

⁵⁹Co KMR vir die studie van die koördinasie en supramolekulêre chemie van Co(III)- komplekse van *N,N*-dialkiel-*N'*-asiel(ariel)tioureas

Authors:

Ilse Barnard,
KR Koch[†]

Affiliatie:

Departement Chemie
en Polimeerwetenskap,
Stellenbosch Universiteit
Privaatsak X1, Matieland,
7602

Korresponderende outeur:

I Barnard
E-pos: ib1@sun.ac.za

[†]Ter herinnering aan
Prof Klaus R Koch

Hoe om hierdie artikel aan te haal:

Ilse Barnard, KR Koch,
⁵⁹Co KMR vir die studie
van die koördinasie en
supramolekulêre chemie
van Co(III)- komplekse
van *N,N*-dialkiel-*N'*-
asiel(ariel)tioureas,
*Suid-Afrikaanse Tydskrif
vir Natuurwetenskap en
Tegnologie* 38(1) (2019).
[https://doi.org/10.36303/
SATNT.2019.38.1.758](https://doi.org/10.36303/SATNT.2019.38.1.758)

Kopiereg:

© 2019. Authors.
Licensee: *Die Suid-
Afrikaanse Akademie vir
Wetenskap en Kuns*.
Hierdie werk is onder
die Creative Commons
Attribution License
gelisensieer.

⁵⁹Co NMR for the study of the coordination and supramolecular chemistry of Co(III) complexes of *N,N*-dialkyl-*N'*-acyl(aryl)thioureas: ⁵⁹Co NMR enables *inter alia* the easy study of the configurational isomerism possible for a series of asymmetrically substituted *N,N*-dialkyl-*N'*-acyl(aryl)thiourea Co(III) complexes. Moreover, *in situ*, ⁵⁹Co NMR allows for a direct study of the facile biphasic cation exchange as observed for a series of Co(III) metallacryptates.

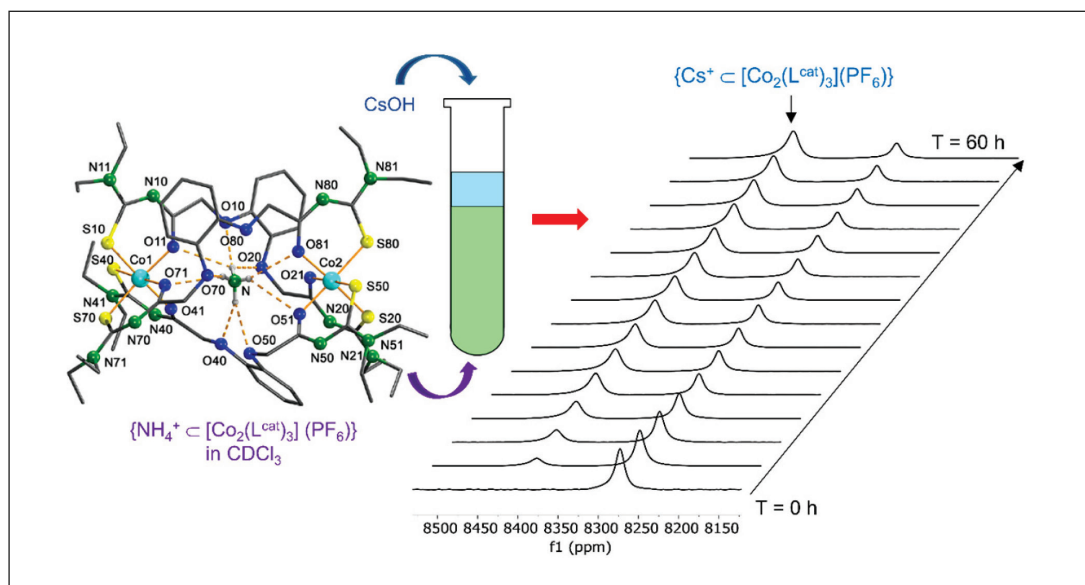
Kobalt-59 is 'n KMR (kern magnetiese resonans) aktiewe kern met 'n natuurlike voorkoms van 100% en 'n hoë magnetiese sensitiviteit van ongeveer 1572, relatief tot die meer algemeen aanvaarde KMR aktiewe kern, koolstof-13. Kobalt-59 het tydens die vroeë ontwikkelingsfasies van KMR-spektroskopie 'n kenmerkende rol gespeel danksy 'n noemenswaardige aspek van kobalt-59, naamlik die aansienlike hoë sensitiviteit van die kern tot sy omliggende omgewing. Die aanvanklike waarneming van die kern se sensitiviteit het in 'n mate bygedra tot die konsep van "chemiese verskuiwing", 'n term wat algemeen in KMR-spektroskopie gebruik word. Die sensitiviteit van die kobalt-59-kern word weerspieël deur die grootte van die kern se chemiese verskuiwing, wat oor 'n gebied van ongeveer 18 000 dpm strek (Kidd & Goodfellow 1978). Kobalt-59 word beskou as 'n kwadrupolêre kern wat kan lei tot breë en moeilik analiseerbare pieke. Vir lae-spin en hoogs simmetriese Co(III)-komplekse is lynwydtes van minder as 100 Hz moontlik wat kobalt-59 dus 'n uitstekende bron maak vir die bestudering van die koördinasiechemie van Co(III)-komplekse.

Slegs een artikel (Juranic 1989) is in die literatuur beskikbaar wat melding maak van kobalt-59 chemiese verskuiwings van tri(*N,N*-dialkiel-*N*-bensiel)tioureato)kobalt(III)-komplekse. *N,N*-alkiel-*N*-asiel(ariel)tioureas is 'n reeks ligande wat al vir meer as 'n eeu bestaan en vir die eerste keer deur Neucki (1873) gesintetiseer is. Die gebruik van laasgenoemde ligande met betrekking tot koördinasiechemie het eers in die 1960's begin maar het sedertdien geweldige potensiaal getoon wat betref chemiese, katalitiese, biologiese, nuwe materiaal sowel as supramolekulêre toepassings.

In die konteks van die huidige studie was daar hernude belangstelling om die koördinasiechemie van 'n reeks *N,N*-alkiel-*N*-asiel(ariel)tiourea kobalt(III)-komplekse met behulp van kobalt-59-KMR te ondersoek. 'n Merkwaardige ontdekking wat tydens die analise van hierdie Co(III)-komplekse gemaak is, was die vermoë van die kern om tussen geometriese isomere te onderskei, op 'n wyse wat geen ander spektroskopiese of kromatografiese tegniek tot dusver kon doen nie (Barnard, 2019).

Die aanvanklike bemoedigende resultate het as 'n motief gedien om die potensiaal van kobalt-59 verder uit te brei na die wêreld van supramolekulêre chemie. Arielbis-(*N,N*-dialkiel)tioureas, 'n analoog van die *N,N*-dialkiel-*N*-asiel(ariel)tioureas, selfmonteer in supramolekulêre molekules in die teenwoordigheid van 'n toepaslike oorgangsmetaal. 'n Unieke eienskap van hierdie molekules is die vermoë om 'n kation van toepaslike grootte vas te vang in die leë holte van die molekule. 'n Paar van hierdie sogenoemde gemengde metaalkomplekse is gesintetiseer deur 'n een-potreaksie, insluitend die ligand H₂L^{cat}, cat = catecholbis (*N,N*-diethylthiourea) en 'n 2:1 mengsel van twee katione (CoCl en MCl onderskeidelik, waar M =

Nota: 'n Seleksie van referaatopsommings: Studentesimposium in die Natuurwetenskappe, 25–26 Oktober 2018, SA Akademiegebou, Pretoria, Suid-Afrika. Gasredakteurs: Prof Rudi Pretorius (Departement Geografie, Universiteit van Suid-Afrika); Prof Chris Swanepoel (Departement Besluitkunde, Universiteit van Suid-Afrika); Me Andrea Lombard (Departement Geografie, Universiteit van Suid-Afrika)



FIGUUR 1: Monitoring van die kationuitruilingsproses van NH_4^+ deur Cs^+ oor die CDCl_3 /watergrens deur middel van in situ ^{59}Co KMR

K^+ , Rb^+ , Cs^+ of NH_4^+). 'n Voorlopige ondersoek met kobalt-59-KMR het getoon dat behandeling van so 'n gemengde metaalkompleks, opgelos in chloroform met 'n waterige oplossing van 'n metaalhidroksied, tot die gedeeltelike verplasing van die kation binne die holte lei (Figuur 1). Kobalt-59-KMR speel sodoende 'n instrumentele rol in die ontleding van die kinetiese en termodinamiese aspekte van die kationuitruilingsproses (Pham, 2019).

Literatuurverwysings

Barnard, I., Klaus, K.R., 2019, ^{59}Co NMR, a facile tool to demonstrate *EEE*, *EEZ*, *EZZ* and *ZZZ* configurational isomerism in *fac*- $[\text{Co}(\text{L-}\kappa\text{S},\text{O})_3]$ complexes derived from asymmetrically substituted *N,N*-dialkyl-*N'*-aroylthioureas', *Inorganica Chimica Acta*, 495, 2019, 119019.

Juranić, N., Hoyer, E., Dietze, F. & Beyer, L., 1989, 'Effect of oxygen-by-sulfur and sulfur-by-selenium donor atom replacement on ^{59}Co NMR chemical shifts in cobalt (III) tris-chelates of acylchalcogenoureas', *Inorganica Chimica Acta*, 162(2), 161-162.

Kidd, R.G. & Goodfellow, R.J., 1978, Chapter 8, in R.K. Harris & B.E. Mann (eds.), *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London, 225-244.

Neucki, E.; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1873, 6, 598

Nencki, M., 1873, 'Zur kenntniss des sulfoharnstoffs', *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 6(1), 598-600.

Pham, C.T., Barnard, I., Nguyen, H.H., Abram, U., Koch, K.R., 2019, 'Cobalt(III) Metallacryptates and their Guest Cation-Exchange in Solution Monitored by ^{59}Co NMR', *Inorganic Chemistry*.