

Nuwe Karbeenkomplekse en die  
'Kompleks van Komplekse' Konsep  
in Ligandontwerp

Maria du Toit

Tesis ingelewer ter voldoening aan die vereistes vir die graad van



aan die

UNIVERSITEIT VAN STELLENBOSCH

*Studieleier: Prof H. G. Raubenheimer*

*Mede-studieleier: Dr S. Cronje*

Desember 2003

## Verklaring

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

## OPSOMMING

Hierdie studie behels die bereiding en karakterisering van nuwe anioniese en neutrale Fischer-tipe karbeenkomplekse vanuit gelitiese 4-metieliasool en chroom- of wolframheksakarboniel. Die aanwending van die anioniese Fischer-tipe karbeenkomplekse as ligande vir 'n tweede metaal {Cr(III), Co(III) en V(IV)} asook die isolasie en die fisiese karakterisering van die gevormde polimetalliese produkte word gerapporteer.

Die reaksie van RLi ( $R = \overline{C=NC(Me)=CHS}$ ) met  $M(CO)_6$  ( $M = Cr, W$ ) vorm die anioniese kompleks,  $[(CO)_5Cr=C(R)O]Li$ . Alkilering van die anioniese karbeenkompleks,  $[(CO)_5W=C(R)O]Li$ , met die oksoniumsout,  $[(CH_3)_3O][BF_4]$ , lewer die metoksi(tiasoliel)karbeenkompleks,  $(CO)_5W=C(R)(OCH_3)$ . Hierdie verbinding reageer met  $NH_3$  en  $CH_3NH_2$  en vorm die aminokarbeenkomplekse,  $(CO)_5W=C(R)(NH_2)$  en  $(CO)_5W=C(R)(NHCH_3)$ . Die molekulêre struktuur van die ammoniumsout,  $[(CO)_5Cr=C(R)O][N(Me)_4]$ , berei vanuit  $[(CO)_5Cr=C(R)O]Li$  en  $[N(Me)_4]Cl$ , is X-straalkristallografies bepaal en dui op 'n lang Cr-C<sub>karbeen</sub>-bindingsafstand {2.103(2) Å} en 'n kort C<sub>karbeen</sub>-O-bindingslengte {1.241(2) Å}.

Die anioniese karbeenkomplekse,  $[(CO)_5M=C(R)O]Li$  ( $M = Cr, W$ ), reageer met  $CrCl_3(THF)_3$ , om die polimetalliese komplekse,  $[(CO)_5M=C(R)O]_3Cr$  ( $M = Cr, W$ ), te vorm. Die reaksie van  $[(CO)_5Cr=C(R)O]Li$  met  $CoCl_2$  en  $VCl_3(THF)_3$  lewer na oksidasie  $[(CO)_5Cr=C(R)O]_3Co$  en  $[(CO)_5Cr=C(R)O]_2V(O)\{\overline{N=CHSCH=C(Me)}\}$ .

Kristal- en molekulêre strukture van die komplekse is bepaal en toon dat die anioniese karbeenkomplekse as bidentate ligande deur karbeensuurstowwe en tiasoolstikstowwe koördineer. Die trischelaatkomplekse se suurstofatome is altyd in die *mer*-konfigurasië. Die kompleks,  $[(CO)_5Cr=C(R)O]_2V(O)\{\overline{N=CHSCH=C(Me)}\}$ , beskik oor twee anioniese karbeenkompleksligande sodat die chelaatringe byna loodreg op mekaar lê. Die V-O-binding *trans* tot die oksoligand is 0.161(3) Å langer as die V-O-binding in die ander chelaatring. Cr-C<sub>karbeen</sub>-bindingslengtes in die komplekse wissel

tussen 2.013(4) Å en 2.051(3) Å terwyl bindingsafstande tussen 1.260(6) Å en 1.296(3) Å vir C<sub>karbeen</sub>-O voorkom.

Die elektrochemiese eienskappe van die anioniese karbeenkompleks, [(CO)<sub>5</sub>Cr=C(R)O][N(Et)<sub>4</sub>], die neutrale karbeenkomplekse, (CO)<sub>5</sub>M=C(R)(OCH<sub>3</sub>) (M = Cr en W) en polimetalliese komplekse, [(CO)<sub>5</sub>M=C(R)O]<sub>3</sub>Cr (M = Cr en W), [(CO)<sub>5</sub>M=C(R)O]<sub>2</sub>NiX<sub>2</sub> en [(CO)<sub>5</sub>M=C(R)O]<sub>2</sub>Co(X)Y (X = 4-metieltiasool en Y = THF), is deur middel van sikliese voltammetrie in asetonitriël ondersoek.

Die sikliese voltammogram van 'n neutrale karbeenkompleks, (CO)<sub>5</sub>M=C(R)(OCH<sub>3</sub>) (M = Cr en W), toon beide oksidasie- en reduksiepieke. Die anioniese asielkompleks, [(CO)<sub>5</sub>Cr=C(R)O][N(Et)<sub>4</sub>], ondergaan twee oksidasieprosesse. In die polimetalliese komplekse, [(CO)<sub>5</sub>M=C(R)O]<sub>3</sub>Cr (M = Cr en W), word die karbeenligand geoksideer en die sentrale metaal gereduseer. Die komplekse, [(CO)<sub>5</sub>M=C(R)O]<sub>2</sub>NiX<sub>2</sub> en [(CO)<sub>5</sub>M=C(R)O]<sub>2</sub>Co(X)Y (X = 4-metieltiasool en Y = THF), ondergaan ook reduksie van die sentrale metaal en oksidasie van die karbeenligand en die sentrale metaal.

## SUMMARY

This study comprises the preparation and characterisation of new anionic and neutral Fischer-type carbene complexes from lithiated 4-methylthiazole and chromium- or tungstenhexacarbonyl. The use of the anionic Fischer type complexes as ligands to a second metal {Cr(III), Co(III) and V(IV)} and the isolation and physical characterisation of the formed polimetallic complexes are reported.

The reaction of RLi ( $R = \overline{C=NC(Me)=CHS}$ ) with  $M(CO)_6$  ( $M = Cr, W$ ) affords the anionic complex,  $[(CO)_5M=C(R)O]Li$ . Methylation of the anionic carbene complex,  $[(CO)_5W=C(R)O]Li$ , with the oxonium salt,  $[(CH_3)_3O][BF_4]$ , yields the methoxy(thiazolyl) carbene complex,  $(CO)_5W=C(R)(OCH_3)$ . This compound reacts with  $NH_3$  and  $CH_3NH_2$  to form the aminocarbene complexes,  $(CO)_5W=C(R)(NH_2)$  and  $(CO)_5W=C(R)(NHCH_3)$ . The molecular structure of the ammonium salt,  $[(CO)_5Cr=C(R)O][N(Me)_4]$ , prepared from  $[(CO)_5Cr=C(R)O]Li$  and  $[N(Me)_4]Cl$ , shows a long Cr- $C_{\text{carbene}}$  bond distance {2.103(2) Å} and a short  $C_{\text{carbene}}$ -O separation {1.241(2) Å}.

The anionic carbene complexes,  $[(CO)_5M=C(R)O]Li$  ( $M = Cr, W$ ), react with  $CrCl_3(THF)_3$  to yield the polimetallic complexes,  $[(CO)_5M=C(R)O]_3Cr$  ( $M = Cr, W$ ). The reactions of  $[(CO)_5Cr=C(R)O]Li$  with  $CoCl_2$  and  $VCl_3(THF)_3$  yield after oxidation  $[(CO)_5Cr=C(R)O]_3Co$  and  $[(CO)_5Cr=C(R)O]_2V(O)\{\overline{N=CHSCH=C(Me)}\}$ .

The crystal and molecular structures of the complexes show the bidentate coordination of the anionic carbene complexes through the carbene oxygen atoms and the thiazole nitrogen atoms. The oxygen atoms of the trischelate complexes are always in the *mer*-configuration. The chelate rings in the two anionic carbene complex ligands of the complex,  $[(CO)_5Cr=C(R)O]_2V(O)\{\overline{N=CHSCH=C(Me)}\}$ , are almost perpendicular to each other. The V-O bond distances *trans* to the oxo ligand is 0.161(3) Å longer than the V-O bond in the other chelate ring. The Cr- $C_{\text{carbene}}$  bond lengths in these complexes are between 2.013(4) Å and 2.035(2) Å while the  $C_{\text{carbene}}$ -O bond distances vary between 1.260(6) Å and 1.296(6) Å.

The electrochemical properties of the anionic carbene complex,  $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{R})\text{O}][\text{N}(\text{Et})_4]$ , the neutral carbene complexes,  $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{R})(\text{OCH}_3)$  ( $\text{M} = \text{Cr}$  en  $\text{W}$ ) and the polimetallic complexes,  $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{R})\text{O}]_3\text{Cr}$ ,  $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{R})\text{O}]_3\text{Cr}$ ,  $[(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{R})\text{O}]_2\text{NiX}_2$  and  $[(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{R})\text{O}]_2\text{CoXY}$  ( $\text{X} = 4$ -methylthiazole and  $\text{Y} = \text{THF}$ ), were investigated by cyclic voltammetry in acetonitrile.

The cyclic voltammogram of a neutral carbene complex,  $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{R})(\text{OCH}_3)$  ( $\text{M} = \text{Cr}$  en  $\text{W}$ ), exhibits one oxidation and a reduction peak. The anionic acyl complex,  $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{R})\text{O}][\text{N}(\text{Et})_4]$ , displays two oxidation processes. In the polimetallic complexes,  $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{R})\text{O}]_3\text{Cr}$  and  $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{R})\text{O}]_3\text{Cr}$ , oxidation of the carbene ligands and reduction of the central metal occur. The complexes,  $[(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{R})\text{O}]_2\text{NiX}_2$  and  $[(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{R})\text{O}]_2\text{CoXY}$  ( $\text{X} = 4$ -methylthiazole and  $\text{Y} = \text{THF}$ ), undergo reduction of the central metal as well as oxidation of the carbene ligand and the central metal.

## **Bedankings**

Graag wil ek die volgende persone bedank:

Prof. H. G. Raubenheimer vir sy leiding.

Dr. S. Cronje vir haar hulp en raad.

Dr. C. Esterhuysen en Dr. M. W. Esterhuysen vir die oplos van die kristalstrukture.

Prof. A. M. Crouch, Me. P. Baker en medewerkers vir bystand met die elektrochemiese bepalings.

Elsa Malherbe, Jaco Minnaar en Dr. M. J. van der Merwe vir KMR- en MS-spektra.

Jessica Chamier vir die bepaling van die smeltpunte.

Almal wat saam met my in die laboratorium gewerk het vir hulle hulp en ondersteuning.

**AFKORTINGS**

Å	Ångstrom ( $10^{-10}$ m)
Cp	siklopentadieëniel
EI	elektronimpak
ESI	elektrosproei-ionisasie
$E_{pa}$	potensiaal waarby 'n oksidasiepiek voorkom
$E_{pc}$	potensiaal waarby 'n reduksiepiek voorkom
Fac	fasiale
I	intensiteit t.o.v. sterkste piek
IR	infrarooi
KMR	kernmagnetiese resonansie
L	ligand
$M^+$	molekulêre ioon
mer	meridionaal
MS	massaspektroskopie
Ph	feniel
R	alkiel- of ariel-
THF	tetrahidrofuraan
m	medium
sk	skouer
st	sterk
sw	swak
dpm	dele per miljoen
$\delta$	chemiese verskuiwing in dpm
vs.	versus



# Inhoudsopgawe

## 1 Inleiding en doelstellings

<b>1.1</b>	<b>Inleiding</b>	1
1.1.1	Algemene agtergrond	1
1.1.2	Fischer-tipe karbeenkomplekse	1
1.1.3	Die kompleks van komplekse konsep in ligandontwerp	3
1.1.4	Ander organometaalkomplekse wat as ligande optree	5
	<i>1.1.4.1</i> Fosfido- en tiolatometalkompleksligande	5
	<i>1.1.4.2</i> Metallo-asetielasetonate as ligande	6
	<i>1.1.4.3</i> Ferroseenderivaat ligande	7
<b>1.2</b>	<b>Algemene doelstellings van hierdie ondersoek</b>	8

## 2 Neutrale en anioniese Fischer-tipe karbeenkomplekse asook komplekse van laasgenoemde

<b>2.1</b>	<b>Inleiding en doelstellings</b>	9
2.1.1	Inleiding	9
2.1.2	Doelstellings vir hierdie gedeelte van die ondersoek	13
<b>2.2</b>	<b>Resultate en bespreking</b>	14
2.2.1	Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{O}]\text{Li}$ ( <b>1</b> ), $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\{\text{OMe}\}$ ( <b>2</b> ), $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\{\text{NH}_2\}$ ( <b>3</b> ), $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\{\text{NH}(\text{Me})\}$ ( <b>4</b> ) en $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{O}][\text{N}(\text{Me})_4]$ ( <b>5b</b> ).	14
2.2.2	Spektroskopiese karakterisering van <b>1</b> , <b>2</b> , <b>3</b> , <b>4</b> en <b>5b</b>	16
2.2.3	Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{O}]_3\text{Cr}(\text{III})$ ( <b>6</b> ),	22

	$[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{O}]_3\text{Cr}(\text{III})$ (7),	
	$[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{O}]_3\text{Co}(\text{III})$ (8) en	
	$[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{O}]_2\text{V}(\text{IV})(\text{O})\{\overline{\text{N}}=\text{CHSCH}=\overline{\text{C}}(\text{Me})\}$ (9)	
2.2.4	Spektroskopiese karakterisering van 6, 7, 8 en 9	25
<b>2.3</b>	<b>Opsomming en moontlikhede vir verdere ondersoek</b>	29
<b>2.4</b>	<b>Eksperimenteel</b>	30
2.4.1	Algemeen	30
2.4.2	Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{O}]\text{Li}$ (1)	31
2.4.3	Bereiding van $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\{\text{OMe}\}$ (2)	31
2.4.4	Bereiding van $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\{\text{NH}_2\}$ (3)	32
2.4.5	Bereiding van $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\{\text{NH}(\text{Me})\}$ (4)	32
2.4.6	Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{O}][\text{N}(\text{Me})_4]$ (5b)	32
2.4.7	Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{O}]_3\text{Cr}(\text{III})$ (6)	33
2.4.8	Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{O}]_3\text{Cr}(\text{III})$ (7)	33
2.4.9	Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{O}]_3\text{Co}$ (8)	34
2.4.10	Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{O}]_2\text{V}(\text{IV})(\text{O})\{\overline{\text{N}}=\text{CSCH}=\overline{\text{C}}(\text{Me})\}$ (9)	34
<b>3</b>	<b>X-straalkristallografiese struktuurbevestigings</b>	
<b>3.1</b>	<b>Inleiding en doelstellings</b>	35
<b>3.2</b>	<b>Resultate en bespreking</b>	36
3.2.1	Molekulêre struktuur van kompleks 5b	36
3.2.2	Molekulêre strukture van komplekse 6 en 8	39
3.2.3	Molekulêre struktuur van kompleks 7	44
3.2.4	Molekulêre struktuur van kompleks 9	48
<b>3.3</b>	<b>Opsomming</b>	53
<b>3.4</b>	<b>Eksperimenteel</b>	54

## **4 Die elektrochemiese eienskappe van neutrale en anioniese Fischer-tipe karbeenkomplekse en komplekse van laasgenoemde**

<b>4.1 Inleiding en doelstellings</b>	60
4.1.1 Algemene agtergrond	60
4.1.2 Elektrochemiese eienskappe van alkiel(metoksi)karbeenkomplekse en anioniese Fischer-tipe karbeenkomplekse	61
4.1.3 Elektrochemiese eienskappe van chelaatkomplekse van Cr(III), Ni(II) en Co(II) met N <sup>^</sup> O-ligande	63
4.1.3.1 Chroom(III)komplekse	63
4.1.3.2 Nikkel(II)komplekse	64
4.1.3.3 Kobalt(II)komplekse	66
4.1.4 Doelwitte gestel vir hierdie gedeelte van die ondersoek	66
<b>4.2 Resultate en bespreking</b>	67
4.2.1 Elektrochemiese eienskappe van <b>2</b> , <b>2'</b> en <b>5b</b>	68
4.2.2 Elektrochemiese eienskappe van <b>6</b> , <b>7</b> , <b>10</b> en <b>11</b>	72
4.2.2.1 Elektrochemiese eienskappe van <b>6</b> en <b>7</b>	72
4.2.2.2 Elektrochemiese eienskappe van <b>10</b> en <b>11</b>	76
<b>4.3 Opsomming</b>	78
<b>4.4 Eksperimenteel</b>	80

# 1 Inleiding en doelstellings

## 1.1 Inleiding

### 1.1.1 Algemene agtergrond

Organometaalkomplekse kan as ligande vir 'n tweede metaal aangewend word om polimetalliese komplekse te vorm. Verskeie tipes organometaalligande is bekend en enkele voorbeelde daarvan word later kortliks in hierdie hoofstuk beskryf.

Tydens hierdie studie is anioniese en neutrale Fischer-tipe karbeenkomplekse van groep 6 metale berei. Komplekse van eersgenoemde en metale uit die eerste oorgangsreeks is ook gevorm. Slegs 'n kort agtergrond tot Fischer-tipe karbeenkomplekse en metaaloksikarbeenkomplekse word hieronder aangebied terwyl Hoofstukke 2, 3 en 4 elk 'n omvattende inleiding rakende die bereiding, struktuur en elektrochemiese eienskappe van sowel die karbeenkomplekse as die komplekse daarmee gevorm, bevat.

### 1.1.2 Fischer-tipe karbeenkomplekse

Die eerste stabiele karbeenkompleks is in 1964 deur Fischer berei.<sup>1</sup> Verskeie oorsigartikels<sup>2</sup> rakende die sintese, eienskappe en reaktiwiteit van Fischer-tipe karbeenkomplekse asook die gebruik daarvan in organiese sintese<sup>3</sup> het reeds verskyn.

---

<sup>1</sup> E. O. Fischer en A. Maasböl, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1964, **3**, 580

<sup>2</sup> (a) F. A. Cotton en C. M. Lukehart, *Prog. Inorg. Chem.*, 1972, **16**, 487

(b) D. L. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, *Chem. Rev.*, 1972, **72**, 545

(c) F. J. Brown, *Prog. Inorg. Chem.*, 1980, **27**, 1

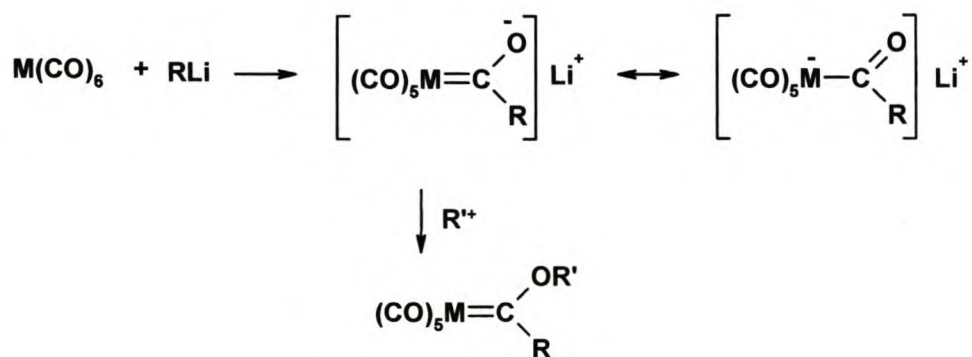
(d) K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert en K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983

<sup>3</sup> (a) J. W. Herndon, *Coordination Chemistry Reviews*, 2002, **206-207**, 237

(b) F. Z. Dörwald, *Metal Carbenes in Organic Synthesis*, 1999, WILEY-VCH, Weinheim

Fischer-tipe karbeenkomplekse het die algemene formule  $L_nM=CXY$  met X en/of Y 'n heteroatoom. Die metaal is in 'n lae oksidasietoestand, L is meestal 'n  $\pi$ -akseptorligand soos bv. CO of  $PR_3$  (R = 'n organiese groep) en die karbeenkoolstof is elektrofilies van aard.

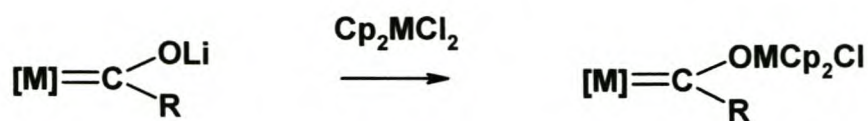
Fischer-tipe karbeenkomplekse kan volgens verskeie metodes berei word hoewel die algemeenste metode nog steeds op die oorspronklik Fischer-roete berus (Skema 1.1). Die reaksie tussen 'n metaalkarbonielverbinding en 'n organolitiumpverbinding lewer 'n anioniese karbeenkompleks oftewel 'n anioniese asielkompleks wat met alkilering na 'n neutrale alkiel(metoksi)karbeenkompleks omgeskakel word. Hierdie karbeenkompleks kan op verskeie maniere gemodifiseer word deur byvoorbeeld die alkoksigrp met 'n amien- of 'n tiogroep te vervang.



**Skema 1.1**

'n Metaaloksikarbeenkompleks is 'n kompleks van die tipe  $L_nM=C(OM')R$  waar 'n tweede metaal aan die gelaaiete suurstofatoom van die karbeenkompleks gebind is. 'n Oorsigartikel wat sulke metaaloksikarbeenkomplekse bespreek het reeds verskyn.<sup>4</sup> Verskeie metodes is gebruik om metaaloksikarbeenkomplekse te berei. Die anioniese karbeenkompleksvoorloper, wat volgens 'n alternatiewe bydraende struktuur (Skema 1.1) ook as 'n asielkompleks beskou kan word, reageer met titaanoseen- of sirkonoseenchloried om so 'n metaaloksikarbeenkompleks te lewer (Skema 1.2).

<sup>4</sup> J. Barluenga en F. J. Fañanas, *Tetrahedron*, 2000, **56**, 4597

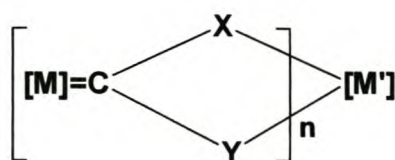


Skema 1.2

### 1.1.3 Die kompleks van komplekse konsep in ligandontwerp

'n Wye verskeidenheid van neutrale karbeenkomplekse en metaalokskarbeenkomplekse, waarin 'n tweede metaal deur die suurstofatoom van die karbeen gebind is, is reeds bekend. Fischer-tipe karbeenkomplekse wat oor addisionele donoratome beskik kan moontlik as bidentate ligande aan 'n tweede metaal bind om 'n 'kompleks van komplekse' te vorm (Skema 1.3). So 'n stelsel kan op verskeie maniere gemodifiseer word en bied dus heelwat moontlikhede vir ligandontwerp, bv. variasie van die donoratome (X en Y), die chelaatringgrootte asook die metaal, M, en die ander ligande daaraan gekoppel. In ideale gevalle moet beide donoratome gekonjugeerd aan 'n karbeenkoolstof wees sodat elektroniese effekte op M daarheen delokaliseer kan word.

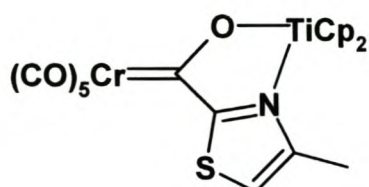
Variasie van die donoratome kan die ligand vir 'n groter verskeidenheid van metaalsentra geskik maak. Alkilering en daaropvolgende aminolise van die karbeenkompleksvoorganger,  $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{O}^-)\text{R}$ , lewer 'n aminokarbeenkompleks wat ook oor die potensiaal beskik om na deprotonering as 'n anioniese ligand op te tree. Neutrale ligande kan ook deur tiolise van die alkiel(alkoksi)karbeenkompleks berei word. Die tweede donor atoom kan in 'n heterosikliese ring voorkom of met  $\text{R} = \text{CH}_3$ , kan 'n suur  $\alpha$ -proton deur 'n groep wat 'n donoraatom bevat, vervang word. Reaksies van  $\alpha$ -gedeprotoneerde karbeenkomplekse met metaalsentra is onlangs in ons laboratorium ondersoek.<sup>5</sup>



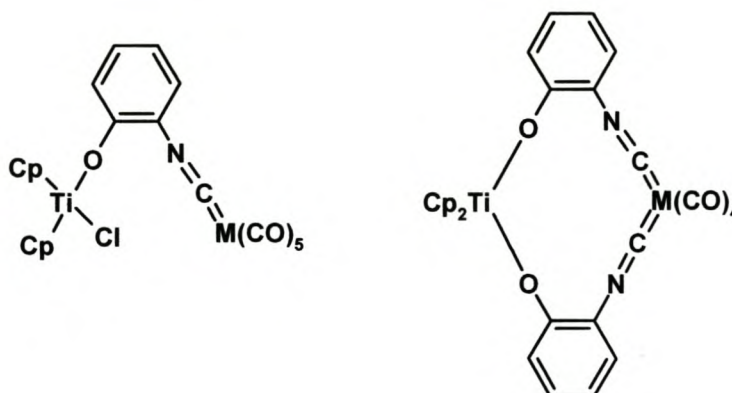
Skema 1.3

<sup>5</sup> H. G. Raubenheimer, M. W. Esterhuysen, A. Timoshkin, et al., *Organometallics*, 2002, **21**, 3173

'n Karbeenkompleks wat oor twee donoratome beskik, is onlangs in ons laboratorium volgens die metode in Skema 1.2, aan 'n tweede metaal gekoördineer (**I**, Skema 1.4).<sup>6</sup> Sodoende is twee organometaalfragmente gekoppel. Die tweede donor atoom kom in 'n heterosikliese ring voor. Titaan(IV) word tydens die reaksie deur ongereageerde tiasoliellitium na Ti(III) gereduseer.

**I****Skema 1.4**

'n Poging is ook reeds aangewend om 'n soortgelyke kompleks vanuit gelitieërde bensoksasool te berei deur ook eers 'n anioniese karbeenkompleks te vorm. Ringopening van bensoksasool lewer egter **II** en die bimetalliese 12-lidring chelaat, **III**, waarin die gevormde isosianobensoaat op grond van selektiewe sag-hard voorkeure aan die teenwoordige titaan- en chroom/wolframsenter koördineer (Skema 1.5).<sup>7</sup>

**II****III****Skema 1.5**

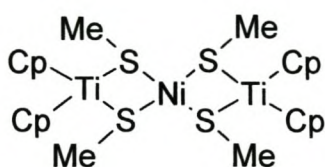
<sup>6</sup> L. van Niekerk, MSc-tesis, Universiteit van Stellenbosch, 2000

<sup>7</sup> J. An, L. van Niekerk, C. Esterhuysen en H. G. Raubenheimer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, **11**, 2386

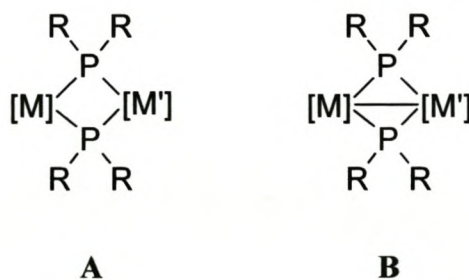
## 1.1.4 Ander organometaalkomplekse wat as ligande optree

### 1.1.4.1 Fosfido- en tiolatometalkompleksligande

Verskeie polimetalliese komplekse waarin die metale deur heteroatome gebrug is, is bekend, soos komplekse waarin  $[M](SR)_2$ <sup>8</sup> (Skema 1.6) of  $[M](PR_2)_2$ <sup>9</sup> (Skema 1.7) as bidentate chelerende ligande optree. 'n Addisionele metaal-metaal interaksie is vir sommige van hierdie komplekse gepostuleer (Skema 1.7B).



Skema 1.6



A

B



Skema 1.7

<sup>8</sup> (a) D. W. Stephan en T. T. Nadasdi, *Coord. Chem. Rev.*, 1996, **147**, 147

(b) A.R. Dias, M.H. Garcia, M. J. Villa de Brito en A. Galvao, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **632**, 75

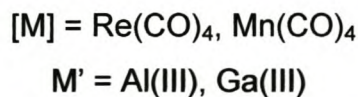
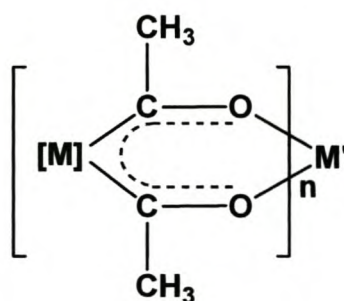
<sup>9</sup> S. Li, Z. Zhang, J. C. C. Chan, S. C. F. Au-Yeung en T. C. W. Mak, *J. Organomet. Chem.*, 1996, **522**,



Die drie algemeenste roetes vir die bereiding van sulke fosfor-gebrugde bimetalliese komplekse is: (i) deprotonering van 'n metaalkarbonielverbinding van die tipe  $M(CO)_n(PR_2H)_2$ , gevolg deur toevoeging van 'n metaalhalied bv.  $Cp_2ZrCl_2$ ; (ii) reaksie van 'n verbinding van die tipe  $Cp_2M(PR_2)_2$  met 'n metaalkarbonielkompleks wat 'n goeie verlatende groep bevat en (iii) direkte reaksie tussen twee metaalkarbonielverbindings,  $M(CO)_n(PR_2H)_2$  en  $M(CO)_n$ . Polimetalliese tiolaatkomplekse word gewoonlik vanuit metallo-asetielasetonate van die tipe  $Cp_2M(SR)_2$  ( $M = Ti, Zr, Nb$ ) berei.

#### 1.1.4.2 Metallo-asetielasetonate as ligande

Polimetalliese komplekse, waarin twee metaalatome in dieselfde seslid chelaatring voorkom (Skema 1.8), is bekend.<sup>10</sup> Die reaksie van 'n asielkompleks van die tipe,  $(RCO)M(CO)_n$  ( $R = Re$  of  $Mn$ ), met 'n organolitiureagens lewer 'n di-asiliese anioon,  $[(RCO)(R'CO)M(CO)_{n-1}]^-$ . So 'n metallo-asetielasetonaat kan, soortgelyk aan asetielasetonaat, aan 'n tweede metaal gekoördineer word.



**Skema 1.8**

<sup>10</sup> C. M. Lukehart, G. P. Torrence en J. V. Zeile, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 2393

### 1.1.4.3 Ferroseenderivaat ligande

'n Groot aantal bimetalliese komplekse van bidentate ferroseenderivaatligande met fosfordonoratome (**IV**, Skema 1.9), asook katalitiese studies daarvan, is reeds gerapporteer. Goeie stereoselektiwiteit is byvoorbeeld in die hidroformilering van stireen met **IV** en  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$  verkry, deur die substituentte, R en R' op die ferroseenligand, te varieer.<sup>11, 12</sup> Komplekse met sulke chirale ferroseen difosfienligande (*Solvias Josiphos ligande*) is aktiewe katalisatore vir verskeie enantioselektiewe reaksies in die spesialiteitschemikalieë-industrie. Ander tipes ferroseenderivaatligande is ook bekend, bv. **V**, Skema 1.9.<sup>13</sup>



Skema 1.9

<sup>11</sup> H. U. Blaser, W. Brieden, B. Pugin, F. Spindler, M. Studer en A. Togni, *Topics in Catalysis*, 2002, **19**, 3

<sup>12</sup> F. A. Rampf, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **601**, 138

<sup>13</sup> A. M. Allgeier, E. T. Singewald, C.A. Mirkin en C. L. Stern, *Organometallics*, 1994, **13**, 2928

## 1.2 Algemene doelstellings van hierdie ondersoek

In hierdie studie is beplan om Fischer-tipe karbeenkomplekse, wat geskik sou wees om as bidentate ligande op te tree, te berei. Die anioniese karbeenkompleksvoorganger,  $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{O}^-)\text{R}$ , wat oor 'n tiasolielsubstituent beskik, kan deur die stikstof in die heterosikliese ring en die karbeensuurstof aan 'n tweede metaal bind. Amino(tiasoliel)karbeenkomplekse, verkry deur die agtereenvolgende alkilering en aminolise van eersgenoemde anioniese karbeenkompleks, behoort na deprotonering as 'n anioniese N,N-donorligand te kan optree.

Die hoofdoel van die studie was om polimetalliese komplekse van bogenoemde bidentate, anioniese karbeenkompleksligande met metale uit die eerste oorgangsrreekse te berei, waar laasgenoemde metaal nie deel van 'n organometaalfragment uitmaak nie. Enkelkristal struktuurbevestigings sou 'n belangrike deel van karakterisering van sulke komplekse wees, veral weens die paramagnetiese aard van verskeie potensiële produkte. Dit sou ook kan aandui of 'n verandering in die metaal teenwoordig in die karbeenkompleksligand die binding in die kompleks van komplekse aan die tweede sentrale metaal beïnvloed.

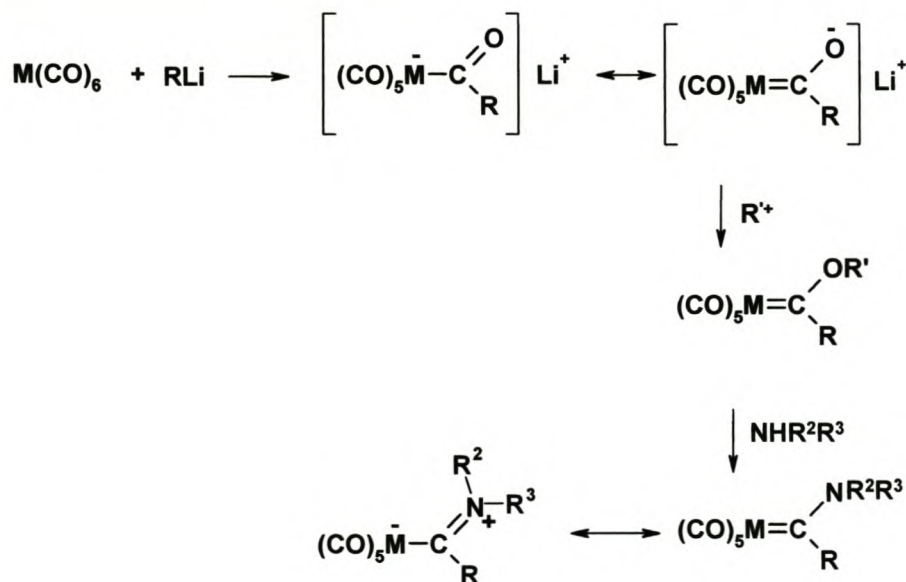
'n Verdere doelwit was om die elektrochemiese eienskappe van hierdie polimetalliese komplekse, waarin die een metaal in 'n lae oksidasietoestand en die ander in 'n hoër oksidasietoestand voorkom, d.m.v sikliese voltammetrie te bestudeer. Sikliese voltammetrie sou terselfdetyd ook as 'n addisionele karakteriseringsmetode vir die komplekse kon dien. Elektrochemiese data van die ligande, nl. anioniese karbeenkomplekse, en die ooreenkomstige neutrale metoksikarbeenkomplekse sou ook benodig word om die voltammogramme van die polimetalliese komplekse te interpreteer.

## 2 Neutrale en anioniese Fischer-tipe karbeenkomplekse asook komplekse van laasgenoemde

### 2.1 Inleiding en doelstellings

#### 2.1.1 Inleiding

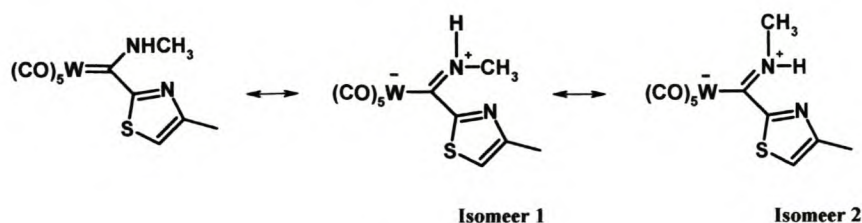
Fischer-tipe karbeenkomplekse word tradisioneel vanuit metaalkarbonielkomplekse en organolitiumverbindings berei. 'n Elektrofiliese metaal-karbonielkoolstof word deur die nukleofiliese organolitiumverbinding aangeval om sodoende 'n anioniese karbeenkompleks (asielkompleks) te vorm. Neutrale alkiel(alkoksi)karbeenkomplekse kan hieruit berei word deur alkilering met 'n alkieloksoniumsout of alkieltriflaat. Die gevormde karbeenkomplekse kan verder met amiene behandel word om aminokarbeenkomplekse te vorm.<sup>1</sup> Skema 2.1 gee 'n samevatting van die bereiding van bogenoemde verbindings en die belangrikste bydraende strukture wat ter sake is in sulke karbeenkomplekse.



Skema 2.1

<sup>1</sup> D. J. Cardin, B. Cetinkaya en M. F. Lappert, *Chem. Rev.*, 1972, 72, 545

'n Aminokarbeenkompleks is gewoonlik baie stabiel as die ooreenkomstige alkiel(alkoksi)karbeenkompleks weens die bykomstige stabilisering wat verkry word deur beter delokalisering van die alleenpaar op die stikstofatoom.<sup>2</sup> Dié eienskap van aminokarbene maak dit ook moontlik dat isomere (bv. Skema 2.2 in hierdie ondersoek) daarvan geïsoleer kan word omdat beperkte rotasie om die dubbelbinding voorkom.



**Skema 2.2**

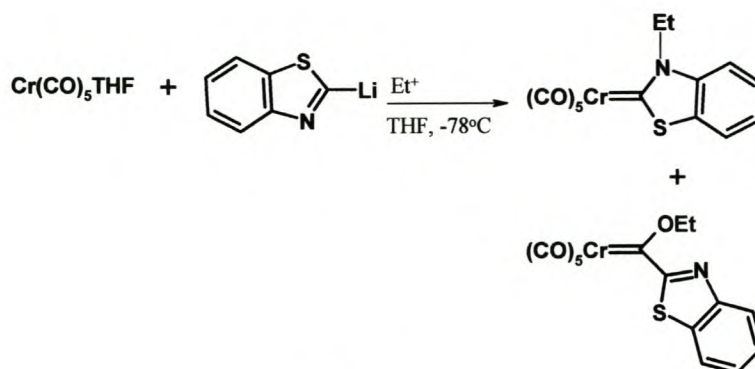
Tydens hierdie ondersoek is nuwe Fischer-tipe karbeenkomplekse vanuit gelitieseerde tiasoolverbindinge en metaalheksakarbonielkomplekse van groep 6 berei. Enkele soortgelyke komplekse is voorheen gerapporteer. Tydens die bereiding van 'n karbeenkompleks wat 'n bensotiasoolring bevat (chrom as sentrale metaal) isoleer Linford 'n Fischer-tipe etoksi(tiasoliel)karbeenkompleks as byproduk (Skema 2.3).<sup>3</sup> Marais berei verdere komplekse vanuit gelitieseerde bensotiasool en ander groep 6 metaalheksakarbonielkomplekse.<sup>4</sup> Slegs een aminokarbeenkompleks wat vanuit  $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OMe})(\overline{\text{C}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{S}})$  berei is, is deur Heydenrych gekarakteriseer.<sup>5</sup>

<sup>2</sup> U. Klabunde en E. O. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 7141

<sup>3</sup> H. G. Raubenheimer, G. J. Kruger, A. A. Lombard, L. Linford en J. C. Viljoen, *Organometallics*, 1985, **4**, 275

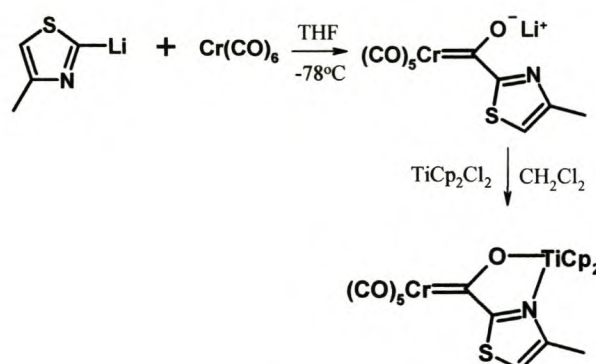
<sup>4</sup> (a) H. G. Raubenheimer, Y. Stander, E. K. Marais, C. Thompson, G. J. Kruger, S. Cronje en M. Deetlefs, *J. Organomet. Chem.*, 1999, **590**, 158

<sup>5</sup> G. Heydenrych, MSc-tesis, Universiteit van Stellenbosch, 2001, p. 36



Skema 2.3

Anioniese Fischer-tipe karbeenkomplekse is voorheen as ligande gebruik om metaalokskarbeenkomplekse van die tipe  $\text{L}_n\text{M}=\text{C}(\text{R})\text{OM}'$  te berei.<sup>6, 7, 8</sup> In sulke komplekse is  $M'$  byvoorbeeld  $\text{TiCp}_2\text{Cl}$ ,  $\text{ZrCp}_2\text{Cl}$  of selfs  $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$  en  $\text{R}$  byvoorbeeld 'n metiel-, feniel-, butiel-, furiel- of isopropielgroep. Van Niekerk<sup>8</sup> het in 'n voorlopige ondersoek bimetalliese komplekse berei waar die  $\text{R}$ -groep verskillende tiasoolielverbindings is. In so 'n kompleks tree die ligand op as 'n bidentate  $\text{N}^-\text{O}^-$  donor deur van die stikstofatoom in die tiasoolring gebruik te maak. Tydens die reaksie word  $\text{Ti}(\text{IV})$  in  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  deur die organolitiumpverbinding na  $\text{Ti}(\text{III})$  gereduseer. Stikstofgekoördineerde 4-metieltiasoolpentakarbonielchrom(0) kom as 'n byproduk in die reaksiemengsel voor. Die bereiding van die komplekse word in Skema 2.4 geïllustreer.



Skema 2.4

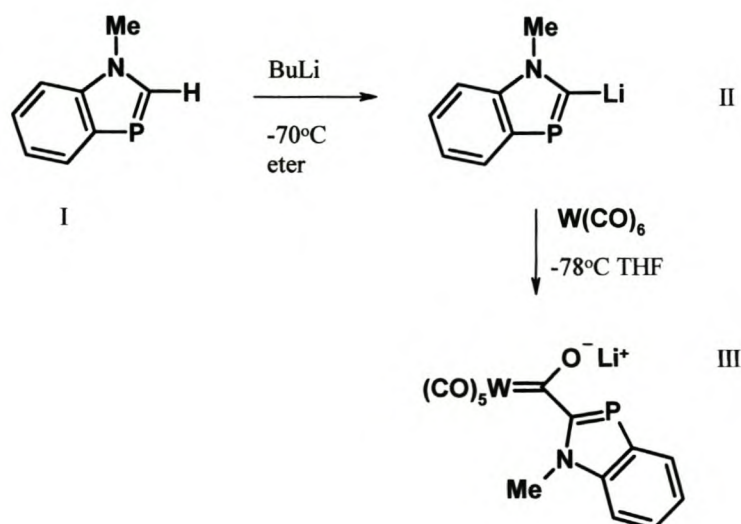
<sup>6</sup> E.O. Fischer en S. Fontana, *J. Organomet. Chem*, 1972, **40**, 159

<sup>7</sup> (a) M. Sabat, M. F. Gross en M. F. Finn, *Organometallics*, 1992, **11**, 745

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

<sup>8</sup> L. van Niekerk, MSc-tesis, Universiteit van Stellenbosch, 1999, pp. 26-73

Die heterosikliese verbinding, **I**, is onlangs gebruik om die anioniese Fischer-tipe karbeenkompleks, **III**, te berei (Skema 2.5). Die tussenproduk, **II**, is ook geïsoleer en die molekulêre struktuur daarvan bepaal.<sup>9</sup> Die deprotonering van **I** met BuLi by 'n lae temperatuur in dietieeter lewer **II**. Die gelitteerde spesie is stabiel by kamertemperatuur en is uit 'n THF/heksaan-mengsel gekristalliseer. Die struktuur van **II** toon 'n dimeer waarin daar 'n planêre  $\text{Li}_2\text{C}_2$ -vierlidring voorkom. Die reaktiwiteit van **II** teenoor elektrofile is ondersoek en daar is gevind dat elektrofile die koolstofatoom in posisie 2 bo die fosforatoom verkies. Die anioniese Fischer-tipe karbeenkompleks, **III**, word uit die reaksie van **II** met wolframheksakarboniel verkry. Kompleks **III** is ook gekristalliseer, die struktuur toon dat die litiumatoom deur drie THF molekules omring word. Hierdie kompleks het die potensiaal om as 'n chelerende ligand op te tree hoewel produkte uit so 'n reaksie nog nie gerapporteer is nie.



Skema 2.5

<sup>9</sup> J. Heinicke, K. Steinhauser, N. Peulecke, A. Spannenberg, P. Mayer en K. Karaghiosoff, *Organometallics*, 2002, **21**, 912

### 2.1.2 Doelstellings vir hierdie gedeelte van die ondersoek

In die voorafgaande afdeling is aangetoon dat anioniese Fischer-tipe karbeenkomplekse berei vanuit groep 6 heksakarbonielkomplekse en gelitiese heterosikliese verbindings, die potensiaal besit om as bidentate ligande op te tree. Die belangrikste doelwit van hierdie ondersoek was om polimetalliese chelaatkomplekse met sulke karbeenkompleksligande – spesifiek verkry vanuit 'n litiumtiasolielverbinding en chroom- of wolframheksakarboniel - te sintetiseer en te karakteriseer. Die hoofidee was dat die tweede metaal verkieslik geen ander ligande moet bevat nie.

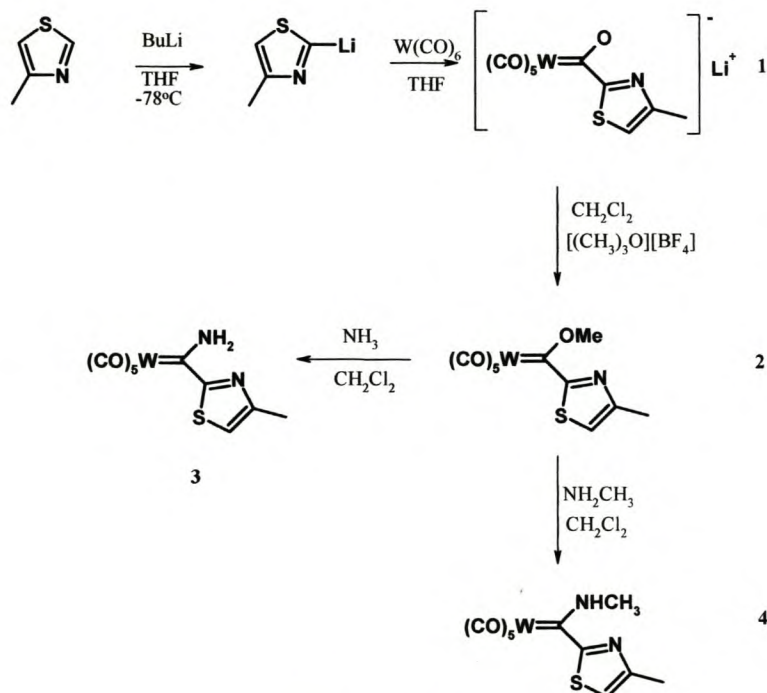
Die studie was ook daarop gemik om die ligand, nl. karbeenkompleksvoorganger,  $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{O}^-)\text{R}$  ( $\text{R} = 4\text{-metieltiasool}$ ), te isoleer. Aangesien litiumsoute gewoonlik moeilik kristalliseer, is besluit om eerder op die ammoniumsout van die anioniese tiasolielkarbeenkompleks te konsentreer. Die bereiding van 'n neutrale metoksikarbeenkompleks en die aminolise daarvan om sodoende 'n aminokarbeenkompleks te vorm, is ook beplan. Deprotonering van so 'n aminokarbeenkompleks en koördinasie van die anioon aan 'n tweede metaal is ook ten doel gestel.



## 2.2 Resultate en bespreking

### 2.2.1 Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{O}]\text{Li}$ (**1**), $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\{\text{OMe}\}$ (**2**), $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\{\text{NH}_2\}$ (**3**), $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\{\text{NH}(\text{Me})\}$ (**4**) en $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}\}\text{O}][\text{N}(\text{Me})_4]$ (**5b**)

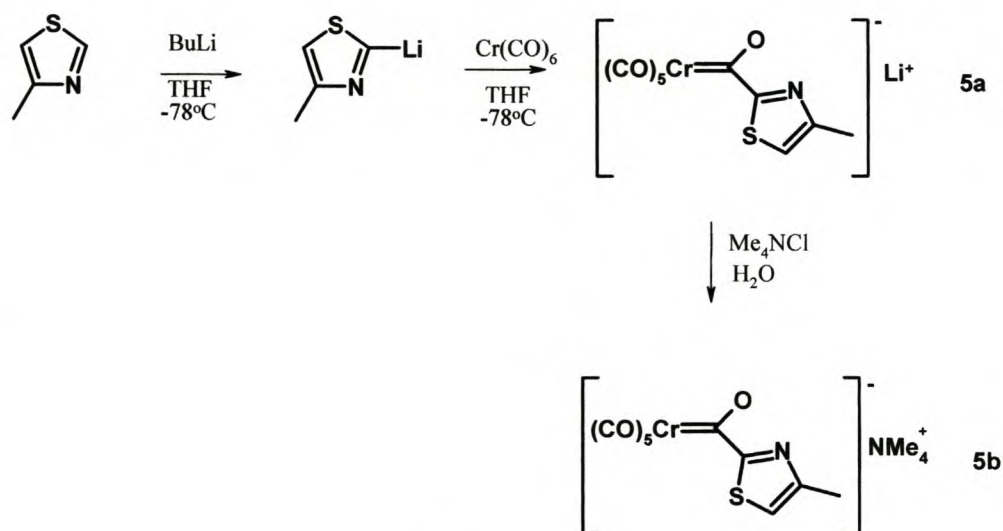
Die wolframasielkompleks, **1**, is berei deur *in situ*-bereide 4-metieltiasoliellitium by  $-78^\circ\text{C}$  in THF met  $\text{W}(\text{CO})_6$  te reageer (Skema 2.6). Die asielkompleks kon nie heeltemal suiwer geïsoleer word nie. Alkilering van die verbinding met trimetieloksoniumtetrafluoroboraat in dichlorometaan lewer die metoksi(tiasoliel)-karbeenkompleks, **2**, in 'n opbrengs van 40%. Dié kompleks is met behulp van kolomchromatografie by  $-15^\circ\text{C}$  gesuiwer. Die reaksie van die kompleks **2** met ammoniak(gas) is volledig en die aminokarbeenkompleks, **3**, vorm. Aminolise van kompleks **2** met metielamien het die aminokarbeen-kompleks, **4**, asook byprodukte wat verwyder kan word m.b.v kolomchromatografie ( $-15^\circ\text{C}$ ) opgelewer. Die aminokarbeenkompleks, **4**, kom voor as twee isomere (Skema 2.2).



Skema 2.6

Kompleks **1** is onstabiel in oplossing en vorm  $W(CO)_6$  en 4-metieltiasool soos deur dunlaagchromatografie aangetoon word. Die metoksi(tiasoliel)karbeenkompleks en ooreenstemmende aminokarbeenkomplekse is stabiel. Komplekse **1** tot **4** is oplosbaar in dichlormetaan. Kompleks **2** is goed oplosbaar in heksaan, terwyl komplekse **3** en **4** minder oplosbaar is en die anioniese kompleks, **1**, onoplosbaar is.

Die chroomasielkompleks, **5a**, is vanuit  $Cr(CO)_6$  en die *in situ*-bereide 4-metieltiasoliellitium berei (Skema 2.7). Dié produk is heropgelos in water en gefiltreer om sodoende ongereageerde  $Cr(CO)_6$  te verwyder. Tetrametielammoniumchloried is bygevoeg om 'n ammoniumsout van kompleks **5a**, kompleks **5b**, as 'n mikrokristallyne produk te presipiteer. Dit is gesuiwer deur herkristallisering uit dichlormetaan en pentaan. Kristalle is verkry wat geskik was vir X-straalkristallografiese struktuurbeplanning.



**Skema 2.7**

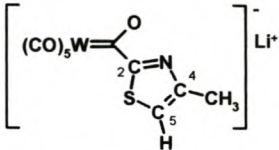
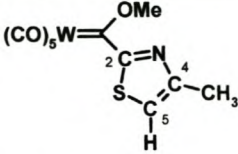
Kompleks **5a** is onstabiel in lug en ontbind vinnig om  $Cr(CO)_6$  te vorm terwyl kompleks **5b** meer stabiel is. Die komplekse is oplosbaar in asetonitriël sowel as dichlormetaan en onoplosbaar in heksaan.

## 2.2.2 Spektroskopiese karakterisering van 1, 2, 3, 4 en 5b

### KMR-spektroskopie

Die  $^1\text{H}$ - en  $^{13}\text{C}$ -KMR-data vir komplekse **1** en **2** is opgeneem in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  en word in Tabel 2.1 saamgevat.

**Tabel 2.1** Die  $^1\text{H}$ - en  $^{13}\text{C}$ -KMR-data vir komplekse **1** en **2**<sup>a</sup>

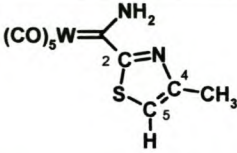
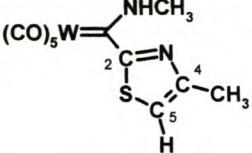
Kompleks		
Toekenning	Chemiese verskuiwing (intensiteit, multiplisiteit)	
$^1\text{H}$		
H5	7.29(1H, s)	7.36(1H, s)
OCH <sub>3</sub>		4.70(3H, s)
CH <sub>3</sub>	2.35(3H, s)	2.56(3H, s)
$^{13}\text{C}$		
=C	-	296.2
CO <sub>trans</sub>	204.8	205.8
CO <sub>cis</sub>	200.9	198.3
C2	170.6	175.5
C4	153.0	157.1
C5	121.9	120.6
OCH <sub>3</sub>		69.4
CH <sub>3</sub>	17.1	17.3

<sup>a</sup>  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

Tabel 2.1 toon dat byna al die seine wat afkomstig is vanaf die tiasolielsubstituent in die metoksi(tiasoliel)karbeenkompleks, **2**, veld af vanaf dié in die anioniese asielkompleks, **1**, verskuif is. Dit dui op groter ontskerming nadat die anioniese asielkompleks gealkileer is en daar gevolglik nie meer 'n negatiewe lading voorkom wat gedelokaliseer moet word nie.

Die  $^1\text{H}$ - en  $^{13}\text{C}$ -KMR-data vir komplekse **3** en **4** is opgeneem in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  en word in Tabel 2.2 saamgevat.

**Tabel 2.2** Die  $^1\text{H}$ - en  $^{13}\text{C}$ -KMR-data vir komplekse **3** en **4**<sup>a</sup>

Kompleks		
Toekenning	Chemiese verskuiwing (intensiteit, multiplisiteit)	
<b><math>^1\text{H}</math></b>		
H5	7.52(1H, s)	7.38(1H, s)
CH <sub>3</sub>	2.46(3H, s)	2.42(3H, s)
NH <sub>cis</sub>	10.39(1H, s)	10.87(1H, s)
NH <sub>trans</sub>	8.49(1H, s)	
NHCH <sub>3</sub>		3.64(3H,d)
<b><math>^{13}\text{C}</math></b>		
=C	237.3	231.2
CO <sub>trans</sub>	202.6	202.3
CO <sub>cis</sub>	198.6	198.7
C2	175.1	176.9
C4	155.5	154.3
C5	126.3	123.6
NHCH <sub>3</sub>		41.2
CH <sub>3</sub>	17.2	17.2

<sup>a</sup>  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

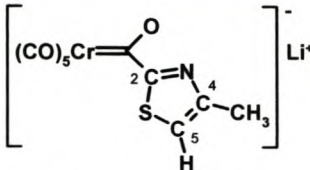
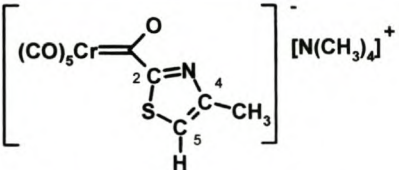
In die  $^1\text{H}$  KMR-spektrum van kompleks **4** kom 'n tweede stel pieke van lae intensiteit voor in dieselfde omgewing as die hoofpieke wat 'n aanduiding gee dat 'n klein hoeveelheid van 'n tweede isomeer in oplossing teenwoordig is. Weens die lae konsentrasie waarin die tweede isomeer aanwesig is, is die pieke daarvan nie volledig in die  $^{13}\text{C}$  KMR-spektrum waargeneem nie.

Die  $\text{NH}_2$ -groep in kompleks **3** se protonresonansies kom voor by 10.39 dpm en 8.49 dpm en dié vir die NH-eenheid van kompleks **4** by 10.87 dpm. Die proton *cis* tot die

tiasoolgroep in kompleks **3** en die proton in kompleks **4** is waarskynlik betrokke in waterstofbinding met die tiasoolstikstof en dus ontskerm sodat dit albei by hoër chemiese verskuiwings as die *trans*-proton van kompleks **3** voorkom.

Die  $^1\text{H}$ - en  $^{13}\text{C}$ -KMR-data vir komplekse **5a** en **5b** is opgeneem in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  en word in Tabel 2.3 saamgevat.

**Tabel 2.3** Die  $^1\text{H}$ - en  $^{13}\text{C}$ -KMR-data vir komplekse **5a** en **5b**<sup>a</sup>

Kompleks		
Toekenning	Chemiese verskuiwing (intensiteit, multiplisiteit)	
$^1\text{H}$		
H5	7.14(1H, s)	6.89 (1H, s)
CH <sub>3</sub>	2.34(3H, s)	2.44 (3H, s)
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>		3.29 (12H, s)
$^{13}\text{C}$		
=C	293.5	286.1
CO <sub>trans</sub>	225.8	228.2
CO <sub>cis</sub>	220.9	222.7
C2	180.0	179.6
C4	151.7	153.8
C5	119.9	115.7
CH <sub>3</sub>	16.8	17.7
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>		56.6

<sup>a</sup>  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

Die protonresonansies vir 4-metieltiasool in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  kom voor by 8.71 dpm, 6.95 dpm en 2.46 dpm. In die  $^1\text{H}$  KMR-spektra van komplekse **1-5** is die sein vir die proton in posisie 2 (8.71 dpm) van die tiasoolverbinding afwesig en die ander protonresonansies is verskuif vanaf dié in 4-metieltiasool.

Die  $^{13}\text{C}$ -KMR-spektra van komplekse **2-5** toon pieke vir die karbeenkoolstowwe by lae veldsterktes. Die metoksi(tiasoliel)karbeenkompleks, **2**, se karbeenkoolstof-resonansie (296.2 dpm) kom voor by 'n veel laer veldsterkte as dié van die aminokarbeenkomplekse, **3** (237.3 dpm) en **4** (231.2 dpm). Dit is moontlik weens die addisionele elektrondigtheid meegebring deur groter  $\pi$ -interaksie vanaf die hetero-atoom (*vide infra*). Die resonansies van die tiasoolgroep is meestal veldaf vanaf dié van vry tiasool (154.0 dpm, 152.4 dpm, 113.4 dpm en 16.9 dpm in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) verskuif. Die karbonielkoolstofresonansies van die komplekse is relatief ongevoelig vir veranderings en is soortgelyk vir komplekse **1** tot **4**.

### Infrarooispektroskopie

Teoreties is drie karbonielrekvibrasiesmodes IR-aktief ( $2A_1 + E$ ) vir komplekse van die tipe  $(\text{CO})_5\text{ML}$  met lokale  $C_{4v}$ -simmetrie. Indien die groep L groot en onsimmetries is, kan die simmetrie verlaag word en die  $B_1$ -band word ook IR aktief.<sup>10</sup> Die infrarooispektra van komplekse **1-5** is in oplossing opgeneem. Die karboniel-rekvibrasiefrekwensies word in Tabel 2.4 gerapporteer.

**Tabel 2.4** Infraroidata van komplekse **1-5**

Komplekse	$\nu(\text{CO})$ frekwensie $\text{cm}^{-1}$			
	$A_1^1$	$B_2$	E	$A_1^2$
<b>1</b> <sup>a</sup>	2058(m)		1920(st)	
<b>2</b> <sup>a</sup>	2070(m)	1995(sw)	1944(st)	
<b>2</b> <sup>b</sup>	2072(m)	2000(m)	1946(st)	1967(st)
<b>3</b> <sup>b</sup>	2065(m)		1935(st)	
<b>4</b> <sup>b</sup>	2064(m)	1972(sw)	1935(st)	1904(sk)
<b>5b</b> <sup>a</sup>	2038(m)	1954(sw)	1907(st)	1875(sk)

<sup>a</sup> gemeet in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

<sup>b</sup> gemeet in heksaan

Al die komplekse toon die absorpsiebande wat afkomstig is vanaf die  $A_1^1$  en E vibrasiesmodes, maar in sommige gevalle is die tweede  $A_1$  band versteek onder die E-band of kom dit as 'n skouer daaraan voor. In die gevalle waar die heteroatoom 'n

<sup>10</sup> D. M. Adams, *Metal Ligands and Related Vibrations*, Edward Arnolds, London, 1967, p. 98

goeie  $\pi$ -donor is (aminokarbeenkomplekse en anioniese asielkomplekse) verskuif die karbonielvibrasiefrekwensies na laer waardes weens die delokalisering van die lading na die antibindende orbitale op die karbonielligande. Die karbonielvibrasiefrekwensies neem af in die volgorde: metoksi(tiasoliel)karbeenkompleks, amino(tiasoliel)karbeenkompleks en anioniese tiasolielkompleks. Die bandpatroon van kompleks **2** in heksaan en die toekenning van die onderskeie bande is dieselfde as dié wat voorheen gerapporteer is vir soortgelyke bensotiasoliel(metoksi)karbeenkomplekse.<sup>4</sup> Die bandpatroon van **5b** is ook soortgelyk aan die wat bekend is vir ander asielkomplekse.<sup>8</sup>

### Massaspektroskopie

Die massaspektroskopiese data van komplekse **2**, **3** en **4** word in Tabel 2.5 saamgevat. Die molekulêre ioon is in alle gevalle waargeneem. Die kenmerkende agtereenvolgende verlies van karbonielligande vind tydens fragmentasie plaas.

Tabel 2.5 Massaspektroskopiese data<sup>a</sup> van komplekse **2**, **3** en **4**

Kompleks	M/z	Intensiteit	Fragmentoos
<b>2</b>	465	20	M <sup>+</sup>
	437	55	[M-CO] <sup>+</sup>
	409	58	[M-2CO] <sup>+</sup>
	381	80	[M-3CO] <sup>+</sup>
	367	50	[(CO) <sub>3</sub> W{HCNC(Me)CHS}] <sup>+</sup>
	353	92	[M-4CO] <sup>+</sup>
	338	98	[(CO)WC{O}{C=NC(Me)CHS}] <sup>+</sup>
	310	50	[WC{O}{CNC(Me)CHS}] <sup>+</sup>
	282	75	[W{CNC(Me)CHS}] <sup>+</sup>
	255	100	[W{C(CH <sub>2</sub> )CHS}] <sup>+</sup>
	71	40	[C(CH <sub>2</sub> )CHS] <sup>+</sup>
<b>3</b>	450	15	M <sup>+</sup>
	422	40	[M-CO] <sup>+</sup>
	394	44	[M-2CO] <sup>+</sup>
	366	56	[M-3CO] <sup>+</sup>

	338	100	$[M-4CO]^+$
	310	60	$[M-5CO]^+$
	282	58	$[W\{CNC(Me)CHS\}]^+$
	255	40	$[W\{C(CH_2)CHS\}]^+$
	184	15	$[W]^+$
	71	45	$[C(CH_2)CHS]^+$
<b>4</b>	464	6	$M^+$
	436	43	$[M-CO]^+$
	408	45	$[M-2CO]^+$
	380	60	$[M-3CO]^+$
	352	100	$[M-4CO]^+$
	324	62	$[M-5CO]^+$
	297	70	$[M-5CO-HCN]^+$
	255	43	$[W\{C(CH_2)CHS\}]^+$
	71	45	$[C(CH_2)CHS]^+$

<sup>a</sup> EI-MS

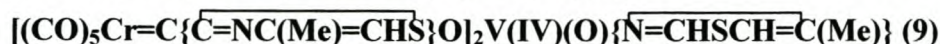
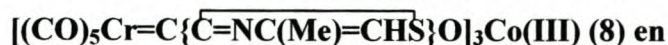
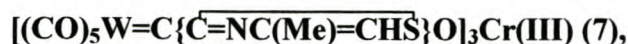
In die spektrum van kompleks **2** word die molekulêre ionpiek waargeneem by  $m/z$  465. Die verlies volg meer as een fragmentasieroete. Een roete behels die agtereenvolgende verlies van vier karbonielligande, gevolg deur die verlies van 'n metielgroep. Die gevormde fragment verloor dan die vyfde karbonielligand om  $[WC\{O\}\{CNC(Me)CHS\}]^+$  te lewer. Hieruit splyt CO en HCN af om  $[W\{C(CH_2)CHS\}]^+$  te vorm. Dit fragmenteer verder na  $[C(CH_2)CHS]^+$ .

Die massaspektrum van kompleks **3** toon die molekulêre ionpiek by  $m/z$  450. Die kompleks verloor stapsgewys vyf karbonielligande gevolg deur die verlies van HCN. Die gevormde fragment verloor HCN om  $[W\{C(CH_2)CHS\}]^+$  te vorm waarna hierdie fragment verdeel in  $[W]^+$  en  $[C(CH_2)CHS]^+$ .

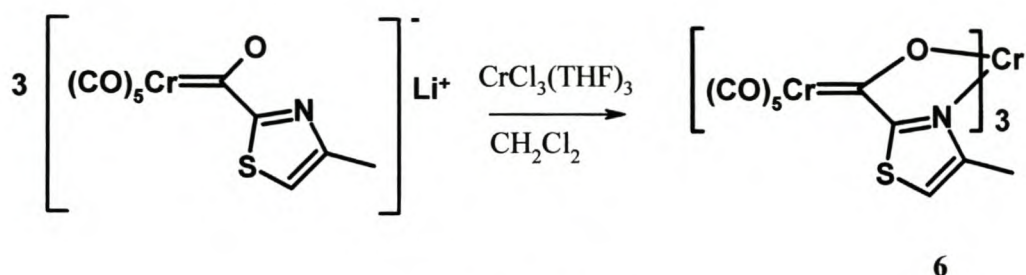
In die massaspektrum van kompleks **4** kom die molekulêre ionpiek by  $m/z$  466 voor. Die piek het 'n baie lae intensiteit. Vyf karbonielligande word agtereenvolgens verloor waarna die gevormde fragment HCN en  $CH_3CN$  verloor. Hierna vind verdere fragmentasie van  $[W\{C(CH_2)CHS\}]^+$  na  $[C(CH_2)CHS]^+$  plaas.



## 2.2.3 Bereiding van

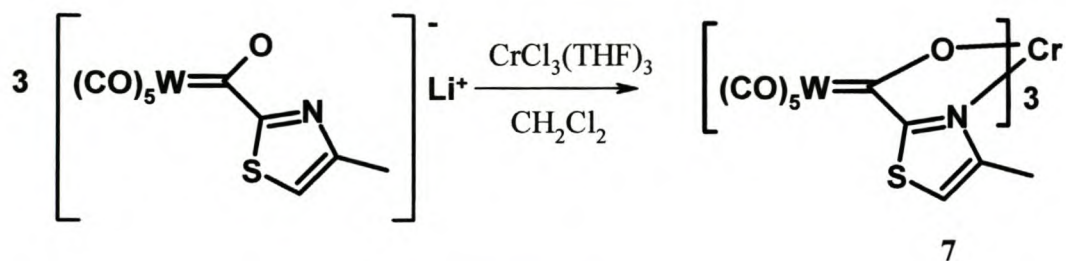


Kompleks **6** is in 'n hoë opbrengs in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vanuit die anioniese Fischer-tipe karbeenkompleks, **5a**, en  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  berei (Skema 2.8). Die produk is met behulp van kolomchromatografie by  $-15^\circ\text{C}$  gesuiwer. Donkerpers kristalle het vanuit 'n pentaangelaagde  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -oplossing gegroei.



Skema 2.8

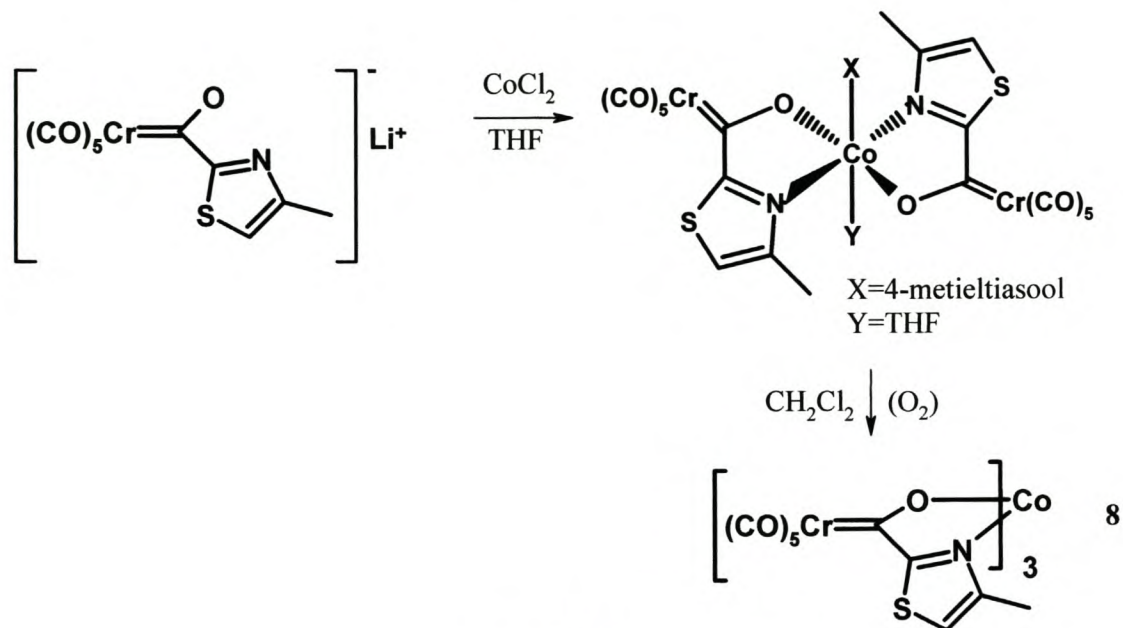
Reaksie van kompleks **1** en  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  lewer kompleks **7** (Skema 2.9) wat met behulp van kolomchromatografie by  $-15^\circ\text{C}$  gesuiwer is. Donkerpers kristalle is vanuit 'n pentaangelaagde  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -oplossing verkry. Die teoretiese opbrengs van die reaksie is hoër as 70%.



Skema 2.9

Kompleks **8** is verkry d.m.v die spontane oksidasie van 'n  $\text{Co}(\text{II})$ -kompleks wat berei word vanuit kompleks **5a** en watervrye  $\text{CoCl}_2$  in THF. Die reaksiemengsel, wat die  $\text{Co}(\text{II})$ -kompleks bevat, is heropgelos in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en oorgedra op 'n silikagelkolom in

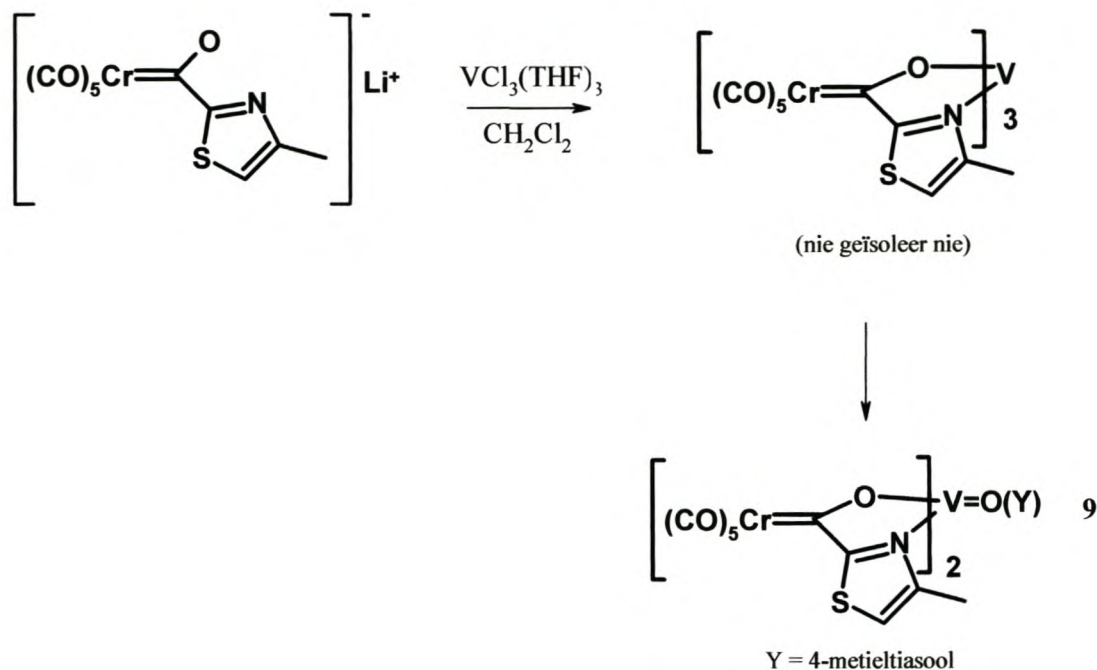
die teenwoordigheid van lug (Skema 2.10). Oksidasie vind nie plaas in THF nie.<sup>11</sup> Kompleks **8** is in 'n baie lae opbrengs (3%) verkry.



**Skema 2.10**

Kompleks **9** is vanuit kompleks **5a** en  $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  berei (Skema 2.11). Dunlaagchromatografie toon dat 'n verbinding met 'n soortgelyke retensietyd as dié vir komplekse **6-8** in die reaksiemengsel voorkom. Dit is heel moontlik 'n  $\text{V(III)L}_3$ -kompleks, hoewel enkelkristalle van hierdie verbinding nie verkry kon word nie. 'n Poging is aangewend om die reaksiemengsel met behulp van kolomchromatografie by  $-15^\circ\text{C}$  te suiwer. Die skeiding was nie suksesvol nie as gevolg van ontbinding wat op die kolom voorkom. Kristalle van 'n oksidasieproduk (kompleks **9**) het in 'n pentaangelaagde  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -oplossing gevorm.

<sup>11</sup> A. du Toit, MSc-tesis, Universiteit van Stellenbosch, 2003, 25



Skema 2.11

Komplekse 6 en 7 is stabiel in oplossing in die teenwoordigheid van lug. Komplekse 8 en 9 is minder stabiel. Komplekse 6-9 is oplosbaar in dichlorometaan sowel as asetonitriël en onoplosbaar in heksaan.

Die verwydering van die  $(\text{CO})_5\text{M}$ -fragmente in kompleks 6 behoort 'n nuwe monokernige chroom(III)kompleks met tiasolielkarboksilaatligande te lewer. Kompleks 6 word egter nie in die teenwoordigheid van  $\text{O}_2$ , DMSO of NaOCl geoksideer nie. Hierdie oksideermiddels word algemeen vir die verwydering van die  $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -fragment gebruik.<sup>12</sup> Neutrale metoksikarbeenkomplekse word byvoorbeeld so na organiese esters omgeskakel. Sulke oksidasie reaksies vind veral toepassing in die sintese van organiese produkte met behulp van Fischer karbeenkomplekse.

<sup>12</sup> (a) D. Perdichia, E. Licandro, S. Maiorana, B. Vandoni en C. Baldoli, *Org. Lett.*, 2002, 4, 827

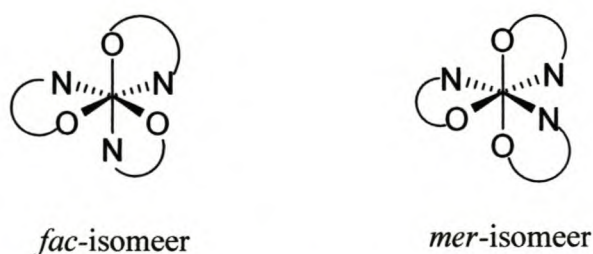
(b) E. O. Fischer en S. Riedmüller, *Chem. Ber.*, 1974, 107, 915

## 2.2.4 Spektroskopiese karakterisering van 6, 7, 8 en 9

X-straalkristallografiese struktuurbepling is hoofsaaklik vir die eenduidige karakterisering van komplekse 6 tot 9 gebruik en dit word in Hoofstuk 3 bespreek. KMR spektroskopie kon slegs in die geval van die diamagnetiese Co(III)-kompleks aangewend word aangesien die ander komplekse paramagneties is. Elektrosproei-ionisasie massaspektroskopie en infrarooi-spektroskopie is ook gebruik om die komplekse te karakteriseer. UV-spektra van die trischelaatkomplekse (6 en 8) in dichlorometaan toon slegs 'n breë band (550nm), onafhanklik van die sentrale metaal. Swakke bande, afkomstig van d-d-oorgange, kan hieronder versteek wees.

### KMR-spektroskopie

Chelaatkomplekse, met drie van dieselfde asimmetriese bidentate ligande, kan as twee diastereomere voorkom (Skema 2.12).<sup>13</sup> In die geval van die *fac*-isomeer het die kompleks 'n drievoudige rotasie-as sodat die drie ligande in identiese omgewings voorkom, gevolglik word net een piek in die KMR-spektrum daarvan verwag. Die *mer*-isomeer is minder simmetries en die ligande kom almal in verskillende chemiese omgewings voor. Drie stelle seine word dus verwag in die KMR-spektrum van die *mer*-isomeer.<sup>14</sup>



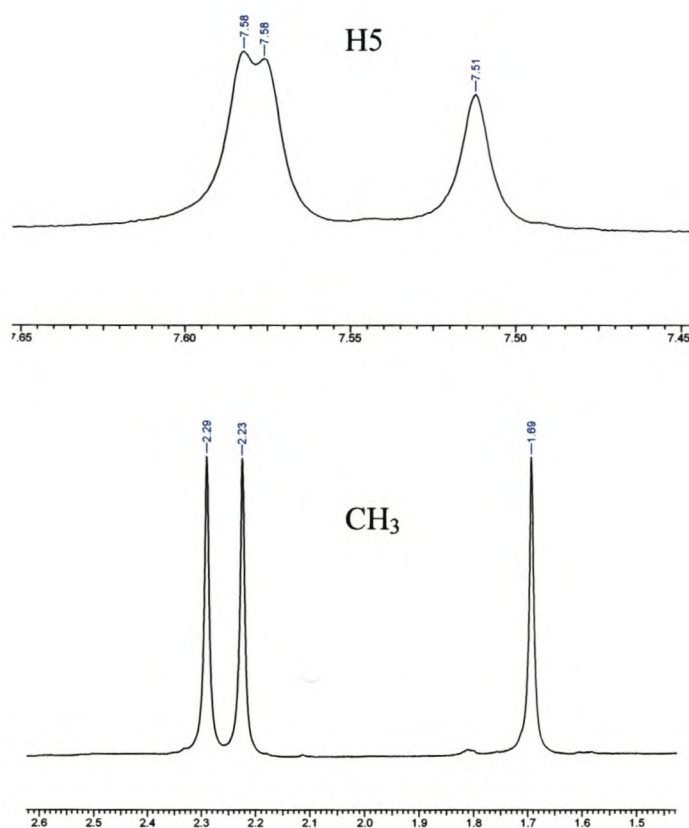
**Skema 2.12**

Kobalt(III)-komplekse is kineties inert en daarom is dit meestal moontlik om isomere van sulke komplekse in oplossing te isoleer weens die stadige omskakeling van een vorm na die ander.<sup>14</sup>

<sup>13</sup> K. Kite, K. G. Orrel, V. Šik en Y. Roger, *Polyhedron*, 1995, **14**, 2711

<sup>14</sup> N. Serpone en D. G. Bickley, *Prog. Inorg. Chem.*, 1972, **17**, 391

Die  $^1\text{H}$ -KMR-spektrum toon dat die *mer*-isomeer van kompleks **8** in oplossing teenwoordig is (Figuur 2.1). Die drie stelle pieke is sigbaar waarvan twee stelle naby aan mekaar voorkom (Tabel 2.6). Die kristalstruktuur wat vir kompleks **8** (Hoofstuk 3) verkry is, bevestig ook dat die *mer*-isomeer gekristalliseer het. In die  $^{13}\text{C}$ -KMR-spektrum van kompleks **8** kom drie stelle pieke voor. Die intensiteit van die pieke vir die koolstowwe in posisie **2** van die tiasoolringe, asook dié vir die karbeenkoolstowwe, is laag.

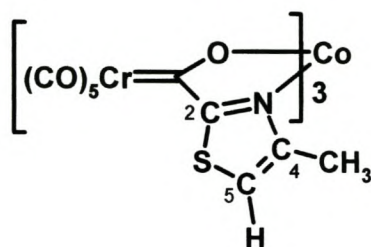


**Figuur 2.1**  $^1\text{H}$ -KMR-spektrum van kompleks **8**

Die  $^1\text{H}$ - en  $^{13}\text{C}$ -KMR-data vir komplekse **8** is opgeneem in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  en word in Tabel 2.6 en 2.7 saamgevat. Die  $^1\text{H}$ -KMR-spektrum toon die seine vir die protone in posisie 5 van die tiasoolringe by laer veldsterktes (7.58, 7.58 en 7.52 dpm) as dié van die ammoniumsout van die ligand, kompleks **5b** (6.89 dpm). Die chemiese verskuiwings van die metielgroepe (2.29, 2.23 en 1.69 dpm) kom by hoër veldsterktes as in **5b** (2.44 dpm) voor. Die karbeenkoolstofseine in die  $^{13}\text{C}$ -KMR-spektrum van kompleks **8**

(317.9, 316.0 en 314.3 dpm) is heelwat ontskerm ten opsigte van dié in **5b** (286.1 dpm). Daar is minder terugdelokalisering van die negatiewe lading op die suurstofatoom in kompleks **8** as in die anioniese kompleks **5b**, waar die asielresonansvorm (Skema 3.1a) 'n belangrike rol speel.

**Tabel 2.6** Die  $^1\text{H}$ -KMR-data vir kompleks **8**



Toekenning	Chemiese verskuiwing (intensiteit, multiplisiteit)
H5	7.58 (2H, 2s)
	7.52 (1H, s)
CH <sub>3</sub>	2.29 (3H, s)
	2.23 (3H, s)
	1.69 (3H, s)

**Tabel 2.7** Die  $^{13}\text{C}$ -KMR-data vir kompleks **8**

Toekenning	Chemiese verskuiwing		
=C	317.9	316.0	314.3
CO <sub>trans</sub>	225.2	224.5	224.3
CO <sub>cis</sub>	217.4	217.3	217.0
C2	178.1	177.8	177.3
C4	154.9	151.9	144.8
C5	126.2	125.6	125.5
CH <sub>3</sub>	16.5	14.7	13.4

## Infrarooispektroskopie

Die karbonielrekvibrasiesmodes wat IR-aktief is vir  $ML(CO)_5$ -verbindings is in afdeling 2.2.2 bespreek. Die karbonielrekvibrasiefrekwensies van komplekse **6-9** word in Tabel 2.8 gerapporteer.

**Tabel 2.8** Infraroidata van komplekse **6-9**

Kompleks	$\nu(CO)$ frekwensie $cm^{-1}$		
	$A_1^1$	$B_2$	E
<b>6<sup>a</sup></b>	2054(m)	1991(sw)	1941(st)
<b>7<sup>a</sup></b>	2064(m)	1987(sw)	1939(st)
<b>8<sup>a</sup></b>	2052(m)	1990(sw)	1941(st)
<b>9<sup>a</sup></b>	2056(m)	-	1939(st)

<sup>a</sup>Gemeet in  $CH_2Cl_2$

In komplekse **6-9** is die tweede  $A_1$ -band versteek onder die E-band. Die karbonielrekvibrasiebande het na hoër frekwensies, relatief tot dié in die litiumasielkomplekse (Afdeling 2.2) waaruit dit berei is, verskuif. Die alleenpaar op die heteroatoom is nou minder beskikbaar vir delokalisering na die karbonielligande.

## Massaspektroskopie

Die elektrospoei-ionisasie-massaspektrum van kompleks **6** in etanol toon pieke rondom  $m/z$  1006 wat met die molekulêre massa van die verbinding ooreenstem. Die isotooppatroon wat vir 'n kompleks met die formule  $C_{30}H_{12}O_{18}N_3S_3Cr_4$  voorspel word, vergelyk baie goed met die vorm van dié pieke. Pieke van hoër massas kom ook voor weens addukvorming met die oplosmiddel, soos byvoorbeeld 'n piek by  $m/z$  1051. Fragmentasie en addukvorming gee aanleiding tot 'n prominente piek by 'n

m/z van 729 wat ooreenstem met die massa van 'n dimeriese adduk met die formule  $[(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}\{\text{O}^-\}\{\text{CNC}(\text{Me})\text{CHS}\}]_2[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]_2[\text{H}^+]$ .

Die elektrosproei-ionisasie-massaspektra van kompleks 7-9 in etanol gee aanduidings van die onderskeie molekulêre massas. In al die gevalle word daar ook verskeie pieke van hoër massa waargeneem. Die spektrum van kompleks 8 toon ook die genoemde piek by m/z 729. ESI-massaspektroskopie gee te min aanduidings van die strukture van die betrokke verbindings en slegs enkelkristalstruktuurbepalings kon dus eenduidige inligting oor die strukture verskaf.

### 2.3 Opsomming en moontlikhede vir verdere ondersoek

Tydens die ondersoek is daarin geslaag om anioniese Fischer-tipe karbeenkomplekse vanuit wolfram- en chroomheksakarboniel en gelitieërde 4-metieltiasool te berei wat na alkilering en daaropvolgende aminolise die ooreenstemmende metoksi(tiasoliel)karbeenkomplekse of amino(tiasoliel)karbeenkomplekse lewer. Bogenoemde komplekse is geïsoleer en spektroskopies gekarakteriseer. Tetra- of trimetalliese chelaatkomplekse van Cr(III), Co(III) en V(IV) waarin die anioniese Fischer-tipe kompleks as 'n bidentate ligand met N- en O-donoratome optree is ook berei. Pogings om 'n anioniese aminokarbeenkompleks aan 'n tweede metaal te koördineer was egter nie geslaagd nie.

Karakterisering van die chroom(III)komplekse is problematies weens die paramagnetiese aard van die sentrale metaal en die hoë molekulêre massa van die komplekse. Daar is hoofsaaklik van X-straalkristallografiese data gebruik gemaak om sulke komplekse te karakteriseer. KMR-data toon aan dat die kobalt(III)-trischelaatkompleks as die *mer*-isomeer kristalliseer. Karakterisering van hierdie kompleks is bemoeilik deur die lae opbrengs waarin die produk verkry is.

In toekomstige studies kan karbeenkomplekse met ander donoratoomkombinasies berei word en as ligande vir 'n tweede metaalsentrum aangewend word (sien ook Afdeling 1.1.3). Die anioniese karbeenkompleks in Skema 2.5 kan byvoorbeeld as 'n bidentate ligand met O<sup>-</sup>P-donoratome ingespan word.



## 2.4 Eksperimenteel

### 2.4.1 Algemeen

Alle reaksies is onder stikstof of argon met standaard vakuumllyn en Schlenktegnieke uitgevoer.<sup>15</sup> Glasware is voor gebruik gedroog en onder vakuüm afgekoel. Manipulasie by lae temperature is uitgevoer deur die reaksiefles in 'n propanolbad, afgekoel met vloeibare stikstof, te plaas.

Alle oplosmiddels is voor gebruik in 'n stikstofatmosfeer vanaf natriumdraad gedistilleer, behalwe  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wat vanaf  $\text{CaH}_2$  gedistilleer is. Die oplosmiddels is voor distillasie oor 4 Å molekulêre siwwe ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , pentaan en hekasaan) of KOH (THF en eter) gedroog.<sup>15</sup>

Kolomchromatografiese skeiding is onder stikstof uitgevoer met Kieselgel 60 (partikelgrootte 0.040-0.063 mm) van Merck of Florosil (100-200 mesh) van Acros as die stationêre fase op 'n dubbelwandkolom wat afgekoel is deur koue propanol daardeur te pomp. Dunlaagchromatografie is gebruik om die reaksies te volg.

Die KMR-spektra is met 'n Varian VXR 300 spektrometer opgeneem. Die oplosmiddelpieke is as verwysing gebruik. Die elektron-impak-massaspektra is met 'n AMD 604 instrument opgeneem. Die elektrospoei-ionisasie-massaspektra is met 'n VG Quattro instrument bepaal. Die infrarooispektra is met behulp van 'n Perkin Elmer 1600 Series FTIR spektrometer opgeneem. Smeltpunte is met 'n Stuart SMP3 apparaat bepaal.

Chroomheksakarboniel (Fluka), wolframheksakarboniel (Acros), trimetieloksonium-tetrafluoroboraat (Fluka), 4-metieltiasool (Aldrich), metielammiengas (Merck) en tetrametielammoniumchloried (Merck) is gebruik soos aangekoop. n-Butiellitium (1.6 M opgelos in hekasaan) is van Merck aangekoop en gestandaardiseer voor

---

<sup>15</sup> R. J. Errington, *Advanced Practical Inorganic and Metalorganic Chemistry*, Chapman & Hall, London, 1997, pp. 26-52, 97-101

gebruik. Die metaalchloried(tetrahidrofuraan)komplekse is berei soos beskryf in die literatuur.<sup>16</sup>  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  is aangekoop van Aldrich en netso gebruik.

#### 2.4.2 Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}\{\overline{\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}}\}\text{O}]\text{Li}$ (1)

'n Mengsel van 4-metieltiasool (0.60 ml, 6.6 mmol) in THF (20 ml) is afgekoel na  $-78^\circ\text{C}$  en met n-butiellitium (4.5 ml, 1.6 M, 7.3 mmol) behandel. Die geel oplossing is vir 15 minute by  $-78^\circ\text{C}$  geroer waarna dit na 'n suspensie van  $\text{W}(\text{CO})_6$  (2.1g, 6.0 mmol) in THF (50 ml) by  $-78^\circ\text{C}$  oorgebring is. 'n Kleurverandering van geel na rooibruin het plaasgevind. Die oplossing is vir 2 uur by  $-78^\circ\text{C}$  geroer waarna dit toegelaat is om kamertemperatuur te bereik. Die oplosmiddel is onder vakuüm verwyder en die residu onder vakuüm gedroog. Die droë, bruin residu is gesuspendeer in hekasaan (40 ml) en oorgebring na 'n sinterglasfilter waarop dit verder met hekasaan (3 x 15 ml) gewas is om die oorblywende 4-metieltiasool te verwyder. Na droging onder vakuüm is 'n bruin poeier verkry.

Opbrengs: 2.5 g (92%) -nie suiwer nie

#### 2.4.3 Bereiding van $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}\{\overline{\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}}\}\{\text{OMe}\}$ (2)

'n Oplossing van **1** (2.5 g) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 ml) is met  $[(\text{CH}_3)_3\text{O}][\text{BF}_4]$  (1.2 g, 8.0 mmol) gealkileer en vir 1 uur geroer. Die reaksiemengsel is deur Florosil gefiltreer en die oplosmiddel is onder vakuüm verminder. Die reaksiemengsel is op 'n koue Florosilkolom ( $-15^\circ\text{C}$ ) oorgedra en met hekasaan geëlueer totdat alle  $\text{W}(\text{CO})_6$  uitgewas is, waarna dit verder met  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hekasaan (1:1) geëlueer is. Die bruin fraksie is opgevang en die oplosmiddel is onder vakuüm verwyder om die mikrokristallyne produk te lewer.

Opbrengs: 1.1 g (40% ten opsigte van 6 mmol  $\text{W}(\text{CO})_6$ )

Smeltpunt:  $134.0^\circ\text{C} - 136.6^\circ\text{C}$

<sup>16</sup> Von B. Heyn, B. Hipler, G. Kriesel, H. Scheer en D. Walther, *Anorganische Synthesechemie*, Springer-Verlag, Berlyn, 1986, pp. 18, 23

#### 2.4.4 Bereiding van $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}\{\overline{\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}}\}\{\text{NH}_2\}$ (3)

Ammoniakgas is vir 1 minuut deur 'n oplossing van **2** (1.1 g, 2.4 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 ml) geborrel waartydens die reaksiemengsel 'n kleurverandering na oranje ondergaan het. Die reaksiemengsel is deur Florosil gefiltreer en die oplosmiddel is onder vakuüm verwyder. 'n Oranje poeier is verkry.

Opbrengs: 1.1 g (99 %, ten opsigte van 2.4 mmol van kompleks **2**)

Smeltpunt: 131.1°C – 132.3°C

#### 2.4.5 Bereiding van $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}\{\overline{\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}}\}\{\text{NH}(\text{Me})\}$ (4)

Metielamien is vir 15 sekondes deur 'n oplossing van **2** (1.1 g, 2.4 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30ml) geborrel waarna die oplosmiddel onder vakuüm verminder is. Die reaksiemengsel is na 'n koue silikagelkolom (-15°C) oorgedra en met  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /heksaan (1:2) geëluëer. Die eerste oranje fraksie is opgevang en die oplosmiddel is onder vakuüm verwyder.

Opbrengs: 0.50 g (43 %)

Smeltpunt: 109.3°C – 110.7°C

#### 2.4.6 Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}}\}\text{O}][\text{N}(\text{Me})_4]$ (5b)

'n Mengsel van 4-metieltiasool (0.60 ml, 6.6 mmol) in THF (20 ml) is na -78°C afgekoel en met n-butiellitium (4.5 ml, 1.6 M, 7.3 mmol) behandel. Die geel oplossing is vir 15 minute by -78°C geroer waarna dit na 'n suspensie van  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (1.3 g, 6.0 mmol) in THF (50 ml) by -78°C oorgebring is. Die oplossing is vir 2 uur by -78°C geroer waarna dit gelaat is om kamertemperatuur te bereik, die oplosmiddel onder vakuüm verwyder is en die residu onder vakuüm gedroog is. Die residu is in ontgasde water opgelos en deur Celite gefiltreer om onoplosbare chroomhekskarboniel te verwyder. 'n Oplossing van tetrametielammoniumchloried (1.1 g, 10 mmol) in ontgasde water is by die filtraat gevoeg. 'n Rooi presipitaat het gevorm wat deur filtrasie geïsoleer en daarna onder vakuüm gedroog is. Die

presipitaat is in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  opgelos en gelaag met pentaan om donkeroranje kristalle in die vrieskas te lewer.

Opbrengs: 1.8 g (78 %)

Smeltpunt:  $106.3^\circ\text{C} - 106.7^\circ\text{C}$

#### 2.4.7 Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}}\}\text{O}]_3\text{Cr}(\text{III})$ (6)

'n Oplossing van 4-metieltiasool (0.60 ml, 6.6 mmol) in THF (20 ml) is na  $-78^\circ\text{C}$  afgekoel en met n-butiellitium (4.5 ml, 1.6 M, 7.3 mmol) behandel. Die geel oplossing is vir 15 minute by  $-78^\circ\text{C}$  geroer waarna dit na 'n suspensie van  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (1.3 g, 6.0 mmol) in THF (50 ml) by  $-78^\circ\text{C}$  oorgebring is. Die oplossing is vir 2 uur by  $-78^\circ\text{C}$  geroer waarna die temperatuur toegelaat is om kamertemperatuur te bereik en die oplosmiddel onder vakuum verwyder is. Die dieprooi residu is in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 ml) opgelos en na 'n oplossing van  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  (0.75 g, 2.0 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 ml) oorgebring. Die reaksiemengsel het dadelik donkerpers geword en is vir 12 uur geroer. Die oplosmiddel is onder vakuum verminder en die residu is na 'n koue silikagelkolom ( $-15^\circ\text{C}$ ) oorgedra. Die kolom is met  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /heksaan (1:1) geëluëer. 'n Pers fraksie is opgevang, ingedamp en met pentaan gelaag. Na afkoeling is donkerpers kristalle verkry.

Opbrengs: 1.6 g (81 %)

Smeltpunt:  $> 300^\circ\text{C}$

#### 2.4.8 Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}\{\overline{\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}}\}\text{O}]_3\text{Cr}(\text{III})$ (7)

Kompleks 7 is op 'n soortgelyke wyse as kompleks 6 berei behalwe dat  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  met  $\text{W}(\text{CO})_6$  (2.1g, 6.0 mmol) vervang is.

Opbrengs: 1.9 g (70 %)

Smeltpunt:  $> 300^\circ\text{C}$

#### 2.4.9 Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\{\overline{\text{C}=\text{NC}(\text{Me})=\text{CHS}}\}\text{O}]_3\text{Co}$ (8)

'n Oplossing van 4-metieltiasool (0.60 ml, 6.6 mmol) in THF (20 ml) is na  $-78^\circ\text{C}$  afgekoel en met n-butiellitium (4.5 ml, 1.6 M, 7.3 mmol) behandel. Die geel oplossing is vir 15 minute by  $-78^\circ\text{C}$  geroer waarna dit na 'n suspensie van  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (1.3 g, 6.0 mmol) in THF (50 ml) by  $-78^\circ\text{C}$  oorgebring is. Die oplossing is vir 2 uur by  $-78^\circ\text{C}$  geroer waarna die temperatuur toegelaat is om na  $-30^\circ\text{C}$  te styg. Die dieprooi oplossing is na 'n oplossing van  $\text{CoCl}_2$  (0.3 g, 2.0 mmol) in THF (60 ml) oorgebring. Die mengsel is vir 4 uur geroer waartydens die temperatuur toegelaat is om kamertemperatuur te bereik. Die oplosmiddel is onder vakuum verwyder, die residu is in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  heropgelos en die ongereageerde metaalchloried is afgefilter. Die oplosmiddel is tot 10 ml ingedamp en die oplossing is na 'n koue silikagelkolom ( $-15^\circ\text{C}$ ) oorgedra. Na eluering met  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /heksaan (1:1) is 'n pers produk opgevang en die oplosmiddel is onder vakuum verwyder.

Opbrengs: 0.070 g (3 %)

Smeltpunt:  $> 300^\circ\text{C}$

#### 2.4.10 Bereiding van



Kompleks **9** is op soortgelyke wyse as kompleks **6** berei behalwe dat  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  met  $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$  (0.75g, 2.0 mmol) vervang is en dat die skeiding op 'n Florosilkolom uitgevoer is. Slegs enkele kristalle is verkry.

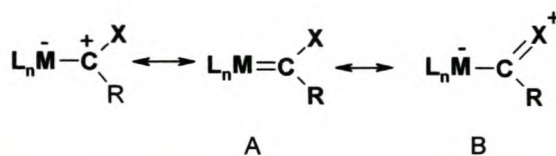
Opbrengs: 0.050 g (3 %)

Smeltpunt:  $91.9^\circ\text{C} - 100.7^\circ\text{C}$

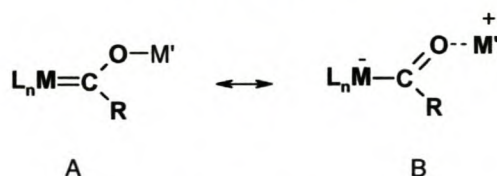
### 3 X-straalkristallografiese struktuurbevestigings

#### 3.1 Inleiding en doelstellings

Die karbeen- (A) en asielresonansvorme (B) in Skema 3.1a word gewoonlik gebruik om die binding in Fischer-tipe karbeenkomplekse te beskryf.<sup>1, 2</sup> Volgens hierdie model kompeteer die metaalatoom en die heteroatoom om pi-elektrondigtheid in die p-orbitaal van die elektronarm karbeenkoolstof te doneer. Dit is voorgestel dat wanneer die strukture van titaanoksi- en sironoksikarbeenkomplekse beskou word, daar van die resonansvorme in Skema 3.1b gebruik gemaak kan word.<sup>2</sup> Metaaloksikarbeenkomplekse met  $M' = \text{TiCp}_2\text{Cl}$  toon kort C(karbeen)-O-afstande relatief tot alkoksikarbeenkomplekse, terwyl die M-C(karbeen)-afstande goed ooreenstem met dié van alkoksikarbeenkomplekse.<sup>3</sup> As  $M' = \text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})$  is, word die interpretasie bemoeilik, want beide hierdie afstande is nou relatief kort.<sup>2</sup>



Skema 3.1a



Skema 3.1b

<sup>1</sup> K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert en K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, p. 75

<sup>2</sup> M. Sabat, M. F. Gross en M. G. Finn, *Organometallics*, 1992, **11**, 912, 745

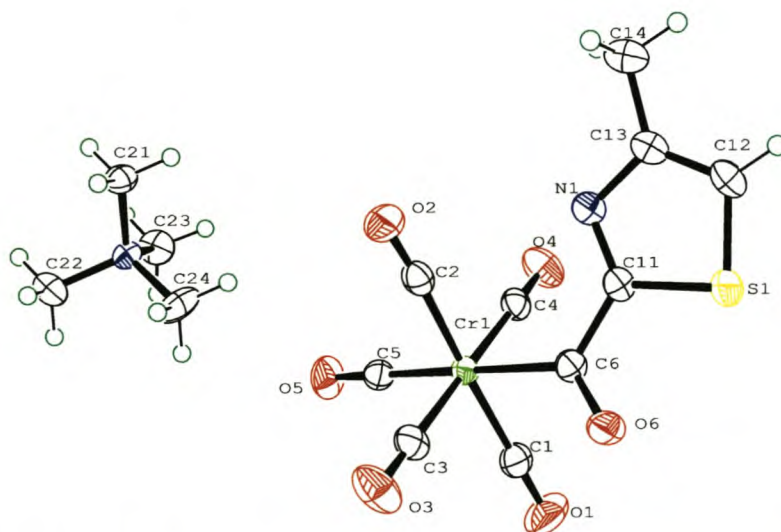
<sup>3</sup> L. van Niekerk, MSc-tesis, Universiteit van Stellenbosch, 2000, p. 46

Kristal - en molekulêre strukture van die anioniese Fischer-tipe karbeenkompleks **5b** asook die polimetalliese karbeenkomplekse **6**, **7**, **8** en **9** is bepaal om hul struktuureienskappe bloot te lê en die resultate daarvan word in hierdie hoofstuk bespreek. Die karbeenligande in komplekse **6** tot **9** is, soos dié in die reeds bekende titaanoksi- en sironoksi-karbeenkomplekse, deur die suurstofatoom gebind en beskik verder oor 'n addisionele stikstofdonoratoom wat in 'n tiasoolring voorkom. Slegs enkelkristalstruktuurbepalings kon eenduidige inligting oor die strukture van komplekse **6** en **7** verskaf, weens die paramagnetiese aard van die sentrale chroomatoom.

## 3.2 Resultate en bespreking

### 3.2.1 Molekulêre struktuur van die anioniese kompleks **5b**

Die molekulêre struktuur van kompleks **5b** verskyn as Figuur 3.1. Geselekteerde bindingslengtes en bindingshoeke van kompleks **5b** word in Tabel 3.1 saamgevat.

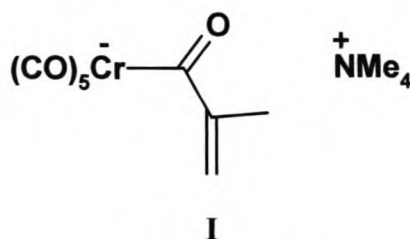


**Figuur 3.1** 'n Ortepediagram van die molekulêre struktuur van kompleks **5b**

Die struktuur van kompleks **5b** toon dat die sentrale chroomatoom oktaëdries omring word deur die vyf karbonielligande en 'n asielligand. Die gemiddelde Cr-C-bindingslengte van die karbonielligande *cis* tot die asielligand is 0.030(2) Å langer as dié van die karbonielligand *trans* daartoe. Wanneer 'n swak pi-akseptor *trans* tot 'n

karbonielligand voorkom, word meer elektrondigtheid vanaf die metaal na die beter  $\pi$ -akseptor, die karboniel, oorgedra. Hierdie M-C-binding word gevolglik korter relatief tot die geval waar twee karbonielligande *trans* tot mekaar voorkom.<sup>4</sup>

'n Soektog in die Cambridge Kristallografiese Databasis na komplekse van die tipe  $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{CO})\text{R}][\text{NR}'_4]^+$  het slegs kompleks **I** opgelewer (Skema 3.2).<sup>2</sup>



**Skema 3.2**

Kompleks **I** is die eerste pentakarbonielchromasielkompleks waarvan die struktuur bepaal is. Die struktuur toon 'n ongewone lang Cr-C(karbeen)-bindingslengte (2.147(5) Å) in vergelyking met ooreenstemmende bindingslengtes wat bekend is, bv. vir die alkiel(alkoksi)- en alkoksi(ariël)karbeenkomplekse  $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{OEt})\text{Me}$  (2.053(1) Å) en  $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{OMe})\text{Ph}$  (2.04(3) Å).<sup>1</sup> Die C(karbeen)-O-bindingslengte in kompleks **I** (1.234(6) Å) is veel korter as dié in die bogenoemde alkoksikarbeenkomplekse wat onderskeidelik 1.314(1) Å en 1.33(2) Å is.<sup>1</sup> Dit is een van die kortste C(karbeen)-O-bindingslengtes wat al vir Fischer-tipe karbeenkomplekse gerapporteer is.

Hoewel die Cr-C(karbeen)-binding in kompleks **5b** (2.103(2) Å, Tabel 3.1) heelwat korter (0.044(5) Å) is as in kompleks **I**, is dit steeds 0.049(2) Å langer as in die neutrale karbeenkomplekse. Die C(karbeen)-O-binding in kompleks **5b** (1.241(2) Å) verskil nie betekenisvol van dié in kompleks **I** nie en is dus ook veel korter as die C(karbeen)-O-afstand van die alkoksi(alkiel)karbeenkomplekse. Die bindingslengtes dui dus aan dat die asielresonansvorm, B (Skema 3.1a), 'n belangriker bydrae tot die struktuurbeskrywing van komplekse **5b** en **I** maak as in die

<sup>4</sup> J. E. Huheey, E. A. Keiter en R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity*, 4de Uitgawe, HaperCollins College Publishers, New York, 1993, p. 543

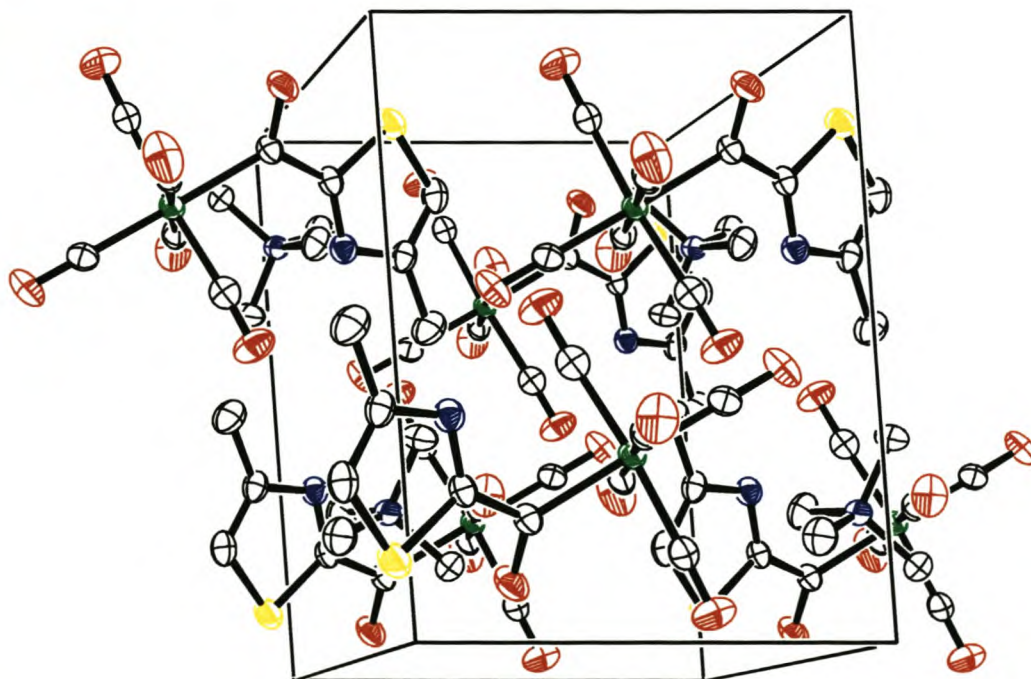


alkiel(alkoksi)karbeenkomplekse. Die koppeling van die karbeenkoolstof aan 'n heterosikliese ring wat grotendeels daarmee gekonjugeerd is, het nie 'n dramatiese effek op die bindingsafstande na die ander twee atome wat aan die karbeenkoolstof gebind is nie.

**Tabel 3.1** Geselekteerde bindingslengtes (Å) en –hoeke (°) vir kompleks **5b**

C1-O1	1.141(2)	C4-Cr1	1.884(2)	C11-S1	1.739(2)
C1-Cr1	1.891(2)	C5-Cr1	1.861(2)	C13-N1	1.380(2)
C2-O2	1.143(2)	C5-O5	1.158(2)	C13-C14	1.492(3)
C2-Cr1	1.896(2)	C6-Cr1	2.103(2)	C12-C13	1.356(3)
C3-O3	1.143(2)	C6-O6	1.241(2)	O6-6-Cr1	125.7(1)
C3-Cr1	1.894(2)	C6-C11	1.519(2)	C11-C6-O6	112.4(2)
C4-O4	1.146(2)	C11-N1	1.309(2)	C11-C6-Cr1	121.8(1)

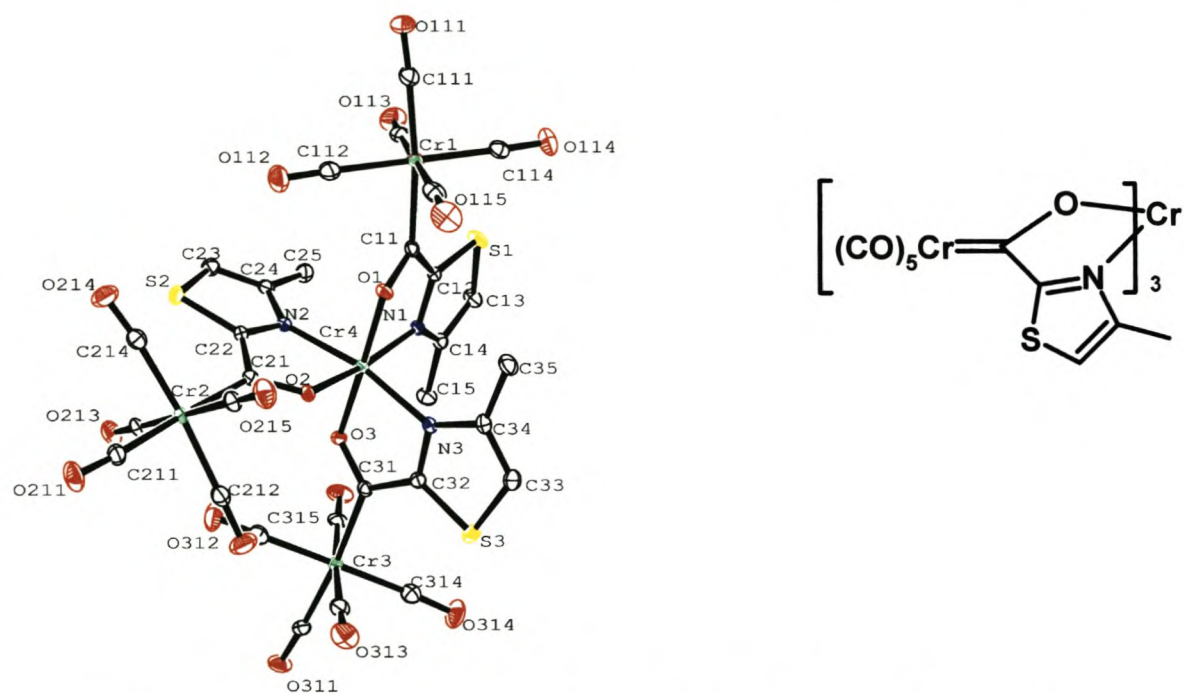
Figuur 3.2 toon die pakking in die eenheidsel van kompleks **5b**. Die anione is in lae gepak sodat die tiasoolringe parallel aan mekaar langs die b-as voorkom. Die NMe<sub>4</sub>-katione kom tussen hierdie lae voor.



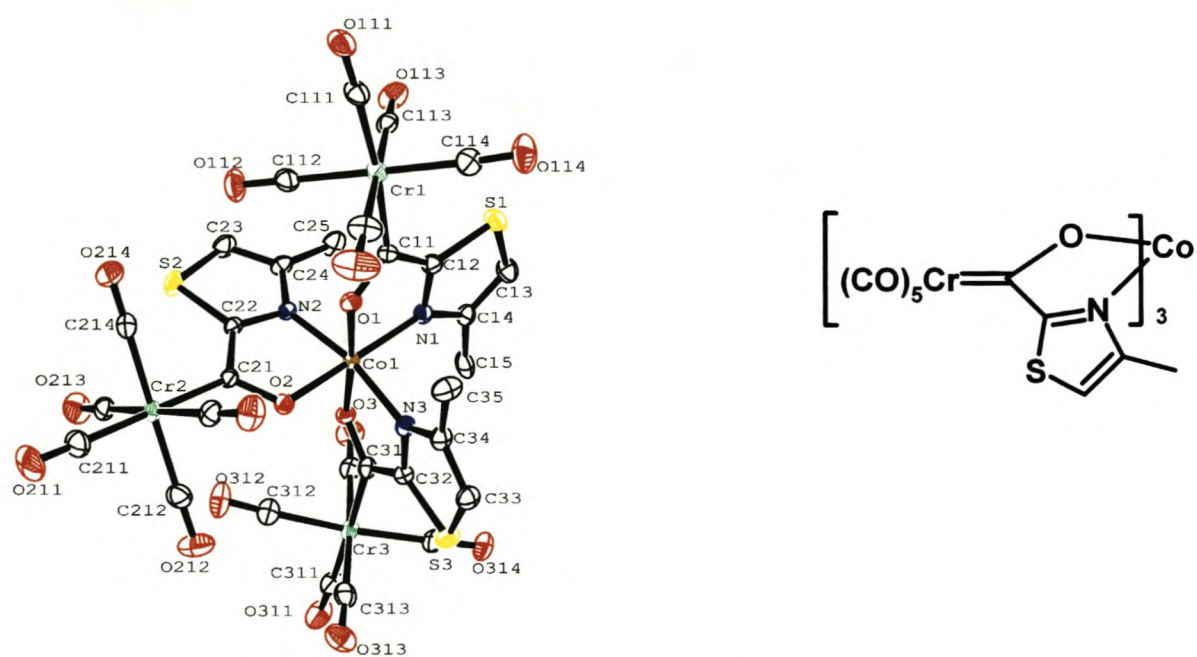
**Figuur 3.2** Die pakking in die eenheidsel van kompleks **5b**

### 3.2.2 Molekulêre strukture van komplekse 6 en 8

Figure 3.3 en 3.4 toon die molekulêre strukture van komplekse 6 en 8. Geselekteerde bindingslengtes en -hoeke van komplekse 6 en 8 word in Tabelle 3.2 tot 3.4 gegee.



**Figuur 3.3** 'n Ortepdiagram van die molekulêre struktuur van kompleks 6



**Figuur 3.4** 'n Ortepdiagram van die molekulêre struktuur van kompleks 8

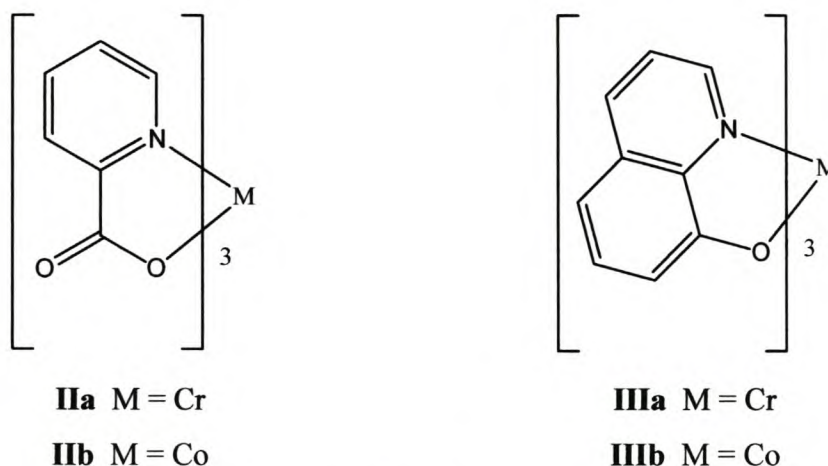
Die molekulêre struktuur van komplekse **6** en **8** toon dat die sentrale metaal deur drie bidentate ligande met N- en O- donoratome in 'n oktaedriese koördinasie omring is. Die strukture toon aan dat *trans*-isomere van die komplekse uitgekristalliseer het en dat kompleks **8** isostruktureel aan kompleks **6** is. Die suurstofatome is in die meridionale konfigurasie gerangskik.

Die afwyking vanaf die ideale oktaëdriese geometrie kan gesien word uit die afwyking van die hoeke rondom die sentrale metaal atoom in Tabel 3.2 vanaf 90° of 180°. Die ligand bind deur die tiasoolstikstof en 'n suurstof om 'n vyflid chelaatring te vorm. Die hoeke Nn-M-On (n =1, 2, 3) is kleiner as 90° omdat dit beperk word deur die vorming van die chelaatringe.

**Tabel 3.2** Geselekteerde bindingshoeke (°) vir komplekse **6** en **8**

	Kompleks <b>6</b>	Kompleks <b>8</b>		Kompleks <b>6</b>	Kompleks <b>8</b>
	M = Cr	M = Co		M = Cr	M = Co
O1-M-O2	91.4(1)	88.3(1)	O2-M-N3	92.0(1)	85.9(2)
O1-M-O3	178.9(1)	175.5(1)	O3-M-N1	100.2(1)	98.8(2)
O1-M-N1	79.6(1)	84.3(2)	O3-M-N2	90.7(1)	89.2(1)
O1-M-N2	88.3(1)	87.2(1)	O3-M-N3	80.2(1)	82.7(2)
O1-M-N3	101.0(1)	100.5(2)	N1-M-N2	98.4(1)	99.8(2)
O2-M-O3	88.9(1)	88.8(1)	N1-M-N3	90.7(1)	91.5(2)
O2-M-N1	171.0(1)	171.6(2)	N2-M-N3	168.1(1)	167.0(2)
O2-M-N2	80.2(1)	83.9(1)			

'n Soektog in die Cambridge Kristallografiese Databasis na trischelaatkomplekse van chroom en kobalt met N- en O-donorligande waar die stikstofatome in heterosikliese ringe voorkom, lewer komplekse **IIa**<sup>5</sup>, **IIb**<sup>6</sup>, **IIIa**<sup>7</sup> en **IIIb**<sup>8</sup> (Skema 3.3).



**Skema 3.3**

Die komplekse **IIa** tot **IIIb** kristalliseer, soos komplekse **6** en **8**, as die *trans*-isomere waarin die suurstofatome meridionaal gerangskik is. Tabel 3.3 bevat die M-N- en M-O-bindingslengtes van komplekse **6** en **8** asook dié van komplekse **IIa** en **IIb**.

Die N- en O-donoratome van kompleks **6** is gerangskik sodat N2 *trans* tot N3, O3 *trans* tot O1 en O2 *trans* tot N1 voorkom. Die drie M-Nn-bindingslengtes van kompleks **6** (2.063(2) Å, 2.065(2) Å en 2.057(2) Å) is prakties identies en dit is ook soortgelyk aan die M-N-afstande in die trischelaatkomplekse met karboksipiridien- (kompleks **IIa**) en gedeprotoneerde hidroksikinolienligande (kompleks **IIIa**). Die drie M-O-bindingslengtes (1.962(2) Å, 1.966(2) Å en 1.957(2) Å) is ook dieselfde en verskil min van dié in kompleks **IIa** en **IIIa**.

<sup>5</sup> D. M. Stearns en W. H. Armstrong, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 5178

<sup>6</sup> C. Pelizzi en G. Pelizzi, *Transition Met. Chem.*, 1981, **61**, 315

<sup>7</sup> K. Folting, M. M. Cox, J. W. Moore en L. L. Merritt, *Chem. Commun.*, 1968, 1170

<sup>8</sup> S. Shanmuga, S. Raj, I. A. Razak, H. K. Fun, P. S. Zhao, F. Jian, X. Young, L. Lu en X. Wang, *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, 1997, **56**, e130

Die verskil in die drie M-Nn-afstande in kompleks **8** is nie betekenisvol nie (1.932(4) Å, 1.935(4) Å en 1.935(4) Å) terwyl 'n effens groter variasie (0.022(4) Å) in die drie M-On-afstande (1.893(3) Å, 1.887(3) Å en 1.909(3) Å) voorkom. Hierdie afstande is naastenby soos dié in kompleks **IIb**. Die M-N- en M-O-bindingslengtes van kompleks **6** is langer as dié in kompleks **8**, omdat die ioonradius van chroom groter is as dié van kobalt.

**Tabel 3.3** M-N- en M-O-bindingslengtes (Å) in komplekse **6**, **8**, **IIa** en **IIb**

Kompleks <b>6</b>			Kompleks <b>IIa</b>			
M = Cr			M = Cr			
	n = 1	n = 2	n = 3	n = 1	n = 2	n = 3
M-On	1.962(2)	1.966(2)	1.957(2)	1.957(2)	1.949(2)	1.950(2)
M-Nn	2.063(2)	2.065(2)	2.057(2)	2.047(2)	2.053(2)	2.058(2)
Kompleks <b>8</b>			Kompleks <b>IIb</b>			
M = Co			M = Co			
M-On	1.893(3)	1.887(3)	1.909(3)	1.88(2)	1.89(2)	1.89(2)
M-Nn	1.932(4)	1.935(4)	1.935(4)	1.92(1)	1.92(1)	1.93(1)

Die konfigurasies rondom die chroomatome in die organometaallegende van die oktaëdriese trischelaatkomplekse **6** en **8**, is ook oktaëdries. Tabel 3.4 bevat 'n samevatting van geselekteerde bindingslengtes en hoeke in die ligande van komplekse **6** en **8**. Die vier Cr-(CO)-bindings *cis* tot die karbeenligand is nie almal langer as die *trans*-binding, soos wat wel die geval in kompleks **5b** is, nie.

Die langste (2.035(2) Å) en kortste karbeenbinding (2.013(2) Å) in komplekse **6** en **8** verskil met 0.022(3) Å. Die afstande is almal 0.068(3) Å of meer korter as die ooreenstemmende bindingsafstande in die asielkompleks, **5b** (2.103(2) Å). Die karbeenbinding het dus meer dubbelbindingskarakter in komplekse **6** en **8** as in kompleks **5b**. Hierdie binding is selfs korter as dié in die alkoksikarbeenkomplekse (CO)<sub>5</sub>Cr(OEt)Me (2.053(1) Å) en (CO)<sub>5</sub>Cr(OMe)Ph (2.04(3) Å). Dit is 'n ietwat onverwagte resultaat aangesien titaanoksi- en sironoksi-karbeenkomplekse normaalweg gelyke of effens langer M-C(karbeen)bindings as

alkoksikarbeenkomplekse toon.<sup>3</sup> 'n Paar strukture van metaaloksikarbeenkomplekse is egter reeds gerapporteer waar dié binding wel korter is as in die geval van alkoksikarbeenkomplekse.<sup>2</sup>

Die Cn1-On-bindings ( $n = 1,2,3$ ) varieer met  $0.036(7)$  Å ( $1.260(6)$  Å tot  $1.296(3)$  Å) in komplekse **6** en **8** en is ongeveer dieselfde as die afstande wat gerapporteer is vir titaanoksi- en sironoksikarbeenkomplekse. Dit is langer as dié van die asielkompleks **5b** ( $1.241(2)$  Å), maar korter as dié in die alkoksikarbeenkomplekse  $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{OEt})\text{Me}]$  ( $1.314(1)$  Å) en  $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{OMe})\text{Ph}]$  ( $1.33(2)$  Å).

Bogenoemde resultate wat verkry is vir die C(karbeen)-O- en Cr-C(karbeen)-bindings dui daarop dat resonansvorme A en B (Skema 3.1b) albei benodig word om die binding in komplekse **6** en **8** te beskryf.

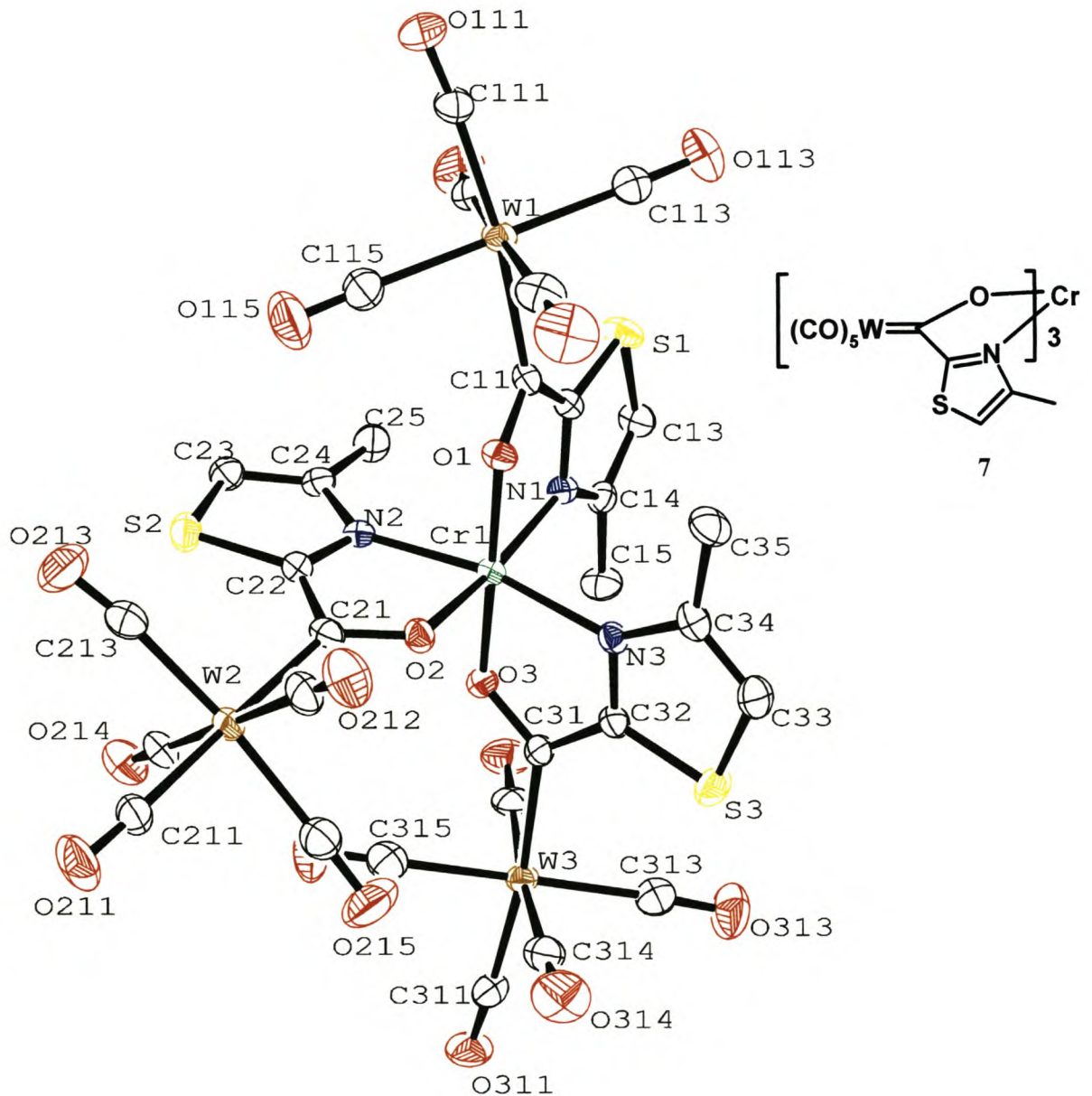
Die vorming van die chelaatring tydens kompleksering dwing die hoek On-Cn1-Cn2 in komplekse **6** en **8** ( $108.2(4)$  tot  $109.7(4)^\circ$ ) om kleiner te word as die ooreenstemmende hoek in kompleks **5b** ( $112.4(2)^\circ$ ) wat as die ammoniumsout van die ligand beskou kan word.

**Tabel 3.4** Geselekteerde bindingslengtes (Å) en –hoeke ( $^\circ$ ) vir komplekse **6** en **8**

	Kompleks <b>6</b>			Kompleks <b>8</b>		
	M = Cr			M = Cr		
	n = 1	n = 2	n = 3	n = 1	n = 2	n = 3
Cr-(CO) <sub>cis</sub>	1.906(3)	1.912(3)	1.912(3)	1.913(6)	1.918(6)	1.915(6)
	1.896(3)	1.888(3)	1.895(3)	1.882(6)	1.909(6)	1.895(6)
	1.903(3)	1.897(3)	1.887(3)	1.904(6)	1.898(6)	1.896(5)
	1.904(3)	1.912(3)	1.897(3)	1.912(6)	1.897(6)	1.909(6)
Crn-(CO) <sub>trans</sub>	1.892(3)	1.891(3)	1.900(3)	1.887(6)	1.894(6)	1.882(6)
Crn-Cn1	2.021(2)	2.035(2)	2.019(2)	2.031(5)	2.013(4)	2.019(5)
Cn1-On	1.294(3)	1.290(3)	1.296(3)	1.276(5)	1.291(5)	1.260(6)
Cn1-Cn2	1.484(3)	1.494(3)	1.494(3)	1.492(7)	1.476(6)	1.474(7)
On-Cn1-Cn2	109.0(2)	109.1(2)	108.5(2)	108.2(4)	108.5(4)	109.7(4)

### 3.2.3 Molekulêre struktuur van kompleks 7

Figuur 3.5 toon die molekulêre struktuur van kompleks 7. Die sentrale chroomatoom word oktaëdries deur drie bidentate ligande omring, wat elkeen 'n wolframatoom bevat wat ook in 'n oktaëdriese omgewing voorkom.



Figuur 3.5 'n Ortepdiagram van kompleks 7

Die afwyking in kompleks 7 vanaf die ideale oktaëdriese geometrie kan gesien word uit die afwyking van die hoeke van die sentrale metaalatom in Tabel 3.5 vanaf 90° of 180°. Die ligand bind soos in komplekse 6 en 8 deur die tiasoolstikstof en 'n suurstof om 'n vyflid chelaatring te vorm. Die hoeke Nn-M-On (n =1, 2, 3) is ook kleiner as 90° omdat dit beperk word deur die vorming van die chelaatringe.

**Tabel 3.5** Geselekteerde bindingshoeke (°) vir komplekse 7

O1-M-O2	91.4(1)	O2-M-O3	89.2(1)	O3-M-N1	99.5(1)
O1-M-O3	179.0(1)	O2-M-N1	171.3(1)	O3-M-N2	90.6(1)
O1-M-N1	79.9(1)	O2-M-N2	80.5(1)	O3-M-N3	80.3(1)
O1-M-N2	88.7(1)	O2-M-N3	91.2(1)	N1-M-N2	98.5(1)
O1-M-N3	100.5(1)	N1-M-N3	91.1(1)	N2-M-N3	167.8(1)

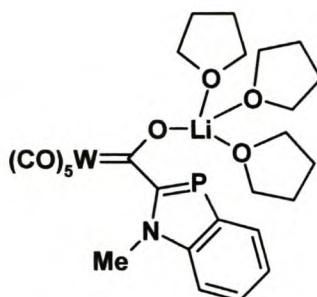
Tabel 3.6 toon dat die drie M-Nn-bindingslengtes in kompleks 7 (2.066(3) Å, 2.072(3) Å en 2.057(3) Å) sowel as die drie M-O-bindingslengtes (1.958(3) Å, 1.963(3) Å en 1.955(3) Å) met minder as 0.015(3) Å van mekaar verskil en dat dit soortgelyk is aan die ooreenstemmende afstande in kompleks 6. Die verandering van Cr na W in die karbeenligand het dus nie 'n dramatiese invloed op die Cr-O- en Cr-N-bindingslengtes van die sentrale metaal nie.

**Tabel 3.6** M-N- en M-O-bindingslengtes (Å) vir komplekse 6 en 7

	Kompleks 7			Kompleks 6		
	M = Cr			M = Cr		
	n = 1	n = 2	n = 3	n = 1	n = 2	n = 3
M-On	1.958(3)	1.963(3)	1.955(3)	1.962(2)	1.966(2)	1.957(2)
M-Nn	2.066(3)	2.072(3)	2.057(3)	2.063(2)	2.065(2)	2.057(2)



Die bindingslengtes in die karbeenligand van kompleks 7 kan vergelyk word met dié wat bekend is vir die kompleks  $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{Me})\text{OZr}(\text{Cl})\text{Cp}_2$  (kompleks IV).<sup>9</sup> Die struktuur van kompleks V (Skema 3.4) toon bindingslengtes wat ooreenstem met die asielresonansvorm.<sup>10</sup>



V

Skema 3.4

In Tabel 3.7 word die ooreenstemmende afstande in hierdie drie komplekse opgesom. Die W-(CO)-bindingslengtes van kompleks 7 wat *cis* tot die karbeenligand voorkom varieer met tot 0.041(7) Å en is nie almal langer as die *trans*-bindings nie, wat wel die geval is in komplekse IV en V.

Die Wn-Cn1-bindings in kompleks 7 (2.179(4) Å, 2.152(4) Å en 2.153(4) Å) verskil met 0.027(6) Å. Die langste W-C(karbeen)-binding van kompleks 7 is effens korter as dié van kompleks IV (2.186(7) Å) hoewel die verskil nie werklik betekenisvol is nie. Dit verskil ook min van die ooreenstemmende bindingslengte (2.1724(74) Å) in die neutrale alkoksi(ariël)karbeenkompleks,  $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})(\text{PhR})$  met R = OMe.<sup>11</sup> Al drie hierdie afstande in kompleks 7 is korter (0.027(4) Å tot 0.054(4) Å) as dié in die asielkompleks V (2.206(12) Å).

<sup>9</sup> A Neveling, MSc-tesis, Universiteit van Stellenbosch, 1999, p. 41

<sup>10</sup> J. Heinicke, K. Steinhauser, N. Peulecke, A. Spannenberg, P. Mayer en K. Karaghiosoff, *Organometallics*, 2002, **21**, 912

<sup>11</sup> C. Neumann, E. Ionescu, U. Schiemann, M. Schlenker, M. Bode, F. Ruthe, P. G. Jones en R. Streubel, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **643-644**, 253

Die drie Cn1-On-bindings in kompleks 7 varieer met 0.016(6) Å. Hierdie bindingslengtes is langer (0.016(10) Å tot 0.032(10) Å) as die ooreenstemmende afstand in kompleks, IV en ook langer (0.029(10) Å tot 0.045(10) Å) as dié in die asielkompleks, V. Dit is korter as die C(karbeen)-On-bindingslengte in die ariel(etoksi)karbeenkompleks, (CO)<sub>5</sub>W=C(OEt)(PhR). Die C(karbeen)-On-bindingslengte neem m.a.w toe in die volgorde; asielkompleks, V (1.261(9) Å), sirkonoksikarbeenkompleks, IV (1.274(9) Å), kompleks 7 (1.290(4) Å, 1.290(4) Å en 1.306(4) Å), ariel(etoksi)karbeenkompleks (1.311(8) Å). Die C-O-binding het dus meer dubbelbindingkarakter in kompleks 7 as in 'n alkiel(alkoksi)karbeenkompleks, hoewel nie so baie soos in 'n asielkompleks nie.

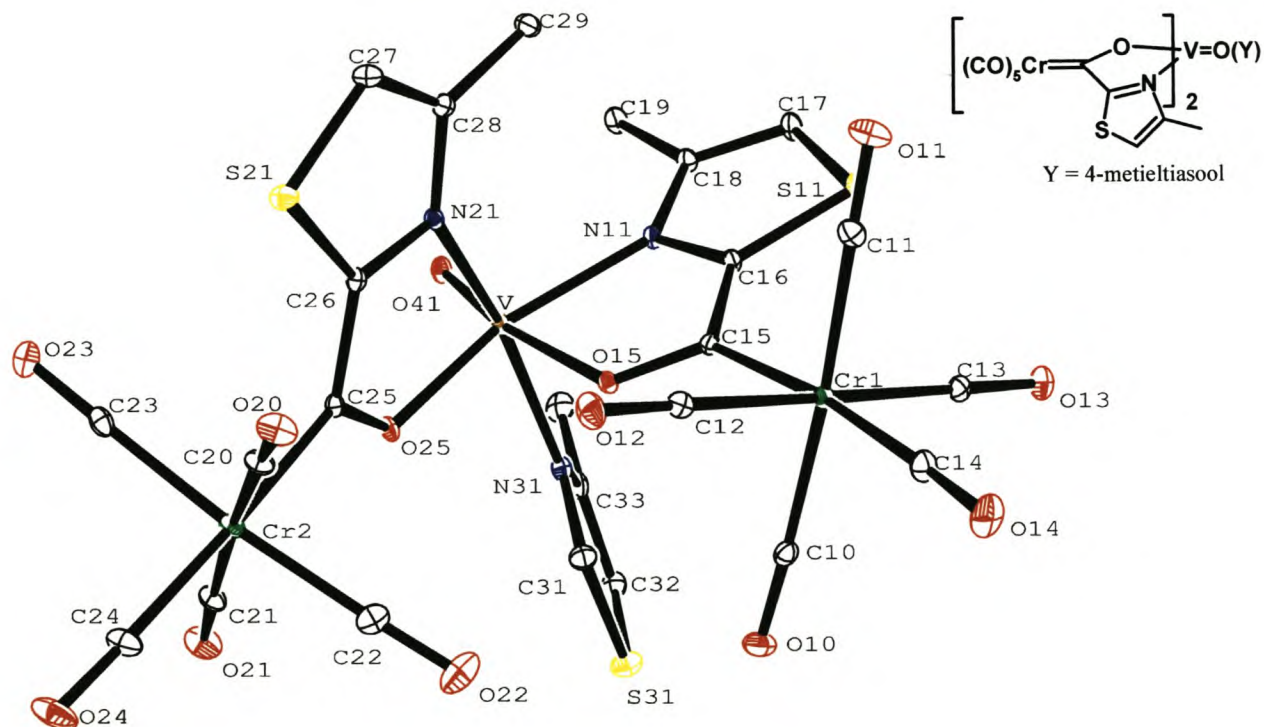
Bogenoemde resultate wat vir die C(karbeen)-O- en M-C(karbeen)-bindings in kompleks 7 verkry is, dui daarop dat resonansvorme A en B (Skema 3.1b) albei gebruik moet word om die binding in hierdie kompleks te beskryf.

**Tabel 3.7** Geselekteerde bindingslengtes (Å) en –hoeke (°) vir komplekse 7, IV en V

	Kompleks 7			Kompleks IV	Kompleks V
	n = 1	n = 2	n = 3		
W-(CO) <sub>cis</sub>	2.055(5)	2.055(5)	2.036(5)	2.030(6)	2.047(14)
	2.044(4)	2.039(5)	2.028(5)	2.030(6)	2.036(19)
	2.040(5)	2.033(5)	2.036(5)	2.030(6)	2.033(12)
	2.069(5)	2.054(5)	2.053(5)	2.030(6)	2.041(19)
W-(CO) <sub>trans</sub>	2.041(4)	2.038(4)	2.053(4)	2.024(8)	2.019(13)
Wn-Cn1	2.153(4)	2.179(4)	2.152(4)	2.186(7)	2.206(12)
Cn1-On	1.291(4)	1.290(4)	1.306(4)	1.274(9)	1.261(9)

### 3.2.4 Molekulêre struktuur van kompleks 9

Figuur 3.6 toon die molekulêre struktuur van kompleks 9. Tabelle 3.8 tot 3.10 gee geselekteerde bindingshoeke en -lengtes van kompleks 9 aan.



**Figuur 3.6** 'n Ortepediagram van die molekulêre struktuur van kompleks 9

Die sentrale vanadiumatoom is sesvoudig gekoördineerd deur twee chelerende ligande, 'n tiasoolligand en 'n suurstofatoom om 'n kompleks van versteurde oktaëdriese geometrie te vorm. Die bidentate ligande bind deur 'n suurstof en 'n tiasoolstikstof om vyflid chelaatringe te vorm. Die hoek tussen die vlakke waarin die twee chelaatringe (V-N21-C26-C25-O25 en V-N11-C16-C15-O15) voorkom is 80.5(3)°.

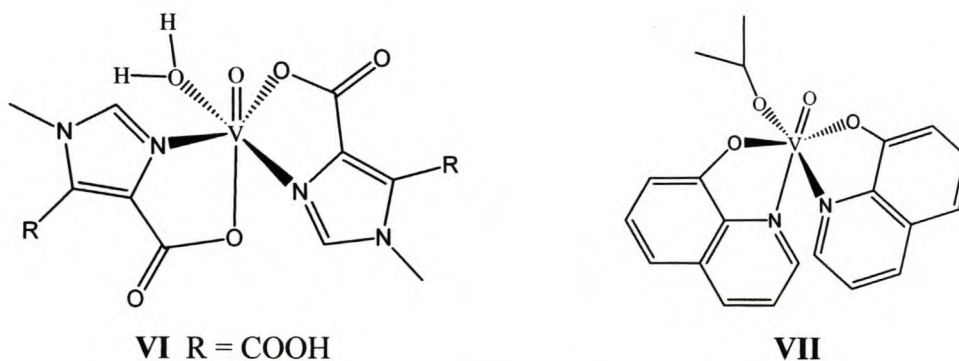
Die distorsie vanaf ideale oktaëriese geometrie word gegee deur die afwyking van die hoeke N21-V-N31 (157.8(1)°), N11-V-O25 (156.4(1)°) en O41-V-O15 (170.7(1)°)

van 180° en die afwyking van die ander hoeke in Tabel 3.8 van 90°. Die bythoeke (Nn-V-On) van die twee chelerende ligande (78.5(1)° en 74.0(1)°) verskil met 4.5°.

**Tabel 3.8** Geselekteerde bindingshoeke (°) vir komplekse **9**

O41-V-O25	106.5(1)	N21-V-N11	95.8(1)	O41-V-O15	170.9(1)
O41-V-N21	99.3(1)	O41-V-N31	99.4(1)	O25-V-O15	82.5(1)
O25-V-N21	78.5(1)	O25-V-N31	84.8(1)	N21-V-O15	80.3(1)
O41-V-N11	97.0(1)	N21-V-N31	157.8(1)	N11-V-O15	74.0(1)
O25-V-N11	156.4(1)	N11-V-N31	93.7(1)	N31-V-O15	83.0(1)

‘n Soektog in die Cambridge Kristallografiese Databasis na soortgelyke komplekse van vanadiumoksied met N- en O-donorligande waar die stikstofatome in heterosikliese ringe voorkom lewer komplekse **VI**<sup>12</sup> en **VII**<sup>13</sup> (Skema 3.5).



**Skema 3.5**

Kompleks **VI** het twee chelerende karboksi-imidasoolligande, ‘n oksoligand sowel as gekoördineerde water en is van soortgelyke geometrie as kompleks **9**, met ‘n suurstofatoom van ‘n chelerende ligand *trans* tot die oksoligand. Kompleks **VII** beskik oor ‘n oksoligand en twee chelerende gedeprotoneerde hidroksikinolien ligande (**Q**), maar ‘n stikstofatoom van een van die chelaatringe kom hier *trans* tot die

<sup>12</sup> T. S. Smith, C. A. Root, J. W. Kampf, P. G. Rasmussen en V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **122**, 767

<sup>13</sup> W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.*, 1973, **12**, 1758

oksogroep voor. 'n Isopropoksigroep vul die posisie *trans* tot die stikstofatoom van die tweede chelaatring.

Die drie suurstofatome van kompleks **9** vorm 'n meridionale rangskikking sodat O15 *trans* tot die oksoligand lê. Die bindingslengte V-O15 (2.153(2) Å) is 0.161(3) Å langer as die bindingslengte van V-O25 wat *trans* tot 'n stikstofatoom voorkom (1.992(2) Å). In die literatuur word vanadium(IV)-komplekse gerapporteer waar daar geen ligand *trans* tot die okso-ligand voorkom nie (vierkantig piramidaal) of waar die binding *trans* tot die okso-ligand meer as 0.1 Å langer as normale bindings is. Daar is voorgestel dat die  $\pi$ -binding na die okso-suurstofatoom 'n versterking in die ooreenstemmende  $\sigma$ -binding meebring tot nadeel van die  $\sigma$ -binding wat *trans* tot die okso-suurstof voorkom.<sup>13</sup> In die struktuur van kompleks **VI** byvoorbeeld, is die V-O(karboksilaat)-bindingslengte *trans* tot die oksoligand (2.236(2) Å) aansienlik langer (0.222(3) Å) as die V-O(karboksilaat) bindingslengte in die tweede chelaatring (2.014(2) Å). Die bindingslengte V-O41 (1.593(2) Å) in kompleks **9** is soortgelyk aan dié van kompleks **VI** (1.591(2) Å).

Die V-N-afstande in kompleks **9** lê tussen dié van komplekse **VI** en **VII**. Die bindingslengtes V-Nn1 (n = 1, 2) (2.131(2) Å, 2.128(2) Å) in kompleks **9** verskil min van mekaar terwyl die afstand na die tiasoolligand (V-N31) langer is (2.148(2) Å). Kompleks **VI** se V-N(imidasool) afstande is 2.075(2) Å en 2.094(2) Å. Die struktuur van kompleks **VII** toon 'n afstand van 2.209(3) Å vir die binding V-N(Q) *trans* tot die okso(isopropiel)ligand. Die ander V-N(Q)binding kom *trans* tot die oksoligand voor en is 0.108(4) Å langer (2.317(2) Å), soortgelyk aan die *trans*-invloed wat in 'n voorafgaande paragraaf bespreek is.

**Tabel 3.9** M-N- en M-O-bindingslengtes (Å) vir komplekse **9**, **VI** en **VII**.

	Kompleks <b>9</b>		Kompleks <b>VI</b>		Kompleks <b>VII</b>	
	n = 1	n = 2				
V-On5	2.153(2)	1.992(2)	2.236(2)	2.014(2)	1.925(2)	1.902(2)
V-Nn1	2.131(2)	2.128(2)	2.075(2)	2.094(2)	2.209(3)	2.317(2)
On5-M-Nn1	74.0(1)	78.5(1)			77.1(1)	81.9(1)

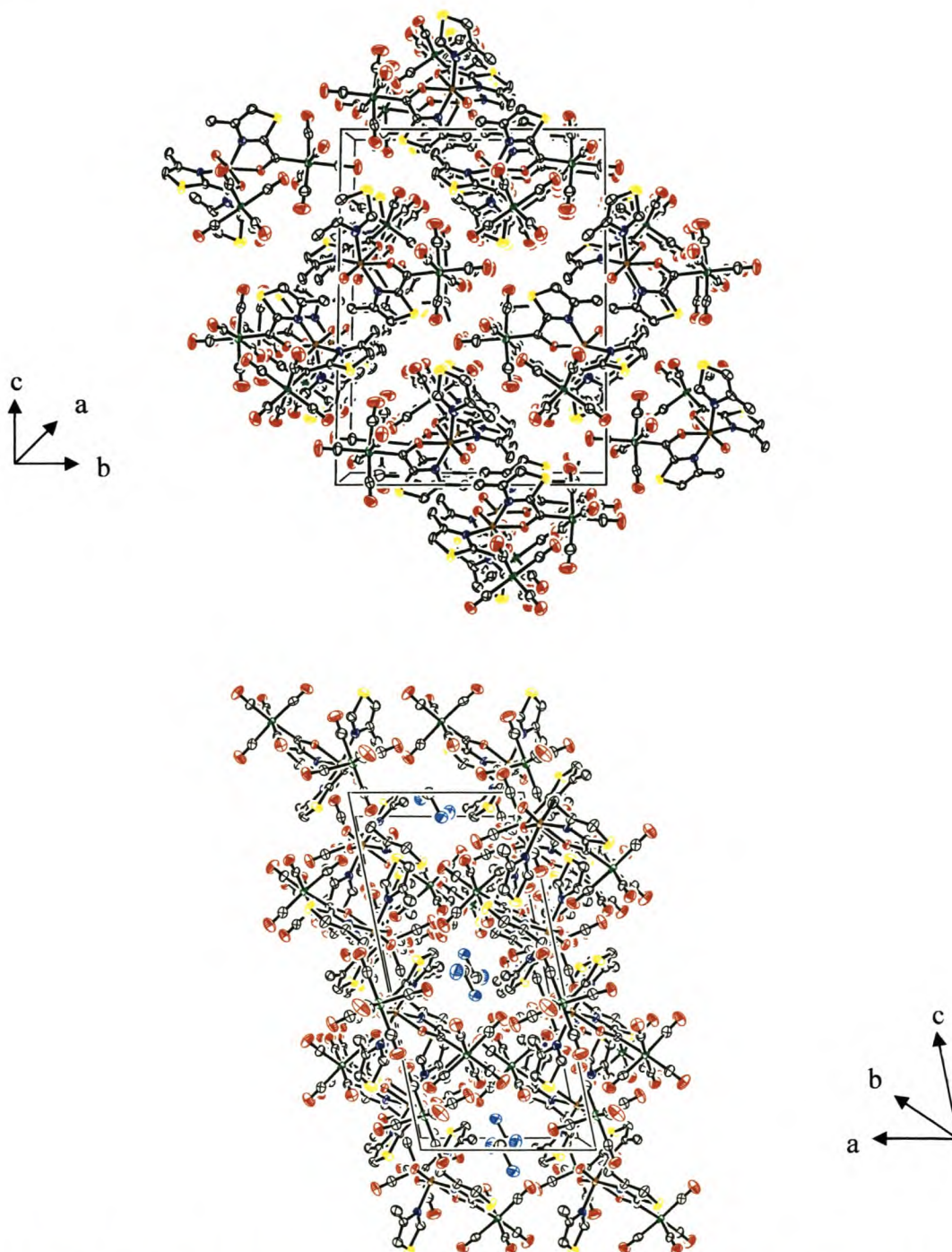
Tabel 3.10 bevat die bindingslengtes en -hoeke in die karbeenligande van kompleks **9** en die van kompleks **5b**. Die Cr-C(karbeen)-afstand van die twee ligande in kompleks **9** (2.051(3) Å en 2.029(3) Å) verskil betekenisvol van mekaar en is albei meer as 0.050(3) Å korter as die ooreenstemende binding in kompleks **5b** (2.103(2) Å). Dit dui op heelwat meer dubbelbindingkarakter vir die Cr-C(karbeen)-bindings van kompleks **9** relatief tot die asielkompleks **5b**. Die Cr-C15-binding (2.029(3) Å) in kompleks **9** is selfs korter as die ooreenstemmende afstand in die alkoksi(alkiel)karbeenkompleks, (CO)<sub>5</sub>Cr(OEt)Me (2.053(1) Å). Die C(karbeen)-O-bindings in kompleks **9** (1.271(3) Å en 1.281(3) Å) is langer as in kompleks **5b** (1.241(2) Å) maar is 0.043(3) Å en 0.033(3) Å korter as in die etoksi(alkiel)karbeenkompleks (1.314(1) Å).

Die relatiewe kort M-C(karbeen)- sowel as C(karbeen)-O- bindings in kompleks **9** dui dus weereens daarop dat resonansvorme A en B (Skema 3.1b) albei benodig word om die binding in hierdie tipe komplekse beskryf.

**Tabel 3.10** Geselekteerde bindingslengtes (Å) en -hoeke (°) vir die ligande in komplekse **9** en **5b**

	Kompleks <b>9</b>		Kompleks <b>5b</b>	
	n = 1	n = 2		
Crn-(CO) <sub>cis(gem)</sub>	1.901(3)	1.899(3)	Cr-(CO) <sub>cis(gem)</sub>	1.8913(2)
Crn-(Cn4O) <sub>trans</sub>	1.873(3)	1.890(3)	Cr1-(C3O) <sub>trans</sub>	1.861(2)
Crn-Cn5	2.051(3)	2.029(3)	Cr1-C6	2.103(2)
Cn5-On5	1.271(3)	1.281(3)	C6-O6	1.241(2)
On5-Cn5-Cn6	108.4(2)	109.7(2)	O6-C6-C11	112.4(2)

Figuur 3.7 toon die pakking in die sentrosimmetriese eenheidsel van kompleks 9. Die molekules van kompleks 9 pak op mekaar langs die a-as sodat die tiasoolringe parallel aan mekaar lê. Swak waterstofinteraksies (2.50 Å) bestaan tussen die oksoligande en metielgroepprotone van twee aangrensende molekules. Dichlorometaanmolekules kom as gasmolekules ('guests') in kanale parallel aan die b-as voor.



**Figuur 3.7** Ortepdigramme van die pakking in die eenheidsel van kompleks 9

### 3.3 Opsomming

Anioniese Fischer-tipe karbeenkomplekse is as bidentate ligande aangewend. Die geometrie rondom die sentrale metaal, sowel as rondom die metaalatom wat in die karbeenligande van die polimetalliese komplekse **6** tot **9** voorkom, is verwronge oktadriës. Die trischelaatkomplekse **6**, **7** en **8** is isostruktureel en die onderskeie M-O- en M-N-bindingslengtes in al die komplekse is vergelykbaar met dié van verwante chelaatkomplekse wat in die literatuur gerapporteer is.

Tabel 3.11 gee 'n opsomming van die C(karbeen)-Cr- en die C(karbeen)-O-bindingslengtes wat in die ligande van die nuwe komplekse (**5b**, **6**, **8** en **9**) voorkom. Die struktuur van kompleks **5b** toon die langste C(karbeen)-Cr-binding sowel as die kortste C(karbeen)-O-binding wat aandui dat die asielresonansvorm B (Skema 3.1a) hier 'n belangrike rol speel. Die drie M-C(karbeen)-bindingslengtes in elk van die komplekse **6**, **7**, **8** en **9** is gelyk of korter as dié in 'n alkoksikarbeenkompleks. Al drie van hierdie afstande in komplekse **6**, **7**, **8** en **9** is korter as dié in 'n asielkompleks. Die C(karbeen)-O-bindingslengtes is langer as in 'n asielkompleks en korter as in 'n alkoksikarbeenkompleks. Beide die resonansvorme A en B in Skema 3.1b (Afdeling 3.1) is nodig om die relatiewe sterkte van hierdie twee bindingstipes in komplekse **6**, **7**, **8** en **9** te verklaar.

**Tabel 3.11** Die C(karbeen)-Cr- en die C(karbeen)-O- bindingslengtes in komplekse **5b**, **6**, **8** en **9**

	Cr-C(karbeen)	C(karbeen)-O
<b>5b</b>	2.103(2)	1.241(2)
<b>6</b>	2.021(2)	1.294(3)
	2.035(2)	1.290(3)
	2.019(2)	1.296(3)
<b>8</b>	2.013(4)	1.291(5)
	2.031(5)	1.276(5)
	2.019(5)	1.260(6)
<b>9</b>	2.051(3)	1.271(3)
	2.029(3)	1.281(3)



### 3.4 Eksperimenteel

Die kristaldata vir komplekse **5a** tot **9** is deur Dr H. Su (Departement Chemie, Universiteit van Kaapstad) opgeneem en die kristal- en molekulêre struktuur is deur Dr C Esterhuysen (Departement Chemie, Universiteit van Stellenbosch) opgelos.

'n Kristal is op veselglas gemonteer en oorgedra na 'n NONIUS Kappa CCD-difraktometer. Monochromatiese Mo-K $\alpha$ -straling is gebruik vir die data opname en die data is vir Lorentz- en polarisasie-effekte gekorrigeer. Die posisie van die swaarste atome is deur 'n Patterson-sintese bepaal, daarna is die posisies van die oorblywende atome vanuit 'n Fourierkaart bepaal. Anisotropiese verplasingparameters is vir alle atome behalwe die waterstofatome gebruik. Die waterstofatome is in berekende posisies geplaas. Die rekenaarprogram SHELX-97, as deel van die WINGX-pakket, is vir alle struktuurbevestigings en verfynings van die atoomkoördinate gebruik. Figure is deur Ortep3 vir Windows gegenereer. Tabelle 3.12 tot 3.16 gee 'n samevatting van kristaldata en struktuurverfyningsparameters.

**Tabel 3.12** Kristaldata vir kompleks **5b**

Empiriese formule	$C_{14} H_{16} Cr N_2 O_6 S$
Molêre massa	392.35
Temperatuur (K)	293(2)
Golflengte (Å)	0.71073
Kristalsisteem, Ruimtegroep	Triklinies, $P\bar{1}$
Eenheidseldimensies	$a = 8.46780(10) \text{ \AA}$ $b = 10.0587(2) \text{ \AA}$ $c = 11.1857(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 96.4890(10)^\circ$ $\beta = 94.0820(10)^\circ$ $\gamma = 105.5540(10)^\circ$
Volume (Å <sup>3</sup> )	906.83(3)
Z	2
Digtheid(bereken) (g/cm <sup>3</sup> )	1.437
Absorpsiekoëffisiënt ( $\mu$ )	0.776
F(000)	404
Kristalgrootte (mm)	0.16 x 0.15x 0.07 mm
$\theta$ gebied van opname (°)	$2.80 \leq \theta \leq 27.00$
Indeksgebiede	$-10 \leq h \leq 10$ $-12 \leq k \leq 12$ $-14 \leq l \leq 14$
Refleksies opgeneem	7587
Onafhanklike refleksies	3932
Data/parameters	222
Passing (GOF)	1.058
Finale R indeks [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R = 0.0315, wR = 0.0734$
R indekse (alle data)	$R = 0.0490, wR = 0.0782$
Grootste piek	0.201
Diepste holte	-0.343

**Tabel 3.13** Kristaldata vir kompleks 6

Empiriese formule	$C_{31} H_{14} Cr_4 N_3 O_{18} S_3 Cl_2$
Molêre massa	1091.53
Temperatuur (K)	293(2)
Golflengte (Å)	0.71073
Kristalsisteem, Ruimtegroep	Ortorombies, Pbc <sub>a</sub>
Eenheidseldimensies	a = 16.1399(2) Å b = 21.9996(2) Å c = 23.6745(2) Å $\alpha = 90.00^\circ$ $\beta = 90.00^\circ$ $\gamma = 90.00^\circ$
Volume (Å <sup>3</sup> )	8406.14(17)
Z	8
Digtheid(bereken) (g/cm <sup>3</sup> )	1.725
Absorpsiekoëffisiënt ( $\mu$ )	1.359
F(000)	14344
$\theta$ gebied van opname (°)	$1.79 \leq \theta \leq 27.00$
Indeksgebiede	$-17 \leq h \leq 20$ $-20 \leq k \leq 28$ $-30 \leq l \leq 25$
Refleksies opgeneem	38179
Onafhanklike refleksies	9175
Data/parameters	553
Passing	1.020
Finale R indeks [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R = 0.0354, wR = 0.0692
R indekse (alle data)	R = 0.0659, wR = 0.0778
Grootste piek	0.693
Diepste holte	-0.559

**Tabel 3.14** Kristaldata vir kompleks 7

Empiriese formule	$C_{31} H_{14} Cr N_3 O_{18} S_3 W_3 Cl_2$
Molêre massa	1487.08
Temperatuur (K)	173(2)
Golflengte (Å)	0.71073
Kristalsisteem, Ruimtegroep	Ortorombies, Pbc <sub>a</sub>
Eenheidseldimensies	a = 16.2680(2) Å b = 22.3369(2) Å c = 24.0479(3) Å $\alpha = 90.00^\circ$ $\beta = 90.00^\circ$ $\gamma = 90.00^\circ$
Volume (Å <sup>3</sup> )	8738.45(17)
Z	8
Digtheid(bereken) (g/cm <sup>3</sup> )	2.261
Absorpsiekoëffisiënt ( $\mu$ )	8.454
F(000)	5544
Kristalgrootte (mm)	0.20 x 0.19 x 0.17 mm
$\theta$ gebied van opname (°)	$1.69 \leq \theta \leq 26.00$
Indeksgebiede	$-20 \leq h \leq 19$ $-27 \leq k \leq 27$ $-15 \leq l \leq 29$
Refleksies opgeneem	38569
Onafhanklike refleksies	8576
Data/parameters	553
Passing	1.112
Finale R indeks [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R = 0.0214, wR = 0.0425
R indekse (alle data)	R = 0.0308, wR = 0.0444
Grootste piek	0.857
Diepste holte	-0.584

**Tabel 3.15** Kristaldata vir kompleks 8

Empiriese formule	$C_{31} H_{14} Cr_3 N_3 O_{18} S_3 Co Cl_2$
Molêre massa	1098.46
Temperatuur (K)	173(2)
Golflengte (Å)	0.71073
Kristalsisteem, Ruimtegroep	Ortorombies, Pbc <sub>a</sub>
Eenheidseldimensies	a = 18.4809(2) Å b = 21.0681(2) Å c = 21.8035(3) Å $\alpha = 90.00^\circ$ $\beta = 90.00^\circ$ $\gamma = 90.00^\circ$
Volume (Å <sup>3</sup> )	8489.35(17)
Z	8
Digtheid(bereken) (g/cm <sup>3</sup> )	1.719
Absorpsiekoëffisiënt ( $\mu$ )	1.481
F(000)	4368
Kristalgrootte (mm)	0.24 x 0.20 x 0.18 mm
$\theta$ gebied van opname (°)	$1.79 \leq \theta \leq 27.00$
Indeksgebiede	$-21 \leq h \leq 21$ $-25 \leq k \leq 24$ $-25 \leq l \leq 25$
Refleksies opgeneem	45425
Onafhanklike refleksies	7466
Data/parameters	554
Passing	1.054
Finale R indeks [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R = 0.0504, wR = 0.1220
R indekse (alle data)	R = 0.0751, wR = 0.1331
Grootste piek	1.404
Diepste holte	-0.654

**Tabel 3.16** Kristaldata vir kompleks 9

Empiriese formule	$C_{25} H_{15} Cr_2 N_3 O_{13} S_3 V Cl_2$
Molêre massa	887.42
Temperatuur (K)	293(2)
Golflengte (Å)	0.71073
Kristalsisteem, Ruimtegroep	Monoklinies, P21/c
Eenheidseldimensies	$a = 10.32260(10) \text{ \AA}$ $b = 15.9568(2) \text{ \AA}$ $c = 21.5410(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90.00^\circ$ $\beta = 101.4250(10)^\circ$ $\gamma = 90.00^\circ$
Volume (Å <sup>3</sup> )	3477.83(7)
Z	4
Digtheid(bereken) (g/cm <sup>3</sup> )	1.695
Absorpsiekoëffisiënt ( $\mu$ )	1.276
F(000)	1772
Kristalgrootte (mm)	0.2 x 0.15 x 0.15 mm
$\theta$ gebied van opname (°)	$2.55 \leq \theta \leq 26.00$
Indeksgebiede	$-12 \leq h \leq 12$ $-19 \leq k \leq 19$ $-26 \leq l \leq 26$
Refleksies opgeneem	13329
Onafhanklike refleksies	6836
Data/parameters	445
Passing	1.056
Finale R indeks [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R = 0.0365$ , $wR = 0.0791$
R indekse (alle data)	$R = 0.0535$ , $wR = 0.0854$
Grootste piek	0.526
Diepste holte	-0.482

## 4 Die elektrochemiese eienskappe van neutrale en anioniese Fischer-tipe karbeenkomplekse en komplekse van laasgenoemde

### 4.1 Inleiding en doelstelling

#### 4.1.1 Algemene agtergrond

Elektrochemiese prosesse van komplekse kan ligand-gesentreerd of metaal-gesentreerd wees of beide die ligand en metaal kan daarin betrokke wees, bv. oksidasie van die metaal gevolg deur intramolekulêre elektronoordrag na die ligand.<sup>1</sup>

'n Omkeerbare redoksproses dui aan dat 'n stabiele redoksproduk gevorm het. In die geval van 'n omkeerbare metaalgesentreerde oksidasie van 'n kompleks, toon dit dat die betrokke ligande in staat is om die hoër oksidasietoestand van die metaal te stabiliseer.<sup>1</sup> 'n Omkeerbare oksidasieproses word gekenmerk deur 'n oksidasiepiek met 'n geassosieerde reduksiepiek waarvan die  $I_{pa}/I_{pc}$  verhouding ongeveer een is, die  $\Delta E_p$ -waarde soortgelyk aan dié van ferroseen is en die verhouding  $I_p/(\text{skandeertempo})^{1/2}$  'n konstante waarde het. Die  $I_{pa}$ -waarde is die stroomsterkte van die oksidasiepiek en  $I_{pc}$ -waarde verteenwoordig die stroomsterkte van die reduksiepiek.<sup>2</sup>

Die elektrochemiese gedrag van metaalkomplekse val in drie kategorieë:<sup>3</sup>

- i) Komplekse wat omkeerbare redoksprosesse ondergaan, bv.  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$
- ii) Komplekse wat liganddissosiasie ondergaan saam met die reduksieproses, bv.  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+} + e^- \rightarrow \text{Co}^{2+} + 3 \text{ en}$
- iii) Komplekse wat veranderinge in geometrie saam met die redoksproses ondergaan, bv. koördinasie van oplosmiddelmolekules om oktaëdriese strukture te vorm.

<sup>1</sup> K. A. Goldsby, *J. Coord. Chem.*, 1988, **19**, 83

<sup>2</sup> G. S. Girolami, T. B. Rauchfuss en R. J. Angelici, *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry*, University Science Books, Sausalito, 1999, Derde Uitgawe, pp. 58-61

<sup>3</sup> M. Venturi, A. Credi, en V. Balzani, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **185-186**, 233

Die elektrochemiese gedrag van komplekse word onder meer beïnvloed deur die oplosmiddel waarin die eksperiment uitgevoer word, die agtergrondelektroliet en die tipe elektrode waarby die redoksreaksie plaasvind.<sup>4, 5</sup> Ni(II)salen ondergaan byvoorbeeld oksidatiewe polimerisasie aan die elektrode-oppervlak in asetonitriël maar 'n omkeerbare een-elektron oksidasieproses vind plaas in DMF. Dit word verklaar deur die vermoë van sterk donerende oplosmiddels om die hoër oksidasietoestand van die metaal te stabiliseer d.m.v. koördinasie van oplosmiddelmolekules in die vakante aksiale posisies.<sup>1</sup>

#### 4.1.2 Elektrochemiese eienskappe van alkiel(metoksi)karbeenkomplekse en anioniese Fischer-tipe karbeenkomplekse

Die elektrochemiese reduksie van 'n reeks ariel(metoksi)karbeenkomplekse van chroom en wolfram is d.m.v. sikliese voltammetrie in asetonitriël by 'n platinamelektrode ondersoek.<sup>6</sup> 'n Ariel(metoksi)karbeenkompleks ondergaan 'n enkele een-elektron reduksie. 'n Klein her-oksidasiepiek is gevind as die potensiaal in die terugwaartse rigting skandeer word, hoewel dit nie aan die vereistes vir 'n omkeerbare proses voldoen nie ( $I_{pa} \neq I_{pc}$ ). Die vorming van 'n radikaalanioon wat die ekstra elektron op die karbeenligand akkommodeer is aangetoon. Die  $E_{1/2}$ -waardes vir die reeks van arielmetoksikarbeenkomplekse lê tussen  $-1.6$  V en  $-1.25$  V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Die elektrochemiese oksidasie van anioniese Fischer-tipe karbeenkomplekse, oftewel asielkomplekse, is ook tevore m.b.v sikliese voltammetrie in asetonitriël by 'n platinamelektrode bestudeer.<sup>4</sup> Twee oksidasiepieke is waargeneem vir elkeen van die gekose asielkomplekse. Die eerste oksidasie vind by 'n potensiaal van  $0.00$  V tot  $0.55$  V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> plaas. Die tweede kom rondom  $1.00$  V voor. Beide oksidasies is onomkeerbaar, behalwe vir  $[\text{Ph}(\text{CO})\text{Cr}(\text{CO})_5]^- [\text{N}(\text{Et})_4]^+$  waarvoor die eerste oksidasie by  $-78^\circ\text{C}$  kwasi-omkeerbaar word. ESR-spektroskopie by lae temperatuur is

<sup>4</sup> R. J. Klingler, J.C. Huffman en J. K. Kochi, *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, 34

<sup>5</sup> A. Arquero, M. A. Mendiola, P. Souza en M. T. Sevilla, *Polyhedron*, 1996, **15**, 1657

<sup>6</sup> C. P. Casey, L. D. Albin, M. C. Saeman en D. H. Evans, *J. Organomet. Chem.*, 1978, **155**, C37



aangewend om die oksidasieproduk as  $\text{Ph}(\text{CO})\text{Cr}^{\text{I}}(\text{CO})_5$  te identifiseer. In 'n tweede eksperiment is die elektrolise van 'n oplossing van  $[\text{Ph}(\text{CO})\text{Cr}(\text{CO})_5]^- [\text{N}(\text{Et})_4]^+$  uitgevoer om die ooreenstemmende hidroksiekarbeenkompleks te vorm. Die hidroksiekarbeenkompleks is in 'n opbrengs van 70% geïsoleer. 'n Mekanisme is voorgestel waarvolgens die tetraetielammoniumkation die bron van die protone is. In die afwesigheid van die tetraetielammoniumkation vorm geen hidroksiekarbeenkompleks nie.

Die elektrochemiese eienskappe van chroom-, wolfram- en molibdeenkarbeenkompleks-analoë van die tipe  $(\text{CO})_5\text{M}=\text{EX}_2\cdot\text{B}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}; \text{E} = \text{Ge}; \text{X} = \text{Cl}; \text{B} = \text{THF}$ ) is d.m.v. sikliese voltammetrie in asetonitriël by 'n platinelektrode ondersoek.<sup>7</sup> Die komplekse toon almal een of meer onomkeerbare oksidasieprosesse. Die chroomkompleks toon twee oksidasiepieke, die wolframkompleks een twee-elektron oksidasiepiek en die molibdeenkompleks een of twee pieke afhangende van die eksperimenteletoestande. Die eerste oksidasieproses is aan die vorming van 'n radikaalkation van die vorm  $[(\text{CO})_5\text{M}=\text{EX}_2\cdot\text{B}]^{\bullet+}$  toegeskryf. Verskillende fragmentasieroetes van hierdie radikaalkatione is voorgestel as rede vir die verskil in oksidatiewe gedrag as die metaal gevarieer word. Die tweede oksidasieproses is aan die oksidasie van die onderskeie fragmente gekoppel.

Twee onomkeerbare reduksieprosesse wat ooreenstem met die oordrag van in totaal drie elektrone is vir elkeen van die komplekse gevind. Drie meganismes is voorgestel afhangende van die fragmentasieroete wat die gevormde radikaalanion,  $[(\text{CO})_5\text{M}=\text{EX}_2]^{\bullet-}\cdot\text{B}$ , na die eerste reduksiestap ondergaan.

'n Studie van die elektrochemiese oksidasie van groep 6 karboniëlderivate van die tipe  $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$  is in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  by 'n platinelektrode deur Lloyd en medewerkers onderneem.<sup>8</sup> Geen oksidasiepieke vir die metaalheksakarboniëlkomplekse kom in die potensiaalvenster van  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  voor nie, terwyl een oksidasie plaasvind vir 'n

<sup>7</sup> M. P. Egorov, A. A. Basova, A. M. Gal'minas, O. M. Nefedov, A. A. Moiseeva, R. D. Rakhimov, K. P. Butin, *J. Organomet. Chem.*, 1999, **574**, 279

<sup>8</sup> M. K. Lloyd, J. A. McCleverty, D. G. Orchard, J. A. Connor, M. B. Hall, I. H. Hillier, E. M. Jones en G. K. McEwen, *J. Chem. Soc., Dalton*, 1973, 1743

verbinding waar L 'n karbeenligand is. Pickett<sup>9</sup> sowel as Seurat<sup>10</sup> het die elektrochemie van groep 6 heksakarbonielkomplekse in asetonitriël by 'n platinuelektrode ondersoek.  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  ondergaan 'n omkeerbare een-elektron oksidasie by 1.53 V vs.  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  en wolframheksakarboniel 'n onomkeerbare een-elektron oksidasie by 1.62 V vs.  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  na die katioon  $[\text{M}(\text{CO})_6]^+$ .<sup>9, 10</sup>

Opsommend dus: Eenvoudige Fischer-tipe karbeenkomplekse waarvan die elektrochemie reeds ondersoek is, word by laer potensiale as die ooreenstemmende heksakarbonielkomplekse geoksideer. Neutrale alkoksikarbeenkomplekse ondergaan een oksidasie terwyl anioniese asielkomplekse twee oksidasies ondergaan.

#### 4.1.3 Elektrochemiese eienskappe van chelaatkomplekse van Cr(III), Ni(II) en Co(II) met N<sup>^</sup>O-ligande

##### 4.1.3.1 Chroom(III)komplekse

Die elektrochemiese reduksie van tris(asetielasetonaat)chroom(III) is d.m.v wisselstroompolarografie in DMF bestudeer.<sup>11</sup> Drie een-elektron reduksieprosesse is gevind waarvan die derde proses moeilik is om waar te neem omdat dit naby die reduksiepotensiaal van die oplosmiddel lê. 'n Meganisme waarvolgens Cr(III) in drie stappe na Cr(0) reduceer word is voorgestel. Die sikliese voltammogram van  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ , in asetonitriël by 'n kwikelektrode, toon twee een-elektron omkeerbare metaal-gesentreerde reduksieprosesse met  $E_{1/2}$ -waardes van -1.94 V en -2.40 V vs.  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  onderskeidelik.<sup>12</sup> Soortgelyke resultate is in asetonitriël by 'n koolstofelektrode gevind. Cr(III) word na Cr(II) gereduseer by 'n potensiaal van -1.89 V en Cr(II) na Cr(I) by -2.11 V vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ .<sup>13</sup>

Die elektrochemiese reduksie van trischelaatkomplekse van Cr(III) met neutrale ligande soos bipyridien is goed in aprotiese oplosmiddels soos asetonitriël bestudeer.

<sup>9</sup> C. J. Pickett en D. Pletcher, *J. Chem. Soc., Dalton*, 1975, 879

<sup>10</sup> A. Seurat, P. Lemoine en M. Gross, *Electrochim. Acta*, 1978, **23**, 1219

<sup>11</sup> J. Saar, *Inorg. Chim. Acta*, 1989, **155**, 175

<sup>12</sup> C. Tsiamis, C. C. Hadjikostas, S. Karageorgiou en G. Manoussakis, *Inorg. Chim. Acta*, 1988, **143**, 17

<sup>13</sup> C. W. Anderson, K.R. Lung en T. A. Nile, *Inorg. Chim. Acta*, 1984, **85**, 33

Vier een-elektron, omkeerbare reduksies is vir  $[\text{Cr(III)(bipy)}_3]^{3+}$  waargeneem.<sup>14</sup> Dit is toegeskryf aan die reduksie na die +2, +1, 0 en -1 oksidasietoestande van die sentrale metaal.<sup>15</sup> Bogenoemde resultate is d.m.v sikliese voltammetrie in asetonitriël by 'n kwikelektrode verkry. Vier een-elektron reduksies is ook vir Cr(III)komplekse van neutrale tridentate aromatiese imienligande soos 2,2',2''-terpiridien onder soortgelyke toestande gevind.<sup>16</sup> Slegs twee stapsgewyse reduksies van Cr(III) na Cr(I) is d.m.v. sikliese voltammetrie in asetonitriël by 'n koolstofelektrode vir die kompleks  $[\text{Cr(III)(bpca)}_2]^+$  waargeneem (bpca is die tridentate N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>-ligand bis(2-piridielkarboniel)amien).<sup>17</sup>

#### 4.1.3.2 Nikkel(II)komplekse

Die elektrochemiese gedrag van vierkantig vlak chelaatkomplekse van die vorm Ni(II)L, waar L 'n tetradentate ligand van die vorm O<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>O voorstel, is in die literatuur gerapporteer. Voorbeelde van sulke tipe komplekse is Ni(II)(acac)<sub>2</sub> en Ni(II)(salen) (Skema 4.1).



**Skema 4.1**

Die algemeenste oplosmiddel waarin die redokseksperimente uitgevoer word, is DMF, aangesien swak donerende oplosmiddels soos asetonitriël nie die oksidasietoestand III van nikkell kan stabiliseer nie.<sup>18</sup>

<sup>14</sup> D. M. Soignet en L.G. Hargis, *Inorg. Chem.*, 1972, **11**, 2349

<sup>15</sup> M. C. Hughes en D. J. Macero, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 2040

<sup>16</sup> J. M. Rao, M. C. Hughes en D. J. Macero, *Inorg. Chim Acta*, 1976, **18**, 127

<sup>17</sup> T. Kajiwara, R. Sensui, T. Noguchi, A. Kamiyama en T. Ito, *Inorg. Chim Acta*, 2002, **337**, 299

<sup>18</sup> B. de Castro en C. Freire, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 5113

Die sikliese voltammogram van Ni(II)(acac)<sub>2</sub>en in asetonitriël toon 'n onomkeerbare oksidasie by 'n potensiaal van 0.75 V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.<sup>19</sup> 'n Model is voorgestel waarvolgens die kompleks Ni(II)L geoksideer word na [Ni(III)L]<sup>+</sup> en waarna 'n intramolekulêre ladingsoordrag van die metaal na die ligand plaasvind. Die reaktiewe radikaal [Ni(II)L]<sup>+</sup> wat vorm, verklaar die onomkeerbaarheid van die redoksproses.<sup>1</sup>

Die elektrochemiese reduksie van Ni(II)(acac)<sub>2</sub>en na [Ni(I)(acac)<sub>2</sub>en]<sup>-</sup> is 'n omkeerbare een-elektron proses by 'n potensiaal van -2.06 V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in asetonitriël.<sup>20</sup> Die kompleks ondergaan soortgelyke reduksieprosesse in ander oplosmiddels soos DMF en DMSO. Die potensiale waarby die reduksieprosesse plaasvind is effens laer in hierdie oplosmiddels, bv. 2.02 V in DMF en 2.01 V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in DMSO.

Die sikliese voltammogram van Ni(II)(salen) in asetonitriël is ingewikkeld. 'n Model is voorgestel waarvolgens die kompleks ligand-gesentreerde oksidatiewe polimerisasie ondergaan.<sup>1</sup> In DMF word Ni(II)(salen) omkeerbare geoksideer na [Ni(III)(salen)]<sup>+</sup>.<sup>21</sup> Die elektrochemiese reduksie van Ni(II)(salen) na [Ni(I)(salen)]<sup>-</sup> is omkeerbare prosesse in DMF sowel as in asetonitriël by reduksiepotensiale van -1.64V en -1.72 V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> onderskeidelik.<sup>20</sup>

Die sikliese voltammetriese resultate tesame met EPR-spektroskopiese resultate van talle soortgelyke Ni(II)L-komplekse met polidentate O<sup>-</sup>N<sup>-</sup>N<sup>-</sup>O<sup>-</sup>-ligande berei uit salisielaldehyd-derivate en verskillende diamiene, is gerapporteer.<sup>22</sup> ESR-spektroskopie is gebruik om die gereduseerde en geoksideerde spesies te karakteriseer.<sup>23</sup>

---

<sup>19</sup> A. Cinquantini, R. Seeber, R. Cini en P. Zanello, *J. Electroanal. Chem.*, 1982, **134**, 65

<sup>20</sup> C. Gosden, J. B. Kerr, D. Pletcher en R. Rosas, *J. Electroanal. Chem.*, 1981, **117**, 101

<sup>21</sup> A. Kapturkiewicz en B. Behr, *Inorg. Chim. Acta*, 1983, **69**, 247

<sup>22</sup> M. Carrondo, B. de Castro en A. M. Coelho, *Inorg. Chim. Acta*, 1993, **205**, 157

<sup>23</sup> F. Azevedo, M. Carrondo en B. de Castro, *Inorg. Chim. Acta*, 1994, **219**, 43

#### 4.1.3.3 Kobalt(II)komplekse

Kobalt(II)-Schiffbasiskomplekse ondergaan een-elektron reduksie- en oksidasieprosesse na Co(I)- en Co(III)komplekse onderskeidelik. Die elektrochemiese reduksie van fenileenbis(salisielaldiminato)kobalt(II) is byvoorbeeld in DMF by 'n kwikelektrode bestudeer. Slegs die eerste van drie reduksies is metaal-gesentreerd. Hierdie reduksieproses is omkeerbaar met 'n  $E_{1/2}$ -waarde van  $-1.12$  V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.<sup>24</sup>

Die elektrochemiese gedrag van Co(II)(salen) is by 'n platinelektrode in verskillende oplosmiddels, insluitend asetonitriël, ondersoek.<sup>21</sup> Die reduksie- en oksidasieprosesse is omkeerbaar in alle oplosmiddels alhoewel potensiale waarby die prosesse voorkom, oplosmiddel-afhanklik is.

#### 4.1.4 Doelwitte gestel vir dié gedeelte van die ondersoek

Dit is ten doel gestel om die elektrochemiese eienskappe van polimetalliese komplekse met anioniese karbeenkompleksligande, waar die metale in die ligande in 'n lae oksidasie toestand en die sentrale metaal in 'n hoër oksidasietoestand voorkom, d.m.v. sikliese voltammetrie te bestudeer. Uit voorafgaande oorsig was dit te wagte dat die karbeenkomplekse wat as ligande aangewend is, geoksideer kan word terwyl die sentrale metaal moontlik gereduseer en/of geoksideer kan word.

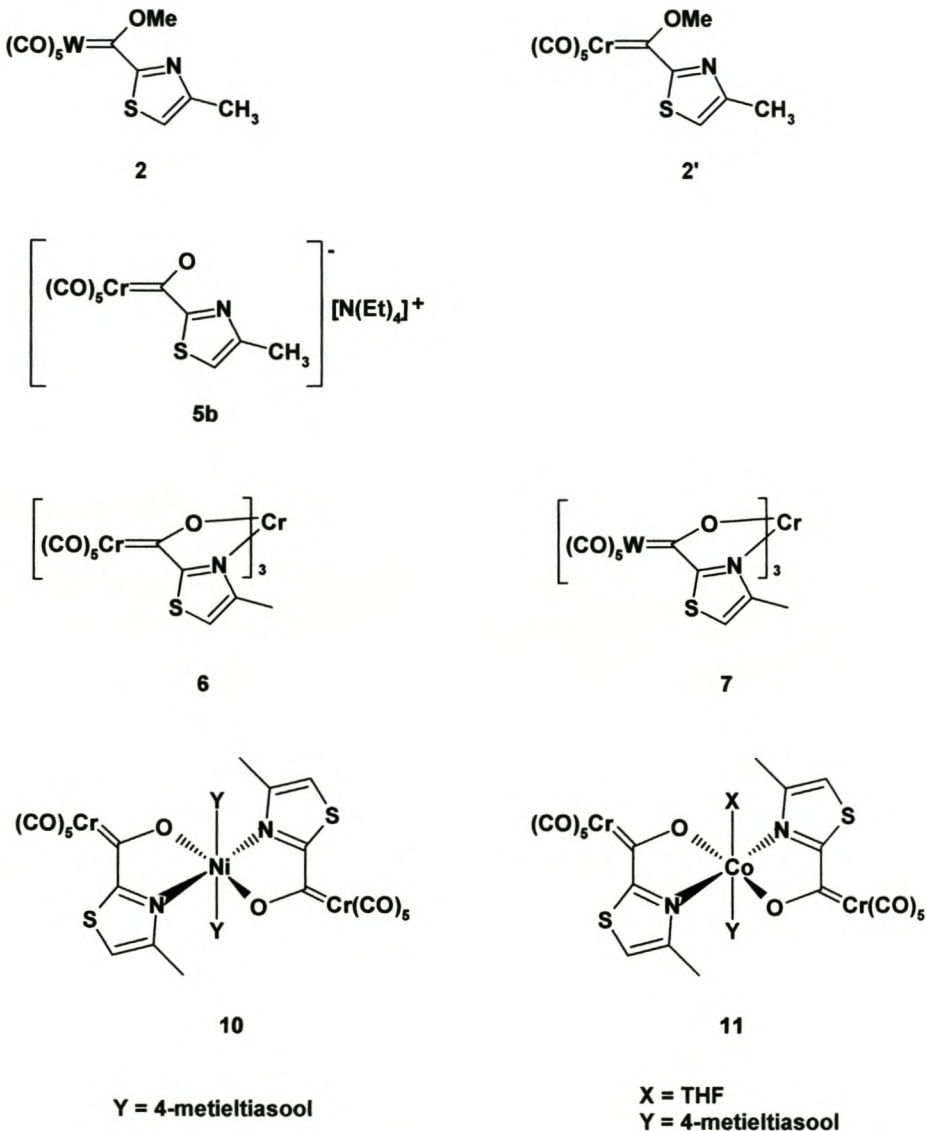
Sikliese voltammetrie sou ook as 'n addisionele karakteriseringsmetode vir paramagnetiese komplekse kon dien. Terselfdetyd sou sikliese voltammogramme van die beskikbare karbeenkomplekse ook opgeneem moes word om die ligandgesentreerde redoksprosesse wat die polimetalliese komplekse moontlik kan ondergaan, te identifiseer.

---

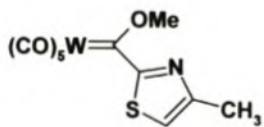
<sup>24</sup> A. A. Isse, A. Gennaro en E. Vianello, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 2091

## 4.2 Resultate en bespreking

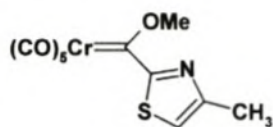
In hierdie studie is die elektrochemiese eienskappe van karbeenkomplekse met 'n tiasolielsubstituent op die karbeenkoolstof asook meerkernige komplekse daarvan, m.b.v. sikliese voltammetrie by 'n platinamelektrode ondersoek. Die sikliese voltammogramme van die metoksi(tiasoliel)karbeenkompleks (**2** en **2'**, Skema 4.2), die anioniese Fischer-tipe karbeenkompleks (**5b**) en meerkernige komplekse daarvan (**6**, **7**, **10** en **11**) word gerapporteer. Ten einde dit makliker te maak om die bespreking te volg, word Skema 4.2 op die teenblaai gereproduseer.



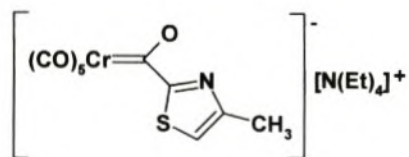
**Skema 4.2**



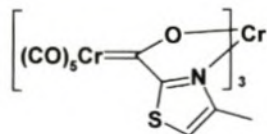
2



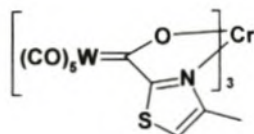
2'



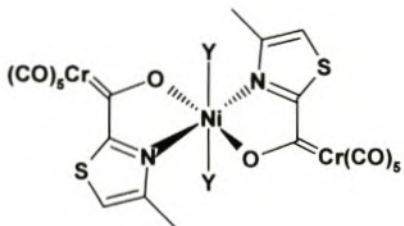
5b



6

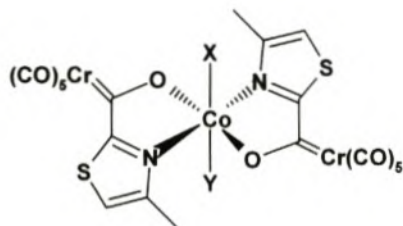


7



10

Y = 4-metiltiasool

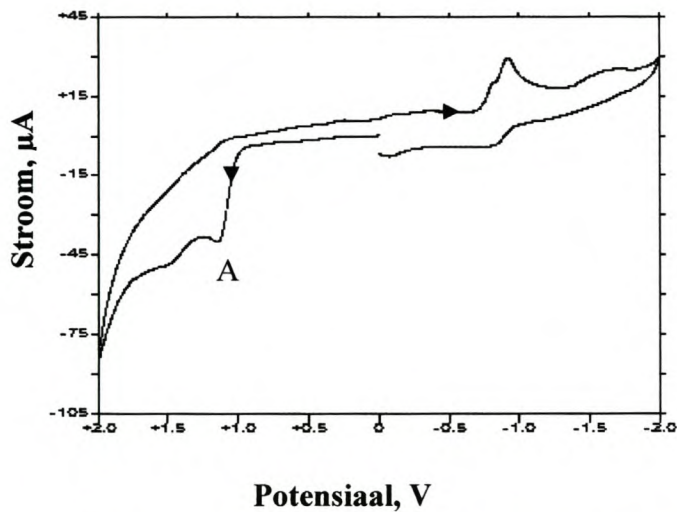


11

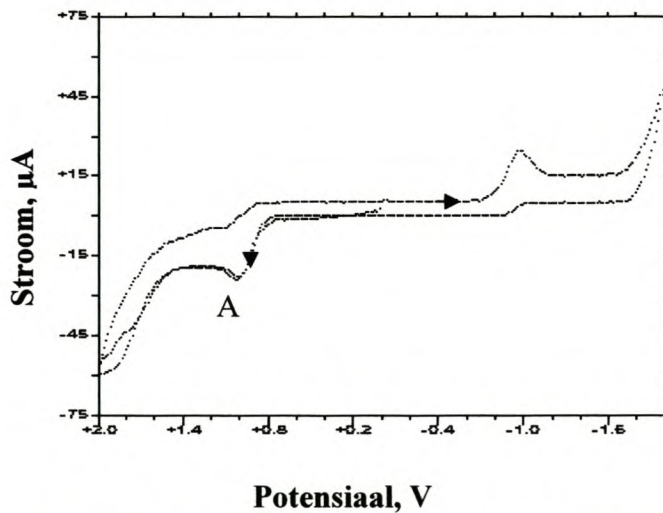
X = THF  
Y = 4-metiltiasool

#### 4.2.1 Elektrochemiese eienskappe van 2, 2' en 5b

Die sikliese voltammogramme van die metoksi(tiasoliel)karbeenkomplekse (2 en 2') asook dié van die anioniese Fischer-tipe karbeenkompleks (5b) word in Figure 4.1 tot 4.3 getoon. 'n Sikliese voltammogram vir 'n anioniese Fischer-tipe karbeenkompleks van wolfram (Afdeling 2.2.1, Kompleks 1) word nie gerapporteer nie, aangesien dit redelik onstabiel is en vinnig na  $W(CO)_6$  en 4-metieltiasool ontbind. Die voltammogram is derhalwe nie reproduceerbaar nie.

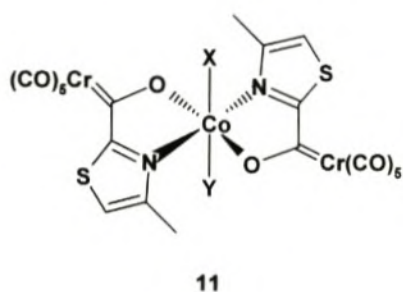
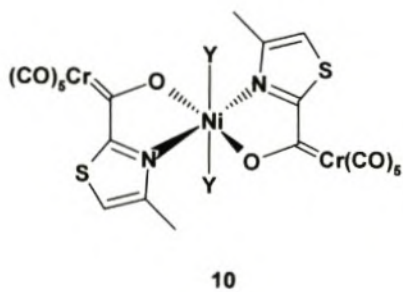
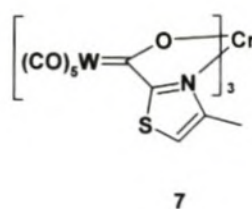
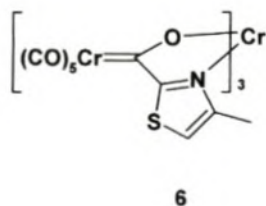
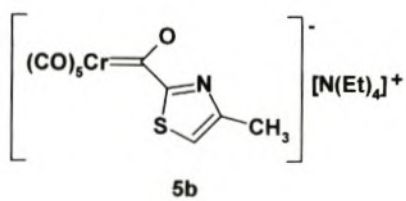
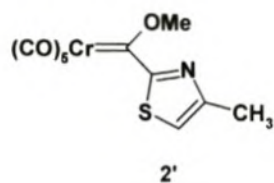
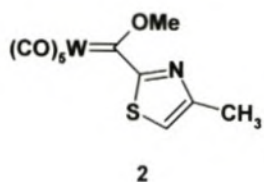


**Figuur 4.1** Sikliese voltammogram van 2 (3.2 mM) in asetonitriël.



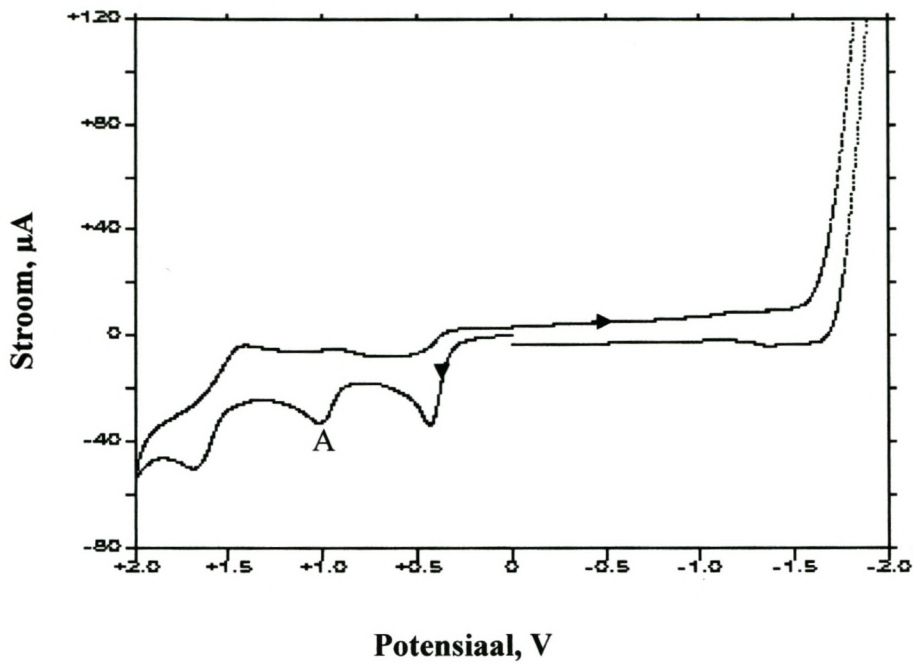
**Figuur 4.2** Sikliese voltammogram van 2' (3.3mM) in asetonitriël. Twee agtereenvolgende siklusse word getoon.



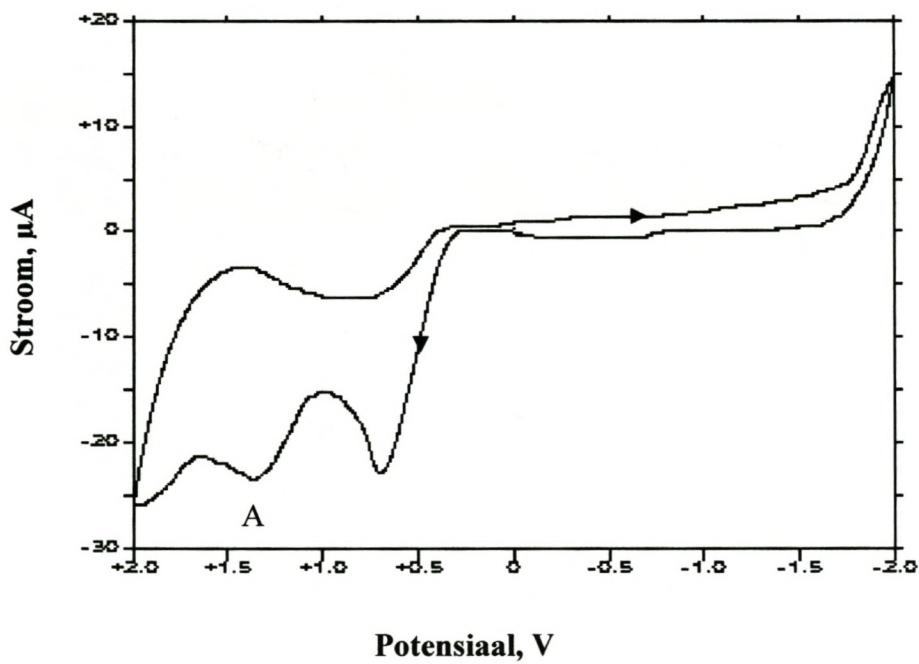


Y = 4-metiltiasool

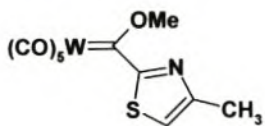
X = THF  
Y = 4-metiltiasool



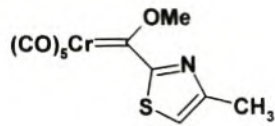
**Figuur 4.3a** Sikliese voltammogram van **5b** (3.6 mM) in asetonitriël.



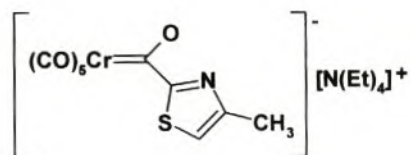
**Figuur 4.3b** Sikliese voltammogram van **5b** in THF.



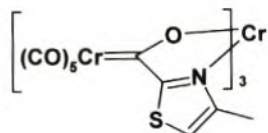
2



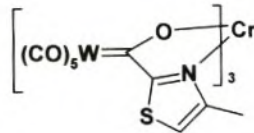
2'



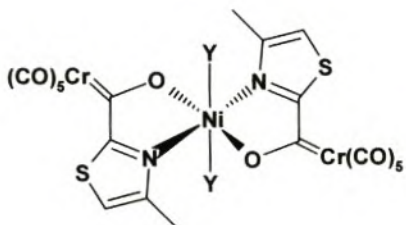
5b



6

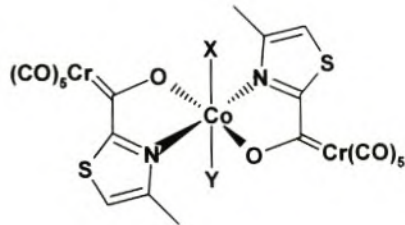


7



10

Y = 4-metiltiasool



11

X = THF

Y = 4-metiltiasool

## a) Oksidasieprosesse

Die sikliese voltammogram van **2** (Figuur 4.1) toon 'n onomkeerbare oksidasie by 1.19 V. Oksidasiepiek A kom by 1.01 V vir **2'** voor (Figuur 4.2). Die afwesigheid van pieke met nagenoeg dieselfde  $I_p$ -waarde vir her-reduksie as die potensiaal in die terugwaartse rigting skandeer word, dui daarop dat die oksidasieprosesse nie omkeerbaar verloop het nie. 'n Verandering in die basislyn by **2'** impliseer egter dat die proses wel kwasi-omkeerbaar kan wees. 'n Oksidasiepiek met 'n  $E_{1/2}$ -waarde van 0.90 V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> is voorheen d.m.v. sikliese voltammetrie in dichlorometaan by 'n platinamelektrode vir 'n etoksi(feniel)karbeenkompleks waargeneem.<sup>8</sup>

Drie oksidasiepieke is teenwoordig in die sikliese voltammogram van **5b** in asetoniitriël (Figuur 4.3a). Die eerste twee oksidasies is ook voorheen vir ander asielkomplekse van chroom gerapporteer.<sup>4</sup> Die eerste piek kan toegeken word aan die oksidasie van  $[\text{R}(\text{CO})\text{Cr}(\text{CO})_5]^-$  na  $\text{R}(\text{CO})\text{Cr}^+(\text{CO})_5$ . Die tweede oksidasie is soortgelyk aan oksidasie A van die neutrale kompleks, **2'**. Die derde omkeerbare oksidasiepiek wat by 1.5 V in Figuur 4.3a voorkom, stem ooreen met die oksidasie van  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ .<sup>9,10</sup> Die teenwoordigheid van chroomheksakarboniel is moontlik te wyte aan die ontbinding van kompleks **5b** asook van die radikaalkatïon wat vorm in die voorafgaande oksidasieproses. Die sikliese voltammogram van **5b** in THF (Figuur 4.3b) toon bogenoemde oksidasieprosesse by effens hoër potensiale. Die voltammetriese data word in Tabel 4.1 opgesom.

**Tabel 4.1** Elektrochemiese oksidasie van komplekse by 'n platinamelektrode

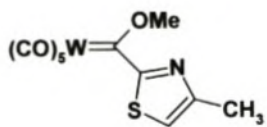
Verbinding	Oksidasiepotensiaal, V	Verwysing
<b>2</b>	-	1.19 <sup>a</sup>
<b>2'</b>	-	1.01 <sup>a</sup>
<b>5b</b>	0.47 <sup>a</sup>	1.06 <sup>a</sup>
<b>5b</b>	0.67 <sup>b</sup>	1.35 <sup>b</sup>
$(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OEt})(\text{Ph})$	-	0.90 <sup>c</sup> 8
$[\text{Ph}(\text{CO})\text{Cr}(\text{CO})_5][\text{N}(\text{Et})_4]^+$	0.40 <sup>d</sup>	0.92 <sup>d</sup> 4
$[\text{Ph}(\text{CO})\text{W}(\text{CO})_5][\text{N}(\text{Et})_4]^+$	0.15 <sup>d</sup>	1.03 <sup>d</sup> 4

<sup>a</sup> Gemeet in MeCN vs. Ag/AgCl

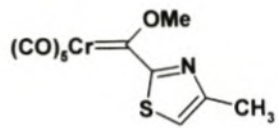
<sup>c</sup> Gemeet in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vs. Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

<sup>b</sup> Gemeet in THF vs. Ag/AgCl

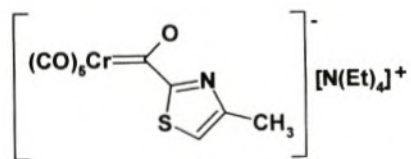
<sup>d</sup> Gemeet in MeCN vs. Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



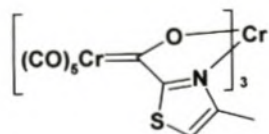
2



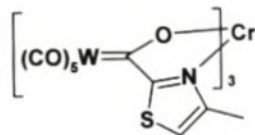
2'



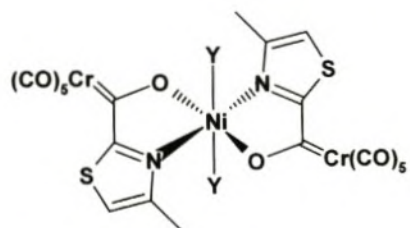
5b



6

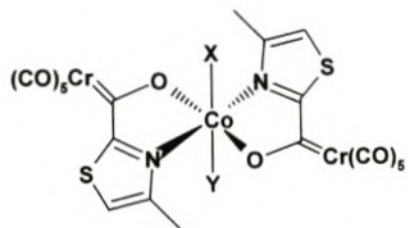


7



10

Y = 4-metiltiasool



11

X = THF  
Y = 4-metiltiasool

## b) Reduksieprosesse

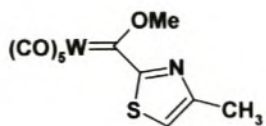
'n Reduksiepiek kom voor by  $-0.88$  V in die sikliese voltammogram van **2** (Figuur 4.1). Die sikliese voltammogram van kompleks **2'** (Figuur 4.2) toon ook so 'n reduksiepiek, maar by 'n hoër negatiewe potensiaal ( $-0.98$  V). 'n Swak gedefinieerde her-oksidatiepiek is in Figuur 4.1 teenwoordig. Soortgelyke kwasi-omkeerbare reduksieprosesse is vroeër vir ariel(metoksi)karbeenkomplesse gerapporteer. Sulke reduksiepieke is toegeken aan die reduksie van  $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{R}$  na die ooreenstemmende radikaalanione waar die toegevoegde elektrone op die karbeenciligande gelokaliseer word.  $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{Ph}$  word byvoorbeeld in asetonitriël by  $-1.34$  V en  $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{Ph}$  by  $-1.25$  V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gereduseer.<sup>6</sup> Die sikliese voltammogramme van **5b** in asetonitriël sowel as in THF toon geen reduksiepieke in die gebied  $0.00$  V tot  $-2.00$ V nie. Die voltammetriese data is in Tabel 4.2 saamgevat.

**Tabel 4.2** Elektrochemiese reduksie van komplekse **2** en **2'**  
by 'n platynumelektrode

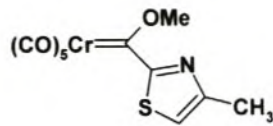
Verbinding	Reduksiepotensiaal, V
<b>2</b>	$-0.88^{\text{a}}$
<b>2'</b>	$-0.98^{\text{a}}$
$(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}^{\text{6}}$	$-1.34^{\text{b}}$
$(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}^{\text{6}}$	$-1.25^{\text{b}}$

<sup>a</sup> Gemeet in MeCN vs. Ag/AgCl

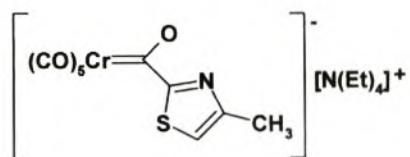
<sup>b</sup> Gemeet in MeCN vs. Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



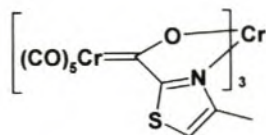
2



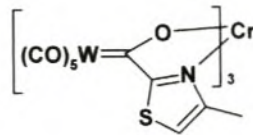
2'



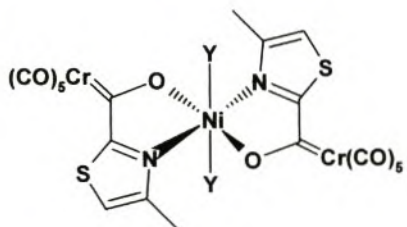
5b



6

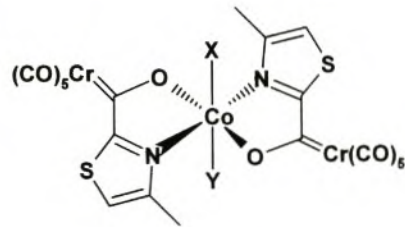


7



10

Y = 4-metietiasool



11

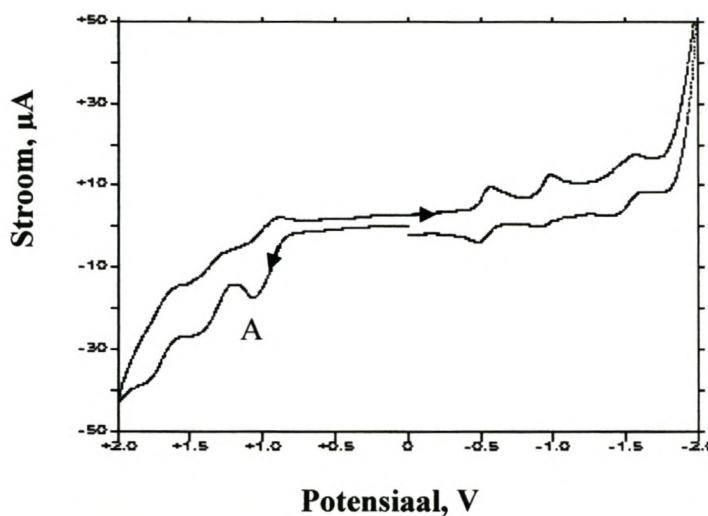
X = THF

Y = 4-metietiasool

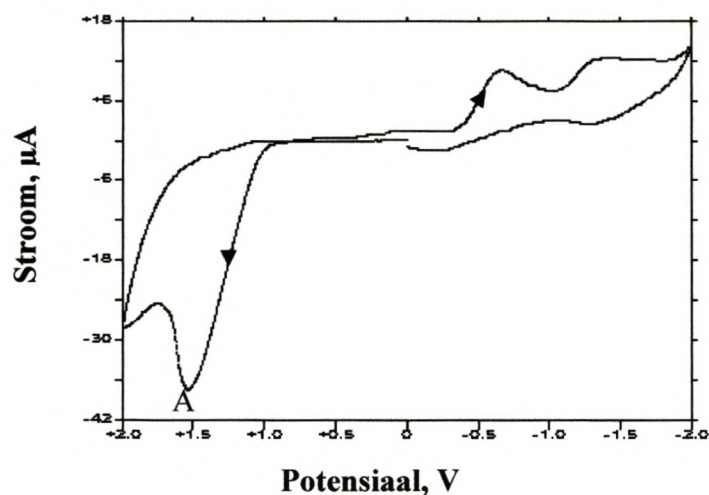
## 4.2.2 Elektrochemiese eienskappe van 6, 7, 10 en 11

### 4.2.2.1 Elektrochemiese eienskappe van 6 en 7

Die sikliese voltammogramme van die polikernige komplekse, 6 en 7, word in Figure 4.4 tot 4.5 getoon. Die voltammetriese data word in Tabelle 4.3 en 4.4 opgesom.

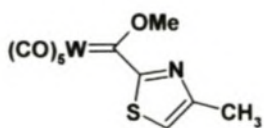


Figuur 4.4a Sikliese voltammogram van 6 (2 mM) in MeCN

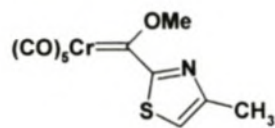


Figuur 4.4b Sikliese voltammogram van 6 in THF

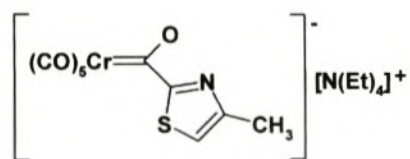




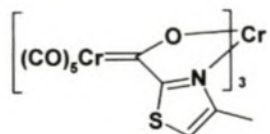
2



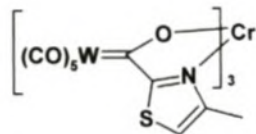
2'



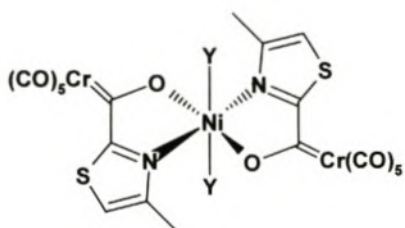
5b



6

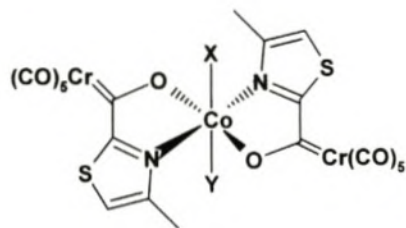


7



10

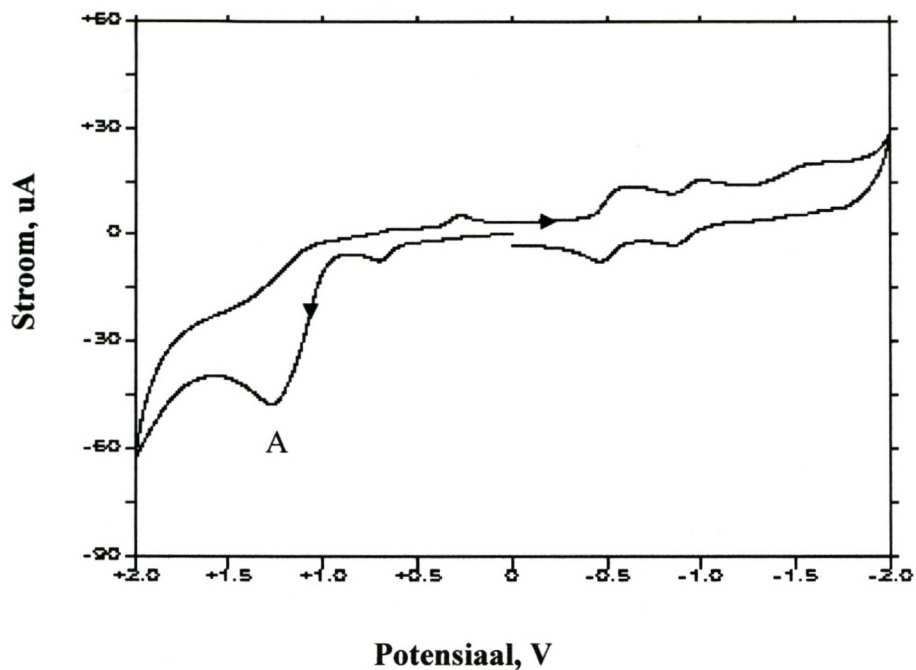
Y = 4-metieltiasool



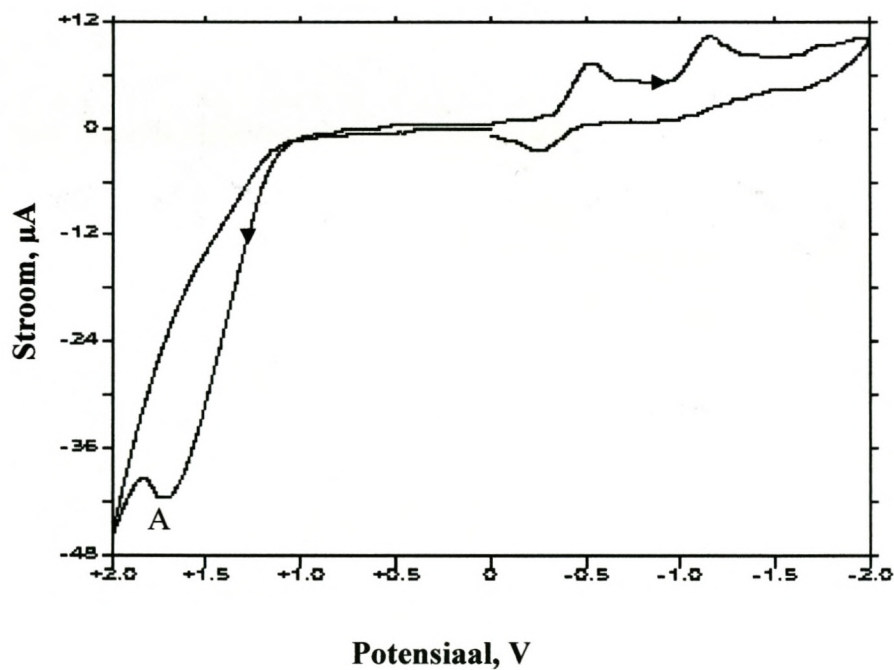
11

X = THF

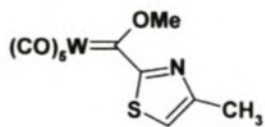
Y = 4-metieltiasool



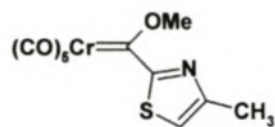
**Figuur 4.5a** Sikliese voltammogram van 7 (2mM) in MeCN



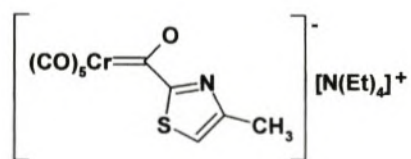
**Figuur 4.5b** Sikliese voltammogram van 7 in THF



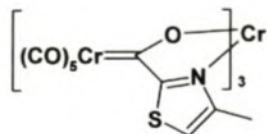
2



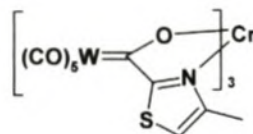
2'



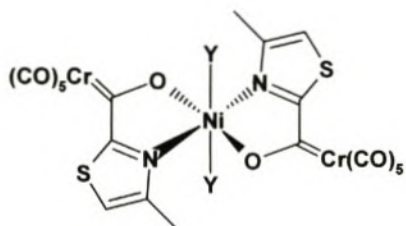
5b



6

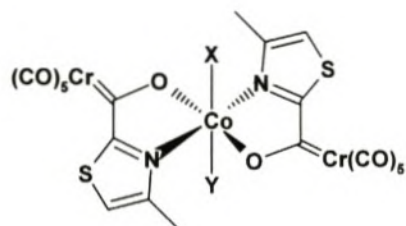


7



10

Y = 4-metiltiasool



11

X = THF  
Y = 4-metiltiasool

**Tabel 4.3** Voltammetriese data van komplekse in asetonitriël by 'n platinelektrode  
Redokspotensiaal, V vs. Ag/AgCl

Verbinding	$E_{pa}$	$E_{pa}$	$-E_{pc}$	$-E_{pc}$	$-E_{pc}$
<b>5b</b>	1.06	0.47	-	-	-
<b>6</b>	1.28; 1.04	-	0.55	0.97	1.51
<b>7</b>	1.29	-	0.51	0.90	1.58*

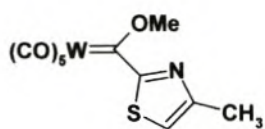
\* Benaderde waarde a.g.v. swak definieerde piek

**Tabel 4.4** Voltammetriese data van komplekse in THF by 'n platinelektrode

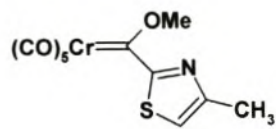
Verbinding	$E_{pa}$	$E_{pa}$	$-E_{pc}$	$-E_{pc}$
<b>5b</b>	1.35	0.67	-	-
<b>6</b>	1.51	-	0.40	1.33
<b>7</b>	1.68	-	0.40	1.04

#### a) Oksidasieprosesse

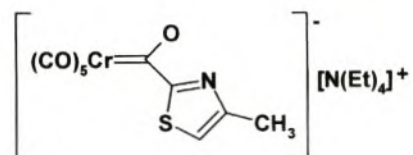
Die voltammogram van **6** in asetonitriël (Figuur 4.4a) vertoon drie oksidasieprosesse. Die eerste oksidasie (1.04 V) kom in dieselfde omgewing as oksidasie **A** van kompleks **5b** voor. 'n Tweede oksidasie vind by 1.28 V plaas. Die eerste twee oksidasies is slegs kwasi-omkeerbaar, want die  $I_{pc}$ -waardes van die her-reduksiepieke is nie gelyk aan die  $I_{pa}$ -waardes van die oksidasiepieke nie. Die derde oksidasie is omkeerbaar en is weereens moontlik te wyte aan die teenwoordigheid van  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in die oplossing. In THF vertoon die voltammogram van **6** (Figuur 4.4b) egter net een onomkeerbare oksidasiepiek wat nou verder anodies voorkom as oksidasie **A** van die ligand, kompleks **5b**. Die voltammogram van **7** in asetonitriël (Figuur 4.5a) toon 'n goed gedefinieerde onomkeerbare oksidasiepiek by 1.29 V wat verder anodies lê as oksidasie **A** van **2** (1.19 V). 'n Soortgelyke oksidasiepiek kom in THF by 1.68 V voor (Figuur 4.5b).



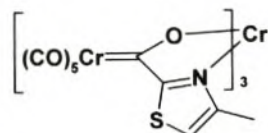
2



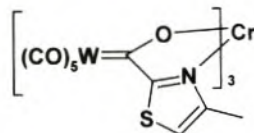
2'



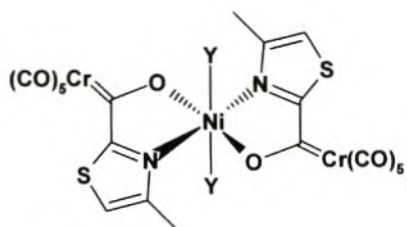
5b



6

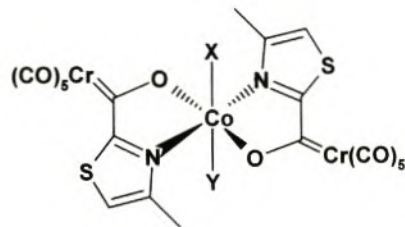


7



10

Y = 4-metietiasool



11

X = THF

Y = 4-metietiasool

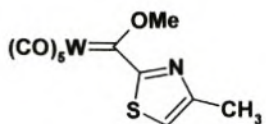
Aangesien gelyke konsentrasies van **6** en **7** in asetonitriël gebruik is vir die voltammogramme in Figure 4.4a en 4.5a gee die verhouding van die  $I_{pa}$ -waardes 'n aanduiding van die relatiewe aantal elektrone wat in die oksidasieprosesse betrokke is. Die  $I_{pa}$ -waarde van oksidasiepiek **A** van **7** is ongeveer gelyk aan die som van die piekstroomwaardes ( $I_{pa1} + I_{pa2}$ ) van die eerste twee oksidasiepieke van **6**. Kompleks **6** ondergaan moontlik 'n oksidasie van die karbeenligand, waarna 'n produk vorm wat by 'n groter potensiaal oksideer word. Dit kan dus wees dat kompleks **7** ook dié oksidasies ondergaan, maar dat die twee potensiale so na aan mekaar voorkom dat net een piek op die voltammogram verskyn.

Die silikiese voltammogramme van karbeenkompleks-analoë van tipe  $(CO)_5M=GeCl_2.THF$  ( $M = Cr, Mo, W$ ) in asetonitriël toon ook twee oksidasiepieke vir die chromkompleks, net een oksidasiepiek vir die wolframkompleks en een of twee oksidasiepieke - afhangende van die eksperimentele toestand - vir die molibdeenkompleks.<sup>7</sup>

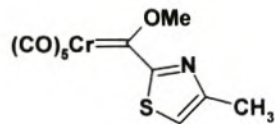
#### b) Reduksieprosesse

Die sikliese voltammogramme van beide **6** en **7** in asetonitriël (Figure 4.4a en 4.5a) vertoon drie reduksiestappe in die gebied van 0.00 V tot -2.00 V. Die derde reduksiestap is afwesig in THF (Figure 4.4b en 4.5b). Twee van die reduksieprosesse in asetonitriël vertoon volkome omkeerbaar ( $I_{pa} = I_{pc}$ ), maar nie dié in THF nie.

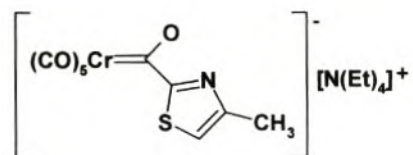
Die reduksieprosesse wat **6** en **7** in asetonitriël ondergaan, is afwesig in die sikliese voltammogramme van **5b**, die anioniese ligand. Dit kan dus geassosieer word met die stapsgewyse reduksie van die tweede sentrale metaal van Cr(III) na Cr(0). Die drie reduksies van **6** en **7** vind egter by laer potensiale as die ooreenstemmende reduksies van  $Cr(acac)_3$  plaas. In asetonitriël toon  $Cr(acac)_3$  slegs twee reduksies by hoë potensiale, -1.89 V en -2.11 V vs. die Ag/AgCl.<sup>13</sup> 'n Oplosmiddel wat by 'n hoër potensiaal reduseer word as asetonitriël is nodig om die derde reduksiestap te kan waarneem.<sup>11</sup> Die gemak waarmee **6** en **7** gereduseer word is moontlik te wyte aan die pentakarboniëlligande wat elektrone d.m.v 'n  $\pi$ -akseptormeganisme kan absorbeer en sodoende die sentrale metaal, Cr(III), meer elektronarm en dus makliker reduseerbaar maak.



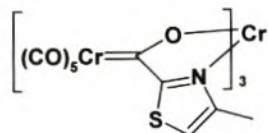
2



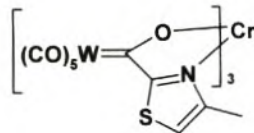
2'



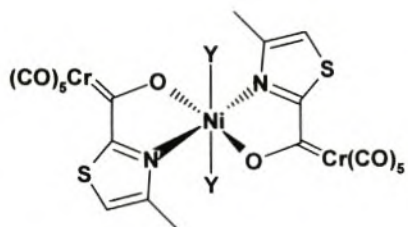
5b



6

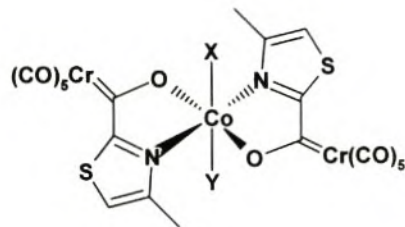


7



10

Y = 4-methylthiazool

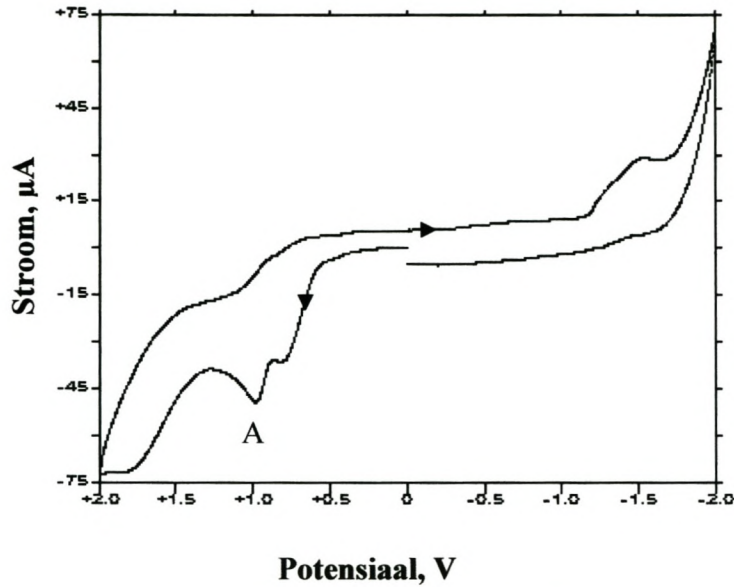


11

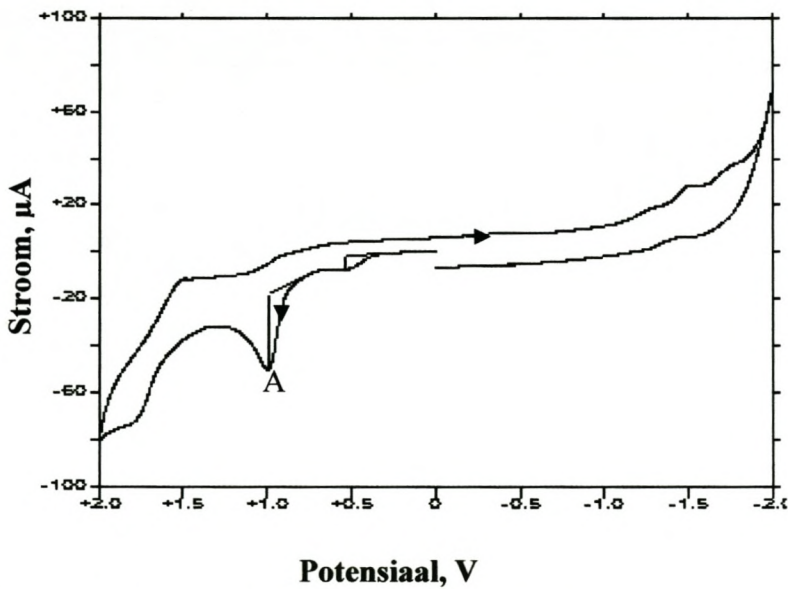
X = THF  
Y = 4-methylthiazool

#### 4.2.2.2 Elektrochemiese eienskappe van **10** en **11**

Die sikliese voltammogramme van **10** en **11** verskyn in Figure 4.6 en 4.7 onderskeidelik.

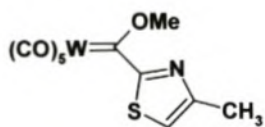


**Figuur 4.6** Sikliese voltammogram van **10** (2.7 mM) in MeCN

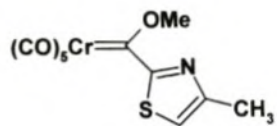


**Figuur 4.7** Sikliese voltammogram van **11** (2.5 mM) in MeCN

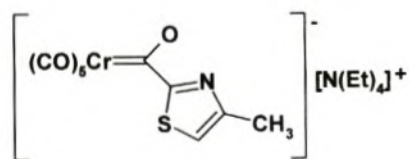




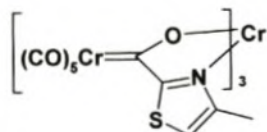
2



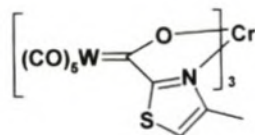
2'



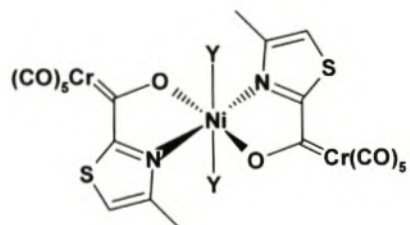
5b



6

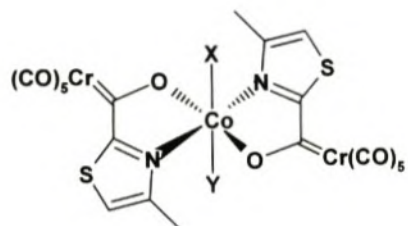


7



10

Y = 4-methylthiazol



11

X = THF  
Y = 4-methylthiazol

#### a) Oksidasieprosesse

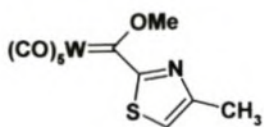
Oksidasiepieke A (1.02 V) van **10** en **11** is soortgelyk aan dié van **2'** en **5b** en kan weereens geassosieer word met die oksidasie van die karbeenligand. Hierdie ligandgesentreerde oksidasie is nie anodies verskuif ten opsigte van die oksidasie van die ligandkomplekse **2'** en **5b**, soos wat wel gevind is vir komplekse **6** en **7**, nie.

Die oksidasie by 0.86 V (Figuur 4.6) kan toegeskryf word aan die oksidasie van Ni(II) na Ni(III) op grond daarvan dat dit afwesig is op die voltammogram van die ligandkompleks, **5b** (Figuur 4.3a). Die oksidasie van Ni(II)(acac)<sub>2</sub> in asetonitriël vind onomkeerbaar plaas by 'n potensiaal van 0.75 V.<sup>19</sup> Aksiale ligande, of 'n polêre oplosmiddel waarvan die molekules aksiaal kan koördineer, is nodig om die oksidasietoestand III van nikkell te stabiliseer en sodoende 'n omkeerbare oksidasieproses tot gevolg te hê.<sup>1, 18, 23</sup> Die oksidasie van **10** voldoen egter nie aan die vereiste vir 'n omkeerbare oksidasieproses nie ( $I_{pa} \neq I_{pc}$ ), hoewel dit verwag sou word vir 'n oktaëdriese Ni(II)kompleks met harde N- en O-donoratome wat die oksidasietoestand III van nikkell sou kon stabiliseer.

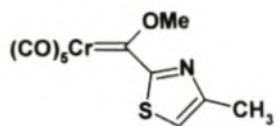
Die oksidasie by 0.56 V (Figuur 4.7) kan aan die oksidasie van Co(II) na Co(III) toegeskryf word, aangesien dit afwesig is op die voltammogram van die ligand, **5b**. Laasgenoemde oksidasieproses skyn onomkeerbaar te wees in teenstelling met die omkeerbare redoksprosesse wat bekend is vir Co(II)L-komplekse met O<sup>^-</sup>N<sup>^-</sup>O<sup>^-</sup>-ligande.<sup>24</sup> Die omkeerbare oksidasie van Cr(CO)<sub>6</sub> (1.5 V) is weereens waarneembaar in die sikliese voltammogram.

#### b) Reduksieprosesse

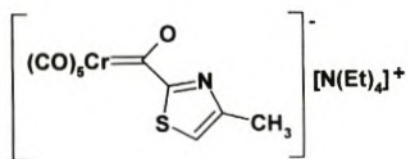
Die swak gedefinieerde piek by -1.46 V (Figuur 4.6) verteenwoordig moontlik die reduksie van Ni(II) na Ni(I). Ni(II)salen word by -1.72 V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in asetonitriël by 'n platinum elektrode gereduseer.<sup>20</sup> Aanduidings van reduksieprosesse is in die gebied -1.5 V tot -2.0 V op die voltammogram van **11** gevind (Figuur 4.7). Hoewel die pieke van lae intensiteit en swak gedefineerd is, behels dit waarskynlik die reduksie van Co(II) na Co(I).



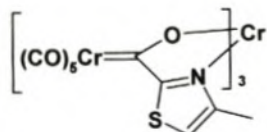
2



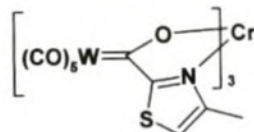
2'



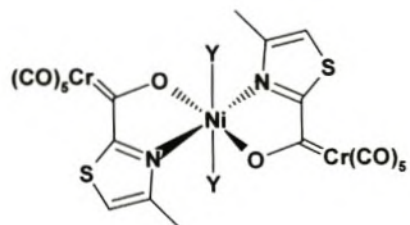
5b



6

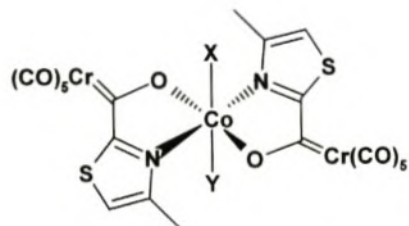


7



10

Y = 4-metieltiasool



11

X = THF  
Y = 4-metieltiasool

### 4.3. Opsomming

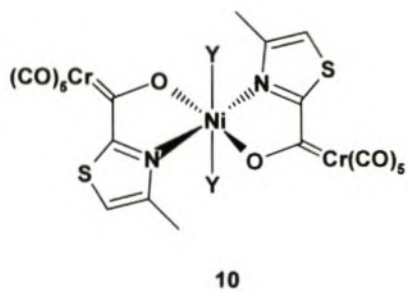
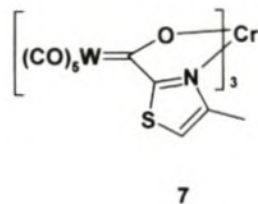
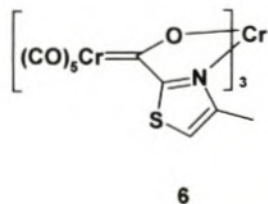
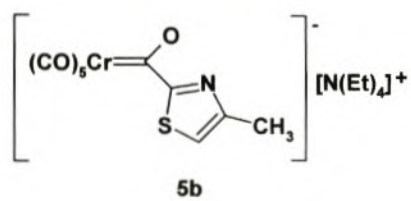
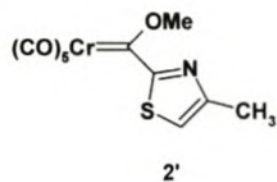
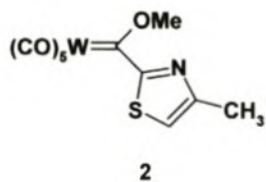
#### a) Oksidasieprosesse

Die anioniese Fischer-tipe karbeenkompleks (oftewel asielkompleks), **5b**, ondergaan 'n oksidasie by 'n redelike lae potensiaal wat nie met die neutrale metoksi(tiasoliel)karbeenkompleks, **2'**, plaasvind nie. Die proses is voorheen vir ander asielkomplekse vereenselwig met die oksidasie van  $[\text{R}(\text{CO})\text{Cr}(\text{CO})_5]^-$  na  $\text{R}(\text{CO})\text{Cr}^{\text{I}}(\text{CO})_5$ .<sup>4</sup>

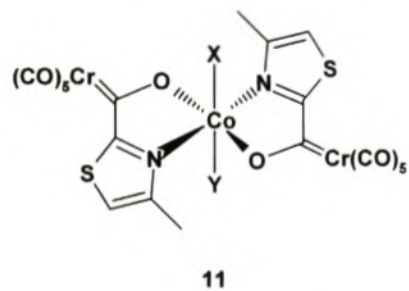
Die ligandkomplekse van chroom, **2'** en **5b**, het albei 'n oksidasiepiek (A) wat net bokant 1 V voorkom. Die karbeenkompleks van wolfram, **2**, word moeiliker geoksideer en toon 'n oksidasiepiek by 'n effens hoër potensiaal as dié van **2'**. Die voltammogramme van die polimetalliese komplekse wat oor chroomkarbeenkompleksligande beskik (**6**, **10** en **11**), toon 'n oksidasie in dieselfde omgewing as **2'** en **5b**. Kompleks **7** ondergaan ook so 'n ligandgesentreerde oksidasie, maar by 'n hoër potensiaal as **2**. Die ligand-gesentreerde oksidasieprosesse van bogenoemde komplekse word in Tabel 4.5 saamgevat. Die Ni(II)- en Co(II)-komplekse (**10** en **11**) ondergaan behalwe die ligand-gesentreerde oksidasieproses, ook 'n metaal-gesentreerde oksidasieproses. Beide nikkell en kobalt word onomkeerbaar na die oksidasietoestand III geoksideer.

**Tabel 4.5** Ligand-gesentreerde oksidasieprosesse van die komplekse in MeCN

Verbinding	Oksidasiepotensiaal, V vs. Ag/AgCl
<b>2</b>	1.19
<b>2'</b>	1.01
<b>5b</b>	1.06
<b>6</b>	1.04, 1.28
<b>7</b>	1.29
<b>10</b>	1.02
<b>11</b>	1.02



Y = 4-metiltiasool

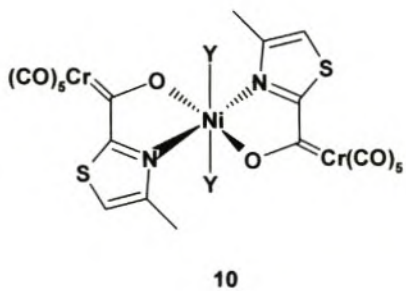
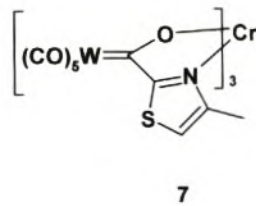
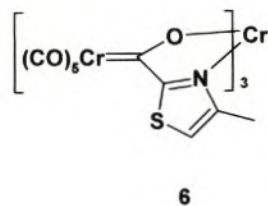
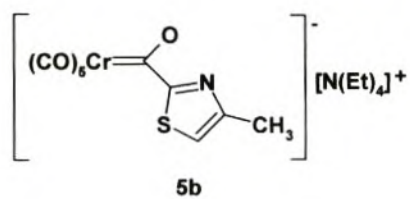
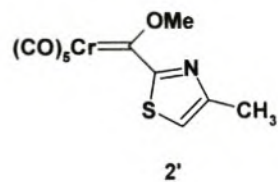
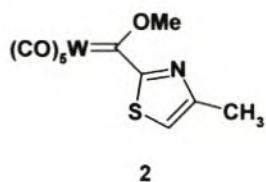


X = THF  
Y = 4-metiltiasool

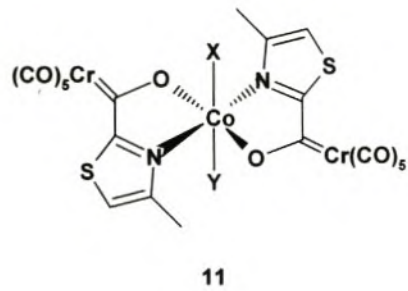
## b) Reduksieprosesse

Die neutrale metoksi(tiasoliel)karbeenkompleks, **2'**, ondergaan 'n reduksie wat afwesig is op die sikliese voltammogram van die anioniese karbeenkompleks, **5b**. Die reduksie is voorheen vir ariel(metoksi)karbeenkomplekse,  $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{R}$ , aan die vorming van die ooreenstemmende radikaalanioon, waar die ekstra elektron op die karbeenligand gelokaliseer word, toegeken.<sup>6</sup>

Die komplekse van komplekse (**6**, **7**, **10** en **11**) ondergaan karakteristieke reduksies wat nie deur die anioniese karbeenkompleksligand, **5b**, in dieselfde oplosmiddels getoon word nie. Derhalwe is die tweede sentrale metaal betrokke. Komplekse **6** en **7** ondergaan albei drie stapsgewyse reduksies van Cr(III) na Cr(0) in asetonitriël. Die Ni(II)- en Co(II)-komplekse (**10** en **11**) ondergaan elk 'n reduksie na 'n M(I)-spesie.



Y = 4-metietiasool



X = THF  
Y = 4-metietiasool

#### 4.4. Eksperimenteel

Komplekse **2**, **5b**, **6** en **7** is berei soos beskryf in die eksperimentele gedeelte van Hoofstuk 2. Komplekse **2'**, **10** en **11** is berei soos beskryf deur A. du Toit.<sup>25</sup>

Sikliese voltammetrie is met 'n BAS C100 elektrochemiese analiseerder uitgevoer. 'n Drie-elektrode sisteem, bestaande uit 'n platinamelektrode as werkselektrode, 'n platinum draadjie as teenelektrode en 'n Ag/AgCl-elektrode as verwysingselektrode, is gebruik. Die werkselektrode is voor elke eksperiment gepoleer.

Die potensiaal is eers vanaf 0.00 V tot +2.00 V geskandeer, daarna van +2.00 V tot -2.00 V en dan terug na 0.00 V vir 'n volledige siklus. 'n Skandeertempo van 100 mV/s is deurgaans gebruik.

Sikliese voltammogramme is by kamertemperatuur in asetonitriël met tetrabutielammoniumtetrafluoroboraat (0.10 M) as agtergrondelektroliet opgeneem. Die konsentrasies van die komplekse was tussen 2.0 mM en 3.6 mM. Ferroseen is as eksterne standaard gebruik. Die  $E_{1/2}$ -waarde van ferroseen is as 0.49 V in asetonitriël en as 0.66 V vs. 'n Ag/AgCl-verwysingselektrode in THF geneem. Alle redokspotensiale is daarvolgens aangepas. Die  $E_{1/2}$ -waarde vir 'n redoksreaksie is m.b.v. die formule  $(E_{pa} + E_{pc})/2$  bereken. ( $E_{pa}$  is die potensiaal waarby die oksidasiepiek voorkom en  $E_{pc}$  is die potensiaal waarby die reduksiepiek voorkom.)

Asetonitriël van HPLC-graad is deur distillasie vanaf  $\text{CaH}_2$  gedroog. Anhidriese THF, vanaf Aldrich, is gebruik soos aangekoop. Die oplosmiddel is voor gebruik met stikstofgas versadig en vir die teenwoordigheid van water getoets deur 'n blanko sikliese voltammogram voor elke eksperiment op te neem.

---

<sup>25</sup> A. du Toit, *MSc-thesis*, Universiteit van Stellenbosch, 2003, pp. 31-34