

NUWE ASPEKTE VAN α -OLEFIEN
HIDROFORMILERING MET GROEP 9
METAALKOMPLEKSE

GERRIT JULIUS

Tesis ingelewer ter voldoening aan die vereistes vir die graad van



NATUURWETENSKAPPE

aan die

UNIVERSITEIT VAN STELLENBOSCH

Studieleier: Prof H. G. Raubenheimer

Maart 2002

OPSOMMING

In hierdie studie is gepoog om ioniese vloeistowwe met 'n tiasoliumkation en 'n metaalhalied-kompleks as anioon te sintetiseer deur die reaksie van $[\overline{\text{HC}=\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Bu})=\text{CHS}}][\text{Br}]$ met die metaalhaliede CoCl_2 , Na_2PdCl_4 , of $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 'n molverhouding van 2:1. Die produkte $[\overline{\text{HC}=\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Bu})=\text{CHS}}]_2[\text{CoCl}_2\text{Br}_2]$ (smeltpunt $173 - 174^\circ\text{C}$), $[\overline{\text{HC}=\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Bu})=\text{CHS}}]_2[\text{PdCl}_4]$ ($183 - 185^\circ\text{C}$) en $[\overline{\text{HC}=\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Bu})=\text{CHS}}]_2[\text{FeCl}_2\text{Br}_2]$ ($> 360^\circ\text{C}$) is berei. Die ioniese verbindings kwalifiseer as gevolg van hul hoë smeltpunte nie as ioniese vloeistowwe nie. Die kristalstruktuur van $[\overline{\text{HC}=\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Bu})=\text{CHS}}]_2[\text{CoCl}_2\text{Br}_2]$ is X-straalkristallografies bepaal.

Voorts is die fosfiengesubstitueerde kobaltkarbonielkomplekse, $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PBU}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$, $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PMe}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$, $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBU}_3)_2$ en $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PMe}_3)_2$ berei en volledig gekarakteriseer behulp van KMR-, infrarooispektroskopie en massaspektrometrie. Die kristalstruktuur van $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PMe}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ is bepaal. Die $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-spektra van dié komplekse is onder hidroformileringskondisies in 'n organiese oplosmiddel sowel as in 'n ioniese vloeistof $\{[\overline{\text{HC}=\text{H}(\text{Bu})\text{CH}=\text{CHN}(\text{Me})}][\text{CF}_3\text{SO}_3] = [\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]\}$ ondersoek. In die $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-spektra van $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PBU}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ in $[\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ is hierdie sout waargeneem, maar in die spektrum van dié kompleks in toluen- d_8 kom beide die sout en $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBU}_3)_2$ voor. $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBU}_3)_2$ is ook stabiel tot by 150°C , maar by 170°C verander dit in onbekende fosfor-bevattende spesies. Die spektra van die mengsel van $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en PBU_3 (1:4.4) in beide $[\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ en toluen- d_8 toon die teenwoordigheid van baie onbekende spesies. Geen vry PBU_3 is in $[\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ bo 100°C waargeneem nie terwyl vry PBU_3 in toluen- d_8 voorkom. Die hoofspesie (chemiese verskuiwing by δ 14) wat in $[\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ maar nie in toluen- d_8 gevorm (by 170°C) het nie, is stabiel by kamertemperatuur en onder normale druk. Die spektra van $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PMe}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ en $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PMe}_3)_2$ in $[\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ toon dieselfde seine maar geen seine vir $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PMe}_3)_2$ is waargeneem bo 125°C nie. Ander fosforbevattende spesies het ook onder die hidroformileringskondisies gevorm maar kon nie geïdentifiseer word nie.

Die karbeenkompleks van rodium, $[(\text{COD})\text{Rh}\{\overline{\text{CN}(\text{Me})\text{CH}=\text{CHN}(\text{CH}_2\text{Ph})}\}(\text{Cl})]$, is berei deur die vry karbeen $[\overline{\text{CN}(\text{Me})\text{CH}=\text{CHN}(\text{CH}_2\text{Ph})}]$ met $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{COD})]_2$ in 'n molverhouding van 2:1 te

reageer. Al die ^1H - en ^{13}C -KMR-resonansies van die COD-ligand is vir die eerste keer op grond van die verskil in die *trans*-invloed van karbeen- en Cl⁻-ligande toegeken.

Laastens is nuwe monomeriese rodiumkomplekse met bidentate imienligande wat moontlik as katalisators in die hidroformilering van α -olefiene gebruik kan word, berei. Die komplekse $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{HBBTM})][\text{BF}_4]$, $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{BBTE})][\text{BF}_4]$, $[(\text{CO})_2\text{Rh}(\text{HBBTM})][\text{BF}_4]$, $[(\text{CO})_2\text{Rh}(\text{BBTE})][\text{BF}_4]$, $(\text{COD})\text{Rh}(\text{BBTM})$ en $(\text{CO})_2\text{Rh}(\text{BBTM})$ {HBBTM = bis(2-bensotiasoliel)metaan en BBTE = 1,2-bis(2-bensotiasoliel)etaan} is volledig gekarakteriseer en die enkelkristalstrukture van $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{HBBTM})][\text{BF}_4]$, $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{BBTE})][\text{BF}_4]$ en $[(\text{CO})_2\text{Rh}(\text{HBBTM})][\text{BF}_4]$ is bepaal. Die struktuurbevestigings het bevestig dat die brugprotone van die HBBTM-ligand in die rodiumkomplekse diastereotopies is (AX-spinsistiem in ^1H -KMR-spektra) terwyl die brugprotone van die BBTE-ligand 'n AA'BB'-spinsistiem het. Afgesien van die donoratome lê die ander atome van die ligande HBBTM en BBTE nie in die vlak wat deur die rodium en die donoratome gevorm word nie.

SUMMARY

In an attempt to synthesise ionic liquids containing thiazolium cations and metal halide complexes as anions, $[\overline{\text{HC}=\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Bu})=\text{CHS}}][\text{Br}]$ was reacted with the metal halides CoCl_2 , Na_2PdCl_4 or $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in a molar ratio of 2:1. The compounds $[\overline{\text{HC}=\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Bu})=\text{CHS}}]_2[\text{CoCl}_2\text{Br}_2]$ (melting point $173 - 174^\circ\text{C}$), $[\overline{\text{HC}=\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Bu})=\text{CHS}}]_2[\text{PdCl}_4]$ ($183 - 185^\circ\text{C}$) and $[\overline{\text{HC}=\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Bu})=\text{CHS}}]_2[\text{FeCl}_2\text{Br}_2]$ ($> 360^\circ\text{C}$) were isolated. These ionic compounds do however not qualify as ionic liquids because of their high melting points. The X-ray crystal structure of $[\overline{\text{HC}=\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Bu})=\text{CHS}}]_2[\text{CoCl}_2\text{Br}_2]$ was also determined.

Furthermore, phosphine-substituted cobalt carbonyls, $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PBU}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$, $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PMe}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$, $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBU}_3)_2$ and $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PMe}_3)_2$ were prepared and fully characterised by NMR-, infrared spectroscopy and mass spectrometry. The crystal structure of $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PMe}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ was determined. $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spectra of these complexes were studied under hydroformylation conditions in an organic solvent as well as in an ionic liquid $\{[\overline{\text{HC}=\text{N}(\text{Bu})\text{CH}=\text{CHN}(\text{Me})}][\text{CF}_3\text{SO}_3] = [\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]\}$. In the $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spectra of $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PMe}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ in $[\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, only the ionic complex was observed but in toluene- d_8 $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBU}_3)_2$ was also present. $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBU}_3)_2$ was stable at 150°C but at 170°C converted to unknown phosphine-containing species. The spectra of a mixture of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ and PBU_3 (1:4.4) in both $[\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ and toluene- d_8 contained various unknown products. No free PBU_3 was observed in $[\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ above 100°C but was observed in toluene- d_8 . The main species formed in $[\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ at 170°C and not in toluene- d_8 (at a chemical shift of δ 14), is stable at room temperature and under normal pressure. Similar signals were observed in the spectra of $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PMe}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ and $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PMe}_3)_2$ in $[\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ but not for $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PMe}_3)_2$ above 125°C . Many other phosphine-containing species formed under the chosen hydroformylation conditions but could not be identified.

The carbene complex, $[(\text{COD})\text{Rh}\{\overline{=\text{CN}(\text{Me})\text{CH}=\text{CHN}(\text{CH}_2\text{Ph})}\}(\text{Cl})]$, was prepared by reacting the free carbene $[\overline{:\text{CN}(\text{Me})\text{CH}=\text{CHN}(\text{CH}_2\text{Ph})}]$ with $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{COD})]_2$ in a molar ratio of 2:1. For the

first time all the ^1H - and ^{13}C NMR resonances for such a compound-type were assigned utilising the difference in the *trans* influence of carbene and chloride ligands.

Finally, a series of new monomeric rhodium complexes with bidentate imine ligands that could be used as possible catalysts for the hydroformylation of α -olefins was synthesised. The complexes $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{HBBTM})][\text{BF}_4]$, $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{BBTE})][\text{BF}_4]$, $[(\text{CO})_2\text{Rh}(\text{HBBTM})][\text{BF}_4]$, $[(\text{CO})_2\text{Rh}(\text{BBTE})][\text{BF}_4]$, $(\text{COD})\text{Rh}(\text{BBTM})$ and $(\text{CO})_2\text{Rh}(\text{BBTM})$ {HBBTM = bis(2-benzothiazolyl)methane and BBTE = 1,2-bis(2-benzothiazolyl)ethane} were fully characterised and the crystal structures of three of them $\{[(\text{COD})\text{Rh}(\text{HBBTM})][\text{BF}_4]$, $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{BBTE})][\text{BF}_4]$ and $[(\text{CO})_2\text{Rh}(\text{HBBTM})][\text{BF}_4]\}$ determined. The crystal structures confirmed that the bridge protons of the HBBTM ligand in these rhodium complexes are diastereotopic (AX spin system in ^1H NMR spectra) while those in the BBTE ligand have an AA'BB' spin system. Apart from the donor atoms, all the other atoms of the HBBTM and BBTE ligands do not lie in the plane formed by the rhodium and the donor atoms.

Aan my ouers

BEDANKINGS

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

My Heer en Hemelse Vader vir Sy groot liefde en genade.

My familie, veral my moeder, vir hulle ondersteuning, bystand, opofferings en geloof in my.

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

Dr. S. Cronje vir haar baie hulp, raad en onvoorwaardelike bystand.

My vriend en kollega, Arno Neveling, vir sy hulp en ondersteuning.

Dr. C. Esterhuysen vir kristalstruktuurbepalings.

Elisna Maree en wyle Mnr H. Spies vir KMR-spektra.

Dr. A. Stark vir haar hulp en bydrae tot my navorsing.

Sasol vir finansiële hulp.

Prof Mike Green en Dr. Cathy Dwyer van Sasol vir die bepaling van HD-HT ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -KMR-spektra en hidroformileringsreaksies.

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

AFKORTINGS

Å	Angström (10^{-10} m)
acac	Asetielasetonato
Bu	Butiel
Δ	Verskil tussen twee waardes
dpm	Dele per miljoen
I^a	Intensiteit t.o.v. sterkste piek
KMR	Kernmagnetiese resonans spektroskopie
kt	Kamertemperatuur
L	Ligand
M^+	Molekulêre ioon
Me	Metiel
MS	Massaspektrometrie
OAc	Asetaat
Ph	Feniel
R	Alkiel- of ariëlgroep
THF	Tetrahidrofuraan
TMS	Tetrametiëlsilaan
UV	Ultra violet

IR:	m	medium
	s	sterk
	sk	skouer
	sw	swak
	vs	baie sterk

KMR:	δ	Chemiese verskuiwing in dpm
	d	Doeblet
	J	Koppelingskonstante

m	Multiplet
s	Singulet
s'	Sekstet
t	Triplet

INHOUDSOPGAWE

HOOFSUK 1

Inleiding en Doelstelling

1.1	Inleiding.....	1
1.2	Doelwitte van die ondersoek.....	11

HOOFSUK 2

'n ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -KMR-studie van fosfiengesubstitueerde kobaltkarboniel-komplekse onder hidroformileringskondisies

2.1	Inleiding en doelwitte.....	14
2.1.1	Bekende studies	14
2.1.2	Doelwitte van hierdie ondersoek.....	19
2.2	Resultate en bespreking.....	20
2.2.1	Bereiding van tiasolium organiese-anorganiese soute.....	20
2.2.2	Spektroskopiese karakterisering van $[\text{HC}=\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Bu})=\text{CHS}]_2[\text{X}]$; X = $[\text{CoCl}_2\text{Br}_2]^{-2}$ (1), $[\text{PdCl}_4]^{-2}$ (2) en $[\text{FeCl}_2\text{Br}_2]^{-2}$ (3).....	21
2.2.3	Die kristal- en molekulêre struktuur van $[\text{BMTz}]_2[\text{CoCl}_2\text{Br}_2]$ (1).....	25
2.3.	^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -KMR-studie van die komplekse $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PBu}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (4), $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PMe}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (5), $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBu}_3)_2$ (6) en $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PMe}_3)_2$ (7) onder hidroformileringskondisies.....	29
2.3.1	Inleiding.....	29
2.3.2	Die bereiding van $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PBu}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (4) en $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PMe}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (5).....	29
2.3.3	Die spektroskopiese karakterisering van $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PBu}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (4) en $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PMe}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (5).....	30
2.3.4	Die bereiding van $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBu}_3)_2$ (6) en $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PMe}_3)_2$ (7).....	38

2.3.5	Die spektroskopiese karakterisering van $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBU}_3)_2]$ (6) en $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PMe}_3)_2$ (7).....	38
2.3.6	Die kristal- en molekulêre struktuur van $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PMe}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (5).....	42
2.3.7	'n Studie van die ^{31}P-$\{^1\text{H}\}$-KMR-spektra van komplekse 4 - 7 onder hidroformileringskondisies.....	46
2.3.8	Voorlopige hidroformilerings-toetse van 1-dodekeen met kompleks 4 as katalisator in 1-etiel-3-metielimidiasolium triflaat $\{[\text{EMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]\}$ en $\text{C}_9 - \text{C}_{11}$-paraffiene as oplosmiddels.....	53
2.4	Samevatting en moontlike verdere ondersoek.....	54
2.5	Eksperimenteel.....	56
2.5.1	Algemeen.....	56
2.5.2	Bereiding van $[\text{BMTz}]_2[\text{CoCl}_2\text{Br}_2]$ (1).....	57
2.5.3	Bereiding van $[\text{BMTz}]_2[\text{PdCl}_4]$ (2).....	57
2.5.4	Bereiding van $[\text{BMTz}]_2[\text{FeCl}_2\text{Br}_2]$ (3).....	58
2.5.5	Bereiding van $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PMe}_3)_2$ (7).....	58
2.5.6	Struktuur van $[\text{BMTz}]_2[\text{CoCl}_2\text{Br}_2]$ (1).....	59
2.5.7	Struktuur van $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PMe}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (5).....	59
2.5.8	Die opname van hoë druk KMR-spektra.....	59
2.5.9	Die hidroformilering van 1-dodekeen met kompleks 4 as katalisator.....	60

HOOFTUK 3

Die bereiding van karbeenkomplekse van rodium wat as potensiele katalisatore in die hidroformileringsproses gebruik kan word

3.1	Inleiding en doelwitte.....	65
3.1.1	Bekende studies.....	65
3.1.2	Doelwitte van hierdie ondersoek.....	69
3.2	Resultate en bespreking.....	70
3.2.1	Die bereiding van $[(\text{COD})\text{Rh}\{\overline{\text{CN}(\text{Me})\text{CH}=\text{CHN}(\text{CH}_2\text{Ph})}\}(\text{Cl})]$ (9).....	70
3.2.2	Die spektroskopiese karakterisering $[\overline{\text{HCN}(\text{Me})\text{CH}=\text{CHN}(\text{CH}_2\text{Ph})}][\text{I}]$ (8).....	71

3.2.3	Die spektroskopiese karakterisering van $[(\text{COD})\text{Rh}\{\overline{\text{CN}(\text{Me})\text{CH}=\text{CHNCH}_2\text{Ph}}\}(\text{Cl})]$ (9).....	73
3.2.4	Voorlopige hidroformileringstoets van 1-dodekeen met kompleks 9 as katalisator en C₉ – C₁₁-paraffiene as oplosmiddel.....	81
3.3	Samevatting en moontlike verdere ondersoeke.....	82
3.4	Eksperimenteel.....	83
3.4.1	Algemeen.....	83
3.4.2	Bereiding van $[(\text{COD})\text{Rh}\{\overline{\text{CN}(\text{Me})\text{CH}=\text{CHNCH}_2\text{PH}}\}(\text{Cl})]$ (9).....	83
3.4.3	Die hidroformilering van 1-dodekeen met kompleks 4 as katalisator.....	84

HOOFSUK 4

Die bereiding van monomeriese rodium komplekse met bidentate heterosikliese imienligande

4.1	Inleiding en doelwitte.....	87
4.1.1	Bekende studies.....	87
4.1.2	Doelwitte van hierdie ondersoek.....	90
4.2	Resultate en bespreking.....	92
4.2.1	Bereiding van bis(2-bensotiasoliel)metaan (HBBTM) (10) en 1,2-bis(2- bensotiasoliel)etaan (BBTE) (11).....	92
4.2.2	Spektroskopiese karakterisering van bis(2-bensotiasoliel)metaan (HBBTM) (10) en 1,2-bis(2-bensotiasoliel)etaan (BBTE) (11).....	92
4.2.3	Bereiding van $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{HBBTM})][\text{BF}_4]$ (12) en $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{BBTE})][\text{BF}_4]$ (13).....	96
4.2.4	Spektroskopiese karakterisering van $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{HBBTM})][\text{BF}_4]$ (12) en $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{BBTE})][\text{BF}_4]$ (13).....	98
4.2.5	Bereiding van $[(\text{CO})_2\text{Rh}(\text{HBBTM})][\text{BF}_4]$ (14) en $[(\text{CO})_2\text{Rh}(\text{BBTE})][\text{BF}_4]$ (15).....	105
4.2.6	Spektroskopiese karakterisering van $[(\text{CO})_2\text{Rh}(\text{HBBTM})][\text{BF}_4]$ (14) en $[(\text{CO})_2\text{Rh}(\text{BBTE})][\text{BF}_4]$ (15).....	106
4.2.7	Bereiding van $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{BBTM})]$ (16).....	111

4.2.8	Spektroskopiese karakterisering van $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{BBTM})]$ (16).....	112
4.2.9	Bereiding van $[(\text{CO})_2\text{Rh}(\text{BBTM})]$ (17).....	115
4.2.10	Spektroskopiese karakterisering van $[(\text{CO})_2\text{Rh}(\text{BBTM})]$ (17).....	116
4.2.11	X-straalkristallografiese struktuurbepalings.....	119
4.3	Samevatting en moontlike verdere ondersoeke.....	134
4.4	Eksperimenteel.....	135
4.4.1	Algemeen.....	135
4.4.2	Bereiding van $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{HBBTM})][\text{BF}_4]$ (12).....	135
4.4.3	Bereiding van $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{BBTE})][\text{BF}_4]$ (13).....	136
4.4.4	Bereiding van $[(\text{CO})_2\text{Rh}(\text{HBBTM})][\text{BF}_4]$ (14).....	136
4.4.5	Bereiding van $[(\text{CO})_2\text{Rh}(\text{BBTE})][\text{BF}_4]$ (15).....	136
4.4.6	Bereiding van $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{BBTM})]$ (16).....	137
4.4.7	Bereiding van $[(\text{CO})_2\text{Rh}(\text{BBTM})]$ (17).....	137
4.4.8	Struktuur van $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{HBBTM})][\text{BF}_4]$ (12).....	138
4.4.9	Struktuur van $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{BBTE})][\text{BF}_4]$ (13).....	138
4.4.10	Struktuur van $[(\text{CO})_2\text{Rh}(\text{BBTE})][\text{BF}_4]$ (15).....	139
	Kongres bydrae.....	146

HOOFTUK 1

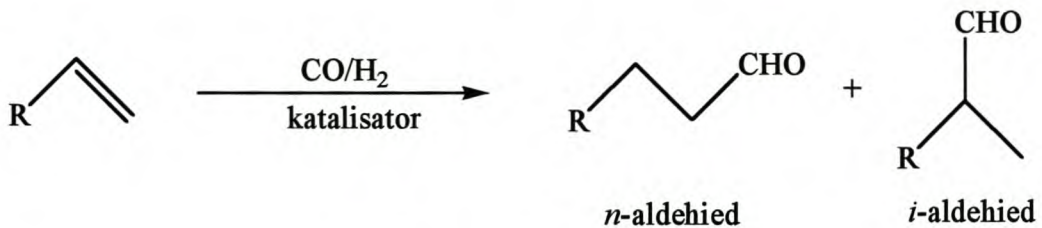
Inleiding en Doelstelling

1.1 Inleiding

Jack Halpern [1] het onlangs (2000) in 'n lesing by 'n internasionale konferensie oor organometaalchemie die ses belangrikste en mees belowende onderwerpe van navorsing in hierdie rigting uitgelig, naamlik: katalise, teoretiese studies, meganistiese studies, onkonvensionele oplosmiddels, materiale en supramolekulêre groeperings en bioanorganiese chemie. Die verskillende areas kan in kombinasie ondersoek word om studies, wat aangepak word, effektief en volledig uit te voer. Katalise, meganistiese studies en onkonvensionele oplosmiddels kom gesamentlik na vore in hierdie ondersoek om die hidroformilering van langketting olefiene te bestudeer.

Die hidroformilering van olefiene is tans een van die wêreld se belangrikste homogeen-gekataliseerde, industriële reaksies. Die proses is baie deeglik in die literatuur gedek deur artikels (*vide infra*), oorsigsartikels [2] en verskeie boeke [3]. Hidroformilering is die reaksie van 'n olefien met sintesegas (CO/H_2) om linieêre aldehyede (*n*-aldehyede) en vertakte aldehyede (*iso*-aldehyede of *i*-aldehyede) te vorm (Skema 1.1). Die katalisatore vir hierdie proses is hoofsaaklik gebaseer op twee metale naamlik kobalt en rodium. Otto Roelen [4] het hidroformilering in 1938 ontdek en kobalt in die vorm van $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ is as die eerste katalisator vir hidroformilering gebruik. Drastiese reaksiekondisies ($120^\circ\text{C} - 170^\circ\text{C}$ en $2.0 \times 10^7 - 3.0 \times 10^7$ Pa) was egter nodig om die hidroformilering van olefiene moontlik te maak. Die gebruik van die derivaat $\text{HCo}(\text{CO})_4$ laat hidroformilering by ietwat laer temperature ($90^\circ\text{C} - 120^\circ\text{C}$) toe. Die byvoeging van tersiêre fosfiene, soos byvoorbeeld PBU_3 , het tot nog milder reaksie kondisies (wel $160^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C}$, maar slegs 1.0×10^7 Pa) gelei [5]. Na die ontdekking van rodium-gebaseerde katalisatore in die sestiger jare het die verdere modifikasie van kobalt katalisatore feitlik tot 'n stilstand gekom. Hidroformilering met rodium katalisatore benodig laer temperature ($80^\circ\text{C} - 120^\circ\text{C}$) en laer drukke ($1.5 \times 10^6 - 2.0 \times 10^6$ Pa). Rodium katalisatore is ook baie meer aktief (dus word minder katalisator benodig) en selektief (hoër persentasie *n*-aldehyede) in die proses van hidroformilering as kobalt

katalisatore [2b]. Kobalt katalisatore word tans nog hoofsaaklik gebruik vir die hidroformilering van langketting olefiene en die hoofprodukte is alkohole terwyl rodium katalisatore hoofsaaklik vir die hidroformilering van kortketting olefiene gebruik word en aldehiede word as hoofprodukte gevorm.



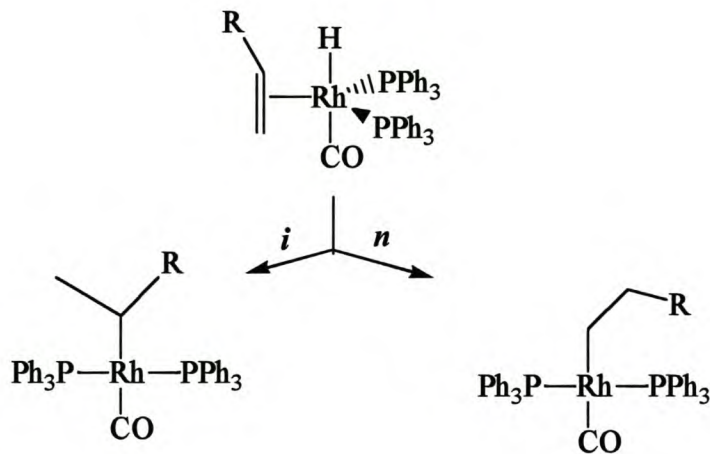
Skema 1.1

Meganisme vir hidroformilering

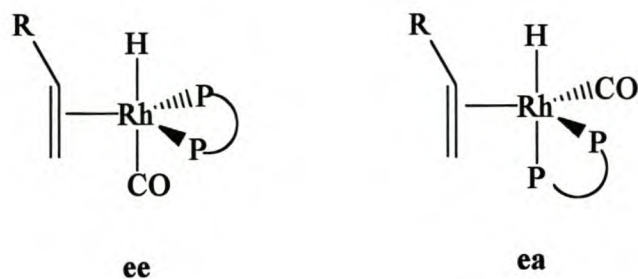
Die meganisme vir hidroformilering kan soos volg vir kobalt- en rodium-gebaseerde katalisatore opgesom word. Die hidried $[\text{HCo}(\text{CO})_3\text{L}, \text{HRh}(\text{CO})_2\text{L}_2, \text{L} = \text{CO}$ of $\text{PPh}_3]$ wat die aktiewe spesie in die hidroformilering is, word *in situ* geskep. Ligand (CO) dissosiasie vind plaas en $\text{HCo}(\text{CO})_2\text{L}$ of $\text{HRh}(\text{CO})\text{L}_2$ vorm waarna die alkeen in die vakante koördinasie posisie op die metaal koördineer om die π -kompleks $\text{HCo}(\text{CO})_2\text{L}(\text{CH}_2=\text{CHR})$ of $\text{HRh}(\text{CO})(\text{L})_2(\text{CH}_2=\text{CHR})$ te vorm. Dié stap word gevolg deur die alkeen-invoegingsreaksie in die metaal-hidriedbinding en die vier gekoördineerde spesie $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Co}(\text{CO})_2\text{L}$ of $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Rh}(\text{CO})\text{L}_2$ vorm. Koördinasie van 'n CO-ligand vind plaas en $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}$ of $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Rh}(\text{CO})_2\text{L}_2$ vorm. CO-invoeging in die metaal-alkielbinding lewer weer 'n vier gekoördineerde spesie $\text{RCH}_2\text{CH}_2(\text{O})\text{CCo}(\text{CO})_2\text{L}$ of $\text{RCH}_2\text{CH}_2(\text{O})\text{CRh}(\text{CO})\text{L}_2$. Dié spesie ondergaan oksidatiewe addisie van H_2 om $\text{RCH}_2\text{CH}_2(\text{O})\text{CCo}(\text{H}_2)(\text{CO})_2\text{L}$ of $\text{RCH}_2\text{CH}_2(\text{O})\text{CRh}(\text{H}_2)(\text{CO})\text{L}_2$ te vorm. Die finale stap in die meganisme is die reduktiewe eliminasië van die aldehied en die viergekoördineerde hidried, $\text{HCo}(\text{CO})_2\text{L}$ of $\text{HRh}(\text{CO})\text{L}_2$, word weer gevorm. Die siklus begin dan weer van voor af [2a].

Navorsing word steeds uitgevoer om die meganisme van die proses nog beter te verstaan. Casey en medewerkers [6] het die effek van die elektrononttrekkende substituentte, gebind aan ekwatoriale en aksiale fosfenligande, op die regioselektiwiteit van hidroformilering ondersoek.

Hulle poog om die bewering dat die regioselektiwiteit (*n/i*-verhouding) van die rodium-gekataliseerde hidroformilering bepaal word tydens die invoeging van die alkeen in die metaal-hidriedbinding te ondersteun met hul resultate. Die vyfgekoördineerde H(alkeen)Rh(CO)L₂ vorm die primêre- of sekondêre viergekoördineerde kompleks, (alkiel)Rh(H)(CO)L₂ (Skema 1.2) wat onderskeidelik aanleiding gee tot *n*- en *i*-aldehiede. Die (alkeen)Rh(H)(CO)L₂-spesie is verder ondersoek om regioselektiwiteit tydens hidroformilering beter te verstaan en te beheer. Bidentate ligande met 'n groter bythoek {bv. 2,2'-bis[(difenielfosfino)metiel]-1,1'-bifeniel (BISBI) bythoek = 113°, *n/i* = 66} lewer 'n groter *n/i*-verhouding as bidentate ligande met 'n kleiner bythoek {bv. 1,2-bis(difenielfosfino)etaan (DIPHOS) bythoek = 85°, *n/i* = 2.6} gedurende die hidroformilering van 1-hekseen. Bidentate ligande kan op verskillende wyses [ekwatoriaal-ekwatoriaal (*ee*) of aksiaal-aksiaal (*aa*) en ekwatoriaal-aksiaal (*ea*)] aan die rodium metaal koördineer (Sien, Skema 1.3). BISBI koördineer op 'n *ee*-wyse en DIPHOS op 'n *ea*-wyse aan die rodium. Die korrelasie tussen koördinasiewyse van die ligande en regioselektiwiteit word deur steriese- of elektroniese effekte bepaal. Teoretiese studies het getoon dat die steriese invloed van die ligande nie met die *n/i*-verhoudings gekorreleer kan word nie [6].



Skema 1.2

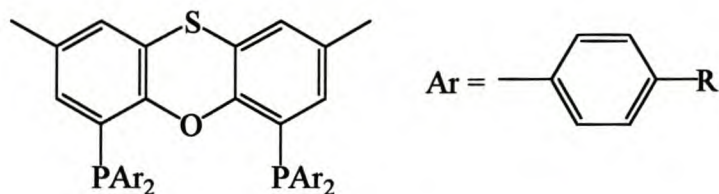


Skema 1.3

Die groot verskil in die *n/i*-verhoudings moet dus deur elektroniese effekte bepaal word. Die terugdonasie van die rodium na die alkeen is groter met die sterk donerende fosforatome van die *ee*-gekoördineerde BISBI as in die geval van die *ae*-gekoördineerde DIPHOS met net een fosfor in die ekwatoriale vlak. Die hidried in die BISBI-kompleks is *trans* tot die CO ligand en is suurder as die hidried in die DIPHOS-kompleks waar dit *trans* tot 'n P-atom voorkom (Skema 1.3). Met die gebruik van BISBI-(3,5-CF₃) as 'n ligand is 'n groter *n/i*-verhouding (123 ± 3) en reaksietempo (61.9 ± 2.6 mol aldehyd gevorm per mol Rh per uur) in vergelyking met BISBI ($n/i = 66.5 \pm 0.5$, reaksietempo = 12.4 mol aldehyd gevorm per mol Rh per uur) in die hidroformilering van 1-hekseen waargeneem. Daar was egter 'n afname in die *n/i*-verhouding (1.3 ± 0.1) vir die DIPHOS-(3,5-CF₃) ligand in vergelyking met die DIPHOS-ligand ($n/i = 2.6 \pm 0.1$) gedurende die hidroformilering van 1-hekseen. Elektrononttrekkende groepe soos CF₃ verhoog dus die *n/i*-verhouding verder vir *ee*-gekoördineerde ligande. Die kombinasie van 'n groot bythoek en elektrononttrekkende substituent met 'n *ee*-koördinerende ligand lewer dus hoë *n/i*-verhoudings soos in die geval van BISBI-(3,5-CF₃). Vir die *ea*-koördinerende DIPHOS-(3,5-CF₃)-ligand is dit egter nie die geval nie. Die elektrononttrekkende fosfor in die aksiale posisie verlaag die *n/i*-verhouding. Die wyse waarop die ligande dus in die (alkeen)Rh(H)(CO)L₂-spesie gekoördineer is (bepaal deur die bythoek van die ligande) bepaal dus die regioselektiwiteit.

Latere ondersoeke in die groep van Van Leeuwen [7] het egter getoon dat die bythoek en elektroniese eienskappe nie noodwendig die deurslaggewende faktore is wat die *n/i*-verhouding tydens hidroformilering bepaal nie. Bidentate tioxantphosligande (Skema 1.4) met verskillende

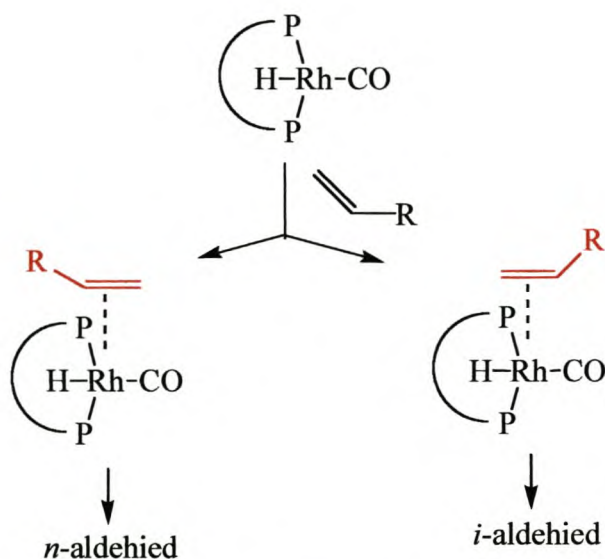
basisiteit is berei en in die hidroformilering van 1-okteen gebruik. Die steriese verskille tussen die ligande is tot 'n minimum beperk sodat slegs die elektroniese effekte ondersoek kon word. 'n Ewewig tussen ee- en ea-gekoördineerde tioxantphosligande in die (difosfen)Rh(CO)₂H-komplekse is waargeneem. Ligande met 'n lae basisiteit koördineer by voorkeur in die ee posisies en ligande met 'n hoër basisiteit op 'n ea-wyse maar die ewewig tussen ee- en ea-koördinasie bestaan nog steeds. Met 'n afname in die basisiteit van die ligande verhoog beide die *n/i*-verhoudings en die aktiwiteit van die katalisator in die hidroformileringproses. 'n Toename in die basisiteit van die donoratome het die teenoorgestelde effek. Die *n/i*-verhouding vir die katalisator met tioxantphos {R = N(CH₃)₂ (Skema 1.4)} is 44.6 en die reaksietempo is 28 mol aldehyd gevorm per mol Rh per uur. Die *n/i*-verhouding met R = CF₃ (Skema 1.4) is 86.5 en die reaksietempo is 158 mol aldehyd gevorm per mol Rh per uur. Die resultate toon dus dat sterker elektrononttrekkende groepe (ligand met lae basisiteit) die *n/i*-verhouding van die produkte verhoog, ongeag die manier waarop die ligand aan die metaal gekoördineer (ee of ea) is. Casey en medewerkers [6] het dieselfde resultaat, dat die *n/i*-verhouding verhoog, waargeneem vir ligande met elektrononttrekkende groepe, gegee dat die ligand ee-gekoördineerd is. Die verhoging van die *n/i*-verhoudings kan dus nie toegeskryf word aan die manier waarop die ligand in die (alkeen)Rh(H)(CO)L₂ spesie gekoördineer is soos Casey beweer nie.



Skema 1.4

Die van Leeuwen-groep [7] het ook gevind dat die selektiwiteit vir die *n*-aldehyd vir al die ligande tussen 92 % en 93 % was ten spyte van die feit dat die ee-koördinasie van die ligande in ewewig met die ea-koördinasie van die ligande was. Weereens het die wyse waarop die ligande gekoördineer is nie die selektiwiteit vir *n*-aldehyde bepaal nie. Na aanleiding van dié resultate stel Van Leeuwen voor dat die regioselektiwiteit tydens die koördinasie van die alkeen aan die viergekoördineerde spesie, (difosfen)RhH(CO), bepaal word (Skema 1.5) en nie tydens die hidriedinvoeging (Skema 1.2) soos deur Casey en medewerkers [6] beweer is nie. Die berekende

natuurlike bythoek van die bidentate ligande kan dan beter gekorreleer word met die selektiwiteit vir die *n*-aldehyede. Die vergroting van die bythoek veroorsaak groter steriese hindering vir die inkomende alkeen in die koördinasiesfeer van (difosfen)RhH(CO) (Skema 1.4). Die rol van die ligandruggraat moet ook in ag geneem word en verdere studies word tans hierop uitgevoer [7].



Skema 1.5

Die twee voorbeelde uit die literatuur toon dat die bestudering van die meganisme van die hidroformileringsreaksie steeds baie aandag geniet en dat dit baie kompleks is. Die kompleksiteit van die meganisme vir hidroformilering is deur Casey en mederkers [6] as volg opgesom: “*The regioselectivity of hydroformylation is governed by a complex web of electronic and steric effects that have so far defied unraveling*”.

Spektroskopiese (KMR- en infrarooi-) studies word deesdae ook baie gebruik om die meganisme van hidroformilering te bestudeer. Die KMR-studies is beperk tot komplekse met atome (byvoorbeeld ^{31}P) wat met behulp van KMR waargeneem kan word en infrarooistudies is beperk tot karbonielverbindinge. Ten spyte van die beperkings kan die twee tegnieke aanvullend gebruik word om waardevolle inligting oor die spesies wat onder hidroformileringskondisies vorm, in te win.

Die meganisme van die hidroformilering van 1-okteen is kineties en met behulp van KMR- en infrarooistudies deur van der Slot en medewerkers [8] ondersoek. Die kinetiese studies het getoon dat verskeie stappe die reaksietempo kan beheer afhange van die reaksiekondisies. By 'n hoë waterstofdruk bepaal, die alkeenkoördinasie en die hidriedmigrasie (alkeeninvoeging) die reaksietempo. By 'n hoë alkeenkonsentrasie bepaal die oksidatiewe addisie van H₂ en die reduktiewe eliminisie van die aldehyd die reaksietempo. Hiervolgens moet die hidriedkompleks, $\text{HRh}(\text{CO})\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{PhPN}(\text{Et})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Et})\text{C}(\text{O})\text{NEt}$), by hoë H₂-druk teenwoordig wees. Net so moet $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Rh}(\text{CO})_2\text{L}_2$ die oorheersende spesie wees by 'n hoë 1-okteenkonsentrasie. *In situ* infrarooistudies het getoon dat slegs die hidried tydens die hidroformilering (parasiële H₂ druk = 3.2×10^6 Pa) teenwoordig was. By 'n hoë 1-okteen konsentrasie (0.6 M) kon die bande van die verwagte $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Rh}(\text{CO})_2\text{L}_2$ spesie nie waargeneem word nie as gevolg van die amiedbande van die ligand, wat ook in die gebied ($1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$) voorkom. 'n KMR-studie onder hoë druk en by hoë temperatuur kon egter hierdie probleem oplos.

Die hidriedkompleks is *in situ* berei in 'n hoë druk KMR-sel by 80°C, 2.0×10^6 Pa CO/H₂ (1:1). Die seine vir die hidriedkompleks het as doeblet by ongeveer $\delta 109.8$ in die ³¹P-¹H-KMR-spektrum verskyn. Nadat die H₂ gas verwyder is en slegs CO (5.0×10^5 Pa) deur die reaksiemengsel geborel is, het dié doeblet verdwyn. Indien die CO gas weer met CO/H₂ by 5×10^5 Pa vervang word, vorm die hidriedkompleks weer. Die doeblet by ongeveer $\delta 109.8$ verskyn weer. Die hidriedwaterstof is ook met 'n chemiese verskuiwing $\delta -10.6$ in die ¹H-KMR-spektrum waargeneem asook die aldehydresonansie by $\delta 9.3$. Die ¹³C-¹H-spektrum by 223 K het twee resonansies ($\delta 230.0$ en $\delta 227.2$) getoon wat aan die $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Rh}(\text{CO})_2\text{L}_2$ spesie toegeken is. Die sein by $\delta 230$ is aan die trigonaalbipiramidale kompleks $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Rh}(\text{CO})_2\text{L}_2$ (ligande L ee-gekoördineer) en dié by $\delta 227.2$ aan die ander trigonaalbipiramidale $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Rh}(\text{CO})_2\text{L}_2$ verbinding (ligande L ea-gekoördineer) toegeken [8].

Ligande gebruik in hidroformilering

Meestal word komplekse met fosfor-donor-ligande soos fosfiene, fosfiete, chirale difosfiene en difosfiete vandag in die hidroformilering van olefiene gebruik [3b]. Verskeie ander ligande is ook reeds ingespan. Vrye karbene is deur Herrmann en medewerkers [9] gebruik om rodium katalisatore, byvoorbeeld $(\text{COD})\text{Rh}\{\text{=CN}(\text{Me})\text{CH=CHN}(\text{Me})\}(\text{Cl})$ en

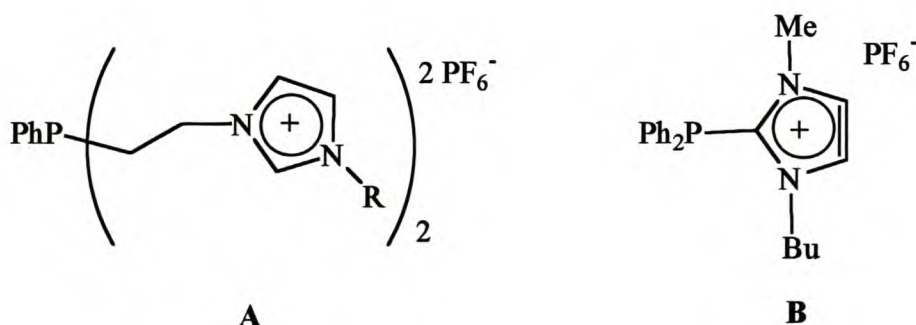
$[(\text{COD})\text{Rh}\{\overline{\text{CN}(\text{Me})\text{CH}=\text{CHN}(\text{Me})}_2\}[\text{Cl}]$, vir die hidroformilering van verskeie olefiene (byvoorbeeld propene en 1-hekseen) te berei. Die katalisator is almal deur Hoechst AG gepatenteer [10] maar word nog nie op industriële skaal aangewend nie. Chen en medewerkers [11] gebruik ook rodium-karbeenkomplekse, $(\text{PPh}_3)(\text{L})\text{Rh}\{\overline{\text{CN}(\text{Ar})\text{CH}=\text{CHN}(\text{Ar})}_2\}(\text{Cl})$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$ of CO ; $\text{Ar} = 2,4,6$ -trimetielbenseen), as katalisator in die hidroformilering van stireen. Vir die karbeenkompleks, $(\text{PPh}_3)(\text{CO})\text{Rh}\{\overline{\text{CN}(\text{Ar})\text{CH}=\text{CHN}(\text{Ar})}_2\}(\text{Cl})$, as katalisator is 'n 80% omskakeling van stireen en 'n n/i -verhouding van 96:4 waargeneem. Rodium-pirasolatokomplekse is ook aktief in die hidroformilering van olefiene. Die selektiwiteit vir n -oktanaal was 74 % in die hidroformilering van 1-hepteen met $\{[\text{Rh}(\text{Pz})(\text{COD})]_2 + 16 \text{PPh}_3\}$ ($\text{Pz} = \text{pirasolaat}$) as katalisator [12]. Swael-donor-ligande is as brugligande in dimeriese rodium katalisator vir hidroformilering gebruik. Vir die hidroformilering van 1-hekseen met $\text{Rh}_2\{\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{S}\}(\text{COD})_2$ as katalisator is die omskakeling 76 % en die n/i -verhouding 1:1 [13]. 'n Rodiumkompleks met die menslike proteïen serum albumien is ook 'n baie effektiewe katalisator vir die hidroformilering van olefiene soos stireen en 1-okteen [14]. Met dié kompleks as katalisator in die hidroformilering van stireen is 'n 99 % omskakeling en 'n n/i -verhouding van 5:95 verkry.

Katalisatorherwinning

Die herwinning van die katalisator vanuit die produkmengsel is 'n belangrike aspek van hidroformilering. Die herwinning van die katalisator is veral 'n probleem wanneer gewone organiese oplosmiddels as reaksiedmedia gebruik word. Katalisator is gewoonlik baie oplosbaar in die organiese substrate asook in die produkte wat gevorm word. Tydens die verwydering van die produkte word van die katalisator verloor deurdat dit in die produk oplos. Indien die produkte met behulp van distillasie van die oplosmiddel geskei word kan die katalisator ook gedeaktiveer word by te hoë temperature. Die soeke na 'n oplossing vir die probleem het gelei tot die implimentering van oplosmiddelsisteme wat die verlies van die katalisator beperk. Die oplossing kan gevind word in 'n effektiewe skeiding van die produkte en die oplosmiddel. Verder vereis die hantering en vernietiging van groot hoeveelhede organiese oplosmiddels ook groot ekonomiese beleggings van maatskappye.

Bifasiese sisteme waar die katalisator in die een fase opgelos word en die ander fase die substraat en produkte bevat vergemaklik die isolasie van die produkte. Ruhrchemie/Rhône-Poulenc (RCH/RP) het wateroplosbare gesulfoneerde fosfiene gesintetiseer wat as ligande in rodiumkomplekse gebruik word [2g, 3a, 15, 16]. 'n Waterige bifasiese sisteem is dus ontwikkel waar die katalisator (Rh/TTPTS, TTPTS = natrium trisulfonatotrifenielfosfien) in die waterfase opgelos is. Die produkte word eenvoudig deur dekantering van die waterfase geskei. Die aanwending van hierdie bifasiese sisteem is egter beperk tot korter olefiene (< C5) wat gedeeltelik oplosbaar is in water.

Ioniese vloeistowwe word ook as reaksie media oorweeg. Die groepe van Knochel [17] en Wasserscheid het onlangs kationiese fosfienligande (**A** en **B**, [18] Skema 1.6) gebruik om die verlies van die katalisator te minimiseer. Die loging van die katalisator vanaf die ioniese vloeistof na die substraat veroorsaak 'n betekenisvolle verlies van die katalisator. Die geraamte van die ioniese vloeistof word dus in die ligand geïnkorporeer om te verseker dat die katalisator in die ioniese vloeistowwe opgelos bly.



Skema 1.6

Die rodium-gebaseerde hidroformilering (100°C ; 3.0×10^6 Pa; CO/H_2 , 1:1) van 1-okteen met ligand **A** en **B** in $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ is ondersoek. Die *n/i*-verhouding vir die reaksie is 2.8 en 1.1 vir ligand **A** en **B** onderskeidelik. Volgens Wasserscheid vind geen betekenisvolle loging van die katalisator plaas nie maar die organiese fase was nogtans nie heeltemal kleurloos nie. Loging van die katalisator het dus wel genoegsaam plaasgevind om die organiese substraat en

produkbevattende laag te kleur. Die presiese konsentrasie van die rodium in die organiese fase is nie gerapporteer nie. Superkritiese koolstofdoksied ($scCO_2$) is ook al in kombinasie met ioniese vloeistowwe gebruik om die verlies aan katalisator te beperk [19]. Minder as 0.06% rodium is na die hidroformilering van 1-hekseen in die organiese fase waargeneem. Gefluorineerde oplosmiddels is ook in bifasiese sisteme ondersoek. 'n Verlies van 1.2 dpm Rh per mol aldehid gevorm is waargeneem in die hidroformilering van 1-dekeen in 'n mengsel (50:50) van toluen en $C_6F_{11}CF_3$ met $Rh(CO)_2(acac)/P\{CH_2CH_2(CF_2)CF_3\}_3$ as katalisator [20]. Op die stadium bly die skeiding van die produkte en die katalisator sonder verlies van die katalisator steeds 'n probleem in homogeen-gekataliseerde hidroformilerings wat nog volledig opgelos moet word.

Industriële aspekte

Meer as ses miljoen ton aldehiede en alkohole word jaarliks industrieel geproduseer [2g]. BASF, Exxon en Shell maak gebruik van kobalt-gebaseerde katalisatore in die hidroformileringsproses. BASF gebruik die ongemodifiseerde kobalt katalisator $\{HCo(CO)_4$ is die aktiewe spesie} in die hidroformilering van 1-okteen om 70 – 75 % C_9 aldehiede te produseer. Exxon gebruik ook dieselfde katalisator in die hidroformilering van propeentrimere om 72 – 74 % C_{10} -aldehiede te lewer. Die reaksiekondisies vir die prosesse is drasties: vir BASF 120-160°C, $2.7 \times 10^7 - 3.0 \times 10^7$ Pa CO/H_2 (1:1) en vir Exxon 175°C, $2.9 \times 10^7 - 3.0 \times 10^7$ Pa CO/H_2 (1:1.16). Shell, produseer tot 80 % alkohole (85 - 90 % lineêre alkohole) deur van die gemodifiseerde kobaltkatalisator $\{HCo(CO)_3PBU_3$, die aktiewe spesie} gebruik te maak. Die vorming van alkohole in dié geval is baie hoër in vergelyking met prosesse waarin die ongemodifiseerde kobalt katalisatore gebruik word. Die druk $\{4.0 \times 10^6 - 8.0 \times 10^6$ Pa CO/H_2 (1:1) by 150-190°C} vir die Shell-proses is laer as vir die BASF- en Exxon-prosesse [2g, 3a].

Union Carbide Corporation (UCC), Ruhrchemie/Rhône-Poulenc (RCH/RP) en BASF het gemodifiseerde rodium-gebaseerde katalisatore in die hidroformileringsproses geïmplementeer. Die modifiserende ligande wat gebruik word is PPh_3 (UCC en BASF) en TPPTS (RCH/RP) (TPPTS = natrium trisulfonatotrifenilfosfien). Propeen word in al drie die prosesse as substraat gebruik en omskakelings van meer as 84 % word bereik. Die reaksiekondisies {UCC 85-90°C, 1.8×10^6 Pa CO/H_2 (1:1.07); RCH/RP 110-130°C, $4.0 \times 10^6 - 6.0 \times 10^6$ Pa CO/H_2 (0.98:1.03) en BASF 110°C, 1.6×10^6 Pa CO/H_2 (1:1.22)} vir die rodium-gebaseerde prosesse is nie so drasties as

vir die kobalt gebaseerde prosesse nie. Hoë *n/i*-verhoudings (RCH/RP 95:5 en BASF 84:16) word ook vir die prosesse verkry [2g, 3a].

Die produkte (aldehyede en alkohole) van die hidroformileringsproses is belangrike boustone in die sintese van onder andere plastiseerders [2c], farmaseutiese produkte en vitamene [byvoorbeeld retinaal (vitamien A aldehyd)] [21] en die verbetering van die bestaande prosesse word nog steeds baie aktief nagestreef.

1.2 Doelwitte van die ondersoek

Hierdie ondersoek het die sintese en volledige karakterisering van nuwe ioniese vloeistowwe, met tiasolium katione, en metaalbevattende anione ten doel gestel. Sulke tipe ioniese vloeistowwe sou dus as 'n bron van katalisator en 'n oplosmiddel kon dien tydens die hidroformilering van olefiene.

Tweedens moes vasgestel word of reeds bekende katalisatore (bv. fosfienbevattende kobaltkarboniele) dieselfde aktiewe spesies onder hidroformileringskondisies in organiese oplosmiddels en ioniese vloeistowwe vorm. Hoë druk-hoë temperatuur (HD-HT) ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -KMR is as ondersoektegniek voorsien. Die resultate van die ondersoek moes dan geëvalueer word om vas te stel of bykomende analitiese tegnieke soos infrarooispektroskopie benodig word om sinvolle gevolgtrekkings te maak en die gevormde spesies te identifiseer. Hierdie fosfienbevattende kobaltkarboniele moes getoets word vir hul katalitiese aktiwiteit in die hidroformilering van langketting olefiene (C8 – C14).

Voorts is die sintese en volledige karakterisering van 'n karbeenkompleks van rodium vanaf 'n vry karbeen ten doel gestel. Die kompleks sal dan as 'n verwysingskatalisator vir die hidroformilering van olefiene in organiese oplosmiddels en ioniese vloeistowwe dien terwyl die karbeenligande gevarieer word, om nuwe katalisatore wat presies op die ioniese vloeistowwe slaan te ontwikkel. Die effektiewe herwinning van die katalisator na die hidroformilering word nagestreef.

Laastens is beoog om alternatiewe, nuwe ligande in potensiële voorloper katalisatorkomplekse vir die hidroformilering van olefiene in te bou. Die sintese van nuwe monomeriese rodiumkomplekse met bidentate imienligande is voorsien. Imienligande, met 'n basiese skeletstruktuur soortgelyk aan die van bekende ioniese vloeistowwe, behoort die oplosbaarheid van sulke rodiumkomplekse in die gekose ioniese vloeistowwe te verhoog. Sodoende behoort uiteindelik effektiewe bifasiese sisteme (met min of geen loging gedurende die proses) geskep te kan word, met 'n gepaardgaande koste-effektiewe herwinning van die katalisator.

Verwysings

- [1] J. Halpern, *Pure Appl. Chem.*, 2001, **73**, 209.
- [2] a) F. Ungváry, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **213**, 1. b) A. M. Trzeciak, J. J. Ziolkowski, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **190-192**, 883. c) F. Ungváry, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **188**, 263. d) F. Ungváry, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **170**, 245. e) F. Ungváry, *Coord. Chem. Rev.*, 1997, **167**, 233. f) W. A. Herrmann, B. Cornils, *Angew., Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 1048. g) M. Beller, B. Cornils, C. D. Frohning, C. W. Kolhpainter, *J. Mol. Catal. A*, 1995, **104**, 17.
- [3] a) *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Volume 1 en 2, (Reds. B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, 1996. b) *Rhodium Catalyzed Hydroformylation* (Reds. P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000.
- [4] B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Rasch, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 2144.
- [5] G. O. Spessard, G. L. Miessler, *Organometallic Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, 1997, p. 255 – 265.
- [6] C. P. Casey, E. L. Paulsen, E. W. Beuttenmueller, B. R. Proft, L. M. Petrovich, B. A. Matter, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 11817.
- [7] L. A. van der Veen, M. D. K. Boele, F. R. Bregman, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, H. Schenk, C. Bo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 11616.
- [8] S. van der Slot, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. A. Iggo, B. T. Heaton, *Organometallics*, 2001, **20**, 430.

- [9] W.A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcker, G. Artus, *Chem. Eur. J.*, 1996, **2**, 772.
- [10] Hoechst AG (DE) (W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher) EP 0.719.753 (1996), EP 0.721.953 (1996) en US 5.663.451 (1997); Hoechst AG (DE) (W. A. Herrmann, J. Fischer, M. Elison, K. Ofele, C. Köcher) US 5.728.839 (1998).
- [11] A. C. Chen, L. Ren, A. Decken, C. Crudden, *Organometallics*, 2000, **19**, 3459.
- [12] R. Uson, R. A. Oro, M. T. Pinillos, M. Royo, E. Pastor, *J. Mol. Catal.*, 1982, **14**, 375.
- [13] A. Aaliti, A. M. Masdeu, A. Ruiz, C. Claver, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **489**, 101.
- [14] M. Marchetti, G. Mangano, S. Paganelli, C. Botteghi, *Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 3717.
- [15] O. Wachsen, K. Himmler, B. Cornils, *Catalysis Today*, 1998, **42**, 373.
- [16] B. Cornils, W. A. Herrmann, R. W. Eckl, *J. Mol. Catal. A*, 1997, **116**, 27.
- [17] J. Sirieix, M. Ossberger, B. Betzemeier, P. Knochel, *Synlett.*, 2000, 1613.
- [18] D. J. Brauer, K. W. Kottsieper, C. Like, O. Stelzer, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **630**, 177; K. W. Kottsieper, O. Stelzer, P. Wasserscheid, *J. Mol. Catal. A*, 2001, **175**, 285.
- [19] M. F. Sellin, P. B. Webb, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2001, 781.
- [20] I. T. Horváth, G. Kiss, R. A. Cook, J. E. Bond, P. A. Stevens, J. Rábai, E. J. Mozeleski, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 3133.
- [21] H. Siegel, W. Himmele, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1980, **19**, 178.

HOOFSTUK 2

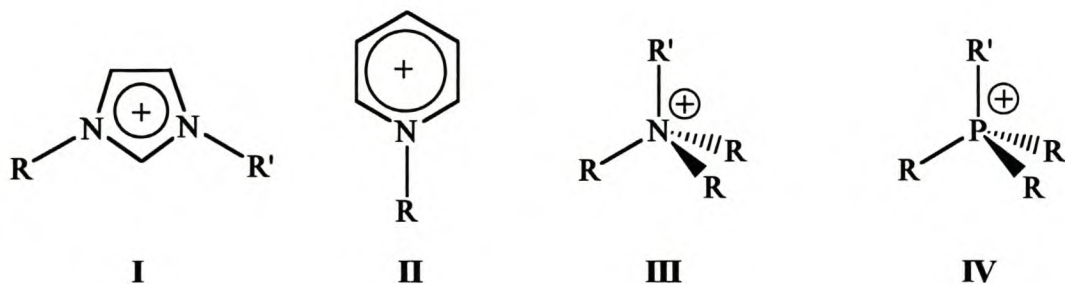
'n ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -KMR-studie van fosfiengesubstitueerde kobaltkarbonielkomplekse onder hidroformileringskondisies

2.1 Inleiding en doelwitte

2.1.1 Bekende studies

Ioniese vloeistowwe

'n Ioniese vloeistof is 'n sout wat slegs uit ione bestaan en by temperature onder 100°C vloeibaar is. Dié vloeistowwe het 'n relatiewe lae viskositeit en het ook geen dampdruk nie. Soms word soute met smeltpunte hoër as 100°C by die definisie ingesluit [1]. Die vier bekendste katione is die imidasoliumioon (I), die piridiniumioon (II), die ammoniumioon (III) en die fosfoniumioon (IV) (Skema 2.1) [1]. Die tiasoliumioon is ook al as 'n kation gebruik {bv. in $[\text{HC}=\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Bu})=\text{CHS}][\text{BF}_4]$ (smeltpunt -10°C) [2, 3] en $[\text{HC}=\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Bu})=\text{CHS}][\text{AuBrCl}_3]$ (smeltpunt $80 - 82^\circ\text{C}$) [2]}, maar is minder bekend. Anione wat algemeen voorkom is $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, $[\text{AlCl}_4]^-$ en meestal is die alkielgroepe R, R' = etiel, butiel, heksiel of oktiel [1].



Skema 2.1

Aangesien die ioniese vloeistowwe nie deur distillasie gesuiwer kan word soos gewone organiese oplosmiddels nie, moet die suiwerheid van die ioniese vloeistowwe reeds tydens die sintese daarvan verseker word. Ioniese vloeistowwe kan gebruik word om gewone organiese

oplosmiddels te vervang as reaksimedia en dit is moontlik om die ioniese vloeistowwe vir 'n spesifieke toepassing te ontwerp deur die kation, anioon of die alkielgroepe te varieer.

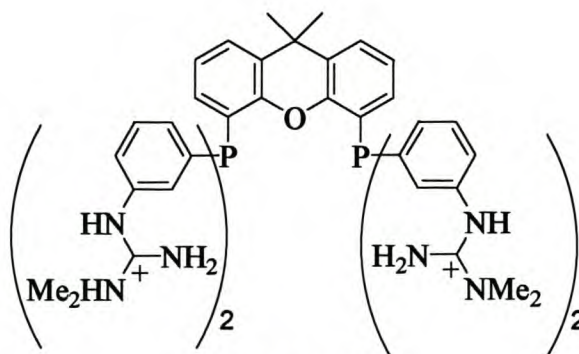
Verskeie aspekte maak ioniese vloeistowwe voordeliger as organiese oplosmiddels as reaksimedia. Ioniese vloeistowwe het geen of 'n baie lae dampdruk [1, 4]. Wanneer produk en katalisator aan die einde van 'n katalitiese proses in 'n ioniese vloeistof geskei moet word, kan dit deur distillasie gedoen word. Geen ioniese vloeistof sal saam met die produkte oorgedistilleer word nie en die ioniese vloeistowwe kan hergebruik word [4]. Hierdie eienskap maak ioniese vloeistowwe omgewingsvriendelik en hulle word derhalwe ook "groen oplosmiddels" genoem.

Ioniese vloeistowwe kan saam met die substrate in 'n bifasiese sisteem gebruik word tydens 'n katalitiese proses (bv. hidroformilering), waar die katalisator in die ioniese vloeistowwe opgelos is. Die produkte en die katalisator kan deur dekantering geskei word. Die katalisator en ioniese vloeistof behoort so ontwerp te word dat die verlies aan die katalisator tot 'n minimum beperk word. Ioniese vloeistowwe met hoër smeltpunte ($> 100^{\circ}\text{C}$) kan ook gebruik word in reaksies waar drastiese reaksiekondisies vereis word. Die skeiding van produkte en die katalisator-bevattende vaste ioniese vloeistof (by laer temperatuur) kan dus bewerkstellig word aangesien die katalisator en die reaksiedium maklik herwinbaar is. Hierdie eienskappe bevorder effektiewe en ekonomiese produksie.

Die smeltpunt, digtheid, viskositeit en oplosbaarheidseienskappe kan gemanipuleer word om die geskikste ioniese vloeistowwe vir 'n spesifieke toepassing te kies of te ontwerp. Die manipulering word gedoen deur onder andere verskillende kombinasies van katione en anione te gebruik.

Ioniese vloeistowwe is reeds as reaksimedia in die hidroformilering van olefiene met rodiumkomplekse as katalisatore, gebruik en die voordele daaraan verbonde is uitgelig. Die bifasiese hidroformilering van 1-okteen in $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ (1-butiel-3-metielimidiasolium heksafluorofosfaat) is ondersoek deur Brasse en medewerkers [5] asook deur Wasserscheid en medewerkers [6]. Brasse en medewerkers het fosfenligande met 'n kobaltosenium rugraat saam met $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ in die hidroformilering van 1-okteen gebruik. Met 1,1'-bis(difenielfosfino)kobaltosenium as ligand, is die beste resultate verkry in vergelyking met die

meer standaard fosfienligande (PPh₃, TPPTS en dppe). Die *n/i*-verhouding vir dié reaksie was 16.2 met 'n 94% *n*-nonanaal selektiwiteit in vergelyking met 'n *n/i*-verhouding van 2.6 en 72% selektiwiteit vir TPPTS (natrium trifenielfosfientrisulfonaat). Met die kobaltoseniumligande het die hidroformilering uitsluitlik in die ioniese vloeistof, [BMIM][PF₆], plaasgevind en die hoeveelheid rodium in die organiese fase na afloop van die reaksie was minder as 0.2%. Wasserscheid en medewerkers [6] het 'n *n/i*-verhouding van 21.3 vir die hidroformilering van 1-okteen met rodium katalisatore met fosfien-gemodifiseerde guanidiniumligande (Skema 2.2) in [BMIM][PF₆] verkry. Die omskakeling van 1-okteen na die hidroformileringsprodukte was wel laag (44% maksimum) vir die tipe ligande, maar minder as 0.07% rodium is in die organiese fase waargeneem. Chauvin en medewerkers [7] vind 'n omskakeling van 99% in die hidroformilering van 1-penteen met 'n trifenielfosfienkompleks van rodium, [Rh(CO)₂(acac)/PPh₃], as katalisator in [BMIM][PF₆], maar die *n/i*-verhouding was slegs 3. [BMIM][PF₆] is ook in kombinasie met superkritiese koolstofdiksied as oplosmiddel gebruik vir die hidroformilering van 1-hekseen met die katalisator, {[PhP(C₆H₄SO₃)₂-[PMIM]₂/Rh(OAc)₄} (PMIM = 1-propiel-3-metielimidasolium), en baie goeie katalisatorherwinning is verkry [8]. Minder as 0.06% rodium is in die organiese fase waargeneem. Die hidroformilering van olefiene in ioniese vloeistowwe met kobaltkomplekse as katalisatore is nog nie beskryf nie.



Skema 2.2

In verskeie patente word ioniese vloeistowwe en rodium-gebaseerde katalisatore in die hidroformilering van olefiene gebruik. Celanese GmbH (Duitsland) [9] hidroformileer 1-hekseen met [Rh/TPPTS]-katalisatore in ammonium en fosfonium ioniese vloeistowwe. By 125°C, 2.5 x 10⁶ Pa sintesegas en met 'n rodium tot fosfien verhouding van 1:64 word 97% van die 1-hekseen

omgeskakel na *n*-heptanaal en 2-metielheksanaal (66:34 verhouding). Tydens die hidroformilering {82°C, 2.0×10^6 Pa CO/H₂ (1:1), 2uur} van 1-penteen in [BMIM][PF₆] volgens die proses gepatenteer deur Institute Francais Du Petrol (Frankryk), word 99% daarvan omgesit na heksanaal (75% selektiwiteit) en 2-metielpentanaal (24% selektiwiteit) [10]. 'n Proses vir die hidroformilering van die interne olefiene, 2-penteen, in [BMIM][PF₆] is ook deur Institute Francais Du Petrol (Frankryk) gepatenteer [11]. [Rh(CO)₂(acac)/PPh₃] en [Rh(CO)₂(acac)/P(OPh)₃] word onderskeidelik as katalisatore in die prosesse gebruik. Onder die hidroformileringskondisies (80°C, 5.0×10^6 Pa sintesegas, 2 uur) word 80% 2-penteen na 17% heksanaal en 65% 2-metielpentanaal omgeskakel. Kobalt word slegs as moontlike katalisator genoem in die Franse patente [10, 11] en geen verdere inligting is verskaf nie.

Fosfiengesubstitueerde kobaltkarbonielkomplekse as katalisatore in die hidroformilering van olefiene

In 1968 het Slaugh en Mullineaux [12] 'n studie oor die hidroformilering van 1-penteen met gemodifiseerde kobaltkarbonielkomplekse as katalisatore gepubliseer. Fosfien- en arseenligande is gebruik om CO te substitueer. Katalisatore is *in situ* berei deur die reaksie van die ligande (L) met kobaltoktakarboniel {Co₂(CO)₈} in 'n L:Co-verhouding van 1:1 of 2:1. In die reaksies van Co₂(CO)₈ met PBu₃ is rooi en geel verbindings by 150°C waargeneem en Co₂(CO)₆(PBu₃)₂ (rooi) en [(CO)₃Co(PBu₃)₂][Co(CO)₄] (geel) kon onderskeidelik geïsoleer word. Die hidriedkompleks HCo(CO)₃L word *in situ* gevorm vanaf Co₂(CO)₆(PBu₃)₂ soos vroeër genoem, en is die aktiewe spesie tydens die hidroformilering van alkene. Vir ligande L = PEt₃, PBu₃, PEtPh₂, PEt₂Ph, PBu₂Ph en ook met die bidentate ligande Ph₂P(CH₂)₄PPh₂ en Ph₂P(CH₂)₅PPh₂ (waarvoor disubstitusie plaasvind) vind 100% omskakeling van 1-penteen na die reaksieprodukte (aldehyede en alkohole) by 195°C plaas. Vir L = PBu₃ het die hidroformileringsprodukte (98.1% omskakeling) by 150°C (H₂/CO, 2:1; druk = $2.6 \times 10^6 - 3.3 \times 10^6$ Pa) uit alkohole (83.7%) en aldehyede (1.4%) bestaan en 90% van die produkte was *n*-heksanol en *n*-heksanaal (*n/i*-verhouding dus 90:9). Die *n/i*-verhouding vir die ongemodifiseerde Co₂(CO)₈ katalisator is 30:70. Die persentasie alkohole gevorm is ook laer vir Co₂(CO)₈ as in die geval waarin PBu₃ as ligand gebruik is. Die steriese invloed van PBu₃ lewer 'n groot bydrae tot die hoë *n/i*-verhouding wat waargeneem is.

In 1998 ondersoek Beller en Krauter [13] die hidroformilering van kort interne olefiene (bv. 2-penteen) in 'n bifasiese sisteem (water/orgaaniese oplosmiddel) soos deur Ruhrchemie/Rhône-Poulenc [14] gebruik word, met Rh/TPPTS as katalisator. Met Rh/TPPTS as katalisator in die hidroformilering van propileen word 'n selektiwiteit van 99% vir C4 aldehiede verkry met 'n *n/i*-verhouding van 93:7 tot 97:3 [14]. 'n *n/i*-Verhouding van slegs 50:50 (190°C; 2.0×10^6 Pa CO/H₂, 1:1) tot 75:25 (130°C; 1.0×10^7 Pa CO/H₂, 1:1) is verkry tydens die reaksies met die Co/TPPTS katalisator sisteem. Die *n/i*-verhouding is afhanklik van die temperatuur. Isomerisasie van die interne olefiene (2-penteen) moet eers plaasvind om die hoë *n/i*-verhoudings te lewer. Die Co/TPPTS-katalisator toon 'n laer aktiwiteit en selektiwiteit as die Rh/TPPTS-sisteem. Die hoeveelheid kobalt teenwoordig in die orgaaniese fase na die hidroformilering was tussen 9 en 60 dpm.

Verskeie studies is onderneem om die meganisme van die hidroformilering van olefiene met kobalt as katalisatore beter te verstaan. Heck en Breslow [15] het die reaksie van HCo(CO)₄ met olefiene ondersoek en volgens hulle is HCo(CO)₃ die aktiewe spesie tydens die reaksie. Salvini en medewerkers het die invloed van die teenwoordigheid van gasse (N₂, Ar, He, en Xe) as kompeterende ligande ondersoek [16, 17]. Die teenwoordigheid van die gasse, veral xenon, het die hidroformileringstempo laat afneem omdat die diwaterstof se koördinasie en aktivering benadeel word.

Hidroformilering is ook met behulp van hoë druk-hoë temperatuur (HD-HT) KMR- en infrarooispektroskopiese tegnieke gevolg. Die tegnieke maak die waarneming en identifisering van spesies wat onder hidroformilering kondisies gevorm word en andersins nie stabiel is nie, moontlik. Die reaksiekondisies (temperatuur, CO/H₂-druk, CO/H₂-verhoudings en gekose oplosmiddel) kan ook gevarieer word en die invloed van veranderinge op die spesies gevorm tydens die hidroformilering kan ondersoek word. Mirbach en medewerkers [18] het die fotochemiese hidroformilering van olefiene met kobalt karbonielkomplekse met behulp van hoë druk infrarooispektroskopiese studies ondersoek. [(CO)₃Co(PBu₃)₂][Co(CO)₄] en 'n oormaat PBu₃ is as katalisatorsisteem vir die hidroformilering (80°C, 8.5×10^6 Pa CO/H₂) van 1-okteen gebruik. Die twee bande wat in die infrarooispektrum van die reaksiemengsel waargeneem is, is aan [(CO)₃Co(PBu₃)₂][Co(CO)₄] toegeken. Na 14 uur is slegs 'n klein hoeveelheid Co₂(CO)₆(PBu₃)₂

waargeneem. Nadat die UV bestraling begin is het die infrarooibande van $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PBu}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ swakker geword en 'n nuwe band (1970 cm^{-1}) is aan $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PBu}_3$ toegeken. Tydens die onderbreking van die UV-bestraling het hierdie band swakker geword en die twee bande van $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PBu}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ het weer sterker geword. Die konsentrasie van $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PBu}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ het ook afgeneem soos wat die $\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{PBu}_3)$ en die aldehydprodukte se konsentrasies toegeneem het.

KMR-studies onder hidroformileringskondisies is deur Kramarz en mederwerkers [19] onderneem om die spesies wat tydens die gebruik van die fosfiengemodifiseerde kobaltkomplekse as katalisatore vorm, te identifiseer. HD-HT $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-studies van $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBu}_3)_2$ in organiese oplosmiddels is deur die groep uitgevoer. Deur die gebruik van 'n toroïed-KMR-buis is die verskillende spesies wat vorm onder die hidroformileringskondisies ondersoek. Die $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-spektrum van $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBu}_3)_2$ in benseen- d_6 by 100°C ($1.4 \times 10^7\text{ Pa}$; $\text{H}_2/\text{CO}, 1:1$) toon die resonansies van dié kompleks ($\delta 53.2$), $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PBu}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ ($\delta 52.4$) en $\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{PBu}_3)$ ($\delta 43.2$). Die resonansies van dié spesies is dieselfde onder normale as onder hidroformileringskondisies. Polêre oplosmiddels, hoë CO druk en lae temperatuur bevoordeel die vorming van $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PBu}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$, $[(\text{CO})_4\text{Co}(\text{PBu}_3)][\text{Co}(\text{CO})_4]$ ($\delta 52.9$) en 'n onbekende spesie met chemiese verskuiwing van $\delta -19$, is ook waargeneem. Die ondersoek deur Mirbach [18] en Kramarz [19] onder verskillende aktiveringstoestande is nie direk vergelykbaar nie, maar albei die studies neem $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PBu}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$, $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBu}_3)_2$ en die hidriedkompleks, $\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{PBu}_3)$ waar.

2.1.2 Doelwitte van hierdie ondersoek

Soos in Hoofstuk 1 genoem is die tiasoliumioon nie een van die vier bekendste katione in die sintese van ioniese vloeistowwe nie. Een doelstelling van hierdie ondersoek is om nuwe tiasolium-bevattende ioniese vloeistowwe met metaalhaliede as anione te berei en volledig te karakteriseer. Deur dié ioniese vloeistowwe met 'n basis te behandel bestaan die moontlikheid van vry karbeenvorming en selfs koördinasie met die teenwoordige metaal. Die ioniese vloeistowwe kan derhalwe moontlik later met net die byvoeging van die basis (gevolg deur die spontane vorming van die karbeenkomples) of ligande (soos bv. PBu_3) onder hidroformileringskondisies as

katalisatore dien. Met behulp van die *in situ* bereiding van die katalisator dien die ioniese vloeistof beide as oplosmiddel en bron van katalisator.

Na aanleiding van die bogenoemde werk deur Kramarz en medewerkers [19] is beplan om $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBu}_3)_2$ (6) en $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PBu}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (4) onder hidroformileringskondisies in geskikte ioniese vloeistowwe met behulp van HD-HT $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-studies te ondersoek. Die komplekse 4 en 6 en hul PMe_3 -analoë, $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PMe}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (5) en $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PMe}_3)_2$ (7), moes berei gekarakteriseer word aangesien bekende literatuur geen volledige karakterisering van die komplekse bevat nie [20 - 23]. Die $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-spektra van die komplekse onder hidroformileringskondisies in sowel ioniese vloeistowwe as organiese oplosmiddels behoort 'n aanduiding te gee van watter spesies in oplossing voorkom. Sodoende kan vasgestel word hoe 'n variasie in oplosmiddel die voorkeurvorming van spesifieke komplekse beïnvloed.

2.2 Resultate en bespreking

2.2.1 Bereiding van tiasolium organiese-anorganiese soute.

Die verbindings 1-3 is volgens die metode van Hitchcock en medewerkers [24] wat vir die maak van soortgelyke imidasolium-bevattende ioniese vloeistowwe gebruik is en die metode wat Deetlefs [2] vir die sintese van $[\text{BMTz}][\text{AuCl}_3\text{Br}]$ {BMTz = 1-butil-4-metieltiasoliumkation, $[\text{HC}=\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Bu})=\text{CHS}]^+$ } gebruik het, berei. $[\text{BMTz}][\text{Br}]$ en metaalhalied CoCl_2 , Na_2PdCl_4 , of $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is in metanol by 80°C in 'n molverhouding van 2:1 gereageer om onderskeidelik produkte $[\text{HC}=\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Bu})=\text{CHS}]_2[\text{CoCl}_2\text{Br}_2]$ (1), $[\text{HC}=\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Bu})=\text{CHS}]_2[\text{PdCl}_4]$ (2) en $[\text{HC}=\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Bu})=\text{CHS}]_2[\text{FeCl}_2\text{Br}_2]$ (3) te vorm. Die reaksiemengsel met 1 is in die vrieskas geplaas vir kristallisatie nadat dit kamertemperatuur bereik het. Blou kristalle van verbinding 1 is geïsoleer en was geskik vir enkelkristal X-straal data-opname. Verbinding 2 is as 'n geel poeier geïsoleer nadat die ooreenkomstige reaksiemengsel met magnesiumsulfaat behandel is om dit te droog. Verbinding 3 het as 'n bruin presipitaat gevorm toe die reaksiemengsel kamertemperatuur bereik het. Herkristallisatie van 2 en 3 was nie moontlik nie en die produkte is as poeiers geïsoleer.

Verbindings 1 - 3 los op in DMSO en 1 los ook in metanol op maar is onoplosbaar in gewone organiese oplosmiddels. Die smeltpunte {1 (173 – 174°C), 2 (183 – 185°C) en 3 (> 360°C)} van die nuwe soute is baie hoog. Ioniese verbindings 1 - 3 kwalifiseer nie as ioniese vloeistowwe nie.

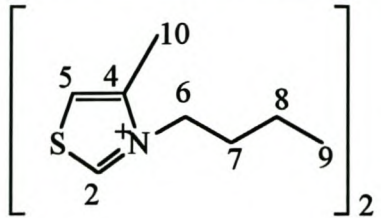
2.2.2 Spektroskopiese karakterisering van $[\overline{\text{HC}=\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Bu})=\text{CHS}}]_2[\text{X}]$; $\text{X} = [\text{CoCl}_2\text{Br}_2]^{-2}$ (1), $[\text{PdCl}_4]^{-2}$ (2) en $[\text{FeCl}_2\text{Br}_2]^{-2}$ (3)

KMR-spektroskopie

Die ^1H - en $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-data van $[\text{BMTz}]_2[\text{CoCl}_2\text{Br}_2]$ (1) is in Tabel 2.1 opgesom. Die chemiese verskuiwings is soos verwag word met die mees-ontskermde proton H^2 (lê tussen N en S) by δ 10.33. H^6 (δ 4.40), H^7 (δ 1.80) en H^8 (δ 1.31) het as multiplette in die spektrum verskyn. Die resolusie van die spektrum was laag en die koppelingskonstantes kon nie bepaal word nie. Die metielgroep (H^9) is as 'n triplet met koppelingskonstante van 5.99 Hz waargeneem.

Die singulet met 'n chemiese verskuiwing δ 159.25 is aan C^2 toegeken. C^2 resoneer by die laagste veldsterkte as gevolg van die ontskermingseffek van die aanliggende stikstofatoom. C^4 en C^5 het as singulette by δ 145.63 en δ 122.95 onderskeidelik verskyn. C^4 is aan die sein by die laer veldsterkte toegeken omdat dit ontskerm is deur die naburige N-atoom. Die singulette met chemiese verskuiwings δ 52.99 en δ 31.75 is aan C^6 en C^7 onderskeidelik toegeken. C^6 resoneer by 'n laer veldsterkte as al die ander butielkoolstofatome, want dit word die meeste ontskerm deur die N-atoom van al dié C-atome. Die metielgroep (C^{10}) het as 'n singulet by δ 19.19 in die spektrum verskyn. C^8 en C^9 is ook as singulette by δ 13.90 en δ 13.70 onderskeidelik waargeneem.

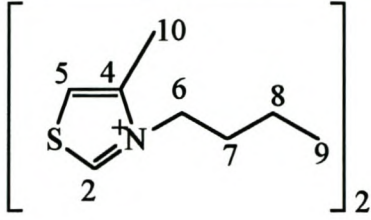
Tabel 2.1 ^1H - en $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-data vir verbinding **1** in $\text{DMSO}-d_6$ (relatief tot TMS)

Toekenning	δ / dpm
	
^1H-KMR	
H^2	10.33 (1H, s)
H^5	8.04 (1H, s)
H^6	4.40 (2H, m)
H^{10}	2.50 (3H, s)
H^7	1.80 (2H, m)
H^8	1.31 (2H, m)
H^9	0.91 (3H, t, $^3J_{\text{H}^9-\text{H}^8} = 5.99$ Hz)
$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$-KMR	
C^2	159.25 (s)
C^4	145.63 (s)
C^5	122.95 (s)
C^6	52.99 (s)
C^7	31.25 (s)
C^{10}	19.19(s)
C^8	13.90 (s)
C^9	13.70 (s)

Die ^1H - en $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-data van $[\text{BMTz}]_2[\text{PdCl}_4]$ (**2**) is in Tabel 2.2 saamgevat. Die toekennings van die seine in die spektra is op dieselfde wyse gedoen as in die spektra van **1**. Die ^1H -KMR-spektrum van **2** het beter resolusie as dié spektrum van **1**. Die seine toegeken aan H^2 (δ 10.24) en H^5 (δ 8.10) toon fynstruktuur met onbekende koppelingskonstantes. H^6 het as 'n triplet by δ 4.49 verskyn. H^6 koppel met H^7 met 'n koppelingskonstante van 7.49 Hz. Die sekstet by δ

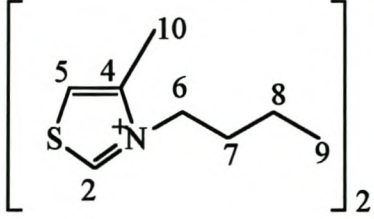
1.35 is aan H⁸ toegeskryf. H⁸ koppel met die vyf naasliggende protone (H⁷ en H⁹) met 'n koppelingskonstante van 7.19 Hz. H⁹ is as 'n triplet by chemiese verskuiwing δ 0.94 waargeneem.

Tabel 2.2 ¹³C-¹H}-KMR-data vir verbinding **2** in DMSO-*d*₆ (relatief tot TMS)

Toekenning	δ / dpm
	
¹H-KMR	
H ²	10.24 (1H, m)
H ⁵	8.10 (1H, m)
H ⁶	4.49 (2H, t, ³ J _{H6-H7} = 7.49 Hz)
H ¹⁰	2.58 (3H, s)
H ⁷	1.83 (2H, m)
H ⁸	1.35 (2H, s, ³ J _{H8-H9,H7} = 7.19 Hz)
H ⁹	0.94 (3H, t, ³ J _{H9-H8} = 7.49 Hz)
¹³C-¹H}-KMR	
C ²	159.49 (s)
C ⁴	146.21 (s)
C ⁵	122.33 (s)
C ⁶	52.26 (s)
C ⁷	30.86 (s)
C ¹⁰	18.92 (s)
C ⁸	13.30 (s)
C ⁹	12.67 (s)

Die ^1H - en $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-data van $[\text{BMTz}]_2[\text{FeCl}_2\text{Br}_2]$ (**3**) is in Tabel 2.3 uiteengesit. Die toekennings van die seine in die spektra is op dieselfde wyse gedoen as die spektra van **1**. Die resonansies in die ^1H -KMR-spektrum van **3** verskil ook nie veel van die seine in die spektrum van **1** en **2** nie en verskil ook nie van die KMR-data vir $[\text{BMTz}][\text{Br}]$ en $[\text{BMTz}][\text{AuBrCl}_3]$ wat deur Deetlefs [2] gerapporteer is nie.

Tabel 2.3 $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-data vir verbinding **3** in $\text{DMSO}-d_6$ (relatief tot TMS)

Toekenning	δ / dpm
 $[\text{FeCl}_2\text{Br}_2]^{-2}$ 3	
^1H-KMR	
H^2	10.30 (1H, s)
H^5	8.09 (1H, m)
H^6	4.50 (2H, m)
H^{10}	2.60 (3H, s)
H^7	1.85 (2H, m)
H^8	1.37 (2H, m)
H^9	0.97 (3H, t, $^3J_{\text{H}^9-\text{H}^8} = 5.99$ Hz)
$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$-KMR	
C^2	164.16 (s)
C^4	149.85 (s)
C^5	126.22 (s)
C^6	56.05 (s)
C^7	34.57 (s)
C^{10}	22.61 (s)
C^8	16.99 (s)
C^9	16.40 (s)

Massaspektrometrie

Die FAB massaspektrometriese data vir verbindings 1-3 is in Tabel 2.4 opgesom. Die molekulêre ioon is nie vir verbinding 1 waargeneem nie. Die fragmentioon m/z 447 word gevorm nadat die molekulêre ioon reeds 'n [BMTz] groep verloor het. Die verlies van [CoBr₂Cl] deur die fragmentioon m/z 447 het die fragmentioon m/z 348 tot gevolg. Die ander fragmentioon m/z 156 is aan [BMTz]⁺ toegeken. Hierdie piek is ook die basispiek.

Tabel 2.4 Massaspektrometriese data vir verbindings 1-3

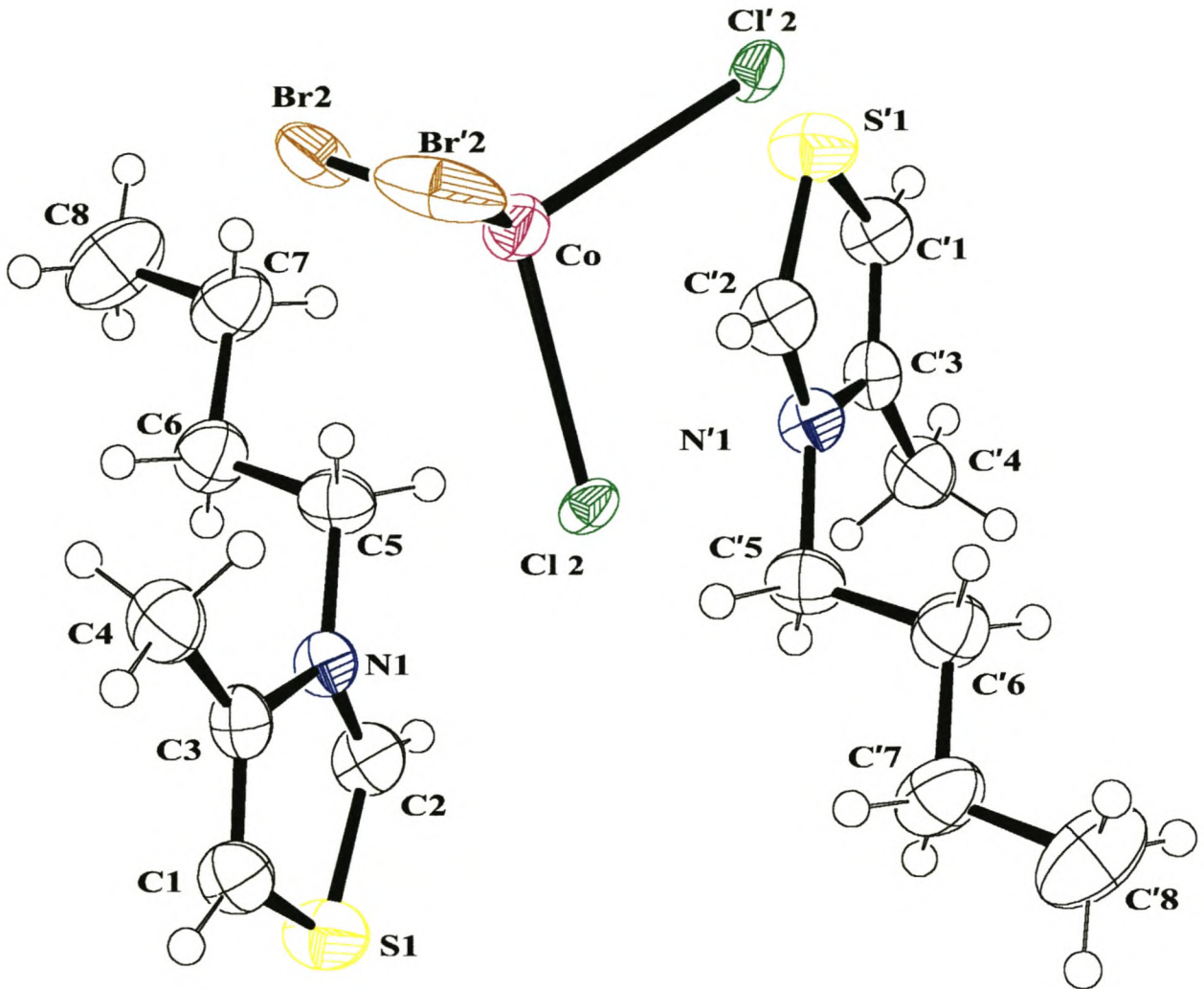
Kompleks	m/z	I ^a (%)	Fragmentioon
1	447	29	{[BMTz][CoCl ₂ Br ₂]} ⁺
	348	8	{[BMTz] ₂ Cl} ⁺
	156	100	[BMTz] ⁺
2	561	10	{[BMTz] ₂ [PdCl ₄]} ⁺
	384	7	{[BMTz] ₂ Cl ₂ } ⁺
	156	100	[BMTz] ⁺
3	602	27	{[BMTz] ₂ [FeCl ₂ Br ₂]} ⁺
	156	100	[BMTz] ⁺

Die molekulêre ioon (m/z 561) is vir 2 waargeneem en die molekulêre ioon het [PdCl₂] verloor om die fragmentioon m/z 384 te vorm. Die piek by m/z 156, wat ook die basispiek is, verwys na [BMTz]⁺. Slegs die molekulêre ioon (m/z 602) en die basispiek by m/z 156 is waargeneem in die massaspektrum van 3. Die basispiek is aan die organiese katioon [BMTz]⁺ toegeken.

2.2.3 Die kristal- en molekulêre struktuur van [BMTz]₂[CoCl₂Br₂] (1)

Die onsimmetriese eenheid van 1 bestaan uit die organiese katioon [BMTz]⁺ en die helfte van die anioon [CoCl₂Br₂]⁻². Die res van die atome is deur simmetrie gegengereer en is aangetoon met 'n

aksent teken in Figuur 2.1. 'n Wanordelike butielgroep is by elke kation vir groter duidelikheid weggelaat. Geselekteerde bindingslengtes en –hoeke is in Tabel 2.5 saamgevat.



Figuur 2.1 Ortep-skets van die molekulêre struktuur van $[BMTz]_2[CoCl_2Br_2]$ (**1**) met toegekende nommers

Tabel 2.5 Geselekteerde bindingslengtes (Å) en –hoeke (°) van kompleks 1

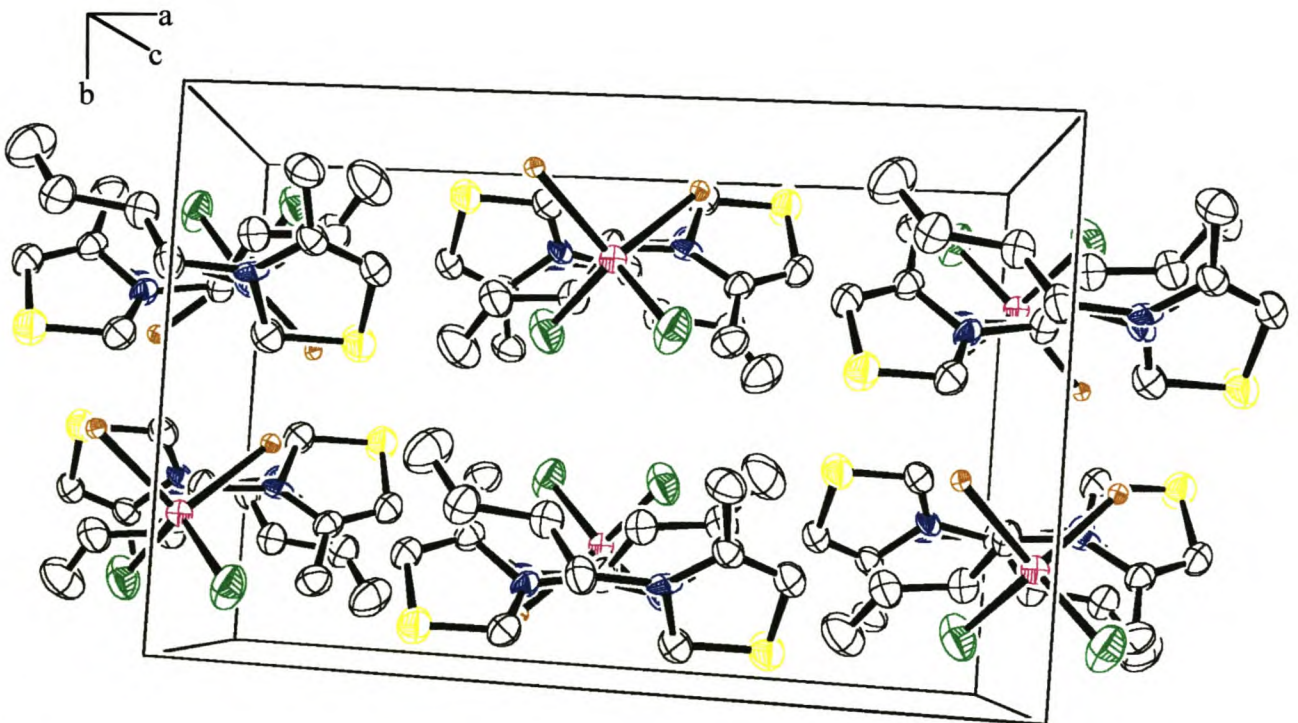
C2-N1	1.228(12)	Co-Br2	2.3106(6)
C2-S1	1.673(3)	Co-Br'2	2.3106(6)
C1-S1	1.709(3)	Co-Cl 2	2.371(2)
N1-C3	1.455(12)	Co-Cl' 2	2.371(2)
C3-C1	1.344(4)	N1-C5B*	1.501(15)
N1-C5	1.493(7)		
N1-C2-S1	114.2(5)	Br2-Co-Br'2	112.63(4)
C2-N1-C3	115.2(7)	Br2-Co-Cl 2	111.05(6)
C2-S1-C1	90.38(14)	Br2-Co-Cl' 2	108.33(6)
C1-C3-N1	108.0(5)	Cl(2)-Co-Cl'(2)	105.21(12)
C3-C1-S1	112.2(2)		

*C5B is die C-atoom van die ander butielgroep (weggelaat a.g.v. wanorde) wat aan die N1 gebind is.

Kristallisasie van 1 het blou kristalle in die monokliniese ruimtegroep $C2/c$ gelewer. Die struktuur van $[BMTz][AuBrCl_3]$ wat ook die $[BMTz]$ -katioon bevat is onlangs deur Deetlefs gerapporteer [2]. Wanorde het in dié struktuur voorgekom en twee posisies vir die bensotiasoolringe (a en b) is vir die katioon $[BMTz]^+$ waargeneem. Bindingslengtes en – hoeke van die $[BMTz]$ -katioon verskil nie betekenisvol van die ooreenstemmende dimensies van die $[BMTz]$ -katioon (a) in $[BMTz][AuBrCl_3]$ nie. Die N1-C2-bindingslengte $\{1.228(12) \text{ \AA}\}$ en C2-S1-bindingslengte $\{1.673(3) \text{ \AA}\}$ verskil ook nie betekenisvol van die bindingslengtes $\{N1a-C1a: 1.32(2) \text{ \AA}$ en $C1a-S1a: 1.67(2) \text{ \AA}\}$ in $[BMTz][AuBrCl_3]$ nie. Die N1-C2-S1-hoek $\{114.2(5)^\circ\}$ in 1 is net so groot soos die N1a-C1a-S1a-hoek $\{113.4(19)^\circ\}$ in $[BMTz][AuBrCl_3]$ (binne die eksperimentele fout). Die $[CoCl_2Br_2]^{-2}$ anioon is pseudo-tetraëdries en die bindingshoeke in die anioon wyk betekenisvol af van die ideale tetraëdrale hoek van 109.50° .

Die molekulêre pakking van verbinding 1 word in Figuur 2.2 aangetoon. Die katione en anione is saam in rye parallel aan die a-as gepak en twee lae van molekule kom dus in die eenheidsel voor. 'n Waterstofbinding kom tussen Cl 2 en die H2-proton van 'n katioon in die laag (parallel aan die

a-as) langsaan oor 'n afstand van 2.749 Å voor. Dit wil voorkom asof hierdie intermolekulêre interaksie die lae van die molekule aan mekaar hou. Aangesien die H-atome in berekende posisies geplaas is kan daar nie te veel waarde aan die interaksie toegeskryf word nie. Die katione en anione kom ook saam in rye langs die c-as voor waar twee katione afgewissel word deur 'n anioon. Die twee anione in dié rye parallel aan die c-as is in teenoorgestelde rigtings (langs die a-as) ten opsigte van mekaar geïenteer.



Figuur 2.2 Die molekule pakking van **1** in die eenheidsel

2.3 ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -KMR-studie van die komplekse $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PBu}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (4), $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PMe}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (5), $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBu}_3)_2$ (6) en $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PMe}_3)_2$ (7) onder hidroformileringskondisies

2.3.1 Inleiding

Die hidroformilering van α -olefiene gekataliseer deur fosfiengesubstitueerde kobaltkarbonielkomplekse is vir die eerste keer in ioniese vloeistowwe aangepak. Die resultate kan met die resultate verkry in gewone organiese oplosmiddels vergelyk word [19]. Die komplekse 4 – 7 is gesintetiseer en gekarakteriseer en daarna as katalisator-voorlopers onder hidroformileringskondisies ondersoek. Die spesies wat met verskillende drukke en temperature waargeneem is, is dan geïdentifiseer. 'n Vergelyking tussen die komplekse waargeneem in ioniese vloeistowwe en dié in organiese oplosmiddels kan dan getref word.

Die oplosbaarheid van die komplekse 4 – 7 is in verskeie ioniese vloeistowwe getoets en 1-butiel-3-metielimidazolium triflaat [BMIM][CF₃SO₃] is gekies aangesien die fosfienkomplekse van kobalt die beste hierin opgelos kon word. Fosfonium ioniese vloeistowwe sou nie geskik wees vir die eksperimente nie aangesien die ioniese vloeistowwe ook 'n sein in die ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -KMR-spektra sal veroorsaak.

2.3.2 Die bereiding van $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PBu}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (4) en $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PMe}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (5)

Komplekse 4 en 5 is berei deur karbonielsubstitusie in $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ met PBu_3 of PMe_3 by kamertemperatuur in toluen [19]. Kompleks 4 het eers as 'n groen olie gevorm en daarna het geel kristalle van 4 oornag uit hierdie olie gekristalliseer in 'n opbrengs van meer as 90%. Kompleks 5 het dadelik kwantitatief, in 'n opbrengs van meer as 95%, as 'n geel neerslag gevorm. Die reaksie was binne 'n paar minute voltooi. Die komplekse is deur filtrasie geskei en onder vakuum gedroog.

Komplekse 4 en 5 los op in polêre oplosmiddels soos CH_2Cl_2 , asetoon, en diëtleter. Dit los egter nie in minder-polêre oplosmiddels soos toluen of in nie-polêre oplosmiddels soos pentaan en heksaan op nie. Slegs die geel kristalle van kompleks 5 was geskik vir enkel kristal X-straaldiffraksie data-opname (2.3.5).

2.3.3 Die spektroskopiese karakterisering van $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PBU}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (4) en $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PMe}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (5)

KMR-spektroskopie

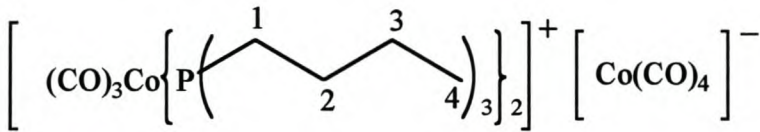
Die ^1H -, ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ - en ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -KMR-data van kompleks 4 is in Tabel 2.6 opgesom. Die spektra vir 4 is in beide CD_2Cl_2 en $\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$ opgeneem. Die ^1H -KMR-spektrum van kompleks 4 in CD_2Cl_2 het 'n lae resolusie en die seine verskyn almal as breë pieke. Die breë piek by δ 2.06 is aan protone H^1 toegeken. H^2 en H^3 kom saam as 'n breë piek by δ 1.54 voor. Die CH_3 -groep (H^4) lê by δ 1.00.

Die ^1H -KMR-spektrum opgeneem in $\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$ toon beter resolusie as die spektrum opgeneem in CD_2Cl_2 . Die multiplet by δ 2.30 is aan H^1 toegeken. H^2 kom by δ 1.70 as 'n multiplet voor. H^3 verskyn as 'n sekstet by δ 1.55 in die spektrum van 4. Die protone (H^3) koppel met die aanliggende vyf protone (H^2 en H^4) met 'n koppelingskonstante van 7.19 Hz. Die CH_3 -groep (H^4) is waargeneem soos verwag word.

Agt seine, met gelyke spasiëring en 'n koppelingskonstante van 282.36 Hz, verskyn by δ 208.45 – 221.55 in die ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -KMR-spektrum van 4. Die agt lyne is aan die karbonielkoolstofatome van die anioon $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ toegeken. Die koppeling van die karbonielkoolstofatome (^{13}C , $I = 1/2$) met die kobalt (^{59}Co , $I = 7/2$) het die agt seine ($2I + 1$) tot gevolg. 'n Soortgelyke koppeling ($^1J_{\text{C-Co}} = 287$ Hz) word beskryf deur Mann en Taylor [25]. Die triplet by δ 194.92 is aan die karbonielkoolstofatome van die kation $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PBU}_3)_2]^+$ toegeken. Slegs een sein is vir die karbonielkoolstofatome waargeneem wat beteken dat die koolstofatome se chemiese omgewings ekwivalent is. Vanuit die infrarooispektra (CH_2Cl_2 en KBr) van 4 word afgelei dat die drie karbonielligande in die ekwatoriale vlak van die trigonaalpiramidale kation voorkom (*vide*

infra). Die koolstofatome het met die twee fosforatome gekoppel met 'n koppelingskonstante van 24.14 Hz.

Tabel 2.6 ^1H -, ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ - en ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -KMR-data van verbinding 4 in CD_2Cl_2 en $\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$ (relatief tot TMS)

Toekenning	δ / dpm (in CD_2Cl_2)	δ / dpm (in $\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$)
		
^1H-KMR		
H^1	2.06 (6H, m)	2.30 (6H, m)
H^2	1.54 (6H, m)	1.70 (6H, m)
H^3	1.54 (6H, m)	1.55 (6H, s', $^3J_{\text{H-H}} = 7.19$ Hz)
H^4	1.00 (9H, m)	0.98 (9H, t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.49$ Hz)
^{13}C-$\{^1\text{H}\}$-KMR		
$[\text{Co}(\underline{\text{C}}\text{O})_4]^-$	208.45 – 221.55, (8 seine, $^1J_{\text{C-Co}} = 282.36$ Hz)	
$[(\underline{\text{C}}\text{O})_3\text{Co}(\text{P}\underline{\text{B}}\text{u}_3)_2]^+$	194.92 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 24.14$ Hz)	196.49 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 26.02$ Hz)
C^1	29.08 (t, $^1J_{\text{C-P}} = 15.09$ Hz)	29.14 (t, $^1J_{\text{C-P}} = 15.46$ Hz)
C^2	26.38 (s)	26.79 (s)
C^3	24.30 (t, $^3J_{\text{C-P}} = 7.54$ Hz)	24.65 (t, $^3J_{\text{C-P}} = 7.92$ Hz)
C^4	13.68 (s)	13.85 (s)
^{31}P-$\{^1\text{H}\}$-KMR		
$[(\underline{\text{C}}\text{O})_3\text{Co}(\underline{\text{P}}\text{B}\underline{\text{u}}_3)_2]^+$	51.01 (s) [51.29 (s)]*	52.66 (s)

*Resonansie van 4 opgelos in $[\text{Bmim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ met CD_2Cl_2 as eksterne standaard.

Die seine van die butielgroep is soortgelyk toegeken aan die toekennings van Pretch en medewerkers vir gesubstitueerde alifatiese kettings [26]. C^1 is aan die triplet by δ 29.08 toegeken.

Koolstof-fosfor koppeling met koppelingskonstante van 15.09 Hz is waargeneem. C^2 het as 'n singulet by δ 26.38 in die spektrum verskyn. Die triplet by δ 24.30 is aan C^3 toegeskryf. Koolstof-fosfor koppeling het plaasgevind met 'n koppelingskonstante van 7.54 Hz. Die koppelingskonstante is kleiner as die koppelingskonstante vir die koppeling tussen P en C^1 (P en C^1 koppel oor 1 binding) omdat die koppeling oor 'n langer afstand (P en C^3 koppel oor 3 bindings) plaasvind. Die singulet by chemiese verskuiwing δ 13.68 is afkomstig van C^4 .

Die singulet, by δ 51.01, in die $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-spektrum van **4** is aan die P-atome in die katioon $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{P}\underline{\text{B}}\text{u}_3)_2]^+$ toegeken. Hierdie sein het met $\Delta\delta$ 82.32 na 'n laer veldsterkte verskuif, na koördinasie, in vergelyking met die sein in die spektrum van die vry ligand ($\text{P}\underline{\text{B}}\text{u}_3$, δ -31.31). Die waarde van die chemiese verskuiwing stem ooreen met die waarde vir die gekoördineerde $\text{P}\underline{\text{B}}\text{u}_3$ groep wat deur Kramarz en medewerkers (δ 52.4 in benseen- d_6) gerapporteer is [19]. Slegs een sein is waargeneem vir die twee P-atome wat beteken dat die twee P-atome chemies ekwivalent is. Dit is duidelik uit die infrarooispektra (CH_2Cl_2 en KBr) van **4** dat die P-atome dus in die aksiale posisies van die trigonaalbipiramidale katioon $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{P}\underline{\text{B}}\text{u}_3)_2]^+$ voorkom (*vide infra*). Die $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-spektrum toon dus dat die kristalle van **4** wat geïsoleer is geen vry fosfen as onsuiverheid bevat nie. Die $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-sein (δ 51.29) van **4** in $[\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ verskil nie betekenisvol van die waarde van die sein in die tradisionele oplosmiddels nie.

Die ^1H -, $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ - en $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-data van kompleks **5** is in Tabel 2.7 saamgevat. Die multiplet by δ 1.90 word aan die metielgroepe ($-\text{CH}_3$) van die fosforligande in die katioon $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{P}\underline{\text{M}}\text{e}_3)_2]^+$ toegeken. Agt seine [25], met gelyke spasiëring by δ 202.29 – 228.90, verskyn in die $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-spektrum van **5** en dit is net soos in die spektrum van **4** toegeken. Die koppelingskonstante vir die $^{13}\text{C} - ^{59}\text{Co}$ koppeling is 282.34 Hz. Die koppelingskonstante is dieselfde as die ooreenstemmende koppelingskonstante in **4** ($^1J_{\text{C-Co}} = 282.36$ Hz). Die multiplet (a.g.v. $^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}$ koppeling) by δ 195.00 is aan die karboniël-koolstofatome van die katioon $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{P}\underline{\text{M}}\text{e}_3)_2]^+$ toegeken. Net soos vir **4** is slegs een sein vir dié C-atome waargeneem; die karboniël-koolstofatome is chemies ekwivalent en kom in die ekwatoriale vlak van die trigonaalbipiramidale katioon voor. Vanuit die infrarooispektra (CH_2Cl_2 en KBr) van **5** kon afgelei word dat die karboniëlligande in die ekwatoriale vlak van die katioon lê. Die bepaling van die molekulêre X-straal kristalstruktuur van **5** (*vide infra*) het die posisies van die C-atome bevestig.

Die triplet by δ 20.37 is aan die metielgroepe toegeken. Die koppelingskonstante vir die ^{13}C - ^{31}P koppeling is 18.48 Hz.

Tabel 2.7 ^1H - en ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -KMR-data van verbinding **5** in CD_2Cl_2 (relatief tot TMS)

[(CO) ₃ Co(PMe ₃) ₂][Co(CO) ₄] 5	
Toekenning	δ / dpm
^1H-KMR	
-CH ₃	1.90 (9H, m)
^{13}C-$\{^1\text{H}\}$-KMR	
[Co(CO) ₄] ⁻	202.69 – 228.90 (8 seine, $^1J_{\text{C-Co}} = 282.34$ Hz)
[(CO) ₃ Co(PMe ₃) ₂] ⁺	195.00 (m)
-CH ₃	20.37 (t, $^1J_{\text{C-P}} = 18.48$ Hz)
^{31}P-$\{^1\text{H}\}$-KMR	
[(CO) ₃ Co(PMe ₃) ₂] ⁺	28.10 (s) [26.95 (s)]*

*Resonansie van **5** opgelos in [Bmim][CF₃SO₃] met CD₂Cl₂ as eksterne standaard.

Die singulet, by δ 28.10, in die ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -KMR-spektrum van **5** word aan PMe₃ toegeken. Hierdie sein het met $\Delta\delta$ 88.92 na 'n laer veldsterkte verskuif, na koördinasie, in vergelyking met die sein in die spektrum van die vry ligand PMe₃ (δ -60.82). Slegs een sein is waargeneem vir die twee P-atome omdat die twee P-atome weereens in chemies ekwivalente omgewings voorkom. Die infrarooispektra (CH_2Cl_2 en KBr) van **5** en die bepaling van die molekulêre struktuur van **5** met behulp van X-straaldiffraksie het bevestig dat die twee fosfenligande in die aksiale posisies van die trigonaalbipiramidale kation, [(CO)₃Co(PMe₃)₂]⁺, voorkom (*vide infra*). Geen ander fosforseine is in die spektrum waargeneem nie. Die ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -KMR-sein (δ 26.95) van **5** in [BMIM][CF₃SO₃] verskil nie betekenisvol van die waarde in die tradisionele oplosmiddels nie.

Massaspektrometrie

Die massaspektrometriese data vir komplekse 4 en 5 is in Tabel 2.8 opgesom. Die piek met die hoogste m/z ($m/z = 547$) in die spektrum van 4 is aan die kation $[(CO)_3Co(PBu_3)_2]^+$ toegeken. Die fragmentieon verloor twee karbonielligande om die ion met m/z 491 te lewer. Hierdie fragmentieon verloor 'n verdere CO-groep om die fragmentieon m/z 463 te lewer wat ook die basispiek is.

Tabel 2.8 Massaspektrometriese data vir komplekse 4 en 5

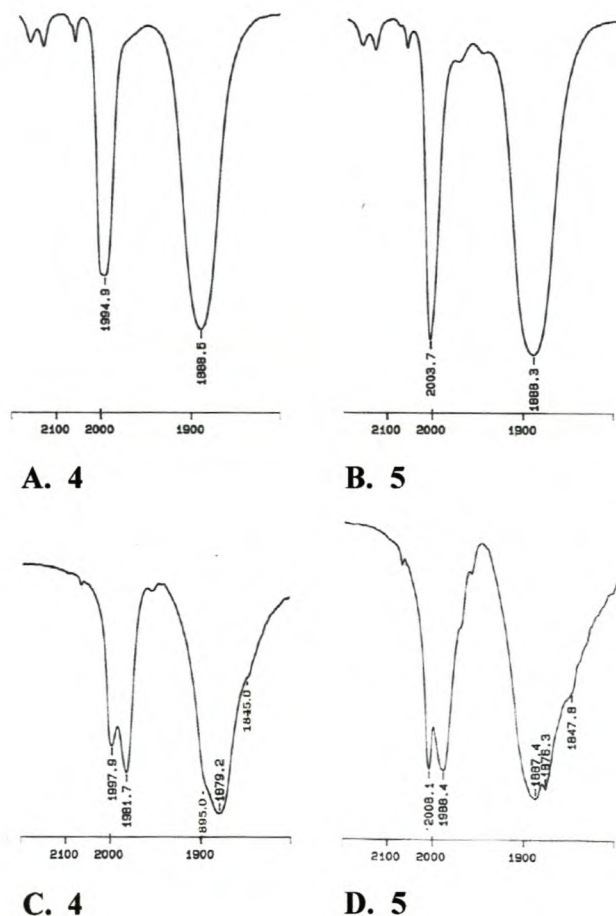
Kompleks	m/z	I^a (%)	Fragmentieon
$[(CO)_3Co(PBu_3)_2][Co(CO)_4]$ 4	547	21	$[(CO)_3Co(PBu_3)_2]^+$
	491	11	$[(CO)Co(PBu_3)_2]^+$
	463	100	$[Co(PBu_3)_2]^+$
$[(CO)_3Co(PMe_3)_2][Co(CO)_4]$ 5	295	40	$[(CO)_3Co(PMe_3)_2]^+$
	267	74	$[(CO)_2Co(PMe_3)_2]^+$
	239	62	$[(CO)Co(PMe_3)_2]^+$
	211	100	$[Co(PMe_3)_2]^+$
	135	42	$[Co(PMe_3)]^+$

Net soos in die geval van 4 stem die piek met die hoogste m/z met die kation $[(CO)_3Co(PMe_3)_2]^+$ ooreen. Die kation verloor drie karbonielligande agtereenvolgens om die fragmentione m/z 267, m/z 239 en m/z 211 te lewer. Die piek by m/z 211 is die basispiek. Die fragmentieon met m/z 211 verloor dan 'n verdere PMe_3 -ligand.

Infrarooispektroskopie

Die infraroidata vir komplekse 4 en 5 opgeneem in CH_2Cl_2 is in Tabel 2.9 saamgevat. Dié spektra (A en B onderskeidelik) saam met die vaste toestand (KBr) infrarooispektra van 4 en 5 (C en D) is in Figuur 2.3 gereproduseer. Die infrarooispektra van die twee komplekse in die $\nu(CO)$ -

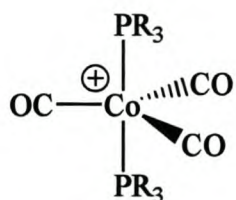
gebied stem grotendeels ooreen. Twee infrarooibande word vir **4** (1994.9 cm^{-1} en 1888.5 cm^{-1}) en **5** (2003.7 cm^{-1} en 1888.3 cm^{-1}) waargeneem en dit stem ooreen met die frekwensies vir die twee bande (2008 cm^{-1} en 1887 cm^{-1}) in die infraroospektrum van $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PPh}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (opgeneem in asetoon) [20]. Die infrarooivibrasie met die hoogste frekwensie is aan die kation $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PR}_3)_2]^+$ ($\text{R} = \text{Bu}, \text{Me}, \text{Ph}$) toegeken. Volgens die lokale simmetrie-benadering [27] behoort die kation tot die puntgroep D_{3h} waar die drie CO-ligande in die ekwatoriale vlak en die PR_3 -ligande in die aksiale posisies van die trigonaalbipiramidale kation voorkom (Skema 2.3). Die een vibrasie wat vir die kation verwag word, transformeer volgens die gedegeneerde nie-herleibare e' -voorstelling. Die ander vibrasie met die laer frekwensie is aan die tetrahedriese $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -anioon toegeken [28] en vorm 'n basis vir die gedegeneerde nie-herleibare t_2 -voorstelling.



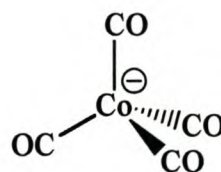
Figuur 2.3 Die infraroospektra van komplekse **4** en **5**, **A** en **B** (CH_2Cl_2), **C** en **D** (KBr)

Tabel 2.9 Infraroidata vir komplekse 4 en 5 opgeneem in CH₂Cl₂

Kompleks	$\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$	Toekenning
$[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{Pn-Bu}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ 4	1994.9 1888.5	e' , $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{Pn-Bu}_3)_2]^+$ t_2 , $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$
$[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PMe}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ 5	2003.7 1888.3	e' , $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{Pn-Bu}_3)_2]^+$ t_2 , $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$
$[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PPh}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ [20]	2008 1887	e' , $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{Pn-Bu}_3)_2]^+$ t_2 , $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$



R = Bu (6), Me (7), Ph [23]

 D_{3h} lokale-simmetrie T_d lokale-simmetrie**Skema 2.3**

Die infraroidata vir komplekse 4 en 5 (KBr) is in Tabel 2.10 saamgevat asook die resultate van Kramarz [19] vir kompleks 4. Die infrarooifrekwensies in spektra wat in die KBr-matriks opgeneem is het dieselfde vorm en benaderde energie as die spektra van die komplekse in oplossing met een belangrike verskil: vyf bande word in KBr verkry in vergelyking met die twee bande waargeneem in CH₂Cl₂. Een verklaring vir die bevinding is dat die vibrasies wat onaktief is wanneer die molekule in 'n simmetriese omgewing voorkom, aktief kan raak wanneer die simmetrie van die molekule se lokale omgewing laer word in die vaste toestand [29]. 'n Tweede moontlikheid is dat die lokale omgewing van die molekule in oplossing lukraak verander en sodoende aanleiding gee tot verskillende vibrasiefrekwensies. Dit veroorsaak dat die

infrarooibande verbreed. Hierdie lukrake verandering in die lokale omgewing is afwesig in die kristallyne vaste toestand van die kompleksioon en skerper bande word waargeneem. Die simmetrie van die ioon is nou beperk tot die simmetrie van die omgewing en dit word verlaag in vergelyking met die simmetrie van die kompleksomgewing in oplossing. As gevolg van die verlaging in die simmetrie word die degenerasie van gedegenererde rekvibrasies opgehef en meer vibrasies kom voor in die vaste toestand.

Tabel 2.10 Infraroidata vir komplekse 4 en 5 opgeneem as KBr-pille

Kompleks	$\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$
[(CO) ₃ Co(PBu ₃) ₂][Co(CO) ₄] 4	1997.9 (st)
	1981.7 (st)
	1895.0 (s, sk)
	1879.2 (vs)
	1845.0 (m, sk)
[(CO) ₃ Co(PBu ₃) ₂][Co(CO) ₄] [19]	1998 (st)
	1982 (st)
	1879 (vs)
[(CO) ₃ Co(PMe ₃) ₂][Co(CO) ₄] 5	2008.1 (st)
	1988.4 (st)
	1887.4 (st)
	1876.3 (st)
	1847.0 (m, sk)

Hierdie verskynsel is tevore in die infrarooispektra van MgSO₄·7H₂O in oplossing en vaste toestand geïllustreer [29]. Die twee bande (1997.9 cm⁻¹ en 1981 cm⁻¹) vir 4 en die twee bande (2008.1 cm⁻¹ en 1988,4 cm⁻¹) vir 5 vervang dus die een band (1994.9 cm⁻¹ vir 4 en 2003.7 cm⁻¹ vir 5, Tabel 2.9) vir die e'-vibrasie (Tabel 2.10). Die infrarooiband (1879.2 cm⁻¹) en skouers (1895.0 cm⁻¹ en 1845,0 cm⁻¹) vir 4 en die twee bande (1887.7 cm⁻¹ en 1876.3 cm⁻¹) en skouer (1847.0 cm⁻¹)

vir 5 is in plaas van die een band 1888.5 cm^{-1} vir 4 en 1888.3 cm^{-1} vir 5 (Tabel 2.9) vir die t_2 -vibrasie (in CH_2Cl_2) waargeneem. Kramarz en medewerkeers [19] rapporteer nie die skouers by 1895 cm^{-1} en 1845 cm^{-1} vir 4 nie.

2.3.4 Die bereiding van $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBU}_3)_2$ (6) en $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PMe}_3)_2$ (7)

Kompleks 6 is berei deur die ooreenstemmende sout 4 in toluen by 80°C vir twee uur onder terugvloei te verhit [19]. Die rooi reaksiemengsel is na kamertemperatuur gebring, die toluen is onder vakuüm afgedamp en kompleks 6 het as rooi residu oorgebly. Ekstraksie met pentaan gevolg deur filtrasie het die rooi, mikrokristallyne kompleks 6 gelewer nadat die pentaan onder vakuüm verwyder is. Kompleks 7 is volgens 'n gemodifiseerde metode van Kramarz [19] berei, maar kan ook uit die reaksie van $[\text{Ni}\{\mu\text{-tert-Bu(H)P}\}(\text{PMe}_3)_2]_2$ met $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in toluen vorm [30]. Kompleks 5 is oornag in THF onder terugvloei verhit, waarna die oplosmiddel onder vakuüm verwyder is. Ekstraksie met diëtleter en filtrasie van die rooi oplossing oor MgSO_4 lewer nadat die oplosmiddels verwyder is kompleks 7 as 'n rooi vaste stof.

Beide komplekse ontbind by blootstelling aan lug en water. Die komplekse los op in polêre oplosmiddels soos CH_2Cl_2 , aseton, THF en diëtleter. Kompleks 6 is egter minder oplosbaar in diëtleter. Kompleks 6 los ook op in nie-polêre oplosmiddels soos pentaan en heksaan, maar kompleks 7 is minder oplosbaar in pentaan en heksaan.

2.3.5 Die spektroskopiese karakterisering van $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBU}_3)_2]$ (6) en $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PMe}_3)_2$ (7)

KMR-spektroskopie

Die ^1H -, ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ - en ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -KMR-data van kompleks 6 is in Tabel 2.11 opgesom. Die toekennings aan die ^1H - en ^{13}C -resonansies van die butielgroep is net soos in die geval van 4 gedoen. Koppelingskonstantes kon nie bepaal word nie weens die lae resolusie van die spektrum. Die karbonielkoolstofatome het as 'n multiplet by δ 204.04 in die ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -KMR-spektrum van 6 verskyn. Al die karbonielkoolstofatome is ekwivalent. Geen seine is by 'n laer veldsterkte waargeneem nie en dit bevestig die totale omskakeling van 4 na 6.

Tabel 2.11 ^1H -, ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ - en ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -KMR-data van verbinding **6** in CD_2Cl_2 (relatief tot TMS)

Toekenning	δ / dpm
^1H-KMR	
H^1	1.77 (6H, m)
H^2, H^3	1.49 (12H, m)
H^4	0.96 (9H, t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.49$ Hz)
^{13}C-$\{^1\text{H}\}$-KMR	
$\underline{\text{CO}}$	204.04 (m)
C^1	29.55 (m)
C^2	26.34 (s)
C^3	24.76 (m)
C^4	13.88 (s)
^{31}P-$\{^1\text{H}\}$-KMR	
$[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\underline{\text{P}}\text{Bu}_3)_2]$	53.88 (s) [53.34 (s)]*

*Resonansie van **6** opgelos in $[\text{Bmim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ met CD_2Cl_2 as interne standaard.

Die singulet by δ 53.88 in die ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -KMR-spektrum word aan die $\underline{\text{P}}\text{Bu}_3$ -ligand toegeken. Hierdie waarde is identies aan die waarde vir die fosforresonansie van die kompleks gerapporteer deur Kramarz en medewerkers (δ 53.7 in benseen- d_6) [19] en Rosi en medewerkers (δ 53.9 in THF- d_8) [21]. Die sein het $\Delta\delta$ 2.87 na 'n laer veldsterkte verskuif in vergelyking met die sein vir die P-atome in **4** (δ 51.01) en $\Delta\delta$ 85.19 na laer veldsterkte verskuif in vergelyking met die sein van die P-atoom in die vry ligand (δ -31.31). Die ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -KMR-sein (δ 53.34) van **6** in $[\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ verskil nie betekenisvol van die waarde in die tradisionele oplosmiddels nie.

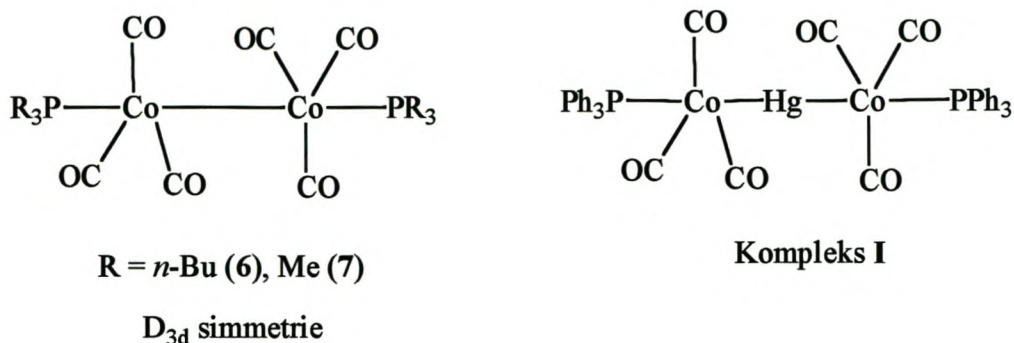
Tabel 2.13 Massaspektrometriese data vir kompleks 6

Kompleks	m/z	I ^a (%)	Fragmentioon
Co ₂ (CO) ₆ (PBu ₃) ₂ 6	691	57	[Co ₂ (CO) ₆ (PBu ₃) ₂] ⁺
	635	8	[Co ₂ (CO) ₄ (PBu ₃) ₂] ⁺
	523	17	[Co ₂ (PBu ₃) ₂] ⁺
	203	19	[PBu ₃] ⁺

Massaspektra (FAB, EI, ESMS en LR-EI) van 7 is opgeneem, maar slegs die fosfenligand (PMe₃) is in die LR-EI massaspektrum waargeneem. Slegs een verklaarbare fragmentioon m/z = 298 is in die FAB massaspektrum waargeneem en dit is aan [(CO)Co₂(PMe₃)₂]⁺ toegeken. Die fragmentioon het gevorm nadat kompleks 7 vyf CO-groepe verloor het. Geen verdere inligting kon uit die spektrum van 7 verkry word nie.

Infrarooispektroskopie

Die infraroidata van komplekse 6 en 7 (Skema 2.4) is in Tabel 2.14 saamgevat. Manning het die infrarooispektrum van kompleks I (Skema 2.4) ondersoek [22]. Kompleks I en 6 en 7 het almal lokale D_{3d} karbonielsimmetrie. Die komplekse toon twee infrarooi-aktiewe vibrasies (a_{2u} en e_u). Manning [22] beweer dat die band met die hoër frekwensie volgens a_{2u} transformeer en die ander band volgens e_u. Rosi en medewerkers [21] het ook infraroidata vir kompleks 6 gerapporteer, maar geen simmetrietoekenning is gemaak nie. Hierdie groep het ook 'n derde swak band by die frekwensie 1924 cm⁻¹ waargeneem wat nie in die spektrum van 6 voorkom nie. Volher [20] het slegs twee vibrasies (1960 cm⁻¹ en 1950 cm⁻¹) vir die kompleks, Co₂(CO)₆(PPh₃)₂, gerapporteer, aangesien die twee puntgroepe (D_{3h} en D_{3d}) nie onderskeibaar was nie, want dit gee aanleiding tot 'n gelyke aantal infrarooi-aktiewe vibrasies. Ter vergelyking word die infraroidata gerapporteer deur Manning [23] en Rosi en medewerkers [21] ook in Tabel 2.14 aangetoon.



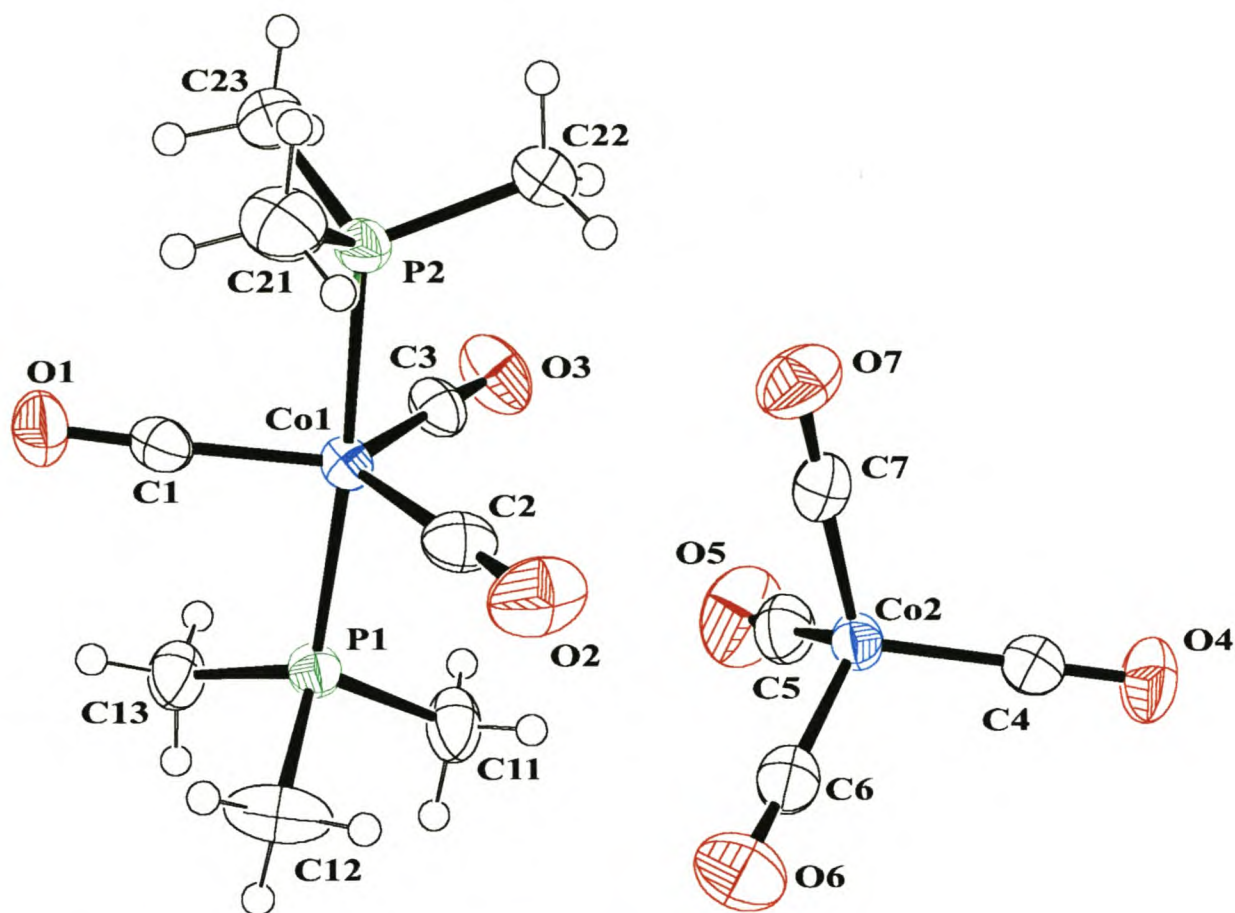
Skema 2.4

Tabel 2.14 Infraroodata vir komplekse 6 en 7 in CH₂Cl₂.

Kompleks	$\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$	Toekenning
Co ₂ (CO) ₆ (PBU ₃) ₂ 6	1963.1 (m, sk) 1941.9 (vs)	a _{2u} e _u
Co ₂ (CO) ₆ (PBU ₃) ₂ [23]	1970 (1.2) 1951 (10)	a _{2u} e _u
Co ₂ (CO) ₆ (PBU ₃) ₂ [21]	1967 (sw) 1949 (vs) 1924 (sw)	
Co ₂ (CO) ₆ (PME ₃) ₂ 7	1964.7 (m, sk) 1944.8 (vs)	a _{2u} e _u

2.3.6 Die kristal- en molekulêre struktuur van [(CO)₃Co(PMe₃)₂][Co(CO)₄] (5)

Figuur 2.4 toon die molekulêre struktuur van kompleks 5 asook die atoomnumering. Geselekteerde bindingslengtes en -hoeke word in Tabel 2.15 gerapporteer.



Figuur 2.4 Ortep-skets van die molekulêre struktuur van **5**

$[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PMe}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ het in die monokliniese ruimtegroep $P2_1/n$ as geel kristalle gekristalliseer. Slegs twee kristalstrukture wat 'n soortgelyke kation bevat is reeds gepubliseer nl. deur MacNeil en medewerkers, $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6]$ [31], en deur Clarkson en medewerkers $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PPh}_3)_2][\text{InCl}_2\{\text{Co}(\text{CO})_4\}]$ [32]. Die kation is trigonaalpiramidale met die karbonielligande in die ekwatoriale posisies $\{\text{C1-Co1-C2 } 123.14(8)^\circ, \text{C1-Co1-C3 } 122.74(8)^\circ, \text{C2-Co1-C3 } 114.11(9)^\circ\}$ en die twee PMe_3 -ligande in die aksiale posisies $\{\text{P2-Co1-P1 } 175.45(2)^\circ\}$. Die Co-P1-bindingslengte $\{2.2229(5) \text{ \AA}\}$ is dalk effens langer as die Co-P2-bindingslengte $\{2.2146(5) \text{ \AA}\}$. Die Co-P1-bindingslengte is presies dieselfde as die Co-P-bindingslengtes in $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6]$ $\{2.239(5) \text{ \AA}$ en $2.240(5) \text{ \AA}\}$ [31]. Die P1-Co1-P2-hoek is $175.45(2)^\circ$ en is kleiner as die ideale hoek van 180° in 'n trigonaalbipiramidale geometrie. Hierdie hoek in **5**

verskil egter nie veel van die P-Co-P-hoek $\{176.5(1)^\circ\}$ in die kompleks $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6]$ nie [31].

Tabel 2.15 Geselekteerde bindingslengtes (Å) en –hoeke ($^\circ$) van kompleks **5**

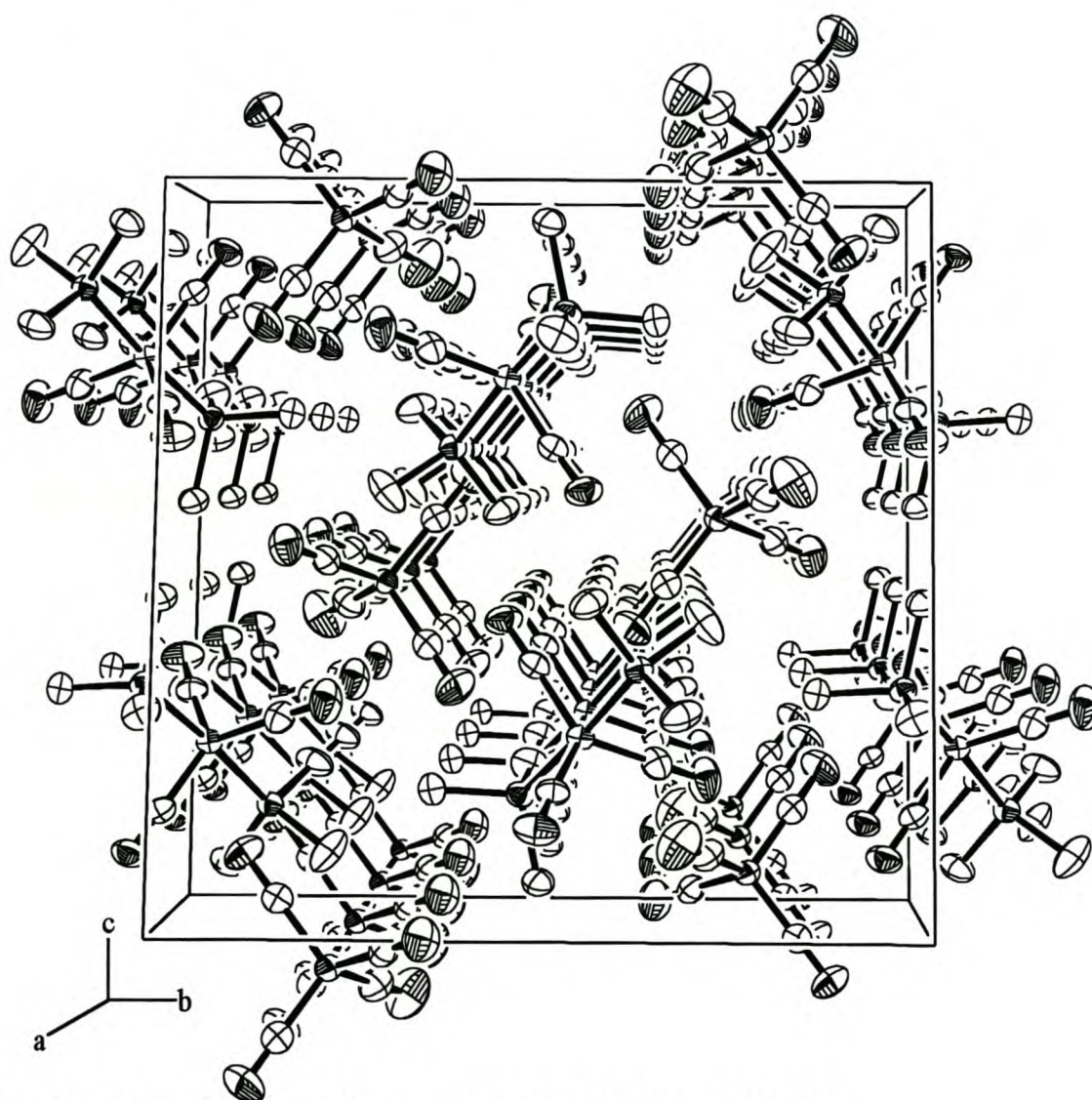
Co1-C1	1.774(2)	Co1-P1	2.2229(5)
Co1-C2	1.788(2)	Co1-P2	2.2146(5)
Co1-C3	1.7925(18)	P-C(gem)	1.802
Co2-C4	1.762(2)	C(1-3)-O(1-3)	1.139
Co2-C5	1.767(2)	C(4-7)-O(4-7)	1.151
Co2-C6	1.754(2)		
Co2-C7	1.754(2)		
C1-Co1-C2	123.14(8)	C7-Co2-C6	107.55(9)
C1-Co1-C3	122.74(8)	C7-Co2-C4	110.98(8)
C2-Co1-C3	114.11(9)	C6-Co2-C4	109.51(9)
P2-Co1-P1	175.45(2)	C7-Co2-C5	107.79(10)
Co1-C-O(gem)	177.91	C6-Co2-C5	112.35(10)
Co2-C-O(gem)	178.59	C4-Co2-C5	108.67(9)

Die Co-C-bindingslengtes $\{\text{Co1-C1: } 1.774(2)\text{Å}, \text{Co1-C2: } 1.788(2)\text{ Å en Co1-C3: } 1.7925(18)\text{ Å}\}$ en die C-O-bindingslengtes is normaal. Die C-Co1-C-hoeke $\{\text{C1-Co1-C2: } 123.14(8)^\circ, \text{C1-Co1-C3: } 122.74(8)^\circ \text{ en C2-Co1-C3: } 114.11(9)^\circ\}$ toon dieselfde patroon as die hoeke in die kation $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PPh}_3)_2]^+$ $\{\text{C2-Co1-C3: } 122.7(5)^\circ, \text{C1-Co-C3: } 119.5(4)^\circ, \text{C1-Co-C2: } 117.8(4)^\circ\}$ [31]. Die hoek C2-Co-C3 is kleiner as C1-Co1-C2 en C1-Co1-C3 en dit kon nie verklaar word nie.

Die hoeke Co1-C-O $\{\text{Co1-C1-O1: } 178.12(17)^\circ, \text{Co1-C2-O2: } 178.03(17)^\circ \text{ en Co1-C3-O3: } 177.57(17)^\circ\}$ verskil nie beduidend van die ooreenstemmende hoeke $\{\text{Co-C1-O2: } 178.6(7)^\circ, \text{Co-C2-O2: } 179.7(9)^\circ \text{ en Co-C3-O3: } 177.3(9)^\circ\}$ in die kation van kompleks $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6]$ nie. Dit is merkwaardig dat die twee trigonaalbipiramidale katione in **5** en $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6]$ nie baie van mekaar verskil nie.

Die anioon $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ is 'n pseudo-tetraëder en die C-Co-C-hoeke wyk net effens af van 109.5° . Die Co2-C-O-hoeke $\{\text{Co2-C4-O4}: 179.37(16)^\circ, \text{Co2-C5-O5}: 177.3(2)^\circ, \text{Co2-C6-O6}: 178.4(2)^\circ$ en $\text{Co2-C7-O7}: 179.29(18)^\circ\}$ verskil nie veel van mekaar nie en wyk ook nie baie van 180° af nie. Die bindingslengtes en -hoeke van $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ stem goed ooreen met dié van dieselfde anioon in 'n bekende kompleks [33].

Die kristalpakking van kompleks **5** is in figuur 2.5 aangetoon. Die katione, $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PMe}_3)_2]^+$, en die anione, $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, is presies op mekaar langs die a-as gepak. Geen kortafstand-interaksies tussen die molekules is in die eenheidsel waargeneem nie.



Figuur 2.5 Die molekulêre pakking van kompleks **5** in die enkelkristal

2.3.7 'n Studie van die $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-spektra van komplekse 4 - 7 onder hidroformileringskondisies.

Resultate vir 4 – 7 en die $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PBu}_3$ -mengsels

Die $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-spektra van komplekse 4-7 en die mengsel $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PBu}_3$ (1:4) in $[\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]/\text{CDCl}_3$ -oplossings en toluen- d_8/CDCl_3 -oplossings is onder hidroformileringskondisies ondersoek. Die reaksiekondisies vir die opname van die spektra word in Tabel 2.16 genoem. Die 10 mm HD-HT KMR-buis is oornag met sintesegas (CO/H_2 , 1:2 by 5.5×10^6 Pa) voor die opname van die spektra geëkwilibreer. CD_3Cl is as interne standaard vir al die spektra gebruik. Veranderinge in die kompleks-samestelling is by verskillende temperature gemonitor. Heelwat onbekende verbindings het gevorm en verdere werk is nodig om al die ewewigte op te klaar. Die HD-HT $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-spektra is opgeneem by 30°C , 100°C , 125°C , 170°C , 30°C (nadat die KMR-buis afgekoel het vanaf 170°C) en 30°C (nadat die druk in die HD-HT KMR-buis verlaag is). Die $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-data is Tabele 2.17 – 2.23 opgesom. Die verhoudings van die geïntegreerde pieke word as 'n persentasie uitgedruk.

Tabel 2.16 Reaksiekondisies vir die opname van die HD-HT KMR-spektra

Kompleks	Oplosmiddel (+ CDCl_3)
4, $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PBu}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (48 mg, 0.067 mmol)	$[\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (2 cm^3)
4, $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PBu}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (48 mg, 0.067 mmol)	Tolueen- d_8 (2 cm^3)
6, $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBu}_3)_2$ (47 mg, 0.068 mmol)	$[\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (2 cm^3)
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (20 mg, 0.059 mmol), PBu_3 (0.064 cm^3 , 0.26 mmol)	$[\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (2 cm^3)
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (20 mg, 0.059 mmol), PBu_3 (0.064 cm^3 , 0.26 mmol)	Tolueen- d_8 (2 cm^3)
5, $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PMe}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (48 mg, 0.010 mmol)	$[\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (2 cm^3)
7, $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PMe}_3)_2$ (48 mg, 0.12 mmol)	$[\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (2 cm^3)

Bespreking van die spektra van 4 in [BMIM][CF₃SO₃] en toluen-d₈

Die HD-HT ³¹P-¹H}-KMR-spektroskopiese data vir 4 in [BMIM][CF₃SO₃] en in toluen-d₈ is in Tabel 2.17 en 2.18 onderskeidelik saamgevat. Die dimetalliese sout 4 (δ ~ 51) is in al die spektra opgeneem in [BMIM][CF₃SO₃] waargeneem. Die waarde van die sein verskil nie van die chemiese verskuiwing {δ 51.29 (Tabel 2.6)} van 4 in [BMIM][CF₃SO₃] by atmosferiese druk en kamertemperatuur nie. Die dimetalliese sout 4 en die digesubstitueerde kompleks 6 is albei in toluen-d₈ waargeneem. By 170°C in [BMIM][CF₃SO₃] neem die konsentrasie van 4 af terwyl die konsentrasie van 'n onbekende spesie (δ ~ 14) toeneem totdat dit die hoofspesie is. Dié kompleks is nie in toluen-d₈ waargeneem nie en die hidriedkompleks, HCo(CO)₃(PBU₃), was die hoofspesie (δ 43.26) soos gerapporteer deur Kramarz [19]. Die sein (δ ~ -17) vir 'n onbekende kompleks het ook in die spektra opgeneem in toluen-d₈ verskyn [19]. Die hidriedkompleks (δ 43) en die onbekende kompleks (δ ~ 14) is stabiel nadat die druk van die KMR-buis verlaag is. Meer onbekende verbindings het in [BMIM][CF₃SO₃] as in toluen-d₈ gevorm.

Tabel 2.17 Die HD-HT ³¹P-¹H}-KMR-data van [(CO)₃Co(PBU₃)₂][Co(CO)₄] (4) in [BMIM][CF₃SO₃]/CD₃Cl

Temperatuur (°C)	δ (dpm), (%)*
30	51.9 (94.8), ander (5.2) †
100	50.97 (96.1), ander (3.9) †
125	51.00 (100)
150	51.18 (98.0), 14.12 (2.0)
170	51.40 (65.6), 38.74 (4.6), 35.00 (2.6), 32.25 (3.8), 14.70 (23.4)
170 (na 40 minute)	51.50 (51.7), 38.86 (5.1), 35.10 (2.9), 32.35 (4.8), 14.96 (35.5)
170 (na 90 minute)	51.55 (17.5), 38.90 (6.3), 35.07 (4.6), 32.46 (8.4), 14.98 (63.3)
30 (na 170 °C)	50.71 (1.7), 37.73(4.7), 34.70 (5.4), 31.58 (10.2), 13.77 (78.0)
30 (na druk verlaging)	52.10 (2.3), 39.01 (6.2), 35.92, 35.01 (7.1), 33.43, 32.76 (11.3), 14.52 (73.1)

* Verhouding van die integrasie van die pieke teenwoordig uitgedruk as %. † Die seine in elke spektrum met 'n integrasie van minder as 5% en wat in ander spektra voorkom is ook aangetoon terwyl dié wat slegs een keer voorkom geïgnoreer is om die interpretasie van die spektra te vereenvoudig.

Tabel 2.18 Die HD-HT ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -KMR-data van $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PBU}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4](4)$ in toluen- $d_8/\text{CD}_3\text{Cl}$

Temperatuur ($^{\circ}\text{C}$)	δ (dpm), (%)*
30	52.5 (92.5), ander (7.5) †
100	53.84 (82.1), 50.04 (17.9)
125	56.96 (22.0), 54.12 (50.9), 50.12 (27.1)
150	53.62 (51.9), 42.30 (48.1)
170 (na 60 minute, ns = 336) ^a	45.08 (58.7), 36.93 (41.3)
170 (na 60 minute, ns = 1024) ^a	43.26 (100)
30 (na 170 $^{\circ}\text{C}$)	46.45 (48.2), 38.54 (25.2), -17 (26.6)
30 (na druk verlagings)	43.49 (5.8), 42.52 (48.8), 33.71 (17.7), -44.7 (27.7)

* Verhouding van die integrasie van die pieke teenwoordig uitgedruk as %, a) ns = Aantal skanderings. † Die seine in elke spektrum met 'n integrasie van minder as 5% en wat in ander spektra voorkom is ook aangetoon terwyl dié wat slegs een keer voorkom geïgnoreer is om die interpretasie van die spektra te vereenvoudig.

Bespreking van die spektra van 6 in $[\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$

Die HD-HT ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -KMR-spektroskopiese data van 6 in $[\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ is in Tabel 2.19 uiteengesit. Die sein by δ 53.30 behoort aan kompleks 6. $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBU}_3)_2$ (6) skakel moontlik om na $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PBU}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (4) en die sein by δ 52.2 kan aan komplekse 4 of 6 toegeken word. Die konsentrasie van 4 en 6 neem af en die onbekende kompleks by δ 15.24 (80.9%) verhoog in konsentrasie. Dié onbekende kompleks is die hoofspesie by 170 $^{\circ}\text{C}$ net soos vir 4 in $[\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ by δ 14. 'n Ander dominante spesie (δ 86.30) het gevorm nadat die temperatuur na 30 $^{\circ}\text{C}$ verlaag is. Die twee onbekende spesies by δ 15 en δ 86 het steeds bestaan nadat die druk van die KMR-buis verlaag is.

Tabel 2.19 Die HD-HT $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-data van $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBu}_3)_2$ (6) in $[\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]/\text{CD}_3\text{Cl}$

Temperatuur (°C)	δ (dpm), (%)*
30	53.30 (50.5), 49.97 (39.4), ander (10.1) †
100	52.2 (100)
125	52.20 (100)
150	52.22 (100)
170	39.51 (19.1), 15.24 (80.9)
170 (na 40 minute)	36.61 (18.6), 15.26 (81.4)
170 (na 90 minute)	39.56 (15.6), 35.68 (7.1), 33.57 (8.7), 15.26 (68.63)
30 (na 170 °C)	86.30 (50.1), 39.56 (2.6), 38.85 (5.6), 34.89 (2.7), 32.67 (5.2), 14.45 (33.8)
30 (na druk verlaging)	84.45 (42.7), 39.63 (2.2), 39.02 (4.8), 34.83 (3.5), 32.86 (5.5), 14.52 (41.3)

* Verhouding van die integrasie van die pieke teenwoordig uitgedruk as %. † Die seine in elke spektrum met 'n integrasie van minder as 5% en wat in ander spektra voorkom is ook aangetoon terwyl dié wat slegs een keer voorkom geïgnoreer is om die interpretasie van die spektra te vereenvoudig.

Bespreking van die spektra van die $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PBu}_3$ -mengsel (1:4) in $[\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ en toluen- d_8

Die HD-HT $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-spektroskopiese data van die $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PBu}_3$ -mengsel in $[\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ en toluen- d_8 is in Tabel 2.20 en Tabel 2.21 onderskeidelik opgesom. Die vry fosfien ($\delta \sim -30$) is deurgaans in toluen- d_8 teenwoordig maar verskyn nie in $[\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ by temperature bo 100°C nie. Die dimetalliese sout 4, en die digesubstitueerde kompleks 6, vorm in albei oplosmiddels, maar word totaal omgeskakel na ander komplekse by temperature bokant 125°C . Die hidriedkompleks, $\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{PBu}_3)$, (δ 49) verskyn in toluen- d_8 en nie in $[\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ nie net soos vir 4 (Tabel 2.18). Die kompleks by δ 14 vorm slegs in $[\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ soos in die geval van 4 (Tabel 2.17) en 6 (Tabel 2.19) in $[\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$. Saam met die spesie by δ 14 vorm 'n ander onbekende spesie by δ 60.

Tabel 2.20 Die HD-HT ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -KMR-data van die $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PBu}_3$ -mengsel (1:4) in $[\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]/\text{CD}_3\text{Cl}$

Temperatuur (°C)	δ (dpm), (%)*
30	51.8 (65.8), 49.4 (8.2), -31.7 (20.7), ander (5.3) †
100	52.5, 52.0 (82.9), 48.7 (5.3), ander (11.8) †
125	52.10, 50.65 (65.8), 49.12 (6.3), 39.49 (5.3), 38.17 (10.7), 32.82 (7.7), 14.24 (3.2), ander (1) †
150	52.29 (7.2), 39.42 (7.7), 38.77 (28.1), 33.16 (22.1), 14.78 (32.2)
170	38.9 (33.4), 33.26 (29.4), 15.14 (37.2)
170 (na 30 minute)	57.5 (12.5), 39.02 (29.6), 33.60 (27.0), 15.29 (30.9)
170 (na 90 minute)	39.00 (33.4), 33.32 (35.0), 15.26 (31.7)
30 (na 170 °C)	60.00 (25.1), 37.92 (17.8), 33.09 (25.1), 14.48 (32.0)
30 (na druk verlaging)	59.25 (22.3), 38.40 (19.3), 33.09 (26.1), 13.26 (32.3)

* Verhouding van die integrasie van die pieke teenwoordig uitgedruk as %. † Die seine in elke spektrum met 'n integrasie van minder as 5% en wat in ander spektra voorkom is ook aangetoon terwyl dié wat slegs een keer voorkom geignoreer is om die interpretasie van die spektra te vereenvoudig.

Tabel 2.21 Die HD-HT $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-data van die $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PBu}_3$ -mengsel (1:4) in toluen- $d_8/\text{CD}_3\text{Cl}$

Temperatuur (°C)	δ (dpm), (%)*
30	53.3 (20.7), 50.3 (46.4), 37.95 (6.0), 33.25 (5.3), -30.3 (14.2), ander (7.4)†
100	50.4 (26.1), 38.5 (6.8), 32.5 (2.8), 29.4 (4.6), 22.9 (22.6), -28.9 (31.3), ander (5.8) †
125	38.2 (8.9), 32.8 (9.7), 29.0 (9.2), 23.1 (43.4), -28.2 (28.8)
150	38.7 (6.8), 33.8 (12.8), 29.7 (11.6), 23.6 (42.4), -28.5 (26.5)
170	34.51 (15.7), 30.43 (21.3), 24.25 (45.4), -30.0 (15.4), ander (2.2) †
170 (na 40 minute)	49.2 (24.6), 34.7, 33.3 (14.3), 30.8 (18.1), 24.8 (26.3), -27.3 (16.7)
170 (na 90 minute)	49.7 (73.1), 31.3 (9.4), -27.0 (17.5)
30 (na 170 °C)	94.5 (8.3), 46.8 (46.1), 34.2 (10.8), 30.3 (10.6), -30.2 (18.1), ander (6.1) †
30 (na druk verlaging)	48.8 (52.9), 35.1 (12.9), 30.2 (11.5), 36.2 (22.7)

* Verhouding van die integrasie van die pieke teenwoordig uitgedruk as %. † Die seine in elke spektrum met 'n integrasie van minder as 5% en wat in ander spektra voorkom is ook aangetoon terwyl dié wat slegs een keer voorkom geïgnoreer is om die interpretasie van die spektra te vereenvoudig.

Bespreking van die spektra van 5 en 7 in [BMIM][CF₃SO₃]

Die HD-HT $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-spektroskopiese data vir **5** en **7** opgeneem in [BMIM][CF₃SO₃] is onderskeidelik in Tabel 2.22 en Tabel 2.23 saamgevat. Die dimetalliese sout **5** is die hoofspesie ($\delta \sim 29$) in albei eksperimente. Geen seine vir **7** is by temperature bo 125°C waargeneem nie.

Tabel 2.22 Die HD-HT ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -KMR-data van $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PMe}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (5) in $[\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]/\text{CD}_3\text{Cl}$

Temperatuur (°C)	δ (dpm), (%)*
30	27.39 (100)
100	26.22 (100)
125	25.93 (100)
150	29.38 (19.1), 25.24 (80.9)
170 (na 2 minute)	30.27 (63.4), 25.11 (36.6)
170 (na 10 minute)	30.31 (77.0), 24.80 (9.9), -1.00 (7.1), ander (6) †
170 (na 30 minute)	30.32 (80.6), 24.76 (4.2), -0.92 (9.1), ander (6.1) †
170 (na 90 minute)	30.34 (83.2), 24.79 (4.0), -0.82 (7.2), ander (5.6) †
30 (na 170 °C)	86.34 (5.9), 30.80 (73.6), 25.88 (5.6), 1.67 (10.6), ander (4.3) †
30 (na druk verlaging)	30.80 (77.6), 25.38 (5.1), -0.44 (10.5), ander (6.8) †

* Verhouding van die integrasie van die pieke teenwoordig uitgedruk as %. † Die seine in elke spektrum met 'n integrasie van minder as 5% en wat in ander spektra voorkom is ook aangetoon terwyl dié wat slegs een keer voorkom geïgnoreer is om die interpretasie van die spektra te vereenvoudig.

Tabel 2.23 Die HD-HT ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -KMR-data van $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PMe}_3)_2$ (7) in $[\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]/\text{CD}_3\text{Cl}$

Temperatuur (°C)	δ (dpm), (%)*
30	27.69 (86.7), 8.19 (5.0), 2.09 (8.32)
100	26.30 (100)
125	26.00 (100)
100 (na 150°C ns = 54) ^a	30.80 (80.97), 26.54 (5.3), 25.41 (7.0), -0.24 (3.9), ander (2.83) †
100 (na 150°C ns = 208) ^a	30.77 (80.6), 26.44 (6.2), 25.35 (7.2), -0.33 (3.2), ander (2.8) †
30 (na druk verlaging)	30.78 (45.2), 27.87 (44.2), 25.35 (6.27), -0.90 (1.3), ander (3.03) †

* Verhouding van die integrasie van die pieke teenwoordig uitgedruk as %, a) ns = Aantal skanderings. † Die seine in elke spektrum met 'n integrasie van minder as 5% en wat in ander spektra voorkom is ook aangetoon terwyl dié wat slegs een keer voorkom geïgnoreer is om die interpretasie van die spektra te vereenvoudig.

2.3.8 Voorlopige hidroformileringsstoets van 1-dodekeen met kompleks 4 as katalisator in 1-etiël-3-metielimidiasolium triflaot {[EMIM][CF₃SO₃]} en C₉ – C₁₁-paraffiene as oplosmiddels

Die resultate van die voorlopige hidroformilering van 1-dodekeen in [EMIM][CF₃SO₃] en C₉ – C₁₁-paraffiene is in Tabel 2.24 saamgevat. Die kondisies waaronder die hidroformileringsreaksies uitgevoer is, is nie geoptimeer nie en die herhaalbaarheid van dié reaksies is nog nie ondersoek nie. Slegs 24.7% (5.5% + 19.2%) van die 1-dodekeen is na aldehyede en alkohole omskakel in [EMIM][CF₃SO₃] in vergelyking met die 49.4% (7.5% + 41.9%) omskakeling in C₉ - C₁₁-paraffiene as oplosmiddel. Die verskil kan moontlik toegeskryf word aan die laer oplosbaarheid van die 1-dodekeen asook sintesegas (CO/H₂) in [EMIM][CF₃SO₃]. Hierdie sisteem bevat ook twee fases nl. die ioniese vloeistof waarin die katalisator opgelos is en die organiese substraat. In die sisteem waarin C₉ – C₁₁-paraffiene as oplosmiddel gebruik is, is slegs een organiese fase teenwoordig. Die maksimum hoeveelheid katalisator is dus beskikbaar vir die katalitiese proses in die eenfase sisteem. Die res van die 1-dodekeen is nie omskakel nie, en 'n deel daarvan het isomerisasie ondergaan of is gehidrogeneer.

Tabel 2.24 Hidroformilering^a van 1-dodekeen met kompleks 4 as katalisator

Oplosmiddel	Aldehyede (%)	Alkohole (%)	<i>n</i> -Aldehyede (%)	<i>n</i> -Alkohole (%)	<i>n</i> / <i>i</i> ^b
[EMIM][CF ₃ SO ₃]	5.5	19.2	52.3	73.6	6.9
C ₉ – C ₁₁ -paraffiene	7.5	41.9	21.0	64.0	8.5

^aTemperatuur = 170°C; CO/H₂ (1:2) druk = 7.0 x 10⁶ Pa; reaksietyd 36 uur; katalisator konsentrasie = 1000 dpm Co. ^b *n*/*i* = *n*-alkohol : *iso*-alkohol

Soos verwag word vir fosfen-gemodifiseerde kobalt katalisatore, is meer alkohole (19.2% en 41.9%) as aldehyede (5.5% en 7.5%) in albei oplosmiddels gevorm. Die persentasie gevormde *n*-alkohole (73.6%) in [EMIM][CF₃SO₃] is hoër as die persentasie gevormde *n*-alkohole (64%) in C₉ – C₁₁-paraffiene. Die *n*/*i*_(tot)-verhouding (2.8) in [EMIM][CF₃SO₃] is dus hoër in vergelyking met die *n*/*i*_(tot)-verhouding (1.8) in C₉ – C₁₁-paraffiene (*n*/*i*_(tot) = *n*-alkohole : alle *iso*-alkohole). Die *n*/*i*-

verhouding vir die hidroformilering in [EMIM][CF₃SO₃] (6.9) is egter laer as die *n/i*-verhouding (8.5) in C₉ – C₁₁-paraffiene. Die verskil in die *n/i_(tot)*-verhouding kan toegeskryf word aan 'n groter isomerisasie van die 1-dodekeen wat in die C₉ – C₁₁-paraffiene (28.4%) as in [EMIM][CF₃SO₃] (15.7%) plaasgevind het en omdat 'n groter hoeveelheid *n*-aldehyede in die ioniese vloeistof nie na die finale alkohole omgeskakel is nie (% isomerisasie = % van 3 en hoër alkohole van die totale hoeveelheid alkohole gevorm). 'n Groter persentasie interne alkohole het dus in die C₉ – C₁₁-paraffiene gevorm as in [EMIM][CF₃SO₃], al is die *n/i*-verhouding (8.5) vir die C₉ – C₁₁-paraffiene groter as die *n/i*-verhouding (6.9) vir die [EMIM][CF₃SO₃] oplosmiddel. Die rede vir die verskil in die isomerisasie van die olefiniese dubbelbinding in toluen (en dus moontlik ook in C₉ – C₁₁ paraffiene) en ioniese vloeistowwe word toegeskryf aan die ioniese vloeistof wat die kationiese tussenprodukte met terminale olefiene stabiliseer terwyl die meer stabiele interne olefiene meer geredelik in toluen vorm [34].

Geen seine is in die ³¹P-¹H-KMR-spektrum van die [EMIM][CF₃SO₃] fase (onderste laag) na die hidroformilering reaksie waargeneem nie, maar die spektrum van die organiese fase (dodekeen en produkte) het wel seine getoon. Dit dui daarop dat die hidroformilering hoofsaaklik in die organiese fase plaasgevind het. Die katalisator het dus van die ioniese fase na die organiese fase geloog tydens die hidroformilering.

2.4 Samevatting en moontlike verdere ondersoeke

Die tiasolium ioniese soute (1-3) is suksesvol gesintetiseer en gekarakteriseer. Die bindings kwalifiseer nie as ioniese vloeistowwe nie as gevolg van te hoë smeltpunte {1 (173 – 174°C), 2 (183 – 185°C) en 3 (> 360°C)}. Die soute is ook nie baie oplosbaar in organiese oplosmiddels nie en die verdere gebruik van die bindings is dus ongelukkig nie moontlik nie – behalwe in reaksies wat by baie hoë temperature uitgevoer word. Deprotonering van die tiasoliumkatioon (met BuLi) om 'n karbeenkompleks *in situ* te skep was nie suksesvol nie as gevolg van die lae oplosbaarheid van die produkte (1 - 3). Die smeltpunte van die ioniese soute kan verlaag word deur langer ketting *N*-substituenten in plaas van die butielgroep (soos in 1 - 3) te gebruik. Indien die tiasolium ioniese vloeistowwe (smeltpunte < 100°C) berei kan word, kan die moontlikhede wat in 2.1.2 bespreek is, verder ondersoek word. Die ioniese vloeistowwe kan dus met 'n basis

behandel word om moontlik karbeenkomplekse *in situ* te berei. Die deprotonering van die [BMTz]-kation is dan 'n bron van vry karbeenligande. Die ioniese vloeistowwe kan die oplosmiddels wees en terselfdertyd 'n bron van ligande wees.

Fosfienkomplekse 4 - 7 is suksesvol berei en volledig gekarakteriseer. Die kristalle en molekulêre struktuur van kompleks 5 is ook bepaal. Die HD-HT $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}$ -KMR spektra van komplekse 4 - 7 toon dat polêre oplosmiddels soos die ioniese vloeistof die vorming van die dimetalliese soute 4 en 5 bevorder soos vir spektra opgeneem in *i*-BuOH en dioksaan gerapporteer is [19]. In toluen- d_8 word die vorming van die hidriedkompleks, $\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{PBu}_3)$, waargeneem ($\delta \sim 44$) [19] wat nie in [BMIM][CF₃SO₃] voorkom nie. In die ioniese vloeistof is 'n onbekende spesie ($\delta \sim 14$) die hoofspesie onder hidroformileringskondisies. 'n Soortgelyke onbekende sein is nie vir die PMe₃-komplekse (5 en 7) in [BMIM][CF₃SO₃] waargeneem nie. In die spektra van die Co₂(CO)₈/PBu₃-mengsel (1:4) in toluen is PBu₃ ($\delta \sim -30$) deurgaans teenwoordig terwyl geen sein vir vry PBu₃ in [BMIM][CF₃SO₃] by temperature bo 100°C waargeneem is nie. Die dimetalliese sout 5 ($\delta \sim 29$) is die hoofspesie vir beide komplekse 5 en 7 in [BMIM][CF₃SO₃]. Die spektra opgeneem tydens die huidige studie toon baie meer pieke as wat voorheen gerapporteer is [19]. Alle teenwoordige spesies kon nie geïdentifiseer word nie en 'n hoë druk infrarooistudie sal waarskynlik waardevolle inligting oor die onbekende spesies verskaf.

Onder die gekose, nie-geoptimeerde hidroformileringskondisies was die omskakeling van 1-dodekeen na aldehiede en alkohole laag (24.7%) in die ioniese vloeistof [EMIM][CF₃SO₃] en beter (49.4%) in C₉ – C₁₁-paraffiene. Die hidroformilering van langketting olefiene in die ioniese vloeistof toon 'n laer persentasie isomerisasie {[EMIM][CF₃SO₃] (15.7%)} van die olefiniese dubbelbinding in vergelyking met die isomerisasie (28.4%) tydens die hidroformilering in C₉ – C₁₁-paraffiene. Dit word weerspieël in die $n/i_{(tot)}$ -verhoudings. Die $n/i_{(tot)}$ -verhouding (2.8) in [EMIM][CF₃SO₃] is hoër as die $n/i_{(tot)}$ -verhoudings (1.8) vir C₉ – C₁₁-paraffiene, maar die n/i -verhouding (6.9) vir hidroformilering in [EMIM][CF₃SO₃] is egter laer as die n/i -verhouding (8.5) vir C₉ – C₁₁-paraffiene. Die invloed van ioniese vloeistowwe op die isomerisasie van alkene tydens die hidroformileringsproses behoort ook verder ondersoek word. Indien 'n ioniese vloeistof gevind kan word waarin meer 1-dodekeen omgeskakel word en meer van die gevormde *n*-aldehiede na *n*-alkohole omgeskakel word sou die katalitiese hidroformilering in ioniese

vloeistowwe 'n industriële opsie word mits die loging van die katalisator na die substraat beperk word. Studies om loging so ver moontlik uit te skakel word tans in ons laboratorium onderneem.

2.5 Eksperimenteel

2.5.1 Algemeen

Alle reaksies is onder 'n positiewe stikstofdruk met standaard vakuumllyn- en Schlenkbuis tegnieke uitgevoer. Glasware is by 110 °C gedroog en onder vakuüm afgekoel voor dit gebruik is.

Alle oplosmiddels is gedroog en gedistilleer voor gebruik. THF, diëtleter, pentaan, heksaan is oor KOH gedroog. Pentaan, heksaan en toluen is verder oor molekulêre siwwe (4Å) gedroog. THF, diëtleter, pentaan, heksaan is dan oor natrium gedroog en in die teenwoordigheid van bensofenoon en diëtieleenglikoldimeteleter (slegs vir heksaan en pentaan), as indikators, gedistilleer. Metanol is oor molekulêre siwwe (4 Å) gedroog en gedistilleer. CH₂Cl₂ is oor CaH₂ gedistilleer.

Alle ¹H- en ¹³C-^{{1}H}-KMR-spektra is opgeneem in geskikte gedeutereerde oplosmiddels (van Aldrich aangekoop) relatief tot TMS met 'n Varian VXR 300 apparaat of 'n Varian VXR 600 by 25 °C. Die infrarooispektra is met 'n Perkin Elmer 1600 Series FTIR gemeet. Massaspektra is met 'n VGA 70-70E massaspektrometer (FAB), Finnigan Matt 8200 massaspektrometer by 70 eV (1.12 x 10⁻¹⁷ J) (EI) of 'n AMD 604 instrument by 70.2 eV (EI) bepaal. Smeltpunte is met 'n gestandardiseerde Buchi 535 apparaat bepaal. 'n Bruker Avance 500 MHz KMR-spetrofotometer is vir die opnames van die HD-HT ³¹P-^{{1}H}-KMR-spektra gebruik. 'n 10 mm Hoë druk-hoë temperatuur Roe-tipe KMR-buis (HD-HT-KMR-buis) is in die opnames van die spektra gebruik. Die HD-HT-KMR-buis bestaan uit 'n enkelkristal saffier buis (vervaardig deur Saphikon, VSA) met 'n titaan kop (vervaardig deur die Universiteit van Amsterdam). Die volle HD-HT-KMR-buis is by die Universiteit van Amsterdam gebou. Die Sasol nommer van die KMR-buis wat gebruik is, is R6. 'n 50 cm³ Parr reaktor is vir die hidroformilering van 1-dodekeen gebruik. Die gas chromatografiese data is met 'n Agilent 6890 GC spektrometer opgeneem.

Komplekse 4-7 [19], [BMIM][CF₃SO₃], [EMIM][CF₃SO₃] [35] en Na₂PdCl₄ [36] is volgens literatuur voorskrifte berei. [BMTz][Br] is berei volgens die metode waarop 1-butiel-4-metielimidazolium chloried [BMIM][Cl] berei is [37]. Die ander chemikalieë PdCl₂ (Aldrich), NaCl (Saarchem), FeCl₂·4H₂O, (Saarchem), MgSO₄ (Assosiated Chemical Enterprises), CO gas (99.97% min suiwerheid) (Afrox), Co₂(CO)₈ (Fluka), *n*-Bu₃ (Aldrich), PMe₃ (Aldrich) is aangekoop en sonder verdere suiwering gebruik. Die 1-dodekeen en die C₉ – C₁₁-paraffiene is deur Sasol verskaf. CoCl₂ is watervry verkry deur die CoCl₂·6H₂O (M&B Laboratory Chemicals) met behulp van 'n Dean Stark buis in chlorobenseen te droog.

2.5.2 Bereiding van [BMTz]₂[CoCl₂Br₂] (1)

CoCl₂ (0.347g, 2.67 mmol) en 3-butiel-4-metieltiasolium bromied (1.102g, 4.67 mmol) is in metanol (40 cm³) opgelos, waarna dit oornag onder terugvloei kondisies verhit is. Die pienk-pers reaksiemengsel is gekonsentreer deur die metanol in te damp en die konsentraat is in die yskas (-15 - -20°C) geplaas vir kristallisatie. Blou kristalle het oornag gevorm en die kristalle was geskik vir 'n X-straal enkelkristal data opname.

Opbrengs : 1.02g (63%)

Smeltpunt : 173 – 174 °C

2.5.3 Bereiding van [BMTz]₂[PdCl₄] (2)

Na₂PdCl₄ (0.558g, 1.89 mmol) en 3-butiel-4-metieltiasolium bromied (0.892g, 3.78 mmol) is in metanol (40 cm³) oornag onder terugvloei kondisies verhit. Die helder bruin reaksiemengsel is toegelaat om kamertemperatuur te bereik en 'n rooi-bruin neerslag het gevorm. Die neerslag is afgefiltreer en 3 maal met metanol (3 x 10 cm³) gewas waarna dit onder vakuum gedroog is. Die mikrokristallyne produk is vir die karakterisering van 2 gebruik. Die herkristallisatie van 2 was nie suksesvol nie.

Opbrengs : 0.91 g (86%)

Smeltpunt : 183 - 185 °C

2.5.4 Bereiding van [BMTz]₂[FeCl₂Br₂] (3)

Die geel reaksiemengsel van FeCl₂·4H₂O (0.369g, 1.99 mmol) en 3-butiel-4-metieltiasolium bromied (0.940g, 3.98 mmol) in metanol (40 cm³) is oornag onder terugvloei kondisies verhit. Nadat die reaksiemengsel toegelaat is om kamertemperatuur te bereik is dit oor MgSO₄ gedroog vir 2 ure, waarna die MgSO₄ weer afgefiltreer is. Die heldergeel filtraat is onder vakuum droog gedamp. Die mikrokristallyne produk is vir die karakterisering van 3 gebruik. Die herkristallisatie van kompleks 3 was nie suksesvol nie.

Opbrengs : 0.76 g (64%)

Smeltpunt : > 360 °C

2.5.5 Bereiding van Co₂(CO)₆(PMe₃)₂ (7)

[(CO)₃Co(PMe₃)₂][Co(CO)₄] (1.616 g, 3.467 mmol) is oornag in THF (40cm⁻¹) by 80°C onder terugvloei kondisies verhit. Die oranje-geel oplossing het donker rooi geword en is na kamertemperatuur afgekoel nadat die reaksie voltooi is. Die THF is onder vakuum afgedamp en 'n donker rooi neerslag het gevorm. Kompleks 7 is met diëtleter geëkstraheer en die donker rooi diëtleter oplossing is oor MgSO₄ gefiltreer waarna die diëtleter onder vakuum verwyder is. Die donker rooi neerslag is onder vakuum gedroog en die mikrokristallyne produk is vir die karakterisering van 7 gebruik.

Opbrengs: 0.835 g (55%)

Smeltpunt: 110°C (ontbind)

2.5.6 Struktuur van $[\text{BMTz}]_2[\text{CoCl}_2\text{Br}_2]$ (1)

Die kristal- en molekulêre struktuur van kompleks 1 is deur Dr C Esterhuysen (Departement Chemie, Universiteit van Stellenbosch) opgelos. 'n Blou prismatiese kristal van kompleks 1 is op 'n glasvesel gemonteer en na 'n Nonius Kappa CCD diffraktometer oorgedra. Die data is met monochromatiese Mo-K α -straling van golflengte (λ) 0.17073 Å opgeneem en vir Lorentz- en polarisasie effekte gekorrigeer. Die posisie van die swaarste atoom is deur 'n Patterson-sintese bepaal en anisotropiese verplasingparameters is vir al die ander atome (behalwe die H-atome) gebruik. Die H-atome is in berekende posisies geplaas. Die rekenaar program SHELX-97 is vir die struktuurbevestiging en verfyning van die atoomkoördinate gebruik. Tabel 2.25 som die belangrikste kristaldata en verfyningsparameters vir kompleks 1 op. Bykomende inligting aangaande die struktuur is verkrygbaar by prof. H.G. Raubenheimer, Departement Chemie, Universiteit van Stellenbosch.

2.5.7 Struktuur van $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PMe}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (5)

Die kristal- en molekulêre struktuur van kompleks 5 is deur Dr C Esterhuysen (Departement Chemie, Universiteit van Stellenbosch) opgelos. Die struktuurbevestiging is gedoen soos dit vir kompleks 1 beskryf is. Die belangrikste kristaldata en verfyningsparameters vir kompleks 5 is in Tabel 2.26 opgesom. Bykomende inligting aangaande die struktuur is verkrygbaar by prof. H.G. Raubenheimer, Departement Chemie, Universiteit van Stellenbosch.

2.5.8 Die opname van hoë druk KMR-spektra

Die kobaltkomplekse (Tabel 2.16) is vooraf in $[\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ of toluen- d_8 onder stikstof atmosfeer opgelos by kamertemperatuur. Die oplossings is dan na die byvoeging van CD_2Cl (1.5 cm^3) onder stikstof atmosfeer na die HD-HT-KMR-buis oorgebring. Die buis is dan met sintesegas $[5.5 \times 10^6 \text{ Pa Co}/\text{H}_2 (1:2)]$ oornag geëkwilibreer. Voor die opname van die KMR-spektra is verseker dat die druk van die sintesegas in die KMR-buis $5.5 \times 10^6 \text{ Pa}$ is. Die hoë druk KMR-spektra is by 30°C, 100°C, 125°C, 170°C, 30°C (nadat die hoë druk KMR-buis afgekoel het vanaf

170°C) en 30°C (nadat die druk van die hoë druk KMR-buis verlig is) opgeneem. Die resultate is in Tabelle 2.17 tot 2.23 aangetoon.

2.5.9 Die hidroformilering van 1-dodekeen met kompleks 4 as katalisator

Die kompleks 4 (133 mg, 1000 dpm Co), 1-dodekeen (7.58g, 10 cm³) en [EMIM][CF₃SO₃] (14.18g, 10 cm³) is onder stikstof atmosfeer in die reaktor (Parr) geplaas. Die reaktor is met behulp van 'n verhittingsmantel na 170°C gebring terwyl die reaksiemengsel teen die maksimum spoed (1200 rpm) meganies geroer is. Nadat die temperatuur van die reaktor by 170°C gestabiliseer het, is die sintesegas {CO/H₂ (1:2), 7.0 x 10⁶ Pa} vanaf 'n Ballast silinder tot die reaktor toegevoeg. Die Ballast silinder, vooraf gelaai met CO/H₂ (1:2), het die druk van die reaktor reg deur die eksperiment konstant gehou met behulp van 'n druk reguleerder. Die Ballast silinder is ook van die omgewing geïsoleer om druk veranderinge wat mag voorkom as gevolg van temperatuur veranderinge tot 'n minimum te beperk. Die druk van die Ballast silinder, temperatuur van die Ballast silinder en die reaktor is met behulp van 'n rekenaar gemonitor. Die reaksiemengsel is oornag (36 uur) by 170°C en 'n konstante druk {CO/H₂ (1:2), 7.0 x 10⁶ Pa} geroer. Die reaksietyd is tot 36 uur verleng omdat geen sigbare verandering in die druk van die Ballast silinder waargeneem is nie. Die afname in die druk van die Ballast silinder toon die tempo van die gebruik van sintesegas (dus die reaksietempo) aan. Na die reaksietyd is die reaktor na kamertemperatuur gebring en die druk van die reaktor opgehef. Die geel organiese laag (boonste laag) is met behulp van gas chromatografie geanaliseer. Die ³¹P-¹H-KMR-spektrum van die organiese laag (boonste laag) en die [EMIM][CF₃SO₃] laag (onderste laag) is opgeneem.

Die hidroformilering van 1-dodekeen met kompleks 4, as katalisator, in C₉ – C₁₁-paraffiene, as oplosmiddel, is op dieselfde wyse as hierbo beskryf. Die kompleks 4 (133 mg, 1000 dpm Co), 1-dodekeen (7.58g, 10 cm³) en C₉ - C₁₁-paraffiene (14.18g, 19.42 cm³) is onder 'n stikstof atmosfeer in die reaktor (Parr) geplaas. Die reaksiemengsel is met behulp van gas chromatografie geanaliseer.

Tabel 2.25 Kristaldata en struktuurverfyning van kompleks [BMTz]₂[CoCl₂Br₂] (1)

Empiriese formule	C ₁₆ H ₀ Br ₂ Cl ₂ CoN ₂ S ₂
Molêre massa	573.95 g.mol ⁻¹
Temperatuur	150(2) K
Golflengte	0.71073Å
Kristalsisteem	Monoklinies
Ruimtegroep	C2/c
Eenheidseldimensies	a = 16.3233(5) Å; α = 90.00° b = 10.1413(3) Å; β = 108.6590(10)° c = 15.5065(6) Å; γ = 90.00°
Volume	2532.02 (14) Å ³
Berekende digtheid (g/cm ³)	1.568
Z	4
Absorpsiekoëffisient (μ/cm ⁻¹)	4.384
Absorpsiekorreksies	Geen
F (000)	1092
Kristalgrootte	0.4 x 0.3 x 0.23 mm
θ-gebied vir data opname	2.40 ≤ θ ≤ 27.56°
<i>hkl</i> -gebiede	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 21, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Refleksies opgeneem	7220
Unieke refleksies gebruik vir verfyning	2795
Data / parameters	176
Hoogste piek	0.564
Diepste holte	1.039
Finale R-indeks [I > 2σ(I)]	R = 0.0357, wR = 0.0907
R-indeks (alle data)	R = 0.0498, wR = 0.0978

Tabel 2.26**Kristaldata en struktuurverfyning van kompleks $[(\text{CO})_3\text{Co}(\text{PMe}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (5)**

Empiriese formule	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{Co}_2\text{O}_7\text{P}_2$
Molêre massa	466.07 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Temperatuur	173 (2) K
Golflengte	0.71073 Å
Kristalsisteem	Monoklinies
Ruimtegroep	$\text{P2}_1/\text{n}$
Eenheidseldimensies	$a = 8.77710(10)$ Å; $\alpha = 90.00^\circ$ $b = 115.5733(2)$ Å; $\beta = 104.5460(10)^\circ$ $c = 15.5027(10)$ Å; $\gamma = 90.00^\circ$
Volume	2051.12 (5) Å ³
Berekende digtheid (g/cm^3)	1.509
Z	4
Absorpsiekoëffisient (μ/cm^{-1})	1.800
Absorpsiekorreksies	Geen
F (000)	944
Kristalgrootte	0.31 x 0.29 x 0.25 mm
θ -gebied vir data opname	$1.88 \leq \theta \leq 27.47^\circ$
<i>hkl</i> -gebiede	$-11 \leq h \leq 10, -20 \leq k \leq 18,$ $-14 \leq l \leq 20$
Refleksies opgeneem	11166
Unieke refleksies gebruik vir verfyning	4692
Data / parameters	290
Hoogste piek	0.243
Diepste holte	-0.267
GoF (Goodness of fit)	1.034
Finale R-indeks [$I > 2\sigma(I)$]	R = 0.0264, wR = 0.0504
R-indeks (alle data)	R = 0.0442, wR = 0.0544

Verwysings

- [1] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2000, **39**, 3772.
- [2] M. Deetlefs, *Ph.D. -proefskrif*, Universiteit Stellenbosch, 2001.
- [3] J. H. Davis, Jr., K. Forrester, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 1621.
- [4] T. Welton, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 2071.
- [5] C. C. Brasse, U. Englert, A. Salzer, *Organometallics*, 2000, **19**, 3818.
- [6] P. Wasserscheid, H. Waffenschmidt, P. Machnitzki, K. W. Kottsieper, O. Stelzer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2001, 451.
- [7] Y. Chauvin, L. Mussmann, H. Olivier, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 2698.
- [8] M. F. Sellin, P. B. Webb, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2001, 781.
- [9] Celanese GmbH (H. Bahrmann), US 6.114.272 (2000) en US 6.025.529 (2000).
- [10] Inst. Francais Du Petrol (FR) (Y. Chauvin, M. Lothar, H. Olivier), US 5.874.638 (1999).
- [11] Inst. Francais Du Petrol (FR) (D. Commereuc, S. Drochon), US 6.040.483 (2000).
- [12] L. H. Slaugh, R. D. Mullineaux, *J. Organomet. Chem.*, 1968, **13**, 469.
- [13] M. Beller, J. G. E. Krauter, *J. Mol. Catal. A*, 1999, **143**, 31.
- [14] B. Cornils, W. A. Herrmann, R. W. Eckl, *J. Mol. Catal. A*, 1997, **116**, 27.
- [15] R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 4023.
- [16] A. Salvini, P. Frediani, S. Maggini, F. Piacenti, *J. Mol. Catal. A*, 2001, **172**, 127.
- [17] L. Rosi, F. Piacenti, M. Bianchi, P. Frediani, A. Salvini, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, 67.
- [18] M. J. Mirbach, M. F. Marlis, A. Saus, N. Topalsavoglou, T. N. Phu, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 7594.
- [19] K. W. Kramarz, R. J. Klingler, D. E. Fremgen, J. W. Rathke, *Catalysis Today*, 1999, **49**, 339.
- [20] O. Vohler, *Chem. Ber.*, 1958, **91**, 1235.
- [21] L. Rosi, A. Slavini, M. Bianchi, P. Frediani, F. Piacenti, *J. Organomet. Chem.*, 1997, **535**, 143.
- [22] A. R. Manning, *J. Chem. Soc. (A)*, 1968, 1018.
- [23] A. R. Manning, *J. Chem. Soc. (A)*, 1968, 1135.
- [24] P. B. Hitchcock, K. R. Seddon, T. Welton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 2639.

- [25] B. E. Mann, B. F. Taylor, *¹³C NMR Data for Organometallic Compounds* (Eds. P. M. Maitlis, F. G. A. Stone, R. West), Academic Press, London, 1981, p. 3.
- [26] E. Pretch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds* (Translated from German to English by K. Biemann), 2^{de} Uitgawe, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1989, p. C10.
- [27] L. M. Haines, M. H. B. Stiddard, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1969, **12**, 53.
- [28] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics: A Concise Introduction*, 1^{se} Uitgawe, VCH, Weinheim, 1989, p. 229.
- [29] E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, S. Craddock, *Structural Methods in Inorganic Chemistry*, 2^{de} Uitgawe, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1991, p. 187 – 189.
- [30] R. A. Jones, M. H. Seeberger, A. L. Stuart, B. R. Whittlesey, T. C. Wright, *Acta Cryst.*, 1986, **C42** 399.
- [31] J. H. MacNeil, A. C. Chiverton, S. Fortier, M. C. Baird, R. C. Hynes, A. J. Williams, K. F. Preston, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 9834.
- [32] L. M. Clarkson, K. McCrudden, N. C. Norman, L. J. Farrugia, *Polyhedron*, 1990, **9**, 2533.
- [33] L. Brammer, J. C. Mareque Rivas, D. Zhao, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 5512.
- [34] O. Stenzel, H. G. Raubenheimer, C. Esterhuysen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, in druk
- [35] P. Banhôte, A. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 1168.
- [36] F. Ozawa in *Synthesis of Organometallic Compounds, A Practical Guide* (Ed. S. Komiyama), John Wiley & Sons, Chichester, 1997, p. 285.
- [37] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 1263.

HOOFSTUK 3

Die bereiding van karbeenkomplekse van rodium wat as potensiële katalisatore in die hidroformileringsproses gebruik kan word

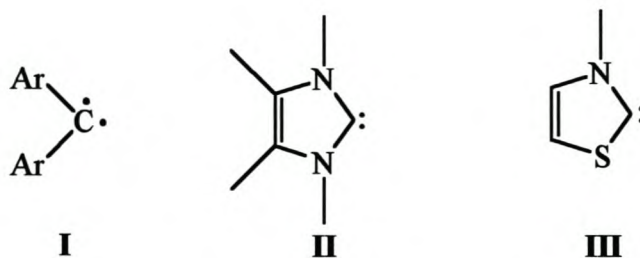
3.1 Inleiding en doelwitte

3.1.1 Bekende studies

Karbene is neutrale verbindings met divalente koolstofatome wat twee nie-bindende elektrone bevat. Hierdie twee elektrone kan dieselfde spin (triplet toestand) of teenoorgestelde spin (singulet toestand) hê [1]. Vir jare is gespekuleer dat karbene 'n belangrike rol as onstabiele tussenprodukte tydens organiese reaksies speel [2,3]. Karbene kon in die verlede nie geïsoleer word nie as gevolg van hul reaktiwiteit. Hulle is wel by 'n paar geleenthede in inerte matrikse by lae temperature gekarakteriseer [4]. Vandag is baie oorgangsmetaalkarbeenkomplekse en selfs vry karbene bekend (*vide infra*). Arduengo het die eerste stabiele vry karbeen naamlik 1,3-di-1-adamantiel-imidasolin-2-ilideen, berei [5]. Die stabiliteit van dié vry karbeen is aanvanklik aan die steriese stabilisering van die 1-adamantiel en aan die delokalisering van die positiewe lading in die imidasoolring toegeskryf. Dié twee faktore is egter nie die deurslaggewende faktor vir die stabiliteit van vry karbene nie.

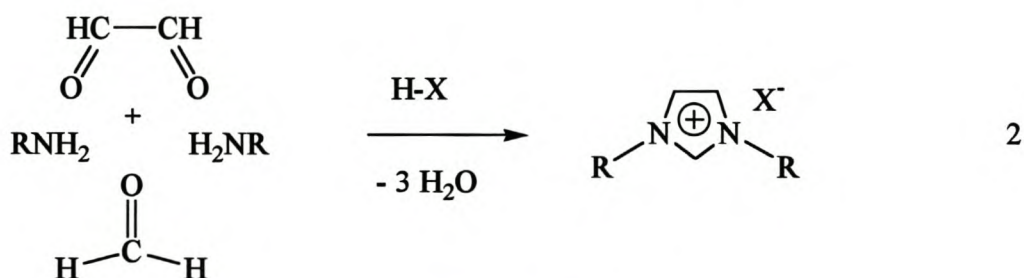
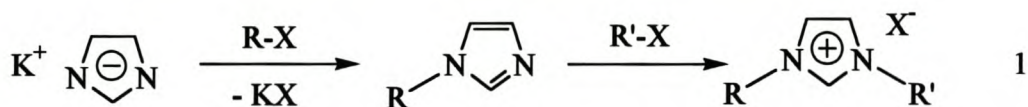
Die isolering van die stabiele vry karbeen $[:\overline{\text{CN}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Me})}]$ [6] het getoon dat die stabiliteit van die vry karbeen nie afhanklik is van steriese effekte nie. Net so het die sintese van die versadigde imidasolin-2-ilideen $[:\overline{\text{CN}(\text{Mes})\text{C}(\text{H})_2\text{C}(\text{H})_2\text{N}(\text{Mes})}]$ (Mes = mesitiel) [7] bewys dat die delokalisering van die positiewe lading in die imidasool ring nie noodsaaklik is vir die stabiliteit van vry karbene nie. Die isolering van bis(diisopropielamino)karbeen, $[:\text{C}\{\text{(H)N}(\text{Me})_2\}_2]$ [8] het getoon dat vry karbene ook nie slegs siklies hoef te wees om stabiel te wees nie. Laasgenoemde verbinding is egter nie so stabiel soos die sikliese vry karbene nie. Die deurslaggewende faktor vir die stabiliteit van die vry karbene is die $p\pi - p\pi$ interaksie van die karbeenkoolstof met die naasliggende heteroatome [9].

Vry karbene kom in die singulet grondtoestande (**II** en **III**, Skema 3.1) sowel as in die triplet toestand (diariël karbene **I**) voor [2]. Slegs die vry karbene in die singulet grondtoestand (**II**) sal verder bespreek word.



Skema 3.1

Die vry karbene (**II**) kan berei word deur die deprotonering van N-gesubstitueerde imidasolium soute [5-7]. Die imidasoliumsoute word berei deur die alkilering van kalium-imidasolied met een ekwivalent alkiel halied, gevolg deur 'n verdere alkilering in posisie 3 met nog 'n ekwivalent alkielhalied (reaksie 1, Skema 3.2). Hierdie metode is egter beperk tot die primêre alkiel haliede. 'n Ander metode is ontwikkel om ander substituentte in posisies 1 en 3 te verkry. Die metode behels die ringsluitingsreaksie van primêre amiene met gliksaal, en formaldehid (reaksie 2, Skema 3.2). Slegs imidasoliumsoute met eenderse R-groepe kan volgens die metode berei word [10].



Skema 3.2

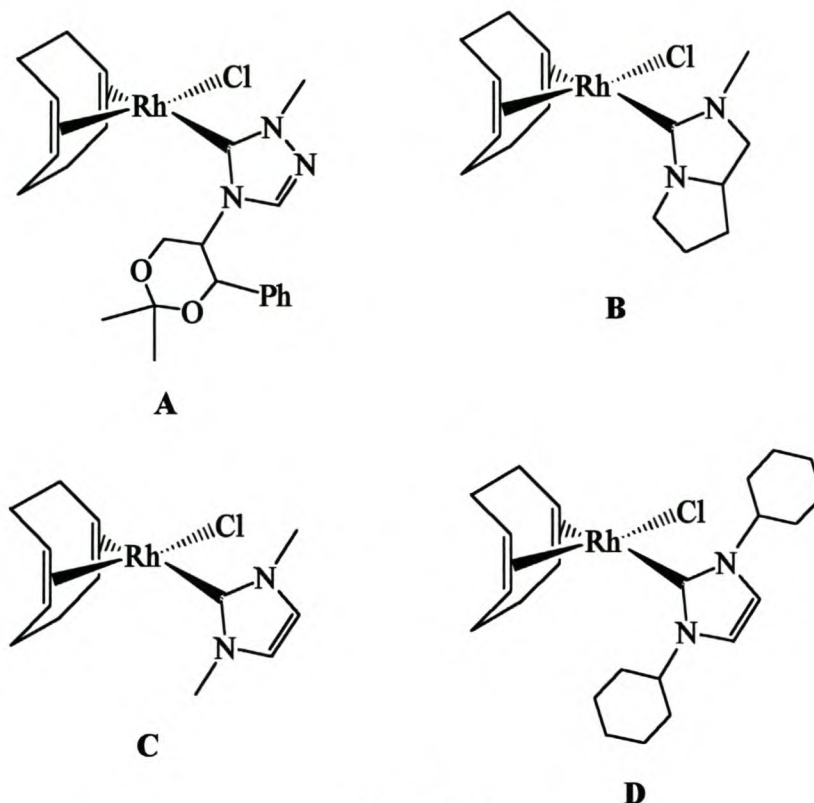
Vry karbene kan ook vanaf die ooreenstemmende imidasooltione berei word deur reaksie met kalium by hoë temperature [3]. Die vry karbeen $[:\overline{\text{CN}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R})}]$ (R = Me, Et, [11] en CH_2Ph [12]) kan ook geskep word deur die termiese klowing van elektronryk olefiene. Oorgangsmetaalkarbeenkomplekse kan op verskeie wyses gesintetiseer word. Die metodes sluit die *in situ* vorming van die karbeenkompleks in. Die oorgangsmetaal voorloper of 'n eksterne basis soos kalium tersiêre butoksied ($\text{KO}t\text{Bu}$) kan die deprotonering van die imidasolium bewerkstellig. 'n Ander metode behels die reaksie van die vry karbeen self (vooraf berei) met die oorgangsmetaal voorloper. Verskeie basisse kan in die bereiding van die vry karbeen gebruik word soos $\text{KO}t\text{Bu}$, NaH , KH en selfs die gedeptoneerde DMSO. Vry karbene reageer met oorgangsmetaalkomplekse en kan brûe in dimere {bv. in $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{COD})]_2$ } kloof of labiele ligande en selfs fosfiene en karboniele substitueer [10].

Imidasolin-2-ilideen tipe-karbeenkomplekse verskil van die Fischer-tipe karbene deurdat die karbene nukleofielies van aard is en geen of min π -terugdonasie plaasvind. Vry karbene bind deur σ -donasie aan oorgangsmetale en nie deur π -donasie soos Fischer karbene nie. Die vry karbene is wel nukleofielies soos Schrock karbene, maar vry karbene is in die singulet grondtoestand terwyl die Schrock karbene in die triplet toestand voorkom [2, 13]

Die eerste kristallyne vry karbeen, 1,3-di-1-adamantiel-imidasolin-2-ilideen is baie stabiel en het 'n smeltpunt van 240 – 241°C [5]. Teoretiese studies (*ab initio*) het bevestig dat die vry karbeen wel in die singulet grondtoestand voorkom [14]. Na die bereiding en karakterisering van die eerste stabiele vry karbeen is vele ander stabiele vry karbene gesintetiseer. 'n Stabiele triasool-afgeleide $[:\overline{\text{CN}(\text{Ph})\text{N}=\text{C}(\text{Ph})\text{N}(\text{Ph})}]$ [4] en 'n tiasool-afgeleide $[:\overline{\text{CN}(\text{R})\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})\text{S}}]$ (R = diisopropielfeniel) [15] vry organiese karbeen is geïsoleer.

Verskeie karbeenkomplekse van rodium (A [16], B [17], C [1], D [18]) (Skema 3.3) is bekend. Herrmann en medewerkers het die deprotonering van die imidasolium soute in 'n vloeibare ammoniak/THF-mengsel by – 30°C uitgevoer [1, 18]. Die opbrengs van die vry karbene was hoër as 95%. Die voordeel van dié oplosmiddelsisteen bo organiese oplosmiddels (gewoonlik THF) is dat die deprotonering vinnig by lae temperatuur plaasvind. Die imidasoliumsoute is ook baie meer

oplosbaar in die mengsel as in die suiwer organiese oplosmiddels. Die vry karbene is daarna met $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{COD})]_2$ gereageer om komplekse **C** en **D** (Skema 3.3) te lewer.



Skema 3.3

Die karbeenkomplesse van rodium is baie stabiel in lug en is vogbestand. Kompleks **C** is in 'n suurstof atmosfeer in toluen onder terugvloei-kondisies vir dae verhit sonder dat enige ontbinding plaasvind [1]. Hierdie eienskappe van dié komplekse maak die gebruik van die komplekse as katalisatore baie voordelig. Indien die produkte, na die hidroformilering van olefiene, met distillasie geskei word sal die katalisator nie ontbind nie. Tydens katalitiese reaksies sal ook geen oormaat ligand nodig wees om te verhoed dat die metaal neerslaan soos in die geval as fosfienligande gebruik word nie. Die vry fosfienligande word ook maklik geoksideer deur suurstof en water en die karbeenciligande nie [20]. Katalisatore met karbene as ligande met die algemene formule $(\text{COD})\text{Rh}\{\overline{=\text{CN}(\text{R})\text{C}(\text{R}')=\text{C}(\text{R}')\text{N}(\text{R})}\}(\text{Cl})$ of $(\text{CO})\text{Rh}\{\overline{=\text{CN}(\text{R})\text{C}(\text{R}')=\text{C}(\text{R}')\text{N}(\text{R})}\}_2(\text{Cl})$ is egter minder aktief in die hidroformilering-reaksie as die bekende komplekse, $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$. Die rede vir die laer aktiwiteit tydens die hidroformilering-proses is dat die nukleofieliese

karbeenligande die elektrondigtheid op die rodium metaalkern verhoog [2]. Die teenwoordigheid van die CO, 'n goeie π -akseptor, kan nie die elektronegatiwiteit op die rodium genoeg verlaag om te verhoed dat die katalitiese aktiwiteit afneem nie.

Hoechst AG [21] het verskeie karbeenkomplekse $(\text{COD})\text{Rh}\{\overline{\text{CN}(\text{Me})\text{CH}=\text{CHN}(\text{Me})}\}(\text{Cl})$ (**C**, Skema 3.3), $[(\text{COD})\text{Rh}\{\overline{\text{CN}(\text{Me})\text{CH}=\text{CHN}(\text{Me})}\}_2][\text{Cl}]$, $[(\text{COD})(\text{Cl})\text{Rh}\{\overline{\text{CN}(\text{Me})\text{CH}=\text{CHN}(\text{Me})}\}_2](\text{CH}_2)_2$, $(\text{CO})_2\text{Rh}\{\overline{\text{CN}(\text{Me})\text{CH}=\text{CHN}(\text{Me})}\}(\text{Cl})$, $(\text{COD})\text{Rh}\{\overline{\text{CN}(\text{Me})\text{CH}=\text{CHN}(\text{Me})}\}(\text{OAc})$ en $(\text{COD})\text{Rh}\{\overline{\text{CN}(\text{R})\text{CH}=\text{CHN}(\text{R})}\}(\text{Cl})$ (**D**, Skema 3.3), as katalisatore vir die hidroformilering van olefiene (propeen, 1-hekseen, 2-hekseen, tetrametietileen, en stireen) gepatenteer. 'n 99% Omskakeling van 1-propeen na aldehyede in toluen is met kompleks **C** (Skema 3.3) verkry. Die katalisator/olefiën verhouding was 1:100000 en die n/i -verhouding was 1:1 vir die hidroformilering van 1-propeen. Die karbeenkomplekse van rodium, $(\text{PPh}_3)(\text{L})\text{Rh}\{\overline{\text{CN}(\text{Ar})\text{CH}=\text{CHN}(\text{Ar})}\}(\text{Cl})$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{CO}$; $\text{Ar} = 2,4,6$ -trimetielbenseen), is as katalisatore in die hidroformilering van stireen gebruik [22]. Vir die hidroformilering van stireen met die karbeenkompleks, $(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}\{\overline{\text{CN}(\text{Ar})\text{CH}=\text{CHN}(\text{Ar})}\}(\text{Cl})$, is die opbrengs 78% en die n/i -verhouding 95:5. Die gebruik van die karbeenkompleks $(\text{PPh}_3)(\text{CO})\text{Rh}\{\overline{\text{CN}(\text{Ar})\text{CH}=\text{CHN}(\text{Ar})}\}(\text{Cl})$ as katalisator, bewerkstellig 'n 80% omskakeling van die stireen met 'n n/i -verhouding van 96:4. Tydens dié hidroformilering word 'n oormaat (10 ekwivalente) PPh_3 by die reaksie mengsel gevoeg. Die kompleks $(\text{PPh}_3)(\text{CO})\text{Rh}\{\overline{\text{CN}(\text{Ar})\text{CH}=\text{CHN}(\text{Ar})}\}(\text{Cl})$ is twee keer so aktief as $(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}\{\overline{\text{CN}(\text{Ar})\text{CH}=\text{CHN}(\text{Ar})}\}(\text{Cl})$.

3.1.2 Doelwitte van hierdie ondersoek

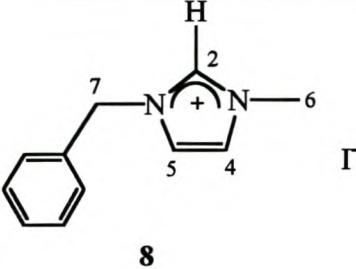
Die doel van die ondersoek is om 'n karbeenkompleks van rodium te sintetiseer en volledig te karakteriseer. Hierdie kompleks kan mettertyd as katalisator in die hidroformilering van olefiene, veral langketting olefiene ($>\text{C}_8$), getoets word. Die aktiwiteit van die komplekse tydens die katalitiese proses sal in gewone organiese oplosmiddels asook in ioniese vloeistowwe ondersoek word. Die hidroformilering van langketting olefiene in 'n organiese oplosmiddel met $[(\text{COD})\text{Rh}\{\overline{\text{CN}(\text{Me})\text{CH}=\text{CHN}(\text{CH}_2\text{Ph})}\}(\text{Cl})]$ (**9**) sal as standaard dien. Soos genoem in die

3.2.2 Die spektroskopiese karakterisering $[\overline{\text{HCN}(\text{Me})\text{CH}=\text{CHN}(\text{CH}_2\text{Ph})}][\text{I}]$ (**8**)

KMR-spektroskopie

Die ^1H - en $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-data van verbinding **8** is in Tabel 3.1 uiteengesit. Die mees ontskernde proton H^2 (lê tussen die N-atome) verskyn by chemiese verskuiwing δ 10.08.

Tabel 3.1 ^1H - en $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-data van verbinding **8** in CD_2Cl_2 (relatief tot TMS)

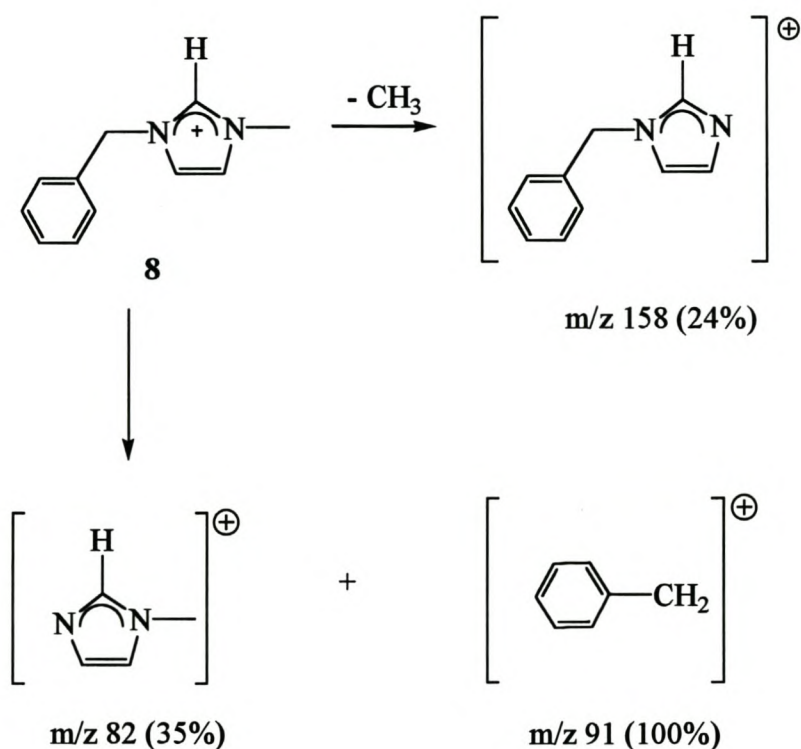
			
Toekenning	δ / dpm	Toekenning	δ / dpm
^1H-KMR		$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$-KMR	
H^2	10.08 (1H, s)	C^2	137.62 (s)
$\text{H}^4, \text{H}^5, \text{H}(\text{Ph})$	7.46 – 7.56 (7H, m)	$\text{C}_{\text{ipso}}(\text{Ph})$	133.98 (s)
H^7	5.61 (2H, s)	$\text{C}_{\text{orto}}(\text{Ph})$	130.20 (s)
H_6	4.04 (3H, s)	$\text{C}_{\text{meta}}(\text{Ph})$	130.31 (s)
		$\text{C}_{\text{para}}(\text{Ph})$	129.92 (s) [23]
		C^5/C^4	124.53 (s)
		C^4/C^5	122.95 (s)
		C^7	53.79 (s)
		C^6	37.55 (s)

Die fenielprotone van die bensielgroep is saam met H^5 en H^4 vanaf δ 7.46 tot δ 7.56 waargeneem. H^7 het as 'n singulet by δ 5.61 verskyn en die CH_3 -groep (H^6) as 'n singulet by δ 4.04 in die ^1H -KMR-spektrum. Die res van die seine kon in die $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-spektrum toegeken word. C^2

resoneer by die laagste veldsterkte met 'n chemiese verskuiwing van δ 137.62. Die twee singulette by δ 124.53 en δ 122.95 is aan C⁴ en C⁵ toegeken.

Massaspektrometrie

Die fragmentasiepatrone van **8** is in Skema 3.5 saamgevat. Die molekulêre ioon is nie in die elektron impak massaspektrum waargeneem nie. Die molekulêre ioon het onmiddelik na ionisering die bensielgroep (-CH₂Ph) verloor en die fragmentione m/z 91 en m/z 82 is waargeneem. Die piek by m/z 91 is ook die basispiek. Die molekulêre ioon het ook in 'n parallele fragmentasieroete die CH₃-groep verloor.



Skema 3.5

3.2.3 Die spektroskopiese karakterisering van $[(\text{COD})\text{Rh}\{\overline{\text{CN}(\text{Me})\text{CH}=\text{CHNCH}_2\text{Ph}}\}(\text{Cl})]$ (**9**)

KMR-spektroskopie

Die ^1H -KMR-data van verbinding **9** is in Tabel 3.2 opgesom. Geen sein is by ongeveer δ 10 waargeneem in die spektrum van **9** soos vir die H^2 -proton in die spektrum van **8** nie. Hierdie waarneming bevestig dat die Rh-atoom in die plek van die H^2 -proton aan die imidasolinilideenligand gebind is. Die twee multiplette by δ 6.82 en δ 6.65 is aan protone H^5 en H^4 toegeken. Die alliliese koppeling tussen die twee protone is baie klein en die koppelingskonstantes kon nie bepaal word nie as gevolg van die lae resolusie van die spektrum.

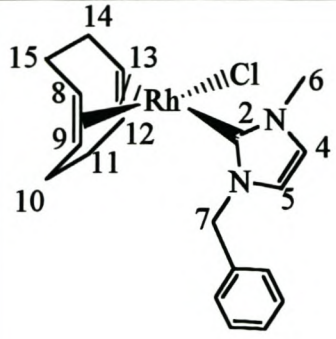
Die twee protone H^{7a} , H^{7b} is diastereotopies. Hulle koppel in 'n AX-spinsisteem en die koppelingskonstante is 15.0 Hz. Die chemiese omgewings van dieselfde twee protone (H^7) in **8** is egter dieselfde en hulle word as 'n singulet in die ^1H -KMR-spektrum van **8** waargeneem. Die metiel- en fenielprotone het in die spektrum verskyn soos verwag word.

Volledige toekennings van al die seine van veral die COD-ligand in soortgelyke verbindings is nog nie van te vore gemaak nie, vandaar 'n redelik breedvoerige bespreking. Die oorblywende seine, almal veroorsaak deur die COD-ligand kan slegs sinvol toegeken word as aangeneem word dat kompleks **9** 'n vierkantig vlak struktuur soortgelyk aan komplekse **A**, **B**, **C** en **D** (Skema 3.3) het. Die substituentte aan die stikstofatome van die karbeenligande in die strukture kom loodreg op die vlak gevorm deur die Rh, Cl en die middelpunte van die dubbelbindings in die COD-ligand voor.

Die twee breë singulette by chemiese verskuiwings δ 5.04 en δ 4.23 is aan protone H^{12} en H^{13} (Skema 3.6) toegeken. Die seine van H^8 en H^9 kom as twee singulette by δ 3.38 en δ 3.25 in die ^1H -KMR-spektrum voor. Die verskil in chemiese omgewings tussen die twee protone H^8 en H^9 is kleiner as die verskil in die chemiese omgewings tussen protone H^{12} en H^{13} . Die protone *trans* tot die Cl-ligand (H^8 en H^9) kom dus by hoër veldsterkte voor en die protone *trans* tot die karbeen (H^{12} en H^{13}) kom dus by laer veldsterkte voor. Die toekennings is gemaak na aanleiding van die bespreking van die olefiniese koolstofatome in die ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -KMR-spektrum van karbeenkompleks **9** (*vide infra*). Kompleks **9** bevat geen simmetrie-element nie (behalwe E wat alle verbindings

besit) en behoort dus aan die C₁-puntgroep. Die olefiniese protone (H⁸, H⁹, H¹² en H¹³) kom elk dus in verskillende chemiese omgewings voor en die protone is as vier singulette waargeneem.

Tabel 3.2 ¹H-KMR-data van verbinding 9 in CDCl₃ (relatief tot TMS)

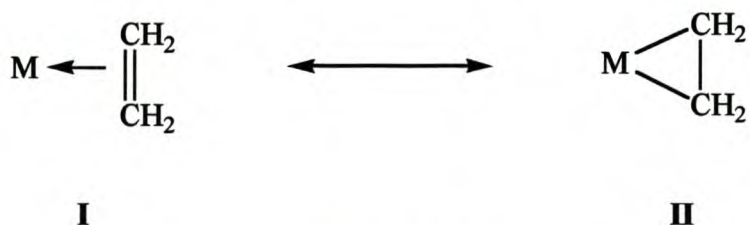
Toekenning	δ / dpm
	
H (Ph)	7.37 (5H, m)
H ⁴ /H ⁵	6.82 (1H, m)
H ⁵ /H ⁴	6.65 (1H, m)
H ^{7a} /H ^{7b}	5.87 (1H, d, ¹ J _{H-H} = 15.00 Hz)
H ^{7a} /H ^{7b}	4.95 (1H, d, ¹ J _{H-H} = 15.00 Hz)
H ⁶	4.11 (3H, s)
H ¹² /H ¹³	5.04 (1H, m)
H ¹³ /H ¹²	4.23 (1H, m)
H ⁸ /H ⁹	3.38 (1H, m)
H ⁹ /H ⁸	3.25 (1H, m)
- <u>H</u> CH-, ekw, COD	2.35 (4H, m)
-H <u>C</u> H-, aks, COD	1.84 (4H, m)

singulette by δ 122.43 en δ 120.48 verskyn en C^7 en C^6 as twee singulette by δ 54.48 en δ 37.77 onderskeidelik.

Tabel 3.3 ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -KMR-data van verbinding **9** in CDCl_3 (relatief tot TMS)

Toekenning	δ / dpm
C^2	183.02 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 51.31$ Hz)
$C_{\text{ipso}}(\text{Ph})$	136.54 (s)
$C_{\text{orto}}(\text{Ph})$	128.21 (s)
$C_{\text{meta}}(\text{Ph})$	128.87 (s)
$C_{\text{para}}(\text{Ph})$	128.10 (s)
C^5/C^4	122.43 (s)
C^4/C^5	120.48 (s)
C^7	54.48 (s)
C^6	37.77 (s)
C^{12}/C^{13}	98.76 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 6.04$ Hz)
C^{13}/C^{12}	98.57 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 6.04$ Hz)
C^8/C^9	68.18 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 16.60$ Hz)
C^9/C^8	67.97 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 15.09$ Hz)
$-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$ (COD)	33.26 (s)
$-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$ (COD)	32.65 (s)
$-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$ (COD)	29.08 (s)
$-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$ (COD)	28.66 (s)

Tydens die π -koördinasie van 'n dubbelbinding aan 'n metaal verander die chemiese verskuiwings van die olefiniese koolstofatome omdat hul hibridisasie van sp^2 na sp^3 in karakter verander. Skema 3.7 stel hierdie situasie vir etileen voor waar **I** die metaal en die swak-gekoördineerde etileen is (sp^2 karakter) en **II** die sterk gekoördineerde etileen aan die metaal (sp^3 karakter). **I** en **II** is dan die twee ekstreme situasies. Die $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-chemiese verskuiwing van **I** is naby aan die van vry etileen, nl. δ 123.3, terwyl **II** se chemiese verskuiwing naby dié van siklopropaan is, nl. δ -2.6. Die chemiese verskuiwings in die $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-spektrum is dus afhanklik van die relatiewe belangrikheid van die π - en σ -bindingswyses in **I** en **II** [25]. Hierdie waarneming is gebruik om die verandering in chemiese verskuiwings van die olefiniese COD-koolstofatome tydens koördinasie aan die rodium in kompleks 9, te interpreteer. Die olefiniese koolstofatome van die vry COD resoneer by δ 129.1 en sal dus met koördinasie, aan die rodium metaal, na 'n hoër veldsterkte skuif afhange van die sterkte van hierdie koördinasie.



Skema 3.7

In die $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-spektrum van 9 is 4 doebllette vir die olefiniese koolstofatome waargeneem. Die 4 doebllette by δ 98.76 ($^1J_{\text{Rh-C}} = 6.04$ Hz), δ 98.57 ($^1J_{\text{Rh-C}} = 6.04$ Hz), δ 68.18 ($^1J_{\text{Rh-C}} = 16.60$ Hz) en δ 67.95 ($^1J_{\text{Rh-C}} = 15.09$ Hz) is aan die olefiniese koolstofatome (C^8 , C^9 , C^{12} en C^{13}) toegeken. Vier doebllette is vir die koolstofatome waargeneem, want rodium-koolstof koppeling het plaasgevind en al vier die olefiniese koolstofatome kom in verskillende chemiese omgewings voor. Die kompleks het lae simmetrie, soos vroeër genoem, en dit verklaar dus die verskil in chemiese omgewings van die koolstofatome (Skema 3.6).

Daar is 'n beduidende verskil in die koppelingskonstantes van die paar doebllette by hoër veldsterkte en die paar doebllette by laer veldsterkte. Hierdie verskil word toegeskryf aan die verskil in die

trans-invloed van die Cl⁻ en die karbeenligand. Die *trans*-invloed van fosfien- en karbeenligande verskil nie veel van mekaar nie en is groter as dié van Cl⁻ [26].

Fosfor het 'n groter *trans*-invloed as Cl⁻ [26]. Dit word geïllustreer deur die bindingslengtes van die rodium met die olefiniese koolstofatome van die COD-ligand in die kristalstrukture van rodiumkomplekse (Tabel 3.4). Die bindingslengtes *trans* tot die P-donor-ligand is konsekwent langer as dié *trans* tot die Cl⁻-ligand.

Tabel 3.4 *Trans*-invloed van P-donor-ligand teenoor Cl⁻-ligand op grond van Rh-C_(COD olefinies)-bindingslengtes

Kompleks	Bindingslengtes (Å)	
	(Rh-C) <i>trans</i> tot P	(Rh-C) <i>trans</i> tot Cl ⁻
[RhCl(COD)P(<i>p</i> -C ₆ H ₄ F) ₃] [27]	2.216(6)	2.130(8)
	2.234(7)	2.097(8)
[RhCl(COD){Ph ₂ PNHP(O)Ph ₂ -P}] [28]	2.231(6)	2.129(6)
	2.247(6)	2.127(6)
[RhCl(COD)(PhP{ <i>m</i> -py(o-OMe) ₂ } ₂)] [29]	2.204(8)	2.121(8)
	2.234(7)	2.144(8)

Die kristallografiese data van *cis*-platinumkomplekse toon die *trans*-invloed van 'n fosfienligand en 'n karbeenligand op die Pt-Cl-bindingslengtes *trans* daartoe (Tabel 3.5). Die Pt-Cl-bindingslengtes is vir al vier die komplekse ongeveer dieselfde en illustreer die soortgelyke *trans*-invloed van die genoemde ligande.

Tabel 3.5 *Trans*-invloed van karbeenligand teenoor P-ligand op Pt-Cl-bindingslengte

Kompleks	Bindingslengtes (Å)	
	(Pt-Cl) <i>trans</i> tot karbeen	(Pt-Cl) <i>trans</i> tot P
<i>cis</i> -[PtCl ₂ (PEt ₃){C(PhNCH ₂)}] [30]	2.362(3)	2.381(3)
<i>cis</i> -[PtCl ₂ (PEt ₃){C(OEt)(NHPh)}] [31]	2.361(5)	2.367(7)
<i>cis</i> -[PtCl ₂ (PMe ₂ Ph){C(OEt)(CH ₂ Ph)}] [32]	2.355(3)	2.375(3)
<i>cis</i> -[PtCl ₂ (PPh ₃){C(PhCH ₂ NCH ₂)}] [33]	2.364(2)	2.366(2)

Tabel 3.6 *Trans*-invloed van karbeenligand teenoor Cl⁻-ligand op Rh-C_(COD olefinies)-bindingslengte

Kompleks	Bindingslengtes (Å)	
	(Rh-C) <i>trans</i> tot karbeen	(Rh-C) <i>trans</i> tot Cl ⁻
	C = C ¹² en C ¹³	C = C ⁸ en C ⁹
A [16]	2.221	2.090
	2.197	2.113
B [17]	2.206(5)	2.118(7)
	2.227(6)	2.101(8)
C [1]	2.205(2)	2.114(2)
	2.175(2)	2.095(2)
D [18]	2.226	2.098
	2.190	2.106

Die groter *trans*-invloed van die karbeenligand induseer dus langer rodium-koolstofbindings *trans* daartoe. In die komplekse (Skema 3.3) soortgelyk aan 9 toon kristalstruktuurbevestigings dat die rodium-koolstofbindings Rh-C¹² en Rh-C¹³, langer is as die Rh-C⁸- en Rh-C⁹-bindings as gevolg van die groter *trans*-invloed van die karbeenligand as die Cl⁻-ligand (Tabel 3.6). Met langer Rh-C-bindingafstande en meer sp² karakter (I) word C¹² en C¹³ by 'n laer veldsterkte verwag as die

olefiniese koolstofatome C⁸ en C⁹ *trans* tot die Cl⁻ligand met die korter bindingsafstande en meer sp³ karakter (II, Skema 3.7).

Die twee doeblette by δ 98.76 en by δ 98.57 met koppelingskonstante 6.04 Hz is aan die olefiniese koolstofatome *trans* tot die karbeen (C¹² en C¹³) toegeken. Die ander twee olefiniese koolstofatome (C⁸ en C⁹) verskyn as die ander twee doeblette by δ 68.18 en δ 67.95 in die spektrum. Die koppelingskonstantes vir die twee doeblette by hoër veldsterkte is 16.60 Hz en 15.09 Hz. Die toekennings van die olefiniese protone is ook op grond van die verskil in die *trans*-invloed op die olefiniese C-atome van die COD-ligand gedoen (*vide supra*). Die dubbelbinding *trans* tot die karbeenligand het dus 'n groter ontskermingseffek as die dubbelbinding *trans* tot die Cl-atoom. Die protone, H¹² en H¹³, *trans* tot die karbeenligand is meer ontskerm en verskyn by 'n laer veldsterkte as die protone, H⁸ en H⁹, *trans* tot die Cl ligand.

Die vier singulette by δ 33.26, δ 32.65 (C¹¹ en C¹⁴) en δ 29.08, δ 28.66 (C¹⁰ en C¹⁵) word aan die alifatiese koolstofatome toegeskryf. Die alifatiese koolstofatome se chemiese omgewings verskil ook van mekaar en dieselfde faktore wat die chemiese verskuiwings van die olefiniese koolstowwe bepaal, speel hier ook 'n rol.

Die toekenning aan die olefiniese protone en -koolstofatome van die COD-ligand in verskeie komplekse, met die algemene formule (COD)M(X)(Y) (waar M = metaal; X en Y is ligande met verskillende *trans*-invloede) en vierkantig vlak geometrië, is reeds gerapporteer. In komplekse soos (COD)Pt(η^1 C₅H₅)(CH₃) [34], (COD)Rh(Cl)(2-Me-4-Me₂NC₆H₃NO) [35], (COD)Pd(Cl)(C₆F₅) [36], (COD)Pd(Cl)(CH₂Ph) [37] en (COD)Pd(Me)(OTf) [38] is een of meer van hierdie toekennings op grond van die verskil in die *trans*-invloede van die ligande X en Y gedoen. Seine in die KMR-spektra van die komplekse is met die volgende riglyne toegeken: koolstofatome *trans* tot die groep met die grootste *trans*-invloed resoneer by die laagste veldsterkte en die koppelingskonstante (indien enige) is die laagste vir dié twee koolstofatome; die M-C-bindingslengtes *trans* tot die groep met die grootste *trans*-invloed is ook langer as die M-C-bindingslengtes *trans* tot die groep met die kleiner *trans*-invloed; die olefiniese protone *trans* tot die ligand met die grootste *trans*-invloed, verskyn by laer veldsterkte.

Massaspektrometrie

Die elektronimpak massaspektrometriese (EI-MS) data vir 9 is in Tabel 3.7 opgesom. Die molekulêre ioon is waargeneem as die piek m/z 418. Die molekulêre ioon verloor die COD-ligand om die basispiek te vorm. Die verlies van die bensielgroep ($-\text{CH}_2\text{Ph}$) vind volgende plaas en die fragmentione m/z 219 en m/z 91 vorm. 'n Tweede fragmentasiepatroon waartydens die molekulêre ioon die Cl⁻-ligand verloor om 'n eerste fragment met m/z 383 te vorm is ook waargeneem. Dit is egter 'n minder belangrike roete.

Tabel 3.7 Massaspektrometriese data van koördinasiekompleks 9.

Kompleks	m/z	I ^a	Fragmentioon
9	418	37	M^+
	383	12	$[\text{M} - \text{Cl}]^+$
	310	100	$[\text{M} - \text{COD}]^+$
	219	3	$[(\text{Cl})\text{Rh}\{\overline{=\text{CN}(\text{Me})\text{CH}=\text{CHN}}\}]^+$
	91	54	$[\text{Ph}-\text{CH}_2]^+$

3.2.4 Voorlopige hidroformileringsstoets van 1-dodekeen met kompleks 9 as katalisator en C₉ – C₁₁-paraffiene as oplosmiddel

Die resultate van die hidroformilering van 1-dodekeen in C₉ – C₁₁-paraffiene met kompleks 9 as katalisator word in Tabel 3.8 opgesom. Dit is vergelyk met die resultate van die hidroformilering van 1-dodekeen in toluen met $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ [39]. Die omskakeling (16%) van 1-dodekeen na aldehyede met 9 as katalisator is baie laag in vergelyking met die omskakeling (100%) verkry met $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$. Die hoeveelheid *n*-aldehyd (1-tridekanaal) gevorm is minder as 50% van die totale hoeveelheid aldehyede gevorm tydens die reaksie. Met $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ as katalisator is twee keer meer *n*-aldehyd as *iso*-aldehyd gevorm. Die lae $n/i_{(\text{tot})}$ -verhouding (0.7) kan toegeskryf word aan die hoë persentasie isomerisasie (26%) tydens die hidroformilering met kompleks 9. 'n Verdere moontlike rede vir die resultate is dat die kondisies vir die hidroformilering met kompleks 9 nog nie geoptimeer is nie.

Tabel 3.8 Hidroformilering^a van 1-dodekeen met kompleks **9** en RhCl(PPh₃)₃ [39] as katalisatore

Katalisator	Oplosmiddel	Omskakeling (%)	<i>n/i</i> _(tot) ^b	Isomerisasie (%)
9	C ₉ – C ₁₁ -paraffiene	16	0.7	26
RhCl(PPh ₃) ₃	Tolueen	100	2	3

^a Temperatuur = 150°C; CO/H₂ (1:1); druk = 4.0 x 10⁶ Pa; reaksietyd 16 uur; katalisator konsentrasie = 238 dpm Rh. ^b *n/i*_(tot) = *n*-aldehyede : alle *iso*-aldehyede

3.3 Samevatting en moontlike verdere ondersoeke

Die karbeenkompleks [(COD)Rh{ $\overbrace{=CN(Me)CH=CHNCH_2Ph}$ }](Cl)], **9**, is suksesvol berei deur die reaksie van die vry karbeen, verkry uit die deprotonering van die imidasoliumsout [$\overbrace{HCN(Me)CH=CHN(CH_2PH)}$][I] (**8**), met [Rh(Cl)(COD)]₂ in THF by kamertemperatuur. Kompleks **9** is gekarakteriseer met behulp van KMR-spektroskopie en massaspektrometrie. Die karbeenligand het 'n groter *trans*-invloed as die Cl⁻ligand en dit is ook in die ondersoek geïllustreer (Tabel 3.6), P- en karbeenligande het ongeveer gelyke *trans*-invloede (Tabel 3.5) en P-ligande het 'n groter *trans*-invloed as Cl⁻ (Tabel 3.4)

Die karbeenkompleks (**9**) sal binnekort meer deeglik saam met ander karbeenkomplekse as katalisatore in die hidroformilering van verskeie olefiene getoets word. Die hidroformilering van 1-dodekeen is voorlopig in C₉ – C₁₁-paraffiene ondersoek. 'n Lae omskakeling (16%) en *n/i*_(tot)-verhouding (0.7) en 'n hoë persentasie isomerisasie is waargeneem. Met optimerisering van die reaksietoestande sal gepoog word om die resultate te verbeter. Die hidroformilering van 1-dodekeen en ander langketting olefiene, gekataliseer met karbeenkomplekse van rodium, sal ook in ioniese vloeistowwe ondersoek word. Verskillende aspekte van die hidroformileringproses naamlik omskakeling van die alkeen na aldehyede, *n/i*-verhouding, die verskillende produkte wat vorm, en die herwinning van die katalisator sal ondersoek en geoptimeer word tydens die katalitiese studies. Die twee oplosmiddelsisteme kan dan teen mekaar opgeweeg word om die beste sisteem vir die hidroformilering van die langketting olefiene te kies.

Soos vroeër genoem het karbeenkomplekse van rodium laer aktiwiteite as fosfienkomplekse van rodium vir die hidroformilering van olefiene. Die laer aktiwiteite as gevolg van die nukleofieliese karbeenligande kan moontlik verbeter word deur ligande wat beter π -akseptore as CO is, of ligande meer elektronegatief as Cl aan die rodium te koördineer. Dié ligande moet die elektrondigtheid op die rodium effektief verlaag, om die aktiwiteit van die katalisatore meer vergelykbaar met die aktiwiteite van die fosfienkomplekse van rodium as katalisatore te maak.

3.4 Eksperimenteel

3.4.1 Algemeen

Die algemene tegnieke wat in Afdeling 2.5.1 bespreek is, is gevolg en die ooreenstemmende chemikalieë is van dieselfde bronne afkomstig. $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{COD})]_2$ [40] en die imidasoliumsout 8 [41] is berei deur 'n bekende sintese te volg. KO^tBu (Aldrich) is aangekoop en sonder verdere suiwering gebruik.

3.4.2 Bereiding van $[(\text{COD})\text{Rh}\{\overline{\text{CN}(\text{Me})\text{CH}=\text{CHNCH}_2\text{PH}}\}(\text{Cl})]$ (9)

Imidasoliumsout (0.297g, 0.990 mmol) is in THF (20 cm³) gesuspendeer en met 'n oormaat KO^tBu (0.120g, 1.07 mmol) behandel. Die wit suspensie is vir 3 uur by kamertemperatuur geroer en het na 'n helder geel-oranje oplossing verander. Die reaksiemengsel is deur droë celite (vooraf met droë diëtleter gewas en onder vakuüm gedroog) in 'n Schlenkbuis, met 'n THF (20 cm³) oplossing van $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{COD})]_2$ (0.195g, 0.395 mmol), gefiltreer. Die reaksiemengsel is vir 30 minute by kamertemperatuur geroer en het donker geel geraak. Die THF is onder vakuüm verwyder en 'n geel olie is verkry. Die olie is herhaaldelik met diëtleter gewas en die diëtleter is onder vakuüm verwyder totdat 'n geel poeier 9 as produk verkry is. Die kompleks is stabiel in lug.

Opbrengs : 0.298 g (90%)

Smeltpunt : 88 – 92 °C

3.4.3 Die hidroformilering van 1-dodekeen met kompleks 4 as katalisator

Die kompleks 9 (16 mg, 238 dpm Rh), 1-dodekeen (7.58g, 10 cm³) en C₉ – C₁₁-paraffiene (7.30g, 10 cm³) is onder 'n stikstof atmosfeer in die reaktor (Parr) geplaas. Die reaktor is met behulp van 'n verhitingsmantel na 90°C gebring terwyl die reaksiemengsel teen die maksimum spoed (1200 rpm) meganies geroer is. Nadat die temperatuur van die reaktor by 90°C gestabiliseer het, is die sintese gas [CO/H₂ (1:1), 4.0 × 10⁶ Pa] vanaf 'n Ballast silinder tot die reaktor gevoeg. Die Ballast silinder, vooraf gelaai met CO/H₂ (1:1), het die druk van die reaktor reg deur die eksperiment konstant gehou met behulp van 'n druk reguleerder. Die Ballast silinder is ook van die omgewing geïsoleer om druk veranderinge wat mag voorkom as gevolg van temperatuur veranderinge tot 'n minimum te beperk. Die druk van die Ballast silinder, temperatuur van die Ballast silinder en die reaktor is met behulp van 'n rekenaar gemonitor.

Na twee uur is geen druk verandering in die Ballast silinder waargeneem nie en die temperatuur van die reaktor is na 150°C verhoog en die reaksiemengsel is vir 'n verdere 14 uur geroer. Die afname in die druk van die Ballast silinder toon die tempo van die gebruik van sintese gas (dus die reaksietempo) aan. Na die reaksietyd is die reaktor na kamertemperatuur gebring en die druk van die reaktor verlig. Die geel homogene laag is met behulp van gas chromatografie geanaliseer.

Verwysings

- [1] W.A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcker, G. Artus, *Chem. Eur. J.*, 1996, **2**, 772.
- [2] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 39.
- [3] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis*, 1993, 561.
- [4] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem., Int., Ed. Engl.*, 1995, **34**, 1021.
- [5] A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 361.
- [6] A. J. Arduengo, III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 5530.
- [7] A. J. Arduengo, III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 11027.

- [8] R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**, 1122.
- [9] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 2162.
- [10] T. Weskamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **600**, 12.
- [11] M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977, 2172.
- [12] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1978, 826.
- [13] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 3^{de} Uitgawe, John Wiley & Sons, New York, 2001, p 292.
- [14] D. A. Dixon, A. J. Arduengo, III, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 4180.
- [15] A. J. Arduengo, III, J. R. Georlich, W. J. Marshall, *Liebigs Ann./Recueil*, 1997, 365.
- [16] D. Enders, H. Gielen, J. Runsink, K. Breuer, S. Brode, K. Boehn, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1998, 913.
- [17] A. W. Coleman, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. K. Maskell, J. H. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 1985, **296**, 173.
- [18] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Goößen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.*, 1996, **2**, 1627.
- [19] W. A. Herrmann, L. J. Goossen, G. R. J. Artus, C. Köcher, *Organometallics*, 1997, **16**, 2472.
- [20] P. W. N. M. van Leeuwen, in *Rhodium Catalyzed Hydroformylation* (Eds. P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000, p 235.
- [21] Hoechst AG (DE) (W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher) EP 0.719.753 (1996), EP 0.721.953 (1996) en US 5.663.451 (1997); Hoechst AG (DE) (W. A. Herrmann, J. Fischer, M. Elison, K. Ofele, C. Köcher) US 5.728.839 (1998).
- [22] A. C. Chen, L. Ren, A. Decken, C. Crudden, *Organometallics*, 2000, **19**, 3459.
- [23] E. Pretch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds* (Translated from German to English by K. Biemann), 2^{de} Uitgawe, Springer-Verlag, Berlin, 1989, p. C161.
- [24] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy, A Guide for Students of Organic Chemistry*, 2^{de} Uitgawe, Saunders College Publishing, Fort Worth, 1996, p. 121.
- [25] B. E. Mann, B. F. Taylor, *¹³C NMR Data for Organometallic Compounds* (Eds. P. M. Maitlis, F. G. A. Stone, R. West), Academic Press, London, 1981, p. 16.

- [26] J. E. Huheey, E. A. Keither, R. L. Keither, *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity*, 4^{de} Uitgawe, Harper Collins College Publishers, New York, 1993, p. 544.
- [27] M. Iglesias, C. Del Pino, *Inorg. Chim. Acta*, 1987, **127**, 215.
- [28] A. M. Z. Slawin, M. B. Smith, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 1283.
- [29] A. S. C. Chan, C. Chen, R. Cao, *Organometallics*, 1997, **16**, 3469.
- [30] L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1974, 2427.
- [31] E. M. Badley, K. W. Muir, G. A. Sim, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1976, 1930.
- [32] G. K. Anderson, R.J. Cross, L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, R. A. Wales, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1979, 684.
- [33] R. Ku, J. Huang, J. Cho, F. Kiang, K. R. Reddy, Y. Chen, K. Lee, J. Lee, G. Lee, S. Peng, S. Liu, *Organometallics*, 1999, **18**, 2145.
- [34] C. S. Day, V. W. Day, A. Shaver, H. C. Clark, *Inorg. Chem.*, 1980, **20**, 2188.
- [35] G. Matsubayashi, T. Tanaka, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 437.
- [36] A. C. Albéniz, P. Esqinet, Y. Jeannin, M Philoche-Levisalles, B. E. Mann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 6594.
- [37] R. A. Stockland, Jnr, G. K. Anderson, N. P. Rath, J. Braddock-Wilking, J. C. Ellegood, *Can. J. Chem.*, 1996, **74**, 1990.
- [38] P. Burger, J. M. Baumeister, *J. Organomet. Chem.*, 1999, **575**, 214.
- [39] O. Stenzel, H. G. Raubenheimer, C. Esterhuysen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, in druk.
- [40] W.A. Herrmann, C. Zybill, in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, Volume 1, Literature, Laboratory Techniques, and Common Starting Materials* (Eds. W. A. Herrmann, A. Salzer), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1996, p. 150.
- [41] K. Lee, J. C. C. Chen, I. J. B. Lin, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **617-618**, 364.

HOOFSTUK 4

Die bereiding van monomeriese rodiumkomplekse met bidentate heterosikliese imienligande

4.1 Inleiding en doelwitte

4.1.1 Bekende studies

Soos tevore genoem word fosfien-bevattende rodium katalisatore oor die algemeen in die hidroformilering van olefiene gebruik. Ten spyte van die hoë prys van rodium, het die gebruik van die metaal die voordeel bo kobalt dat dit meer aktiewe katalisatore lewer en dus laer druk en temperatuur tydens hidroformilering vereis [1]. Fosfienligande is egter sensitief vir suurstof en vogtigheid [2]. Die ligande kan oksidasie ondergaan wat 'n afname in die katalisator-aktiwiteit tot gevolg kan hê. Die gebruik van 'n oormaat van die fosfienligande is noodsaaklik om die spesies wat tydens die proses van hidroformilering vorm te stabiliseer en om te verhoed dat die rodium as metaal neerslaan. Die moontlikheid van alternatiewe ligande moet dus ondersoek word om die probleme die hoof te bied.

Stikstof-donor-ligande as alternatiewe vir fosforligande in die proses van hidroformilering is reeds ondersoek. Die gebruik van ligande met stikstofdonors in hidroformilering met rodium het egter baie min aandag geniet. Die dimeriese komplekse $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{Ph}_2\text{P}-3\text{-C}_6\text{H}_4\text{COOH})(\mu\text{-Pz})]_2$ en $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{Ph}_2\text{P}-2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})(\mu\text{-Pz})]_2$ en die monomeriese komplekse $\text{Rh}(\text{CO})(\text{H-Pz})(\text{Ph}_2\text{P}-2\text{-C}_6\text{H}_4\text{COO})$ (Pz = pirasolaat of 3,5-dimetielpirasolaat) is as katalisatore in die hidroformilering van 1-dodekeen en siklohekseen ondersoek. Met die dimeriese komplekse as katalisatorvoorgangers is 95 % van die 1-dodekeen en die siklohekseen binne 'n halfuur en 2 uur na die ooreenstemmende aldehiede omgeskakel by 120°C en 5.7×10^6 Pa CO/H₂ (1:1). Dieselfde resultaat is eers na 5 tot 6 uur met die monomeriese komplekse as katalisatore onder dieselfde kondisies behaal. Tydens die hidroformilering van 1-dodekeen en siklohekseen by laer temperature (70°C vir 1-dodekeen en

90°C vir siklohekseen) was die aktiwiteite van die monomeriese komplekse ook laer as die dimeriese komplekse. Die hoogste omskakeling (58 %) en 'n *n/i*-verhouding van 35:20 is na een uur met die dimeriese kompleks $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{Ph}_2\text{P}-3\text{-C}_6\text{H}_4\text{COOH})(\mu\text{-Pz})]_2$ (Pz = 3,5-dimetielpirasolaat) as katalisator verkry. Die regioselektiwiteit van die komplekse is dus ook nie baie goed nie [3].

Uson en medewerkers [4] het ander rodium-pirasolaatkomplekse as katalisatore vir die hidroformilering van 1-hepteen gebruik. Vir die hidroformilering (80°C; 5.1×10^6 Pa CO/H₂, 1:1) van 1-hepteen met die katalisatore $[\text{Rh}(\text{Pz})\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_2]_2$ en $[\text{Rh}(\text{Pz})(\text{CO})\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_3]_2$ was die selektiwiteit vir die vorming van *n*-oktanaal van die twee komplekse 58 % en 43 % onderskeidelik. Geen hidrogenering is tydens die reaksies waargeneem nie. Die selektiwiteit van die katalisatore $[\text{Rh}(\text{Pz})(\text{CO})\text{PPh}_3]_2$ en $\{[\text{Rh}(\text{Pz})(\text{COD})]_2 + 2 \text{PPh}_3\}$ vir die vorming van *n*-oktanaal in die hidroformilering van 1-hepteen was slegs 43 % en 41 % onderskeidelik. 'n Oormaat PPh₃ tydens die hidroformilering, waar die katalisatore *in situ* berei is, het die selektiwiteit tot *n*-oktanaal verhoog. Vir die katalisatore $\{[\text{Rh}(\text{Pz})(\text{COD})]_2 + 4 \text{PPh}_3\}$ en $\{[\text{Rh}(\text{Pz})(\text{COD})]_2 + 16 \text{PPh}_3\}$ was die selektiwiteit 66 en 74 % onderskeidelik.

Rodium-pirasolaatkomplekse, $\text{Rh}_2(\mu\text{-Pz})_2(\text{CO})_2\text{L}_2$ {L = PPh₃, P(OMe)₃ of P(OPh)₃}, is ook as katalisatore in die hidroformilering van 1-hekseen by lae druk (5.0×10^5 Pa, 80°C) ondersoek. Die basisiteit van die ligande neem toe in die volgorde P(OPh)₃ < P(OMe)₃ < PPh₃. Die aktiwiteit (mol 1-hekseen omgesit na aldehyd per mol katalisator per minuut) en selektiwiteit vir *n*-heptanaalvorming het toegeneem met die afname in die basisiteit van die ligande. $\text{Rh}_2(\mu\text{-Pz})_2(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_2$ het die hoogste aktiwiteit (6.0 mol 1-hekseen omgesit na aldehyd per mol katalisator per minuut) en selektiwiteit (73.5 %) vir *n*-heptanaal gelewer gevolg deur $\text{Rh}_2(\mu\text{-Pz})_2(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2$ (3.8, 58 %) en dan $\text{Rh}_2(\mu\text{-Pz})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ (1.8, 57.8 %) [5].

Polievka en medewerkers [6] het die invloed van stikstof-donor-ligande, onder andere difenielamien, anilien, ureum, piridien en piperidien op die reaksietempo van die hidroformilering van propeen ondersoek. $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ is as katalisator gebruik en die stikstof-donor-ligande (modifiseerders) is in oormaat (1:60) bygevoeg. Die ligande stabiliseer die hidriedkompleks

$\text{Rh}(\text{CO})\text{H}(\text{PPh}_3)_3$ soortgelyk aan stabilisering met PPh_3 . Die ligande met 'n lae basisiteit het egter die reaksietempo verhoog, maar presies hoe dit plaasvind is egter nie duidelik nie.

Alhoewel die stikstof-donor-ligande oor die algemeen nie so effektief in die hidroformilering van olefiene is soos fosfienligande nie, moet nuwe tipes ligande bv. imiene, nog steeds as moontlike alternatiewe vir fosfienligande oorweeg word. 'n Oorsigsartikel deur Toni en Venanzi [7] oor stikstofdonors in organometaalchemie en homogene katalise het verskyn in 1994. Verskeie reaksies (onder andere asimmetriese hidrogenering en reduksie, asimmetriese siklopropanering, asimmetriese Diels-Alder reaksies) gekataliseer deur metaalkomplekse met stikstof-donerende ligande word bespreek. Geen melding word van hidroformilering gemaak nie.

Verskillende aspekte van stikstof moet in ag geneem word ten einde 'n geskikte katalisator vir hidroformilering met stikstof donerende ligande te ontwerp. Ligande met sp^2 -gehibridiseerde stikstofatome, waar die stikstofatoom deel van 'n aromatiese sisteem is, word baie gebruik in organometaal chemie. Dié donors is meer bruikbaar in organometaal chemie indien dit in bi- of tridentate ligande is. Stikstof-donor-ligande het 'n laer *trans*-effek as fosfor [8]. Die probleem met die laer *trans*-effek is dat die ligande baie meer labiel kan wees as gevolg van 'n ander ligand, in die *trans* posisie, wat 'n groter *trans*-effek as die stikstof-donor-ligand self het. In die geval van fosfor-donor-ligande egter is die ligande *trans* tot die P-atoom in die oorgangsmetaalkompleks kineties baie labiel al is die ligand inert. Om dus 'n redelik reaksietempo in komplekse met stikstof-donor-ligande te verkry moet 'n labiele metaal kern gekies word en die labiliteit van die metaal-stikstofbinding moet verminder word. Hierdie probleem kan uitgeskakel word deur polidentate- of anioniese ligande met 'n rigiede struktuur wat die metaal kern kan omsluit (of waarin die metaalkern kan pas) te gebruik. Die bidentate- en tridentate ligande dissosieer nie so maklik van die metaal kern soos monodentate ligande nie [7].

Die belangrikste klas van komplekse wat geskik sal wees vir homogene katalises is lae spin komplekse met 'n koördinasiegetal van vier wat 'n vierkantig-planêre geometrie besit of 'n koördinasiegetal van vyf en 'n geometrie het wat kan strek van vierkantigpiramidaal tot trigonaalbipiramidaal. Die sterkte van die metaal-stikstofbinding hou direk verband met die elektrondigtheid van die metaal kern en sal baie meer beïnvloed word deur steriese effekte as die

metaal-fosfenbinding. Die sterkte van die metaal-stikstofbinding sal dus waarskynlik nie drasties verander as die metaalkern, en nie die ioniese lading van die metaal, verander word nie. Stikstof bind dus sterker aan die meeste oorgangsmetale as fosfor [7].

$\text{Rh}(\{\text{mBnzim}\}_2\text{CH}_2)(\text{CO})_2$ en $\text{Rh}(\{\text{mim}\}_2\text{CH}_2)(\text{CO})_2$ (mBnzim = *N*-metielbensimidazol-2-iel en mim = *N*-metielimidazol-2-iel) is deur Elgafi en medewerkers [9] gesintetiseer. Die komplekse is as katalisatore vir die siklisering van asietielkarboksiesure en asietielalkohole na laktone gebruik [10]. 'n Moontlike meganisme vir die sikliseringsreaksie is ook voorgestel. $\text{Rh}(\{\text{mim}\}_2\text{CH}_2)(\text{CO})_2$ is ook aktief in die hidro-aminering van aminoalkyne [11]. $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{BBOM}$ {HBBOM = bis(2-bensoksasoliel)metaan} is deur Ragiani en medewerkers berei [12]. Die kompleks is volledig gekarakteriseer en die kristalstruktuur is ook bepaal.

Ander voorbeelde van bidentate ligande met heterosikliese imien-donor-atome is ook bekend. Bis-2-bensotiasolielmetaan (HBBTM) (10) is reeds in 1922 deur William Mills [13] gesintetiseer in 'n reaksie van *o*-aminofenielerkaptaan met etielmalonaat onder 'n CO_2 -atmosfeer. General Aniline & Film Corporation [14] en die Eastman Kodak Maatskappy [15] het die verbinding as 'n uitgangstof in die sintese van kleurstowwe gebruik. Rai en Braunwrath [16] sintetiseer in 1961 HBBTM en bis-2-bensotiasolieetaan (BBTE) deur van *o*-aminotiofenol en die ooreenstemmende dikarboksiesuur in polifosforsuur te reageer. Spektroskopiese en magnetiese studies van die komplekse $\text{M}(\text{BBTM})_2$ [M = Co(II), Ni(II), Cu(II) en Zn(II)] is deur Abbotto en medewerkers onderneem [17]. Komplekse $\text{M}(\text{BBTE})\text{X}_2$ {M = Co(II), Cu(II) en Zn(II) [18] en Ni(II) [19]; X = Cl⁻, Br⁻ of I⁻} is ook berei en gekarakteriseer. Die kristalstrukture van $\text{Zn}(\text{BBTM})_2$ [20] en $\text{Ni}(\text{BBTE})\text{Br}_2$ [19] is bekend.

4.1.2 Doelwitte van hierdie ondersoek

Die doel van die ondersoek wat in hierdie hoofstuk beskryf word is om nuwe monomeriese rodiumkomplekse vir latere gebruik as katalisatore in die hidroformilering van langketting olefiene te sintetiseer en volledig te karakteriseer. Die ontwerp van die komplekse moet so ver moontlik aan die vereistes, gestel vir 'n geskikte katalisator, voldoen. Bidentate imiene (met sp^2 -gehibridiseerde N-atome) sal as ligande gebruik word saam met die mees aktiewe metaal vir

hidroformilering (Rh). Die viergekoördineerde rodiumkomplekse behoort 'n vierkantigvlak of pseudo vierkantigvlak geometrie te besit en koördinatief onversadig wees.

Verskeie eienskappe soos die bythoek en die koördinasie van die ligande wat die selektiwiteit van die hidroformilering met fosfienligande beïnvloed [21, 22], sal ook vir die imienligande ondersoek word. Deur die brûe van die imienligande te verander sal gepoog word om ligande met verskillende bythoeke te sintetiseer. Die koördinasiemoontlikhede van die bidentate ligande (ekwatoriaal-ekwatoriaal, aksiaal-aksiaal of ekwatoriaal-aksiaal) in die vyfgekoördineerde rodium hidriedkompleks $\text{HRh}(\text{CO})\text{L}_2(\pi\text{-olefien})$ wat tydens hidroformilering vorm, behoort ook 'n rol te speel en moet opgeklar word.

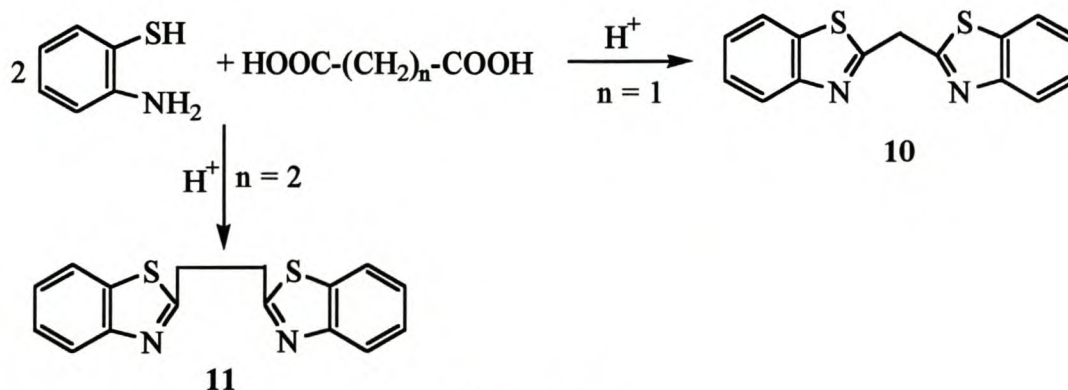
Imiene koördineer soms sterker as fosfienligande aan metale [7, 23] en die teenwoordigheid van 'n oormaat ligand tydens hidroformilering behoort uitgeskakel te kan word. Fosfienligande is ook sensitief (ondergaan oksidasie) teenoor suurstof en vog wat lei tot die verlies van katalisatoraktiwiteit [2]. Die imienligande is egter nie so sensitief teenoor suurstof en water nie (word byvoorbeeld uit water geïsoleer [16]). Met hierdie eienskappe word gehoop dat die verlies aan duur ligande beperk kan word.

Rodiumkomplekse van bidentate imienligande sal dus uiteindelik as katalisatore in die hidroformilering van olefiene getoets word in beide organiese oplosmiddels en ioniese vloeistowwe as reaksimedia. Die twee sisteme sal geoptimeer moet word ten einde die beste resultate vir die hidroformileringsreaksie te kry. Die invloed van verskillende faktore soos temperatuur, druk, sintese gas samestelling, en α -olefiene op die hidroformileringsreaksie moet ook ondersoek word.

4.2 Resultate en bespreking

4.2.1 Bereiding van bis(2-bensotiasoliel)metaan (HBBTM) (10) en 1,2-bis(2-bensotiasoliel)etaan (BBTE) (11)

Bis(2-bensotiasoliel)metaan (10) en 1,2-bis(2-bensotiasoliel)etaan (11) is berei in die reaksie van *o*-aminotiofenol met onderskeidelik maloonsuur en suksiensuur in polifosforsuur by 125 – 150 °C [16]. Die ligande 10 en 11 vorm na 'n ringsluitingsreaksie. Herkristallisasie uit metanol het 10 en 11, in 'n opbrengs van 90 % en 85 %, in kristallyne vorm gelever (Skema 4.1). Die ligande is lugstabil en los op in polêre oplosmiddels soos CH₂Cl₂, asetoon, THF en metanol (by hoër temperatuur), maar is minder oplosbaar in diëtleter. Dit is onoplosbaar in nie-polêre oplosmiddels soos pentaan en heksaan.

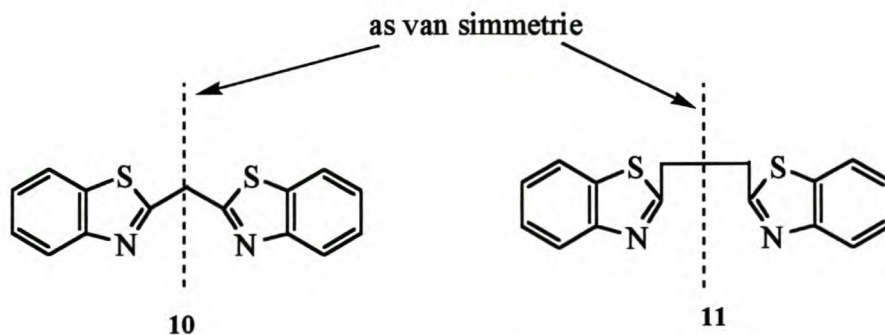


Skema 4.1

4.2.2 Spektroskopiese karakterisering van bis(2-bensotiasoliel)metaan (HBBTM) (10) en 1,2-bis(2-bensotiasoliel)etaan (BBTE) (11)

KMR-spektroskopie

Die verbindings het elk 'n as van simmetrie, deur die metilideen koolstof (C¹⁰) in verbinding 10 en deur die koolstof-koolstofbinding van die etilideen groep in verbinding 11 (Skema 4.2). Die twee bensotiasoolringe in beide verbindings is dus chemies ekwivalent.

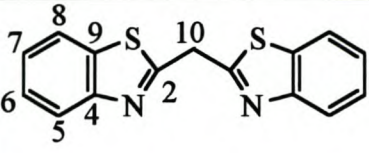


Skema 4.2

Die ^1H - en $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-data van verbinding 10 is in Tabel 4.1 opgesom. Die sein by δ 8.05 kom as 'n doeblet van multiplette voor en is aan H^5 toegeken. Dié resoneer by die laagste veldsterkte as gevolg van die ontskermingseffek van die naburige stikstofatoom wat meer elektronegatief ($\chi = 3.0$) is as swael ($\chi = 2.6$) en koolstof ($\chi = 2.6$) [24]. H^5 koppel met H^6 . Die koppeling van H^5 met H^7 en H^8 verskyn as fynstruktuur van die doeblet. Die doeblet van multiplette by δ 7.92 word toegeskryf aan H^8 . Die koppeling van H^8 met H^7 het 'n doeblet tot gevolg. Die doeblet toon ook fynstruktuur as gevolg van die verdere koppeling van H^8 met H^6 en H^5 . Die koppelingskonstantes hiervoor kon nie bepaal word nie.

Die ander aromatiese protone verskyn as twee triplete van multiplette by δ 7.52 en δ 7.43. Die triplete by laer veldsterkte is toegeken aan H^6 wat met H^7 en H^5 koppel. H^6 sal by 'n laer veldsterkte resoneer as gevolg van die ontskermingseffek van die naburige stikstofatoom. Fynstruktuur, met onbepaalde koppelingskonstantes, is waargeneem weens die koppeling van H^6 met H^8 . Die ander triplet van multiplette by δ 7.43 is op dieselfde wyse toegeken aan H^7 wat met H^6 en H^8 koppel. Die triplet toon ook fynstruktuur as gevolg van die koppeling van H^7 met H^5 , maar die koppelingskonstantes kon nie bepaal word nie. Die groottes van die koppelingskonstantes van H^5 , H^8 , H^6 en H^7 is tipies van koppelingskonstantes vir aromatiese protone [25]. H^{10} toon 'n singulet by δ 4.95. Die twee protone aan C^{10} verkeer in dieselfde chemiese omgewing.

Tabel 4.1 ^1H - en ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -KMR-data van verbinding 10 in CD_2Cl_2 (relatief tot TMS)

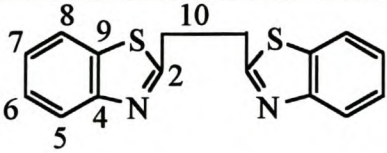
Toekenning	δ / dpm
	
^1H-KMR	
H^5	8.05 (1H, dm, $^3J_{\text{H}^5-\text{H}^6} = 6.00$ Hz)
H^8	7.92 (1H, dm, $^3J_{\text{H}^8-\text{H}^7} = 9.00$ Hz)
H^6	7.52 (1H, tm, $^3J_{\text{H}^6-\text{H}^7, \text{H}^5} = 7.50$ Hz)
H^7	7.43 (1H, tm, $^3J_{\text{H}^7-\text{H}^6, \text{H}^8} = 7.50$ Hz)
H^{10}	4.95 (1H, s)
^{13}C-$\{^1\text{H}\}$-KMR	
C^2	166.60 (s)
C^4	154.14 (s)
C^9	136.75 (s)
C^6	126.96 (s)
C^7	126.06 (s)
C^8	123.81 (s)
C^5	122.46 (s)
C^{10}	39.33 (s)

Die peke in die ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -KMR-spektrum van 10 is soortgelyk toegeken as die C-atome van HBBTM [26, 27]. Die mees-ontskermde koolstofatoom, C^2 , lê by δ 166.60. C^4 resoneer by 'n laer veldsterkte (δ 154.14) as C^9 (δ 136.75).

Die ^1H - en ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -KMR-data van verbinding 11 is in Tabel 4.2 saamgevat. Die seine in die ^1H -KMR-spektrum van 11 toon dieselfde koppelingspatroon as seine van verbinding 10. Die twee doeblette van multiplette by δ 8.00 en δ 7.89 is aan H^5 en H^8 onderskeidelik toegeken. H^6 en H^7 verskyn as twee triplete van multiplette by δ 7.48 en δ 7.38 onderskeidelik. Die singulet by δ 3.73

is aan H¹⁰ toegeken. Die pieke in die ¹³C-¹H-KMR-spektrum van 11 is op dieselfde wyse as die pieke in die spektrum van 10 toegeken.

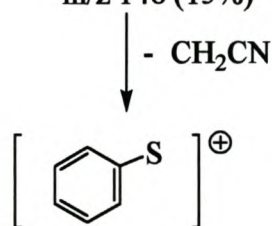
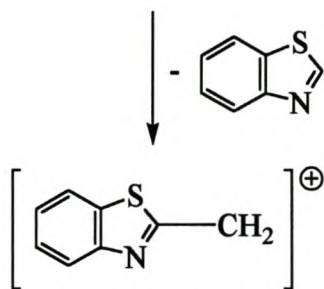
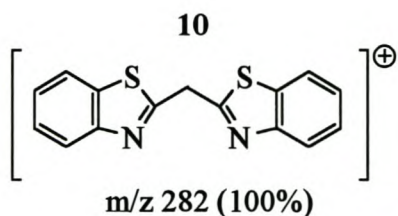
Tabel 4.2 ¹H- en ¹³C-¹H-KMR-data van verbinding 11 in CD₂Cl₂ (relatief tot TMS)

Toekenning	δ / dpm
	
11	
¹H-KMR	
H ⁵	8.00 (1H, dm, ³ J _{H5-H6} = 7.50 Hz)
H ⁸	7.89 (1H, dm, ³ J _{H8-H7} = 7.50 Hz)
H ⁶	7.48 (1H, tm, ³ J _{H6-H7,H5} = 7.50 Hz)
H ⁷	7.38 (1H, tm, ³ J _{H7-H6,H5} = 7.50 Hz)
H ¹⁰	3.73 (2H, s)
¹³C-¹H-KMR	
C ²	170.35 (s)
C ⁴	154.21 (s)
C ⁹	136.21 (s)
C ⁶	126.72 (s)
C ⁷	125.63 (s)
C ⁸	123.38 (s)
C ⁵	122.36 (s)
C ¹⁰	33.54 (s)

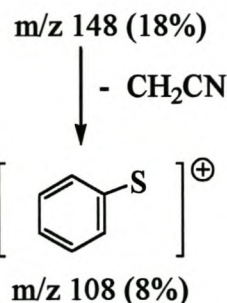
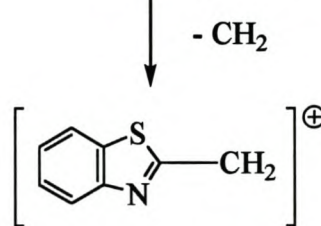
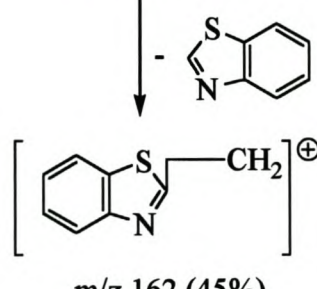
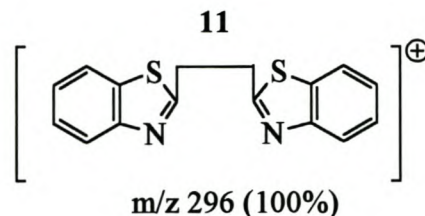
Massaspektrometrie

Die fragmentasiepatrone van verbindings 10 en 11 is in Skema 4.3a en Skema 4.3b onderskeidelik saamgevat. Die molekulêre ione vir 10 en 11 is waargeneem en die pieke is ook die basispieke. Die molekulêre ione verloor elk 'n bensotiasoliel-fragment en fragmentione m/z 148 en m/z 162

ontstaan. Die fragmentieë, m/z 162 in 11, verloor dan 'n metileengroep ($-\text{CH}_2-$) en dan 'n $-\text{CH}_2\text{CN}$ -fragment om die tiobenseenkation (wat ook vir 10 ontstaan), te vorm.



Skema 4.3a



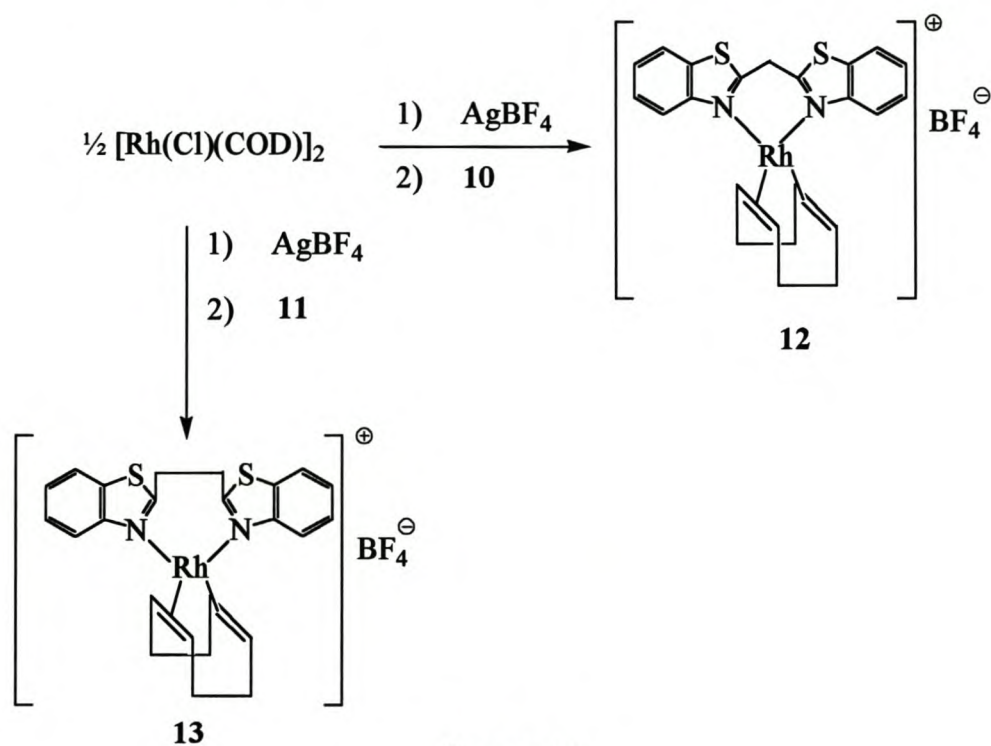
Skema 4.3b

4.2.3 Bereiding van $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{HBBTM})][\text{BF}_4]$ (12) en $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{BBTE})][\text{BF}_4]$ (13)

Hierdie komplekse kan op twee wyses gesintetiseer word. Die eerste is 'n aangepaste metode van Elgafi en medewerkers [9] en Burling en medewerkers [11]. Die ligande 10 of 11 is met di- μ -chloro-bis(1,5-siklooktadieën)diodium(I), $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{COD})]_2$, in 'n ligand/metaal-verhouding van

1:1 gereageer. Die reaksiemengsel is met 'n oormaat NaBPh_4 behandel om die monomeriese kationiese komplekse 11 of 12 te verkry. Die dryfkrag agter die reaksie is die vorming van NaCl .

'n Tweede metode vir die sintese van hierdie tipe komplekse is deur Oro en medewerkers gepubliseer [28]. Hiervolgens reageer $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{COD})]_2$ eers met AgBF_4 om $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OCMe}_2)_x]^+$ te vorm en AgCl neer te slaan. Na filtrasie word die oplossing by 'n oplossing van ligand 10 of 11 gevoeg om koördinasiekomplekse 12 of 13 te vorm. Die produkte is geïsoleer, deur dit diëtleter te presipiteer. Die tweede metode is in die huidige ondersoek gebruik om die komplekse 12 en 13, in 'n hoë opbrengs (94 % en 81 %), te berei. Skema 4.4 toon die reaksies.



Kristallisasie uit 'n CH_2Cl_2 /diëtleter-mengsel (1:3) by -15 tot -20 °C het geel kristalle gelewer. Beide komplekse is redelik stabiel in lug (ontbind eers na 'n paar dae van blootstelling) en los op in meer polêre oplosmiddels soos CH_2Cl_2 en aseton, maar nie in diëtleter nie. Die komplekse los ook nie op in nie-polêre oplosmiddels soos pentaan en heksaan nie.

4.2.4 Spektroskopiese karakterisering van [(COD)Rh(HBBTM)][BF₄] (12) en [(COD)Rh(BBTE)][BF₄] (13)

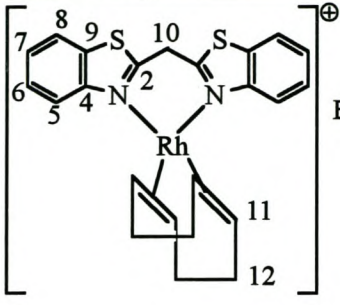
KMR-spektroskopie

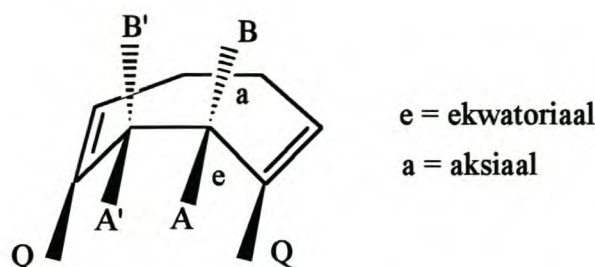
Die ¹H- en ¹³C-{¹H}-KMR-data vir koördinasiekompleks 12 verskyn in Tabel 4.3. Die kristalstruktuur van 12 is ook bepaal (*vide infra*) en is gebruik in die interpretasie van die KMR-spektra. Die aromatiese protone (H⁵ – H⁸) toon dieselfde splitsingspatrone as die vry ligand 10. Die sein van H⁵ het na 'n laer veldsterkte verskuif met $\Delta\delta$ 0.26 vir 12 na koördinasie.

Die twee protone aan C¹⁰ is diastereotopies (δ 6.03 en δ 5.57). Hulle koppel om twee doeblette met 'n koppelingskonstante van 18.00 Hz in 'n tipiese AX-spinsisteem te gee. Die bepaling van die kristalstruktuur van 12 het die verskil in chemiese omgewings van die twee protone bevestig. Een van die protone, H^{10a}, lê in die vlak van die bensotiasoolringe (ekwatoriaal) en die ander proton, H^{10b}, kom in 'n aksiale posisie voor. As gevolg van die magnetiese anisotropiese effek van die aromatiese bensotiasoolringe sal die geskermdede ekwatoriale proton by 'n hoër veldsterkte resoneer. Die aksiale proton, daarteen, word weer ontskerm. In die vry ligand is die twee protone in identiese chemiese omgewings en slegs 'n singulet (δ 4.95) word waargeneem (4.2.2).

Die chemiese verskuiwings van COD in 12 het presies dieselfde patroon as in [Rh(Cl)(COD)]₂. Die simmetriese COD-ligand se 12 protone is aan die volgende seine toegeken: die multiplet by δ 4.63 aan die 4 olefiniese protone (Q) in Skema 4.5; die multiplet by δ 2.69 aan die 4 ekwatoriale alifatiese protone A en A' (die chemiese omgewings van A en A' is dieselfde) en die multiplet by δ 2.05 aan B en B' (die chemiese omgewings van B en B' is dieselfde). A en A' sal by 'n laer veldsterkte resoneer as gevolg van die anisotropiese effek van die dubbelbinding [29]. Die protone kom in die vlak van die dubbelbinding voor, word ontskerm en vandaar die verskuiwing na 'n laer veldsterkte. Die protone B en B' word geskerm as gevolg van die anisotropiese effek van die dubbelbinding.

Tabel 4.3 ^1H - en ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -KMR-data van verbinding **12** in CD_2Cl_2 (relatief tot TMS)

Toekenning	δ / dpm
	
^1H-KMR	
H^5	8.31 (2H, dm, $^3J_{\text{H}^5-\text{H}^6} = 9.00$ Hz)
H^8	8.01 (2H, dm, $^3J_{\text{H}^8-\text{H}^7} = 7.50$ Hz)
H^6	7.71 (2H, tm, $^3J_{\text{H}^6-\text{H}^7, \text{H}^5} = 7.50$ Hz)
H^7	7.59 (2H, tm, $^3J_{\text{H}^7-\text{H}^6, \text{H}^8} = 7.50$ Hz)
H^{10a}	6.03 (1H, d, $^2J_{\text{H}^{10a}-\text{H}^{10b}} = 18.00$ Hz)
H^{10b}	5.57 (1H, d, $^2J_{\text{H}^{10b}-\text{H}^{10a}} = 18.00$ Hz)
$-\text{CH}=\text{CH}-$, COD	4.63 (4H, m)
$-\text{HCH}-$, ekw, COD	2.69 (4H, m)
$-\text{HCH}-$, aks, COD	2.05 (4H, m)
^{13}C-$\{^1\text{H}\}$-KMR	
C^2	165.72 (s)
C^4	150.55 (s)
C^9	134.52 (s)
C^6	128.69 (s)
C^7	128.02 (s)
C^8	124.02 (s)
C^5	121.95 (s)
C^{11}	85.25 (d, $^1J_{\text{Rh}-\text{C}} = 12.07$ Hz)
C^{10}	37.91 (s)
C^{12}	30.81 (s)



Skema 4.5

Aangesien protone A en A' chemies ekwivalent is en B en B' ook, koppel A geminaal met B [30] en visinaal met B'. A ervaar B en B' verskillend al is B en B' chemies ekwivalent. A kan egter ook nog met die olefiniese protone, Q, koppel. Dit sal 'n beduidende koppeling wees volgens die Karplus-vergelyking of die Karplus-grafiek [31] wat geld vir waterstof-waterstof koppeling oor drie bindings. In eenvoudige terme beteken dit dat wanneer die twee C-H-bindings, van die protone wat koppel, parallel ($\alpha = 0^\circ$) of anti-parallel ($\alpha = 180^\circ$) is soos in die geval van A en Q, sal die koppelingskonstante 'n maksimum waarde hê, want maksimale orbitaal oorvleueling vind plaas. Groot spininteraksie tussen die elektrone in die orbitale vind plaas. Wanneer die twee C-H-bindings egter loodreg op mekaar ($\alpha = 90^\circ$) voorkom in die geval van B en Q, is daar minimale orbitaaloorvleueling en die spininteraksie van die elektrone in die orbitale is baie klein of afwesig. Protone A en A' toon dus 'n AA'BB'Q₂-spinsisteem wat baie kompleks is.

Vir die sein van BB' by δ 2.05 is 'n eenvoudiger AA'BB'-spinsisteem patroon waargeneem. Soos vroeër getoon met behulp van die Karplus-vergelyking kan 'n klein of geen koppeling van B met die olefiniese protone (Q) plaasvind. Die koppelingskonstantes kan slegs met verdere ontkoppelingseksperimente bepaal word.

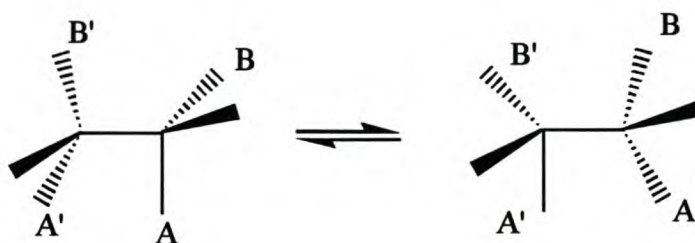
Die toekenning van die seine aan die koolstofatome (C², C⁴ – C¹⁰) in die ¹³C-{¹H}-KMR-spektrum van **12** is op dieselfde wyse as vir die vry ligand **10** gedoen. Die rodium-atoom koppel met C¹¹ en die koppelingskonstante (by δ 85.25) is 12.27 Hz. Die alifatiese koolstofatome van die gekoördineerde COD (C¹²) resoneer by δ 30.81.

Die ¹H- en ¹³C-{¹H}-KMR-data van koördinasiekompleks **13** is in Tabel 4.4 opgesom. Protone H⁵ – H⁸ toon dieselfde splitsingspatrone as vry ligand **11**.

Tabel 4.4 ^1H - en ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -KMR-data van verbinding **12** in CD_2Cl_2 (relatief tot TMS)

Proton / Koolstof toekenning	δ / dpm
^1H-KMR	
H ⁵	8.75 (2H, dm, $^3J_{\text{H}5-\text{H}6} = 9.00$ Hz)
H ⁸	7.85 (2H, dm, $^3J_{\text{H}8-\text{H}7} = 9.00$ Hz)
H ⁶	7.70 (2H, tm, $^3J_{\text{H}6-\text{H}7, \text{H}5} = 7.50$ Hz)
H ⁷	7.49 (2H, tm, $^3J_{\text{H}7-\text{H}6, \text{H}8} = 8.25$ Hz)
H ^{10a} /H ^{10b}	5.40(2H, m)
H ^{10b} /H ^{10a}	4.18 (2H, m)
-CH=CH-, COD	4.69 (2H, s)
-CH=CH-, COD	4.48 (2H, s)
-HCH-, COD	2.92 (2H, m,)
-HCH-, COD	2.74 (2H, m)
-HCH-, COD	2.14 (4H, m)
^{13}C-$\{^1\text{H}\}$-KMR	
C ²	177.61 (s)
C ⁴	150.53 (s)
C ⁹	133.75 (s)
C ⁶	128.64 (s)
C ⁷	127.63 (s)
C ⁸	123.55 (s)
C ⁵	122.73 (s)
C ^{11a} /C ^{11b}	87.33 (d, $^1J_{\text{Rh}-\text{C}} = 11.69$ Hz)
C ^{11b} /C ^{11a}	83.86 (d, $^1J_{\text{Rh}-\text{C}} = 11.69$ Hz)
C ¹⁰	31.17 (s)
C ^{12a} /C ^{12b}	31.09 (s)
C ^{12b} /C ^{12a}	30.80 (s)

Twee multiplette by δ 5.40 en δ 4.18 is toegeken aan die protone van die etilideenbrug (H^{10a}/H^{10b}). Weereens is die een multiplet toegeken aan A en A' (A en A' kom in dieselfde chemiese omgewing voor) en die ander multiplet aan B en B' (B en B' kom in dieselfde chemiese omgewing voor). Skema 4.6 en Skema 4.7 toon die uitrigting van die protone aan. Die kristalstruktuurbevestiging van 13 ondersteun die bevinding dat die twee stelle protone A, A' en B, B' in verskillende chemiese omgewings voorkom. In oplossing kan die twee protone om die C-C-binding van die etielideenbrug heen en weer beweeg soos in Skema 4.6 getoon. Dié beweging is van so 'n aard dat die spieëlvlak van simmetrie in die kompleks behoue bly. Die aanwesigheid van die spieëlvlak is bevestig deur die feit dat die protone van die twee bensotiasoolringe chemies en magneties ekwivalent is, want net een stel seine vir aromatiese protone kom voor.

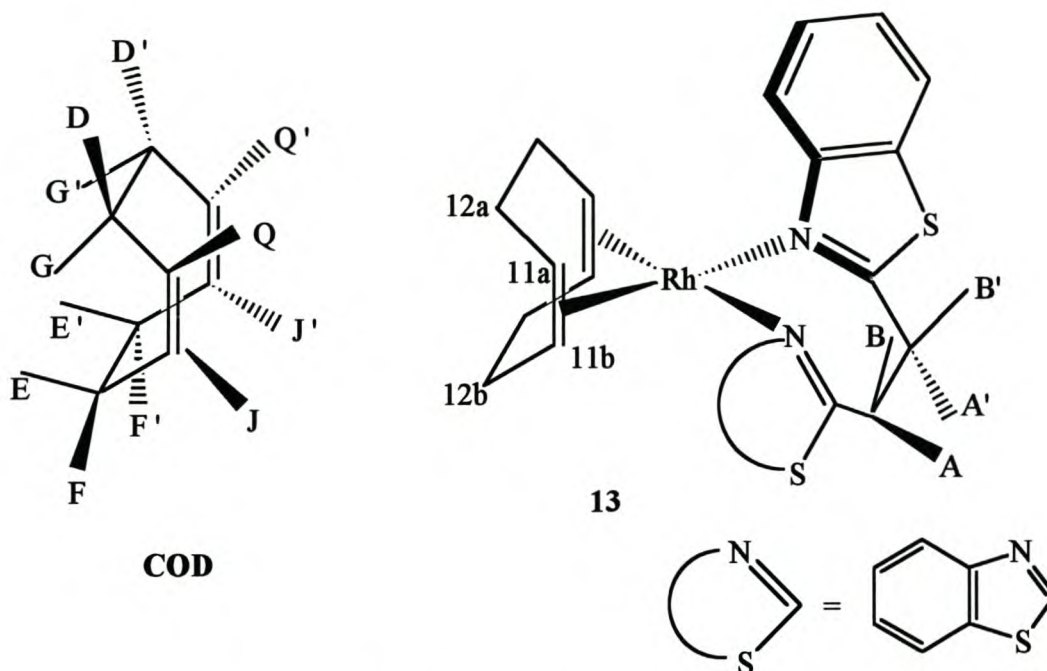


Skema 4.6

Proton A koppel geminaal met B en visinaal met B' en op dieselfde manier koppel B geminaal met A en visinaal met A' om die twee multiplette te lewer. Die twee multiplette word dus veroorsaak deur 'n AA'BB'-spinsisteem. Weens die magnetiese anisotropiese effek van die aromatiese bensotiasoolringe is die aksiale protone ontskerm en resoneer by laer veldsterkte. Die ekwatoriale protone is afgeskerm en hul sein word by 'n hoër veldsterkte waargeneem.

Die twee seine met chemiese verskuiwings δ 4.69 en by δ 4.48 verskyn as twee breë singulette wat aan die olefiniese protone Q en J toegeken word. Die twee stelle protone kom in verskillende chemiese omgewings voor soos getoon in Skema 4.7 (die voorste bensotiasoolring is weggelaat ter vereenvoudiging). Die twee protone (Q) kom by laer veldsterkte voor as J en is ontskerm as gevolg van die anisotropiese effek van die aromatiese bensotiasoolringe. Protone J word

afgeskerm en resoneer by 'n hoër veldsterkte. Die breedte van die seine spreek vir koppeling tussen die Q en J protone.



Skema 4.7

Twee multiplette is by δ 2.92 (D en D') en δ 2.74 (F en F') waargeneem. Die een multiplet is aan die twee ekwatoriale alifatiese protone (D en D') toegeken en die ander aan die ander twee ekwatoriale protone (F en F'). Die toekenning is weereens met behulp van die Karplus-vergelyking of -grafiek en die magnetiese anisotropiese effek van die dubbelbinding van die COD-ligand gedoen soos vir alifatiese protone van die COD-ligand in die spektrum van kompleks 12. Die ekwatoriale protone (DD' en FF') in 13 se chemiese omgewings verskil onderling van mekaar, terwyl al die ekwatoriale protone in 12 in dieselfde chemiese omgewing verkeer. Die chemiese omgewings van D en D' (D en D' het dieselfde chemiese omgewing) verskil van die chemiese omgewings van F en F' (F en F' het dieselfde chemiese omgewing) en het dan die twee multiplette tot gevolg. In die ^1H -KMR-spektrum van 12 is net een multiplet vir hierdie protone waargeneem. D koppel geminaal met G, visinaal met G' en ook met proton Q wat dan 'n DD'GG'Q₂-spinsisteem tot gevolg het. Op dieselfde wyse koppel proton F geminaal met E, visinaal met E' en ook met J en 'n EE'FF'J₂-spinsisteem ontstaan. Protone D en D' resoneer by laer veldsterkte as F en F' as gevolg van die ontskermingseffek van die aromatiesse bensotiasoolringe.

Die multiplet by δ 2.14 is aan die aksiale protone G, G', E en E' toegeken. Die chemiese omgewing van sowel protone G en G' en E en E' is dieselfde maar G en G' verskil van E en E'. Hierdie verskil in chemiese omgewings tussen die twee stelle protone is egter nie so groot soos in die geval van die twee stelle protone DD' en FF' nie. Slegs een multiplet is vir G,G', E en E' waargeneem. G koppel geminaal met D en visinaal met D' en 'n GG'DD'-spinsisteem ontstaan. Soos vroeër met behulp van die Karplus-vergelyking vir 12 getoon koppel die aksiale protone nie met die olefiniese protone nie. G koppel dus nie verder met proton Q nie. Op dieselfde wyse koppel E geminaal met F en visinaal met F' wat 'n EE'FF'-spinsisteem tot gevolg het. E koppel nie met proton J nie.

Die toekenning van die seine aan die koolstofatome (C^2 , $C^4 - C^{10}$) in die $^{13}C\{-^1H\}$ -KMR-spektrum van 13 is op dieselfde wyse as in die spektrum van die vry ligand 11 gedoen. Die twee doeblette waargeneem by chemiese verskuiwings δ 87.33 en δ 83.86 word aan die olefiniese koolstofatome (C^{11a}/C^{11b}) van die COD-ligand toegeken. Die koppelingskonstante vir die rodium-koolstof koppeling is 11.69 Hz. Die chemiese omgewings van koolstofatome C^{11a} en C^{11b} verskil van mekaar (Skema 4.7) en twee doeblette word waargeneem. Die twee singulette by δ 31.08 en by δ 30.80 is aan die alifatiese koolstofatome (C^{12a}/C^{12b}) van die COD-ligand toegeken (Skema 4.7). Die chemiese omgewings van die twee koolstofatome verskil van mekaar, aldus die twee singulette.

Massaspektrometrie

Die massaspektrometriese data van koördinasiekomplekse 12 en 13 is in Tabel 4.5 opgesom. Die molekulêre ioon van albei komplekse is waargeneem en hierdie piek is ook die basispiek. Die enigste ander piek in die FAB massaspektra van 12 en 13 toon die massa van die fragmentioon, gevorm nadat die molekulêre ioon die COD-ligand verloor het.

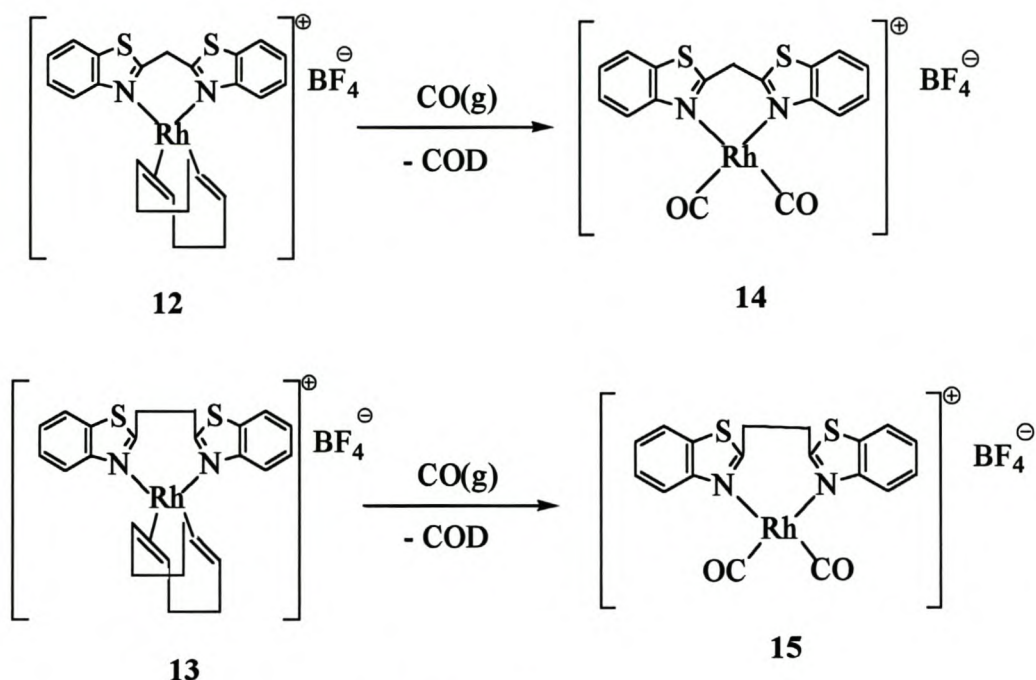
Tabel 4.5 Massaspektrometriese data vir koördinasiekomplekse 12 en 13

Kompleks	m/z	I ^a (%)	Fragmentieon
12	493	71	M ⁺
	386	17	[M - COD] ⁺
13	507	100	M ⁺
	399	12	[M - COD] ⁺

4.2.5 Bereiding van [(CO)₂Rh(HBBTM)][BF₄] (14) en [(CO)₂Rh(BBTE)][BF₄] (15)

Hierdie tipe koördinasiekomplekse kan op 'n direkte manier gesintetiseer word deur die ligande 10 en 11 met bis[μ-chloro(dikarboniel)rodium(I)] {[Rh(CO)₂Cl]₂} en NaBPh₄ in metanol te reageer [9, 11].

Oro en medewerkers [28] het ook komplekse van dieselfde tipe gesintetiseer. [Rh(COD)(Hdipy)][ClO₄] word eers berei waar Hdipy 2,2'-dipiridielamien is. Hierna word die kompleks in CH₂Cl₂ opgelos en koolstofmonoksied word deur die oplossing geborrel om [Rh(CO)₂(Hdipy)][ClO₄] as produk te gee. Hierdie metode is gebruik om komplekse 14 en 15 in 'n hoë opbrengs te maak (Skema 4.8). Die produkte is geïsoleer deur dit met diëtleter vanuit CH₂Cl₂ neer te slaan en die presipitaat af te filtreer. Kristallisasie (CH₂Cl₂/diëtleter, 1:3) -20 °C lei tot geel kristalle. Die komplekse toon dieselfde oplosbaarhede as 12 en 13.



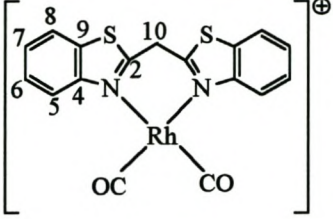
Skema 4.8

4.2.6 Spektroskopiese karakterisering van [(CO)₂Rh(HBBTM)][BF₄] (14) en [(CO)₂Rh(BBTE)][BF₄] (15)

KMR-spektroskopie

Die ¹H-KMR- en ¹³C-¹H-KMR-data vir koördinasiekompleks 14 is in Tabel 4.6 opgesom. Die chemiese verskuiwings is soortgelyk toegeken as vir 12. Die twee doeblette by chemiese verskuiwings δ 5.66 en δ 5.29 is aan diastereotopiese protone H^{10a} en H^{10b} toegeken. 'n AX-koppelingsstelsel beskryf die koppeling en die koppelingskonstante om die doeblette te lewer is 16.65 Hz. Die koppelingskonstante vergelyk goed met die koppelingskonstante vir die koppeling van die twee diastereotopiese protone in 12 (²J_{H-H} = 18.00 Hz). Die twee protone resoneer by 'n effens hoër veldsterkte in die spektrum van 14 as in 12.

Tabel 4.6 ^1H - en ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -KMR-data van verbinding **14** in CD_2Cl_2 (relatief tot TMS)

Toekenning	δ / dpm
	
^1H-KMR	
H^5	8.38 (2H, dm, $^3J_{\text{H}^5-\text{H}^6} = 8.55$ Hz)
H^8	8.10 (2H, dm, $^3J_{\text{H}^8-\text{H}^7} = 8.25$ Hz)
H^6	7.83 (2H, tm, $^3J_{\text{H}^6-\text{H}^7, \text{H}^5} = 7.80$ Hz)
H^7	7.71 (2H, tm, $^3J_{\text{H}^7-\text{H}^6, \text{H}^8} = 7.72$ Hz)
$\text{H}^{10\text{a}}$	5.66 (1H, d, $^2J_{\text{H}^{10\text{a}}-\text{H}^{10\text{b}}} = 16.65$ Hz)
$\text{H}^{10\text{b}}$	5.29 (1H, d, $^2J_{\text{H}^{10\text{b}}-\text{H}^{10\text{a}}} = 16.65$ Hz)
^{13}C-$\{^1\text{H}\}$-KMR	
CO	182.73 (d, $^1J_{\text{Rh}-\text{C}} = 70.13$ Hz)
C^2	168.89 (s)
C^4	150.62 (s)
C^9	133.63 (s)
C^6	129.52 (s)
C^7	128.75 (s)
C^8	124.03 (s)
C^5	122.01 (s)
C^{10}	36.49 (s)

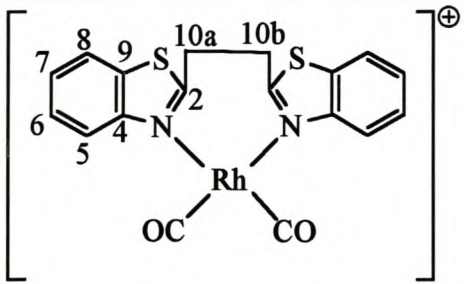
Elgafi en medewerkers [9] het die vergelykbare komplekse, $\text{Rh}(\{\text{mim}\}_2\text{CH}_2)(\text{CO})_2$ en $\text{Rh}(\{\text{mBnzim}\}_2\text{CH}_2)(\text{CO})_2$, gesintetiseer. Die ^1H -KMR-spektra van dié twee komplekse toon slegs 'n singulet vir die brugprotone ($-\text{CH}_2-$). Die oriëntering van die mim- en mBnzim-ligand rondom die rodium metaal is van so aard dat die twee brugprotone van dié ligande in dieselfde chemiese omgewings voorkom.

Die molekulêre struktuur van **12** wat X-straalkristallografies bepaal is ondersteun die KMR-waarneming dat die chemiese omgewings van die twee brugprotone (H^{10}) in **12** en **14** verskil. Die twee bensotiasoolringe lê nie in dieselfde vlak as die rodium-atoom, die stikstofatome en die middelpunte van die dubbelbindings van die COD-ligand of die karbonielligande (in **14**) nie. Geen protonseine vir die COD-ligand is waargeneem in die KMR-spektrum van **14** en **15** nie, wat toon dat die COD-ligand suksesvol deur twee karbonielligande gesubstitueer is.

Die pieke in die $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -spektrum vir **14** is op dieselfde wyse aan koolstofatome C^2 en $\text{C}^4 - \text{C}^{10}$ toegeken as in die spektrum van **12**. Die karbonielsein in die spektrum is as 'n doeplet waargeneem by δ 182.73. Rodium-koolstof koppeling vind plaas om die doeplet te veroorsaak en die koppelingskonstante is 70.13 Hz. Die koppelingskonstante is van dieselfde grootte-orde as die koppelingskonstantes vir rodium-karbonielkoolstof koppelings in $\text{Rh}(\{\text{mim}\}_2\text{CH}_2)(\text{CO})_2$ ($^1J_{\text{Rh-C}} = 67.6$ Hz) en $\text{Rh}(\{\text{mBnzim}\}_2\text{CH}_2)(\text{CO})_2$ ($^1J_{\text{Rh-C}} = 68.1$ Hz) [9].

Twee multiplette in die ^1H -KMR-spektrum van **15** vir die brugprotone H^{10a} en H^{10b} lê by δ 4.70 en δ 4.10. 'n AA'BB'-spinsisteem is ter sake net soos in die spektrum van **13**.

Tabel 4.7 ^1H - en ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -KMR-data van verbinding **15** in CD_2Cl_2 (relatief tot TMS)

Toekening	δ / dpm
	
15	
^1H-KMR	
H^5	8.56 (2H, dm, $^3J_{\text{H}^5-\text{H}^6} = 9.00$ Hz)
H^8	7.95 (2H, dm, $^3J_{\text{H}^8-\text{H}^7} = 9.00$ Hz)
H^6	7.74 (2H, tm, $^3J_{\text{H}^6-\text{H}^7, \text{H}^8} = 7.50$ Hz)
H^7	7.59 (2H, tm $^3J_{\text{H}^7-\text{H}^6, \text{H}^8} = 7.50$ Hz)
$\text{H}^{10a}/\text{H}^{10b}$	4.70 (2H, m)
$\text{H}^{10b}/\text{H}^{10a}$	4.10 (2H, m)
^{13}C-$\{^1\text{H}\}$-KMR	
C^{O}	181.99 (d, $^1J_{\text{Rh}-\text{C}} = 69.38$ Hz)
C^2	176.03 (s)
C^4	150.45 (s)
C^9	132.80 (s)
C^6	128.94 (s)
C^7	127.95 (s)
C^8	123.33 (s)
C^5	122.36 (s)
C^{10}	30.68 (s)

Die ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ resonansies vir **15** is soortgelyk toegeken as in die spektrum van **13**. Die doeblet by δ 181.99 is aan die karbonielkoolstofatoom toegeken. Dié Rh-C-koppelingskonstante ($^1J_{\text{Rh}-\text{C}} = 69.65$ Hz) vergelyk goed met die koppelingskonstante in **14** ($^1J_{\text{Rh}-\text{C}} = 70.13$ Hz).

Massaspektrometrie

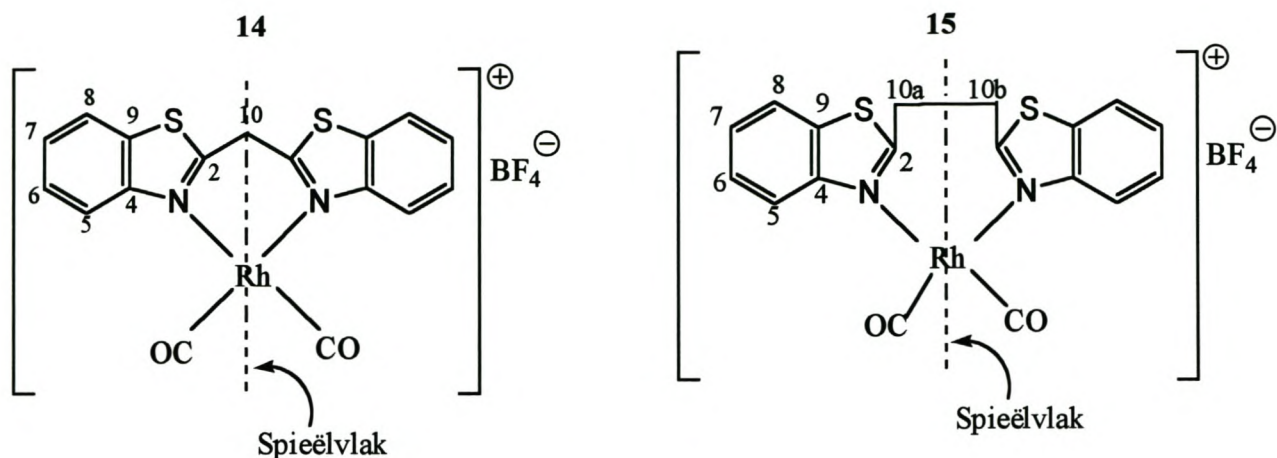
Die massaspektrometriese data van koördinasiekomplekse 14 en 15 is opgesom in Tabel 4.8. Die molekulêre ione vir die twee komplekse is waargeneem en die pieke is ook die onderskeie basispieke. Die agtereenvolgende verlies van twee karbonielgroepe gee aanleiding tot nog twee fragmentione. Die piek by m/z 182 vir 14 kan aan 10 toegeskryf word.

Tabel 4.8 Massaspektrometriese data vir koördinasiekomplekse 14 en 15

Kompleks	m/z	I^a (%)	Fragmentioon
14	441	45	M^+
	412	12	$[M - CO]^+$
	385	31	$[M - 2CO]^+$
	282	17	10
15	455	100	M^+
	427	20	$[M - CO]^+$
	399	46	$[M - 2CO]^+$

Infrarooispektroskopie

Die infraroidata van komplekse 14 en 15 verskyn in Tabel 4.9. Koördinasiekomplekse 14 en 15 het een simmetrie element naamlik 'n spieëlvlak wat die brug tussen die bensotiasool ringe en die rodium in presiese helftes deel (Skema 4.9). Koördinasiekomplekse 14 en 15 behoort aan die C_s puntgroep. Dit bevat twee infrarooi-aktiewe $\nu(CO)$ -vibrasies: a' (simmetries) en a'' (antisimmetries). Vergelykbare komplekse is $Rh(\{mim\}_2CH_2)(CO)_2$ (2076 cm^{-1} en 2004 cm^{-1}) en $Rh(\{mBnzim\}_2CH_2)(CO)_2$ (2080 cm^{-1} en 2012 cm^{-1}) [9]. Die simmetriese rekvibrasie het 'n hoër frekwensie as die antisimmetriese rekvibrasie [32]. Die twee vibrasies van 14 en 15 verskil min.



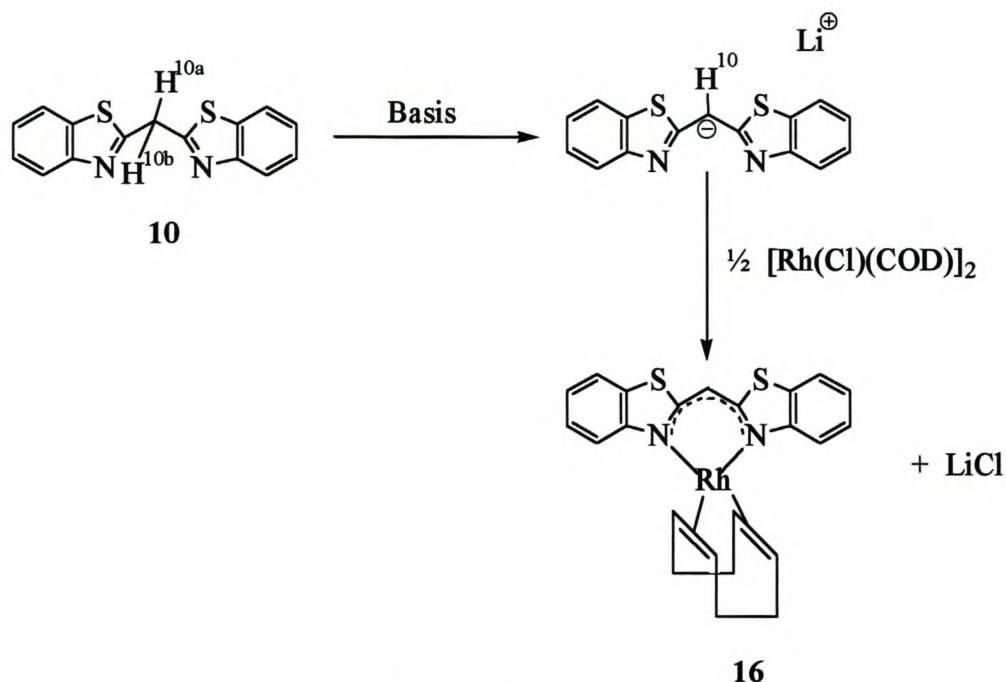
Skema 4.9

Tabel 4.9 Infraroidata vir koördinasiekompleks 14 en 15

Kompleks	$\nu(\text{CO}) / \text{cm}^{-1}$	
	a'	a''
14	2103.9 (s)	2044.1 (s)
15	2107.0 (s)	2047.6 (s)

4.2.7 Bereiding van $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{BBTM})]$ (16)

Kompleks 16 is soos in Skema 4.10 aangedui berei. Die ligand 10 (HBBTM) is met 'n NaH of BuLi gedeptoneer (H^{10} in Skema 4.10) om BBTM te vorm wat daarna met $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{COD})]_2$ gereageer is om 16 te lewer.



Skema 4.10

Kompleks 16 los op in polêre oplosmiddels soos CH_2Cl_2 , asetoon en THF sowel as in nie-polêre oplosmiddels soos pentaan en heksaan. Kompleks 16 is onstabiel in oplossing en ‘n onoplosbare neerslag vorm na ‘n paar uur.

4.2.8 Spektroskopiese karakterisering van $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{BBTM})]$ (16)

KMR-spektroskopie

Die ^1H - en $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-data van kompleks 16 is in Tabel 4.10 saamgevat. Die toekennings van die seine aan die protone van 16 is op dieselfde manier gedoen as vir die spektrum van 12. Die singulet by δ 5.41 is aan H^{10} toegeken. Die singulet (en nie twee doeblette soos in die spektrum van 12 nie), bevestig dat die deprotonering van die ligand 10 wel plaasgevind het en in posisie 10. Die chemiese verskuiwing van die singulet het met $\Delta \delta$ 0.46 na laer veldsterkte verskuif in vergelyking met die singulet vir die twee protone in die vry ligand 10. Die verskuiwing word

toegeskryf aan die alliliese sisteem wat geskep is deur deprotonering en wat strek van stikstof tot stikstof oor C¹⁰.

Tabel 4.10 ¹H- en ¹³C-¹H}-KMR-data van verbinding 16 in THF-*d*₈ en CD₂Cl₂ (relatief tot TMS)

Toekening	δ / dpm (THF- <i>d</i> ₈)	δ / dpm (CD ₂ Cl ₂)
¹H-KMR		
H ⁵	7.45 (2H, dm, ³ J _{H⁵-H⁶} = 9.00 Hz)	7.65 (2H, dm, ³ J _{H⁵-H⁶} = 6.00 Hz)
H ⁸	7.35 (2H, dm, ³ J _{H⁸-H⁷} = 9.00 Hz)	7.43 (2H, dm, ³ J _{H⁸-H⁷} = 6.00 Hz)
H ⁶	7.11 (2H, tm, ³ J _{H⁶-H⁷,H⁵} = 7.50 Hz)	7.20 (2H, tm, ³ J _{H⁶-H⁷,H⁵} = 7.50 Hz)
H ⁷	6.85 (2H, tm, ³ J _{H⁷-H⁶,H⁸} = 7.50Hz)	6.96 (2H, tm, ³ J _{H⁷-H⁶,H⁸} = 6.00Hz)
H ¹⁰	5.37 (1H, s)	5.41 (1H, s)
-CH=CH-, COD	4.12 (4H, m)	4.19 (4H, m)
-HCH-, ekw, COD	2.39 (4H, m)	2.40 (4H, m)
-HCH-, aks, COD	1.67 (4H, m)	1.64 (4H, m)
¹³C-¹H}-KMR		
C ²	166.98 (s)	163.44 (s)
C ⁴	157.06 (s)	152.32 (s)
C ⁹	131.91 (s)	131.22 (s)
C ⁶	125.65 (s)	125.68 (s)
C ⁷	120.94 (s)	121.81 (s)
C ⁸	120.23 (s)	121.14 (s)
C ⁵	116.38 (s)	117.96 (s)
C ¹⁰	79.95 (s)	85.14 (s)
C ¹¹	77.41 (m)	78.14 (d, ¹ J _{Rh-C} = 13.58 Hz)
C ¹²	31.38 (s)	30.55 (s)

Die chemiese verskuiwings van die ander pieke het na effens hoër veldsterkte met tussen $\Delta\delta$ 0.29 en $\Delta\delta$ 0.66 verskuif vir die BBTM- en die COD-ligande in vergelyking met die ligande HBBTM en COD in die spektrum van 12. Dit kan toegeskryf word aan die alliliese sisteem wat geskep is deur die deprotonering van C^{10} en die delokalisering van die imien dubbelbinding-elektrone oor die brug.

Toekenning vir $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-seine is soortgelyk gedoen as vir 12. Die singulet by chemiese verskuiwing δ 85.14 is toegeken aan C^{10} . Die resonansie van die koolstofatoom het met meer as $\Delta\delta$ 45 na 'n laer veldsterkte verskuif ten opsigte van C^{10} se seine in 10 en 12. Die groot verskuiwing word toegeskryf aan die alliliese sisteem wat geskep is. Die C^{10} -koolstof is nou meer sp^2 -gehibridiseerd in vergelyking met C^{10} in die vry ligand 10 en C^{10} in kompleks 12 wat sp^3 -gehibridiseerd is. C^{10} is dus baie ontskerm en vandaar die verskuiwing na laer veldsterkte. Die doeblet by δ 78.14 is toegeken aan C^{11} en die koppelingskonstante vir die rodium-koolstof koppeling is 13.58 Hz. Die doeblet kom $\Delta\delta$ 7.11 veldop voor in vergelyking met C^{11} in die spektrum van 12. Die res van die seine in die spektrum het almal na 'n hoër veldsterkte verskuif met $\Delta\delta$ 0.26 tot $\Delta\delta$ 6.21 in vergelyking met hul posisies in die spektrum van 12, behalwe vir die sein van C^4 . Die singulet van C^4 het met $\Delta\delta$ 1.77 na 'n laer veldsterkte in vergelyking met die sein vir C^4 in die spektrum van 12 verskuif.

Die feit dat die C^4 resonansie na 'n laer veldsterkte verskuif het kan soos volg verklaar word: Twee komponente lewer 'n bydrae tot die totale chemiese verskuiwing (σ) van seine in KMR-spektrum, nl. 'n paramagnetiese bydrae (σ_p) en 'n diamagnetiese bydrae (σ_d) in die vergelyking $\sigma = \sigma_p + \sigma_d$. In die ^1H -KMR kan die σ_p geïgnoreer word [33]. Die ^1H -KMR se verandering in chemiese verskuiwing weerspieël dus ontskerming. In $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-metings speel σ_p egter 'n groter rol en is nie weglaatbaar nie. Die verskuiwing van die sein van C^4 weerspieël dus nie die ontskerming van C^4 nie.

Massaspektrometrie

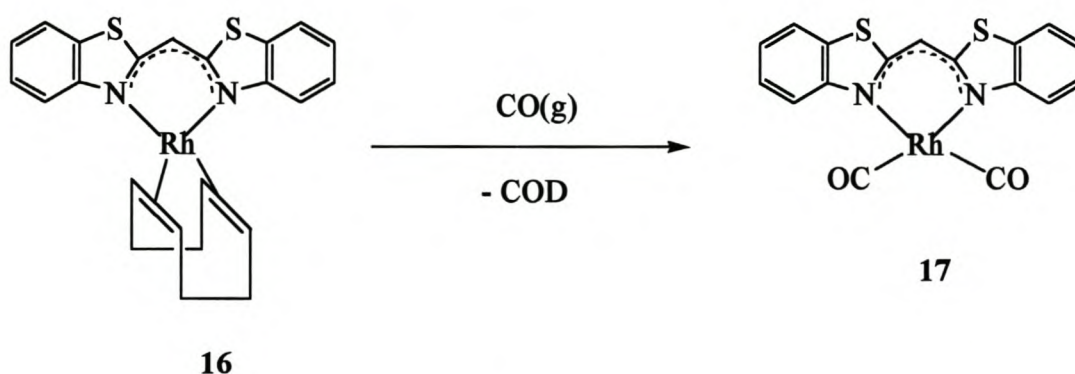
Massaspektrometriese data vir die koördinasiekompleks 16 is in Tabel 4.11 opgesom. Die massaspektrum toon die molekulêre ioon by m/z 493. Die COD-ligand breek dan af om die fragmentieering by m/z 385 te vorm. Geen ander fragmentieering is in die FAB massaspektrum van 16 waargeneem nie.

Tabel 4.11 Massaspektrometriese data vir kompleks 16

Kompleks	m/z	I^a (%)	Fragmentieering
16	493	73	M^+
	385	4	$[M - COD]^+$

4.2.9 Bereiding van $[(CO)_2Rh(BBTM)]$ (17)

Ragaini en medewerkers [12] het die analoë organometaalkompleks $Rh(CO)_2(BBOM)$ berei deur HBBOM met NaH in brugposisie (C^{10}) te deprotoneer en die gedepronoteerde ligand dan met $[Rh(CO)_2Cl]_2$ te reageer. In hierdie ondersoek egter, is kompleks 17 verkry deur 16 met koolstofmonoksied gas in oplossing te reageer om sodoende die COD-ligand deur twee CO-groepe te substitueer (Skema 4.11)

**Skema 4.11**

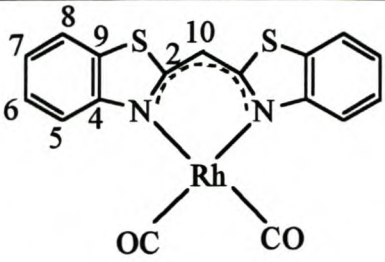
Die kompleks is oplosbaar in polêre- sowel as in nie-polêre oplosmiddels. Kompleks 17 is meer stabiel in oplossing as 16, want geen neerslag word na 'n paar dae waargeneem soos in die geval van 16 nie.

4.2.10 Spektroskopiese karakterisering van $[(\text{CO})_2\text{Rh}(\text{BBTM})]$ (17)

KMR-spektroskopie

^1H - en $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-data van verbinding 17 is in Tabel 4.12 aangegee. Protone H^5 tot H^8 het dieselfde splitsingspatroon in die ^1H -KMR-spektrum as die ooreenstemmende protone in die spektrum van 14. Hierdie resonansies is egter by 'n hoër veldsterkte as in die spektrum van 14 waargeneem en dit word toegeskryf aan die verhoogde elektrondigtheid op die stikstofatome wat veroorsaak is deur die deprotonering in posisie 10. Die verhoogde elektrondigtheid op die stikstofatome verlaag hul ontskermingseffek op die protone. Die singulet by δ 5.78 is aan H^{10} toegeken. Net soos vir 16 word 'n singulet vir H^{10} waargeneem en nie twee doeblette soos in die spektrum van 14 nie. Die chemiese verskuiwing van die proton H^{10} het met $\Delta\delta$ 0.34 na laer veldsterkte verskuif in vergelyking met die twee protone H^{10} in die vry ligand 10. Die verskuiwing is toegeskryf aan die teenwoordigheid van die alliliese sisteem wat deur die deprotonering van die 10 geskep is. Geen COD resonansies word waargeneem in die KMR-spektrum nie dus was geen uitgangstof teenwoordig nie.

Tabel 4.12 ^1H - en $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-data van kompleks 17 in $\text{THF-}d_8$ (relatief tot TMS)

Toekenning	δ / dpm ($\text{THF-}d_8$)	δ / dpm (CD_2Cl_2)
		
17		
^1H-KMR		
H^5	7.82 (2H, dm, $^3J_{\text{H}^5\text{-H}^6} = 6.00$ Hz)	7.79 (2H, dm, $^3J_{\text{H}^5\text{-H}^6} = 6.00$ Hz)
H^8	7.62 (2H, dm, $^3J_{\text{H}^8\text{-H}^7} = 6.00$ Hz)	7.57 (2H, dm, $^3J_{\text{H}^8\text{-H}^7} = 6.00$ Hz)
H^6	7.38 (2H, tm, $^3J_{\text{H}^6\text{-H}^7, \text{H}^5} = 9.00$ Hz)	7.40 (2H, tm, $^3J_{\text{H}^6\text{-H}^7, \text{H}^5} = 6.00$ Hz)
H^7	7.15 (2H, tm, $^3J_{\text{H}^7\text{-H}^6, \text{H}^8} = 6.00$ Hz)	7.18 (2H, tm, $^3J_{\text{H}^7\text{-H}^6, \text{H}^8} = 9.00$ Hz)
H^{10}	5.91 (1H, s)	5.78 (1H, s)
$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$-KMR		
CO	186.40 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 67.90$ Hz)	187.75 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 67.90$ Hz)
C^2	163.15 (s)	162.65 (s)
C^4	154.40 (s)	153.84 (s)
C^9	129.73 (s)	129.30 (s)
C^6	127.00 (s)	126.61 (s)
C^7	123.81 (s)	123.30 (s)
C^8	122.04 (s)	121.51 (s)
C^5	120.28 (s)	119.87 (s)
C^{10}	83.83 (s)	83.84 (s)

Die karbonielsein in die $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-spektrum van 17 is op dieselfde wyse toegeken as vir die sein in die spektrum van 14. Die sein vir die karbonielkoolstof kom as doeblet by δ 187.75 in die spektrum voor. Hierdie sein het met $\Delta\delta$ 5.02 na laer veldsterkte verskuif in vergelyking met die karbonielkoolstofresonansie in die spektrum van 14. Die koppelingskonstante vir die rodium-koolstof koppeling is $J_{\text{Rh-C}} = 67.90$ Hz. Die waarde verskil nie baie van die waarde van 14 ($J_{\text{Rh-C}} =$

70.13 Hz), **15** ($J_{\text{Rh-C}} = 69.38$ Hz) en $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{BBOM})$ ($J_{\text{Rh-C}} = 66.2$ Hz) [12] nie. Die singulet by δ 83.84 is aan C^{10} toegeken. Die res van die seine in die $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-spektrum van **17** is op dieselfde wyse as die seine in die $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -KMR-spektrum van **16** toegeken.

Massaspektrometrie

Die massaspektrometriese data vir koördinasiekompleks **17** is in Tabel 4.13 saamgevat. Die molekulêre ioon is waargeneem as die piek m/z 441. Die agtereenvolgende verlies van die twee karbonielligande het die twee fragmentione m/z 413 en m/z 385 tot gevolg.

Tabel 4.13 Massaspektrometriese data vir koördinasiekompleks **17**

Kompleks	m/z	I^a (%)	Fragmentioon
17	441	19	M^+
	413	4	$[\text{M} - \text{CO}]^+$
	385	6	$[\text{M} - 2\text{CO}]^+$

Infrarooispektroskopie

Die twee karbonielvibrasies van **17** lê by laer frekwensies as vir **14** en **15** (Tabel 4.14). Dit kan toegeskryf word aan die verhoogde elektrondigtheid, wat gedelokaliseer word oor C^{10} en die stikstofatome, na die deprotonering van C^{10} . Dié ekstra elektrondigtheid op die rodium is in die antibindende orbitale (π^*) van die CO-ligand gedoneer. Dit verlaag dus die bindingsorde van die koolstof-suurstofbinding en minder energie is nodig vir die vibrasies, dus laer frekwensies [34].

Die frekwensies van die karbonielvibrasies vergelyk goed met die karbonielvibrasies in $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{BBOM})$ [12]. Die frekwensies word saam in Tabel 4.14 getoon.

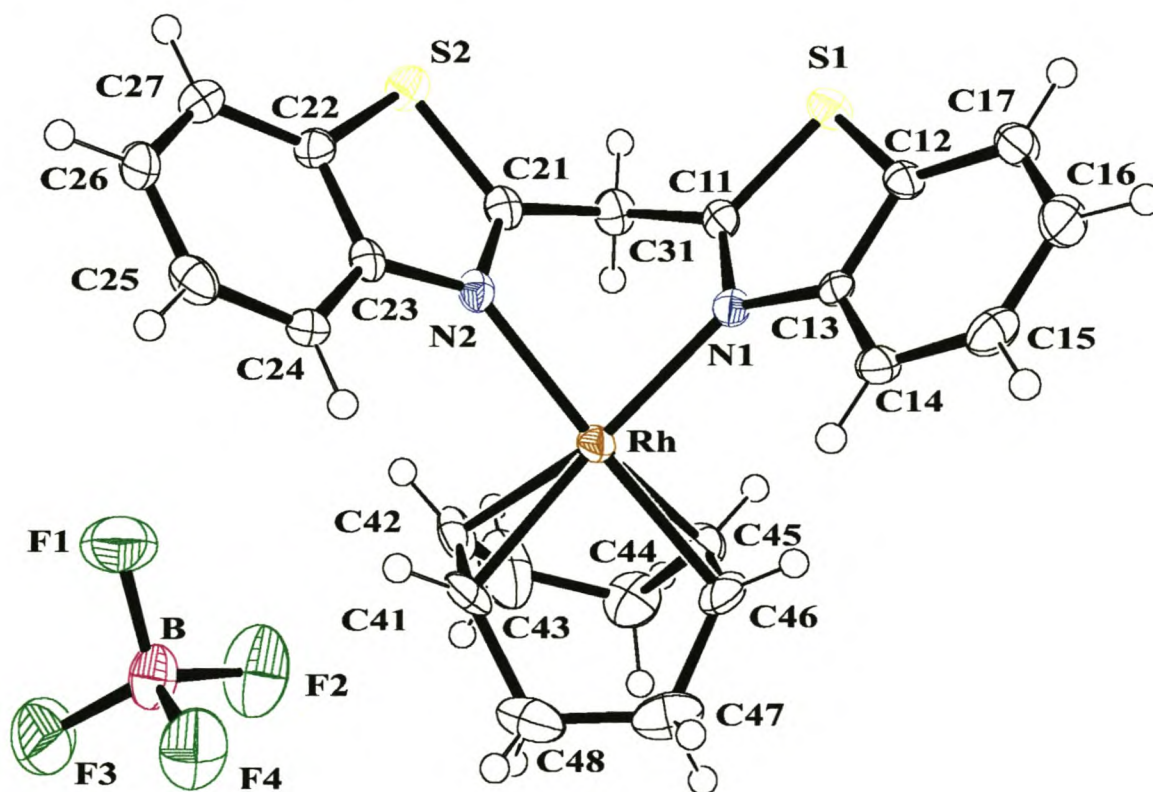
Tabel 4.14 Infraroidata vir kompleks 17 en Rh(CO)₂(BBOM) [12]

Kompleks	v(CO) / cm ⁻¹	
	a'	a''
17	2074.6 (s)	2007.1 (s)
[Rh(CO) ₂ (BBOM)]	2069 (s)	2013 (s)

4.2.11 X-straalkristallografiese struktuurbevestigings

Die kristal- en molekulêre struktuur van [(COD)Rh(HBBTM)][BF₄] (12)

Figuur 4.1 toon die molekulêre struktuur van kompleks 12 en die nommers wat aan die atome toegeken is. Geselekteerde bindingslengtes en -hoeke is in Tabel 4.15 saamgevat.



Figuur 4.1 Ortep-skets van die molekulêre struktuur van kompleks 12

Tabel 4.15 Geselekteerde bindingslengtes (Å) en –hoeke (°) van kompleks 12

Rh-N1	2.1125(19)	Rh-C45	2.133(3)
Rh-N2	2.137(2)	Rh-C46	2.147(3)
Rh-C41	2.148(3)	C42-C41	1.365(4)
Rh-C42	2.137(3)	C45-C46	1.378(4)
N1-C11	1.304(3)	C11-C31	1.508(3)
N2-C21	1.320(3)	C21-C31	1.501(4)
Rh-C102	2.031(3)*	C11-S1	1.708(3)
Rh-C506	2.026(3)*	C21-S2	1.716(3)
N1-Rh-N2	82.02(9)	C21-C31-C11	107.6(2)
C11-S1-C12	89.21(13)	C11-N1-Rh	115.61(17)
C21-S2-C22	89.84(15)	C21-N2-Rh	112.79(19)
N1-C11-S1	116.9(2)	C11-N1-C13	110.5(2)
N2-C21-S2	115.5(2)	C21-N2-C23	111.2(2)
C13-C12-S1	110.0(2)	C1-C13-N1	113.3(2)
C23-C22-S2	109.9(2)	N2-C23-C22	113.5(2)
N1-C11-C31	120.7(20)	N2-C21-C31	122.8(3)
C102-Rh-N2	95.02(11)*	C102-Rh-N1	172.68(12)*
C506-Rh-N1	93.76(11)*	C506-Rh-N2	164.27(11)*
C102-Rh-C506	87.30(12)*		

*C102 en C506 is die middelpunt van C41,C42 en C45,C46 onderskeidelik. Die standaardafwyking is bereken as die gemiddelde van die standaardafwykings van die ooreenstemmende afstande en hoeke met die C-atome van die COD-ligand

Die Rh-atoom is essensieël in 'n pseudo vierkantig-planêre omgewing wat gedefinieer is deur die twee stikstofatome van die HBBTM ligand en die middelpunte (sentroïed C102 en C506) van die twee dubbelbindings van die COD-ligand. Afwykings van die vlak gedefinieer deur Rh, die twee stikstofatome en die sentroïede kan nie bereken word deur die sentroïede te gebruik nie maar is wel met die vier koolstofatome van die dubbelbindings van die COD-ligand bereken. Die vier koolstofatome wyk vanselfsprekend aansienlik af van die vierkantige vlak, maar die Rh {-

(Cambridge Strukturele Databasis). Skema 4.12 toon 'n paar van die komplekse (**I** [35], **II** [9], **III** [36], **IV** [37], **V** [38]). Die Rh-N-bindingslengtes in die komplekse word in Tabel 4.16 met dié van **12** vergelyk.

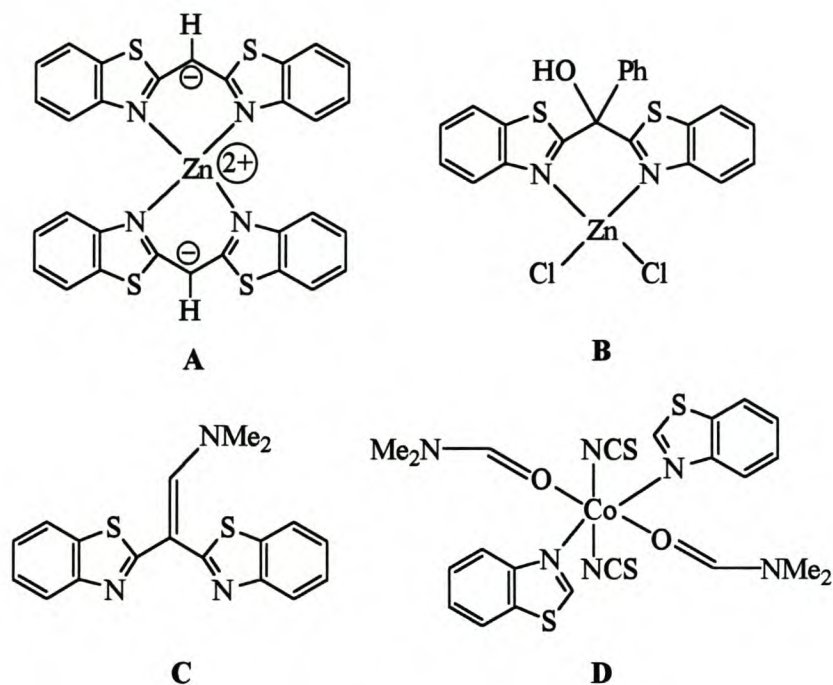
Tabel 4.16 Vergelyking van die huidige Rh-N-bindingslengtes met reeds bekende rodium komplekse **I-VI**

Kompleks	Rh-N-bindingslengtes (Å)
12	2.112(2) 2.137(2)
I [35]	2.111(8) 2.097(7)
II [9]	2.069(6) 2.066(5)
III [36]	2.094(5) 2.033(5)
IV [37]	2.103(5) 2.040(5)
V [38]	2.157(6) 2.117(6)

Die Rh-N-bindingslengtes in **12** is langer as dié in komplekse **II-IV**, maar dieselfde in komplekse **I** en **V**. Dié langer Rh-N-bindingslengtes kan aan die groter COD-ligand toegeskryf word wat die bidentate stikstof-donor-ligande weg van die metaal forseer.

'n Soektog na komplekse wat die ligand HBBTM (of verwante strukture) bevat is ook met behulp van die Cambridge Strukturele Databasis gedoen en slegs drie kristalstrukture is opgespoor. **A**, **B** en **C** verskil van **12** en het 'n reaksie in die brugposisie ondergaan (Skema 4.13; **A** [20], **B** [39] en **C** [40]). 'n Ander kompleks wat 'n gewone bensotiasool as ligand bevat (Kompleks **D** [41]) is ook in Skema 4.13 geskets. Die bindingslengtes en die -hoeke van die bensotiasoolringe van HBBTM in **12** verskil nie betekenisvol van die bindingslengtes en die -hoeke van die bensotiasoolligande in

hierdie komplekse **A-D** nie. Die bindings wat met die bindingslengte C11-S1 in **12** ooreenstem het die grootste variasie getoon (1.702 Å – 1.751 Å). Geen verklaring kan hiervoor gegee word nie.



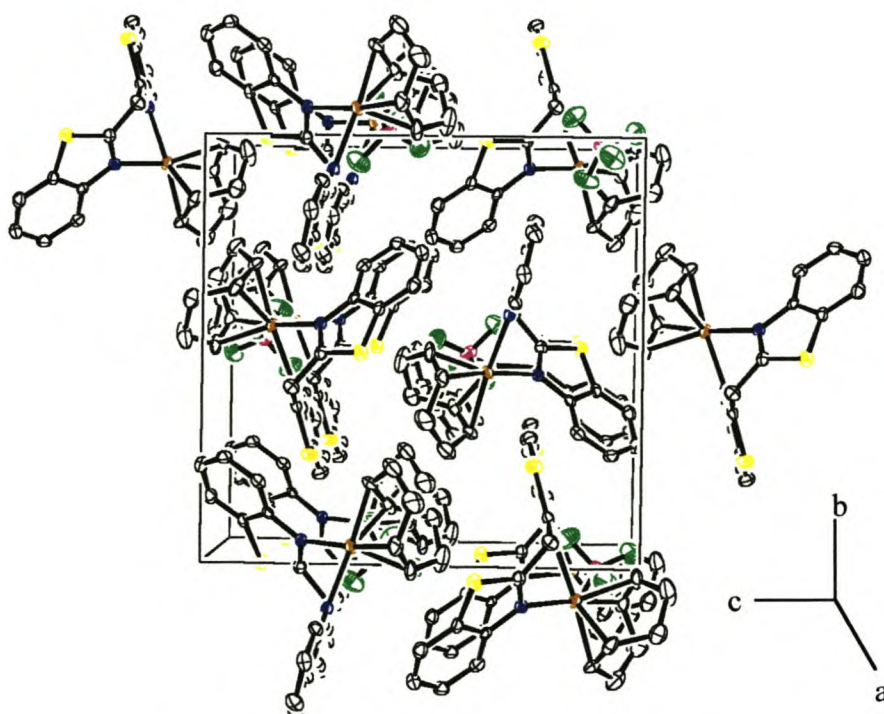
Skema 14.13

Die lengtes van die dubbelbindings in die COD-ligand is dieselfde {1.365(4) Å (C41-C42) en 1.378(4) Å (C45-C46)} en stem ooreen met vorige resultate {**I** (Skema 4.12) {1.386(16) Å en 1.361(16) Å} [35] en in (COD)Rh{=CN(Me)CH=CHN(Me)}(Cl) (1.397 Å en 1.367 Å) [42]}. Die bindingsafstande tussen die rodium en die olefiniese koolstofatome in **12** {(Rh-C42) 2.137(2) Å, (Rh-C41) 2.148(3) Å, (Rh-C45) 2.133(3) Å en (Rh-C46) 2.147(3) Å} verskil nie beduidend van mekaar nie en dié bindingslengtes is ook dieselfde as die ooreenstemmende bindingslengtes in kompleks **I** {2.128(10) Å, 2.134(11) Å, 2.125(12) Å en 2.112(11) Å}. Die koolstof-koolstof enkelbindingslengtes van die COD-ligand in **12**, kompleks **I** en in (COD)Rh{=CN(Me)CH=CHN(Me)}(Cl) is dieselfde.

Die twee bensotiasoolringe kom nie in die molekulêre vlak van die kompleks voor nie. Die hoeke tussen die molekulêre vlak en die beste vlak deur die bensotiasoolringe is 61.15(7)° en 55.82(7)° onderskeidelik. Die hoek tussen die beste vlak deur die een bensotiasoolring en die beste vlak deur

die ander tiasoolring is $69.83(5)^\circ$. Die oriëntasie van die twee bensotiasoolringe in die kristalstruktuur het die verskil in die chemiese omgewings van die protone aan C31 bevestig. Die brughoek (C21-C31-C11) van 107.6° is net effens kleiner as die tipiese tetraëdiese hoek (109.5°) van 'n sp^3 -koolstofatoom.

Die molekulêre pakking van kompleks **12** in die eenheidsel word in Figure 4.2 en 4.3 getoon. Langs die a-as is die molekules in dieselfde rigting georiënteer, maar langs die b-as kom die molekules afwisselend in teenoorgestelde rigtings voor (Figuur 4.2). Die teenione kom in kanale parallel met die c-as voor (Figuur 4.3). F1 het interaksie met H25 oor 'n afstand van 2.344 \AA en F4 het interaksie met H41 van die COD-ligand oor 'n afstand van 2.375 \AA .



Figuur 4.2 Die molekulêre pakking van kompleks **12** in die eenheidsel

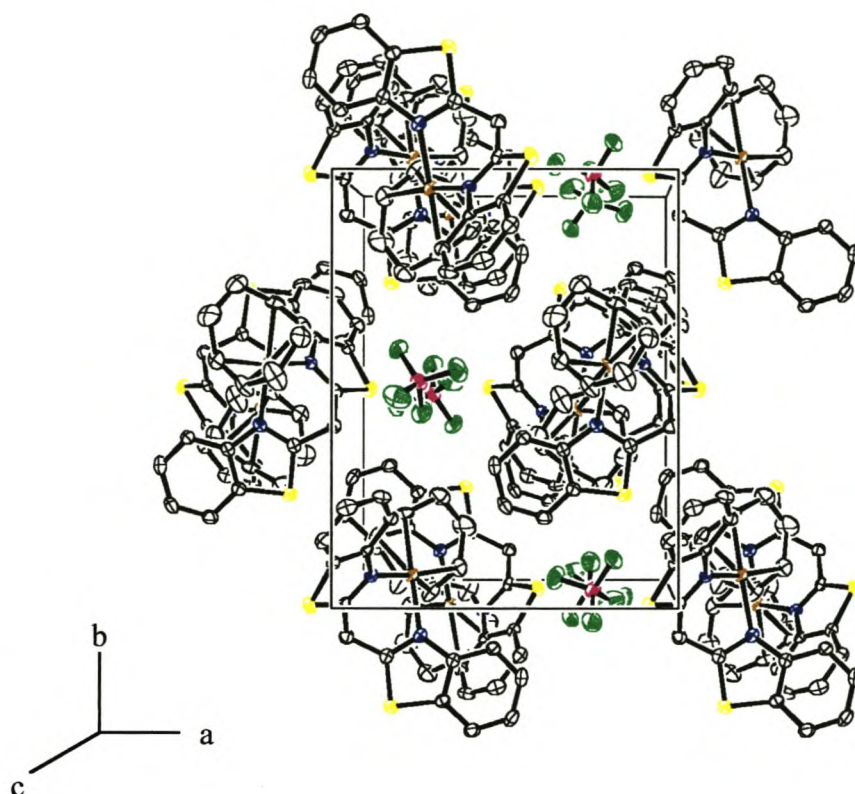
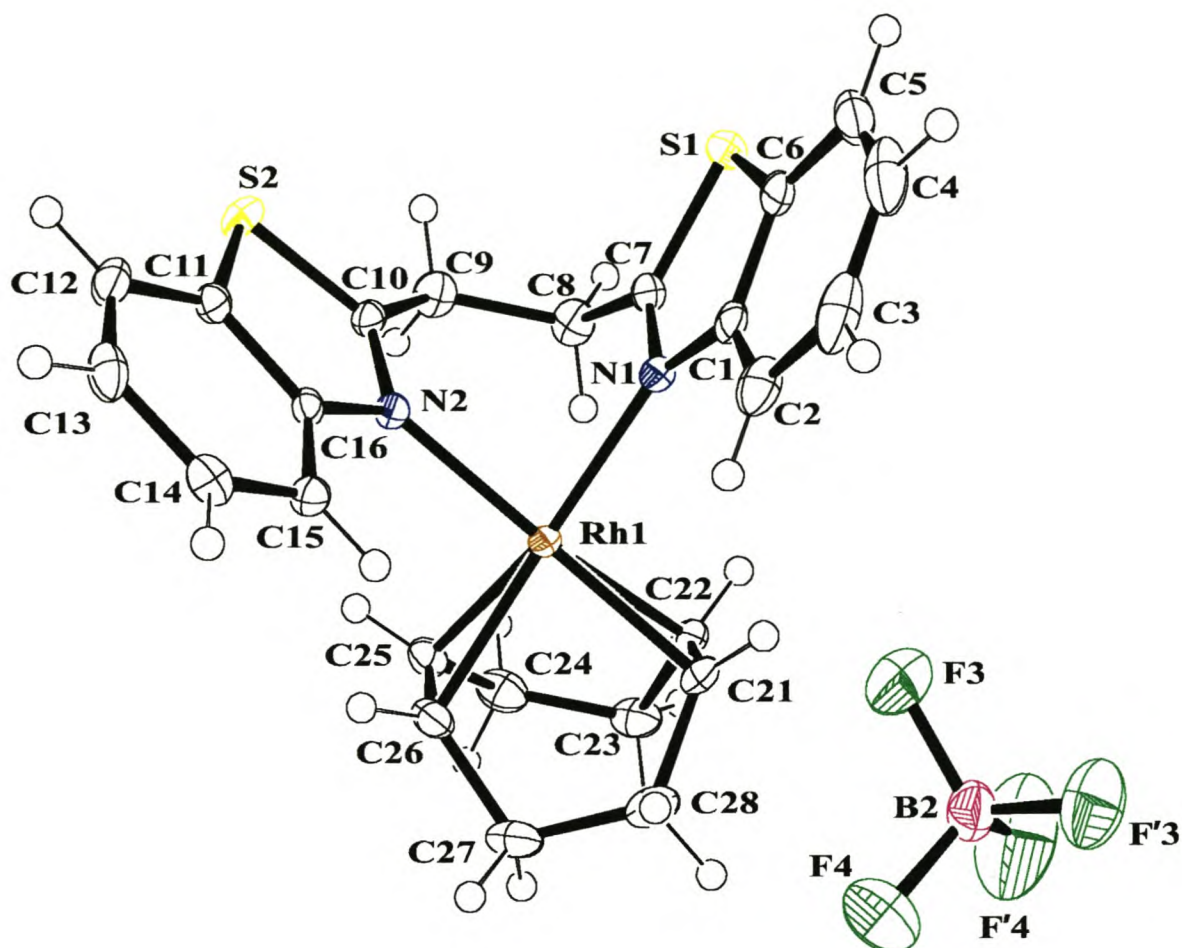


Fig 4.3 Die molekulêre pakking van kompleks **12** in die eenheidsel (ander assestelsel)

Die kristal- en molekulêre struktuur van [(COD)Rh(BBTE)][BF₄] (13)

Figuur 4.4 toon die molekulêre struktuur van kompleks **13** en die nommers wat aan die atome toegeken is. Vir meer duidelikheid is die oplosmiddel (CH₂Cl₂) en die wanordelike posisies van die F-atome in BF₄⁻-teenioon weggelaat. Geselekteerde bindingslengtes en –hoeke is in Tabel 4.17 saamgevat.



Figuur 4.4 Ortep-skets van die molekulêre struktuur van kompleks 13

Rh is die middelpunt van 'n pseudo vierkantigvlak rangskikking gevorm deur die twee stikstofatome en die middelpunte van die twee dubbelbindings van die COD-ligand. Die beste vierkantige vlak is op dieselfde wyse as tevore vir 12 bereken. Net soos in 12 wyk die Rh-atoom $\{0.098(1) \text{ \AA}\}$ en die twee stikstofatome $\{N(1): -0.086(1) \text{ \AA}, N(2): 0.100(1) \text{ \AA}\}$ nie baie van die vlak af nie. Die twee stikstofatome kom egter aan teenoorgestelde kante van die vlak voor. Dit kan toegeskryf word aan die oriëntasie waarin die etilideenbrug van die BBTE-ligand geforseer is tydens koördinasie met die rodium.

Tabel 4.17 Geselekteerde bindingslengtes (Å) en –hoeke (°) van kompleks 13

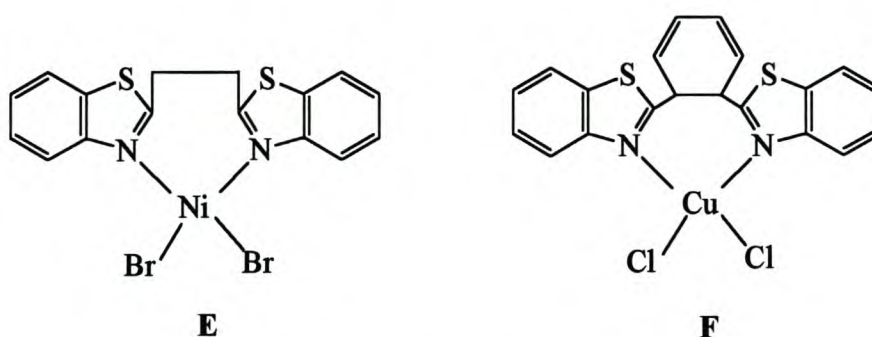
Rh1-N1	2.1085(18)	Rh1-C25	2.136(2)
Rh1-N2	2.0968(17)	Rh1-C26	2.163(2)
Rh1-C22	2.146(2)	C22-C21	1.389(3)
Rh1-C21	2.139(2)	C25-C26	1.397(3)
N1-C7	1.307(3)	C7-C8	1.500(3)
N2-C10	1.308(3)	C8-C9	1.539(3)
C7-S1	1.724(2)	C9-C10	1.507(3)
Rh-C102	2.027(2)*	C10-S2	1.734(2)
Rh-C506	2.033(2)*		
N1-Rh1-N2	82.65(7)	Rh1-N1-C7	115.69(15)
C7-S1-C6	89.80(11)	Rh1-N2-C10	123.87(15)
C10-S2-C11	90.45(10)	N1-C7-C8	121.5(2)
C7-C8-C9	114.51(19)	N2-C10-C9	127.17(19)
C8-C9-C10	117.61(18)	C7-N1-C1	111.77(19)
N1-C7-S1	115.23(17)	C10-N2-C16	111.91(18)
C1-C6-S1	109.86(18)	N2-C10-S2	114.31(16)
N1-C1-C6	113.3(2)	C16-C11-S2	109.31(16)
N2-C16-C11	114.01(19)	C102-Rh-C506	87.80(9)*
C102-Rh-N1	94.35(8)*	C102-Rh-N2	176.09(8)*
C506-Rh-N2	94.73(8)*	C506-Rh-N1	170.36(8)*

*C102 en C506 is die middelpunt van C21,C22 en C25,C26 onderskeidelik. Die standaardafwyking is bereken as die gemiddelde van die standaardafwykings van die ooreenstemmende afstande en hoeke met die C-atome van die COD-ligand

Die vier hoeke rondom die rodium in die koördinasievlak het die volgende waardes: N1-Rh-N2 = 82.65(7)°, C102-Rh-N1 = 94.35(8)°, C506-Rh-C102 = 94.73(8)° en C102-Rh-C506 = 87.80(9)°. Die byhoek N1-Rh-N2 {82.65(7)°} van die ligand BBTE is net effens groter as die byhoek N1-Rh-N2 {82.02(9)°} van ligand HBBTM in kompleks 12. Die verlenging van die brug met 'n CH₂-eenheid in 13 het nie veroorsaak dat die hoek N1-Rh-N2 vergroot nie. Dit kan toegeskryf word aan die buigbaarheid van die etilideenbrug. Die verlenging van die brug het dus eerder 'n deformatsie

van die brug veroorsaak as 'n vergroting in N1-Rh-N2-hoek. Die C102-Rh-C506-hoek {87.80(9)°} het dieselfde grootte as die ooreenstemmende hoeke in kompleks 12 {87.30(12)°} en I [35] (Skema 4.12) {87.4(3)°}. Die byhoek van die BBTE-ligand en die manier waarop die COD-ligand aan die rodium metaal koördineer veroorsaak dat die ander twee hoeke (C102-Rh-N1 en C506-Rh-C102) groter as 90° is. Die verskil tussen die twee hoeke (0.38°) is egter kleiner as die verskil tussen dieselfde hoeke (1.26°) in 12.

Daar is slegs twee kristalstrukture bekend waar BBTE en 'n vergelykbare ligand aan 'n metaal gekoördineer is. Skema 4.14 toon die komplekse E [19], F [43].



Skema 4.14

Die Rh-N-bindingslengtes van 13 {(Rh-N1) 2.1085(18) Å en (Rh-N2) 2.0968(17) Å} verskil nie betekenisvol van die lengtes in die komplekse aangetoon in Tabel 4.15 nie. Die dimensies van die bensotiasoolringe van 13 is presies soos die van 12, E en F. Die bindingslengtes van die dubbelbindings van die COD-ligand is 1.389(3) Å (C21-C22) en 1.397(3) Å (C25-C26) en verskil nie betekenisvol van mekaar nie. Dié bindingslengtes is egter langer as die bindingslengtes van die dubbelbindings van die COD in 12 {1.365(4) Å (C41-C42) en 1.378(4) Å (C45-C46)}. Die verskil in die bindingslengtes kan toegeskryf word aan 'n effens sterker koördinasie van die dubbelbindings aan die rodium metaal in 13.

Die bindingsafstande tussen die rodium- en die olefiniese koolstofatome in 13, {Rh1-C22} = 2.146(2) Å en Rh1-C21 = 2.139(2) Å, Rh1-C25 = 2.136(2) Å en Rh1-C26 = 2.163(2) Å} verskil nie betekenisvol van mekaar nie, behalwe in Rh-C26. Hierdie langer bindingslengte kon nie

verklaar word nie. Die bindingslengtes is dieselfde as dié bindingslengtes in **12** en in kompleks **I** [35] (Skema 4.12).

Die twee bensotiasoolringe kom nie in die molekulêre vlak van die kompleks voor nie en die hoek tussen die koördinasievlak en die beste vlak deur die bensotiasoolringe is $72.93(5)^\circ$ en $73.45(5)^\circ$ respektiewelik. Die hoek tussen die beste vlak deur die een bensotiasoolring en die beste vlak deur die ander bensotiasoolring is $80.2(4)^\circ$. Uit die struktuur is duidelikheid oor die relatiewe posisies van die brugprotone tot mekaar, verkry. Die inligting was baie belangrik by die interpretasie van die ^1H -KMR-spektrum van **13** (*vide supra*).

Die molekulêre pakking van kompleks **13** in die eenheidsel word in Figuur 4.5 getoon. Die molekules kom in lae langs die b-as voor met die teenione (BF_4^-) en oplosmiddel (CH_2Cl_2) in die kanale gevorm langs die b-as. Interaksies tussen F2 en H9B oor 'n afstand van 2.429 \AA en tussen F1 en H4 oor 'n afstand van 2.552 \AA vind in die eenheidsel plaas. Die interaksies is swakker as die interaksies in **12**, want dit vind oor 'n groter afstand plaas.

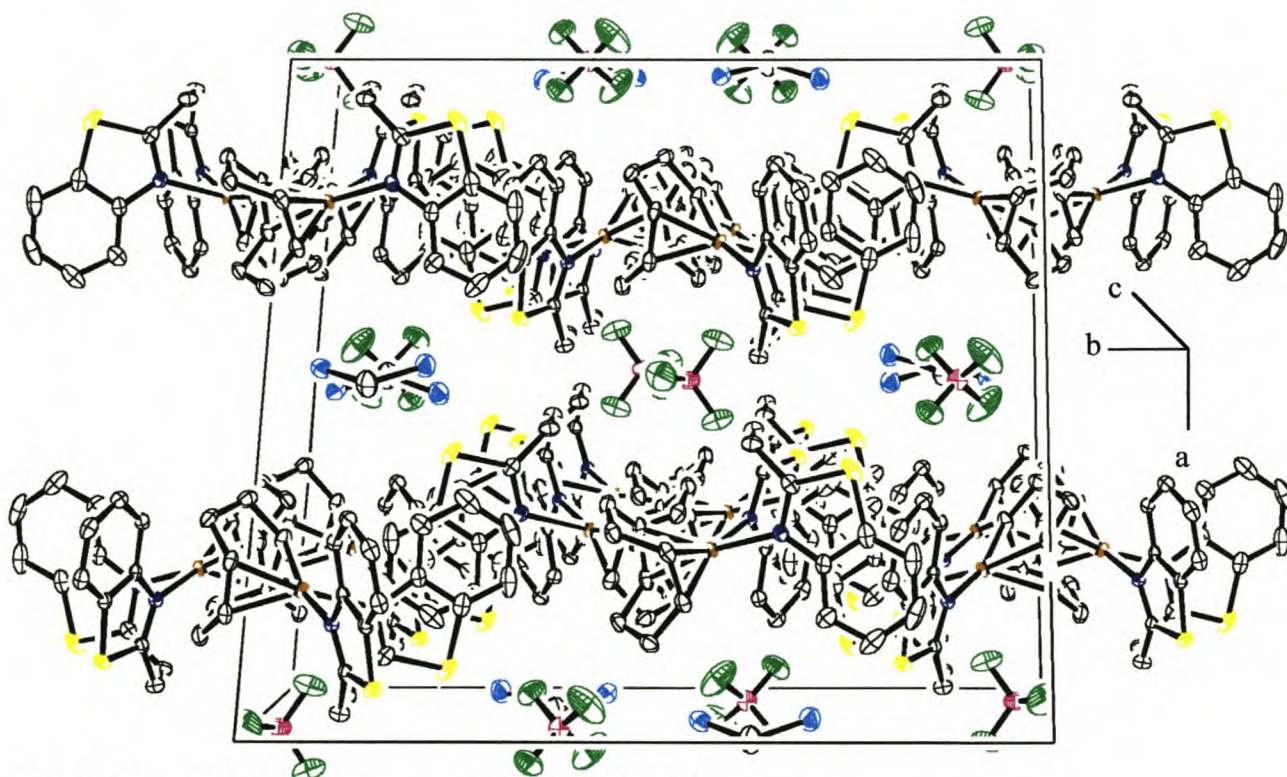
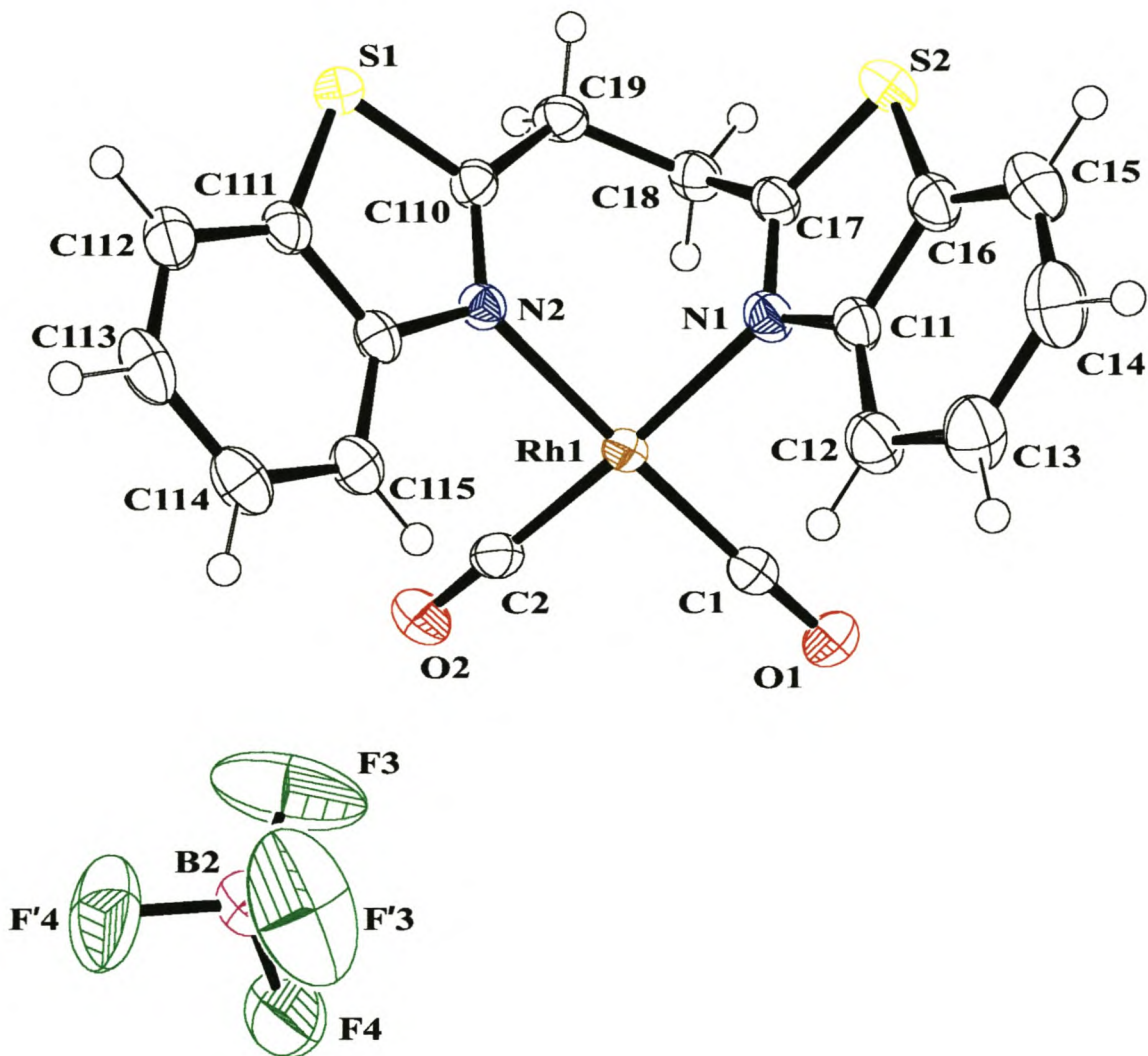


Fig 4.5 Die molekulêre pakking van kompleks **13** in die eenheidsel

Die kristal- en molekulêre struktuur van $[(CO)_2Rh(BBTE)][BF_4]$ (15)

Figuur 4.6 toon die molekulêre struktuur van kompleks 15 en die nommers wat aan die atome toegeken is. Die oplosmiddel (CH_2Cl_2) en die wanordelike F-atome in die BF_4^- teenioon is vir meer duidelikheid weggelaat. Geselekteerde bindingslengtes en -hoeke is in Tabel 4.18 opgesom.



Figuur 4.6 Ortep-skets van die molekulêre struktuur van kompleks 15

Tabel 4.18 Geselekteerde bindingslengtes (Å) en –hoeke (°) van kompleks 15

Rh1-N1	2.084(2)	Rh1-C1	1.861(3)
Rh1-N2	2.108(2)	Rh1-C2	1.869(3)
N1-C17	1.313(3)	C1-O1	1.123(3)
N2-C110	1.312(3)	C2-O2	1.132(3)
C17-C18	1.498(4)	C19-C110	1.496(4)
C18-C19	1.534(4)		
C1-Rh1-C2	90.29(12)	N1-Rh1-N2	85.76(8)
C1-Rh1-N1	92.04(10)	Rh1-C1-O1	178.1(3)
C2-Rh1-N2	91.95(10)	Rh1-C2-O2	179.4(2)
Rh1-N1-C17	117.36(18)	N1-C17-C18	121.4(2)
Rh1-N2-C110	127.23(17)	N2-C110-C19	128.5(2)
C17-S2-C16	90.15(13)	C17-C18-C19	114.5(2)
S2-C16-C11	109.5(2)	C18-C19-C110	117.2(2)
C16-C11-N1	113.3(2)	C111-S1-C110	90.30(12)
C11-N1-C17	112.6(2)	S1-C111-C116	109.60(19)
N1-C17-S2	114.5(2)	C111-C116-N2	113.9(2)
C1-Rh1-N2	177.66(10)	C116-N2-C110	112.23(17)
C2-Rh1-N1	175.83(10)	N2-C110-S1	114.16(19)

Die molekule behoort aan dieselfde simmetrie ruimtegroep as 13 naamlik C2/c. Die twee stikstofatome en die karbonielkoolstofatome en die rodium lê in dieselfde vlak. Die Rh {-0.019(1) Å}, N1 {0.039(1) Å}, N2 {-0.031(1) Å}, C1 {-0.033(1) Å} en C2 {0.043(1) Å} wyk baie min van die molekulêre vlak af. Die byhoek N1-Rh-N2 {85.76(8)°} van die BBTE-ligand in kompleks 15 is groter as die N1-Rh-N2-hoeke in 12 {82.02(9)°} en 13 {82.65(7)°}. Die vergroting in hoek kan toegeskryf word aan die kleiner karbonielligande wat in plaas van die bonkige COD-ligand aan die rodium gekoördineerd is. Die steriese invloed op die BBTE-ligand is nou minder en die N1-Rh-N2-hoek groter. Die ander drie hoeke rondom die rodium metaal in die vlak C1-Rh-C2 {90.29(12)°}, C1-Rh-N1 {92.04(10)°} en C2-Rh-N2 {91.95(10)°} wyk nie baie van 90° af nie. Dit kan

toegeskryf word aan die afwesigheid van die COD-ligand (anders as in 12 en 13) wat 'n groter N1-Rh-N2-hoek toelaat.

Die Rh-N-bindingslengtes van 15 {Rh1-N1 = 2.084(2) Å en Rh-N2 = 2.108(2) Å} is dieselfde as die Rh-N-bindingslengtes van 13 en komplekse II-V (Skema 4.12) en is in Tabel 4.16 uiteengesit. Die dimensies (bindingslengtes en -hoeke) van die bensotiasoolringe van 15 is dieselfde as die van die bensotiasoolringe in 12, 13 en die komplekse A-D (Skema 4.13) en E-F (Skema 4.14). Die Rh-C- en die C-O-bindingslengtes van 15 verskil nie baie van dié bindingslengtes in komplekse II, III en V (Tabel 4.19) nie. Net soos in 12 en 13 lê die bensotiasoolringe nie in die molekulêre vlak van die kompleks nie. Die hoeke tussen die beste vlak deur bensotiasoolringe en die molekulêre vlak is 65.25(6)° en 62.22(5)° en die hoek tussen die twee bensotiasoolringe is 86.37(6)°. Die hoek tussen die twee bensotiasoolringe is groter as die hoek in 13 {80.2(4)°}. Die groter hoek word toegeskryf aan die kleiner steriese vereistes van die karbonielligande in vergelyking met die vereistes vir die COD-ligand in 13. Die kristal struktuur bepaling het weereens meer inligting oor die relatiewe posisies van die brugprotone tot mekaar verskaf en die ¹H-KMR-spektrum van 15 kon met sekerheid geïnterpreteer word.

Tabel 4.19 Die vergelyking van die Rh-C- en C-O-bindingslengtes met bekende rodium komplekse II, III en IV.

Kompleks	Rh-C-bindingslengtes (Å)	C-O-bindingslengtes (Å)
15	1.861(3)	1.123(3)
	1.869(3)	1.132(3)
II [9]	1.78(1)	1.17(1)
	1.846(8)	1.130(8)
III [36]	1.848(6)	1.116(13)
	1.864(9)	1.151(9)
IV [37]	1.866(7)	1.129(8)
	1.868(7)	1.143(8)

Die molekulêre pakking van kompleks **15** in die eenheidsel word in Figuur 4.7 getoon. Die benseengedeelte van die bensotiasoolringe lê effens skuins bomekaar langs die c-as. Kanale word dus deur die benseen- en tiasoolringe langs die c-as geskep. Die afstande tussen die middelpunte van die benseenringe wat mekaar afwissel is 3.69 Å en 3.96 Å. Die afstand tussen die middelpunte van die benseenringe van nabygeleë rye is 3.65 Å. Die kort afstande is 'n indikasie van π - π -interaksies. F1 het interaksie met proton H21B van CH₂Cl₂ oor 'n afstand van 2.255 Å. O2 het interaksie met die ander proton (H21A) van CH₂Cl₂. Die waterstof-suurstof interaksie vind oor 'n afstand van 2.449 Å plaas.

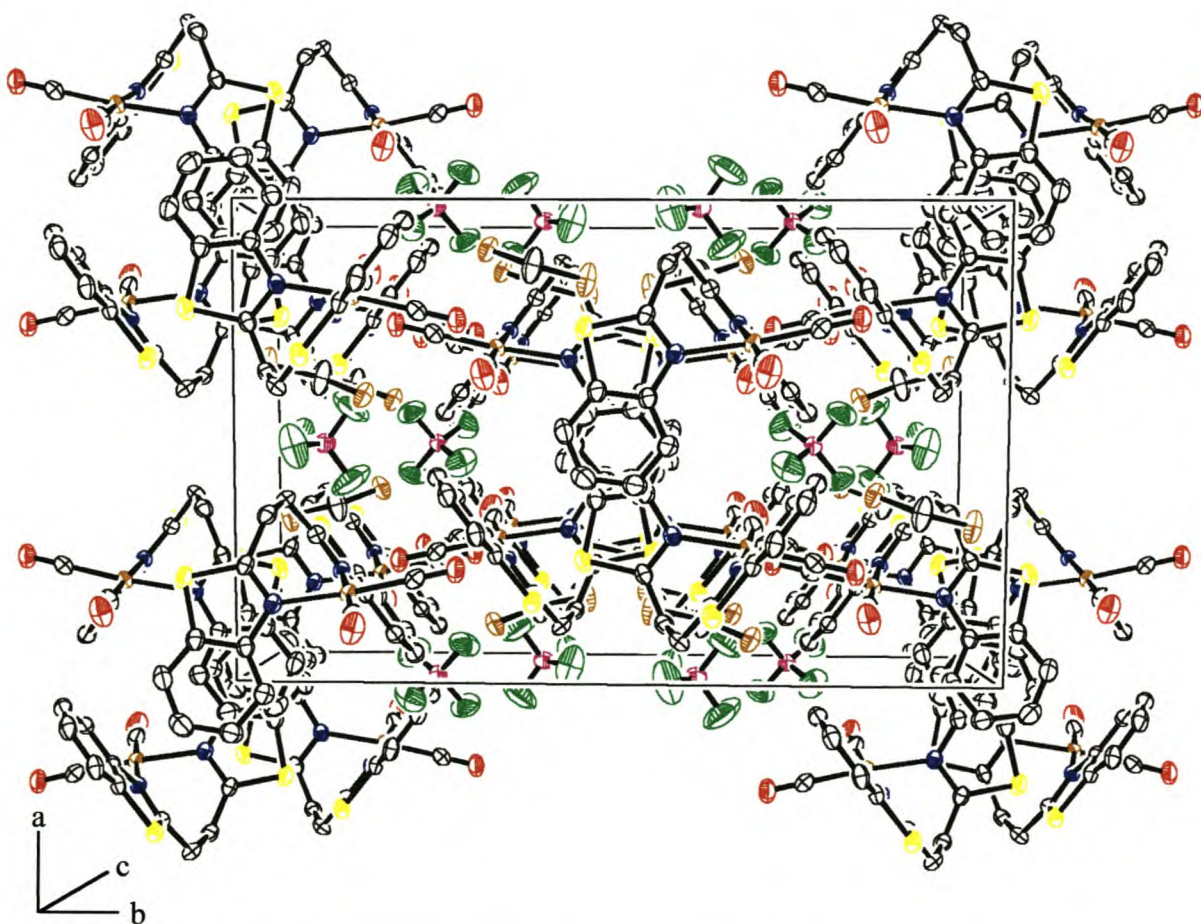


Fig 4.7 Die molekulêre pakking van kompleks **15** in die eenheidsel

4.3 Samevatting en moontlike verdere ondersoek

Die monomeriese komplekse 12-17 is suksesvol gesintetiseer en gekarakteriseer. Die kristalstrukture van komplekse 12, 13 en 15 is ook bepaal. Dit is duidelik uit die ^1H -KMR-data van 12 en 14 dat die oriëntasie van die HBBTM-ligand anders is as dié van die mBnzim- en mim-ligande in $\text{Rh}(\{\text{mBnzim}\}_2\text{CH}_2)(\text{CO})_2$ en $\text{Rh}(\{\text{mim}\}_2\text{CH}_2)(\text{CO})_2$ [9]. Die brugprotone (H^{10}) in 12 is diastereotopies en verskyn as twee doeblette in die KMR-spektrum, terwyl die brugprotone in $\text{Rh}(\{\text{mBnzim}\}_2\text{CH}_2)(\text{CO})_2$ en $\text{Rh}(\{\text{mim}\}_2\text{CH}_2)(\text{CO})_2$ chemies ekwivalent is en as singulette in die KMR-spektrum waargeneem word [9]. Die brugprotone (H^{10}) in komplekse 13 en 15 toon 'n AA'BB'-splittingspatroon. Die opname van die kristalstrukture van 12, 13 en 15 het die interpretasie van die KMR-spektra vergemaklik. Meer inligting oor die posisies van die brugprotone kon hieruit verkry word.

Die komplekse behoort as katalisatore in die hidroformilering van olefiene, veral langketting olefiene, getoets te word. Algemene organiese oplosmiddels sowel as ioniese vloeistowwe kan as reaksiedia ondersoek word. Die herwinning van die katalisator is ook 'n aspek wat veral met die implimentering van die ioniese vloeistowwe noukeurig ondersoek moet word.

Deur tiasoliumsoute in die ioniese vloeistowwe te gebruik, behoort die katalisatore wat tiasolieeenhede bevat waarskynlik nie loging te ondergaan nie.

Die bythoek van die ligand HBBTM in 12 $\{82.02(9)^\circ\}$ is ongeveer dieselfde as die $82.65(7)^\circ$ -hoek in BBTE van 13. Die verlenging van die brug met 'n CH_2 -eenheid in 13 beïnvloed nie die bythoek nie. Deur verskillende substituentte (elektrononttrekkende en elektrondonerende groepe) aan die tiasoolringe te bind kan die steriese en elektroniese effekte wat die ligand op die resultate van die hidroformilering het, ondersoek word. Met die resultate van só 'n ondersoek sou die beste sisteem vir die hidroformilering van olefiene met die bidentate imienligande uiteindelik ontwikkel kan word.

4.4 Eksperimenteel

4.4.1 Algemeen

Die algemene tegnieke wat in Afdeling 2.5.1 bespreek is, is gevolg en die ooreenstemmende chemikalieë is van dieselfde bronne afkomstig.

HBBTM (10), BBTE (11) [16] en $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{COD})]_2$ [44] is berei volgens literatuur metodes. Die volgende chemikalieë, maloonsuur (Aldrich), suksiensuur (Merck), polifosforsuur (Acros) en *o*-aminotiofenol (Acros) is aangekoop en sonder enige verdere suiwering gebruik. Butiellitium (Aldrich) is voor gebruik gestandaardiseer [45].

4.4.2 Bereiding van $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{HBBTM})][\text{BF}_4]$ (12)

AgBF_4 (0.088g, 0.452 mmol) is by $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{COD})]_2$ (0.111g, 0.225 mmol), wat in asetoon (20 cm^3) opgelos is, gevoeg terwyl die geel reaksie mengsel magneties geroer (30 minute) is. 'n Wit neerslag (AgCl) het gevorm. Die reaksiemengsel is oor 'n sinterglasfilter (no 4) in 'n Schlenkbuis, waarin reeds 'n oplossing van 10 (0.127 g, 0.450 mmol) in asetoon opgelos teenwoordig was, gefiltreer. Die reaksiemengsel se kleur het oranje geword tydens die byvoeging. Na filtrasie is die asetoon ingedamp tot $1\text{-}2 \text{ cm}^3$ en diëtleter (15 cm^3) is by die reaksiemengsel gevoeg waarna 'n geel neerslag gevorm het. Die neerslag is afgefiltreer en dit is twee maal met diëtleter ($2 \times 5 \text{ cm}^3$) gewas. Die neerslag is onder vakuum gedroog en 'n liggeel poeier is geïsoleer. Kristallasie uit 'n CH_2Cl_2 /pentaan (1:3) mengsel by $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ het geel kristalle van produk, 12, gelewer. Die kristalle was geskik vir 'n kristalstruktuurbevestiging.

Opbrengs : 0.245 g (94 %)

Smelpunt : $233 \text{ }^\circ\text{C}$ (ontbind)

4.4.3 Bereiding van [(COD)Rh(BBTE)][BF₄] (13)

AgBF₄ (0.087g, 0.447 mmol) is by [Rh(Cl)(COD)]₂ (0.110g, 0.223 mmol), wat in aseton (20 cm³) opgelos is, gevoeg terwyl die geel reaksiemengsel magneties geroer (30 minute) is. 'n Wit neerslag (AgCl) het gevorm. Die reaksiemengsel is oor 'n sinterglasfilter (no 4) in 'n Schlenkbuis, waarin reeds 'n oplossing van **11** (0.132 g, 0.445 mmol) in aseton opgelos teenwoordig was, gefiltreer. Na filtrasie van die geel reaksiemengsel is die aseton ingedamp tot 1-2 cm³. Diëtleter (15 cm³) is by die reaksiemengsel gevoeg waarna 'n geel neerslag gevorm het. Die neerslag is afgefiltreer en dit is met twee porsies diëtleter (2 x 5 cm³) gewas. Die geel neerslag is onder vakuüm gedroog. Kristallasie uit 'n CH₂Cl₂/diëtleter (1:3) mengsel by -20 °C het 'n liggeel kristallyne produk, **13**, gelewer. Die kristalle was geskik vir X-straal enkelkristal data-opname.

Opbrengs : 0.215 g (81 %)

Smeltpunt : 136 °C (ontbind)

4.4.4 Bereiding van [(CO)₂Rh(HBBTM)][BF₄] (14)

Kompleks **12** (0.101g, 0.174 mmol) is in CH₂Cl₂ (25 cm³) opgelos en droë koolstofmonoksied is vir 15 minute deur die geel oplossing geborrel. Die geel oplossing is hierna ingedamp tot 1-2 cm³ en diëtleter (15 cm³) is bygevoeg. 'n Liggeel presipitaat het gevorm en dit is afgefiltreer. Die presipitaat is twee maal met diëtleter gewas waarna dit onder vakuüm gedroog is. Kristallasie uit 'n CH₂Cl₂/pentaan (1:3) mengsel by -20 °C het 'n liggeel mikrokristallyne produk, **14**, gelewer.

Opbrengs : 0.069 g (75 %)

Smeltpunt : 135°C (ontbind)

4.4.5 Bereiding van [(CO)₂Rh(BBTE)][BF₄] (15)

Kompleks **13** (0.100g, 0.168 mmol) is in CH₂Cl₂ (25 cm³) opgelos en droë koolstofmonoksied is vir 15 minute deur die geel oplossing geborrel. Die geel oplossing is hierna ingedamp tot 1-2 cm³

en diëtleter (15 cm³) is bygevoeg. 'n Liggeel presipitaat het gevorm en dit is afgefiltreer. Die presipitaat is twee maal met diëtleter gewas waarna dit onder vakuüm gedroog is. Kristallisatie uit 'n CH₂Cl₂/pentaan (1:3) mengsel by -20 °C het geel kristalle as produk, 15, gelewer. Die kristalle was geskik vir enkel kristal data opname.

Opbrenge : 0.077 g (85 %)

Smeltpunt : 108-112°C (ontbind)

4.4.6 Bereiding van [(COD)Rh(BBTM)] (16)

Ligand 10 (0.234g, 0.829 mmol) is met *n*-butiellitium (0.59 cm³, 1.4 M, 0.829 mmol) by kamertemperatuur behandel in diëtleter (15 cm³). Dié oplossing is met behulp van 'n kanula by [Rh(Cl)(COD)]₂ (0.204g, 0.415 mmol), wat in diëtleter opgelos is, gevoeg. Die reaksiemengsel het dadelik 'n rooi kleur aangeneem. Die oplosmiddel is onder vakuüm afgedamp om 'n rooi-oranje neerslag as produk te verkry. Die neerslag is een maal met koue diëtleter (5 cm³) gewas en die neerslag (16) is onder vakuüm gedroog. Hierdie mikrokristallyne materiaal is vir die karakterisering gebruik, aangesien kompleks 16 nie in oplossing stabiel is nie en geen kristalle verkry kon word nie.

Opbrenge : 0.246 g (60 %)

Smeltpunt : 171 °C (ontbind)

4.4.7 Bereiding van [(CO)₂Rh(BBTM)] (17)

Droë koolstofmonoksied is deur 'n rooi CH₂Cl₂ (25 cm³) oplossing van kompleks 16 (0.148g, 0.300 mmol) vir 15 minute geborrel. Die oplossing het binne sekondes oranje geword. Soos die CH₂Cl₂ verdamp het, tydens die deurborrel van die CO gas, het die oplossing afgekoel en 'n oranje presipitaat het begin vorm. Die CH₂Cl₂ is ingedamp tot 1 – 2 cm³ en koue diëtleter is hierby

gevoeg. Die oranje neerslag is dadelik afgefiltreer en met 'n klein porsie koue diëtleter (2 cm^3) gewas. Die neerslag is onder vakuüm gedroog en vir die karakterisering van 17 gebruik.

Opbrenge : 0.085g (64 %)

Smeltpunt : 172 °C (ontbind)

4.4.8 Struktuur van [(COD)Rh(HBBTM)][BF₄] (12)

Die kristal- en molekulêre struktuur van kompleks 12 is deur Dr C Esterhuysen (Departement Chemie, Universiteit van Stellenbosch) opgelos. 'n Geel prismatiese kristal van kompleks 12 is op 'n glasvesel gemonteer en na 'n Nonius Kappa CCD diffraktometer oorgedra. Die data is met monochromatiese Mo-K α -straling van golflengte (λ) 0.17073 Å opgeneem en vir Lorentz- en polarisasie effekte gekorrigeer. Die posisie van die swaarste atoom is deur 'n Patterson-sintese bepaal en anisotropiese verplasingparameters is vir al die ander atome (behalwe die H-atome) gebruik. Die H-atome is in berekende posisies geplaas. Die rekenaar program SHELX-97 is vir die struktuurbevestiging en verfyning van die atoomkoördinate gebruik. Tabel 4.20 som die belangrikste kristaldata en verfyningsparameters vir kompleks 12 op. Bykomende inligting aangaande die struktuur is verkrygbaar by prof. H.G. Raubenheimer, Departement Chemie, Universiteit van Stellenbosch.

4.4.9 Struktuur van [(COD)Rh(BBTE)][BF₄] (13)

Die kristal- en molekulêre struktuur van kompleks 13 is deur Dr C Esterhuysen (Departement Chemie, Universiteit van Stellenbosch) opgelos. Die struktuurbevestiging is gedoen soos dit vir kompleks 12 beskryf is. Die belangrikste kristaldata en verfyningsparameters vir kompleks 13 is in Tabel 4.21 opgesom. Bykomende inligting aangaande die struktuur is verkrygbaar by prof. H.G. Raubenheimer, Departement Chemie, Universiteit van Stellenbosch.

4.4.10 Struktuur van $[(\text{CO})_2\text{Rh}(\text{BBTE})][\text{BF}_4]$ (15)

Die kristal- en molekulêre struktuur van kompleks **15** is deur Dr C Esterhuysen (Departement Chemie, Universiteit van Stellenbosch) opgelos. Die struktuurbevestiging is op dieselfde wyse as vir kompleks **12** beskryf voltooi. Die belangrikste kristaldata en verfyningsparameters vir kompleks **15** is in Tabel 4.22 opgesom. Bykomende inligting aangaande die struktuur is verkrygbaar by prof. H.G. Raubenheimer, Departement Chemie, Universiteit van Stellenbosch.

Tabel 4.20 Kristaldata en struktuurverfyning van kompleks 12.

Empiriese formule	$C_{23}H_{22}BF_4N_2RhS_2$
Molêre massa	580.27 g.mol ⁻¹
Temperatuur	293 (2) K
Golflengte	0.71073 Å
Kristalsisteem	Ortorombies
Ruimtegroep	$P2_12_12_1$
Eenheidseldimensies	$a = 11.1969(2) \text{ \AA}; \alpha = 90.00^\circ$ $b = 14.1646(3) \text{ \AA}; \beta = 90.00^\circ$ $c = 14.4392(3) \text{ \AA}; \gamma = 90.00^\circ$
Volume	2290.05 (8) Å ³
Berekende digtheid (g/cm ³)	1.683
Z	4
Absorpsiekoëffisient (μ/cm^{-1})	0.975
Absorpsie korreksies	Geen
F (000)	1168
Kristalgrootte	0.25 x 0.11 x 0.07 mm
θ -gebied vir data opname	$2.01 \leq \theta \leq 27.21^\circ$
<i>hkl</i> -gebiede	$-11 \leq h \leq 14, -18 \leq k \leq 16, -18 \leq l \leq 12$
Refleksies opgeneem	12206
Unieke refleksies gebruik vir verfyning	5039
Data / parameters	311
Hoogste piek	0.494
Diepste holte	-0.407
GoF (Goodness of fit)	0.989
Finale R-indeks [$I > 2\sigma(I)$]	R = 0.0313, wR = 0.0446
R-indeks (alle data)	R = 0.0418, wR = 0.0470

Tabel 4.21 Kristaldata en struktuurverfyning van kompleks 13.

Empiriese formule	$C_{25}H_{26}BCl_2F_4N_2RhS_2$
Molêre massa	679.20 g.mol ⁻¹
Temperatuur	293 (2) K
Golflengte	0.71073 Å
Kristalsisteem	Monoklinies
Ruimtegroep	C2/c
Eenheidseldimensies	$a = 22.4448(2) \text{ \AA}; \alpha = 90.00^\circ$ $b = 21.4709(2) \text{ \AA}; \beta = 126.5750(10)^\circ$ $c = 13.51640(10) \text{ \AA}; \gamma = 90.00^\circ$
Volume	5230.99 (8) Å ³
Berekende digtheid (g/cm ³)	1.720
Z	8
Absorpsiekoëffisient (μ/cm ⁻¹)	1.065
Absorpsie korreksies	Geen
F (000)	2720
Kristalgrootte	0.24 x 0.2 x 0.15 mm
θ-gebied vir data opname	$1.48 \leq \theta \leq 26.00^\circ$
<i>hkl</i> -gebiede	$-27 \leq h \leq 27, -28 \leq k \leq 26, -16 \leq l \leq 14$
Refleksies opgeneem	18406
Unieke refleksies gebruik vir verfyning	5147
Data / parameters	347
Hoogste piek	0.629
Diepste holte	-0.440
GoF (Goodness of fit)	1.126
Finale R-indeks [$I > 2\sigma(I)$]	R = 0.0227, wR = 0.0562
R-indeks (alle data)	R = 0.0276, wR = 0.0610

Tabel 4.22 Kristaldata en struktuurverfyning van kompleks 15.

Empiriese formule	$C_{19}H_{14}BCl_2F_4N_2O_2RhS_2$
Molêre massa	627.06 g.mol ⁻¹
Temperatuur	173 (2) K
Golflengte	0.71073Å
Kristalsisteem	Monoklinies
Ruimtegroep	C2/c
Eenheidseldimensies	a = 14.0586(2) Å; α = 90.00° b = 21.7941(3) Å; β = 102.6380(10)° c = 15.1994(3)Å; γ = 90.00°
Volume	4544.18 (13) Å ³
Berekende digtheid (g/cm ³)	1.833
Z	8
Absorpsiekoëffisient (μ /cm ⁻¹)	1.224
Absorpsiekorreksies	Geen
F (000)	2480
Kristalgrootte	0.21 x 0.17 x 0.15 mm
θ -gebied vir data opname	$1.75 \leq \theta \leq 27.00^\circ$
<i>hkl</i> -gebiede	$-17 \leq h \leq 17, -27 \leq k \leq 25, -19 \leq l \leq 19$
Refleksies opgeneem	13478
Unieke refleksies gebruik vir verfyning	4957
Data / parameters	299
Hoogste piek	0.547
Diepste holte	-0.795
GoF (Goodness of fit)	0.0730
Finale R-indeks [$I > 2\sigma(I)$]	R = 0.0304, wR = 0.0730
R-indeks (alle data)	R = 0.0399, wR = 0.0782

Verwysings

- [1] G. O. Spessard, G. L. Miessler, *Organometallic Chemistry*, Prentice-Hall, New Jersey, 1997, p.255.
- [2] P. W. N. M. van Leeuwen, in *Rhodium Catalyzed Hydroformylation* (Eds. P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000, p 235.
- [3] H. Schumann, H. Hemling, V. Ravindar, Y. Badrieh, J. Blum, *J. Organomet. Chem.*, 1994, **469**, 213.
- [4] R. Uson, R. A. Oro, M. T. Pinillos, M. Royo, E. Pastor, *J. Mol. Catal.*, 1982,**14**, 375.
- [5] P. Kalck, A. Thorez, M. Teresa, L. A. Oro, *J. Mol. Catal.* , 1985, **31**, 311.
- [6] M. Polievka, A. Jegorov, L. Uhlár, V. Macho, *Collect. Czech., Chem. Commun.*, 1984, **49**, 1677.
- [7] A. Togni, L. M. Venanzi, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 497.
- [8] J. E. Huheey, E. A. Keither, R. L. Keither, *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity*, 4^{de} Uitgawe, Harper Collins College Publishers, New York, 1993, p. 544.
- [9] S. Elgafi, L. D. Field, B. A. Messerle, P. Turner, T. W. Hambley, *J. Organomet. Chem.*, 1999, **588**, 69.
- [10] S. Elgafi, L. D. Field, B. A. Messerle, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **607**, 97.
- [11] S. Burling, L. D. Field, B. A. Messerle, *Organometallics*, 2000, **19**, 87.
- [12] F. Ragaini, M. Pizzaotti, S. Cenini, A. Abbotto, G. Pagani, F. Demartin, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **489**, 107.
- [13] W. H. Mills, *J. Chem. Soc.*, 1922, **121**, 455
- [14] General Aniline & Film Corporation (A. W. Anish), US 2.432.060 (1944).
- [15] Eastman Kodak Company (L. G. S. Brooker, R. H. Sprague), US 2.541.400 (1951).
- [16] C. Rai, J.B. Braunwarth, *J. Org. Chem.*, 1961, **26**, 3434.
- [17] A. Abbotto, S. Bruni, F. Cariati, G. A. Pagani, *Spectrochim. Acta Part A*, 2000, **56**, 1543.
- [18] G. C. Wellon, D. V. Bautista, L. K. Thompson, F. W. Hartstock, *Inorg. Chim. Acta*, 1983, **75**, 271.
- [19] L. K. Thompson, J. C. T. Rendell, G. C. Wellon, *Can. J. Chem.*, 1982, **60**, 514.
- [20] A. Abbotto, V. Alanzo, S. Brandamante, G. A. Pagani, *Gazz. Chim. Ital.*, 1991, **121**, 365.


- [21] C. P. Casey, E. L. Paulsen, E. W. Beuttenmueller, B. R. Proft, L. M. Petrovich, B. A. Matter, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 11817.
- [22] L. A. van der Veen, M. D. K. Boele, F. R. Bregman, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, H. Schenk, C. Bo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 11616.
- [23] M. Beller, B. Cornils, C. D. Frohning, C. W. Kolhpainter, *J. Mol. Catal. A*, 1995, **104**, 17.
- [24] B. E. Douglas, D. H. McDaniel, J. J. Alexander, *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, 3^{de} Uitgawe, John Wiley & Sons, New York, 1994, p. 84.
- [25] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy, A Guide for Students of Organic Chemistry*, 2^{de} Uitgawe, Saunders College Publishing, Fort Worth, 1996, p. 232-233.
- [26] A. Abbotto, S. Brandamante, G. A. Pagani, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**, 1761.
- [27] E. Solčániová, I. Čulák, *Magn. Reson. Chem.*, 1989, **27**, 663.
- [28] L. A. Oro, M. A. Ciriano, F. Viguri, *Inorg. Chim. Acta*, 1986, **115**, 65.
- [29] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy, A Guide for Students of Organic Chemistry*, 2^{de} Uitgawe, Saunders College Publishing, Fort Worth, 1996, p. 121.
- [30] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy, A Guide for Students of Organic Chemistry*, 2^{de} Uitgawe, Saunders College Publishing, Fort Worth, 1996, p. 188.
- [31] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy, A Guide for Students of Organic Chemistry*, 2^{de} Uitgawe, Saunders College Publishing, Fort Worth, 1996, p. 192-193.
- [32] D. M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations: A critical Survey of the Infrared and Raman Spectra of Metallic and Organometallic Compounds*, Edward Arnold (Publishers) Ltd, London. p. 98.
- [33] R. F. Fenske in *Organometallic Compounds, Synthesis, Structures, and Theory*, (Red. B. L. Shapiro), Texas A & M University Press, Texas, 1983, p. 305.
- [34] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 3^{de} Uitgawe, John Wiley & Sons, Inc., 2001, p 16.
- [35] L. A. Oro, R. M. Claramunt, J. Elguero, C. Foces-Foces, F. H. Cano, *J. Organomet. Chem.*, 1984, **276**, 79.

- [36] M. P. García, J. A. Manero, L. A. Oro, *Inorg. Chim. Acta*, 1986, **122**, 235.
- [37] C. Crotti, S. Cenini, B. Rindone, S. Tollari, F. Demartin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 784.
- [38] A. J. Davenport, D. L. Davies, J. Fawcett, S. A. Garratt, L. Lad, D. R. Russel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1997, 2347.
- [39] M. T. Ramos, C. Elguero, F. Florencio, J. Sanz-Aparicio, *Inorg. Chim. Acta*, 1990, **174**, 169.
- [40] A. Addotto, S. Bradamante, N. Capri, H. Rzepa, D. J. Williams, A. White, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**, 1770.
- [41] E. S. Raper, R. E. Oughtred, J. R. Creighton, *Inorg. Chim. Acta*, 1984, **87**, 201.
- [42] W.A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcker, G. Artus, *Chem. Eur. J*, 1996, **2**, 772.
- [43] R. G. Ball, J. Trotter, *Can. J. Chem.*, 1979, **57**, 1368.
- [44] W. A. Herrmann, C. Zybille, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, Volume 1, Literature, Laboratory Techniques, and Common Starting Materials*, (Eds. W. A. Herrmann, A. Salzer), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1996, p. 150
- [45] M. R. Winkle, J.M. Lansinger, R. C. Ronald, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1980, 87.

Verklaring

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

Handtekening: 

Datum: 

KONGRES BYDRAE

Plakkaat:

CATSA/SACI Conference on Catalysis and Inorganic Chemistry, Pilansberg Game Reserve, 4–8 November 2001: “Catalyst precursors for hydroformylation in ionic liquids” A. Neveling, G. Julius, A. Stark, S. Cronje and H. G. Raubenheimer.