

# KOMPLEKSE VAN CHROOM(O) MET KARBEENLIGANDE

'n Verhandeling ingedien deur

**MAGDA VAN DEN BERG**

vir gedeeltelike voldoening aan die  
vereistes van die graad

**MAGISTER SCIENTIAE**

in die Fakulteit Wis- en Natuurkunde  
van die  
Universiteit van Pretoria

**PRETORIA**  
**JUNIE 1986**

**Aan Zack en Mike**

## BEDANKINGS

My dank aan almal wat die werk moontlik gemaak het, veral aan:

My promotor, prof Lotz vir leiding, waardevolle voorstelle en entoesiasme tydens die jaar.

Al die dosente en mede-personeellede vir hulle belangstelling en hulp verleen tydens hierdie studie.

Dr Jan Dillen vir die kristalstruktuurbepaling.

Mnr Eric Palmer vir die opneem van  $^1\text{H}$  KMR spektra.

## SAMEVATTING

Penta- en tetrakarboniel(karbeen)komplekse van chroom(0) is met behulp van twee metodes gesintetiseer. Die eerste metode behels die reaksie van  $\underline{o}$ -gelitiseerde reagens ( $\underline{o}$ -RXC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Li) (X=O,S,NMe en R=Me) met Cr(CO)<sub>6</sub>, gevolg deur alkilering om Cr{C(OEt)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>XR- $\underline{o}$ }(CO)<sub>5</sub> en  $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{XR-}\underline{o}\}}(\text{CO})_4$  te vorm.

In die tweede metode is die heksakarbonielchroom(0) in THF met UV-lig bestraal, waarna die ligand,  $\underline{o}$ -RXC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br, (X=O,S,NMe en R=Me), bygevoeg is om die pentakarbonielkompleks Cr{X(R)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br- $\underline{o}$ }(CO)<sub>5</sub> te vorm. Laasgenoemde kompleks is met BuLi behandel met daaropvolgende alkilering om die verlangde metallosikliese chelaat te vorm. 'n Enkelkristal struktuurbe-paling is uitgevoer op die kompleks  $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}\underline{o}\}}(\text{CO})_4$ .

Die karbeeneenheid in die tetrakarbonielkompleks,  $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{XR-}\underline{o}\}}(\text{CO})_4$  reageer met ammoniak om die verwagte aminolise kompleks  $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{XR-}\underline{o}\}}(\text{CO})_4$  te vorm. Die reaksie van  $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe-}\underline{o}\}}(\text{CO})_4$  met N,N-dimetielhidrasien het, deur 'n formele NH invoeging in die metaal-karbeen binding, die produk  $\overline{\text{Cr}\{\text{NHC}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe-}\underline{o}\}}(\text{CO})_4$  gegee.

Nuwe tetrakarboniel(karbeen-tio)komplekse van chroom(0) is gesintetiseer deur die reaksie van die gelitiseerde feniel(viniel)sulfied (PhSCH=CH<sup>-</sup>Li<sup>+</sup>) met Cr(CO)<sub>6</sub>, gevolg deur alkilering om die komplekse  $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}(\text{OEt})=\text{CHCH}_2\text{S}(\text{Ph})\}}(\text{CO})_4$  en  $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{CH}=\text{CHS}(\text{Ph})\}}(\text{CO})_4$  te vorm. Nuwe pentakarboniel(tiokarbeen)komplekse van chroom(0) is gesintetiseer in 'n swaelisereaksie deur Cr{C(OEt)Ph}(CO)<sub>5</sub> met bensielmerkaptan, PhCH<sub>2</sub>SH, te reflux om die komplekse Cr{C(SCH<sub>2</sub>Ph)Ph}(CO)<sub>5</sub> en Cr{C(SCH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>}(CO)<sub>5</sub> te vorm. Veral interessant is laasgenoemde produk waar beide die karbeensubstituente vervang is om 'n ditiokarbeenkompleks te gee.

## SYNOPSIS

This study comprises the syntheses, reactions and structures of some new metallocyclic chelates of chromium(0) with N, S and O donor-atoms.

Reactions of  $\alpha$ -lithiated organoreagents  $\alpha$ -RXC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Li; X=O, S, NMe and R=Me) with Cr(CO)<sub>6</sub> followed by alkylation with [Et<sub>3</sub>O][BF<sub>4</sub>], gave a new series of neutral penta- and tetracarbonyl(carbene)chromium(0) complexes of general formulae Cr{C(OEt)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>XR- $\alpha$ } (CO)<sub>5</sub> and Cr{C(OEt)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>XR- $\alpha$ } (CO)<sub>4</sub>. These complexes could also be made photochemically. A crystal structure determination was undertaken for the complex Cr{C(OEt)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>- $\alpha$ } (CO)<sub>4</sub>.

The carbene unit in the tetracarbonyl complexes, Cr{C(OEt)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>XR- $\alpha$ } (CO)<sub>4</sub>, reacts with NH<sub>3</sub> to yield the chelate complexes Cr{C(NH<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>XR- $\alpha$ } (CO)<sub>4</sub>. N,N-dimethylhydrazine reacts with Cr{C(OEt)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SMe- $\alpha$ } (CO)<sub>4</sub> via formal NH insertion into the metal-carbene bond, to yield the chelate complex Cr{NHC(OEt)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SMe- $\alpha$ } (CO)<sub>4</sub>.

Reaction of  $\beta$ -lithiated sulphide (PhSCH=CH<sup>-</sup>Li<sup>+</sup>) with Cr(CO)<sub>6</sub> and subsequent alkylation with [Et<sub>3</sub>O][BF<sub>4</sub>] results in neutral (carbene-thio) chelates Cr{C(OEt)C(OEt)=CHCH<sub>2</sub>S(Ph)} (CO)<sub>4</sub> and Cr{C(OEt)CH=CHS(Ph)} (CO)<sub>4</sub>. The sulphide, PhCH<sub>2</sub>SH, was reacted in a carbene substitution reaction with the carbene complex Cr{C(OEt)Ph} (CO)<sub>5</sub> to produce the corresponding neutral pentacarbonyl(thiocarbene)chromium(0) complexes of general formulae Cr{C(SCH<sub>2</sub>Ph)Ph} (CO)<sub>5</sub> and Cr{C(SCH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>} (CO)<sub>5</sub>.

## AFKORTINGS

Die volgende afkortings is gebruik in die verhandeling (sluit nie algemeen aanvaarde afkortings in nie):

L	'n ligand
$\hat{L}$	'n bidentate ligand
R	'n substituent; boskrifte bv R <sup>i</sup> dui op die i-de substituent
THF	tetrahidrofuraan
Ph	feniëlgroep
Me	metiëlgroep
Et	etiëlgroep
BuLi	n-butiellitium
IR	infrarooi; simbole gebruik by berekeninge van kragkonstantes word aangetoon in BYLAAG 1
sh	skouer
w	swak
s	sterk; vs is baie sterk
m	medium
KMR	kernmagnetiese resonans
TMS	tetrametiëlsilaan
dpm	dele per miljoen
S	singulet
D	doeblet
T	triplet
K	kwartet
M	multiplet
UV	ultraviolet
p	bladsy
% T	persentasie transmittansie
I	intensiteit

## INHOUDSOPGAWE

HOOFSTUK 1	Bladsy
<b>INLEIDING</b>	
1.1 Algemene inleiding	1
<b>HOOFSTUK 2</b>	
<b>PENTA- EN TETRAKARBONIEL(KARBEEN)KOMPLEKSE VAN CHROOM(0)</b>	
2.1 Inleiding	3
2.2 Bespreking	7
2.3 Spektroskopiese karakterisering van $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{XR}-\underline{\text{O}}\}(\text{CO})_5$ en $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{XR}-\underline{\text{O}}\}(\text{CO})_4$	10
2.3.1 Massaspektroskopie	10
2.3.2 Infrarooi spektroskopie	17
(a) Infrarooi spektroskopie van $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ komplekse	17
(b) Infrarooi spektroskopie van <i>cis</i> - $(\text{CO})_4\text{Cr}\widehat{\text{LL}}$ komplekse	20
2.3.3 $^1\text{H}$ KMR spektroskopie	22
2.4 Kristalstruktuur van $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-\underline{\text{O}}\}(\text{CO})_4$	26
2.5 Eksperimenteel	33
2.5.1 Algemeen	33
2.5.2 Sintese van penta- en tetra-karboniel(karbeen)komplekse van chroom(0)	34
<b>HOOFSTUK 3</b>	
<b>REAKSIES VAN <i>cis</i>-<math>\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{XR}-\underline{\text{O}}\}(\text{CO})_4</math> (X = O, S, NMe EN R = Me) MET AMMONIAK EN N,N-DIMETIELHIDRASIEN</b>	
3.1 Inleiding	40
3.2 Bespreking	43
3.3 Spektroskopiese karakterisering	46
3.3.1 Spektroskopiese karakterisering van <i>cis</i> - $\text{Cr}\{\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{XR}-\underline{\text{O}}\}(\text{CO})_4$ (X = O, S, NMe en R = Me)	46
(a) Massaspektroskopie	46
(b) Infrarooi spektroskopie	47
(c) $^1\text{H}$ KMR spektroskopie	50
3.3.2 Spektroskopiese karakterisering van $\text{Cr}\{\text{NHC}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe}-\underline{\text{O}}\}(\text{CO})_4$	51

	<b>Bladsy</b>
(a) Massaspektroskopie	51
(b) Infrarooi spektroskopie	52
(c) <sup>1</sup> H KMR spektroskopie	53
3.4 Eksperimenteel	56
3.4.1 Die reaksie van $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{XR}-\text{o}\}\text{(CO)}_4}$ (X = O, S, NMe en R = Me) met ammoniak	56
3.4.2 Die reaksie van $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe}-\text{o}\}\text{(CO)}_4}$ met N,N-dimetielhidrasien	57
 <b>HOOFSTUK 4</b>	
<b>BEREIDING VAN TETRAKARBONIEL(KARBEEN-TIO)KOMPLEKSE</b>	
4.1 Inleiding	58
4.2 Bespreking	60
4.3 Spektroskopiese karakterisering	62
4.3.1 Massaspektroskopie	62
4.3.2 Infrarooi spektroskopie	63
4.3.3 <sup>1</sup> H KMR spektroskopie	64
4.4 Eksperimenteel	65
 <b>HOOFSTUK 5</b>	
<b>REAKSIE VAN 'N TIOMERKAPTAAN MET 'N PENTAKARBONIEL(KARBEEN)= KOMPLEKS VAN CHROOM(0)</b>	
5.1 Inleiding	67
5.2 Bespreking	69
5.3 Spektroskopiese karakterisering van $\text{Cr}\{\text{C}(\text{SCH}_2\text{Ph})\text{Ph}\}\text{(CO)}_5$ en $\text{Cr}\{\text{C}(\text{SCH}_2\text{Ph})_2\}\text{(CO)}_5$	71
5.3.1 Infrarooi spektroskopie	71
5.3.2 <sup>1</sup> H KMR spektroskopie	71
5.4 Eksperimenteel	72
 <b>BYLAAG 1</b>	
Vibrasievoorstellings, bandtoekennings en krag= konstante berekeninge vir $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ komplekse	74
 <b>BYLAAG 2</b>	
Vibrasievoorstellings, bandtoekennings en krag= konstante berekeninge vir <i>cis</i> - $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}_2$ komplekse	76

	<b>Bladsy</b>
<b>BYLAAG 3</b> Fraksionele koördinate ( $\times 10^4 \text{Å}^\circ$ ) en ekwivalente isotropiese termiese parameters ( $\times 10^3 \text{Å}^2$ )	78
<b>BYLAAG 4</b> Anisotropiese parameters ( $\times 10^3 \text{Å}^2$ )	79
<b>BYLAAG 5</b> Koördinate van die waterstofatome ( $\times 10^4 \text{Å}^\circ$ )	80
<b>LITERATUUR</b>	81

----- 0000000 -----

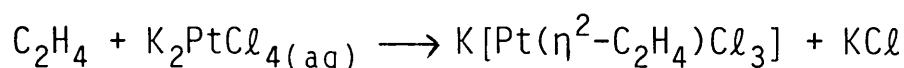
## HOOFSTUK 1

### INLEIDING

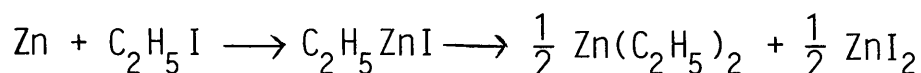
#### 1.1 ALGEMENE INLEIDING

Organometaalchemie is een van die gebiede van moderne anorganiese chemie wat die vinnigste ontwikkel het, ten spyte van relatief min belangstelling voor 1960. Dit is 'n breë veld wat alle aspekte van die metaal-koolstofbinding insluit.

Die oorsprong van organometaalchemie kan teruggevoer word na die ontdekking van Zeise se sout in 1827 (Zeise, 1831):

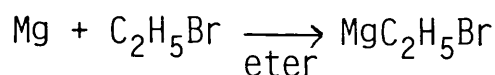


en die sintese van 'n sinkalkielverbinding deur Frankland in 1848 (Frankland, 1848):



Talle ander alkiel-derivate is aan die einde van die negentiende eeu gesintetiseer (Stone & West, 1975).

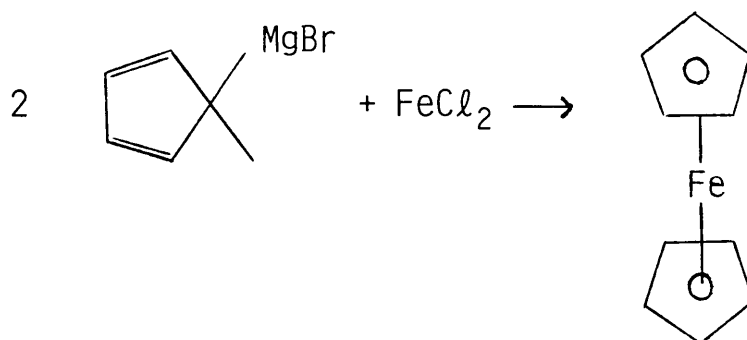
In 1912 is die Nobelprys aan Victor Grignard toegeken vir sy sintese van organomagnesiumhaliede (Grignard, 1900):



Grignardreagense, en veral  $\text{RMgX}$ , word vandag algemeen gebruik vir die bereiding van metaalalkielverbindings (Rheinboldt, 1950).

Aanspraak word gemaak dat die eerste karbeenkompleks reeds in 1915 berei is (Chugaev & Skanavy-Grgorizeva, 1915). Die huidige belangstelling het begin met die bereiding van  $\text{W}\{\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}\}(\text{CO})_5$  (Fischer & Maasböl, 1964) wat die eerste beplande sintese en karakterisering van 'n stabiele oorgangsmetaal-karbeenkompleks verteenwoordig. 'n Hele reeks van nuwe bereidingsmetodes is sedertdien ontwikkel en honderde karbeenkomplekse word jaarliks geïsoleer, gekarakteriseer en bestudeer (Cardin *et al*, 1972; Cotton & Lukehart, 1972; Fischer *et al*, 1983).

Deurslaggewend in die bestudering van die metaal-koolstofbinding was die ontwikkelings rondom die sintese en karakterisering van ferroseen en ander toebroodjiekomplekse (Kealy & Pauson, 1951; Miller *et al*, 1952):



Die fassinering van organometaalchemie lê nie net in die groot verskeidenheid chemie, strukture en bindingseienskappe nie, maar in die moontlike praktiese gebruike daarvan. Organometaalverbindings vind wye toepassings as katalisators in die chemiese industrie (Parshall, 1980). Alkielaluminiumverbindings vorm die basis van die Ziegler-Natta katalise-sisteem vir die homogene polimerisasie van etileen en propileen (Fischer & Kiener, 1967; Fischer & Kreis, 1973). In die Fischer-Tropsch proses word kobalt of yster katalisators gebruik vir die reduktiewe polimerisasie van CO (Masters, 1979; Olive & Olive, 1976). In die hidrogenering van olefiene word van Wilkinson se katalisator,  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ , gebruik gemaak (Crabtree, 1979).

Baie belangrike biologiese verbindings bevat oorgangsmetale, en spesifieke biologiese funksies word veroorsaak of gedeeltelik veroorsaak deur die teenwoordigheid van die metaal. Sommige van die beter bekende biologies-aktiewe verbindings wat oorgangsmetale bevat, is vitamien B12 (kobalt), heem (yster) en sitochroom C (yster) (Heck, 1974).

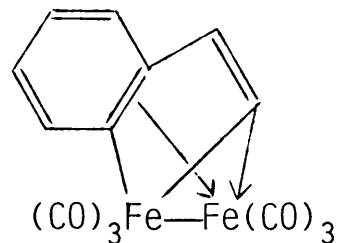
Namate kennis en tegnieke verbeter, sien al hoe meer navorsers die moontlikhede en uitdagings in organometaalchemie raak. Tans word ook baie aandag gegee aan die bestudering van onstabiele organiese molekule wat gestabiliseer word deur koördinasie aan 'n oorgangsmetaal. Die gebruik van organometaalverbindings in die sintese en stereospesifieke sinteses van organiese molekule vind reeds toepassing.

## HOOFSTUK 2

### PENTA- EN TETRAKARBONIEL (KARBEEN) KOMPLEKSE VAN CHROOM(0)

#### 2.1 INLEIDING

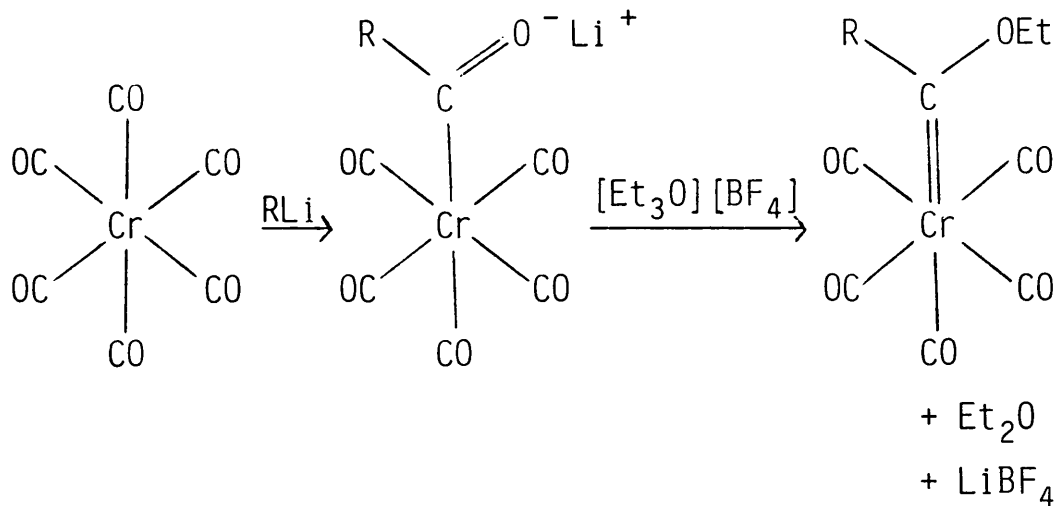
Die vorming van organometalliese chelate het baie aandag gekry die afgelope jare met veral die orto-metileringsreaksies (Bruce, 1977). In genoemde reaksies word metaal-koolstof-arielbindings gevorm om 'n metallosikliese chelaat te gee. Een van die eerste voorbeelde van 'n orto-gemetileerde kompleks is verkry van 'n reaksie tussen 'n yster-karbonielverbinding en difenielasetileen (Hübel & Braye, 1959):



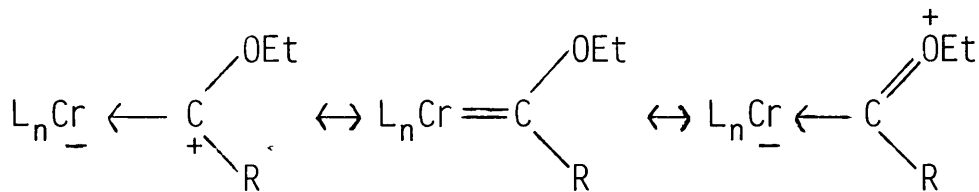
Metallosikliese verbindings wat beide 'n karbeenkoolstof bevat asook 'n hetero-donoratoom, is nog redelik skaars en nog nie so intensief bestudeer soos die ortometalleringsprodukte nie (Kean *et al.*, 1976; Abich & Issleib, 1977). Gevolglik is besluit om van hierdie karbeenchelate met verskillende hetero-donoratome te sintetiseer sodat 'n vergelykende studie onderneem kon word.

Karbeenkomplekse,  $L_n M\{C(R)R^1\}$ , kan op verskeie metodes berei word (Fischer & Maasböl, 1967; Rouschias *et al.*, 1971). Die algemene Fischer-metode (Skema 2.1) behels 'n reaksie tussen  $Cr(CO)_6$  met organolitiem reagense (Fischer & Maasböl, 1964a).

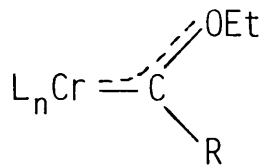
SKEMA 2.1



Bindingsaspekte van die karbeenligande kan aan die hand van die volgende resonansstrukture voorgestel word:



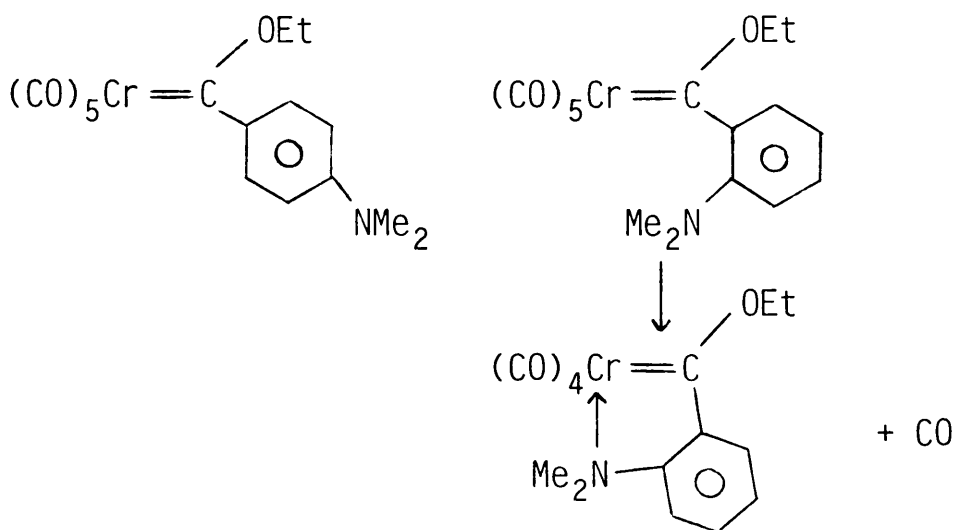
Die  $\sigma$ -donor en  $\pi$ -akseptor interaksies tussen die chroom en karbeen=koolstof bepaal die Cr-C(O) en C-O bindingsorde, wat direk afhanklik van en kompetierend met mekaar is. Struktuurbepalings toon aan dat die meer korrekte skryfwyse vir die karbeenbinding gegee word deur:



'n Reeks van ring-gesubstitueerde (metoksifenielkarbeen)pentakarbonielchromium(0) komplekse is gesintetiseer om die invloed van die fenielgroep op die karbeenbinding te bestudeer (Fischer *et al*, 1971b). Substituente van die tipe  $p$ -(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $p$ -CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $m$ -(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> en  $m$ -CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> is onder andere hiervoor gebruik. Slegs die pentakarbonielkomplekse kon so berei word, aangesien die groep aan die benseenring so gesubstitueerd is dat ringsluiting nie moontlik was nie. Indien 'n orto-gesubstitueerde fenielgroep gebruik was, sou die moontlikheid van ringsluiting ondersoek moes word. In Skema 2.2 word die

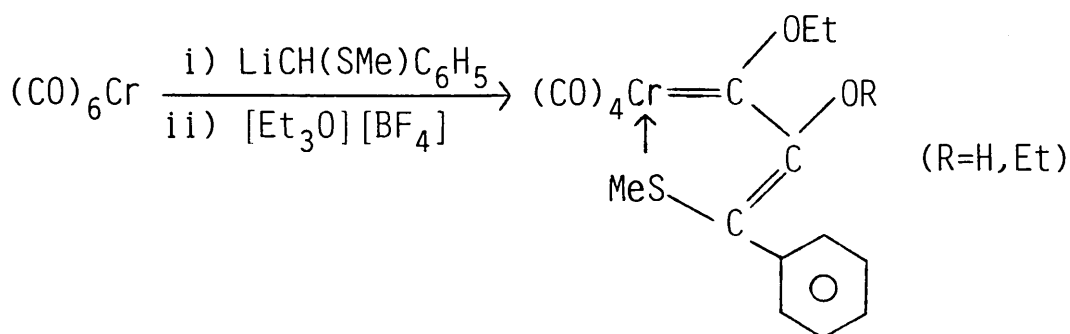
$p\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4$  teenoor  $o\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4$  voorgestel.

**SKEMA 2.2**

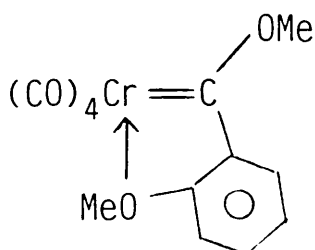


In die bestudering van sodanige metallosikliese tetrakarboniel(karbeen-tio)komplekse is 'n roete, wat 'n karbonielinvoegingsreaksie insluit, gevind (Raubenheimer *et al.*, 1978) (Skema 2.3).

**SKEMA 2.3**

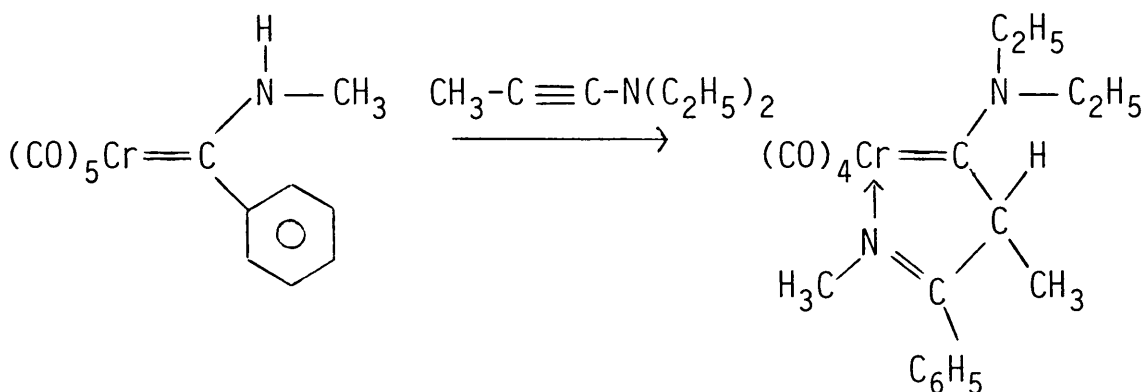


Die struktuur van (metoksifenielkarbeen)tetrakarbonielchromium(o) kompleks is onlangs gepubliseer (Dötz *et al.*, 1984).





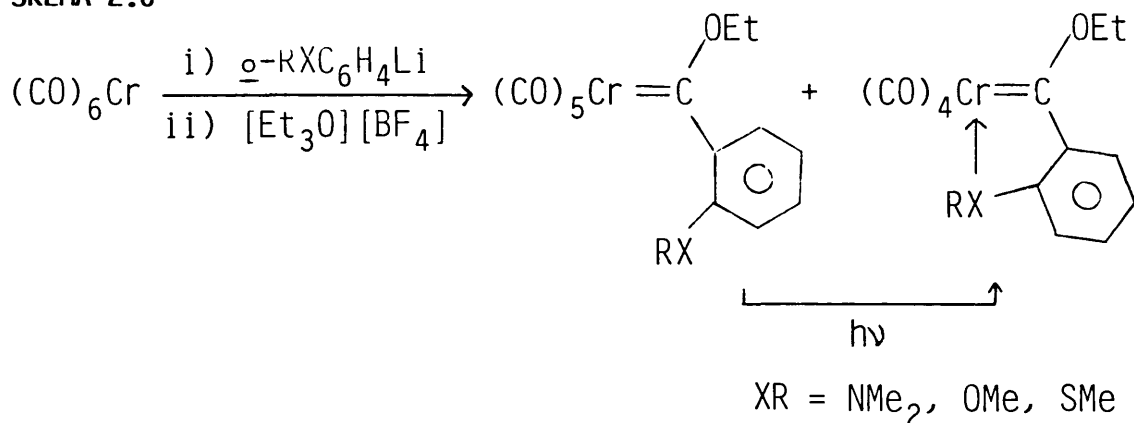
**SKEMA 2.5**



**2.2 BESPREKING**

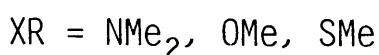
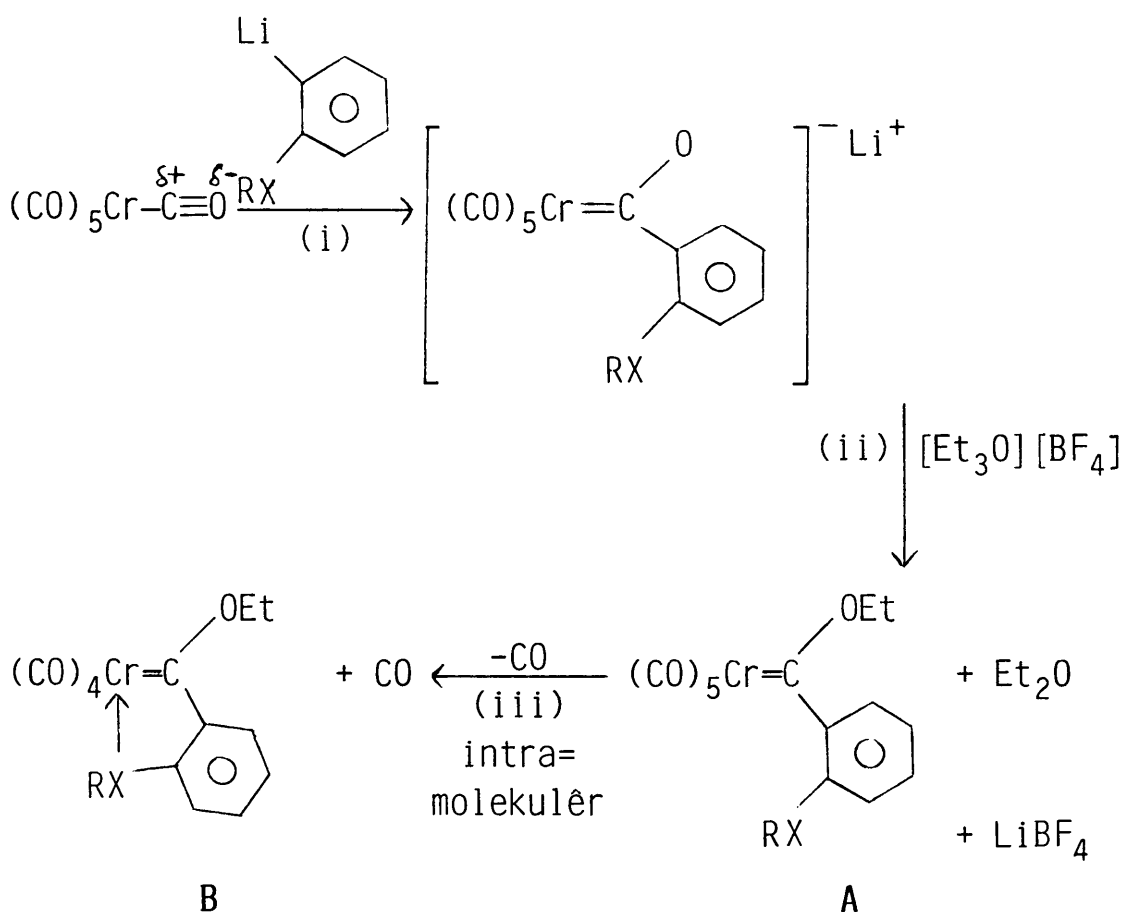
Twee metodes is gebruik om die verlangde metallosikliese chelate te berei. In die eerste metode is die o-gelitieerde organoverbinding by die heksakarbonielchrom(0) gevoeg, gevolg deur alkilering (Skema 2.6). Beide die pentakarboniel- en tetrakarboniel(karbeen)komplekse is gekry. Die tetrakarbonielkarbeenkompleks se opbrengs kan verhoog word deur die pentakarbonielkompleks te bestraal sodat karbonielsubstitusie plaasvind om die metallosikliese chelaat te vorm.

**SKEMA 2.6**



Die reaksieverloop kan soos volg voorgestel word (Skema 2.7):

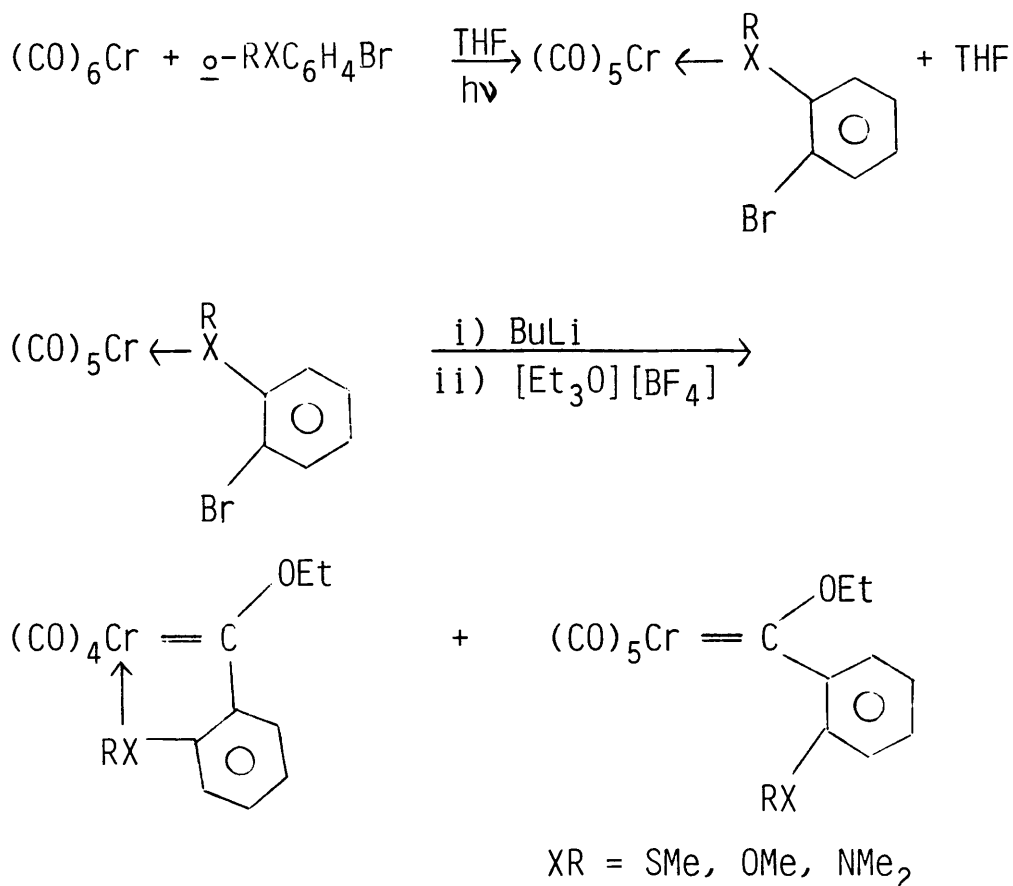
**SKEMA 2.7**



Die nukleofiele aanval van die organolitiem reagens op die koolstof-atoom van een van die CO ligande gee 'n litiumasielaat (i) wat oplosbaar in water is. In 'n tweede stap (ii) word trietieloksoniumtetrafluoroboraat bygevoeg om die alkilering te bewerkstellig (Fischer & Maasböl, 1968). Die pentakarbonielverbinding ondergaan ook 'n intramolekulêre CO substitusie (iii) om die *cis*-tetrakarbonielkompleks te gee. Laasgenoemde (B) kan ook verkry word deur die pentakarbonielkompleks (A) met UV-lig te bestraal.

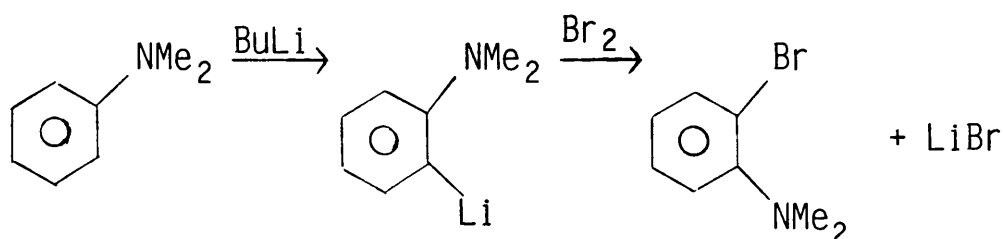
In 'n tweede metode is heksakarbonielchrom(0) in THF met UV-lig bestraal. Die ligand is hierna bygevoeg om 'n pentakarbonielkompleks met 'n hetero-donoratoomligand te vorm. Laasgenoemde kompleks word dan met BuLi behandel met daaropvolgende alkilering om die verlangde metallosikliese chelaat te gee (Skema 2.8).

**SKEMA 2.8**



Deur UV-lig bestraling word die kompleks  $(\text{CO})_5\text{CrTHF}$  daargestel, waarna die ligand bygevoeg word, wat weer die swak gekoördineerde THF verplaas (Von Gustorf *et al*, 1976). Die BuLi onttrek 'n proton in die orto-posisie tot die heteroatoom en 'n nukleofiele aanval op 'n terminale CO ligand volg om na alkilering die metallosikliese chelaat te vorm. Die pentakarboniel(karbeen)kompleks word egter ook gekry, wat beteken dat die gekoördineerde hetero-atoom in tetrakarboniel(karbeen)kompleks verplaas word met 'n karbonielligand. Die tweede metode werk slegs indien daar 'n broom in die orto-posisie van die ligande is, wat soos volg vir dimetielanilien gekry is (Skema 2.9):

**SKEMA 2.9**



Die N ligand word met BuLi behandel om die orto-gelitteerde ligand te gee, wat gevolglik die verlangde produk vorm met die presipitering van LiBr indien Br<sub>2</sub> bygevoeg word. Die fisiese gegewens van die komplekse word gegee in Tabel 2.1 (volg op bladsy 11).

Die eerste metode het baie hoër opbrengste gelewer as die tweede metode. 'n Vergelyking tussen die ligande onderling het geblyk dat die  $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-\text{o}\}(\text{CO})_4}$  en  $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe}-\text{o}\}(\text{CO})_4}$  komplekse baie vinniger gevorm het as die  $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}-\text{o}\}(\text{CO})_4}$  kompleks. Dit kan waarskynlik toegeskryf word aan die elektronegatiwiteitsverskille aangesien N en S as hetero-atoom sterker  $\sigma$ -donor ligande is in vergelyking met O.

Die gerapporteerde komplekse  $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OMe})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}-\text{o}\}(\text{CO})_4}$ ,  $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PPh}_2-\text{o}\}(\text{CO})_4}$ ,  $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}(\text{OH})=\text{C}(\text{SMe})\text{Ph}\}(\text{CO})_4}$  en  $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\{\text{C}(\text{OEt})=\text{C}(\text{SMe})\text{Ph}\}(\text{CO})_4}$  is volgens die eerste metode gesintetiseer, terwyl die N-donor metallosikliese chelaat uit 'n karbeenreaksie verkry is.

## 2.3 SPEKTROSKOPIESE KARAKTERISERING VAN $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{XR}-\text{o}\}(\text{CO})_5}$ EN $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{XR}-\text{o}\}(\text{CO})_4}$ (XR = NMe<sub>2</sub>, OMe en SMe)

### 2.3.1 Massaspektroskopie

In 'n massaspektrometer word 'n verbinding met 'n elektronstraal gebombardeer. Positiefgelaaiede fragmentione ontstaan, wat kwantitatief geregistreer word as 'n sogenaamde massaspektrum. 'n Massaspektrum is dus 'n uitstipping van die hoeveelheid van 'n ioon as 'n funksie van die massa-tot-ladingverhouding (<sup>m</sup>/e).

Die mees intense piek in die spektrum is die hoofioonpiek waaraan die waarde van 100% toegeken word. Intensiteite van alle ander pieke word uitgedruk as 'n % van die hoofioonpiek (Tsutsui, 1969).

So 'n massaspektrum is nuttig vir die bepaling van die molekulêre massa vanaf die waarde van die molekuulioonpiek, en uit die fragmentasiepatroon kan inligting oor die struktuur verkry word (Braterman, 1968; Fischer *et al*, 1968). Die karbonielligande breek normaalweg eerste af as gevolg van hul swak  $\sigma$ -donor bindingseienskappe.

Verbinding	Opbrengs		Smeltpunt	Kleur	Elementanalise <sup>b</sup>		
	Metode 1 <sup>a</sup>	Metode 2			% C	% H	% X
$\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe-}\underline{\text{o}}\}(\text{CO})_5$	30%	15%	70-72°C	rooi	48,32 (48,39)	3,15 (3,23)	8,68 (8,60)
$\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe-}\underline{\text{o}}\}(\text{CO})_4}$	28%	13%	67-69°C	bruin	48,72 (48,84)	3,49 (3,49)	9,39 (9,30)
$\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}\underline{\text{o}}\}(\text{CO})_5$	40%	6%	71-72°C	rooi	52,15 (52,03)	4,19 (4,07)	3,62 (3,79)
$\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}\underline{\text{o}}\}(\text{CO})_4}$	35%	5%	96-98°C	bruin	52,85 (52,79)	4,31 (4,40)	4,28 (4,11)
$\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}\underline{\text{o}}\}(\text{CO})_5$	33%	8%	63-64°C	rooi	50,41 (50,56)	3,31 (3,37)	31,58 (31,46)
$\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}\underline{\text{o}}\}(\text{CO})_4}$	30%	7%	92-93°C	bruin	51,11 (51,22)	3,58 (3,66)	29,38 (29,27)

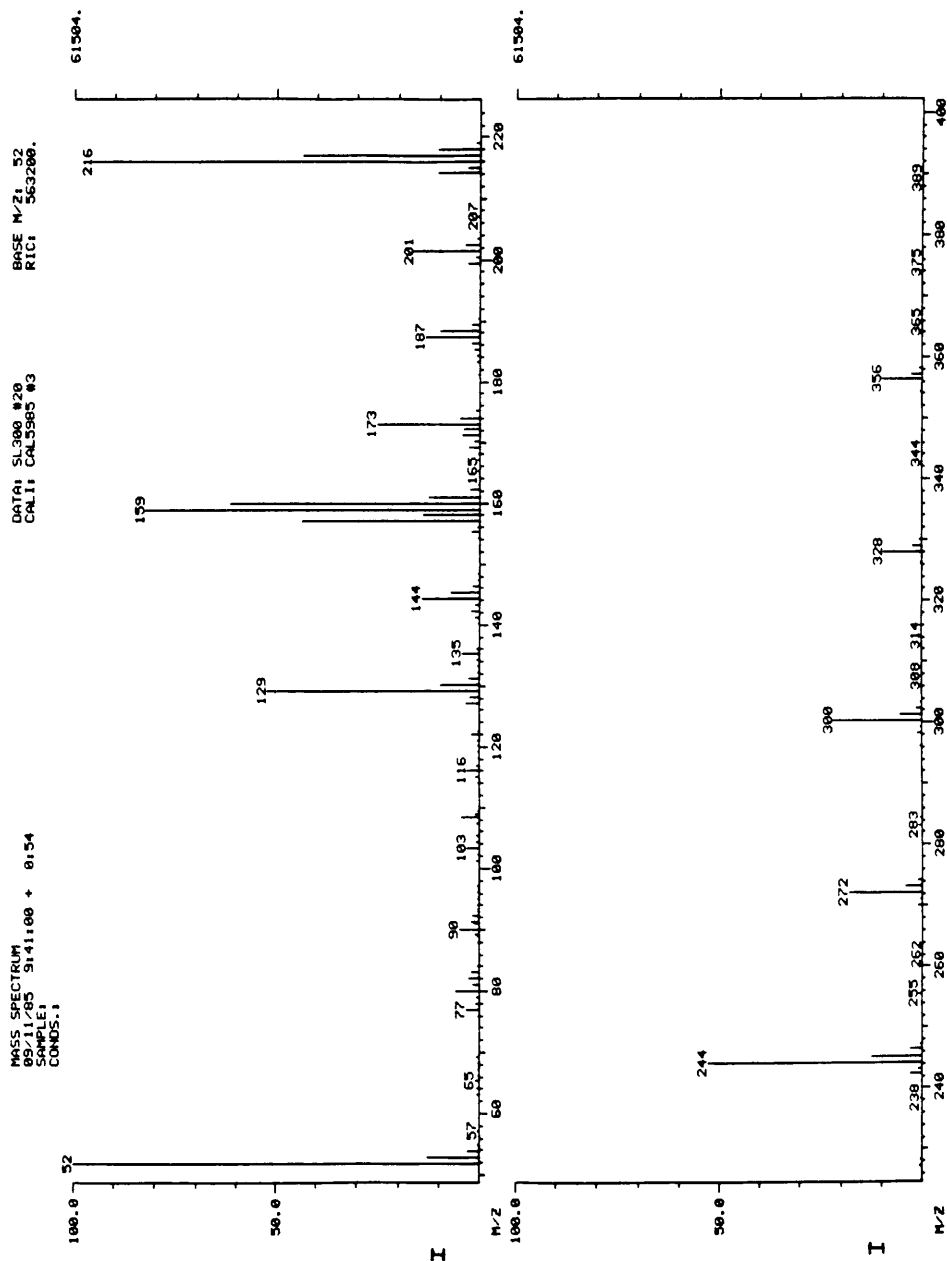
<sup>a</sup> Die opbrengste van die tetrakarbonielkomplekse volgens metode 1 is baie laer en waardes gegee in Tabel 2.1 is deur die reaksiemengsel direk te bestraal.

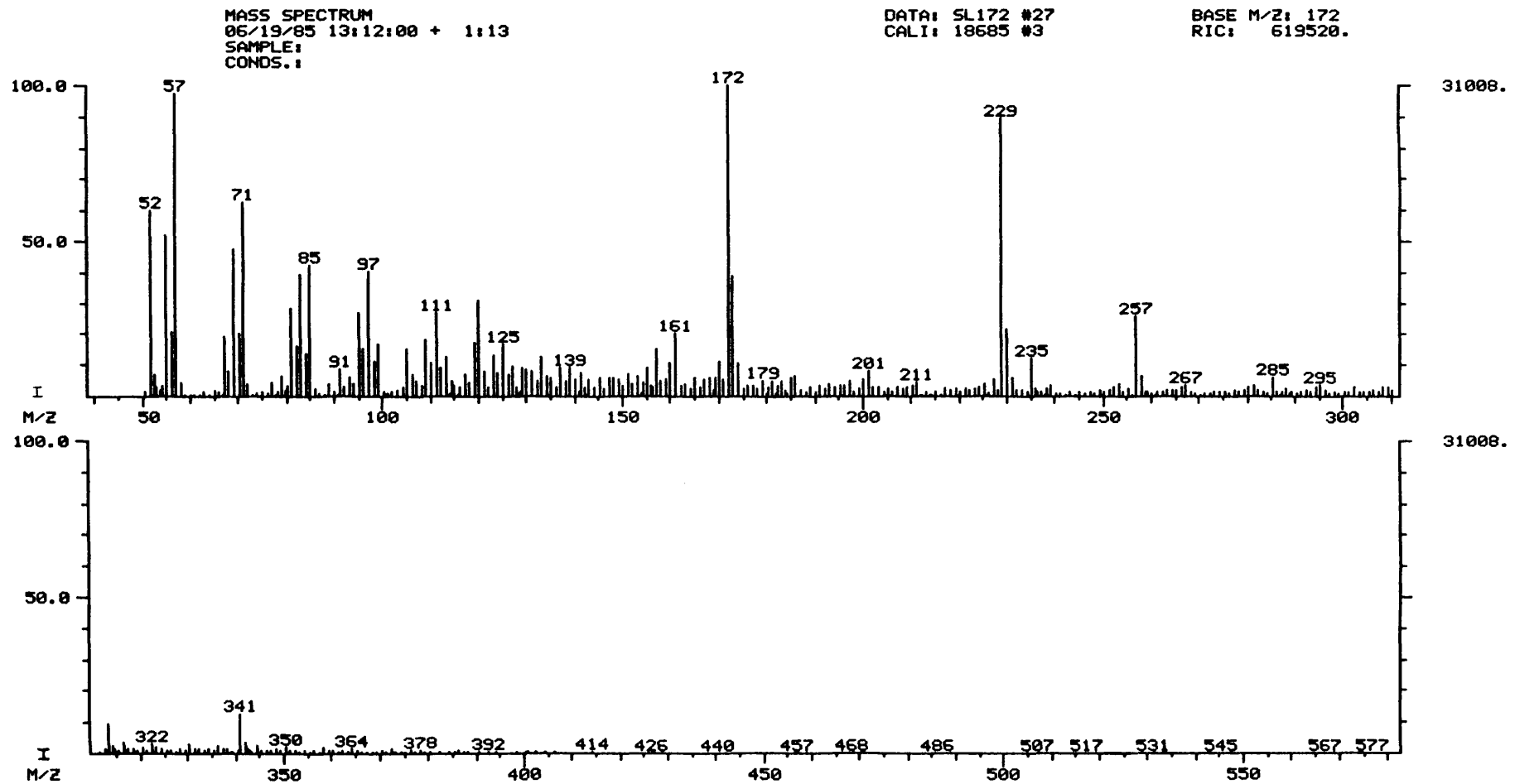
<sup>b</sup> Teoretiese waardes verskyn in die hakies onder die eksperimentele waardes.

TABEL 2.1 Fisiese gegewens van die komplekse  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{XR}\}(\text{CO})_5$  en  $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{XR}\}(\text{CO})_4}$  (XR = NMe<sub>2</sub>, SMe en OMe)

Die maksimum  $m/e$ - en fragmentiewaardes met hul relatiewe intensiteite, van die komplekse in die hoofstuk bespreek, word in Tabel 2.2 en 2.3 (bladsye 14-16) aangegee. Die massaspektra van die komplekse  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}o\}(\text{CO})_5$  en  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o\}(\text{CO})_4$  word aangetoon in Figuur 2.1 en 2.2 onderskeidelik en is verteenwoordigend van die tipe komplekse onder bespreking:

**FIGUUR 2.1** Massaspektrum van  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}o\}(\text{CO})_5$





FIGUR 2.2 Massaspektrum van Cr1C(OEt)C6H4NMe2-o-(CO)4

TABEL 2.2 Massapieke en hul relatiewe intensiteite vir die komplekse  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{XR}-\underline{\text{o}}\}(\text{CO})_5$ 

Fragmentione	$m/e$ waardes	I (%)
<b>XR = NMe<sub>2</sub></b>		
$\text{M}^+ = [\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-\underline{\text{o}}\}(\text{CO})_5]^+$	369	6
$\text{M}^+ - \text{CO}$	341	10
$\text{M}^+ - 2\text{CO}$	313	-
$\text{M}^+ - 3\text{CO}$	285	2
$\text{M}^+ - 4\text{CO}$	257	3
$\text{M}^+ - 5\text{CO}$	229	15
$[\text{CrC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2]^+$	172	9
$[\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2]^+$	120	12
$[\text{Cr}]^+$	52	-
<b>XR = SMe</b>		
$\text{M}^+ = [\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe}-\underline{\text{o}}\}(\text{CO})_5]^+$	372	16
$\text{M}^+ - \text{CO}$	344	3
$\text{M}^+ - 2\text{CO}$	316	17
$\text{M}^+ - 3\text{CO}$	288	27
$\text{M}^+ - 4\text{CO}$	260	29
$\text{M}^+ - 5\text{CO}$	232	95
$[\text{CrC}_6\text{H}_4\text{SMe}]^+$	175	68
$[\text{CrC}_6\text{H}_4\text{S}]^+$	160	51
$[\text{Cr}]^+$	52	100
<b>XR = OMe</b>		
$\text{M}^+ = [\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}-\underline{\text{o}}\}(\text{CO})_5]^+$	356	11
$\text{M}^+ - \text{CO}$	328	9

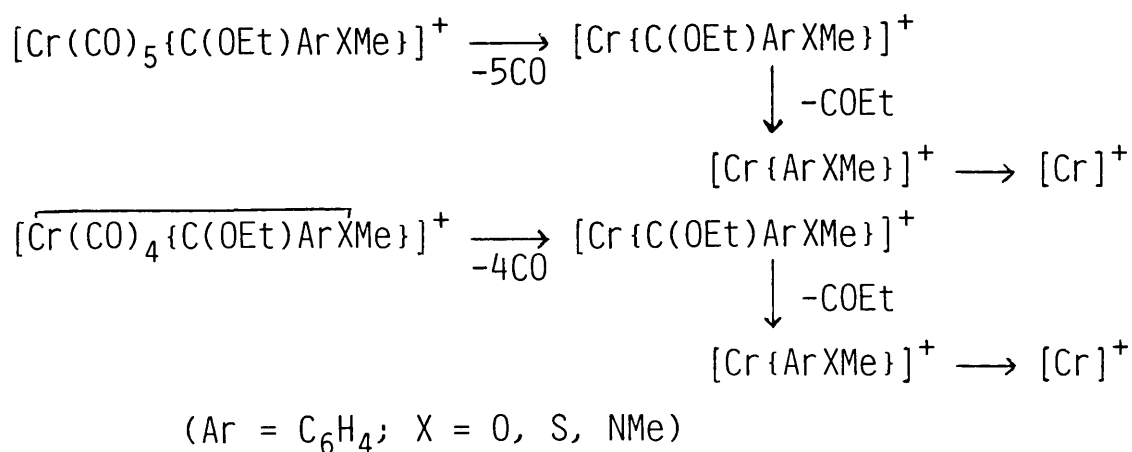
Fragmentione	m/e waardes	I (%)
<b>XR = OMe (Vervolg)</b>		
M <sup>+</sup> - 2CO	300	21
M <sup>+</sup> - 3CO	372	18
M <sup>+</sup> - 4CO	244	52
M <sup>+</sup> - 5CO	216	94
[CrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe] <sup>+</sup>	159	82
[Cr] <sup>+</sup>	52	100

TABEL 2.3 **Massapieke en hul relatiewe intensiteite vir die komplekse  $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{XR}-\underline{\text{o}}\}(\text{CO})_4}$**

Fragmentione	m/e waardes	I (%)
<b>XR = NMe<sub>2</sub></b>		
M <sup>+</sup> = $\overline{[\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-\underline{\text{o}}\}(\text{CO})_4]^+}$	341	13
M <sup>+</sup> - CO	313	10
M <sup>+</sup> - 2CO	285	7
M <sup>+</sup> - 3CO	257	26
M <sup>+</sup> - 4CO	229	89
[CrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NMe <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	172	100
[C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NMe <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	120	31
[Cr] <sup>+</sup>	52	100
<b>XR = SMe</b>		
M <sup>+</sup> = $\overline{[\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe}-\underline{\text{o}}\}(\text{CO})_4]^+}$	344	19
M <sup>+</sup> - CO	316	8

Fragmentione	m/e waardes	I (%)
<b>XR = SMe (Vervolg)</b>		
M <sup>+</sup> - 2CO	288	12
M <sup>+</sup> - 3CO	260	33
M <sup>+</sup> - 4CO	232	76
[CrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SMe] <sup>+</sup>	175	61
[Cr] <sup>+</sup>	52	100
<b>XR = OMe</b>		
M <sup>+</sup> = [Cr{C(OEt)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe-o}(CO) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	328	13
M <sup>+</sup> - CO	300	8
M <sup>+</sup> - 2CO	272	5
M <sup>+</sup> - 3CO	244	31
M <sup>+</sup> - 4CO	216	83
[CrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe] <sup>+</sup>	159	60
[Cr] <sup>+</sup>	52	100

Die verwagte fragmentasievolgorde is gevind, naamlik eerstens die agtereenvolgende verlies van die karbonielligande, waarna 'n COEt van= uit die karbeenligand splits. Die fragmentasieroete kan soos volg voorgestel word:



### 2.3.2 Infrarooi spektroskopie

Beide infrarooi en raman spektroskopie kan nuttig aangewend word vir die bepaling van die struktuur en bestudering van die bindings van oorgangsmetaal(karboniel)komplekse deur gebruik te maak van die aantal en posisie van die bande in die CO strekgebied. Die metaalkompleks word aan 'n spesifieke puntgroep toegeken wat 'n bepaalde aantal bande, soos deur die seleksiereëls bepaal, daarstel. Nou kan van die spektrum 'n struktuur, wat ooreenstem met dié van die puntgroep, aan die molekule toegewys word (Haines & Stiddard, 1969).

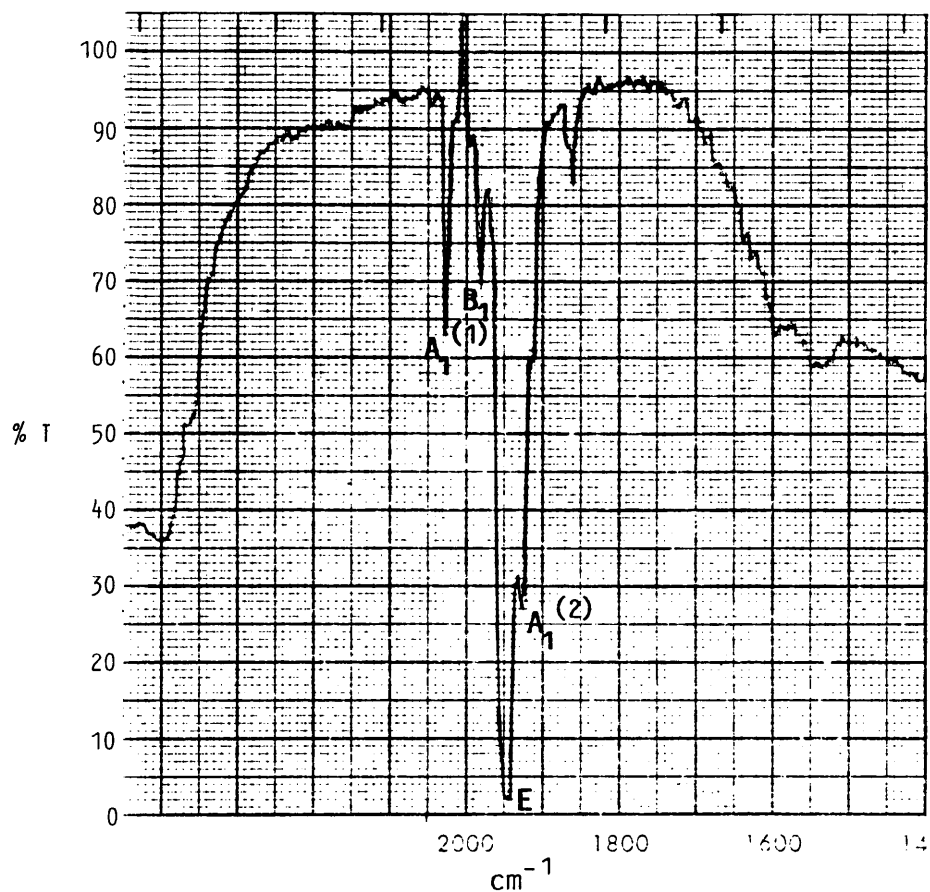
Die posisie van die karbonielbande gee inligting aangaande die bindingsorde. Die bindingsorde gee dus ook informasie oor die res van die molekule. Die bindingseienskappe van die vreemde ligande bepaal die mate waartoe karboniele deelneem aan  $\pi$ -akseptor interaksies, wat weer op sy beurt die C-O bindingsorde bepaal. As L 'n swak  $\pi$ -akseptor ligand is, dan word meer  $e^-$ digtheid terugdoneer na die oorblywende karbonielligande. Die Cr-C bindingsorde verhoog en die C-O bindingsorde neem af.

#### (a) Infrarooi spektroskopie van $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ komplekse

Deur groepeteorie word die  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$  komplekse aan die  $C_{4v}$ -puntgroep toegeken deur die ligand L se simmetrie self te verontagsaam. Slegs die E- en  $2A_1$ -bande is hiervolgens infrarooi aktief. Vier vibrasies word deur die molekule uitgevoer, naamlik  $2A_1 + B_1 + E$ . Die struktuur van die ligand maak dit onmoontlik vir die molekule om 'n ideale  $C_{4v}$ -simmetrie te besit (Cotton & Kraihanzel, 1962). Die kompleks is dan verwring, en sodoende word die  $B_1$ -vibrasie infrarooi aktief en kan waargeneem word. Die ontaarding van die E-band kan in sommige gevalle ook opgemerk word sodat die band in die spektra opspliet. 'n Voorbeeld van 'n infrarooi spektrum, wat verteenwoordigend is vir  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$  komplekse, is dié verkry vir  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o}\}(\text{CO})_5$  (Figuur 2.3, bladsy 18).

Die vibrasievoorstellings, bandtoekennings en kragkonstante berekeninge vir  $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$  verskyn in BYLAAG 1. Die karbonielfrekwensies, bandtoekennings en kragkonstantes vir die  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$  komplekse in hierdie hoofstuk word gegee in Tabel 2.4 (bladsye 18, 19).

FIGUUR 2.3 Infrarooi spektrum van  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o}\}(\text{CO})_5$



TABEL 2.4 Karbonielfrekwensies, bandtoekennings en kragkonstantes vir  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OR})\text{C}_6\text{H}_4\text{XR}^1\}(\text{CO})_5$

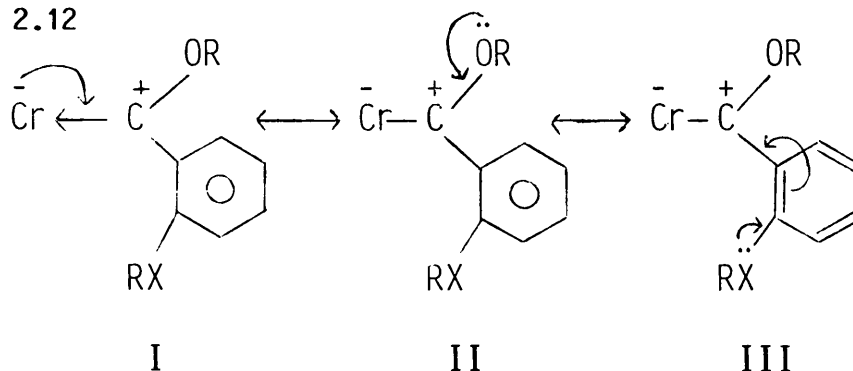
Verbinding $\text{XR}^1$	IR (heksaan), $\nu_{\text{CO}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) Bandtoekennings				Kragkonstantes ( $\text{Nm}^{-1}$ )		
	$\text{A}_1^{(1)}$	$\text{B}_1$	E	$\text{A}_1^{(2)}$	$k_1$	$k_2$	$k_i$
R = Et							
<u>o</u> -NMe <sub>2</sub>	2055 m	1982 w	1945 vs	1927 s,sh	1515	1582	27
<u>o</u> -SMe	2060 m	1985 w	1949 vs	1925 s,sh	1514	1588	27
<u>o</u> -OMe	2062 m	1983 w	1950 vs	1930 s,sh	1524	1590	27

Verbinding XR <sup>1</sup>	IR (heksaan), $\nu_{CO}$ (cm <sup>-1</sup> ) Bandtoekennings				Kragkonstantes (Nm <sup>-1</sup> )		
	A <sub>1</sub> <sup>(1)</sup>	B <sub>1</sub>	E	A <sub>1</sub> <sup>(2)</sup>	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k <sub>i</sub>
(Vervolg)							
R = Me <sup>a</sup>							
<u>p</u> -NMe <sub>2</sub>	2054 m	1976 w	1935 vs	1943 s	1521	1576	32
<u>p</u> -OMe	2058 m	1981 w	1941 vs	1954 s	1544	1585	32
<u>m</u> -NMe <sub>2</sub>	2060 m	1984 w	1948 vs	1956 s	1555	1589	29
<u>m</u> -OMe	2063 m	1987 w	1952 vs,sh	1964 s	1572	1594	28
<u>o</u> -OMe	2062 m	1987 w	1954 vs	1948 s	1550	1594	26

<sup>a</sup> Verwysing (Fischer et al, 1971).

Die positiewe senter op die karbeenkoolstofatoom kan op drie maniere opgehef word, soos aangedui in Skema 2.12:

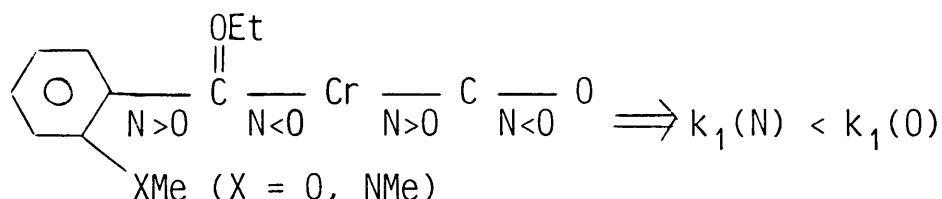
SKEMA 2.12



Dit impliseer verder dat die bydrae van III as 'n moontlike bydraende struktuur klein is in vergelyking met dié van I en II.

In hierdie geval word slegs die invloed van die arielsubstituent, dit wil sê geval III, vergelyk ten opsigte van N, O en S. Vanaf die kragkonstantes blyk dit dat N en S se invloed soortgelyk is. In vergelyking met N kan verwag word dat O 'n kleiner bydrae lewer, sodat die positiewe senter tot 'n groter mate opgehef word deur N. Hierdie waarneming volg van die groter induktiewe effek (laer elektro-negatiwiteit) van stikstof teenoor suurstof aan die fenielring.

'n Vergelyking van bindingsordes van die karboniel *trans* tot die kar=beenligand:



'n Soortgelyke resultaat is verkry vir die komplekse  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OR})\text{C}_6\text{H}_4\text{XR}\}(\text{CO})_5$  (XR = OMe, NMe<sub>2</sub>), met arielsubstituenten waar XR in die *p*- en in die *m*-posisie is (sien Tabel 2.4).

### (b) Infrarooi spektroskopie van *cis*-(CO)<sub>4</sub>CrLL komplekse

Die *cis*-Cr(CO)<sub>4</sub>LL komplekse bevat die C<sub>2v</sub>-pseudo simmetrie as die ligand (L) as 'n puntligand gebruik word deur die simmetrie van die ligand self te verontagsaam (Bigorgne, 1975; Cotton & Kraihanzel, 1962). Vibrasievoorstellings, bandtoekennings en kragkonstante berekeninge vir *cis*-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> komplekse verskyn in BYLAAG 2.

Die vier vibrasies, naamlik 2A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub> en B<sub>2</sub>, is infrarooi aktief. Die infrarooi spektrum van  $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o}\}(\text{CO})_4}$  word aangetoon in Figuur 2.4 (bladsy 22) en is verteenwoordigend van hierdie tipe komplekse.

Die karbonielvibrasiefrekwensies, bandtoekennings en kragkonstantes van die Cr(CO)<sub>4</sub>LL komplekse in hierdie hoofstuk beskryf, asook ander uit die literatuur, word gegee in Tabel 2.5 (bladsy 21).

'n Vergelyking van kragkonstantes vir die ligande in die vyflidringkomplekse dui op σ-(donor)/π-(akseptor) bindingseienskappe vir die donoratome in die volgorde C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub> ≈ C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe > C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SMe. Hierdie volgorde word ook verkry vir gerapporteerde komplekse met donoratome P, S, O, N (sien Tabel 2.5).

TABEL 2.5      Karbonielfrekwensies, bandtoekennings en kragkonstantes vir  $(CO)_4CrII$  komplekse

Verbinding $\hat{L}$	IR (heksaan), $\nu_{CO}$ ( $cm^{-1}$ ) Bandtoekennings				Kragkonstantes $Nm^{-1}$		
	$A_1^{(1)}$	$A_1^{(2)}$	$B_1$	$B_2$	$k_1$	$k_2$	$k_i$
$C(OEt)C_6H_4NMe_2-o$	2002 s	1926 vs	1908 vs	1860 s	1439	1554	42
$C(OEt)C_6H_4SMe-o$	2015 s	1935 vs	1922 vs	1880 s	1466	1570	39
$C(OEt)C_6H_4OMe-o$	2018 s	1936 vs	1926 vs	1866 s	1442	1582	42
$C(OEt)C_6H_4CH_2PPh_2-o^a$	2019 s	1938 s	1916 s	1889 vs	1481	1562	40
$C(OMe)C_6H_4OMe-o^b$	2015 m	1940 s,sh	1930 vs	1870 s	1453	1586	41
$C(OEt)C(OH)C(SMe)Ph^c$	2039 s	1948 s	1936 vs	1890 s	1486	1600	43
$C(OEt)C(OEt)C(SMe)Ph^c$	2035 s	1938 s	1925 vs	1887 s	1480	1580	42
$C(N[C_2H_5]_2)CH(CH_3)C(C_6H_5)N(CH_3)^d$	1994 m	1896 m	1883 vs	1843 m	1414	1516	42

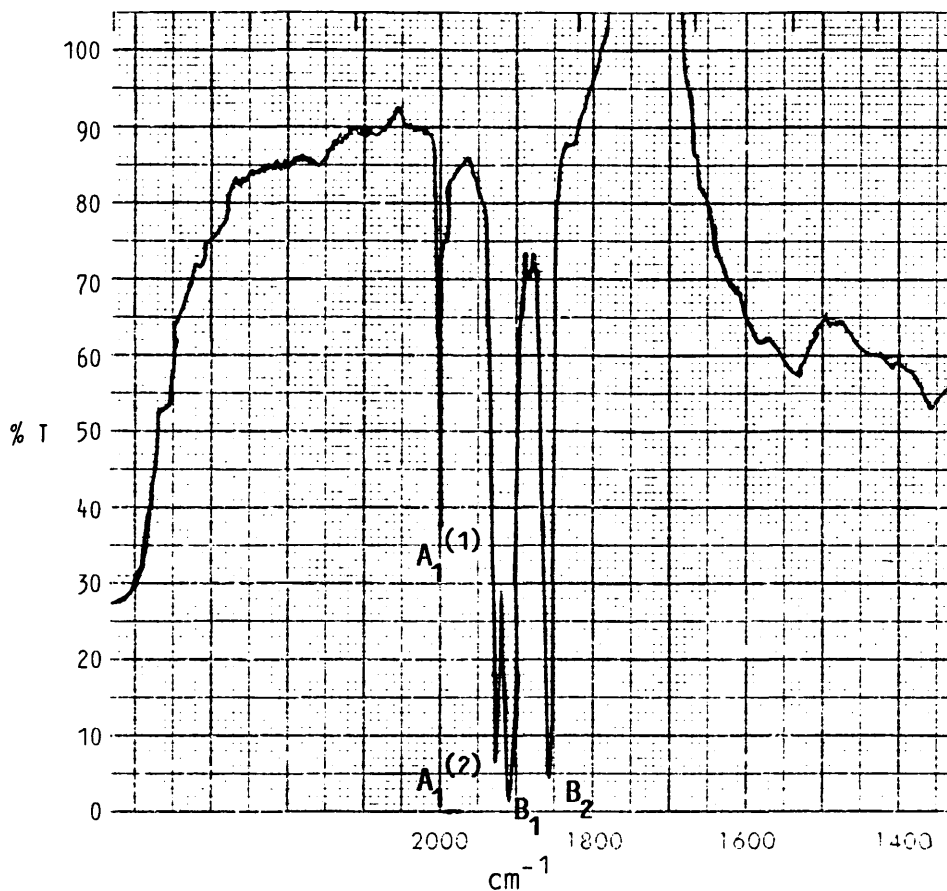
**a**      Verwysing (Abicht & Issleib, 1977); KBr pil.

**b**      "      (Dötz *et al*, 1984).

**c**      "      (Raubenheimer *et al*, 1978).

**d**      "      (Dötz *et al*, 1979).

FIGUUR 2.4 Die infrarooi spektrum van  $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o}\}(\text{CO})_4}$



### 2.3.3 $^1\text{H}$ KMR spektroskopie

Die elektrondigtheid rondom die verskillende protone in 'n molekule verskil sodat dit aanleiding gee tot 'n verskil in resonansfrekwensies van die kerne in 'n magnetiese veld. Die resonansverskille is egter so klein dat in plaas van absolute frekwenswaardes, 'n standaard by die monster gevoeg en verskille relatief tot die standaard (TMS) gemeet word. As protone deur die omringende elektrone geskerm word, kom die frekwensie by hoër veldsterkte voor, dit wil sê laer  $\delta$ -waardes. As die omgewing van die proton egter elektronarm is, dan word die proton ontskerm en kom by laer veldsterkte voor en die  $\delta$ -waarde sal dienooreenkomstig toeneem.

Die relatiewe oppervlakte van die piek (sogenaamde integraal) word elektronies gemeet en verskaf die relatiewe protontelling. Splittings

van pieke word egter waargeneem wat empiries verklaar kan word deur die (n+1) reël: 'n proton word beïnvloed deur die aantalekwivalente protone (n) op die C-atoom langs die koolstof waarop dit gebind is, en sy resonans word in (n+1) pieke gesplit. Hierdie interaksie is vanweë spin-spin koppeling. Die grootte van die interaksie word gemeet in terme van koppelingskonstante, J (Tsutsui, 1971).

Die chemiese verskuiwings van die  $^1\text{H}$  KMR spektra vir die komplekse onder bespreking word gegee in Tabel 2.6. Die  $^1\text{H}$  KMR spektrum vir die kompleks  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o}\}(\text{CO})_4$  word aangetoon in Figuur 2.5 (bladsy 24) en is verteenwoordigend vir die tipe komplekse.

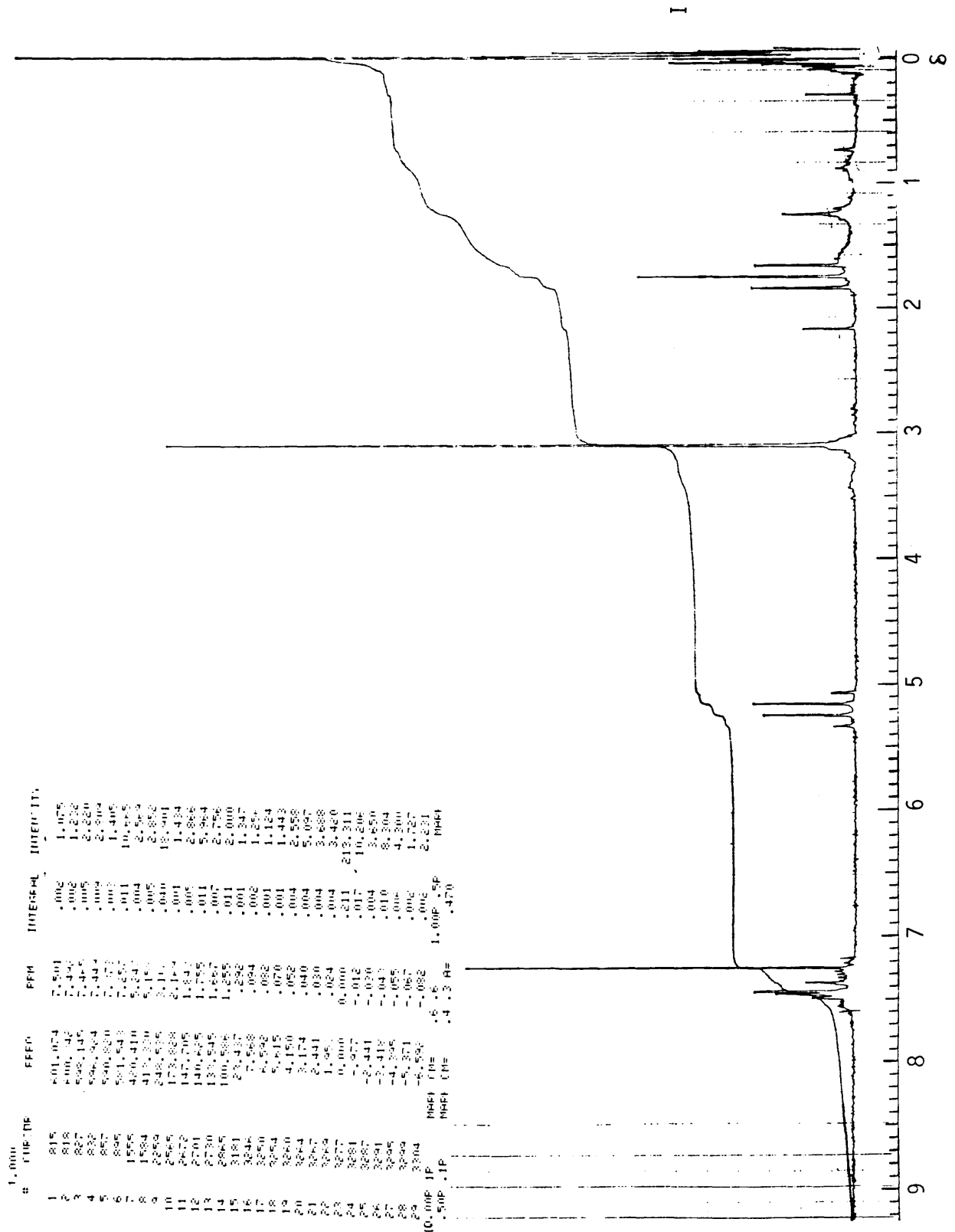
**TABEL 2.6** Chemiese verskuiwings vir die komplekse  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$  en  $\text{Cr}(\text{CO})_4\hat{\text{L}}\text{L}$

Verbinding	$^1\text{H}$ KMR ( $\text{CDCl}_3$ )			
	$\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (T,3)	$\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (K,2)	R (S,3,6)	Ph (M,4)
<b>L</b>				
$\text{o-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_5$	-	-	2,72	6,90
$\text{o-MeSC}_6\text{H}_4\text{Br}$	-	-	2,37	7,15
$\text{o-MeOC}_6\text{H}_4\text{Br}$	-	-	3,68	7,07
<b><math>\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}</math></b>				
$\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o}$	1,62	4,73	2,68	7,13
$\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe-o}$	1,57	4,53	2,49	7,24
$\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-o}$	1,52	4,36	3,81	7,03
<b><math>\text{Cr}(\text{CO})_4\hat{\text{L}}\text{L}</math></b>				
$\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o}$	1,76	5,20	3,10	7,44
$\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe-o}$	1,76	5,28	2,77	7,50
$\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-o}$	1,77	5,21	4,26	7,31

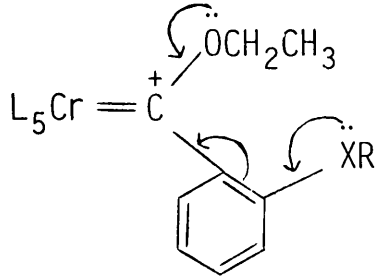
Wanneer die vrye ligand se  $\delta$ -waardes vir die metiel- en fenielprotone vergelyk word met dié in  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$  word gevind dat die verskuiwing na

Vervolg op bladsy 25/ ...

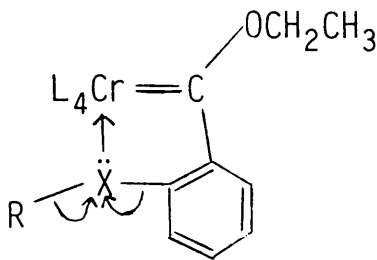
FIGUUR 2.5 Die  $^1\text{H}$  KMR spektrum vir die kompleks  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o}\}(\text{CO})_4$



laer veldsterkte of groter  $\delta$ -waardes is. Dit dui op die groter mate van ontskerming van die protone weens die vloei van elektrondigtheid na die positiewe karbeensenter. Die etoksigroep se protone is ook meer ontskerm vanweë die verskuiwing van elektrondigtheid na die karbeenkoolstof:

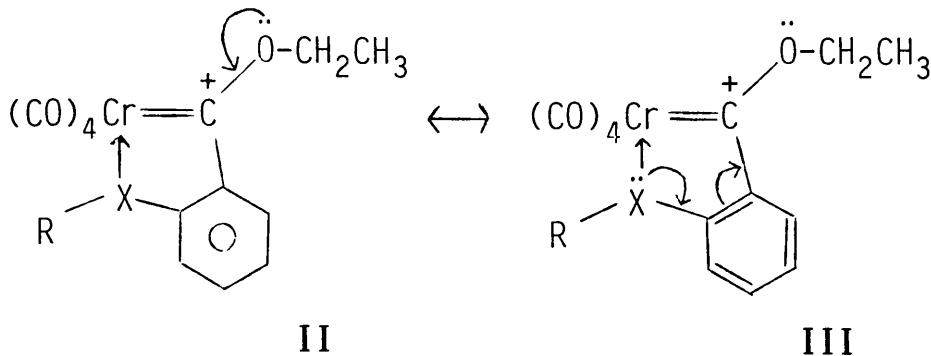


Hierdie verskuiwing na hoër  $\delta$ -waardes is nog meer waarneembaar indien gegaan word vanaf  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$  na  $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{LL}$ . Hierdie feit kan toegeskryf word aan die koördinasie van die heteroatoom wat nou optree as 'n  $\sigma$ -donorligand. Die groepe is nou meer direk betrokke by die oordrag van elektrondigtheid na die metaal:



I

Koördinasie van die heteroatoom veroorsaak 'n nog kleiner bydrae van III sodat die opheffing van die positiewe senter nou hoofsaaklik deur II gedra moet word met gepaardgaande ontskerming van die etoksi=protone:



II

III

## 2.4 KRISTALSTRUKTUUR VAN $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o}\}}(\text{CO})_4$

Met enkelkristal X-straaldiffraksie is dit moontlik om die molekulêre struktuur van 'n molekule in die ruimte saam te stel deur die bindingsafstande en -hoeke van die atome relatief tot mekaar te meet. Uit die struktuur van die molekule kan dan afleidings gemaak word ten opsigte van die chemiese binding, afwykings ten opsigte van die geometrie toegeken aan die molekule, asook korrelasies tussen bindingslengtes en bindingseienskappe van ligande. Aangesien daar reeds kristalstrukture vir die komplekse  $\text{Cr}(\text{CO})_4\widehat{\text{L}}$  met  $\widehat{\text{L}} = \{\text{C}(\text{OMe})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-o}\}$  en  $\widehat{\text{L}} = \{\text{C}(\text{OEt})[\text{C}(\text{OH})\text{CS}(\text{CH}_2)_3\text{S}]\}$  gerapporteer is, was die bepaling van 'n analoë eenvoudige karbeenstikstofdonor kompleks se struktuur gedoen om 'n vergelykende studie met die gerapporteerde komplekse te maak (Dötz *et al.*, 1984; Raubenheimer & Lotz, 1976; Kruger *et al.*, 1977). Die kristalstruktuur van die kompleks  $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o}\}}(\text{CO})_4$  is met hierdie doel bepaal.

Die kristaldata word in Tabel 2.7 (bladsy 27) saamgevat. Geïntegreerde intensiteite vir refleksies is op 'n Philips PW 1100 diffraktometer gemeet deur van  $\text{MoK}\alpha$ -straling gebruik te maak. Refleksies met  $I < 2\sigma(I)$  is as afwesig geneem ( $\sigma$ -standaardafwyking). Die struktuur is opgelos deur gebruik te maak van die swaaratoommetode en verfyn deur verskeie volumetriks kleinste kwadrante metodes deur gebruik te maak van die SHELX rekenaarprogram (Sheldrick, 1976). Fraksionele atoomkoördinate, anisotropiese parameters en die koördinate van die waterstofatome word aangegee in BYLAE 3, 4 en 5. Die molekulêre struktuur en atoomnumering wat gebruik is, verskyn in Figuur 2.6 (bladsy 28). Die bindingshoeke en bindingslengtes word aangegee in Tabel 2.8 en 2.9 respektiewelik (bladsye 29 en 30).

Daar is kenmerkende eienskappe vir komplekse wat terminaal gekoördineerde karbeenligande bevat. Die karbeenkoolstof en ten minste die drie atome wat direk daaraan gekoppel is, is koplanêr en die geometrie van die koolstofatoom verteenwoordig 'n effense distorsie van  $\text{sp}^2$ -hibridisasie (Cotton & Lukehart, 1972).

Die oorgangsmetaal is in 'n effens distorte oktaëdriese omgewing van ligande, wat bestaan uit 'n bidentate ligand wat 'n stikstof en 'n

Vervolg op bladsy 27/ ...

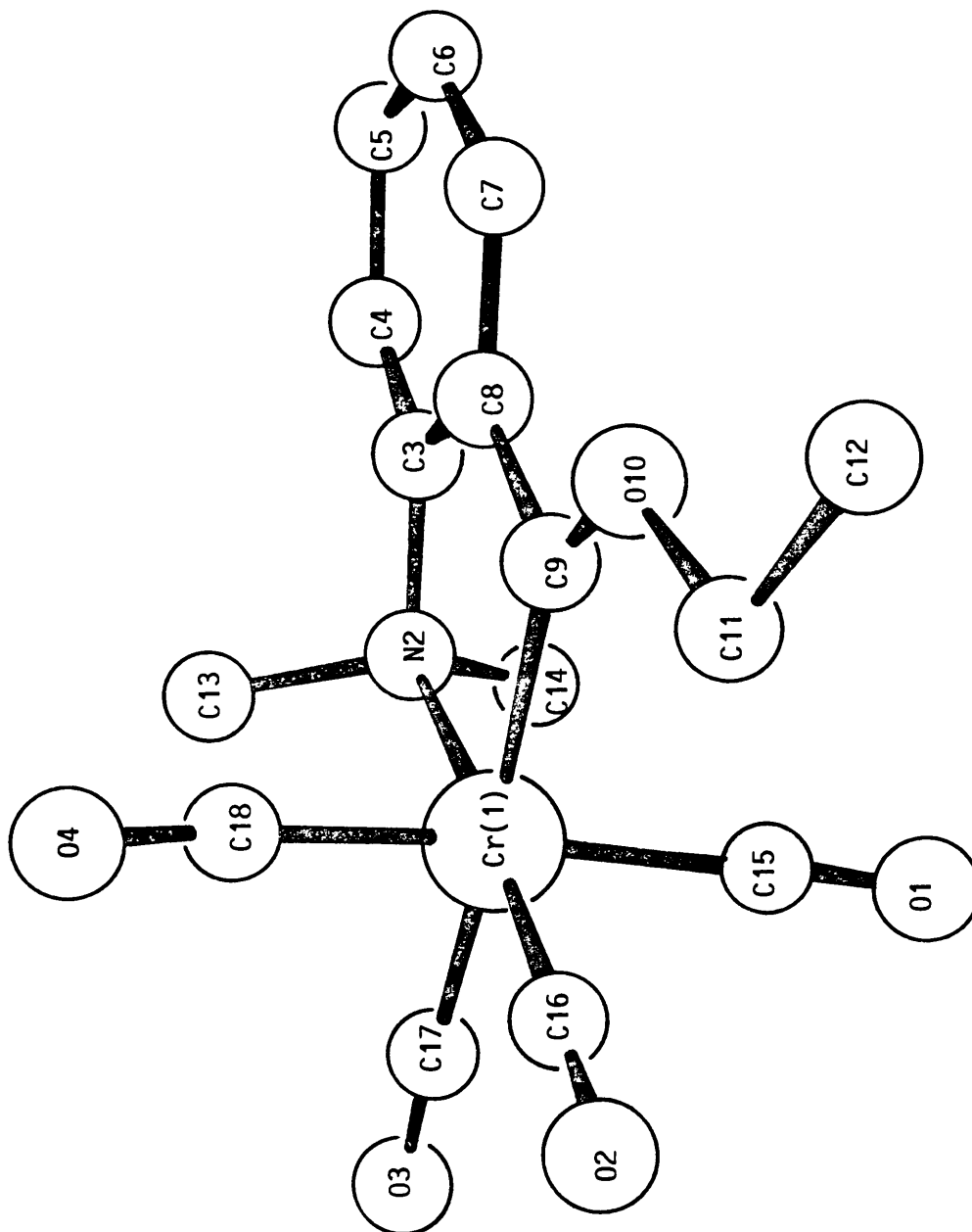
**TABEL 2.7**      Kristaldata vir die kompleks  $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o}\}\text{(CO)}_4}$ 

Formule	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{CrN}$
Molekulêre gewig	341 g
Ruimtegroep	Monoklinies $\underline{P}2_1/n$
a, Å	7,034(3)
b, Å	11,746 (1)
c, Å	19,443(3)
$\alpha$ , grade	90
$\beta$ , grade	95,35(2)
$\gamma$ , grade	90
V, Å <sup>3</sup>	1604.0
Z	4
Kristalgrootte, mm	0.20 x 0.24 x 0.32
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ cm <sup>-1</sup>	6.78
Radiasie	MoK $\alpha$ , $\lambda = 0.7107$ Å
Skandeerm metode	$\omega$ -2 $\theta$ 1:(2/6)
Skandeerspoed	Veranderlike maks 5.49 grade min <sup>-1</sup>
Data versamelgebied	+h, +k, $\underline{+l}$ ; $3 \leq \theta \leq 25^\circ$
Aantal data gemeet	2972
Aantal onwaarneembare data ( $I < 2\sigma I$ )	904
Aantal refleksies gebruik	2068
Aantal parameters verfyn	234
$R = \frac{\sum   F_o  -  F_c  }{\sum  F_o }$	0.100
$R_w = \left[ \frac{\sum ( F_o  -  F_c )^2 / \sum w  F_o ^2}{\sum w  F_o ^2} \right]^{\frac{1}{2}}$	0.044

karbeenkoolstof as donordatome en vier karbonielligande om die oktaëder te voltooi. Die grootste versteuring van die oktaëder vind egter plaas ten opsigte van die posisie van die karbeenkoolstofatoom as die bindingshoeke vergelyk word, naamlik: N(2)-Cr(1)-C(9) 80.4(3)°, C(16)-Cr(1)-C(9) 101.6(3)°, C(17)-Cr(1)-C(9) 170.2(3)°. Hierteenoor is C(16)-Cr(1)-N(2) 177.7(3)° en N(2)-Cr(1)-C(17) 89.7(3)° wat baie nader aan die ideale waarde van 90° en 180° is. 'n Soortgelyke distorsie is gevind vir die kompleks  $\overline{\text{Cr}\{\text{N}(\text{Et}_2)\text{C}(\text{Me})\text{HC}(\text{Ph})=\text{NMe}\}\text{(CO)}_4}$  waar

**Vervolg op bladsy 30 / ...**

FIGUUR 2.6 Molekulêre struktuur van  $cis\text{-Cr}\{\overline{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o}}\}(\text{CO})_4$  en atoomnumering wat gebruik is



**TABEL 2.8 Bindingshoeke (°)**

N(2)-Cr(1)-C(9)	80.4(3)	N(2)-Cr(1)-C(15)	96.1(3)
C(9)-Cr(1)-C(15)	91.6(3)	N(2)-Cr(1)-C(16)	177.7(3)
C(9)-Cr(1)-C(16)	101.6(3)	C(15)-Cr(1)-C(16)	84.8(3)
N(2)-Cr(1)-C(17)	89.7(3)	C(9)-Cr(1)-C(17)	170.2(3)
C(15)-Cr(1)-C(17)	89.9(3)	C(16)-Cr(1)-C(17)	88.2(3)
N(2)-Cr(1)-C(18)	94.8(3)	C(9)-Cr(1)-C(18)	88.1(3)
C(15)-Cr(1)-C(18)	168.8(3)	C(16)-Cr(1)-C(18)	84.4(4)
C(17)-Cr(1)-C(18)	92.3(3)	Cr(1)-N(2)-C(3)	108.3(4)
Cr(1)-N(2)-C(13)	109.9(5)	C(3)-N(2)-C(13)	107.7(6)
Cr(1)-N(2)-C(14)	112.2(5)	C(3)-N(2)-C(14)	109.4(6)
C(13)-N(2)-C(14)	109.2(6)	N(2)-C(3)-C(4)	121.9(8)
N(2)-C(3)-C(8)	117.4(6)	C(4)-C(3)-C(8)	120.7(8)
C(3)-C(4)-C(5)	119.1(9)	C(4)-C(5)-C(6)	121.3(9)
C(5)-C(6)-C(7)	120.5(9)	C(6)-C(7)-C(8)	120.3(8)
C(3)-C(8)-C(7)	118.1(7)	C(3)-C(8)-C(9)	117.9(7)
C(7)-C(8)-C(9)	124.0(7)	Cr(1)-C(9)-C(8)	115.5(5)
Cr(1)-C(9)-O(10)	136.1(5)	C(8)-C(9)-O(10)	108.4(6)
C(9)-O(10)-C(11)	120.6(6)	O(10)-C(11)-C(12)	105.1(7)
Cr(1)-C(15)-O(1)	173.9(7)	Cr(1)-C(16)-O(2)	175.2(7)
Cr(1)-C(17)-O(3)	177.2(8)	Cr(1)-C(18)-O(4)	173.2(9)

**TABEL 2.9 Bindingslengtes (Å)**

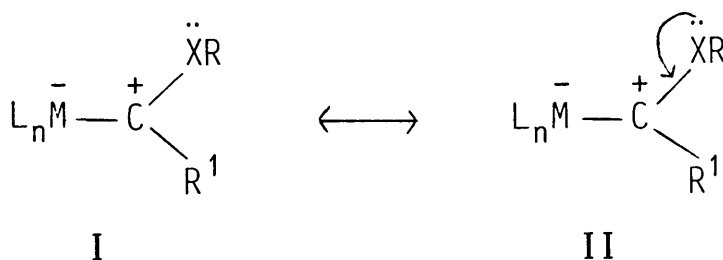
Cr(1)-N(2)	2.240(6)	Cr(1)-C(9)	1.990(7)
Cr(1)-C(15)	1.881(8)	Cr(1)-C(16)	1.819(8)
Cr(1)-C(17)	1.884(8)	Cr(1)-C(18)	1.877(8)
N(2)-C(3)	1.468(9)	N(2)-C(13)	1.511(9)
N(2)-C(14)	1.465(9)	C(3)-C(4)	1.383(9)
C(3)-C(8)	1.370(9)	C(4)-C(5)	1.363(12)
C(5)-C(6)	1.333(12)	C(6)-C(7)	1.367(11)
C(7)-C(8)	1.394(10)	C(8)-C(9)	1.481(8)
C(9)-O(10)	1.301(7)	O(10)-C(11)	1.475(9)

(Vervolg)			
C(11)-C(12)	1.517(12)	C(15)-O(1)	1.143(8)
C(16)-O(2)	1.165(8)	C(17)-O(3)	1.158(8)
C(18)-O(4)	1.148(8)		

die hoek gespan deur die chelaatring met betrekking tot die chroom,  $77.3(4)^\circ$  is (Dötz *et al.*, 1979). Die geometrie van die chelaatring gee waarskynlik aanleiding hiertoe en dit is opvallend dat die effek veral voorkom in die posisie van die karbeenkoolstof.

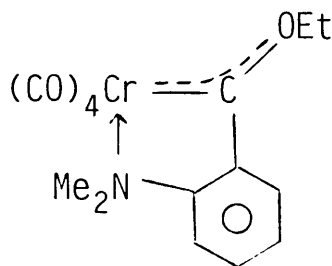
Die karbonielgroepe wat *cis* is met betrekking tot die bidentate ligand, vorm 'n hoek van  $168.8(3)^\circ$  (C(15)-Cr(1)-C(18)), en is dus weggebuig vanaf die organiese ligand. Die gedrag kan moontlik toegeskryf word aan steriese effekte wat voorkom tussen die metielgroepe op die N en die etielgroep op die O met die karbonielligande. Oneweredige laadingsverspreiding in die twee loodregte  $\pi$ -antibindende molekuleorbitale van hierdie karbonielligande kan dalk ook 'n rol speel. Dieselfde is ook gevind in die kristalstruktuur van  $\text{Cr}(\text{CO})_4\widehat{\text{L}}\widehat{\text{L}}$  waar  $\widehat{\text{L}} = \{\text{C}(\text{OMe})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}o\}$  en  $\widehat{\text{L}} = \{\text{C}(\text{OEt})[\text{C}(\text{OH})\text{CS}(\text{CH}_2)_3\text{S}]\}$ , waar die ooreenstemmende karbonielgroepe hoeke van  $171.86(13)^\circ$  en  $173.5(7)^\circ$  respektiewelik vorm.

Daar is gevind wat die karbeenkoolstof betref, die  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-X}$  heteroatoom bindingslengte afhanklik van die spesifieke heteroatoom is en nie van die metaal nie (bydraende struktuur II), terwyl die  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-metaal}$  bindingslengte ook afhanklik is van die aangrensende groepe ( $\text{XR}, \text{R}^1$ ) aan die  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-atoom}$  en dus relatief onafhanklik van die spesifieke metaal-atoom (bydraende struktuur I) (Cotton & Lukehart, 1972):



Vir die kompleks  $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o}\}}(\text{CO})_4$  was die  $\alpha$ -heteroatoom 'n suurstofatoom en sal dus deurgaans vergelyk word met komplekse wat alkoksikarbeenligande bevat.

Die bindingslengtes van die karbeenkoolstof in komplekse van die tipe  $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{XR})\text{R}^1\text{-YR}^1\}}(\text{CO})_4$  verskyn in Tabel 2.10 (bladsy 32). Die Cr(1)-C(9) bindingslengte van 1.990(7) Å vergelyk redelik met die Cr-C(karbeen) bindingslengte van 2.004(12) Å vir die kompleks  $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})[\text{C}(\text{OH})\text{CS}(\text{CH}_2)_3]\}}(\text{CO})_4$  en 2.003(3) Å vir die kompleks  $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OMe})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-o}\}}(\text{CO})_4$  en is moeilik vergelykbaar met die afstand van 2.04(3) Å vir die kompleks  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}\}(\text{CO})_5$  (Mills & Redhouse, 1968 1968). Die feit dat die Cr-C(karbeen) afstand waarskynlik korter is vir  $(\text{CO})_4\text{CrL}$  teenoor  $(\text{CO})_5\text{CrL}$  het te doen met die feit dat die hetero-donoratoom meer e<sup>-</sup>digtheid op die metaal plaas, wat dan na die orige karboniele en ook die karbeen teruggevoer word. Die Cr-C(karbeen) afstand van 1.990(7) Å is betekenisvol korter as die waarde van 2.080(11) Å gevind vir  $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{NEt}_2)\text{C}(\text{Me})\text{HC}(\text{Ph})=\text{NMe}\}}(\text{CO})_4$  wat toegeskryf kan word aan die feit dat ons hier te doen het met 'n aminokarbeen. Die stikstofatoom stel elektrondigtheid meer geredelik vry as die suurstof om die positiewe senter op die karbeenkoolstof op te hef, sodat die chroom-karbeenkoolstof afstand dienooreenkomstig verleng. Die Cr(1)-C(9) se lengte van 1.990(7) Å is korter as vir die teoretiese C(sp<sup>2</sup>)-Cr enkelbinding van 2.21 Å (Connor & Mills, 1969). Dié bindingslengte dui daarop dat die Cr(1)-C(9) dubbelbindingkarakter bevat, en dit is in ooreenstemming met die teorie dat die dubbelbinding gedeelokaliseer is oor die hele Cr(1)-C(9)-O(10) binding.



Die karbeen-suurstof afstande in die komplekse in Tabel 2.10 is in ooreenstemming met 'n tipiese C(sp<sup>2</sup>)-OR afstand in organiese esters, waar die lengte 1.36 Å is.

TABEL 2.10 Bindingslengtes (Å) van karbeenkomplesse  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{XR})\text{R}^1\text{-YR}^1\}_4(\text{CO})_4$

$\text{Cr}\{\text{C}(\text{XR})\text{R}^1\text{-YR}^1\}_4$	Metaal na C(karbeen)	C(karbeen) na		Cr-CO	
		X	R <sup>1</sup>	gemid <i>cis</i> tot Cr-Y	<i>trans</i> tot Cr-Y
$\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}\sigma$	1.990(7)	O: 1.301(7)	C: 1.481(8)	1.879(8)	1.819(8)
$\text{C}(\text{NEt}_2)\text{C}(\text{Me})\text{HC}(\text{Ph})=\text{NMe}$ <sup>a</sup>	2.080(11)	N: 1.30(1)	-	1.865(10)	1.79(1)
$\text{C}(\text{OEt})\text{[C}(\text{OH})\text{CS}(\text{CH}_2)_3\text{S}]$ <sup>b</sup>	2.004(12)	O: 1.348(16)	C: 1.486(18)	1.838(13)	1.805(15)
$\text{C}(\text{OMe})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}\sigma$ <sup>c</sup>	2.003(3)	O: 1.316(3)	C: 1.470(4)	1.906(3)	1.821(3)

<sup>a</sup> Dötz et al, 1979.

<sup>b</sup> Kruger et al, 1977.

<sup>c</sup> Dötz et al, 1984.

Die bindingslengte van 1.481(8) Å vir C(9)-C(8) is verteenwoordigend van 'n C(sp<sup>2</sup>)-C(sp<sup>2</sup>) enkelbinding (1.48 Å) (Cotton & Lukehart, 1972). Die bindingslengte van C(9)-C(8) stem baie goed ooreen met die C(karbeen)-R bindingslengtes van 1.486(18) Å en 1.47(4) Å vir die komplekse  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{[C}(\text{OH})\text{CS}(\text{CH}_2)_3\text{S}]\}_4(\text{CO})_4$  en  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}\}_4(\text{CO})_5$  onder=

skeidelik. Daar is dus geen betekenisvolle elektrondelokalisering in die chelaatring wat deur korter bindingslengtes aangetoon word nie.

Die Cr-CO afstande *trans* tot die Cr-C(karbeen), Cr-karboniel en Cr-stikstof is onderskeidelik 1.884(8) Å, 1.881(8) Å en 1.819(8) Å. Die verkorting van die Cr-CO afstand *trans* tot die stikstofdonoratoom kan in verband gebring word met verhoogde  $\pi$ -interaksie vir die metaal-karboniel weens die onvermoë van die stikstof om deel te neem aan  $\pi$ -interaksie. Die Cr(1)-C(16) afstand is 1.819(8) Å vir die *trans* karbonielligand, terwyl die *cis*-karbonielligande bindingslengtes van 1.881(8) Å en 1.877(8) Å het wat betekenisvol langer is.

By vergelyking van die verskillende karbeenkomplekse van chroom blyk daar 'n korrelasie tussen die bindingslengtes en sogenaamde  $\sigma$ -(donor)/ $\pi$ -(akseptor) verhouding bestaan. Die metaalkarboniel bindingslengtes toon 'n afname vir die karboniel *trans* tot die hetero-donoratoom in dieselfde volgorde as wat gevind is in die infrarooi bepaling:

$$O \approx N > S$$

Die teoretiese bindingsafstand vir Cr-N(sp<sup>3</sup>) is 2.22 (Å) wat redelik vergelyk met die waarde van 2.240(6) Å verkry vir  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o}\}(\text{CO})_4$ . Hierdie afstand is betekenisvol langer as die waarde van 2.125(8) Å wat gerapporteer is vir  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{NEt}_2)\text{C}(\text{Me})\text{HC}(\text{Ph})=\text{NMe}\}(\text{CO})_4$ . Dit moet onthou word dat ons in laasgenoemde geval te doen het met 'n stikstof-donoratoom wat sp<sup>2</sup>-gehibridiseerd is, en 'n iminogroep wat 'n teoretiese waarde van 2.10 Å daarstel.

## 2.5 EKSPERIMENTEEL

### 2.5.1 Algemeen

Die algemene inligting wat hier verstrekkend word, is ook net so van toepassing in die ander hoofstukke. Alle eksperimentele werk is onder 'n stikstofatmosfeer uitgevoer (Shriver, 1969).

Oplosmiddels is volgens standaardmetodes gedroog en voor gebruik onder stikstof oorgedistilleer (Houben-Weyl). Silikagel 60 (korrelgrootte 0,063-0,200 mm) is as die stasionêre fase in die kolomchroma-

tografie en dunlaagchromatografie gebruik. Die kolomme is tydens chromatografie na  $-20^{\circ}\text{C}$  afgekoel deur verkoelde metanol in kolommantels deur middel van 'n kreostaat te sirkuleer. Tydens fotochemiese prosesse is die reaksiefles met water afgekoel.

**IR-spektra:** Die IR-spektra is in heksaan gemeet en teen polistireen gekalibreer, behalwe waar anders vermeld is.

Instrument: Beckman IR 4250.

**$^1\text{H}$  KMR-spektra:** Die spektra is in  $\text{CDCl}_3$  getrek met TMS as interne standaard.

Instrument: Braker WP 80 MHz.

**Massaspektra:** Instrument: Perkin Elmer RMU-6H (70 eV) massaspektrameter.

**Elementanalises:** Firma: Mikroanalitiese Laboratoriums van Pascher en Pascher (Bonn, Duitsland).

**Fotochemiese reaksies:** Instrument: UV-bron Philips G3136E kwikdamplamp.

**Smeltpuntbepaling:** Instrument: Koflerblok. Waardes is nie gekorrigeer nie.

## 2.5.2 Sintese van penta- en tetrakarboniel(karbeen)komplekse van chroom(0)

Die komplekse in dié gedeelte bespreek is volgens twee metodes berei, naamlik (A) 'n reaksie van organolitiumreagense met  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  en (B) 'n reaksie van  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Li}$  met butiellitium gevolg deur alkilering.

(A) Reaksie van organolitiumreagense met  $\text{Cr}(\text{CO})_6$

(a)  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe-}o\}(\text{CO})_5$  en  
 $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe-}o\}(\text{CO})_4$

Bereiding van  $o\text{-MeSC}_6\text{H}_4\text{Li}$  is soos volg uitgevoer: By  $o\text{-Bromotioanisole}$  ( $0,39\text{ cm}^3$  - 3 mmol) opgelos in eter by  $5^{\circ}\text{C}$  is  $2,13\text{ cm}^3$  n-BuLi ('n 1.4 M oplossing in heksaan - 3 mmol) stadig bygedrup. Die reaksiemengsel is vir 2 ure geroer by  $0^{\circ}\text{C}$  waartydens die kleur van die oplossing verander het na helder liggeel.

0,66 g  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (3 mmol) in eter opgelos, is hierna stadig by bogenoemde reaksiemengsel gevoeg. Die mengsel is by kamertemperatuur geroer vir  $2\frac{1}{2}$  ure en daarna verhit na  $50^\circ\text{C}$ . Die kleur van die oplossing het van liggeel na oranje-geel verander. Die eter is onder verminderde druk verwyder en die sout met hekasaan gewas. Die sout is in water opgelos en gealkileer met  $[\text{Et}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ . Eter is hierby gevoeg en die eterlaag deur 'n kort kolom ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  as droogmiddel) gefiltreer. Die neutrale verbinding is met eter uitgeloog en die oplosmiddel onder verminderde druk verwyder.

Die residu opgelos in THF is met UV-lig bestraal vir 2 ure. Die kleur van die oplossing het van ligrooi na donkerrooi verander. Die oplosmiddel is onder verminderde druk verwyder. Die residu is oorgedra na 'n kolom en gechromatografeer met hekasaan-eter (2:1), waartydens drie sones geëlueer is:

- (1) 'n Voorste geel band wat na karakterisering die swaelkompleks blyk te wees:  $0,03 \text{ g Cr}\{\text{S}(\text{Me})\text{C}_6\text{H}_5\text{-o}\}(\text{CO})_5$  (0,09 mmol).
  - (2) 'n Middelste rooi band wat geïdentifiseer is as  $0,33 \text{ g Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe-o}\}(\text{CO})_5$  (0,9 mmol). Hierdie kompleks is gekristalliseer as rooi kristalle uit pentaan by  $-30^\circ\text{C}$ .
  - (3) 'n Agterste bruin band wat  $0,29 \text{ g Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe-o}\}(\text{CO})_4$  (0,84 mmol) gelewer het. Die produk is gesuiwer deur op te los in pentaan en oornag by  $-30^\circ\text{C}$  te laat. Die moederloog is gedekanteer en die kristalle drooggedamp onder verminderde druk.
- (b) **Bereiding van  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o}\}(\text{CO})_5$  en  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o}\}(\text{CO})_4$**

Die litiumsout is eers vanaf dimetielanilien gesintetiseer.  $14,3 \text{ cm}^3$   $n\text{-BuLi}$  (1.4 M in hekasaan - 20 mmol) is by 'n oormaat dimetielanilien ( $3,5 \text{ cm}^3$ ) met hekasaan as oplosmiddel gevoeg en vir 14 ure gerefluks (Lepley *et al*, 1966; Van Kotten *et al*, 1975).

$2,2 \text{ g Cr}(\text{CO})_6$  (10 mmol) is in THF opgelos en hierna stadig by bogenoemde reaksiemengsel gevoeg. Nadat vir 'n halfuur geroer is, het die kleur van die oplossing verander na donkerbruin. Dieselfde procedure is verder gevolg as in A(a), maar in plaas van 2 ure is  $1\frac{1}{2}$  uur bestraal met UV-lig. Die residu is gechromatografeer (silikagel)

met heksaan-eter (2:1) as elueermiddel. Nadat die oplosmiddel afgedamp is van die eerste geel sone, is gevind dat dit die kompleks  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{Bu}\}(\text{CO})_5$  (0,08 g - 0,5 mmol) is. Die oplosmiddel van die tweede rooi sone is onder verminderde druk verwyder en hierdie residu vir 'n tweede keer gechromatografeer met heksaan-eter (1:1) as elueermiddel. Nadat die oplosmiddel afgedamp is, het 'n herkristallisatie uit pentaan 1,48 g helderrooi kristalle van  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o}\}(\text{CO})_5$  (4 mmol) gegee. Die agterste bruin sone het, nadat die oplosmiddel *in vacuo* verwyder is, bruin kristalle uit pentaan gekristalliseer om 1,19 g  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o}\}(\text{CO})_4$  (3,5 mmol) te gee.

(c) **Bereiding van  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-o}\}(\text{CO})_5$  en  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-o}\}(\text{CO})_4$**

Dielitiumsout vanaf *o*-Bromoanisole is eers gesintetiseer. 2,32 cm<sup>3</sup> *o*-Bromoanisole (20 mmol) is in 20 cm<sup>3</sup> pentaan opgelos en 28,6 cm<sup>3</sup> n-BuLi (0.7 M met betrekking tot BuLi in heksaan - 20 mmol) bygevoeg, waarna die reaksiemengsel oornag geroer is. Die wit presipitaat wat so gevorm het, is met pentaan gewas en onder verminderde druk drooggedamp (Glance & Ranade, 1971; Shirley & Hendrix, 1968).

4,0 g  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (18,2 mmol) is in eter opgelos en daarna stadig by bo genoemde reaksiemengsel gevoeg en laat roer vir 4 ure by kamertemperatuur. Dieselfde prosedure is verder gevolg as in A(a), maar in plaas van 2 ure is vir 2 $\frac{1}{2}$  ure bestraal met UV-lig. Die residu is opgelos in 'n 2:1 heksaan-metileenchloried mengsel en op silikagel gechromatografeer met heksaan- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1) as elueermiddel. Die oplosmiddel van die voorste geel band is onder verminderde druk verwyder en die produk is geïdentifiseer as die butielkarbeenkompleks  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{Bu}\}(\text{CO})_5$  (0,14 g - 0,91 mmol). Die tweede fraksie (rooi) het 2,14 g  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-o}\}(\text{CO})_5$  (6 mmol) bevat. Die produk is gesuiwer deur op te los in pentaan en oornag by -30°C te laat. Die moederloog is gedekanteer en die rooi kristalle drooggedamp onder verminderde druk. 'n Agterste bruin band wat geïdentifiseer is as 1,79 g  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-o}\}(\text{CO})_4$  (5,46 mmol) versamel en die oplosmiddel onder verminderde druk verwyder. Die produk is uit pentaan omgekristalliseer om bruin kristalle te lewer.

(B) Reaksie van  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$  met butiellitium gevolg deur alkilering

(a) Bereiding van  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe-}\underline{\text{o}}\}(\text{CO})_5$  en  
 $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe-}\underline{\text{o}}\}(\text{CO})_4$

2,2 g  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (10 mmol) is in THF opgelos en bestraal met UV-lig vir 2 ure waartydens die reaksiefles met water afgekoel is.  $1,3 \text{ cm}^3$   $\underline{\text{o}}$ -Bromotioanisool (10 mmol) is by die  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$  gevoeg en geroer vir  $1\frac{3}{4}$  uur. Die mengsel is na  $-50^\circ\text{C}$  afgekoel en  $14,3 \text{ cm}^3$  n-BuLi (0,7 M in hekasaan - 10 mmol) stadig hierby gevoeg en vir 'n halfuur geroer in die koue. Die reaksiemengsel is opgewarm na kamertemperatuur en laat roer vir 'n driekwart uur. Die oplosmiddel is onder verminderde druk verwyder en die sout met hekasaan gewas. Die sout is in water opgelos en daarna met  $[\text{Et}_3\text{O}][\text{BF}_4]$  gealkileer. Eter is bygevoeg en die eterlaag deur 'n kort kolom ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  as droogmiddel) gefiltreer. Die oplosmiddel is *in vacuo* verwyder. Die residu is oorgedra na 'n kolom en gechromatografeer met hekasaan-eter (1:1). Drie sones is geëluëer:

- (1) Voorste geel produk wat geïdentifiseer is as die swaelkompleks  $\text{Cr}\{\text{S}(\text{Me})\text{C}_6\text{H}_5\text{-}\underline{\text{o}}\}(\text{CO})_5$  (0,09 g - 0,3 mmol).
- (2) 'n Rooi-oranje produk wat 0,56 g  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe-}\underline{\text{o}}\}(\text{CO})_5$  (1,5 mmol) blyk te wees.
- (3) 'n Agterste bruin produk wat geïdentifiseer is as 0,45 g  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe-}\underline{\text{o}}\}(\text{CO})_4$  (1,3 mmol). Dié produk is omgekristalliseer uitpentaan by  $-30^\circ\text{C}$ .

(b) Bereiding van  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}\underline{\text{o}}\}(\text{CO})_5$  en  
 $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}\underline{\text{o}}\}(\text{CO})_4$

(i) Bereiding van  $\underline{\text{o}}$ -Bromodimetiëlanilien

$7,15 \text{ cm}^3$  n-Butiellitium (1,4 M in hekasaanoplossing - 10 mmol) is by 'n oormaat dimetiëlanilien ( $2 \text{ cm}^3$ ) met hekasaan as oplosmiddel gevoeg en vir 14 ure gerefluks (Lepley *et al.*, 1966; Van Koten *et al.*, 1975). Broom ( $0,15 \text{ cm}^3$  - 10 mmol) is in eter opgelos en stadig by  $-20^\circ\text{C}$  by die reaksiemengsel gedrup, waarna 'n driekwart uur in die koue en 'n uur by kamertemperatuur geroer is.

(ii)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (2,2 g - 10 mmol) is in THF opgelos en behandel soos onder B(a) beskryf, maar o-Bromodimetielanilien is in die plek van Bromotioanisole gebruik. Die residu is gechromatografeer (silikagel) met hekseen-eter (2:1) as elueermiddel. Nadat die oplosmiddel van die eerste geel band afgedamp is, is die butielkarbeenkompleks  $0,05 \text{ g Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{Bu}\}(\text{CO})_5$  (0,3 mmol) verkry. 'n Tweede geel band is geïdentifiseer as die stikstofkompleks  $0,09 \text{ g Cr}\{\text{N}(\text{Me})_2\text{C}_6\text{H}_5\text{-o}\}(\text{CO})_5$  (0,3 mmol). Die oplosmiddel is van die derde band (rooi) onder verminderde druk verwyder en  $0,66 \text{ g Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o}\}(\text{CO})_5$  (1,8 mmol) is verkry. Die agterste geel-bruin sone was te min vir karakterisering. Die  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o}\}(\text{CO})_5$  is opgelos in THF en met UV-lig bestraal vir 'n driekwart uur. Die kleur van die oplossing het van rooi na bruin verander en die oplosmiddel is daarna afgedamp.

Die residu is oorgedra na 'n kolom en gechromatografeer met hekseen-eter (1:1). Twee sones is geëlueer en die oplosmiddel afgedamp waarna  $0,22 \text{ g Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o}\}(\text{CO})_5$  (0,6 mmol - rooi) en  $0,17 \text{ g Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o}\}(\text{CO})_4$  (0,5 mmol - bruin) respektiewelik geïdentifiseer is.

(c) **Bereiding van  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-o}\}(\text{CO})_5$  en  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-o}\}(\text{CO})_4$**

$2,2 \text{ g Cr}(\text{CO})_6$  (10 mmol) is in THF opgelos en met UV-lig bestraal vir  $1\frac{1}{2}$  uur.  $1,2 \text{ cm}^3$  o-Bromoanisole (10 mmol) is by die  $\text{Cr}(\text{CO})_5$  THF gevoeg en vir 4 ure geroer. Die oplosmiddel is onder verminderde druk verwyder. Die residu is op 'n kort kieselgelkolom geplaas en met hekseen gewas en met eter geëlueer. Die oplosmiddel is onder verminderde druk verwyder (opbrengs 30%). Die residu is in eter opgelos, na  $-50^\circ\text{C}$  afgekoel en  $2,1 \text{ cm}^3$  n-Butiellitium (3 mmol) stadig hierby gevoeg. Daar is 'n halfuur in die koue geroer en 6 ure by kamertemperatuur. Die oplosmiddel is afgedamp en die sout met hekseen gewas. Die sout is in water opgelos en met  $[\text{Et}_3\text{O}][\text{BF}_4]$  gealkileer en eter bygevoeg. Die eterlaag is deur 'n kort kolom ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  as droogmiddel) gefiltreer.

Die oplosmiddel is *in vacuo* verwyder. Die residu is oorgedra na 'n kolom en gechromatografeer met hekseen-eter (2:1) waartydens drie sones geëlueer is.

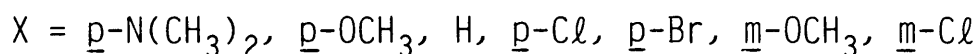
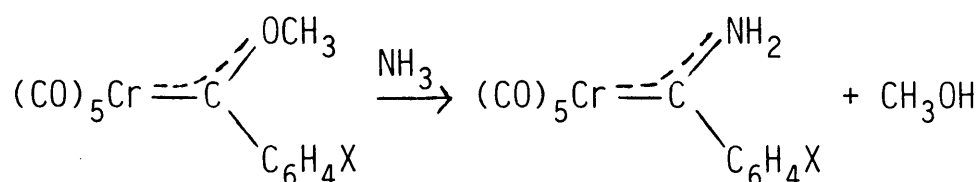
- (1) Voorste geel produk wat geïdentifiseer is as butielkarbeen  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{Bu}\}(\text{CO})_5$ .
- (2) 'n Rooi sone wat na karakterisering 0,09 g  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}o\}(\text{CO})_5$  (0,24 mmol) blyk te wees. Die produk is op 'n tweede kolom gesuiwer met heksaan- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2:1) as elueermiddel. Die oplosmiddel is onder verminderde druk verwyder. Hierdie kompleks is gekristalliseer as rooi kristalle uit pentaan by  $-30^\circ\text{C}$ .
- (3) 'n Bruin sone is versamel en die oplosmiddel afgedamp. Die produk is gesuiwer deur op te los in pentaan en oornag by  $-30^\circ\text{C}$  te laat. Die moederloog is gedekanteer en die bruin kristalle drooggedamp om 0,07 g  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}o\}(\text{CO})_4$  (0,21 mmol) te gee.

## HOOFSTUK 3

 REAKSIES VAN  $cis-Cr\{C(OEt)C_6H_4XR-o\}(CO)_4$  MET AMMONIAK  
 EN N,N-DIMETIELHIDRASIEN (XR = NMe<sub>2</sub>, SMe, OMe)

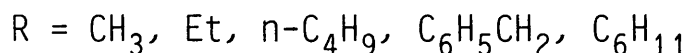
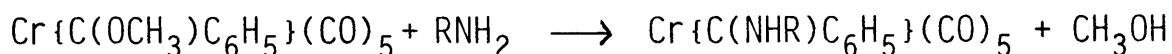
## 3.1 INLEIDING

Dit is bekend dat die karbeenkoolstof in 'n karbonielkompleks baie vatbaar is vir 'n aanval deur 'n verskeidenheid nukleofiele reagense. Van hierdie tipe reaksies is aanval deur ammoniak seker van die bekendste, en 'n groot verskeidenheid aminokarbene is so berei, byvoorbeeld:



(Fischer & Aumann, 1968; Fischer & Kollmeier, 1971; Fischer & Leupold, 1972).

'n Groot aantal komplekse is ook bekend waar van primêre amiene gebruik gemaak is om 'n nukleofiele aanval op die karbeenkoolstof te gee, byvoorbeeld:



(Connor & Fischer, 1967; Fischer *et al*, 1971(a); Connor & Fischer, 1969).

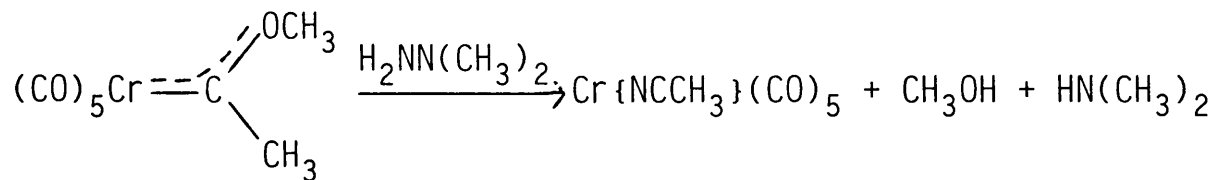
Die meganisme van aminolise reaksies in nie-polêre oplosmiddels asook die steriese effekte van substituentte aan die amienreagens is al in fyn besonderhede bestudeer op verskillende produkte (Chisholm *et al*, 1975).

'n Ingewikkelde snelheidsvergelyking is saamgestel:

$$d[\text{aminokarbeenkompleks}]/dt = k[\text{alkoksikarbeenkomplekse}][RNH_2]^3$$

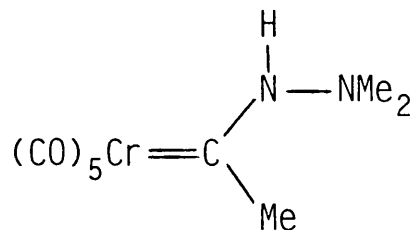
Op hierdie basis het Werner *et al.*, 'n oorgangstoestand gepostuleer waar steriese effekte van die alkoksigroep en ander ligande op die metaal 'n belangrike rol speel (Werner *et al.*, 1971).

Die karbeenkompleks reageer ook met gesubstitueerde hidrasiene soos  $R_2NNH_2$  ( $R = Me, Ph$ ), oksieme en imiene om 'n verskeidenheid van produkte te gee. Die vorming van die nitriëlkompleks is 'n voorbeeld van so 'n reaksie:



(Fischer & Aumann, 1968).

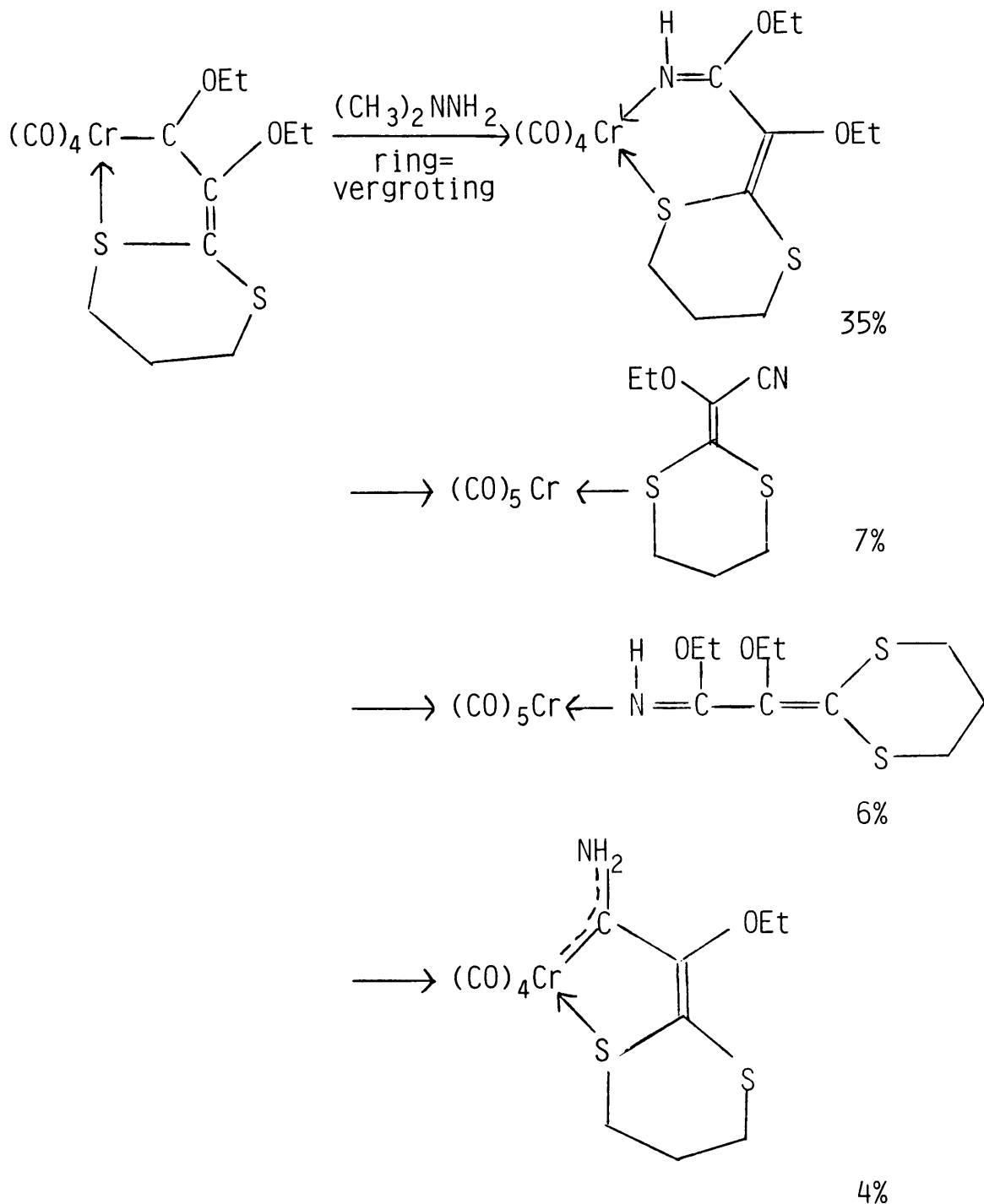
Fischer en Aumann het voorgestel dat die volgende tussenproduk vorm, naamlik:



voordat die N-N binding breek en om na herrangskikking 'n nitriëlkompleks te gee.

Die eerste heterometallosikliese amino-karbeenchelate is in 1979 gepubliseer (Raubenheimer & Lotz, 1979). As die karbeen deel is van 'n vyf-lid chelaatring, word die hoofproduk van die reaksie gevorm deur 'n formele NH invoeging in die metaal-karbeenbinding. Dit verskil dus van die produk wat verkry word met pentakarboniel(karbeen)komplekse, aangesien die etoksigroep nog steeds op die karbeenkoolstof bly. Die reaksie met die heterometallosikliese kompleks met  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$  modifiseer die karbeen om 'n verskeidenheid van produkte (Skema 3.1) te gee:

**SKEMA 3.1**



(Raubenheimer & Lotz, 1979).

In hierdie hoofstuk is die reaksie van  $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{XMe}\}(\text{CO})_4}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{NMe}$ ) met ammoniak en van  $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe-}o\}(\text{CO})_4}$  met N,N-dimietielhidrasien bestudeer.

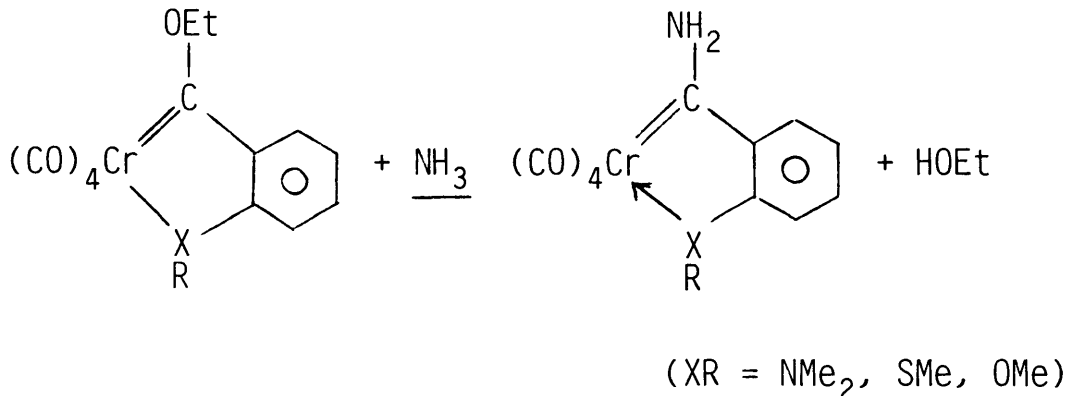
### 3.2 BESPREKING

Die fisiese gegewens van die komplekse berei in Hoofstuk 3 word gegee in Tabel 3.1:

**TABEL 3.1** Fisiese data vir die komplekse bespreek in Hoofstuk 3

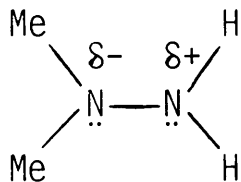
Verbinding (CO) <sub>4</sub> Cr	Opbrengs %	Smeltpunt °C	Kleur	Elementanalise		
				% C	% H	% X
⊂						
{C(NH <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SMe-o}	90%	125-126	Oranje-rooi	45,58 (45,71)	2,81 (2,86)	10,11 (10,16)
{C(NH <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NMe <sub>2</sub> -o}	40%	150-152	Oranje-rooi	50,13 (50,00)	3,83 (3,85)	8,83 (8,97)
{C(NH <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe-o}	60%	-	Oranje-rooi	48,14 (48,16)	2,94 (3,01)	26,61 (26,76)
{NHC(OEt)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SMe-o}	80%	-	Oranje	46,89 (46,80)	3,49 (3,62)	8,80 (8,91)

Die bekende aminolise reaksie waar van ammoniakgas gebruik gemaak is, het die verwagte aminokarbeen-heteroatoom chelate gelewer met die vrystelling van etanol (Skema 3.2):

**SKEMA 3.2**


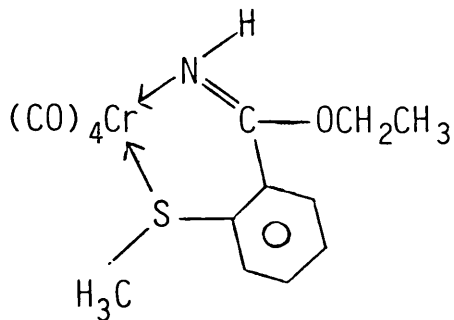
Fischer en Aumann het gevind dat pentakarbonielkomplekse met N,N-dimetielhidrasien slegs 'n asonitriëlkompleks vorm (Fischer & Aumann, 1968).

Chelaatringe van chroom en hidrasien het egter verskillende tipes reaksies gelewer, waarvan 'n formele NH invoeging en NMe invoeging twee voorbeelde is. Die reagens N,N-dimetielhidrasien kan op verskillende maniere reageer:



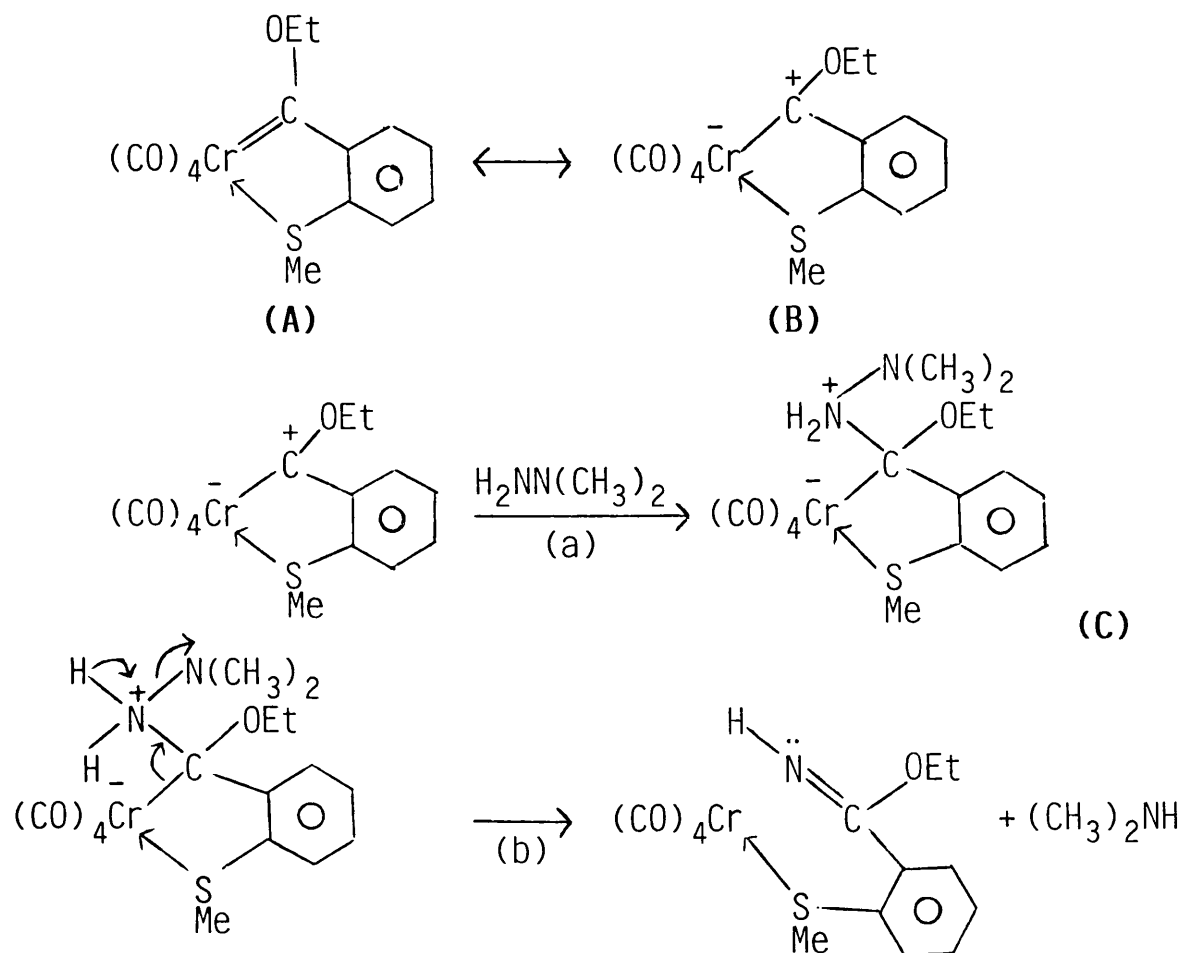
Weens die induktiewe effek van die metielgroepe is die stikstof met die metielsubstituentte waarskynlik 'n sterker basis as die ander stikstofatoom. Met vyflidchelaat is egter gevind dat daar nie 'n NMe invoeging plaasvind nie, as gevolg van die steriese interaksie tussen die alkoksigrup van die chelaatring en die groter NMe-groep, maar eerder 'n NH invoeging (Viljoen, 1984).

In teenstelling met hierdie bevindinge dat hidrasien met vyflidtiokarbeene chelaat 'n verskeidenheid produkte lewer (Raubenheimer & Lotz, 1979), het die reaksie van  $cis\text{-Cr}\{\overbrace{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe-}o\}(\text{CO})_4$  met N,N-dimetielhidrasien net een hoofproduk gelewer, naamlik:

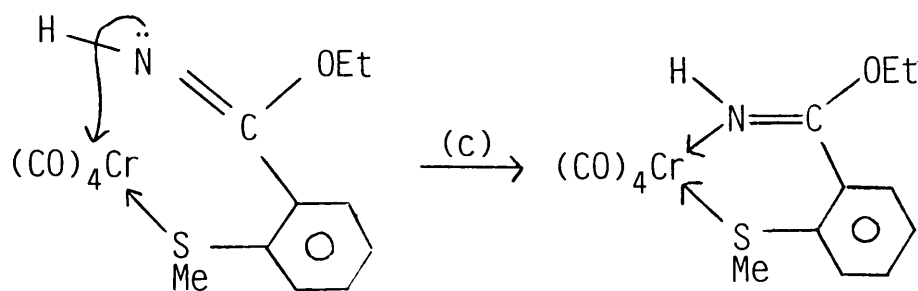


Die imino-stikstof koördineer aan die metaal en die aanvanklike karbeen=koolstof maak dan deel uit van die vergrote (nou 6-lid) chelaatring.  
'n Moontlike meganisme vir die reaksie word in Skema 3.3 voorgestel:

SKEMA 3.3



**SKEMA 3.3 (Vervolg)**



Strukture A en B is twee van die resonansstrukture van die uitgangstof wat die karbokationiese karakter van die karbeenkoolstof voorstel. In stap (a) vind daar 'n nukleofiele aanval van die N,N-dimetieselhidrasien op die karbeenkoolstof plaas. Alhoewel die dimetieselstikstof van die hidrasien die sterker basis is, vind die aanval eerder vanaf die tweede stikstofsentra plaas, omdat minder steriese hindernisse daarmee ondervind word. 'n Onstabiele tussenproduk, voorgestel deur struktuur C, word gevorm en bestaan uit 'n ilied. Stap (b) behels die breking van die Cr-C(karbeen)binding met die daaropvolgende vrystelling van  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ . 'n Herrangskikking van die oorgangstoestand vind plaas deurdat die stikstofatoom die vakante posisie op die chroom beset (stap c).

### 3.3 SPEKTROSKOPIESE KARAKTERISERING

#### 3.3.1 Karakterisering van die nuwe komplekse verkry uit die reaksies van *cis*-Cr{C(OEt)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>XR-o}<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> met ammoniak (XR = NMe<sub>2</sub>, SMe, OMe)

##### (a) Massaspektroskopie

Die waargenome massapieke en hul relatiewe intensiteite vir die amino-karbeenkomplekse verskyn in Tabel 3.2 (bladsy 47). Die tetrakarbonielkomplekse fragmenteer volgens die normale patroon deur eers die karbonielligande wat afbreek om die fragment  $[\text{Cr}\{\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{XR-}\underline{\text{o}}\}]^+$  in al die gevalle te vorm. Die molekule-ioon se massapieke is in al die gevalle waargeneem.

Na die aanvanklike verlies van die vier karbonielligande fragmenteer gedeeltes van die bidentate ligand af.

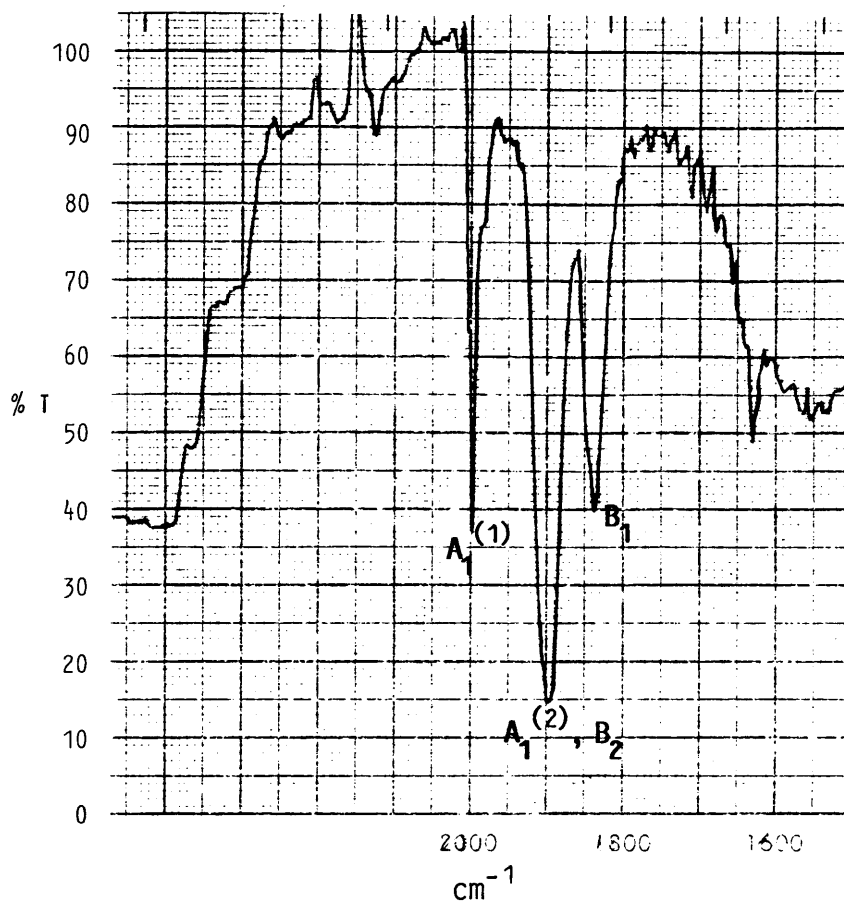
TABEL 3.2 Waargenome massapieke en hul relatiewe intensiteite vir die komplekse  $cis\text{-Cr}\{\overline{\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{XR-o}}\}(\text{CO})_4$

Verbinding XR	Fragmentasie	m/e	I (%)
NMe <sub>2</sub>	$M^+ = [\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o}\}}(\text{CO})_4]^+$	312	17
	$M^+ - \text{CO}$	284	12
	$M^+ - 2\text{CO}$	256	3
	$M^+ - 3\text{CO}$	228	50
	$M^+ - 4\text{CO}$	200	81
	$[\text{Cr}]^+$	52	100
OMe	$M^+ = [\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-o}\}}(\text{CO})_4]^+$	299	18
	$M^+ - \text{CO}$	271	13
	$M^+ - 2\text{CO}$	243	7
	$M^+ - 3\text{CO}$	215	36
	$M^+ - 4\text{CO}$	187	98
	$[\text{Cr}]^+$	52	-
SMe	$M^+ = [\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe-o}\}}(\text{CO})_4]^+$	315	4
	$M^+ - \text{CO}$	287	1
	$M^+ - 2\text{CO}$	259	-
	$M^+ - 3\text{CO}$	231	8
	$M^+ - 4\text{CO}$	203	12
	$[\text{Cr}]^+$	52	8

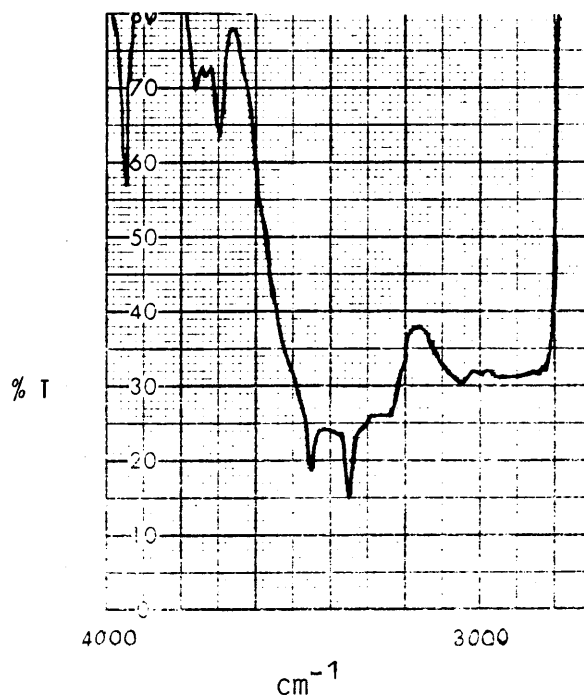
### (b) Infrarooi spektroskopie

Die karbonielvibrasies en bandtoekennings vir die bespreekte komplekse word gegee in Tabel 3.3 (bladsy 49). Die NH-vibrasies kan op die spektra waargeneem word en is in Tabel 3.4 (bladsy 50) gegee. Vir primêre amiene is twee NH-vibrasies kenmerkend (Pavia *et al.*, 1979). Die antisimetrisiese strek word by 'n hoër energie aangetref as die simmetrisiese strekvibrasie. Die IR spektra vir die karbonielstrekgebied asook NH-vibrasies van die kompleks  $\text{Cr}\{\overline{\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o}}\}(\text{CO})_4$  word aangetoon in Figuur 3.1 en 3.2 onderskeidelik (bladsy 48), en is verteenwoordigend van die komplekse gevorm uit die reaksie met ammoniak.

FIGUUR 3.1 IR spektrum in die karbonielstrekgebied van die kompleks  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o}\}(\text{CO})_4$



FIGUUR 3.2 IR spektrum vir die NH-vibrasies van die kompleks  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o}\}(\text{CO})_4$



Die relatiewe intensiteite van die bande (Figuur 3.1) verskil van dié wat verkry is vir die tetrakarbonielkomplekse bespreek in Hoofstuk 2. Die verskynsel kan verklaar word deurdat die absorpsiebande se relatiewe posisie afhanklik is van die polariteit van die oplosmiddel. Die posisie van veral die  $A_1^{(2)}$ - en  $B_2$ -bande word baie beïnvloed as van 'n meer polêre oplosmiddel soos heksaan- $CH_2Cl_2$  mengsel gebruik gemaak word (Lotz, 1978). Die  $A_1^{(2)}$ -band is meer oplosmiddel sensitief as die  $B_1$ -band, en eersgenoemde verskuif na 'n laer energie-waarde sodat bandverbreding voorkom, met die gevolg dat die  $A_1^{(2)}$ -band gedegenerereerd met die  $B_1$ -band in die spektra verskyn. Die  $A_1^{(1)}$ -band is nie oplosmiddel sensitief nie, maar die  $B_2$ -band wel. Die verskuiving van die bande word in Figuur 3.1 aangetoon. Kragkonstantes is bereken soos in BYLAAG 2 uiteengesit.

**TABEL 3.3** Karbonielfrekwensies, bandtoekennings en kragkonstantes vir die komplekse  $cis-Cr\{C(NH_2)C_6H_4XR-\underline{o}\}(CO)_4$  ( $XR = NMe_2, OMe, SMe$ ) en  $cis-Cr\{C(NH_2)C(OEt)CS(CH_2)_3S\}(CO)_4$

Verbinding (CO) <sub>4</sub> CrL̄L̄	IR (heksaan- $CH_2Cl_2$ mengsel) $\nu_{CO}$ $cm^{-1}$				Kragkonstantes ( $Nm^{-1}$ )		
	$A_1^{(1)}$	$A_1^{(2)}$	$B_1$	$B_2$	$k_1$	$k_2$	$k_i$
$C(NH_2)C_6H_4NMe_2-\underline{o}$	1998	1898	1898	1838	1405	1537	41
$C(NH_2)C_6H_4SMe-\underline{o}$	2005	1915	1915	1868	1445	1553	36
$C(NH_2)C_6H_4OMe-\underline{o}$	2000	1910	1910	1835	1403	1559	43
$C(NH_2)C(OEt)CS(CH_2)_3S^a$	2022	1955	1910	1863	1455	1579	53

<sup>a</sup> Gemeet in heksaan.  
Verwysing (Lotz, 1978).

Waardes vir  $k_1$  en  $k_2$  van 1439 en 1554  $Nm^{-1}$  respektiewelik is vroeër gevind vir die kompleks  $Cr\{C(OEt)C_6H_4NMe_2-\underline{o}\}(CO)_4$  (Tabel 2.5). Die kleiner  $k$ -waardes van die aminokarbeenkompleks  $Cr\{C(NH_2)C_6H_4NMe_2-\underline{o}\}(CO)_4$  dui daarop dat die aminokarbeen meer elektrondigtheid na die metaal oordra as die alkoksikarbeen-koolstofatoom. Dieselfde effek word ook gekry vir die  $Cr\{C(OEt)C_6H_4SMe-\underline{o}\}(CO)_4$  in vergelyking met die aminokarbeenkompleks  $Cr\{C(NH_2)C_6H_4SMe-\underline{o}\}(CO)_4$ .

Goeie ooreenstemming vir die posisie van die NH-vibrasies is verkry met dié van  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}(\text{OEt})\text{CS}(\text{CH}_2)_3\text{S}\}(\text{CO})_4$  (Lotz, 1978).

**TABEL 3.4** Die NH-rekvibrasiefrekwensies vir die komplekse  $\text{cis-Cr}\{\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{XR-}o\}(\text{CO})_4$  (XR = NMe<sub>2</sub>, OMe, SMe) en  $\text{cis-Cr}\{\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}(\text{OEt})\text{CS}(\text{CH}_2)_3\text{S}\}(\text{CO})_4$

Verbinding $(\text{CO})_4\text{Cr}\hat{\text{L}}\hat{\text{L}}$	$\nu_{\text{NH}}$ (cm <sup>-1</sup> ) antisim strek	(heksaan-CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> mengsel) simmetriës strek
$\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-o$	3455	3350
$\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe-}o$	3443	3340
$\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}o$	3430	3330
$\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}(\text{OEt})\text{CS}(\text{CH}_2)_3\text{S}^a$	3450	3320

<sup>a</sup> Gemeet in CCl<sub>4</sub>, verwysing (Lotz, 1978).

### (c) <sup>1</sup>H KMR spektroskopie

Die chemiese verskuiwings vir die komplekse onder bespreking word aan-gegee in Tabel 3.5 (bladsy 51). Die NH-piek word waargeneem as 'n breë piek by  $\delta$ -waardes van *ca* 8,5 dpm en dit is te wyte aan die elektriese kwadрупoolmoment van N, wat redelik effektiewe spinontspanning van N-kern veroorsaak. Stikstof het drie moontlike spintoestande, en sodoende word die sein gesplit in 'n triplet met intensiteite 1:1:1 en  $J_{\text{NH}} \sim 50$  Hz (Klabunde & Fischer, 1967).

Indien die chemiese verskuiwings van die protone van die aminokarbeen-komplekse vergelyk word met dié van die ooreenstemmende pieke van die etoksikarbeenkomplekse in die vorige hoofstuk, word 'n goeie korrelasie aangetref. Die pieke is in die algemeen by ietwat laer  $\delta$ -waardes.

Tabel 3.5 volg op bladsy 51/ ...

TABEL 3.5 Die  $^1\text{H}$  KMR spektra vir die komplekse  $\text{cis-Cr}\{\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{XR-}\text{o}\}(\text{CO})_4$  en  $\text{cis-Cr}\{\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}(\text{OEt})\text{CS}(\text{CH}_2)_3\text{S}\}(\text{CO})_4$ 

Verbinding (CO) <sub>4</sub> CrII	Chemiese verskuiwings $^1\text{H}$ KMR (CDCl <sub>3</sub> )						
	N-H (breed, 2)	Ph (M, 4)	R (S, 3, 6)	OCH <sub>2</sub> (K, 2)	SCH <sub>2</sub> (M, 2)	SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (M, 2)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (T, 3)
C(NH <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NMe <sub>2</sub> -o	8,50	7,40	3,09				
C(NH <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SMe-o	8,80	7,58	2,72				
C(NH <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe-o	8,20	7,26	3,94				
C(NH <sub>2</sub> )C(OEt)CS(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> S <sup>a</sup>	8,41			4,08	3,04	2,40	1,36

<sup>a</sup> Verwysing (Lotz, 1978).

### 3.3.2 Karakterisering van die nuwe kompleks verkry uit die reaksie van $\text{cis-Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe-}\text{o}\}(\text{CO})_4$ met N,N-dimietielhidrasien

#### (a) Massaspektroskopie

Die waargenome massapieke en hul relatiewe intensiteite vir dié kompleks verskyn in Tabel 3.6. Die hoofoonpiek is die fragmentoon  $[\text{Cr}\{\text{NHC}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe-}\text{o}\}]^+$  wat vorm nadat die vier karbonielligande af=

gebreek het volgens 'n voorkeur fragmentasiepatroon.

**TABEL 3.6** Massapieke en relatiewe intensiteite vir die kompleks  
 $\overline{\text{Cr}\{\text{NHC}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe-}\underline{\text{o}}\}\text{(CO)}_4}$

Fragmentioon	m/e	I (%)
$\text{M}^+ = [\overline{\text{Cr}\{\text{NHC}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe-}\underline{\text{o}}\}\text{(CO)}_4}]^+$	359	32
$\text{M}^+ - \text{CO}$	331	7
$\text{M}^+ - 2\text{CO}$	303	4
$\text{M}^+ - 3\text{CO}$	275	39
$\text{M}^+ - 4\text{CO}$	247	100
$[\text{Cr}]^+$	52	3

(b) Infrarooi spektroskopie

Die karbonielrekvibrasies, bandtoekennings en kragkonstantes tesame met die NH-rekvibrasie vir die bespreekte kompleks word gegee in Tabel 3.7 (bladsy 53). Die kragkonstantes is bereken soos uiteengesit in BYLAAG 2. Slegs een NH-vibrasie word vir  $\overline{\text{Cr}\{\text{NHC}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe-}\underline{\text{o}}\}\text{(CO)}_4}$  waargeneem omdat die stikstof hier 'n sekondêre amien is (Pavia *et al*, 1979). Die relatiewe intensiteite van die karbonielbande stem ooreen met infrarooispektrum in Figuur 3.1 waar die  $\text{A}_1^{(2)}$ - en  $\text{B}_1$ -bande gedegenerereerd voorkom.

Weens die swak oplosbaarheid van A kan 'n spektrum in heksaan nie verkry word nie. Omdat polêre oplosmiddels veral die  $\text{A}_1^{(2)}$ -band beïnvloed en dit nou saam met die  $\text{B}_1$ -band as 'n breë band voorkom, is vergelyking met die kompleks B moeilik. Die  $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$  frekwensie kom voor by  $1620 \text{ cm}^{-1}$ .

Tabel 3.7 volg op bladsy 53/ ...

**TABEL 3.7** Karbonielrekvibrasies, bandtoekennings en kragkonstantes asook NH-rekvibrasie vir die komplekse  $\text{Cr}\{\text{NHC}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe-}o\}(\text{CO})_4$  (A) en  $\text{Cr}\{\text{NHC}(\text{OEt})\text{C}(\text{OEt})\text{CS}(\text{CH}_2)_3\text{S}\}(\text{CO})_4$  (B)

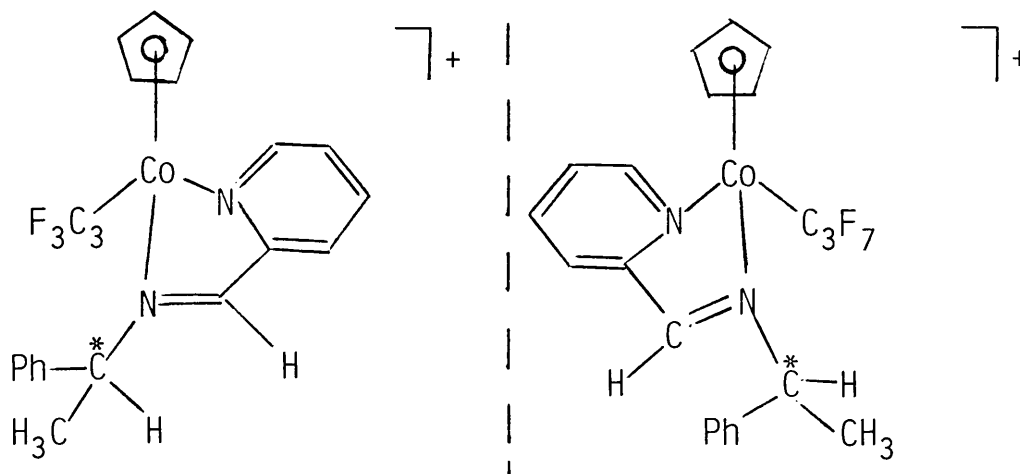
Verbinding	Vibrasiefrekwensies ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>a</sup>					Kragkonstantes ( $\text{Nm}^{-1}$ )		
	$\nu_{\text{NH}}$	$\nu_{\text{CO}}$				$k_1$	$k_2$	$k_i$
		$A_1(1)$	$A_1(2)$	$B_1$	$B_2$			
A	3330	2000	1905	1905	1855	1428	1542	38
B <sup>b</sup>	3352	2038	1954	1905	1861	1458	1584	39

<sup>a</sup> Gemeet in heksaan- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mengsel.

<sup>b</sup> Gemeet in heksaan.  
Verwysing (Lotz, 1978).

(c)  $^1\text{H}$  KMR spektroskopie

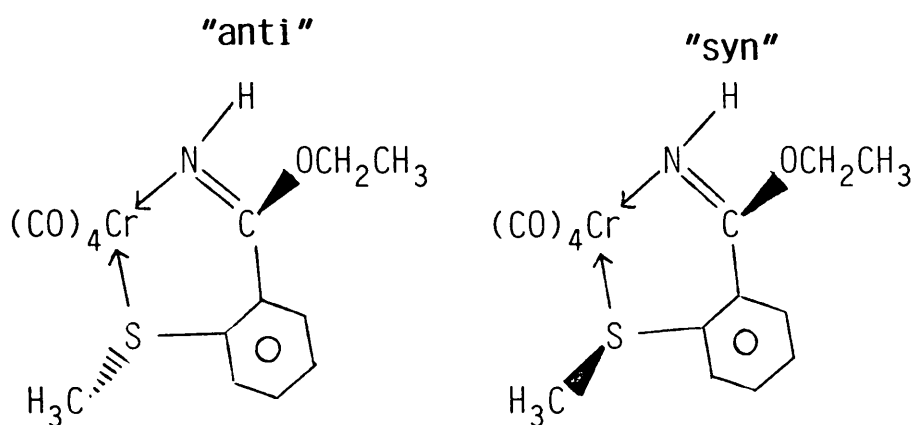
Vir die kompleks  $\text{Cr}\{\text{NHC}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe-}o\}(\text{CO})_4$  is twee isomere moontlik, soos blyk uit die  $^1\text{H}$  KMR spektrum van hierdie verbinding in Figuur 3.3 (bladsy 54). Die asimmetriese swael-donoratoom het 'n chirale senter en in oplossing word beide diastereomere aangetref in 'n verhouding van 1:2. 'n Soortgelyke situasie is aangetref vir die optiese isomere hieronder, en 'n verhouding afhangende van die aard van die oplosmiddels is vir die diastereomere aangetref (Brunner & Rambold, 1974):





Die chelaatring in  $\overline{\text{Cr}\{\text{NHC}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe-}o\}}(\text{CO})_4$  is  $\text{sp}^2$ -gehibridiseerd en lê in 'n vlak behalwe vir die  $\text{sp}^3$ -gehibridiseerde S met sy alleenpaar. Verskillende isomere vorm, afhange van watter alleenpaar aan die chroom koördineer, met die gevolg dat die metielgroepe in verskillende rigtings uitgerig kan wees. In die een geval is die metielgroep "anti" met betrekking tot die etoksigroep relatief tot die vlak gespan deur die metaal en chelaatring, terwyl dit in die ander geval albei aan dieselfde kant, "syn", voorkom (Figuur 3.4).

**FIGUUR 3.4** Diastereomere van  $\overline{\text{Cr}\{\text{NHC}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe-}o\}}(\text{CO})_4$



Toekennings van pieke in die  $^1\text{H}$  KMR aan 'n bepaalde optiese isomeer kan nie gemaak word nie, aangesien die diastereomere nie geskei of optiese rotasiemetings uitgevoer is nie.

Die chemiese verskuiwings vir die twee isomere word in Tabel 3.8 aan-gegee.

**TABEL 3.8**  $^1\text{H}$  KMR verskuiwings vir die kompleks  $\overline{\text{Cr}\{\text{NHC}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe-}o\}}(\text{CO})_4$

Verbinding	Chemiese verskuiwings $^1\text{H}$ KMR ( $\text{CDCl}_3$ )				
	$\text{N-H}$ (S,1)	Ph (M,4)	$\text{SCH}_3$ (S,3)	$\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (K,2)	$\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (T,3)
Isomeer I	7,9	7,42	2,56	4,19	1,52
Isomeer II	7,9	7,42	2,17	3,48	1,21

Die chemiese verskuiwing vir die NH-proton is 'n breë band, sodat die twee seine oor mekaar val.

### 3.4 EKSPERIMENTEEL

#### 3.4.1 Die reaksie van $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{XR}-\text{o}\}}(\text{CO})_4$ met ammoniak (XR = NMe<sub>2</sub>, SMe, OMe)

##### (a) Bereiding van $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe}-\text{o}\}}(\text{CO})_4$

In 100 cm<sup>3</sup> eter is 1,7 g (5 mmol)  $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe}-\text{o}\}}(\text{CO})_4$  opgelos en ammoniakgas vir 1½ uur by kamertemperatuur deurgeborrel. Die oplosmiddel is afgedamp en die kompleks as oranje-rooi kristalle, 1,42 g  $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe}-\text{o}\}}(\text{CO})_4$  (4,5 mmol), uit eter-pentaaan by -30°C gekristalliseer.

##### (b) Bereiding van $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-\text{o}\}}(\text{CO})_4$

1,7 g (5 mmol)  $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-\text{o}\}}(\text{CO})_4$  is in 100 cm<sup>3</sup> eter opgelos en ammoniakgas vir ca 11 ure stadig deurgeborrel. Die oplosmiddel is onder verminderde druk verwyder en die residu oorgedra na 'n kolom en gechromatografeer met hekseen-eter (1:1) as elueermiddel. Twee sones is geëlueer:

(1) 'n Voorste bruin band was die uitgangsprодук.

(2) 'n Agterste oranje-rooi produk wat geïdentifiseer is as 0,62 g  $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-\text{o}\}}(\text{CO})_4$  (2 mmol) na kristallisatie uit 'n eter-pentaaanmengsel.

##### (c) Bereiding van $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}-\text{o}\}}(\text{CO})_4$

In 100 cm<sup>3</sup> eter is 1,64 g (5 mmol)  $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}-\text{o}\}}(\text{CO})_4$  opgelos en ammoniakgas vir 4 ure deur die reaksiemengsel geborrel. Die oplosmiddel is afgedamp en die residu gechromatografeer (silikagel) met 'n hekseen-etermengsel (1:1) as elueermiddel. Die voorste bruin produk op die kolom is versamel en onder verminderde druk ingedamp. Na kristallisatie uit 'n eter-pentaaanmengsel is 0,9 g  $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}-\text{o}\}}(\text{CO})_4$  (3 mmol) as oranje-rooi kristalle verkry.

### 3.4.2 Die reaksie van $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe-}o\}\text{(CO)}_4}$ met N,N-dimetielhidrasien

1,7 g (5 mmol)  $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe-}o\}\text{(CO)}_4}$  is in 100 cm<sup>3</sup> eter opgelos, waarby 4,0 cm<sup>3</sup> (50 mmol) N,N-dimetielhidrasien bygevoeg is. Die reaksiemengsel is vir 2 ure by kamertemperatuur geroer en die oplosmiddel afgedamp. Die residu is oorgedra op 'n kolom en gechromatografeer met eter as elueermiddel. Twee sones is geëlueer met die voorste oranje sone as die verlangde produk  $\overline{\text{Cr}\{\text{NHC}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe-}o\}\text{(CO)}_4}$  (1,44 g - 4 mmol). Die agterste sone was weer die uitgangsprодук.

## HOOFSTUK 4

### BEREIDING VAN TETRAKARBONIEL (KARBEEN-TIO)KOMPLEKSE

#### 4.1 INLEIDING

Die reaksie van die gelitieerde sulfied ( $\text{PhSCH}=\text{CH}^-$ ) met  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  gevolg deur die alkilering van die karbeensout met  $[\text{Et}_3\text{O}][\text{BF}_4]$  word in hierdie hoofstuk bespreek.

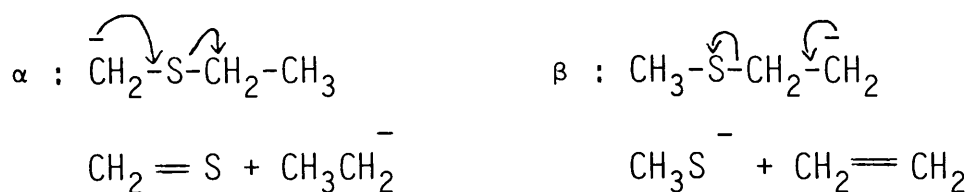
Swael word beskou as 'n sagte basis, en wat daarmee geassosieer word sluit in: hoë polariseerbaarheid, lae elektronegatiwiteit, maklik oksideerbaar en beskik oor leë, lae energie d-orbitale. Swael is dus 'n uitstekende nukleofiel maar nie baie basies nie (Block, 1978).

Swaelverbindings is bekend daarvoor om die suurheid van die geminale C-H bindings te verhoog. Die C-H suurheid is baie hoër by swael as by suurstof, wat dien as 'n bewys vir die (d-p) $\pi$  stabilisasie van karbanione deur die beskikbare d-orbitale (as voorbeeld Coffen, 1969). *Ab initio* SCF-berekeninge het egter getoon dat bogenoemde d-orbitaal betrokkeheid nie so belangrik is nie (Wolfe *et al*, 1967).

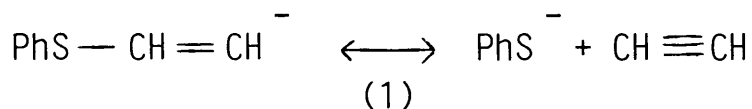
Op die vraag hoe 'n swaelatoom 'n  $\alpha$ -karbanioon stabiliseer, is verskeie moontlikhede ondersoek. Streitweiser en Williams het dit gekoppel aan die polariseerbaarheid van swael (Streitweiser & Williams, 1975; Streitweiser & Ewing, 1975). Epiotis *et al* het weer 'n hiperkonjugatiewe model voorgestel, waar die ongedeelde elektronpaar van die koolstof in  $^- \text{CH}_2\text{-S-R}$  in die lae leë energie S-R antibindende orbitale gedelokaliseer word (Epiotis *et al*, 1976).

Borden en medewerkers het onder andere bevind dat, aangesien C en S oorsortgelyke elektronegatiwiteit beskik, 'n hiperkonjugasie meganisme vir karbanioon stabilisasie verantwoordelik is, sodat dit vir 'n R-S antibindende MO moontlik is om karbanione, wat  $\alpha$  en  $\beta$  tot swael is, te stabiliseer (Borden *et al*, 1978).

Hieronder word aangedui hoe etielmetielsulfied gestabiliseer kan word deur hiperkonjugasie van die anioon in posisies  $\alpha$  en  $\beta$  tot die swaelatoom:



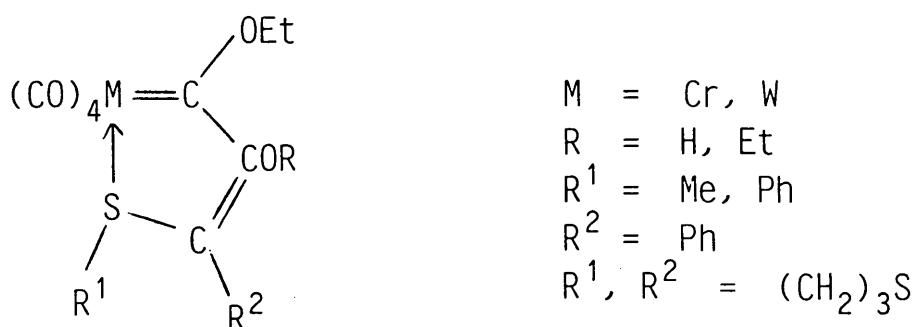
Die resonansstrukture van die hiperkonjugasie tipe vir die anioon gevorm deur deprotonering van die vinielsulfied,  $\text{PhSCH}=\text{CH}_2$ , kan soos volg voorgestel word:



Met  $\text{PhSCH}=\text{CH}_2$  is stabilisasie van die  $\beta$ -anioon vermag, dit wil sê in reaksies sal seslidring metallosikliese chelate (met CO invoegings) of vyflidchelate vermag word uitgaande van die hiperkonjugasiegedagte.

Reaksies van litiumtioasetale (Seebach & Corey, 1975) met heksakarboniel-komplekse van chroom(0) en wolfram(0) waarby 'n CO invoeging betrokke is om heterometallosikliese karbeentioeterkomplekse te gee, is reeds gerapporteer (Skema 4.1) (Raubenheimer & Lotz, 1976; Raubenheimer *et al*, 1978).

#### SKEMA 4.1

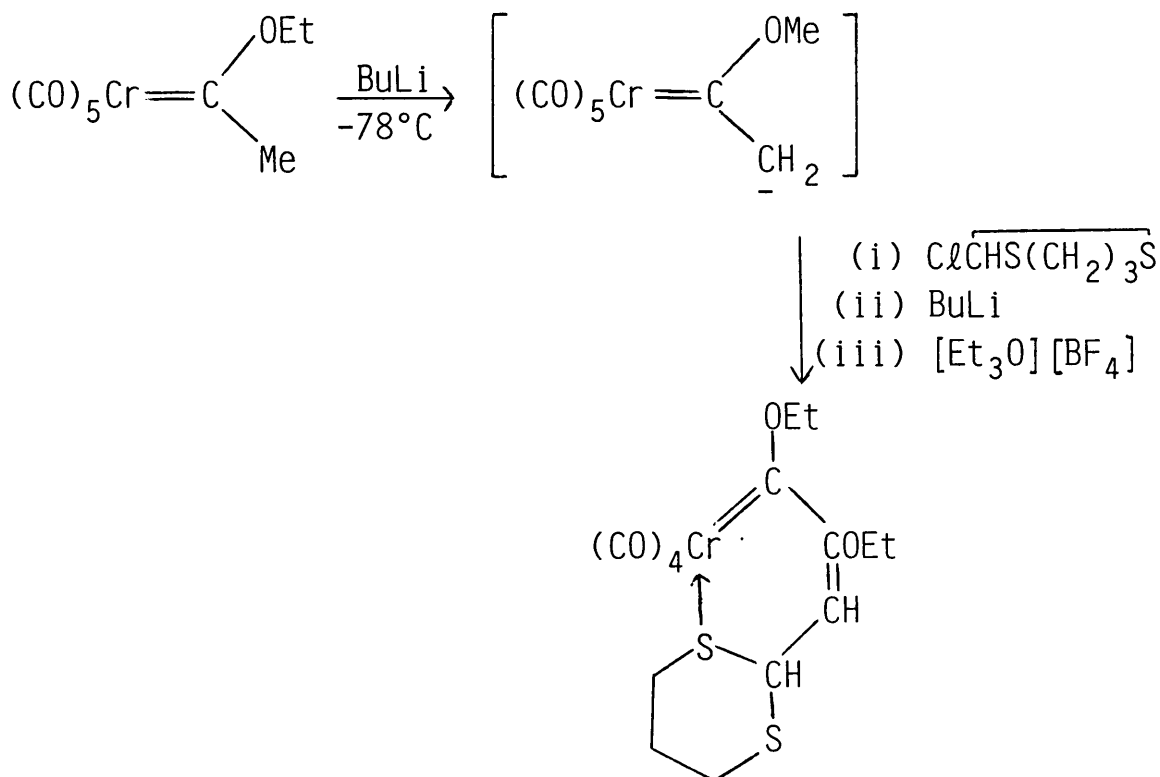


Komplekse van hierdie tipe is ook berei deur die pentakarboniel(tio)-komplekse,  $\text{Cr}\{\text{S}(\text{CH}_2\text{R}^2)\text{R}^1\}(\text{CO})_5$  met BuLi te behandel en die daaropvolgende alkilering met die oksoniumsout,  $[\text{Et}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ . Dié produk vorm deur 'n karbanioon  $\alpha$  tot die gekoördineerde swaelatoom te skep, wat dan gevolg word deur 'n dubbele karbonileringsreaksie (*cis-cis*) (Raubenheimer *et al*, 1978).

Seslidring tetrakarboniel(karbeen-tio)komplekse van chroom(0) kan berei

word deur 'n metiel-karbeenverbinding as uitgangsmateriaal te gebruik (Skema 4.2) (Viljoen, 1984). Die chelaat word tydens CO invoeging gevorm.

#### SKEMA 4.2



#### 4.2 BESPREKING

Die reaksie van die  $\beta$ -gelitiseerde swaelligand,  $\text{PhSCH}=\text{CH}^-\text{Li}^+$ , gee na alkilering as die hoofprodukte neutrale metallosikliese karbeentio-chroomkomplekse en word skematies voorgestel in skema 4.3 (bladsy 61). Produk I is 'n gewone "Fischer-tipe" reaksie met ringsluiting deur karbonielsubstitusie, en is in Skema 4.4 (bladsy 61) meganisties voorgestel.

Die nukleofiele aanval van die organolitiem reagens op die positief gepolariseerde koolstofatoom van een van die terminale karbonielligande gee 'n litiumsout wat oplosbaar is in water. In 'n tweede stap word trietieloksoniumtetrafluoroboraat bygevoeg om die alkilering te bewerkstellig (Fischer & Maasböl, 1968). Die pentakarbonielkompleks ondergaan 'n intramolekulêre CO substitusie om die *cis*-tetrakarbonielkompleks te gee wat 'n vyflid heteroatoomchroomring vorm. Produk II behels 'n CO invoeging in die metaal-karbeenbinding om uiteindelik 'n ses-



ligand het gevorm nadat ongereageerde litiumreagens in die water 'n proton opgeneem het.

### 4.3 SPEKTROSKOPIESE KARAKTERISERING

Karakterisering van pentakarbonielswaelkompleks en tetrakarboniel(kar=been-tio)komplekse verkry uit die reaksie van  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  met  $\text{PhSCH}=\text{CH}^-\text{Li}^+$

#### 4.3.1 Massaspektrometrie

Die waargenome massapieke en hul intensiteite vir die tiokomplekse onder bespreking verskyn in Tabel 4.1.

**TABEL 4.1** Waargenome massapieke en hul relatiewe intensiteite vir die tiokomplekse onder bespreking

Verbinding	Fragmentasie	$m/e$	I (%)
$\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}(\text{OEt})=\text{CHCH}_2\text{S}(\text{Ph})\}\text{(CO)}_4}$	$\text{M}^+ = [\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}(\text{OEt})=\text{CHCH}_2\text{S}(\text{Ph})\}\text{(CO)}_4}]^+$	414	21
	$\text{M}^+ - \text{CO}$	386	5
	$\text{M}^+ - 2\text{CO}$	358	-8
	$\text{M}^+ - 3\text{CO}$	330	23
	$\text{M}^+ - 4\text{CO} = \text{N}^+$	302	100
	$\text{N}^+ - \text{COEt}$	245	19
	$[\text{Cr}]^+$	52	73
	$\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{CH}=\text{CHS}(\text{Ph})\}\text{(CO)}_4}$	$\text{M}^+ = [\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{CH}=\text{CHS}(\text{Ph})\}\text{(CO)}_4}]^+$	356
$\text{M}^+ - \text{CO}$		328	9
$\text{M}^+ - 2\text{CO}$		300	17
$\text{M}^+ - 3\text{CO}$		272	12
$\text{M}^+ - 4\text{CO}$		244	33
$[\text{Cr}\{\text{SPhCHCHCOH}\}]^+$		216	100
$[\text{Cr}]^+$		52	95

Die molekulêre ion,  $\text{M}^+$ , word by al twee die tetrakarbonielkomplekse waargeneem. Die vier karbonielligande word eers verloor voordat enige verdere fragmentasie plaasvind.

### 4.3.2 Infrarooi spektroskopie

Die infrarooi spektrum van die kompleks  $\text{Cr}\{\text{S}(\text{Ph})\text{CHCH}_2\}(\text{CO})_5$  toon vier vibrasiebande by golfgetalle 2062, 1982, 1940 en  $1928\text{ cm}^{-1}$  en die berekende waarde van die kragkonstantes is  $1518\text{ Nm}^{-1}$  en  $1580\text{ Nm}^{-1}$  vir  $k_1$  en  $k_2$  onderskeidelik. Die posisies van die vibrasiebande is vergelykbaar met dié van die chroomkompleks  $\text{Cr}\{\text{S}=\text{C}(\text{SEt})\text{CHC}(\text{SEt})\text{CH}_3\}(\text{CO})_5$  ( $2062, 1982, 1946$  en  $1932\text{ cm}^{-1}$ ) (Van Dyk, 1982).

Die karbonielvibrasiefrekwensies, bandtoekennings en kragkonstantes vir die komplekse  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}(\text{OEt})=\text{CHCH}_2\text{S}(\text{Ph})\}(\text{CO})_4$  en  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{CH}=\text{CHS}(\text{Ph})\}(\text{CO})_4$  asook tetrakarbonielkomplekse uit die literatuur word in Tabel 4.2 gegee. Kragkonstantes is bereken soos uiteengesit in BYLAAG 2.

Soos verwag van pseudo- $\text{C}_{2v}$  simmetrie, is vier CO vibrasies waargeneem vir die nuwe tetrakarboniel(karbeen-tio)komplekse van die tipe  $(\text{CO})_4\text{ML}_1\text{L}_2$ .

**TABEL 4.2** Die karbonielvibrasiefrekwensies, bandtoekennings en kragkonstantes vir tetrakarboniel(karbeen-tio)komplekse van chroom

Verbinding $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{LL}$	IR				Kragkonstantes ( $\text{Nm}^{-1}$ )		
	$\nu_{\text{CO}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )				$k_1$	$k_2$	$k_i$
$\text{CrLL}$	$A_1^{(1)}$	$A_1^{(2)}$	$B_1$	$B_2$			
$\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}(\text{OEt})=\text{CHCH}_2\text{S}(\text{Ph})\}$	2005 s	1942 vs	1919 vs	1876 s	1461	1567	40
$\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{CH}=\text{CHS}(\text{Ph})\}$	2010 s	1944 vs	1923 vs	1884 s	1471	1569	38
$\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}(\text{OEt})\text{C}(\text{SPh})\text{Ph}\}$ <sup>a</sup>	2028 s	1944 s	1929 vs	1886 s	1477	1585	41
$\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}(\text{OEt})\text{C}(\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S})\}$ <sup>a</sup>	2032 s	1945 sh	1929 vs	1888 s	1481	1587	42
$\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}(\text{OEt})\text{CHCHS}(\text{CH}_2)_3\text{S}\}$ <sup>b</sup>	2025 m	1948 s	1916 s	1896 m	1494	1566	42

<sup>a</sup> Verwysing (Raubenheimer et al, 1978).

<sup>b</sup> Verwysing (Viljoen, 1984).

TABEL 4.3 Die chemiese verskuiwings van die ligand PhSCHCH<sub>2</sub> en tetrakarboniel= (karbeen-tio)komplekse onder bespreking

Verbinding	SPh	SCH	SCHCH <sub>2</sub>	C <sub>karb</sub> OCH <sub>2</sub>	CH-CH <sub>2</sub>	CH=CH	COCH <sub>2</sub>	C(OEt)CH	C <sub>karb</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
Ligand: PhSCH=CH <sub>2</sub>	7,21 M	6,44 K	5,22 K							
Cr{S(Ph)CH=CH <sub>2</sub> } (CO) <sub>5</sub>	7,96 M	5,07 I	2,96 D							
Cr{C(OEt)C(OEt)=CHCH <sub>2</sub> S(Ph)} (CO) <sub>4</sub>	7,31 M			5,28 K	4,48 M		3,95 K	2,96 I	1,75 I	1,45 I
Cr{C(OEt)CH=CHS(Ph)} (CO) <sub>4</sub>	7,28 M			5,13 K		3,48 D		2,64 D	1,70 I	
Cr{C(OEt)C(OEt)C(SPh)Ph} (CO) <sub>4</sub> <sup>a</sup>	7,15 M			5,14 K			3,81 K		1,66 I	1,18 I
Cr{C(OEt)C(OEt)C(S(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> )} (CO) <sub>4</sub> <sup>a</sup>				5,06 K			3,90 K		1,63 I	1,20 I

<sup>a</sup> Verwysing (Raubenheimer et al, 1978).

### 4.3.3 <sup>1</sup>H NMR spektroskopie

Die posisies en relatiewe intensiteite van die vier bande is vergelykbaar met die gerapporteerde tetrakarboniel (karbeen-tio) kompleks van chroom. Die A<sub>1</sub><sup>(1)</sup>-band van die nuwe komplekse kom by 'n laer vibrasiefrekwensie voor. Geen patroon ten opsigte van kragkonstantes van vyf lid chelate in vergelyking met ses lid chelate volg uit die waardes in die tabel nie.

Die chemiese verskuiwings vir die komplekse onder bespreking asook die ligand en komplekse uit die literatuur word in Tabel 4.3 gegee.

Die fenielprotone van die pentakarbonielkompleks  $(CO)_5CrS(Ph)CH=CH_2$  verloor elektrondigtheid weens die swael se koördinasie aan die metaal, sodat dié pentakarbonielkompleks se fenielprotone meer ont-skerm word en chemiese verskuiwing vind na laer veldsterkte plaas.

Daar is 'n redelike verskuiwing in die posisie van die pieke vir die  $SCHCH_2$ -protone as gegaan word van die ligand na die kompleks  $Cr\{S(Ph)CH=CH_2\}(CO)_5$ . In die  $Cr(CO)_5L$  kompleks verkeer die protone in 'n baie hoër elektrondigtheidsveld en is geskerm en kom by laer  $\delta$ -waarde voor.

#### 4.4 EKSPERIMENTEEL

##### (a) Bereiding van (karbeen-tio)komplekse

14,3 cm<sup>3</sup> n-Butiellitium (1.4 M oplossing in heksaan - 20 mmol) is drups-gewys by 'n mengsel van Ph-S-CH=CH<sub>2</sub> (2,6 cm<sup>3</sup> - 20 mmol) en THF gevoeg en vir 'n halfuur geroer by -20°C, gevolg deur 'n halfuur by -10°C en daarna vir 'n uur by kamertemperatuur. 4,4 g Cr(CO)<sub>6</sub> (20 mmol) in eter is stadig by bogenoemde reaksiemengsel gevoeg en vir 2 ure by kamertempe-ratuur geroer. Die oplosmiddel is *in vacuo* verwyder en die sout met hek-saan gewas. Die sout is in water opgelos, met [Et<sub>3</sub>O][BF<sub>4</sub>] gealkileer en met eter geëkstraheer. Die eterfraksies is deur 'n kort kolom (SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as droogmiddel) gefiltreer. Die oplosmiddel is onder vermin-derde druk verwyder en die residu oorgedra op 'n kolom en gechromatogra-feer met heksaan-MeCl<sub>2</sub> (5:1). Drie sones is geëluëer:

- (1) 'n Voorste geel sone wat die swaelkompleks  $Cr\{S(Ph)CH=CH_2\}(CO)_5$  blyk te wees. Dié produk is op 'n tweede kolom gesuiwer met heksaan as elueermiddel. Die oplosmiddel is afgedamp om 'n geel olie te gee ( $Cr\{S(Ph)CH=CH_2\}(CO)_5$  (0,52 g - 1,6 mmol) (opbrengs 8%).
- (2) 'n Oranje sone wat gekarakteriseer is as  $Cr\{C(OEt)C(OEt)=CHC_2S(Ph)\}(CO)_4$ . Dié fraksie is weer gechroma-tografeer met heksaan-MeCl<sub>2</sub> (5:2) as elueermiddel om na afdamping van die oplosmiddel 'n oranje olie (1,49 g)  $Cr\{C(OEt)C(OEt)=CHCH_2S(Ph)\}(CO)_4$  (3,6 mmol) te gee (opbrengs 18%).
- (3) 'n Rooi sone wat na karakterisering  $Cr\{C(OEt)CH=CHS(Ph)\}(CO)_4$  blyk te wees. Die produk is weer gechromatografeer met heksaan-eter

(2:1) as elueermiddel om 'n rooi olie, 2,85 g  $\overline{\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{CH}=\text{CHS}(\text{Ph})\}\text{(CO)}_4}$   
(8 mmol), te gee (opbrengs 40%).

## HOOFSTUK 5

 REAKSIE VAN 'N TIOMERKAPTAAN MET 'N PENTA=  
 KARBONIEL(KARBEEN)KOMPLEKS VAN CHROOM(O)

## 5.1 INLEIDING

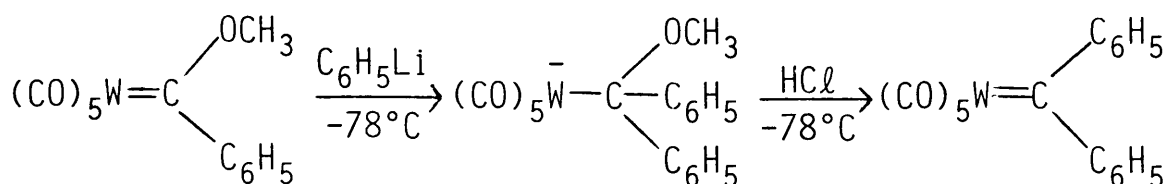
In hierdie hoofstuk word die gebruik van 'n karbeenkompleks as uitgangsmateriaal vir die bereiding van organometaalkomplekse met swaelbevattende ligande, wat nie direk sintetiseerbaar is nie, bestudeer.

Karbeenligande kan gemodifiseer word op 'n groot aantal maniere waarvan die belangrikste die volgende is:

- (1) 'n substitusiereaksie van 'n substituent van die karbeen;
- (2) 'n addisie van 'n nukleofiele reagens;
- (3) 'n invoeging van 'n molekule;
- (4) 'n reaksie op die karbeensyketting; en
- (5) oksidasie of reduksie van die metaal.

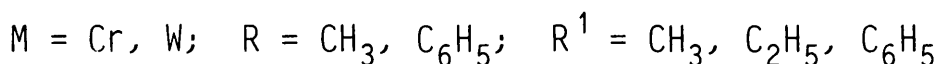
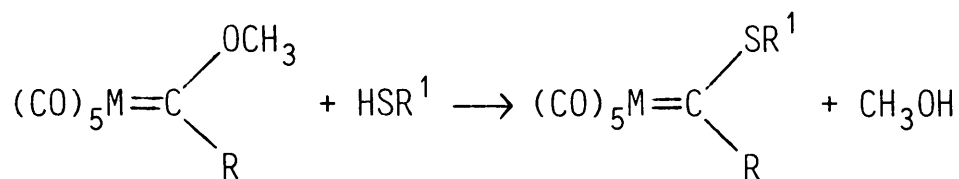
Alkoksikarbeenkomplekse is geskik vir nukleofiele aanval op die karbeenkoolstofatoom (Dötz *et al*, 1983). Organolitiumpverbindings kan na aanval op die karbeenkoolstof 'n iliedkompleks daarstel om na aansuring die difeniolkarbeenkompleks te vorm (Skema 5.1) (Casey & Burkhardt, 1973).

## SKEMA 5.1



Primêre en sekondêre amiene, asook hidrasiene, oksieme en imiene, gee 'n verskeidenheid van komplekse as dit met alkoksikarbeenkomplekse reageer soos in Hoofstuk 3 bespreek. Alkoksikarbeenkomplekse reageer met tirole soos volg (Skema 5.2) (Connor & Fischer, 1969; Fischer *et al*, 1972):

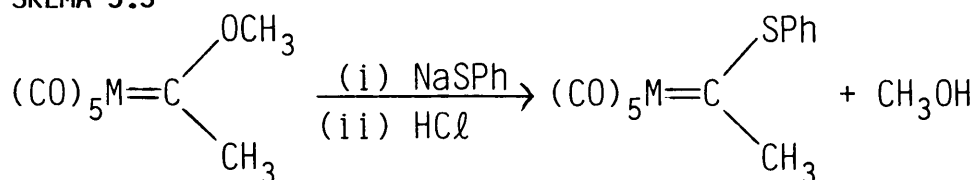
**SKEMA 5.2**



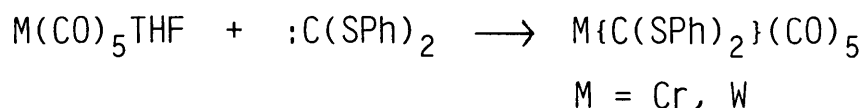
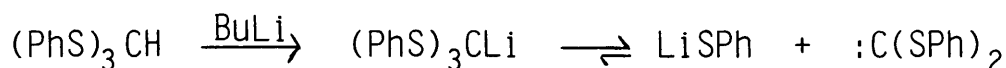
Die nukleofiele substitusie van die metoksigroep gee die pentakarboniel- (tiokarbeen)komplekse van chroom(0) en wolfram (0). Die reaksie verloop soortgelyk aan die aminolise van karbeenkomplekse.

Tiokarbeenkomplekse kan ook berei word deur die alkoksikarbeenkompleks met byvoorbeeld NaSPh te reageer met aansuring daarna (Lam *et al*, 1974) (Skema 5.3):

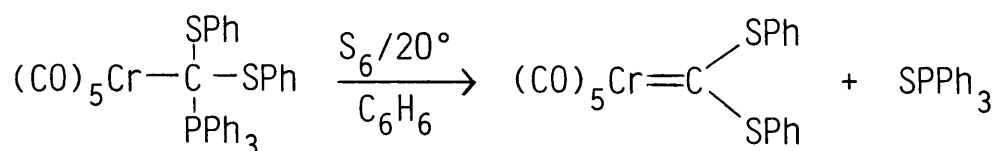
**SKEMA 5.3**



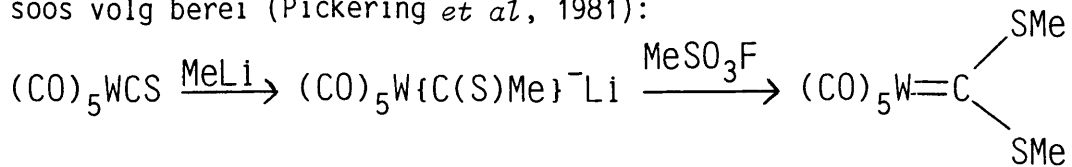
Dit is eers 'n nukleofiele aanval deur die benseentiolaation op die karbeenkoolstof om 'n anioniese tussenproduk te vorm. Die metoksisuurstofatoom word deur die suur geprotoneer, en deur eliminasië van metanol word die finale produk verkry. Ditiokarbeenkomplekse is reeds langs verskillende roetes berei. Die ditiokarbeenkompleks,  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{SPh})_2\}(\text{CO})_5$ , is berei deur die karbeenligand aan 'n metaalsenter vas te vang (Raubenheimer & Swanepoel, 1977):



Die ditiokarbeenkompleks,  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{SPh})_2\}(\text{CO})_5$ , is ook berei vanaf die ilied hieronder (Lindner, 1975):



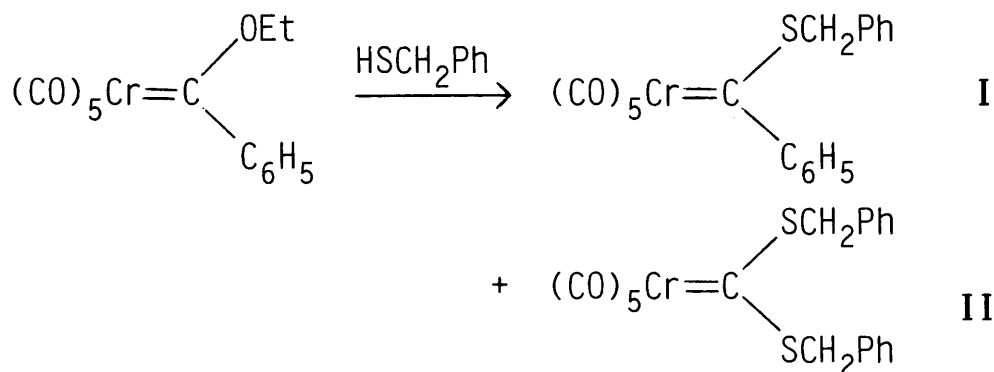
Ditiokarbeenkomplekse is ook vanaf 'n tiokarbonielkompleks van wolfram soos volg berei (Pickering *et al*, 1981):



## 5.2 BESPREKING

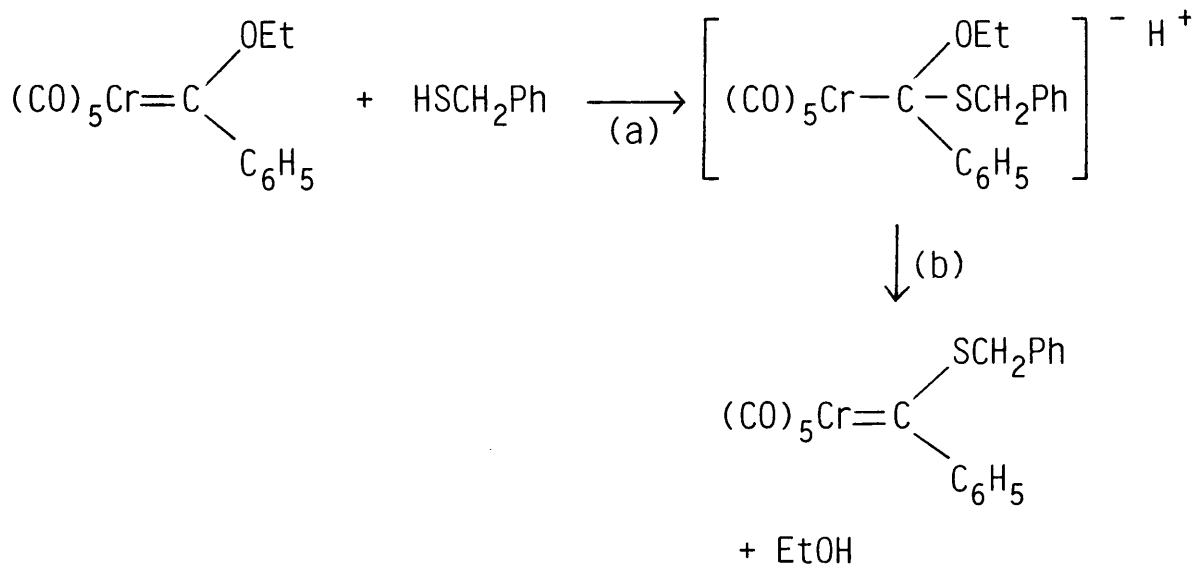
Die reaksie van (fenieletoksikarbeen)pentakarbonielchrom(0) met benielmerkaptaan lewer tio- en ditiokarbeenkomplekse van chroom. Die tiokarbeenkomplekse is berei deur 'n oormaat van die merkaptaan by die karbeen te voeg en te roer (Skema 5.4):

### SKEMA 5.4



Verbinding I is die gewone tweestap substitusie reaksie en kan soos volg meganisties voorgestel word (Skema 5.5):

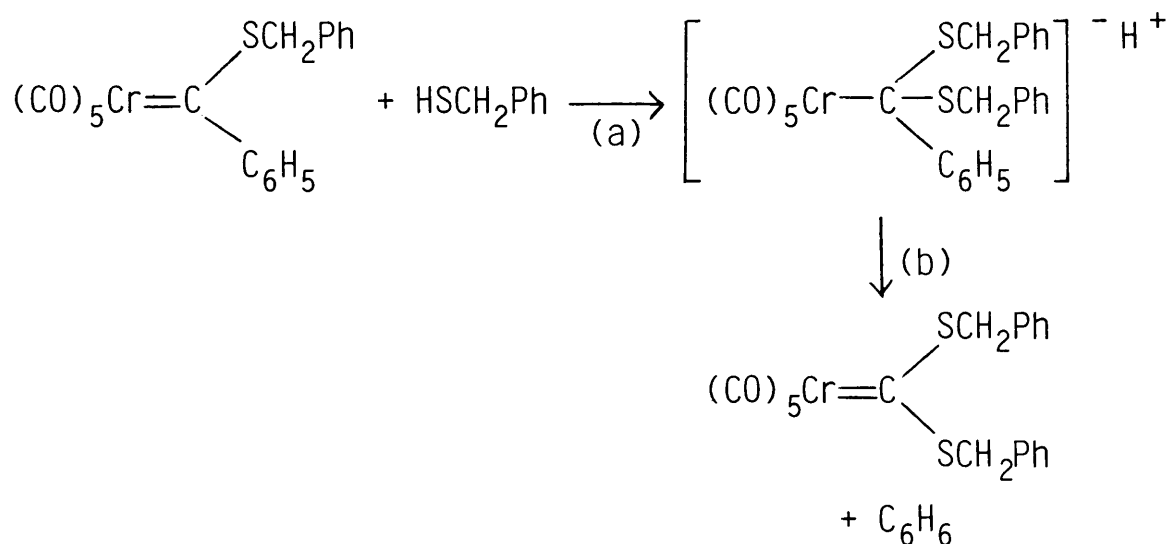
### SKEMA 5.5



Die eerste stap (a) is 'n nukleofiele aanval op die karbeenkoolstof wat lei tot 'n onstabiele iliedtipe tussenproduk om na protonering, (stap b) die tiokarbeenkompleks te gee.

Verbinding II het gevorm deur 'n dubbele substitusiereaksie waar die etoksigroep sowel as die fenielsingroep vervang word. 'n Tweede substitusie en veral van 'n fenielsingroep is nog nie voorheen gerapporteer nie. Dit kan moontlik toegeskryf word aan die oormaat bensielmerkaptaan wat gebruik is. Produk I is dus as uitgangsreagens vir Produk II gebruik en verloop soos volg in Skema 5.6:

### SKEMA 5.6



Die eerste stap (a) is weer 'n nukleofiele aanval op die karbeenkoolstof wat lei tot 'n onstabiele iliedtipe tussenproduk om na protonering (stap b) met die eliminasië van benseen die ditiokarbeenkompleks te vorm.

Dieselfde metode is gebruik as deur Fischer *et al*, deur die tioon in oormaat by te voeg en te laat roer by kamertemperatuur. Dit verskil van Lam *et al* se metode waar die natriumtiolaat in die teenwoordigheid van benseen/metanol toegelaat word om te reageer en geprotoneer word met die aansuring van HCl.

### 5.3 SPEKTROSKOPIESE KARAKTERISERING VAN $\text{Cr}\{\text{C}(\text{SCH}_2\text{Ph})\text{Ph}\}(\text{CO})_5$ EN $\text{Cr}\{\text{C}(\text{SCH}_2\text{Ph})_2\}(\text{CO})_5$

#### 5.3.1 Infrarooi spektroskopie

Die karbonielfrekwensies, bandtoekennings en kragkonstantes vir die  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{XR})\text{R}\}(\text{CO})_5$  komplekse word gegee in Tabel 3.1. Kragkonstantes is bereken soos uiteengesit in BYLAAG 1.

**TABEL 3.1** Karbonielfrekwensies, bandtoekennings en kragkonstantes vir die komplekse  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{XR})\text{R}^1\}(\text{CO})_5$

Verbinding		IR(heksaan) $\nu_{\text{CO}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )				Kragkonstantes $\text{Nm}^{-1}$		
XR	$\text{R}^1$	Bandtoekennings				$k_1$	$k_2$	$k_i$
		$A_1^{(1)}$	$B_1$	E	$A_1^{(2)}$			
$\text{SCH}_2\text{Ph}$	Ph	2055 m	1985 m	1953 vs	1936 s,sh	1529	1590	25
$\text{SCH}_2\text{Ph}$	$\text{SCH}_2\text{Ph}$	2056 m	-	1952 vs	1937 s,sh	1527	1591	26

Die  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{XR})\text{R}^1\}(\text{CO})_5$  komplekse word aan die puntgroep  $C_{4v}$  toegeken deur die ligand L se simmetrie te verontagsaam. Die tio- en ditiosubstituente aan die karbeenkoolstofatoom verander die effektiewe ladingsoordrag van die karbeenligand prakties niks, sodat dit geen invloed op die  $\sigma$ -(donor)/ $\pi$ -(akseptor) verhouding het nie.

#### 5.3.2 $^1\text{H}$ KMR spektroskopie

Die chemiese verskuiwings vir die komplekse onder bespreking word gegee in Tabel 3.2 (bladsy 72). Tussen hakies word die relatiewe intensiteit gegee. Die karbeen- $\text{SCH}_2\text{Ph}$  en karbeen- $\text{SCH}_2\text{Ph}$  is by 'n laer veldsterkte vir  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{SCH}_2\text{Ph})\text{Ph}\}(\text{CO})_5$  kompleks as vir  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{SCH}_2\text{Ph})_2\}(\text{CO})_5$  kompleks en die protone is dus meer ontskerm vir eersgenoemde kompleks.

Die  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{SCH}_2\text{Ph})_2\}(\text{CO})_5$  se spektrum toon twee verskillende seine met

TABEL 3.2 Die  $^1\text{H}$  KMR spektra se chemiese verskuiwings vir die komplekse  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{XR})\text{R}^1$

Verbinding		Chemiese verskuiwings $^1\text{H}$ KMR ( $\text{CDCl}_3$ )		
XR	$\text{R}^1$	Ph	$\text{SCH}_2\text{Ph}$	$\text{SCH}_2\text{Ph}$
$\text{SCH}_2\text{Ph}$	Ph	7,38(3) M 8,00(2) M	4,53(2) S	7,38(5) M
$\text{SCH}_2\text{Ph}$	$\text{SCH}_2\text{Ph}$	-	3,61(2) S	7,28(5) S

relatiewe intensiteite 2:5 en absolute protontelling 4:10. Die fenielprotone van die  $\text{SCH}_2\text{Ph}$ -groep toon 'n enkelresonans in vergelyking met dié van die karbeen-Ph omdat die fenielprotone gebind is aan 'n alkiel wat nie sterk elektronskenkend of -trekkend is nie. By die karbeen-Ph is die fenielprotone gebind aan 'n positiewe karbeenkoolstof, wat 'n verskil in die chemiese verskuiwing van die fenielprotone maak in die verhouding 2:3 (Pavia *et al*, 1979).

## 5.4 EKSPERIMENTEEL

### 5.4.1 Bereiding van $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}\}(\text{CO})_5$

3,3 g  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (30 mmol) is in eter opgelos by  $0^\circ\text{C}$  en  $16,7 \text{ cm}^3$  feniel-litium (30 mmol) stadig bygedrup. Die reaksiemengsel is in die koue geroer vir  $1\frac{1}{2}$  uur en by kamertemperatuur vir 'n halfuur, waarna die oplosmiddel *in vacuo* verwyder is. Die sout is gewas met heksaan en in water opgelos. Hierna is dit gealkileer met  $[\text{Et}_3\text{O}][\text{BF}_4]$  en met eter geëkstraheer. Die eterlaag is deur 'n kort kolom ( $\text{SiO}_2, \text{Na}_2\text{SO}_4$  as droogmiddel) gefiltreer en die neutrale verbinding met eter uitge-loog. Die oplosmiddel is afgedamp en rooi kristalle, 6,8 g  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}\}(\text{CO})_5$  (21 mmol), is gekry (opbrengs 70%).

### 5.4.2 Die reaksie van $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}\}(\text{CO})_5$ met bensielmerkaptaan

Die uitgangstof,  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}\}(\text{CO})_5$ , is gesintetiseer soos beskryf in 5.4.1. 6,52 g  $\text{Cr}\{\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}\}(\text{CO})_5$  (20 mmol) is oornag geroer met 'n

oormaat bensielmerkaptaan ( $6 \text{ cm}^3$ ). Die oplosmiddel is onder verminderde druk verwyder. Vier produkte is kolomchromatografies van mekaar geskei met 'n hekasaan-eter mengsel (5:1) as elueermiddel. Die oplosmiddel van die voorste rooi fraksie is afgedamp en die produk op 'n tweede kolom gesuiwer met hekasaan as elueermiddel. Die produk, 'n rooi olie, lewer  $0,63 \text{ g Cr}\{\text{C}(\text{SCH}_2\text{Ph})\text{Ph}\}(\text{CO})_5$  ( $1,6 \text{ mmol}$ ) (opbrengs 8%).

Die tweede pers fraksie het na kristallisasie uit pentaan,  $6,3 \text{ g Cr}\{\text{C}(\text{SCH}_2\text{Ph})_2\}(\text{CO})_5$  ( $16 \text{ mmol}$ ), gegee (opbrengs 70%). Die derde bruinpers fraksie en agterste bruin-geel fraksie was te min vir karakterisering.

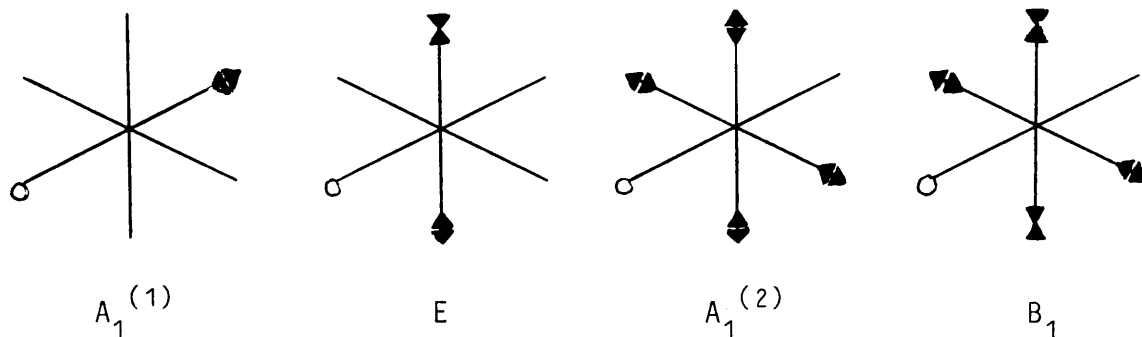
## BYLAAG 1      VIBRASIEVOORSTELLINGS, BANDTOEKENNINGS EN KRAGKONSTANTE BEREKENINGE VIR $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ KOMPLEKSE

### INLEIDING

Deur die groepe teorie word die  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$  komplekse aan die  $C_{4v}$ -punggroep toegeken deur die ligand L se simmetrie self te verontagsaam.

Die aktiewe fundamentele vibrasies word verwag uit die nie-reduceerbare voorstelling  $2A_1 + E$  maar die molekule voer vier vibrasies uit, naamlik  $2A_1 + B_1 + E$ . Die struktuur van die ligand maak dit onmoontlik vir die molekule om 'n ideale  $C_{4v}$ -simmetrie te besit, sodat die komplekse gewoonlik verwring is. Die vier vibrasies (Figuur 1.1) kan soos volg saamgestel word:

**FIGUUR 1.1      Vibrasies van  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$  komplekse**



By  $A_1^{(1)}$  is die vibrasie van die karboniel *trans* tot die ligand. By  $A_1^{(2)}$  is die vibrasies van die karbonielligande in die platvlak (Orgel, 1962; Darensbourg & Darensbourg, 1970b). Die E en  $A_1^{(2)}$  is so naby mekaar dat die  $A_1^{(2)}$  net as 'n skouer gesien kan word.

Uitgaande van 'n kragveld vir karboniele wat 'n molekule  $C_{4v}$ -simmetrie besit, is sekulêre uitdrukkings opgestel. Deur gebruik te maak van Cotton-Kraihanzel benaderingsmetode, is oplossings vir hierdie uitdrukkings verkry ten einde kragkonstantes vir die karbonielfrekwensies te bereken (Kraihanzel & Cotton, 1963; Cotton & Kraihanzel, 1962). Die sekulêre uitdrukkings lei tot die volgende vergelykings:

$$(1) \quad 40 k_i^2 - 6 k_i [K(A_1^{(1)}) + K(A_1^{(2)}) - 2K(E)] + [K(E) - K(A_1^{(1)})][K(E) - K(A_1^{(2)})] = 0$$

$$(2) \quad k_1 = K(A_1^{(1)}) + K(A_1^{(2)}) - K(E) - 6 k_i$$

$$(3) \quad k_2 = K(E) + 2 k_i$$

Simbole se betekenis:

$K$  = effektiewe-frekwensie-parameter ( $K = 4,0383 \times 10^{-4} \nu^2$ );

$\nu$  = frekwensie van die waargenome band in die IR-spektra;

$k_1$  = rekkragkonstante vir 'n CO *trans* tot L;

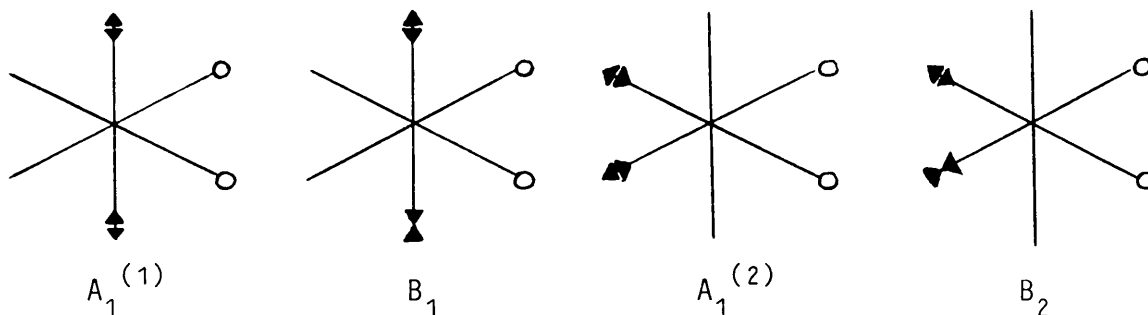
$k_2$  = rekkragkonstante vir 'n CO *trans* tot 'n ander CO;

$k_i$  = interkragkonstante vir onderlinge *cis* CO groepe.

## BYLAAG 2 VIBRASIEVOORSTELLINGS, BANDTOEKENNINGS EN KRAGKONSTANTE BEREKENINGE VIR *cis*-Cr(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> KOMPLEKSE

Deur die groepe teorie word die *cis*-Cr(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> komplekse aan die pseudo C<sub>2v</sub>-puntgroep toegeken deur die ligand (L) as 'n puntligand te neem en sy simmetrie self te verontagsaam. Vier aktiewe fundamentele vibrasies word verwag uit die nie-reduceerbare voorstelling: 2A<sub>1</sub> + B<sub>1</sub> + B<sub>2</sub> (Darensbourg & Darensbourg, 1970a). Die vier vibrasies is infrarooi aktief as gevolg van 'n verandering in dipoolmoment (Darensbourg & Darensbourg, 1974). Die vibrasies (Figuur 2.1) kan soos volg voorgestel word:

FIGUUR 2.1 Vibrasies van *cis*-Cr(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> komplekse



Die 2A<sub>1</sub>-vibrasies is van dieselfde simmetrie met die gevolg dat hulle sterk koppel. Simmetrie verbied egter enige koppeling tussen B<sub>1</sub> en B<sub>2</sub> met mekaar of met enige van die A<sub>1</sub>-vibrasies.

Die frekwensie van A<sub>1</sub><sup>(1)</sup> > B<sub>1</sub>, A<sub>1</sub><sup>(2)</sup> > B<sub>2</sub> en A<sub>1</sub><sup>(1)</sup> > A<sub>1</sub><sup>(2)</sup> maar of A<sub>1</sub><sup>(2)</sup> meer of minder is as B<sub>1</sub> is nie maklik bepaalbaar nie. Beide is al waar-geneem en word op grond van intensiteitsargumente toegeken (Cotton & Kraihanzel, 1962). Die B<sub>1</sub>-vibrasie sal die hoogste intensiteit hê, as gevolg van die vektorkomponente wat mekaar versterk.

Sekulêre uitdrukkings is saamgestel vanuit die kragveld vir karboniele wat 'n pseudo C<sub>2v</sub>-simmetrie besit. Die Cotton-Kraihanzel benaderingsmetode is gebruik om vergelykings af te lei om die kragkonstantes te bereken (Kraihanzel & Cotton, 1963; Cotton & Kraihanzel, 1962). Die volgende vergelykings is gebruik:

$$(1) \quad 6 k_i = K(A_1^{(1)}) + K(A_1^{(2)}) - K(B_1) - K(B_2)$$

$$(2) \quad k_2 = K(B_1) + 2 k_i$$

$$(3) \quad k_1 = K(B_2) + k_i$$

Simbole het dieselfde betekenis soos in Bylaag 1 uiteengesit.

**BYLAAG 3 FRAKSIONELE KOÖRDINATE ( $\times 10^4 \text{ \AA}$ ) EN EKWIVALENTE ISOTROPIESE  
 TERMIESE PARAMETERS ( $\times 10^3 \text{ \AA}^2$ )**

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Cr(1)	3982(2)	1893(1)	3646(1)	41(1)
N(2)	4608(9)	3642(5)	3267(3)	47(4)
C(3)	3871(12)	4476(6)	3738(4)	47(5)
C(4)	3951(13)	5635(7)	3617(5)	58(6)
C(5)	3202(15)	6364(7)	4065(6)	61(7)
C(6)	2430(13)	5983(8)	4621(5)	57(6)
C(7)	2357(12)	4842(7)	4753(4)	52(5)
C(8)	3098(10)	4063(6)	4308(4)	36(4)
C(9)	3079(10)	2814(6)	4410(4)	40(4)
O(10)	2429(8)	2602(4)	5001(3)	52(3)
C(11)	2337(13)	1424(7)	5259(4)	53(5)
C(12)	1831(17)	1536(8)	5997(5)	73(7)
C(13)	3582(13)	3828(6)	2559(4)	64(6)
C(14)	6650(12)	3831(7)	3235(5)	73(6)
C(15)	6367(11)	1662(6)	4142(4)	50(5)
O(1)	7751(8)	1433(5)	4466(3)	70(4)
C(16)	3469(12)	453(7)	3918(4)	50(5)
O(2)	3148(9)	-493(5)	4044(3)	68(4)
C(17)	4919(11)	1265(7)	2853(4)	53(5)
O(3)	5516(9)	839(6)	2380(3)	81(5)
C(18)	1461(11)	1869(7)	3240(4)	52(5)
O(4)	-100(8)	1753(6)	3025(3)	79(5)

**BYLAAG 4 ANISOTROPIESE PARAMETERS ( $\times 10^3 \text{ \AA}^2$ )**

	U(11)	U(22)	U(33)	U(23)	U(13)	U(12)
Cr(1)	43(1)	38(1)	43(1)	-1(1)	3(1)	7(1)
N(2)	64(5)	44(4)	39(4)	6(3)	8(3)	8(4)
C(3)	56(6)	32(5)	61(6)	4(4)	5(4)	5(5)
C(4)	57(6)	46(5)	79(7)	11(6)	8(5)	11(6)
C(5)	86(8)	30(6)	94(8)	3(6)	0(6)	-11(6)
C(6)	75(7)	45(6)	77(7)	-28(5)	4(5)	13(5)
C(7)	58(6)	52(6)	50(6)	-3(5)	11(5)	-2(5)
C(8)	41(5)	30(4)	40(4)	2(4)	2(4)	0(4)
C(9)	36(4)	44(5)	43(5)	11(4)	-3(4)	4(4)
O(10)	73(4)	48(3)	42(3)	2(3)	13(3)	7(3)
C(11)	63(7)	54(6)	50(6)	18(5)	7(5)	5(5)
C(12)	118(10)	70(8)	58(7)	15(5)	31(7)	13(7)
C(13)	140(9)	49(5)	40(5)	5(4)	12(6)	13(6)
C(14)	84(7)	56(6)	115(8)	6(6)	53(6)	1(6)
C(15)	50(5)	40(5)	67(6)	0(4)	9(5)	7(4)
O(1)	59(4)	72(4)	86(5)	1(4)	-15(4)	9(4)
C(16)	53(6)	45(5)	54(6)	-6(5)	-1(4)	-2(5)
O(2)	100(5)	41(4)	81(5)	-3(3)	1(4)	-16(4)
C(17)	43(5)	63(6)	67(6)	-17(5)	15(4)	7(4)
O(3)	86(5)	114(6)	84(5)	-36(4)	27(4)	24(4)
C(18)	52(5)	57(5)	54(5)	-16(5)	9(4)	5(6)
O(4)	50(4)	112(6)	100(5)	-31(4)	-7(4)	15(5)

**BYLAAG 5      KOÖRDINATE VAN DIE WATERSTOFATOME ( $\times 10^4 \text{ \AA}$ )**

	x/a	y/b	z/c	U
H(131)	4096(13)	3225(6)	2200(4)	89(8)
H(132)	3848(13)	4684(6)	2388(4)	89(8)
H(133)	2072(13)	3709(6)	2582(4)	89(8)
H(141)	7193(12)	3218(7)	2888(5)	89(8)
H(142)	7382(12)	3732(7)	3744(5)	89(8)
H(143)	6882(12)	4681(7)	3048(5)	89(8)
H(4)	4736(74)	5913(45)	3303(27)	19(9)
H(5)	3343(81)	7110(44)	3976(28)	19(9)
H(6)	1945(73)	6469(43)	4911(27)	19(9)
H(7)	1877(81)	4570(47)	4101(27)	19(9)
H(111)	3681(105)	1121(65)	5354(38)	89(8)
H(112)	1398(105)	1101(67)	4939(41)	89(8)
H(121)	1847(107)	786(63)	6277(39)	89(8)
H(122)	622(103)	1908(70)	5937(41)	89(8)
H(123)	2977(106)	2033(64)	6297(37)	89(8)

## LITERATUUR

- H P Abicht en K Issleib, *J Organomet Chem*, 132 (1977) 327.
- M Bigorgne, *J Organomet Chem*, 94 (1975) 161.
- E Block, *Reactions of organosulphur compounds*, Academic Press, 1978.
- W T Borden, E R Davidson, N H Anderson, A N Denniston en N D Epiotis,  
*J Am Chem Soc*, 100 (1978) 1604.
- P S Braterman, *J Organomet Chem*, 11 (1968) 198.
- M I Bruce, *Angew Chem Int Ed Engl*, 16 (1977) 73.
- H Brunner en W Rambold, *J Organomet Chem*, 64 (1974) 373.
- A Burke, A L Balch en J H Enemark, *J Am Chem Soc*, 92 (1970) 2555.
- D J Cardin, B Cetinkaya en M F Lappert, *Chem Rev*, 72 (1972) 545.
- C P Casey en T J Burkhardt, *J Am Chem Soc*, 95 (1973) 5833.
- M C Chisholm, H C Clark, W S Johns, J E H Ward en K Yasufuku, *Inorg Chem*, 14 (1975) 900.
- L Chugaev en M Skanavy-Grgorizeva, *J Russ Chem Soc*, 47 (1915) 776.
- D L Coffen, *Rec Chem Progr*, 30 (1969) 275.
- J A Connor en E O Fischer, *J Chem Soc Chem Commun*, (1967) 1024.
- J A Connor en E O Fischer, *J Chem Soc (A)*, (1969) 578.
- J A Connor en O S Mills, *J Chem Soc (A)*, (1969) 334.
- F A Cotton en C S Kraihanzel, *J Am Chem Soc*, 84 (1962) 4432.
- F A Cotton en C M Lukehart, *Progr Inorg Chem*, 16 (1972) 487.
- R Crabtree, *Accts Chem Res*, 12 (1979) 331.
- D J Darensbourg en M Y Darensbourg, *J Chem Educ*, 51 (1974) 787.
- M Y Darensbourg en D J Darensbourg, *J Chem Educ*, 47 (1970a) 33.

- M Y Darénsbourg en D J Darensbourg, *Inorg Chem*, 9 (1970b) 32.
- K H Dötz, H Fischer, P Hofmann, F R Kreissl, U Schubert en K Weiss,  
*Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, 1983.
- K H Dötz, B Fügen-Koster en D Neugebauer, *J Organomet Chem*, 182 (1979)  
489.
- K H Dötz, W Sturm, M Popall en J Riede, *J Organomet Chem*, 277 (1984)  
267.
- N D Epiotis, R L Yates, F Bernardi en S Wolfe, *J Am Chem Soc*, 98 (1976)  
5435.
- E O Fischer en R Aumann, *Chem Ber*, 101 (1968) 963.
- E O Fischer, B Henckl en H Werner, *J Organomet Chem*, 28 (1971a) 539.
- E O Fischer en U Kiener, *Angew Chem*, 79 (1967) 982.
- E O Fischer en H J Kollmeier, *Chem Ber*, 104 (1971) 1339.
- E O Fischer en G Kreis, *Chem Ber*, 106 (1973) 2310.
- E O Fischer, C G Kreiter, H J Kollmeier, J Müller en R D Fischer,  
*J Organomet Chem*, 28 (1971b) 237.
- E O Fischer en M Leupold, *Chem Ber*, 105 (1972) 599.
- E O Fischer, M Leupold, C G Kreiter en J Müller, *Chem Ber*, 105 (1972)  
150.
- E O Fischer, E Louis, W Bathelt, E Moser en J Müller, *J Organomet Chem*,  
14 (1968) P9.
- E O Fischer en A Maasböl, *Angew Chem*, 76 (1964a) 645.
- E O Fischer en A Maasböl, *Angew Chem It Ed Engl*, 3 (1964b) 580.
- E O Fischer en A Maasböl, *Chem Ber*, 100 (1967) 2445.
- E O Fischer en A Maasböl, *J Organomet Chem*, 12 (1968) 15.
- E Frankland, *J Chem Soc*, 2 (1848) 263.

- W H Glace en A C Ranade, *J Org Chem*, 36 (1971) 3331.
- V Grinard, *Compt rend*, 130 (1900) 1322.
- L M Haines en M H B Stiddard, *Adv Inorg Chem Radio Chem*, 12 (1969) 53.
- R F Heck, *Organotransition Metal Chemistry*, Academic Press, 1974.
- Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie, Allgemeine Laboratoriumspraxis, Teil 2*, George Thieme Verlag, Stuttgart, p 772.
- W Hübel en E H Braye, *J Org Nucl Chem*, 10 (1959) 250.
- T J Kealy en P L Pauson, *Nature*, 168 (1951) 1039.
- W K Kean, J H Wetherington en J W Moncrief, *Inorg Chem*, 15 (1976) 1566.
- U Klabunde en E O Fischer, *J Am Chem Soc*, 89 (1967) 7141.
- C S Kraihanzel en F A Cotton, *Inorg Chem*, 2 (1963) 533.
- G J Kruger, J Coetzee, H G Raubenheimer en S Lotz, *J Organomet Chem*, 142 (1977) 249.
- C T Lam, C V Senoff en J E H Ward, *J Organomet Chem*, 70 (1974) 273.
- A R Lepley, W A Khan, A B Giumanini en A G Giumanini, *J Org Chem*, 31 (1966) 2047.
- E Lindner, *J Organomet Chem*, 94 (1975) 229.
- S Lotz, PhD-verhandeling, RAU (1978).
- C Masters, *Adv Organomet Chem*, 17 (1979) 61.
- S A Miller, J A Tebboth en J F Tremaine, *J Chem Soc*, (1952) 632.
- O S Mills en A D Redhouse, *J Chem Soc (A)*, (1968) 642.
- H Olive en S Olive, *Angew Chem Int Ed Eng*, 15 (1976) 136.
- L E Orgel, *Inorg Chem*, 1 (1962) 25.
- L Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Publishers, New York, 3de uitgawe (1960).

- G Parshall, Homogeneous Catalysis, Wiley-Interscience, 1980.
- D L Pavia, G M Lampman en G S Kriz, Introduction to Spectroscopy, W B Saunders Company, 1979.
- R A Pickering, R A Jacobson en R J Angelici, J Am Chem Soc, 103 (1981) 817.
- H G Raubenheimer en S Lotz, J Chem Soc Chem Comm, (1976) 732.
- H G Raubenheimer en S Lotz, J Organomet Chem, 173 (1979) C1.
- H G Raubenheimer, S Lotz en H W Viljoen, J Organomet Chem, 152 (1978) 73.
- H G Raubenheimer en H E Swanepoel, J Organomet Chem, 141 (1977) C21.
- H Rheinboldt, J Chem Educ, 27 (1950) 476.
- G Rouschias en B L Shaw, Chem Commun, (1970) 183.
- G Rouschias en B L Shaw, J Chem Soc (A), (1971) 2097.
- D Seebach en E J Corey, J Org Chem, 40 (1975) 231.
- G M Sheldrick, SHELX-76 programme system, University of Cambridge, 1976.
- D A Shirley en J P Hendrix, J Organomet Chem, 11 (1968) 217.
- D F Shriver, The Manipulation of Air-Sensitive Compounds, McGraw-Hill, New York, (1969).
- F G A Stone en R West, Advances in Organometallic Chemistry, Vol 13, Academic Press, 1975, p 10.
- A Streitwieser en S P Ewing, J Am Chem Soc, 97 (1975) 190.
- A Streitwieser en J E Williams, J Am Chem Soc, 97 (1975) 191.
- M Tsutsui, Characterization of Organometallic Compounds, Part I, Interscience Publishers, New York, 1969, p 137.
- M Tsutsui, Characterization of Organometallic Compounds, Part III, Willey Interscience, 1971, p 373.
- M M van Dyk, MSc-verhandeling, RAU (1982).

G van Koten, A J Leusink en J G Noltes, J Organomet Chem, 85 (1975) 105.

E A K von Gustorf, L H G Leenders, I Fischler en R N Perutz, Adv Inorg Rad Chem, 19 (1976) 65.

H W Viljoen, PhD-verhandeling, RAU (1984).

H Werner, E O Fischer, B Heckl en C G Kreiter, J Organomet Chem, 28 (1971) 367.

S Wolfe, A Rank en I G Csizmadia, J Am Chem Soc, 98 (1967) 5710.

W C Zeise, Pogg Ann, 21 (1831) 21.

----- 0000000 -----