Suid-Afrikaanse Tydskrif vir Natuurwetenskap en Tegnologie
ISSN: (Online) 2222-4173, (Print) 0254-3486

Trifenielarseen en -antimoongesubstitueerde Fischer-tipe karbeenkomplekse: Sintese, struktuur en elektrochemie

Authors:
Armand Jansen van Rensburg[1]
Marilé Landman[1]

Affiliations:
[1]Department of Chemistry, University of Pretoria, South Africa

Corresponding author:
Armand Jansen van Rensburg,
ajvrensburg33@gmail.com

How to cite this article:
Jansen van Rensburg, A. & Landman, M., 2017, 'Trifenielarseen en -antimoongesubstitueerde Fischer-tipe karbeenkomplekse: Sintese, struktuur en elektrochemie', *Suid-Afrikaanse Tydskrif vir Natuurwetenskap en Tegnologie* 36(1), a1453. https://doi.org/10.4102/satnt.v36i1.1453

Copyright:
© 2017. The Authors. Licensee: AOSIS. This work is licensed under the Creative Commons Attribution License.

Read online:
Scan this QR code with your smart phone or mobile device to read online.

Triphenylarsine and stibine Fischer carbene complexes: Synthesis, structure, and electrochemistry. A series of triphenylarsine- and stibine-substituted Fischer ethoxycarbene complexes are reported. Structural analyses were carried out by means of single-crystal X-ray diffractometry and natural bonding orbital calculations. Insights into the electronic structure of the complexes were obtained by voltammetric analyses and density functional theory (DFT) calculations. The application as metathesis catalysts was tested.

Karbeenverbindings is 'n groeiende veld van navorsing vanweë die veelvuldige gebruike van karbeenkomplekse in organiese transformasies (Dötz 1975). Die klassieke sintese van Fischer-tipe karbeenkomplekse behels die behandeling van 'n metaalkarbonielkompleks met 'n organolitium-reagens, gevolg deur alkilering (Fischer & Maasböl 1964).

Fosfiene (PR_3) is neutrale spesies wat koördineer as twee-elektron-donorligande. Ligandsubstitusie met fosfiene het gelei na Fischer-tipe karbeenkomplekse met veranderde elektrochemiese eienskappe (Landman et al. 2014), sowel as hoër stabiliteit in atmosferiese toestande (Fischer & Richter 1976) as die pentakarboniel-voorlopers. Arseen en antimoon is, nes fosfor, 'n groepvyf-element, en die derivate (AsR_3 en SbR_3) koördineer as neutrale twee-elektrondonors. Arseen- en antimoonderivate kan beskou word as analoë van fosfienligande.

Alhoewel die fosfiengesubstitueerde Fischer-tipe karbeenkomplekse verbeterde eienskappe getoon het, is navorsing rakende die Fischer-tipe karbeenkomplekse, wat arseen- en antimoonligande bevat, nog meestal onbekend. Ons stel belang om die veld van die Fischer-tipe karbeenkomplekse te verbreed, gemik op substitusieprodukte met die ligande trifenielarseen en trifenielantimoon.

'n Reeks van arseen- en antimoongesubstitueerde Fischer-tipe karbeenkomplekse van molibdeen(0) en wolfram(0) is gesintetiseer vir die heteroarene: tiofeen, furaan, N-metielpirrool, en 2,2'-bitiofeen. Die sintese behels die refluks van die pentakarboniel-karbeenkomplekse, tesame met die ligand, in heksaan. Suiwering van die komplekse is uitgevoer deur middel van kieseljelkolom-chromatografie. Karakterisering van die komplekse sluit in: KMR-spektroskopie, IR- spektroskopie, elementele analise, massaspektrometrie, en enkelkristal-X-straaldiffraktometrie. Die stereochemie van die verbindings is met behulp van die KMR-spektra, IR-spektra en kristalstrukture bevestig as die *cis*-isomeer vir elk van die komplekse.

Teoretiese berekeninge is uitgevoer om molekulêre orbitale en natuurlike bindingsorbitale te bereken. Vergelykende studies is uitgevoer met die eksperimentele kristalstruktuur en die teoreties geoptimiseerde struktuur. Reaktiwiteitspatrone kan vanaf die molukulêre orbitale, natuurlike bindingsorbitale en elektrostatiese potensiaalkaarte verkry word, vir gebruik om optimale katalisatore te ontwerp.

Elektrochemiese ondersoeke van die teikenkomplekse is uitgevoer deur middel van sikliese voltammetrie. Ligandafhanklike redokseienskappe is vir die komplekse gevind. Ligandsubstitusie lei na 'n metaalsentrum wat makliker oksideer, maar het 'n minimale effek op die reduksie van

Note: A selection of conference proceedings: Student Symposium in Science, 27–28 October 2016, North-West University, South Africa. Organising committee: Mr Rudi Pretorius (Department of Geography, University of South Africa); Dr Hertzog Bisset (South African Nuclear Energy Corporation [NECSA]); Dr Andrew Swarts (School of Physical and Chemical Sciences, North-West University).

die karbeenkoolstof. Elektrochemiese data van die komplekse kan as maatstaf gebruik word vir die geskiktheid van die komplekse in molekulêre drade (Lage et al. 2008).

Die studie is afgesluit met 'n katalise-gevallestudie, gemik op die metatese van niegeaktiveerde alkene. Die alkeen allieletieleter is by kamertemperatuur met *cis*-[(L)$(CO)_4$MoC(OEt)$(C_8H_5S_2)$] behandel vir drie ure. Daar is gevind dat die trifenielarseen-bevattende verbinding (L = $AsPh_3$) die hoogste omskakeling toon, gevolg deur die trifenielantimoonkompleks (L = $SbPh_3$), terwyl die trifenielfosfien die swakste omskakeling getoon het (L = PPh_3). Die pentakarbonielkompleks (L = CO) het die tweede laagste omskakeling getoon.

Literatuurverwysings

Dötz, K.H., 1975, 'Synthesis of the naphthol skeleton from pentacarbonyl-[methoxy (phenyl) carbene] chromium (O) and tolan', *Angewandte Chemie International Edition in English* 14(9), 644–645. https://doi.org/10.1002/anie.197506442

Fischer, E.O. & Maasböl, A., 1964, 'On the existence of a tungsten carbonyl carbene complex', *Angewandte Chemie International Edition in English* 3(8), 580–581. https://doi.org/10.1002/anie.196405801

Fischer, E.O. & Richter, K., 1976, 'Übergangsmetall-Carben-Komplexe, LXXXIV: Synthese und Isomerisierung von arsin-und stibinsubstituierten cis und trans-Tetracarbonyl (carben)-Komplexen und Darstellung von Pentacarbonyl (trialkylbismutin)-Komplexen von Chrom (0).', *Chemische Berichte* 109(3), 1140–1157. https://doi.org/10.1002/cber.19761090336

Lage, M.L., Fernandez, I., Mancheno, M.J. & Sierra, M.A., 2008, 'Structure of alkoxychromium (0) carbene complexes: A joint TD-DFT/experimental study', *Inorganic chemistry* 47(12), 5253–5258. https://doi.org/10.1021/ic800187r

Landman, M., Pretorius, R., Fraser, R., Buitendach, B.E., Conradie, M.M., Van Rooyen, P.H. & Conradie, J., 2014, 'Electrochemical behaviour and structure of novel phosphine- and phosphite-substituted tungsten (0) Fischer carbene complexes', *Electrochimica Acta* 130, 104–118. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.02.127