

Abstract

The following report details the synthesis and characterization of a wide range of tris(mercaptoimidazolyl)borate complexes $[\text{Tp}^{\text{Me}}\text{CoX}]$ ($\text{X} = \text{OAc}, \text{NO}_3, \text{NO}_2, \text{N}_3, \text{NCS}, \beta\text{-dkt}$). The cyanometallates, $[\text{Tp}^{\text{Ph}_2}\text{Ni}(\text{CN})_2]\text{NEt}_4$, have also been realized. Reaction of these with a number of $[\text{M}(\text{N-N})_2]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{N-N} = \text{diimine ligand}$) complexes yields in one case $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{BF}_4]_2 \cdot \text{MeCN}$ which has been crystallographically characterized.

The bipyrimidine cations, $[\text{Tp}^{\text{R}}\text{Ni}(\text{bpym})]^+$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}; \text{Ph}_2$) have been prepared. Reaction of these cations with $[\text{M}(\beta\text{-dkt})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) yields $[\text{Tp}^{\text{R}}\text{M}(\beta\text{-dkt})]$ rather than the expected dimer due to migration of the β -diketonate ligand. The β -diketonate complexes $[\text{Tp}^{\text{Ph}_2}\text{Ni}(\beta\text{-dkt})]$ have also been prepared by the reaction of $[\text{Tp}^{\text{Ph}_2}\text{NiBr}]$ with the appropriate β -diketone.

The reaction of Nadtc ($\text{dtc} = \text{dithiocarbamate}$) with $[\text{Tp}^{\text{Ph}_2}\text{MBr}]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) gives the complexes, $[\text{Tp}^{\text{Ph}_2}\text{M}(\text{dtc})]$. The compounds undergo reversible or quasi-reversible oxidation to M^{III} . Oxidation of $[\text{Tp}^{\text{Ph}_2}\text{Co}(\text{dtc})]$ reveals that the oxidation is irreversible on the synthetic timescale yielding instead $[\text{Co}(\text{dtc})_3]$. Computational studies suggest that the HOMO is strongly $\text{M-S } \sigma^*$ antibonding rationalizing the unusually low oxidation potential in these compounds.

The reaction of $[\text{Tp}^{\text{R}}\text{CoBr}]$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}; \text{Ph}_2$) with BHBQ or CA in the presence of DBU yields the $[\text{Tp}^{\text{R}}\text{Co}(\mu\text{-L})\text{CoTp}^{\text{R}}]$ dimers. $[\text{Tp}^{\text{Ph}, \text{Me}}\text{Co}(\mu\text{-CA})\text{CoTp}^{\text{Ph}, \text{Me}}]$ has been characterized by X-ray crystallography showing two independent molecules in which the cobalt metal centres are five and six coordinate. Nickel analogues have also been prepared and appear identical to their cobalt counterparts.

บทคัดย่อ

ในรายงานฉบับสมบูรณ์นี้จะกล่าวถึงการสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารประกอบเชิงซ้อนทริสมอร์แคพโทอิมิดาโซลิลบอเรท $[Tm^{Mc}CoX]$ ($X = OAc, NO_3, NO_2, N_3, NCS, \beta\text{-dkt}$) และสารประกอบเชิงซ้อนไซยาโนเมทัลเลท $[Tp^{Ph_2}Ni(CN)_2]NEt_4$ การศึกษาปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบเหล่านี้กับสารประกอบ $[M(N-N)_2]^{2+}$ ($M = Co, Ni$; $N-N = \text{diimine ligand}$) ในกรณีศึกษาหนึ่งพบว่าจะได้ผลิตภัณฑ์คือ $[Co(phen)_3][BF_4]_2 \cdot MeCN$ ซึ่งพิสูจน์เอกลักษณ์ทางโครงสร้างด้วยเทคนิคคริสตัลโลกราฟี

สารประกอบไอออนบวกไบพิริมีดิน $[Tp^R Ni(bpy)]^+$ ($R = Ph, Me; Ph_2$) ถูกสังเคราะห์ขึ้นมา และเมื่อนำมาทำปฏิกิริยากับ $[M(\beta\text{-dkt})_2(H_2O)_2]$ ($M = Co, Ni$) จะได้สารประกอบเชิงซ้อน $[Tp^R M(\beta\text{-dkt})]$ แทนที่จะได้เป็นสารประกอบไดเมอร์ดังที่คาดการณ์ไว้ สาเหตุเนื่องจากเกิดไมเกรชั่นของลิแกนด์เบต้าไดคีโตเนท นอกจากนี้สารประกอบเบต้าไดคีโตเนท $[Tp^{Ph_2}Ni(\beta\text{-dkt})]$ ยังสามารถเตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง $[Tp^{Ph_2}NiBr]$ กับเบต้าไดคีโตเนทลิแกนด์ที่เหมาะสม

ปฏิกิริยาระหว่าง $Nadtc$ ($dtc = \text{dithiocarbamate}$) กับ $[Tp^{Ph_2}MBr]$ ($M = Co, Ni$) จะได้สารประกอบเชิงซ้อน $[Tp^{Ph_2}M(dtc)]$ โดยสารประกอบจะเกิดออกซิเดชันแบบย้อนกลับได้หรือย้อนกลับได้แบบบางส่วนได้สารประกอบ M^{III} ส่วนการเกิดออกซิเดชันของ $[Tp^{Ph_2}Co(dtc)]$ บ่งชี้ให้เห็นว่ากระบวนการออกซิเดชันของสารประกอบนี้จะเป็นแบบไม่ย้อนกลับในช่วงเวลาของการสังเคราะห์ทำให้เกิด $[Co(dtc)_3]$ แทน การศึกษาทางคอมพิวเตอร์ระบุให้ทราบว่า HOMO ของสารประกอบจะประกอบด้วย $M-S \sigma^*$ antibonding เป็นหลักทั้งนี้เนื่องมาจากการที่สารประกอบมีศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชันที่ต่ำกว่าปกติ

ปฏิกิริยาระหว่าง $[Tp^R CoBr]$ ($R = Ph, Me; Ph_2$) และ BHBQ หรือ CA ในระบบที่มี DBU จะได้สารประกอบไดเมอร์ $[Tp^R Co(\mu\text{-L})CoTp^R]$ และจากการศึกษาโครงสร้างของสารประกอบ $[Tp^{Ph,Me}Co(\mu\text{-CA})CoTp^{Ph,Me}]$ พบว่าจะมีสองโมเลกุลที่เป็นอิสระต่อกันโดยโคบอลต์จะมีโคออร์ดิเนทแบบ 5 และ 6 ส่วนสารประกอบนิกเกิลได้มีการสังเคราะห์ด้วยวิธีการเดียวกันและแสดงสมบัติเหมือนกับสารประกอบโคบอลต์