'n reeks bydraende strukture die moontlikheid dat 'n positiewe lading óf gedeeltelik soos in **B** (Skema 3.23), óf volledig soos in **C**, in die heterosikliese ring gedelokaliseer kan wees.



Skema 3.23

⁶⁷(a) F. E. Hahn en M. Tamm, *J. Organomet. Chem.*, 1993, **456**, C11; (b) F. E. Hahn, M. Tamm en T. Lügger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 1356.

⁶⁸F. E. Hahn en M. Tamm, *Organometallics*, 1995, **14**, 2597.

⁶⁹F. E. Hahn en M. Tamm, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 569.

⁷⁰W. P. Fehlhammer, K. Bartel, B. Weinberger en U. Plaia, *Chem. Ber.*, 1985, **118**, 2220.

⁷¹U. Plaia, H. Stolzenberg en W. P. Fehlhammer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 2171.

Afgesien van die metaal-ligand d_{π} - p_{π} -terugdonasie (struktuur **A**) en die p_{π} - p_{π} -interaksies van die heteroatome met die karbeenkoolstof (struktuur **B**), speel die saamgestelde aromatiese struktuur **C** 'n belangrike rol. Bindingslengtes vanuit kristalstruktuurbevestigings bevestig die aromatiese aard van die vyflidring.⁶¹ Die hidroksigroep van (2-hidroksifeniel)isosianied is ook relatief suur as gevolg van die aromatiese ring en die vlak-geometrie van die isosianied- en hidroksigroepe sal die reaksie kineties bevoordeel.⁷²

Gewoonlik word die intramolekulêre karbeenvorming verhoed indien (2-hidroksifeniel)isosianied aan 'n baie elektronryk oorgangsmetaalsentrum gekoördineer word. π -Terugdonasie vanaf die metaal na die isosianiedkoolstof deaktiveer hierdie koolstof t.o.v. nukleofiele aanval deur die suurstofatoom. Die mate van d_{π} - p_{π} -terugdonasie en vervolgens die verwagte ewewigsposisie tussen die isosianiedkompleks en die karbeekompleks, kan voorspel word deur die kragkonstante vir die toepaslike $C\equiv N$ -binding vanuit die infrarooirekvibrasie daarvan volgens die metode van Cotton⁷³ te bereken. Voorbeelde van hierdie benadering sal later gegee word.

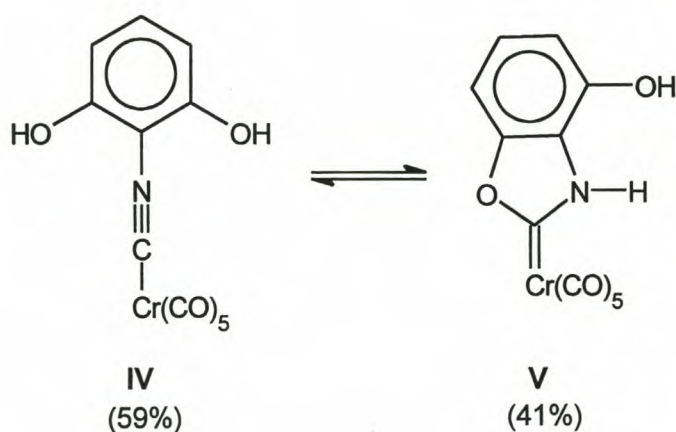
Hahn en sy medewerkers het ook maniere gevind om die ewewigsposisie heeltemaal na die isosianied- of die karbeekompleks se kant te verskuif sonder om die elektroniese eienskappe van die metaal te verander. Hulle gebruik 2,6-bis(trimetielsiloksie)-fenielisosianied, om na die splyting van die Si-O-bindings die ewewigsmengsel in Skema 3.24 te lewer (die relatiewe hoeveelheid van elke komponent word aangedui). In hierdie geval word die isosianied bevoordeel. Die kragkonstante vir die $C\equiv N$ -binding van **IV** (Skema 3.24) is 1724 Nm^{-1} en dui op sterk π -terugdonasie vanaf die metaal na die isosianiedkoolstof relatief tot soortgelyke isosianiedkomplekse met elektronarmer metaalsentra. Hierdie waarde kan vergelyk word met dié (1791 N m^{-1}) van die Fe^0 -kompleks **Id** (Skema 3.22) wat slegs as **IIId** na Si-O-bindingsplyting bestaan. Die kragkonstante is in hierdie geval groot genoeg dat volledige karbeenvorming plaasvind.⁷⁴ Die gekoördineerde (2,6-dihidroksifeniel)isosianied (kompleks **IV** in Skema 3.24) kan gestabiliseer word deur spesifieke basisse, nl. triëtielamien of 1,4-diasabisiklo[2.2.2]oktaan (DABCO) by die ewewigsmengsel te voeg. Hierdie amiene is swak genoeg om nie die hidroksigroep te deprotoneer nie, maar slegs deur N...H-waterstofbindings brûe tussen verskillende molekules van **IV** te bou. Sodanige stabilisering is voldoende om die ewewig

⁷²F. E. Hahn en L. Imhof, *Organometallics*, 1997, **16**, 763.

⁷³F. A. Cotton en C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 4432.

⁷⁴F. E. Hahn en M. Tamm, *Organometallics*, 1992, **11**, 84.

heeltemaal na die kant van die isosianied te verskuif. Om die karbeenkompleksvorming (kompleks **V** in Skema 3.24) te bevoordeel moet sterker basisse gebruik word. Indien KO-*t*-Bu by die ewewigmengsel gevoeg word, vorm die anioon wat na behandeling met 'n alkileermiddel, soos MeI, die *N*-gealkileerde karbeenkompleks analoog aan kompleks **V** (Skema 3.24) lewer.^{61b} Deur die ewewigmengsels van die chroom- (**IIc** en **IIIc**, Skema 3.22) en wolframkomplekse (**IIa** en **IIIa**) te deprotoneer en met allielbromied te behandel kan volledige omskakeling na die *N*-geallileerde karbeenkomplekse bewerkstellig word.⁷⁵



Skema 3.24

Die isosianiedkompleks kan ook gestabiliseer word deur 'n goeie π -akseptor (CO) met 'n beter σ -donor (PPh_3) te vervang. Die elektroniese eienskappe van die metaal word dus gemodifiseer sodat d_{π} - p_{π} terugdonasie vanaf die meer elektronryk metaalsentrum na die isosianiedkoolstof verhoog en die intramolekulêre nukleofiele aanval op die isosianiedkoolstof minder gunstig raak. Die gevormde, stabiele isosianiedkompleks kan weer eens deur deprotonering en alkilering volledig na die *N*-gealkileerde karbeenkompleks omgesit word.⁷⁶

Die reaksie van (2-trimetielsiloksifeniel)isosianied (**L**) met ander oorgangsmetale is ook deur Hahn en sy medewerkers ondersoek. **L** reageer met PdI_2 en CoI_2 om die vierkantigvlak kompleks *trans*- $[\text{Pd}(\text{L})_2\text{I}_2]$ en die oktaëdriese kompleks *trans*- $[\text{Co}(\text{L})_4\text{I}_2]$ te lewer. Splyting van die Si-O-binding lewer soos wat te wagte is in die geval van relatiewe

⁷⁵M. Tamm en F. E. Hahn, *Inorg. Chim. Acta*, 1999, **288**, 47.

⁷⁶F. E. Hahn en M. Tamm, *Organometallics*, 1995, **14**, 2597.

elektronarmmetaalsentra, die ooreenstemmende sikliese karbeenkomplekse.⁷⁷ 'n Studie van die chemiese gedrag van **L** indien dit aan Re^I , Re^{III} en Re^V bind, is ook onderneem. Die resultate het getoon dat in beide Re^I en Re^{III} se geval geen karbeenvorming na Si-O-bindingsplyting plaasvind nie (krakonstantes vir $\text{C}\equiv\text{N}$ -bindings: Re^I -kompleks 1320 N m^{-1} ; Re^{III} -kompleks 1690 N m^{-1}). Eers in die geval van die Re^V -kompleks is die verminderde d_{π} - p_{π} -terugdonasie vanaf die metaal klein genoeg om die isosianiedkoolstof vir nukleofiele aanval te aktiveer, sodat die karbeenkompleks ontstaan.⁷⁸ **L** reageer met $[\text{TiCl}_4]$ om die oktaëdriese kompleks *cis*- $[\text{TiCl}_4(\text{L})_2]$ te lewer. Die produk wat tydens Si-O-bindingsplyting plaasvind is nie volledig gekarakteriseer nie, maar is vermoedelik die ooreenstemmende sikliese karbeenkompleks.⁷⁹ Indien **L** aan 'n d^0 -metaalsentrum gekoördineer word, behoort intramolekulêre karbeenvorming geredelik plaas te vind omdat geen π -terugdonasie vanaf die sentrale atoom moontlik is nie. Die reaksie van **L** met BPh_3 lewer dan ook die yldeenkompleks na Si-O-bindingsplyting.⁸⁰

Dit is duidelik uit Hahn se werk en uit die huidige studie dat beide die gelitieerde oksasool (Skema 3.16) en die gedeprotoneerde (2-hidroksifeniel)isosianiedchrom-kompleks in ewewigte betrokke is. Die anione wat in die eg. geval in ewewig verkeer, speel beide 'n rol in die aanvanklike reaksie waarin die anioniese chromkomplekse **20** en **21** vorm (Skema 3.16). Volgens die resultate van Hahn verkeer hierdie komplekse ook in ewewig met die ooreenstemmende yldeenkompleksanione waarin die negatiewe lading op die N-atoom van die heterosikliese ring gelokaliseer is. Die titanoseengroep verkies egter die isosianiedvorm sodat O-koördinasie aan die titaansentrum plaasvind en die isosianiedligand teen interne siklisering gestabiliseer word.

⁷⁷F. E. Hahn en M. Tamm, *J. Organomet. Chem.*, 1994, **481**, 189.

⁷⁸F. E. Hahn en L. Imhof, *Organometallics*, 1997, **16**, 763.

⁷⁹F. E. Hahn en T. Lügger, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **501**, 341.

⁸⁰M. Tamm, T. Lügger en F. E. Hahn, *Organometallics*, 1996, **15**, 1251.

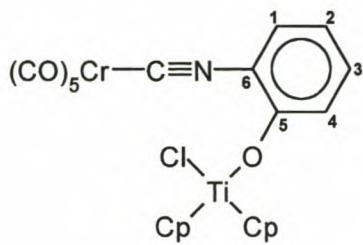
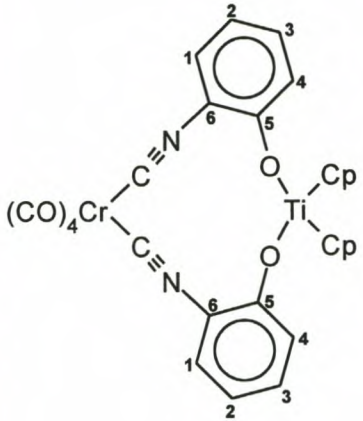
3.2.2.2 Spektroskopiese karakterisering van $[(\text{CO})_5\text{CrCNC}(\text{C}_4\text{H}_4\text{-o})\text{COTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2]$ (**18**) en $[(\text{CO})_4\text{Cr}\{\text{CNC}(\text{C}_4\text{H}_4\text{-o})\text{CO}\}_2\text{TiCp}_2]$ (**19**)

A. KMR-spektroskopie

Die ^1H - en ^{13}C -KMR-data vir komplekse **18** en **19** word in Tabel 3.7 getoon. Slegs een stel seine vir die fenielprotone, asook 'n enkele sein vir die twee siklopentadiënielgroepe, is in die digesubstitueerde kompleks **19** se ^1H -KMR-spektrum waargeneem. Dit bevestig die interne spieëlvlak van dié kompleks. Die ^1H -KMR-seine van die twee komplekse is bykans identies, behalwe vir twee ooglopende verskille. Die integrasie van die fenielgroepe relatief tot die siklopentadiënielgroepe verdubbel in kompleks **19** relatief tot kompleks **18** soos te wagte is en een van die fenielring (vir beide ringe) se protone (H^4 in Tabel 3.7) verskuif ongeveer 60 dpm na hoër veld in die geval van die dimeriese kompleks **19**. Hierdie verskynsel kan moontlik verklaar word deur die posisie waarin die proton *cis* tot die titaanoksigroep in kompleks **19** (H^4) waarskynlik deur die twaalfid-chelaatring geforseer word. Die genoemde twee protone in kompleks **19** behoort baie na aan die Cp-ringe te lê en dalk effens tussen die twee ringe in te beweeg, afhangende van die ringspanning en geometrie. Die anisotropiese effek van die aromatiese Cp-ring sal hierdie protone dan na 'n hoër veld verskuif. In die monogesubstitueerde kompleks **18** kan die titaangroep 'n posisie inneem waarin die Cp-groepe verder weg van die fenielring is en die kleiner Cl-ligand so gerig is dat steriese interaksies tussen die protone op die fenielring en die Cp-protone geminimiseer word.

Dit is moontlik om die aromatiese protone in beide komplekse toe te ken op grond van die relatiewe oriëntasie van elke betrokke proton tot die elektrononttrekkende isosianiedgroepe en die elektrondonerende titaanoksigroep (p-alleenpaarelektrone op die suurstof atoom van enige XO-groep kan deelneem aan die resonansie van die fenielring), asook die splitsingspatrone van die seine in die aromatiese gebied. In beide komplekse se geval lewer die H^1 - en H^3 -protone (Tabel 3.7) 'n gesamentlike groep seine met tweede-orde splitsing en kon dus nie van mekaar onderskei word nie. Proton H^2 (Tabel 3.7) is egter in beide gevalle as 'n triplet van doeblette waargeneem. Hierdie sein word deur die twee protone *orto* tot H^2 , nl. H^1 en H^3 , in 'n triplet gesplits wat weer elk verder in 'n doeblet onderverdeel word deur die enkele proton *meta* tot H^2 . In die geval van proton H^4 (Tabel 3.7) is 'n doeblet van doeblette waargeneem wat deur koppeling met die een *orto*- en een *meta*-georiënteerde protone veroorsaak word, waargeneem.

Tabel 3.7 ^1H - en ^{13}C -KMR-data^a vir komplekse 18 en 19

| Kompleks |  18 |  19 |
|--|--|--|
| Oplosmiddel ^1H KMR: H ¹ , H ³ H ² H ⁴ Cp ^{13}C -KMR: C ¹ , C ³ C ² , C ⁴ C ⁵ C ⁶ C ⁵ , C≡N Cp <i>cis</i> -CO <i>trans</i> -CO | CD ₂ Cl ₂ 7.29 - 7.36 (2H, m) 6.87 (1H, td, J _{orto} =7.5, J _{meta} <3) 7.09 (1H, dd, J _{orto} =7.5, J _{meta} <3) 6.49 (10H, s) 128.0 131.2 120.1 120.5 166.4 NW ^b 159.9, 166.4 119.3 216.2 218.2 | CD ₂ Cl ₂ 7.29 - 7.40 (4H, m) 6.84 (2H, td, J _{orto} =7.5, J _{meta} <3) 6.43 (2H, dd, J _{orto} =7.5, J _{meta} <3) 6.52 (10H, s) 127.8 130.3 118.9 119.0 165.1 NW ^b 160.0, 165.1 117.7 219.0 (<i>cis</i> , <i>cis</i> CO) 222.3 (<i>cis</i> , <i>trans</i> CO) |

^aJ in Hz^bNie waargeneem

In die ^{13}C -spektra is daar ook baie goeie onderlinge ooreenstemming tussen die twee komplekse. Die vier ongesubstitueerde aromatiese protone lewer seine vanaf δ 119.0 tot 131.2 en kan op grond van die elektrononttrekkende en elektrondonerende effekte van die substituentte in twee groepe verdeel word. C¹ en C³ (Tabel 3.7) lewer waarskynlik die die seine by hoër veld aangesien beide *meta* tot die elektrondonerede OR-groep en

onderskeidelik *orto* en *para* tot die elektrononttrekkende NC-groep lê (sien weer Skema 2.13, Afdeling 2.1.2.1). Die twee laerveld seine is soortgelyk afkomstig van C² en C⁴ (Tabel 3.7). Beide hierdie koolstowwe lê *meta* tot die NC-groep asook onderskeidelik *para* en *orto* tot die OR-groep. Die resonans van die C⁶ koolstof behoort volgens bekende data as 'n breë sein by ongeveer δ 121 voor te kom.⁸¹ Die rede vir hierdie relatiewe hoë veld sein vir 'n gesubstitueerde aromatiese koolstof is moontlik die magnetiese anisotropie van die N-C-trippelbinding wat 'n verskuiwing na hoër veld in atome lineêr daartoe sal induseer. Die verbreding is waarskynlik te wyte aan die kwadropoolmoment van die stikstofatoom waaraan C⁶ gebind is. Hierdie sein kon egter nie in enige van die die onderhawige ¹³C-spektra waargeneem word nie en is moontlik onder die ander aromatiese koolstofresonanse versteek. Die resonanse van die isosianiedkoolstof en die C_{aromaties}-O-koolstof lê baie na aanmekaar in beide hierdie komplekse. Dit is hoogswaarskynlik dat die groter δ -waarde aan die isosianied-koolstof behoort,⁸² maar dit is moontlik dat die ontskernde C_{aromaties}-O-koolstof by laer veld as die isosianiedkoolstof in hierdie gevalle voorkom.

In die ¹³C-spektra van die diisosianiedkompleks **19** kom daar sleg een sein vir die twee *cis,cis*- en een vir die twee *cis,trans*-geöriënteerde karbonielgroepe t.o.v van die isosianiedligande voor. Dit is te wagte indien die twee isosianiedligande identies is wat weer eens die spieëlvlak-simmetrie van die didentate ligand bevestig.

B. Infrarooispekroskopie

Die karbonielrekvibrasies vir kompleks **18** word in Tabel 3.8 getoon. Die vorm van die spektrum stem ooreen met dié vir oktaëdriese komplekse [M(CO)₅L] wat reeds in Afdeling 2.2.1.2 volledig bespreek is. Die spektrum wat in CH₂Cl₂ opgeneem is, toon oplosmiddelverbreding sodat die E- en die A₁²-rekvibrasies as een breë band waargeneem word. In die nujolspektrum verskyn die A₁²-rekvibrasie by 'n hoër frekwensie as die E-rekvibrasie. Dikwels kom hierdie twee bande in die teenoorgestelde volgorde in die karboniefrekwensiegebied voor ($\nu[E] > \nu[A_1^2]$). Vanuit die teoretiese grondslag kan slegs die relatiewe frekwensies van die A₁¹- en die E-rekvibrasies as dieselfde onder alle omstandighede, soos wat vervolgens bespreek sal word, verwag word.

⁸¹F. E. Hahn, M. Tamm, L. Imhof en T. Lügger, *J. Organomet. Chem.*, 1996, **526**, 149.

⁸²Sien vorige verwysings, veral in Afdeling 3.2.2.1, van Hahn en medewerkers.

Die effektiewe parameter, K , vir elke vibrasiemodus word bepaal deur die vibrasiefrekwensie, ν , sodat:

$$K = 4.0383 \times 10^{-4} \nu^2 \quad (3.6)$$

Die volgende sekulêre vergelykings kan vir die twee A_1 - en die E-modusse saamgestel word:

$$A_1: \begin{vmatrix} k(2) + t + 2c - K & 2d \\ 2d & k(1) - K \end{vmatrix} = 0 \quad (3.7)$$

$$E: K = k(2) - t \quad (3.8)$$

waarin: c = die interaksieparameter vir onderlinge *cis* CO-groepe
 t = die interaksieparameter vir onderlinge *trans* CO-groepe
 d = die interaksieparameter vir onderlinge *cis* CO-groepe, waarvan net een *trans* tot 'n CO is
 $k(1)$ = Rekparameter vir CO-groep *trans* tot 'n ander ligand, L
 $k(2)$ = Rekparameter vir CO-groep *trans* tot 'n CO-ligand

Indien *Cotton-Kraihanzel*(CK)-parameters⁸³ as die interaksieparameters tussen die verskillende tipes CO-groepe in 'n oktaëdriese $[M(\text{CO})_5\text{L}]$ -tipe kompleks gebruik word, geld die volgende benaderings:

$$c \sim d \quad (3.9)$$

$$t = 2c \quad (3.10)$$

$$\text{sodat } k(\text{int}) = d = c = \frac{1}{2}t \quad (3.11)$$

waarin $k(\text{int})$ die algemene interaksieparameter is.

Die sekulêre vergelykings 3.7 en 3.8 word deur bg. benaderings vereenvoudig na:

$$A_1: \begin{vmatrix} k(2) + 4k(\text{int}) - K & 2k(\text{int}) \\ 2k(\text{int}) & k(1) - K \end{vmatrix} = 0 \quad (3.12)$$

$$E: K = k(2) - 2k(\text{int}) \quad (3.13)$$

⁸³(a) F. A. Cotton en C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 4432; (b) P. S. Braterman, *Metal Carbonyl Spectra*, Academic Press, London, 1975, p.37.

Vergelyking 3.12 kan na vir K opgelos word om vergelyking 3.14 te gee.:

$$2K = k(2) + k(1) + 4k(\text{int}) \pm \{[k(2) - k(1) + 4k(\text{int})]^2 + 16k(\text{int})^2\}^{1/2} \quad (3.14)$$

Daar is dus twee wortels vir K in die geval van die A_1 -modus, waarvan een die A_1^1 - en die ander die A_1^2 -frekwensie verteenwoordig. $k(\text{int})$ is gewoonlik twee orde groottes kleiner as $k(1)$ en $k(2)$. $k(2)$ behoort ook groter te wees as $k(1)$ in komplekse waarin 'n ligand wat minder aanspraak maak op metaal- d_π -elektrone as CO (soos 'n isosianied) voorkom. Laasgenoemde stelling spruit vanuit die veronderstelling dat CO-groepe *trans* tot 'n isosianiedligand dieselfde metaal d_π -orbitaal as die isosianied deel en groter π -terugdonasie in die π^* -antibindende CO-orbitale en gevolglik 'n laer C-O-bindingsorde, as die CO-groepe *cis* daartoe ondervind. 'n Laer kragkonstante/rekparameter word dus verwag.

Deur vergelykings 3.13 en 3.14 te vergelyk is dit duidelik dat in die lig van bg. aannames, een van die A_1 -rekfrekwensies (A_1^1) altyd hoër sal wees as die E -rekfrekwensie.⁸⁴ Die relatiewe frekwensies van die ander A_1 - en die E -rekvibrasies hang egter van die relatiewe grootte van $[k(2) - k(1)]$ en $k(\text{int})$ af. Indien $k(\text{int})$ en $[k(2) - k(1)]$ relatief groot is, soos dikwels die geval is, sal die negatiewe wortelterm in vergelyking 3.14 ook groot wees en die frekwensie van die A_1^2 -band laer as dié van die E -band wees. Dit is egter ook moontlik dat beide $k(\text{int})$ en $[k(2) - k(1)]$ relatief klein is sodat die A_1^2 -rekfrekwensie hoër as die E -frekwensie voorkom. Dit is ook dikwels die geval dat die negatiewe wortelterm in vergelyking 3.14 so 'n waarde het dat die E - en die A_1^2 -bande baie na aan mekaar in die frekwensiegebied lê en, veral waar oplosmiddelverbreding voorkom, nie geskei kan word nie.

Tabel 3.8 Infraroidata vir kompleks **18** (karbonielrekvibrasies)

| Kompleks | $\nu(\text{CO}) / \text{cm}^{-1}$ | | | |
|-----------------------|-----------------------------------|-----------|--------------|--------------|
| | A_1^1 | B_2 | E | A_1^2 |
| 18^b | 2060 (m) | 1999 (sw) | 1944 (bs) | 1968 (st,sk) |
| 18^a | 2059 (m) | 1996 (sw) | 1951 (st,br) | |

^aNujolspektrum ^bGemeet in CH_2Cl_2

⁸⁴L. M. Haines en M. H. B. Studdard, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1969, **12**, 53.

Die $\nu(\text{CO})$ -waardes vir kompleks **18** stem goed ooreen met dié van die (siloksifeniel)-isosianiedkompleks **1c** (Skema 3.22) wat bande by $\nu(\text{CO})$ -waardes van 2060, 1992 en 1945 cm^{-1} toon.

Die infraroidata vir die isosianiedrekivrasie van kompleks **18** is soos volg:

$$\nu(\text{CN}) / \text{cm}^{-1} = 2145 (\text{CH}_2\text{Cl}_2); 2148 (\text{nujol})$$

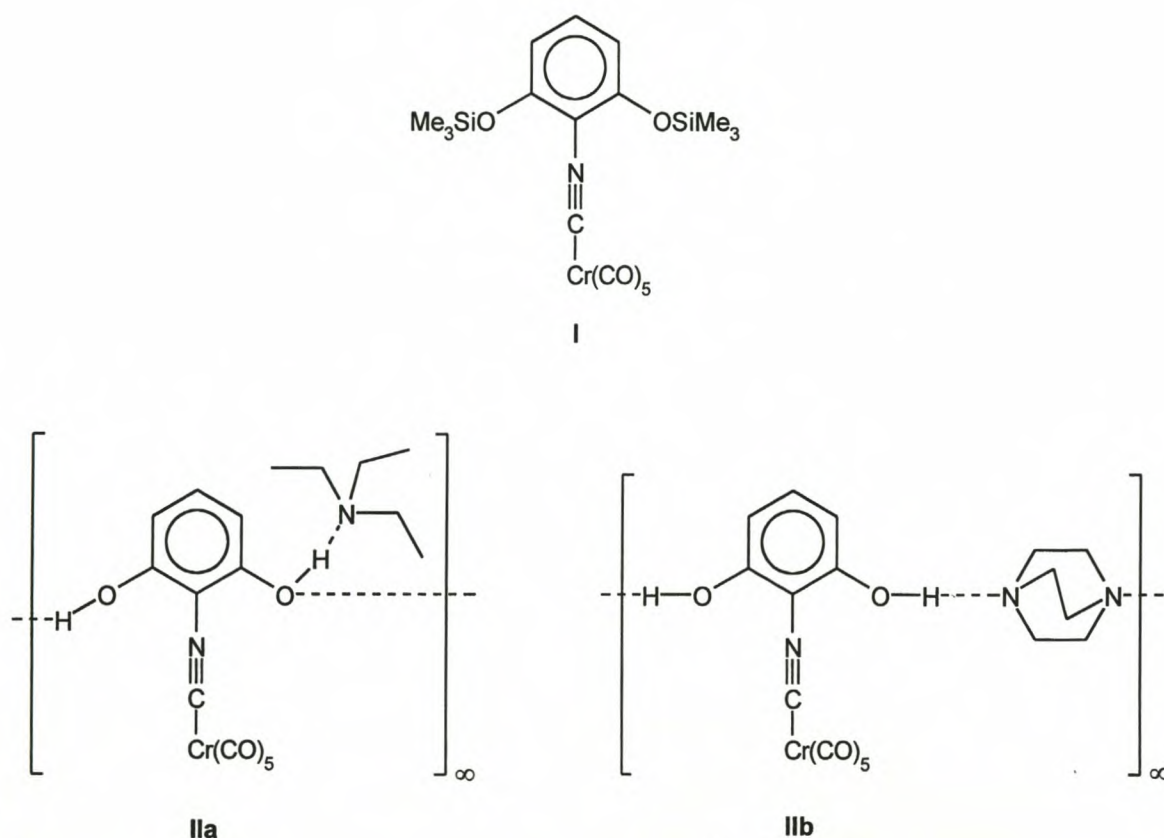
Hierdie waarde stem goed ooreen met dié van die soortgelyke gesillileerde Cr-verbinding **1c** (Skema 3.22) ($\nu(\text{CN}) = 2149 \text{ cm}^{-1}$) van Hahn et al.⁸⁵ Die NEt_3 - en DABCO-gestabiliseerde dihidrosiefeniel-Cr-komplekse **IIa** en **IIb** (Figuur 3.6) het CN-rekivrasies by onderskeidelik 2154 en 2149 cm^{-1} (DABCO: 1,4-di-asabisiklo[2.2.2]oktaan). Die eienskappe van die C-N-binding in kompleks **18** stem dus baie ooreen met hierdie komplekse. Indien die (hidrosiefeniel)isosianiedkompleks egter nie gestabiliseer word nie, is daar 'n ewewig tussen die yldeen en die isosianied soos reeds in Skema 3.24, Afdeling 3.2.2.1 aangetoon is. Sonder stabilisering is die C-N-rekivrasie van kompleks **IV** (Skema 3.24) 2128 cm^{-1} . Soos reeds in Afdeling 3.2.2.1 genoem, word die isosianiedkoolstof gedestabiliseer t.o.v. nukleofiele aanval deur die mate van π -elektron-terugdonasie vanaf die metaal in die π^* -antibindende orbitale van die CNR-ligand. Die kragkonstante vir die C-N-rekivrasie, wat vanaf die C-N-rekivrasie bereken kan word, is 'n maatstaf vir die mate van π -terugdonasie wat in 'n isosianiedkompleks bestaan. Vanuit Hahn en sy medewerkers se ervaring kan gesê word dat vir 'n volledige omskakeling na die karbeenkompleks 'n kragkonstante van groter as 1730 N m^{-1} nodig is. Cotton se metode vir die bepaling van kragkonstantes vir CO-rekivrasies kan aangepas word vir C-N-rekivrasies deur die gereduseerde CO-massa met dié van CN te vervang. Die vergelyking vir die kragkonstante van die C-N-vibrasie in N m^{-1} is dan soos volg:

$$k = \frac{\lambda}{\mu} = \frac{[(5.8890 \times 10^{-6})\nu^2]}{0.1546} \quad (3.15)$$

waarin: k = kragkonstante
 $\lambda = (5.8890 \times 10^{-5})\nu^2$
 μ = resiproke van die gereduseerde massa van CN
 $= (12.01 + 14.01) \div (2.01 \times 14.01) = 0.1546$

⁸⁵F. E. Hahn, M. Tamm en T. Lügger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 1356.

In die geval van kompleks **IV** in Skema 3.24 is die kragkonstante vir die C-N-reekvibrasie 1725 N m^{-1} en is die omskakeling na die karbeenkompleks onvolledig. Vir die gestabiliseerde hidroksifenielkomplekse **IIa** en **IIb** (Figuur 3.6) is die kragkonstantes nog hoër as in kompleks **IV** se geval (1767 en 1759 N m^{-1} onderskeidelik) en behoort volledige karbeenkompleksvorming plaas te vind. Alhoewel die byvoeging van die amiene by kompleks **IV** dus die isosianiedkoolstof meer aktief vir nukleofiele aanval laat, word die intramolekulêre aanval deur stabilisering m. b. v. N--H-waterstofbindings verhoed sodat slegs die isosianiedkomplekse **IIa** en **IIb** gevorm word.



Figuur 3.6 Isosianiedkomplekse gestabiliseer teen intramolekulêre siklisering

Kompleks **18** se kragkonstantes in CH_2Cl_2 en nujol is onderskeidelik 1753 en 1757 N m^{-1} wat dui op die relatiewe swak π -terugdonasie vanaf die Cr^0 -sentrum na die C-N-ligand. Omdat CO so 'n goeie π -akseptor is en die elektronryk Cr^0 -sentrum waarskynlik hoofsaaklik na die vyf karbonielligande in kompleks **18** terugdoneer, vind min terugdonasie in die π^* -

anti-bindende orbitale van die C-NR-ligand plaas. Soos genoem is die *bis*(siklopentadiëniel)-titaanchloriedgroep verantwoordelik vir die stabilisering van kompleks **18** teen intramolekulêre karbeenvorming. Hahn en Tamm⁸⁶ het gevind dat indien een van die CO'e in 'n die pentakarbonielwolframkompleks **IIa** (Skema 3.22, Afdeling 3.2.2.1) met 'n goeie σ -donor soos PPh₃ vervang word, die kragkonstante van die C-N-rekvibrasie vanaf 1746 N m⁻¹ na 1706 N m⁻¹ verander, sodat die isosianiedkompleks die hoofkomponent in die isosianied/karbeen-ewewig is.

Tabel 3.9 bevat die infraroidata vir die karbonielrekvibrasies van die dimeriese isosianiedkompleks **19**. *Cis*-[L₂M(CO)₅]-komplekse het C_{2v}-simmetrie en vier infrarooi-aktiewe vibrasies word in die karbonielfrekwensiegebied verwag. Die twee CO-groepe *trans* tot mekaar gee aanleiding tot 'n simmetriese vibrasie, A₁¹ en 'n antisimmetriese vibrasie, B₂. Die ander twee CO-groepe gee aanleiding tot die A₁²-en B₂-vibrasies. Die vibrasiemodusse word in Skema 3.25 getoon.⁸⁷

Soos in die geval van [LM(CO)₅]-tipe komplekse, word verwag dat die A₁¹-vibrasie die hoogste frekwensie sal hê en 'n lae intensiteit.⁸⁸ Die B₁-band behoort die laagste frekwensie te hê, terwyl die volgorde van die A₁²- en B₂-bande afhang van die tipe verbinding en die oplosmiddel. Dit kan verwag word dat die B₂-band die sterkste sal wees.⁸⁹ In die geval van kompleks **19** se spektrum wat in CH₂Cl₂ opgeneem is, is slegs 'n skerp mediumgrootte band by 2010 cm⁻¹ en 'n breë band met effense skouers aan weerskante by 1924 cm⁻¹ waargeneem. Die hoë-frekwensieband is aan die A₁¹-vibrasie toegeken, terwyl die sterk breë band waarskynlik aan die B₂-vibrasie behoort wat met beide die A₁²- en B₁-vibrasies oorvleuel. Die gebied waarbinne die frekwensies val stem goed ooreen met die KBr-spektrum van die tetrakarbonielchroom(0)-kompleks waarin die baie soortgelyke didentate isosianiedligand **L4** (Skema 3.21) voorkom (ν (CO): 2005 (st), 1950 (st, sk), 1925 (bs) en 1902 cm⁻¹ (bs)).⁹⁰

⁸⁶F. E. Hahn en M. Tamm, *Organometallics*, 1995, **14**, 2597.

⁸⁷L. E. Orgel, *Inorg. Chem.*, 1962, **1**, 25.

⁸⁸F. A. Cotton en C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 4432.

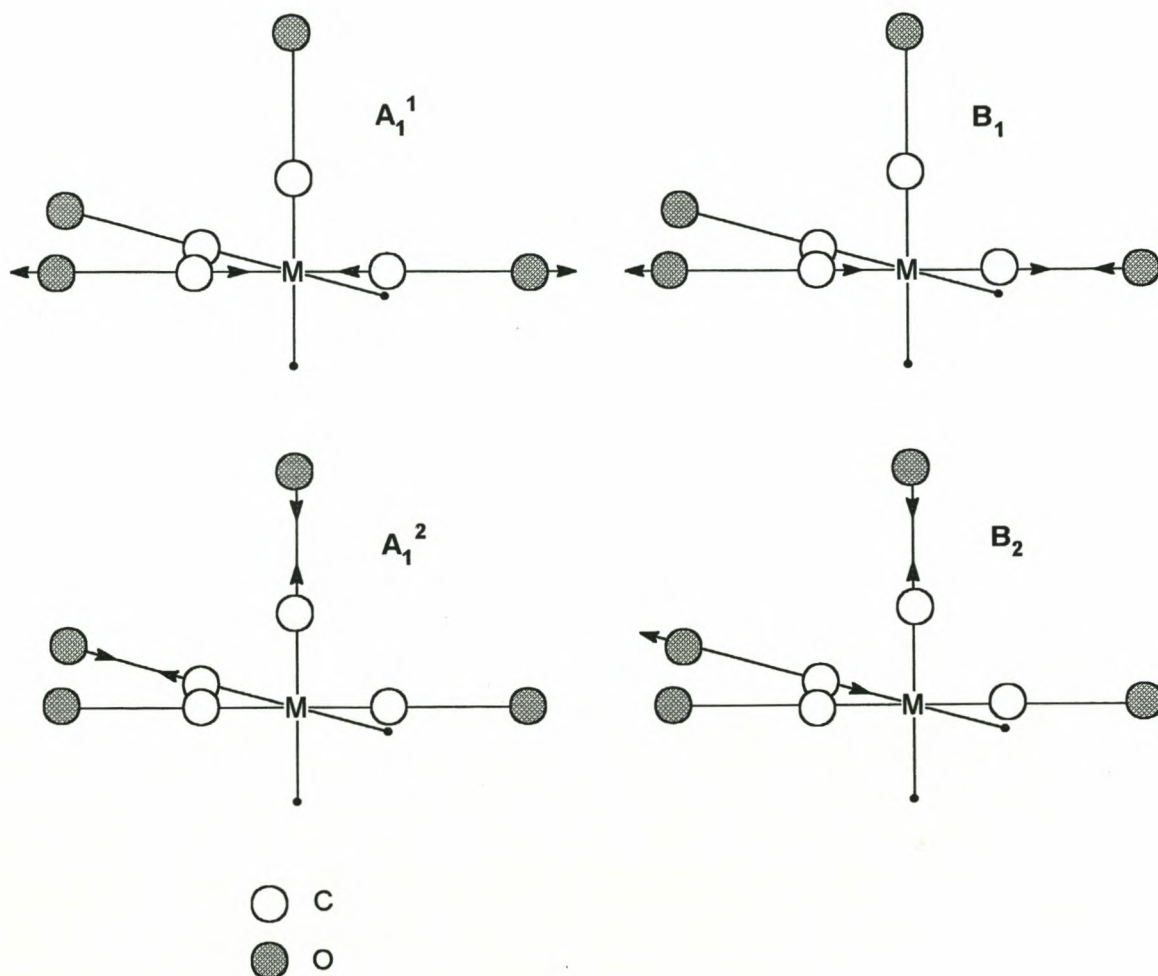
⁸⁹P. S. Braterman, *Metal Carbonyl Spectra*, Academic Press, London, 1975, p. 254

⁹⁰F. E. Hahn, M. Tamm, L. Imhof en T. Lügger, *J. Organomet. Chem.*, 1996, **526**, 149.

Tabel 3.9 Infraroidata vir kompleks 19 (karbonielrekvibrasies)

| Kompleks | $\nu(\text{CO}) / \text{cm}^{-1}$ | | | |
|-----------------|-----------------------------------|---------|--------------|-------|
| | A_1^1 | A_1^2 | B_2 | B_1 |
| 19 ^b | 2010 (m) | | 1924 (st,br) | |

^bGemeet in CH_2Cl_2



Skema 3.25

Die frekwensies en toekenning van kompleks 19 se isosianiedrekvibrasies word in Tabel 3.10 getoon. Die isosianiedgroepe het C_{2v} -simmetrie en twee infrarooi-aktiewe rekvibrasies word verwag. Die simmetriese A_1 -vibrasie het waarskynlik 'n hoër frekwensie as die antisimmetriese B_1 -vibrasie. Die relatiewe intensiteite vir enige $[L_nM(\text{CNR})_2]$ -tipe kompleks

se simmetriese- (+) en antisimmetriese (-) vibrasie kan soos volg in terme van die hoek tussen die twee isosianiedligande, θ , uitgedruk word:

$$I(+)/I(-) = \tan^2(\theta/2) \quad (3.15)$$

Indien $\theta = 180^\circ$ sal die simmetriese vibrasie verdwyn, terwyl dieselfde intensiteite vir beide vibrasies verwag word indien $\theta = 90^\circ$ soos wat die geval in kompleks **19** is.

Tabel 3.10 Infraroidata vir kompleks **19**
(isosianiedrekvibrasies)

| Kompleks | $\nu(\text{CN}) / \text{cm}^{-1}$ | |
|-----------------------|-----------------------------------|----------|
| | A_1 | B_1 |
| 19^b | 2151 (m) | 2111 (m) |

^bGemeet in CH_2Cl_2

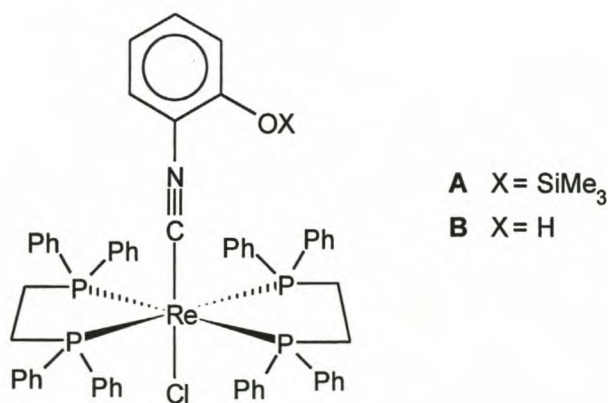
Die vergelykbare tetrakarbonielchrom(0)kompleks, met **L4** (Skema 3.21) as ligand, se isosianiedrekvibrasies kom by 2137 en 2082 cm^{-1} voor wat beduidend laer is as dié van kompleks **19**, alhoewel dit in KBr opgeneem is. Die C-N-bindingsorde in kompleks **19** is dus hoër as in die genoemde verwante kompleks wat, in plaas van 'n Cp_2Ti -brug tussen die twee fenoksigroepe, 'n $-\text{CH}_2$ -groep bevat. Die hoër frekwensies in kompleks **19** kan dus slegs deur die $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ -eenheid geïnduseer word aangesien die omgewing van die chroom-sentra in die twee komplekse identies is. Redes vir hierdie frekwensieverskuiwing is egter nie voor-die-hand-liggend nie.

C. Massaspektrometrie

Die massaspektrometriese data van die mono(isosianiedkompleks) **18** word in Tabel 3.11 getoon en die fragmentasiepatrone in Skema 3.27. Tabel 3.12 bevat die massaspektrometriese data vir die diisosianiedkompleks **19** en die fragmentasieroetes word in Skema 3.28 uiteengesit.

In die spektra van beide komplekse is die molekulêre ioon afwesig. Die $[M - H]^+$ -ione (m/z 522 vir **18** en 577 vir **19**) is die swaarste ione in die spektra. Talle pieke in beide spektra

toon ook die teenwoordigheid van die $\text{CNC}_6\text{H}_3\text{OTi}$ -eenheid wat een waterstofatoom kortkom. Karbonielkomplekse van W^0 en Cr^0 met (hidroksifeniel)isocyaniedligande deur Hahn et al. berei, toon relatiewe sterk M^+ -pieke en die aanvanklike verlies van 'n waterstofatoom word nie gemeld nie.⁹¹ $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OAr})\text{Cl}]$ -komplekse ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ -3, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ -2, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ -4, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ -3, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3$ -3, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}(\text{O})\text{Ph}$) toon ook slegs die M^+ -piek.⁹² Die (siloksifeniel)isocyaniedrhenium(I)-kompleks **A** (Skema 3.28) toon wel die $[M - \text{H}]^+$ -ioon asook die $[M - \text{H} - \text{L}]^+$ -ioon ($\text{L} = \text{dppe}$) met sterk relatiewe intensiteite. Die analoë hidroksifenielkompleks **B** in Skema 3.26 toon egter ook net die M^+ -ioon en die ione wat met die verdere verlies van ligande ooreenstem.⁹³ Soos ook uit die IR-spektrum van kompleks **18** blyk, is die elektroniese eienskappe van die $o\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{Ti}(\text{Cl})\text{Cp}_2$ -ligand waarskynlik in goeie ooreenstemming met dié van die $o\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ -ligand. Die waterstofverlies wat in die spektra van komplekse **18**, **19** en **A** (Skema 3.26) voorkom, is dus vermoedelik 'n gevolg van die gelyktydige teenwoordigheid van 'n $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cl})$ - of SiMe_3 -groep en 'n L_nMCN -groep aan die aromatiese ring. Die relatiewe posisies van hierdie twee groepe aan die ring mag 'n rol speel, maar geen data is huidiglik beskikbaar om enige gevolgtrekkings hieroor te kan maak nie.



Skema 3.26

⁹¹(a) F. E. Hahn, M. Tamm en T. Lügger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 1356; (b) F. E. Hahn en M. Tamm, *Organometallics*, 1995, **14**, 2597; (c) F. E. Hahn en M. Tamm, *Inorg. Chim. Acta*, 1999, **288**, 47.

⁹²B. S. Kalirai, J. -D. Foulon, T. A. Hamor, C. J. Jones, P.D. Beer en S. P. Fricker, *Polyhedron*, 1991, **10**, 1847.

⁹³F. E. Hahn en L. Imhof, *Organometallics*, 1997, **16**, 763.

'n Vergelyking van die spektrum van die didentate isosianiedkompleks **19** met dié van die *cis*-[(L4)M(CO)₄]-komplekse (M = Cr, Mo; L4 in Skema 3.21) bevestig die vermoede dat die titanoseeneenheid aan die fenoksigroep/e gebind moet wees om die [M - H]⁺-ioon te lewer, aangesien die spektra van laasgenoemde komplekse slegs die M⁺-ione toon.⁹⁴

Twee ione ontstaan vanuit die molekulêre ioon van die mono(isosianiedkompleks) **18**. Die [M - H]⁺-ioon asook die [(CO)₅Cr{CNC₆H₄O}]⁺-ioon, wat deur die verlies van 'n [Cp₂TiCl]-fragment vanuit M⁺ ontstaan, is waargeneem. Laasgenoemde ioon verloor een CO-groep gevolg deur die gelyktydige verlies van die orige vier CO-groepe en die opname van 'n waterstofatoom om [Cr{CNC₆H₄OH}]⁺ te vorm. Die [M - H]⁺-ioon verloor 'n Cl-atoom en vyf CO-groepe in enige volgorde om die [Cr{CNC₆H₃O}TiCp₂]⁺-ioon wat 'n verdere Cp-groep verloor om [Cr{CNC₆H₃O}TiCp₂]⁺ te lewer, te vorm. Die [Cr{CNC₆H₃O}Ti(Cl)Cp₂]⁺-ioon, wat ontstaan deur die verlies van vyf CO-groepe van die [M - H]⁺-ioon, ondergaan buiten Cl-atoomverlies ook die verlies van 'n Cp-groep of 'n [Cr{CNC₆H₃O}]-fragment om onderskeidelik [Cr{CNC₆H₃O}Ti(Cl)Cp]⁺ of [Cp₂TiCl]⁺ te lewer. Verlies van 'n Cl-atoom vanaf eersgenoemde ioon lewer die [Cr{CNC₆H₃O}TiCp]⁺-ioon wat óf 'n [{CNC₆H₃O}TiCp]-fragment óf 'n Cr-atoom verloor om [Cr]⁺ of [{CNC₆H₃O}TiCp]⁺ te vorm. Laasgenoemde ioon verloor 'n CpTi-fragment om die [CNC₆H₃O]⁺-ioon te lewer waaruit [C₆H₃O]⁺ deur CN-verlies ontstaan of die [CNC₆H₄OH]⁺-ioon vanuit die kombinasie met twee waterstofatome vorm. [Cp₂Cr]⁺ vorm nadat die [Cr]⁺-ioon gelyktydig met twee Cp-groepe in die massaspektrometer reageer. Deur die verlies van Cp-groepe en 'n Cl-atoom in enige volgorde word die [TiCl]⁺-ioon en die [CpTi]⁺-ioon vanuit [Cp₂TiCl]⁺ verkry. [CpTi]⁺ verloor 'n Ti-atoom om [Cp]⁺ te lewer wat 'n verdere asetileenverlies ondergaan om [C₃H₃]⁺ te vorm.

Die [M - H]⁺-ioon van die diisosianiedkompleks **19** volg twee hooffragmentasieroetes. In die eerste roete verloor die [M - H]⁺-ioon 'n [CNC₆H₄O]-fragment sodat [(CO)₄Cr{CNC₆H₃O}-TiCp₂]⁺ vorm. Hierdie ioon verloor gelyktydig [{CNC₆H₃O}TiCp₂] en twee CO-groepe om die [Cr(CO)₂]⁺-ioon te lewer, óf ondergaan die gelyktydige verlies van vier CO-ligande om [Cr{CNC₆H₃O}TiCp₂]⁺ te vorm. Laasgenoemde ioon verloor [Cp₂Ti] en kombineer met 'n H-atome om [Cr{CNC₆H₄OH}]⁺ te lewer. Die [Cr(CO)₂]⁺-ioon ondergaan die stapsgewyse verlies van twee CO-groepe. Daar vind weer eens 'n kombinasie van die [Cr]⁺-ioon met twee Cp-groepe plaas om [Cp₂Cr]⁺ te vorm.

Die tweede fragmentasieroete behels die gelyktydige verlies van 'n waterstof en 'n [(CO)₄Cr]-fragment vanaf die [M - H]⁺-ioon om [{CNC₆H₃O}TiCp₂]⁺ te lewer. Hierdie ioon verloor stapsgewys 'n [{CNC₆H₃O}TiCp₂]-groep en 'n CN-groep om [C₆H₃O]⁺ te vorm, of

⁹⁴F. E. Hahn, M. Tamm, L. Imhof en T. Lügger, *J. Organomet. Chem.*, 1996, **526**, 149.

ondergaan die verlies van 'n $[(CNC_6H_3O)_2TiCp]$ -fragment om die $[Cp]^+$ -ioon te lewer. $[CpH]^+$ ontstaan vanuit die kombinasie van die $[Cp]^+$ -ioon met 'n waterstofatoom en deur 'n asetileenverlies vorm die $[C_3H_3]^+$ -ioon vanuit $[Cp]^+$.

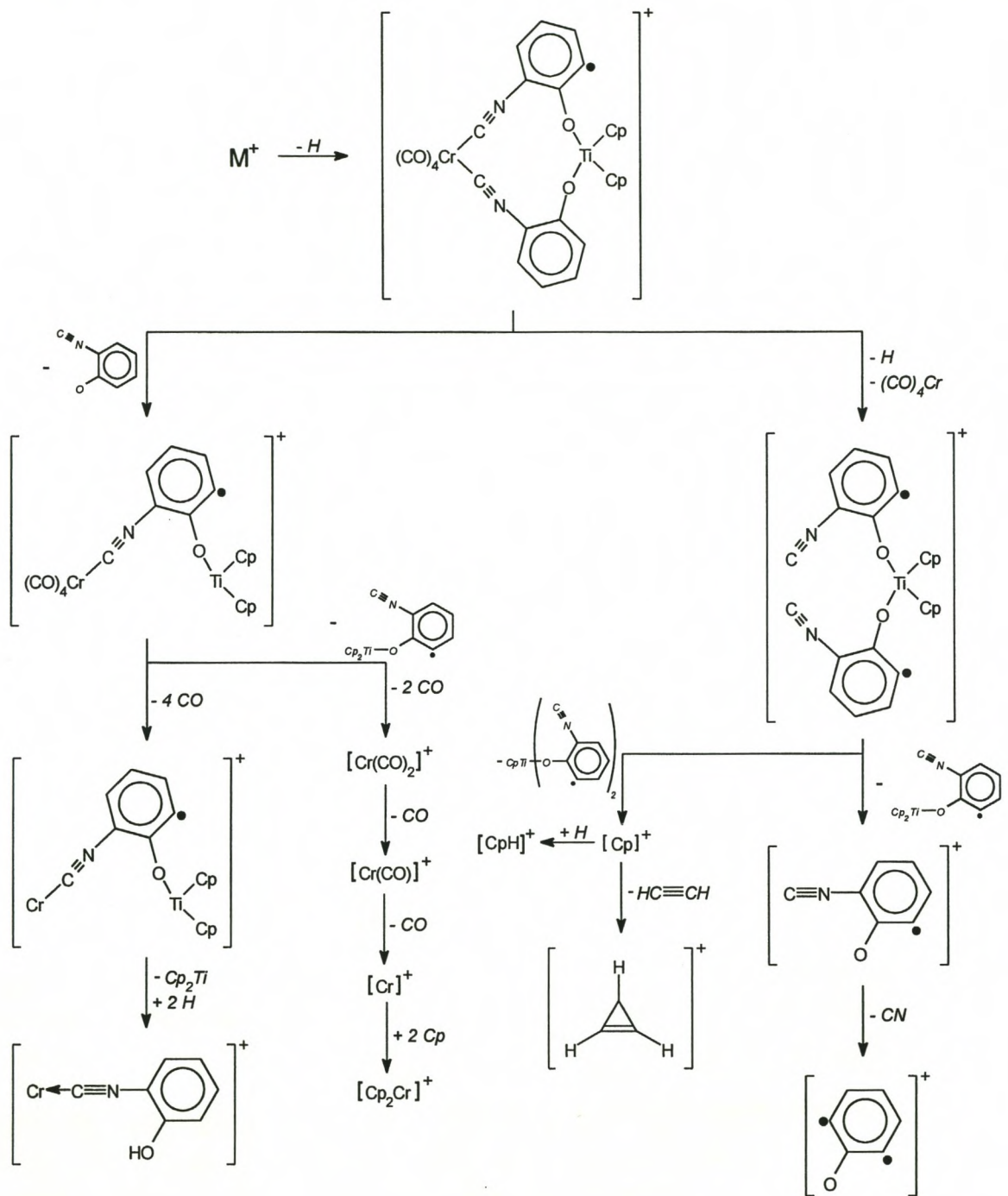
Tabel 3.11 Massaspektrometriese data vir kompleks 18

| Kompleks | m/z | I ^a | Fragmentioon |
|----------|-----|----------------|--|
| 18 | 522 | 4 | $[M - H]^+$ |
| | 494 | 4 | $[M - H - CO]^+$ |
| | 487 | 2 | $[M - H - Cl]^+$ |
| | 466 | 3 | $[M - H - 2CO]^+$ |
| | 459 | 11 | $[M - H - Cl - CO]^+$ |
| | 438 | 4 | $[M - H - 3CO]^+$ |
| | 431 | 3 | $[M - H - Cl - 2CO]^+$ |
| | 410 | 17 | $[M - H - 4CO]^+$ |
| | 403 | 8 | $[M - H - Cl - 3CO]^+$ |
| | 382 | 70 | $[M - H - 5CO]^+$ |
| | 375 | 5 | $[M - H - Cl - 4CO]^+$ |
| | 347 | 57 | $[M - H - Cl - 5CO]^+$ |
| | 317 | 17 | $[M - H - 5CO - Cp]^+$ |
| | 310 | 5 | $[(CO)_5Cr\{CNC_6H_4O\}]^+$ |
| | 282 | 6 | $[(CO)_4Cr\{CNC_6H_4O\}]^+ /$ $[Cr\{CNC_6H_4O\}TiCp]^+$ |
| | 230 | 81 | $[(CNC_6H_3O)TiCp]^+$ |
| | 213 | 48 | $[Cp_2TiCl]^+$ |
| | 182 | 34 | $[Cp_2Cr]^+$ |
| | 178 | 86 | $[Cp_2Ti]^+$ |
| | 171 | 28 | $[Cr\{CNC_6H_4OH\}]^+$ |
| | 148 | 66 | $[CpTiCl]^+$ |
| | 119 | 12 | $[CNC_6H_4OH]^+$ |
| | 117 | 12 | $[CNC_6H_3O]^+$ |
| | 113 | 12 | $[CpTi]^+$ |
| | 91 | 8 | $[C_6H_3O]^+$ |
| | 83 | 9 | $[TiCl]^+$ |
| 65 | 12 | $[Cp]^+$ | |
| 52 | 57 | $[Cr]^+$ | |

| Kompleks | m/z | I ^a | Fragmentieon |
|----------|-----|----------------|---|
| | 43 | 28 | [HOCN] ⁺ |
| | 39 | 14 | [C ₃ H ₃] ⁺ |
| | 32 | 13 | [O ₂] ⁺ |
| | 28 | 100 | [CO] ⁺ / [N ₂] |

Tabel 3.12 Massaspektrometriese data vir kompleks 19

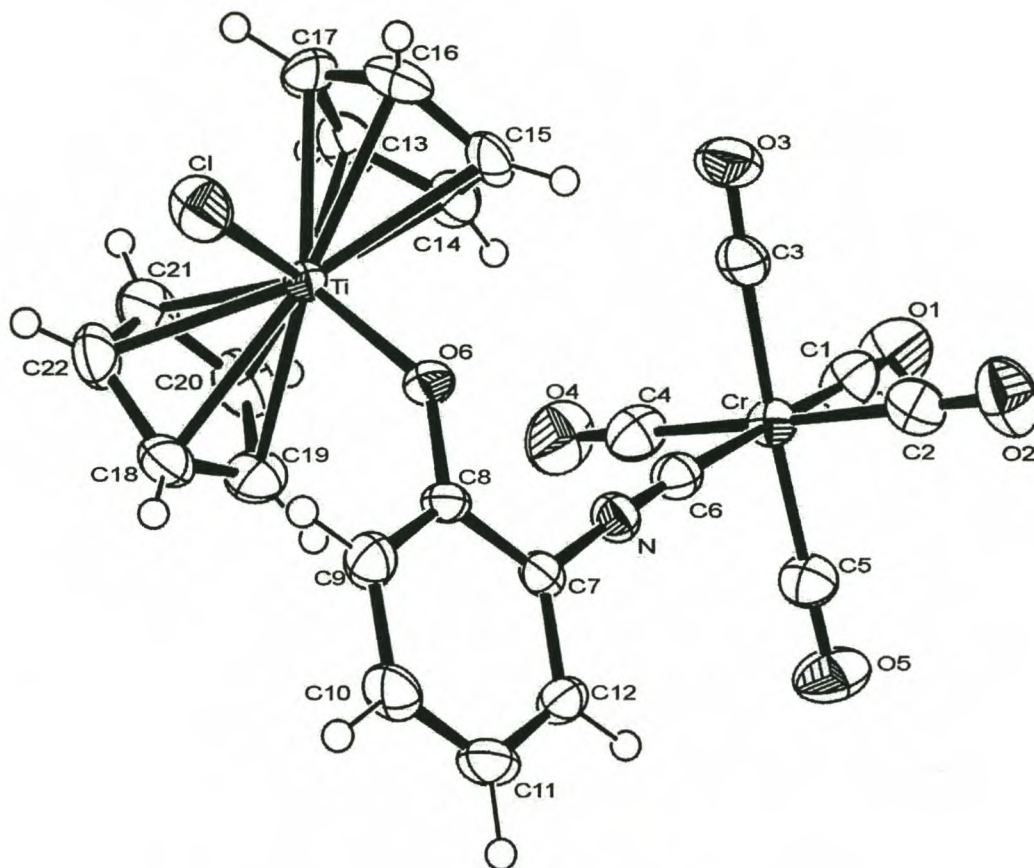
| Kompleks | m/z | I ^a | Fragmentieon |
|-----------|-----|----------------|--|
| 19 | 577 | 0.1 | [M - H] ⁺ |
| | 459 | 1 | [(CO) ₄ Cr{CNC ₆ H ₃ O}TiCp ₂] ⁺ |
| | 412 | 1 | [M - 2H - Cr(CO) ₄] ⁺ |
| | 347 | 5 | [Cr{CNC ₆ H ₃ O}TiCp ₂] ⁺ |
| | 231 | 1 | [(CNC ₆ H ₄ O)TiCp] ⁺ |
| | 182 | 54 | [Cp ₂ Cr] ⁺ |
| | 171 | 5 | [Cr{CNC ₆ H ₄ OH}TiCp] ⁺ |
| | 117 | 46 | [CNC ₆ H ₃ O] ⁺ |
| | 108 | 8 | [Cr(CO) ₂] ⁺ |
| | 91 | 5 | [C ₆ H ₃ O] ⁺ |
| | 80 | 12 | [Cr(CO)] ⁺ |
| | 66 | 11 | [CpH] ⁺ |
| | 65 | 10 | [Cp] ⁺ |
| | 52 | 55 | [Cr] ⁺ |
| | 39 | 8 | [C ₃ H ₃] ⁺ |
| | 28 | 100 | [CO] ⁺ |



Skema 3.28

3.2.2.3 Kristal- en molekulêre struktuur van $[(\text{CO})_5\text{CrCNC}(\text{C}_4\text{H}_4)\text{COTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2]$ (**18**)

Die molekulêre struktuur van kompleks **18**, asook die benaming van die atome, word in Figuur 3.7 getoon. Tabel 3.13 bevat geselekteerde bindingslengtes en -hoeke.



Figuur 3.7 Molekulêre struktuur van kompleks **18**

Die vyf karbonielgroepe en die isosianiedligand vorm 'n oktraëdriese konfigurasie rondom die sentrale Cr-atoom. Die fenoksi-eenheid (O6 en C7-C12), CN-groep (C6 en N), Cr-atoom en karbonielgroep *trans* tot die isosianiedligand is basies planêr. Die C6-atoom toon die grootste afwyking, 0.153(3) Å, vanaf die vlak wat deur hierdie atome gedefinieer word. Die Ti-atoom lê 1.081(3) Å bokant hierdie vlak wat duidelik in Figuur 3.8 gesien kan word. Vanuit Figuur 3.8 is dit ook duidelik dat die genoemde vlak byna in dieselfde vlak as twee van die karbonielgroepe *cis* tot die isosianiedligand lê maar dat die fenielring effens uit hierdie vlak gebuig is om die N-C7-binding.

Tabel 3.13 Geselekteerde bindingslengtes(Å) en -hoeke(°) vir kompleks **18**

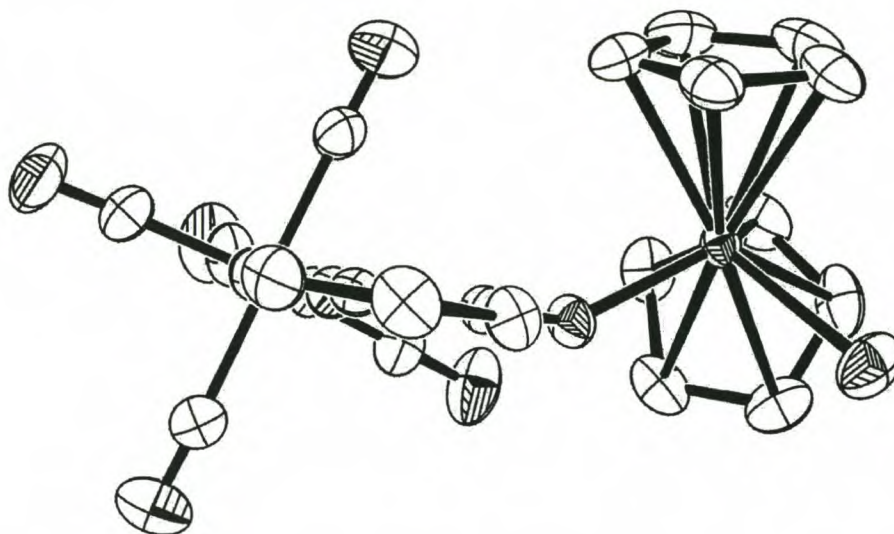
| | | | |
|----------|----------|----------|----------|
| Cr-C1 | 1.881(4) | Cr-C2 | 1.914(4) |
| Cr-C3 | 1.896(4) | Cr-C4 | 1.906(4) |
| Cr-C5 | 1.901(4) | Cr-C6 | 1.996(3) |
| C1-O1 | 1.137(4) | C2-O2 | 1.134(5) |
| C3-O3 | 1.138(4) | C4-O4 | 1.130(5) |
| C5-O5 | 1.141(4) | C6-N | 1.156(4) |
| N-C7 | 1.397(4) | C7-C8 | 1.398(4) |
| C8-C9 | 1.398(4) | C9-C10 | 1.394(5) |
| C10-C11 | 1.368(5) | C11-C12 | 1.378(5) |
| C12-C7 | 1.391(4) | C8-O6 | 1.327(3) |
| Ti-O6 | 1.906(2) | Ti-Cl | 2.377(1) |
| Ti-C13 | 2.388(3) | Ti-C14 | 2.367(3) |
| Ti-C15 | 2.415(3) | Ti-C16 | 2.399(3) |
| Ti-C17 | 2.363(3) | Ti-C18 | 2.423(3) |
| Ti-C19 | 2.400(3) | Ti-C20 | 2.360(3) |
| Ti-C21 | 2.352(4) | Ti-C22 | 2.410(3) |
| C1-Cr-C6 | 176.6(2) | C2-Cr-C4 | 178.6(2) |
| C3-Cr-C5 | 176.3(2) | Cr-C6-N | 174.1(3) |
| C6-N-C7 | 177.7(3) | C8-O6-Ti | 140.3(2) |
| O6-Ti-Cl | 95.74(7) | | |

Die oktaëder rondom die Cr-sentrum is effens versteurd, sodat die drie *trans* C-Cr-C-hoeke almal kleiner as 180° is en van die [Cp₂TiCl]-eenheid af wegbuig. Die oorsaak hiervan is dus waarskynlik steriese hindering. Die Cr-C6-N-hoek (174.1(3)°), die byna lineêre C6-N-C7-hoek (177.7(3)°) en die C6-N-bindingslengte (1.156(4) Å) stem goed ooreen met die ooreenstemmende hoeke in ander, siloksi- of (hidroksifeniel)isosianiedkomplekse waarin uiters geringe terugdonasie na die isosianiedligand vanaf die metaal plaasvind. Vir kompleks **Ila** (Skema 3.22) is waardes van onderskeidelik 177.7(10)°, 172.8(12)° en 1.164(13) Å gevind.⁹⁵ Inderwaarheid stem die C6-N-C7-hoek en die C6-N-bindingslengte van kompleks **18** direk ooreen met die ooreenkomstige waardes vir die vrye didentate isosianiedligand, (CNC₆H₄O-2)₂CH₂, (C6-N-C7: 177.9(2) en 178.0(2)°; C6-N: 1.152(3) en 1.150(3) Å) wat die swak π-terugdonasie na die isosianiedligand in kompleks **18** bevestig.⁹⁶

⁹⁵F. E. Hahn, M. Tamm en T. Lügger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 1356.

⁹⁶F. E. Hahn, M. Tamm, L. Imhof en T. Lügger, *J. Organomet. Chem.*, 1996, **526**, 149.

In komplekse waarin hierdie (d-p) π -terugdonasie betekenisvol is, verklein die $C_{\text{isosianied-N-C}}$ hoek aansienlik soos in die Re^I -kompleks, $trans\text{-}[ReCl(CNCH_3)(dppe)_2]$, wat 'n $C_{\text{isosianied-N-C}}$ hoek van $139.4(10)^\circ$ het.⁹⁷ In 'n kompleks soos hierdie is die $N_{\text{isosianied}}$ -atoom baie na aan sp^2 -gehibridiseerd en is die bydrag van resonansstrukture E en F in Skema 3.8, Afdeling 3.1.2 baie belangrik.



Figuur 3.8 Planêre vlak met die afwyking van die $[Cp_2TiCl]$ -eenheid daarvan.

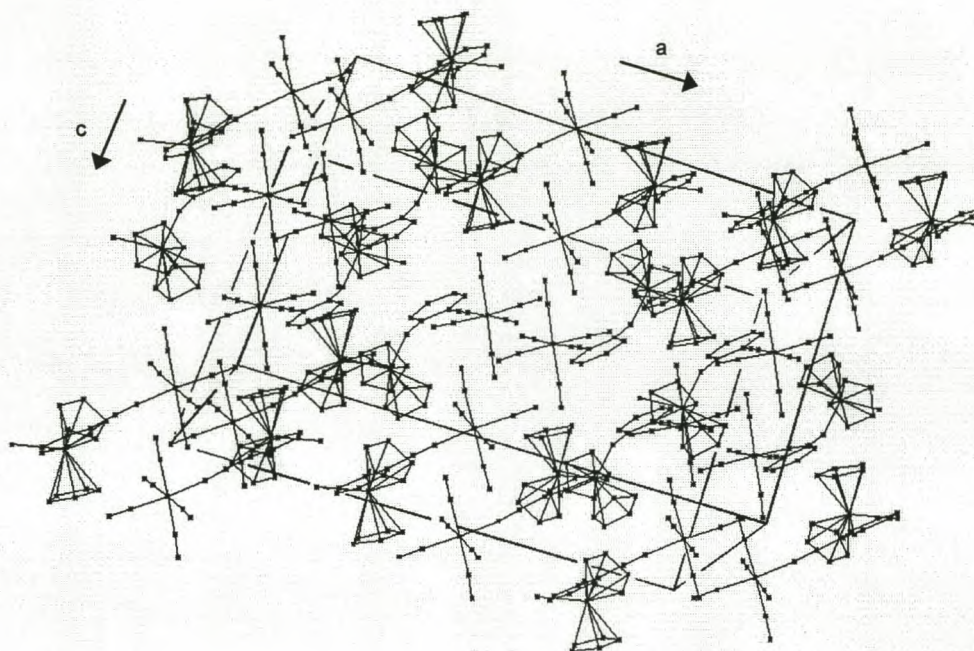
Die twee Cp-ligande in kompleks **18** is in 'n verspreide konformasie met middelpuntafstande van 2.072 (C13-C17) en 2.074 (C18-C22) Å vanaf die Ti-sentrum en 'n Cp-Ti-Cp-hoek van 130.98° . Hierdie waardes stem goed ooreen met dié van $[Cp_2Ti(OPh)_2]$ met 'n Cp-Ti-Cp-hoek van 131.4° en 'n $Cp_{\text{middelpunt-Ti}}$ -afstand van 2.089 Å. Die Ti-O-afstand (1.906(2) Å) is effens korter as dié vir 'n Ti-O-enkelbinding (ca 2.0 Å) en die Ti-O- $C_{\text{aromaties}}$ -hoek ($140.32(2)^\circ$) is groot, wat waarskynlik op 'n mate van p_π - d_π -elektron-donasie vanaf die O-atoom na die Ti^{IV} -sentrum dui. Hierdie waardes korreleer weer eens baie goed met dié van $[Cp_2Ti(OPh_2)]$, met waardes van onderskeidelik 1.907(3) Å en $139.2(2)^\circ$.⁹⁸ Die O-Ti-Cl-hoek van 95.74° in kompleks **18** kan met dié van die suurstofgebrugde, dimeriese kompleks $[(Cp_2TiCl)_2O]$ (95.95°),** vergelyk word.⁹⁹

⁹⁷F. E. Hahn en L. Imhof, *Organometallics*, 1997, **16**, 763.

⁹⁸B. S. Kalirai, J. -D. Foulon, T. A. Hamor, C. J. Jones, P. D. Beer en S. P. Fricker, *Polyedron*, 1991, **16**, 1847.

**In gevalle waar die standaardafwykings vir die data van vergelykende strukture nie beskikbaar was nie, is dit in die bespreking weggelaat.

In Figuur 3.9 word die kristalpakking vir kompleks **18** getoon. Geen betekenisvolle intermolekulêre interaksies kom voor nie.



Figuur 3.9 Kristalpakking in kompleks **18**

3.3 Samevatting en moontlikhede vir verdere ondersoek

Twee vrae is aan die begin van hierdie hoofstuk gestel na aanleiding van die resultate wat in Hoofstuk 2 verkry is. 'n Paar sinteses is uitgevoer in 'n poging om antwoorde op hierdie vrae te verkry en verrassende resultate was die gevolg. 'n Samevatting van die bevindings wat gemaak is volg hieronder. Moontlikhede vir verdere ondersoek word kortliks genoem.

(1) Die eerste vraag in Afdeling 3.1.2 was of 'n organiese ligand met nagenoeg dieselfde cheleringspotensiaal as die anioniese tiasoliel-chroomkarbeenkompleks wat in Hoofstuk 2 berei is, ook Ti^{III} -komplekse vanuit $[Cp_2TiCl_2]$ sou vorm. 'n Titaankompleks kon egter nie vanuit die bereide tiasolieltiokarboksilaatligand berei word nie. Die rede vir die inertheid van hierdie ioon t.o.v. koördineringsaan die Ti-sentrum is onseker. Die nukleofilisiteit van die tiokarboksilaat is m.b.v. alkilering, waaruit die S-gemetileerde tiol ester verkry is, getoets. Deur die teenioon van die tiokarboksilaat van Li^+ na Na^+ te verander, is steeds geen produk verkry nie. Selfs S-koördinasie aan die Ti-sentrum het onder verskeie reaksiekondisies ook nie plaasgevind nie. Tinverbindings kon suksesvol vanuit die tiokarboksilaat berei word, maar het ook nie verder met $[Cp_2TiCl_2]$ gereageer nie.

- Dit sou interessant wees om vas te stel of $[Cp_2TiCl(tiasoliel)]$ invoeging met COS ondergaan om die gewenste produk te gee.
- Alternatiewelik kan soortgelyke, heterosikliese verbindings met imienfunksionaliteit, soos piridien en pirimidien, in plaas van 4-metieltiasool aangewend word om tiokarboksilate vir Ti-koördinasie te berei, in die hoop dat die faktore wat die tiasolieltiokarboksilaat inert gelaat het afwesig sal wees in hierdie verbindings.
- Aangesien die negatiewe lading in die tiokarboksilaat in elk geval op die S-atoom gelokaliseer is en 'n C=O- in plaas van die gewenste C=S-binding in hierdie verbinding voorkom, kan tiasolielkarboksilate van 'n tiasool ook oorweeg word om 'n antwoord op die eerste vraag te verkry. Dieselfde onsekerheid oor die reaksiewyse van die tiokarboksilaat sal ook in hierdie geval bestaan en die waarskynlikheid vir η^2 -koördinasie deur die twee suurstofatome van die karboksilaateenheid, in plaas van bidentate $O^{\wedge}N_{tiasoliel}$ -koördinasie, is groot. Dit is nietemin 'n moontlike oplossing vir die koördinasie-inertheid van die tiokarboksilaat.

(2) Die keuse van die asool, nl. bensoksasool, om die tweede vraag in Afdeling 3.1.2 te probeer beantwoord het tot die onverwagte bereiding van twee dikernige isosianiedkomplekse gelei. Die ewig tussen die bensoksasolielanioon en die

litiumisosianiedsout het die agtereenvolgende reaksie van die gelitieerde bensoksasool met $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ en $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ so gerig dat geen karbeenkompleksprodukte verkry is nie. Die opbrengste van die isosianiedkomplekse wat as die hoofprodukte geïsoleer is, was egter baie laag as gevolg van die waarskynlike meganisme ter sprake.

- Die tweede vraag het dus onbeantwoord gebly en ander moontlikhede kan oorweeg word om antwoorde te vind. Isotiasool is 'n asool wat in 'n verdere ondersoek gebruik kan word.
- Ander aromatiese heterosikliese verbindings, wat ook na litiëring 'n stikstof in die posisie langs die gedeprotoneerde koolstof sal bevat, soos piridien, kan ook oorweeg word.
- Indien die voorgestelde reaksieverloop (Skema 3.17, Afdeling 3.2.2.1) vir die vorming van die isosianiedkomplekse korrek is, behoort aansienlik beter opbrengste verkry te word deur Cr-karbonielkomplekse met een of twee labiele ligande, soos $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{thf})]$ en $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{thf})_2]$, in plaas van $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ as uitgangstof te gebruik. Hierdie voorstel asook die uitbreiding van hierdie reaksies na ander metaalkarboniele verdien verdere ondersoek.
- Dit behoort ook moontlik te wees om eers die mono- of diisosianied- $[\text{TiCp}_2]$ -'ligand' te berei deur $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ met die gelitieerde bensoksasool te behandel en dan by 'n geskikte metaalkarbonielverbinding te voeg. Die voordeel van so 'n bereidingsmetode is dat die ligand reeds 'n neutrale spesie is en dat dit dus moontlik kolomchromatografies gesuiwer en spektroskopies geanaliseer kan word voordat dit verder gebruik word. Die uitwerking van die titanoseeneenheid op die eienskappe van die ongekoördineerde isosianiedeeneenheid kan bepaal word wat moontlik van die postulate wat aangaande die invloed van die titanoseengroep in die nuwe komplekse gemaak is, kan bevestig of nie. Deur hierdie geïsoleerde isosianiedligand/e as suiwer uitgangstowwe by metaalkarboniele met een of meer labiele ligande te voeg behoort die spesifieke produkte in hoë opbrengste te vorm.
- Die nuwe dimetalliese verbindings behoort vir katalitiese toepassings ondersoek te word.

3.4 Eksperimenteel

3.4.1 Algemeen

Die algemene tegnieke wat in Afdeling 2.4.1 bespreek is, is toegepas en ooreenstemmende chemikalieë is vanaf dieselfde bronne afkomstig. NaH, COS(g), CF₃SO₃H, CF₃SO₃CH₃ en *n*-Bu₂SnCl₂ is vanaf Aldrich verkry en bensoksasool vanaf Lancaster Synthesis.

3.4.2 Bereiding van $\overline{[SCH=C(Me)N=CC(O)S]Li}$ (12)

Butiellitium (1.7 mol.dm⁻³, 3.6 cm³, 6.1 mmol) is stadig by 'n koue (-78°C) oplossing van 4-metieltiasool in thf (100 cm³) gedrup. Die mengsel is vir 1 uur by -78°C geroer. Die ligoranje oplossing is stadig (1 uur) tot -45°C verwarm, waarna COS-gas stadig vir 15 minute daardeur geborrel is. Die oplossing kleur bykans onmiddellik heldergeel en is na die deurborreling gelaat om kamertemperatuur te bereik waarna die oplosmiddel onder vakuum verwyder is om 'n heldergeel poeier van verbinding 12 te lewer.

Opbrengs: 80%

Smeltpunt: Ontbinding by 180°C

3.4.3 Bereiding van $\overline{[SCH=C(Me)N=CC(O)SMe]}$ (13)

0.07 g (0.4 mmol) van verbinding 12 is in 100 ml diëtieleter opgelos en CH₃SO₃CF₃ (0.05 cm³, 0.4 mmol) is stadig m.b.v. 'n spuitnaald bygevoeg, totdat die oplossing van geel na kleurloos verander het. Dunlaagchromatografie met eter as elueermiddel is met die reaksiemengsel uitgevoer en slegs een produk is waargeneem (R_f = 0.76). Die oplosmiddel is onder vakuum verwyder om 'n wit en liggeel, vaste residu te lewer. Die residu is weer in diëtieleter opgelos en deur 'n 3 cm silikagelfilter met diëtieleter gefiltreer. Verbinding 13 is as 'n wit, mikrokristallyne poeier verkry nadat die oplosmiddel onder verminder druk verwyder is.

Opbrengs: 8 x 10¹ %

Smeltpunt: 68.1-69.1°C

3.4.4 Bereiding van $[\overline{\text{SCH}=\text{C}(\text{Me})\text{NH}=\text{CC}(\text{O})\text{SH}}][\text{SO}_3\text{CF}_3]$ (14)

'n Koue (-78°C) oplossing van 4-metieltiasool (0.50 cm³, 5.5 mmol) in 120 cm³ thf is met butiellitium (1.7 mol.dm⁻³, 3.6 cm³, 6.1 mmol) behandel. Die ligte geel oplossing is vir 30 minute by -78°C geroer en daarna gelaat om oor 'n tydperk van 1 uur tot -45°C te verwarm om 'n oranje oplossing te lewer. Nadat die oplossing vir 'n verdere 1 uur by -45°C geroer is, is COS(g) vir 15 minute deur die gevormde pienk-rooi oplossing geborrel om 'n heldergeel oplossing te lewer. Die reaksiemengsel is gelaat om kamertemperatuur te bereik waarna CF₃SO₃H (0.49 cm³, 5.5 mmol) m.b.v. 'n spuitnaald bygedrup is. Die resulterende oranje oplossing is vir 'n verdere 30 minute by kamertemperatuur geroer en die oplosmiddel onder vakuum verwyder. CH₂Cl₂ is by die oranje residu gevoeg. 'n Wit kristallyne suspensie is in die oplossing waargeneem en deur 'n anhidriese MgSO₄-filter gefiltreer. Die wit presipitaat in die filter is in thf opgelos en gelaat om deur die filter te vloei en is in 'n skoon Schlenkbuis opgevang waarna die oplosmiddel verwyder is. Die wit produk (verbinding 14) is met CH₂Cl₂ gewas en vir 2 uur onder vakuum gedroog.

Opbrengrs: 82%

Smeltpunt: Produk vervloei na 'n paar sekondes in lug (uiters higroskopies) en geen smeltpunt kon bepaal word nie.

3.4.5 Bereiding van $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Cl})\{\overline{\text{SC}(\text{O})\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}}\}]$ (15), $[\text{Bu}_2\text{Sn}\{\overline{\text{SC}(\text{O})\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}}\}_2]$ (16) en $[(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}]$ (17)

Dieselfde metode as vir die bereiding van verbinding 14 (Afdeling 3.4.4) is aanvanklik gevolg. Nadat COS(g) deur die oplossing geborrel is en die oplossing gelaat is om kamertemperatuur te bereik, is [Bu₂SnCl₂] (1.7 g, 5.5 mmol) met 'n spatelpunt bygevoeg. Geen kleurverandering is waargeneem nie, alhoewel al die [Bu₂SnCl₂] verdwyn het. Die oplosmiddel is onder vakuum verwyder en die geel residu in CH₂Cl₂ opgelos. 'n Liggeel presipitaat is waargeneem en die mengsel is deur 'n anhidriese MgSO₄-filter gefiltreer. Die heldergeel filtraat is onder vakuum ingedamp tot 'n volume van ongeveer 30 cm³ en daarna by 'n oplossing van [Cp₂TiCl₂] (1.21 g, 4.87 mmol) in CH₂Cl₂ gevoeg. Nadat hierdie reaksiemengsel vir 50 uur onder terugvloei gekook is, is 'n geel produk op 'n dunlaagplaatjie waargeneem. Die oplosmiddel is afgedamp en die rooi residu op 'n koue (-10°C) kolom geskei. CH₂Cl₂ is aanvanklik as elueermiddel gebruik. 'n Liggeel band wat baie uitgerek het, is opgevang en ingedamp onder vakuum om byna geen residu te lewer. 'n Donker-oranje band is met diëtleter geëluëer en het na indamping 'n kristallyne, oranje produk

gelewer. Dunlaagchromatografie met eter as elueermiddel het 'n enkele produk ($R_f = 0.57$) getoon. Na oplossing in CH_2Cl_2 en laging met pentaan is rooi kristalle van kompleks **17** verkry.

3.4.6 *Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{CrCNC}(\text{C}_4\text{H}_4)\text{COTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2]$ (**18**) en $[(\text{CO})_4\text{Cr}\{\text{CNC}(\text{C}_4\text{H}_4)\text{CO}\}_2\text{TiCp}_2]$ (**19**)*

'n Oplossing van bensoksasool (1.2 g, 10 mmol) in thf (100 cm^3) is afgekoel tot -78°C en met butiellitium (1.7 mol. dm^{-3} , 6.7 cm^3 , 11 mmol) behandel. Die oplossing is vir 'n verdere 90 minute geroer terwyl dit stadig na -55°C verwarm het. $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ (2.1 g, 9.5 mmol) is stadig by die donkergeel-bruin oplossing gevoeg. Die mengsel is aanvanklik vir 30 minute by -50°C geroer en daarna gelaat om kamertemperatuur te bereik en is verder geroer totdat alle wit $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ verdwyn het. Die oplosmiddel is onder vakuum verwyder en die bruin-swart residu in CH_2Cl_2 gesuspendeer. Twee derdes van hierdie suspensie is by $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ (1.6 g, 6.4 mmol), opgelos in 100 cm^3 CH_2Cl_2 , m.b.v. 'n spuitnaald gedrup. Die reaksiemengsel is oornag by kamertemperatuur geroer en daarna vir 'n verdere 3 uur onder terugvloei gekook en die oplosmiddel ingedamp (residu: 2.7 g). 'n Gedeelte van die residu (1.4 g) is op 'n koue (-10°C) kolom geskei met 'n 1:1 CH_2Cl_2 :heksaan mengsel as elueermiddel. Die eerste oranje band is ingedamp en die rooi produk is as kompleks **19** geïdentifiseer. Die tweede rooi band is as die hoofproduk geïsoleer en lewer 'n kristallyne, rooi poeier na indamping. Rooi kristalle van kompleks **18** is verkry nadat 'n CH_2Cl_2 /pentaan-oplossing daarvan na -16°C afgekoel is. Tydens die kolomskeiding was nog drie smal bande (een geel en twee bruin-pruim) op die kolom sigbaar, maar is nie geïsoleer nie.

Opbrengste: 7.1%(kompleks **18**) 1.0%(kompleks **19**)

Smeltpunt: 150.7 - 152.9 $^\circ\text{C}$

3.4.6 *Struktuur van $[(\text{CO})_5\text{CrCNC}(\text{C}_4\text{H}_4)\text{COTi}(\text{Cl})\text{Cp}_2]$ (**18**)*

Die kristal- en molekulêre struktuur van kompleks **18** is deur J. Bacsá (Departement Chemie, Universiteit van Kaapstad) opgelos. 'n Rooi kystal van **7** is op 'n veselglas gemonteer en oorgedra na 'n NONIUS Kappa CCD-difraktometer. Monochromatiese Mo-K_α -straling is gebruik vir die data-opname en semi-empiriese korreksies is aangebring. Die posisies van die twee metale is m.b.v. 'n Patterson-sintese bepaal. SHELX-97 is gebruik om die plasing en verfyning van die atoomposisies, volgens die kleinste kwadrate metode,

te doen. Anisotropiese termiese parameters is vir alle nie-H-atome gebruik en daar is uitdowingskorreksies toegepas (EXTI-funksie in SHELX-97). Die posisies van al die protone is bereken. Tabel 3.14 som die belangrikste kristaldata en verfyningsparameters vir kompleks **18** op. Bykomende inligting aangaande die struktuur is verkrygbaar by prof. H. G. Raubenheimer, Departement Chemie, Universiteit van Stellenbosch.

Tabel 3.14 Kristaldata en struktuurverfyningsparameters vir kompleks 18

| | |
|---|--|
| Kristalgrootte | 0.35 x 0.25 x 0.15 |
| Kristalkleur | Rooi |
| Kristalvorm | Plaat |
| Formule | C ₂₂ H ₁₄ ClCrNO ₆ Ti |
| Kristalstelsel | Monoklinies |
| Ruimtegroep | C2/c |
| a/Å | 25.700(1) |
| b/Å | 10.4260(1) |
| c/Å | 16.804(2) |
| α/° | 90.00 |
| β/° | 99.044(2) |
| γ/° | 90.00 |
| Z | 8 |
| U/Å ³ | 4446.6(7) |
| D _g .cm ⁻³ | 1.565 |
| Radiasie | Mo-K _α (0.71073 Å) |
| μ/cm ⁻¹ | 1.006 |
| T/°C | -97(2) |
| F(000) | 2112 |
| Diffraktometer | NONIUS Kappa CCD |
| Skanderingsperke, θ/° | 2.11 ≤ θ ≤ 28.28 |
| hkl gebiede | -34 tot 34, -13 tot 12, -21 tot 21 |
| Refleksies gemeet | 10143 |
| Unieke refleksies gebruik vir verfyning | 4172 |
| Parameters verfyn | 290 |
| Absorpsie korreksies | Semi-empiries (SORTAV) ¹⁰⁰ |
| Verswaringskema | w = 1 / [σ ² (F _o ²) + (0.1410P) ² + 6.5597P] waar P = (F _o ² + 2F _c ²) / 3 |
| Maksimum verskuiwing/esd | 0.000 |
| Grootste diffraksiepiek | 1.051 |
| Grootste diffraksieholte | -1.190 |
| Goof (Goodness of fit) | 0.901 |
| R-indeks [I > 2σ(I)] | R = 0.0514, wR = 0.1322 |
| R indeks (alle data) | R = 0.0709, wR = 0.1739 |

¹⁰⁰R. H. Blessing, *J. Appl. Cryst.*, 1997, **30**, 421.

Kongres Bydrae

1. Plakkaat: VIIIth FECHEM, Lissabon, Portugal, 29 Augustus - 3 September 1999: "Carbene complex anions as ligands" L. van Niekerk, A. Neveling, S. Cronje, H. G. Raubenheimer, C. Thompson en G. J. Kruger.
2. Lesing: XIX ICOMC, Shanghai, China, 24-27 Julie 2000 – "Carbene complex anions as ligands: Reactivity and catalysis by complexes formed." H. G. Raubenheimer en L. van Niekerk.