

Die ontwikkeling van die T-hoek as 'n vastetoestand-parameter vir die meting van die steriese massa van N-substituente in bis(difenielfosfen)amien digoud(I) komplekse

C van Staden, M Schutte-Smith, L Moskaleva, DV Kama, HG Visser

Departement Chemie, Universiteit van die Vrystaat, Suid-Afrika

Korresponderende outeur: Christo van Staden **E-Pos:** christovanstaden00@gmail.com

The development of the T-angle as a solid-state parameter for the measurement of the steric bulk of N-substituents in bis(diphenylphosphino)amine digold(I) complexes: The T-angle is a new solid-state parameter developed to quantify the steric bulk of N-substituents in PNP ligands. It is applied on optimised structures to establish a trend between the size of the steric bulk of the N-substituent and the Au-Au distance as a measure of the aurophilic interactions in bis(diphenylphosphino)amine digold(I) complexes.

Die Tolman-keëlhoek is 'n eenvoudige manier om die steriese massa van verskeie tersiêre fosfiene te kwantifiseer. Cloete, et al. (2013) het hierdie konsep aangepas om op bis(difenielfosfen)amien (PNP) -ligande van toepassing te wees. In die aangepaste weergawe van die keëlhoek is die N-substituent die steriese massa wat gekwantifiseer word. Die aangepaste weergawe word die effektiewe Tolmangebaserde keëlhoek genoem. In dieselfde studie het hulle 'n korrelasie tussen die grootte van die steriese massa en die katalitiese selektiwiteit van komplekse met die ligande vasgestel. 1-Hekseen of 1-okteen vorm uit die trimerisasie van etileen deur die gebruik van katalisators. Die selektiwiteit van hekseen- of okteen-formasie word deur die katalisator bepaal. Hulle het gevind dat hoe groter die keëlhoek is, hoe groter die opbrengs van die 6-lid-koolstofprodukte is, terwyl die opbrengs van die 8-lid-produkte verminder (Bollmann, et al., 2004; Fan, et al., 2023; Overett, et al., 2012; Shoji & Freidrich, 2012; van der Vlucht & Reek, 2009). Die studie het die manipuleringspotensiaal van die ligande bevestig; dit is ook die motivering vir die gebruik van hierdie ligande in hierdie navorsing. 'n Nuwe benadering tot die evaluering van Au-Au-interaksies is aangepak. Die hoofdoel is om die Au-Au-afstande as 'n maatstaf vir die Au-Au-interaksie te manipuleer. Die Au-Au-afstand vir hierdie interaksies is tussen 2.5 Å en 3.5 Å. Daar is drie verskillende wyses waarop die interaksies geklassifiseer kan word: (i) vry interaksie, (ii) semi-geslote interaksie en (iii) geslote interaksie (Schmidbaur & Schier, 2012). Deur twee goudatome aan die bidentaant-PNP-ligande te koppel, vorm 'n sikliese struktuur met geslote Au-Au-interaksies. Verskeie komplekse is gesintetiseer met 'n reeks PNP-ligande met N-substituente wat varieer in die grootte van hul steriese massa. Enkelkristaldata vir van die komplekse is opgeneem. Die data vir die kristalstrukture is as invoerkoördinate vir die optimalisering van die komplekse gebruik deur van berekeningschemie gebruik te maak. Die reeks van N-substituente is vergroot om 'n beter idee van die manipulasie te verkry. Die keëlhoek wat deur Cloete et al. (2013) voorgestel is, is 3-D/konies van aard omdat die navorsing in 'n vloeistofoestand gedoen is en daarom kan die N-substituente roteer. Hier word vastetoestand-strukture ondersoek en sal 'n 2-D hoek meer van toepassing wees. Die aangepaste weergawe van die effektiewe Tolmangebaserde keëlhoek word die T-hoek genoem. Deur na verskeie faktore te kyk wat die manipulasie van die Au-Au-interaksie beïnvloed, is die komplekse in groepe verdeel. Die verdeling is gebaseer op die posisie van die fenielringe in die verskeie komplekse. Verskeie korrelasies tussen die faktore en die Au-Au-afstande is vasgestel.

Bronnelys

- Bollmann, A., Blann, K., Dixon, J., et al., 2004, Ethylene Tetramerization: A New Route to Produce 1-Octene in Exceptionally High Selectivities, *Journal of the American Chemical Society* 126, 14712-14713. <https://doi.org/10.1021/ja045602n>.
- Cloete, N., Visser, H., Engelbrecht, I., et al., 2013, Ethylene Tri- and Tetramerization: a Steric Parameter Selectivity Switch from X ray Crystallography and Computational Analysis, *Inorganic Chemistry* 52, 2268–2270. <https://doi.org/10.1021/ic302578a>.
- Fan, H., Yang, X., Ma, J. et al., 2023, Computer-assisted design of asymmetric PNP ligands for ethylene tri-/tetramerization: A combined DFT and artificial neural network approach, *Journal of Catalysis* 418, 121-129. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2023.01.011>.
- Overett, M., Blann, K., Bollmann, A., et al., 2005, Ethylene trimerisation and tetramerisation catalysts with polarsubstituted diphosphinoamine ligands, *Chemical Communications* 5, 622-624. <https://doi.org/10.1039/b412432d>.
- Schmidbaur, H., Schier, A., 2012, Aurophilic interactions as a subject of current research: an up-date, *Chemical Society Review* 41, 370-412. <https://doi.org/10.1039/C1CS15182G>.
- Shoji, M., Freidrich, H., 2012, Heterogenization of Some PNP Ligands for the Oligomerization of Ethylene, *South African Journal of Chemistry* 65, 214-222. <http://journals.sabinet.co.za/sajchem/>.
- Van der Vlucht, J.J., Reek, J.N., 2009, Neutral tridentate PNP ligands and their hybrid analogues: Versatile non-innocent scaffolds for homogeneous catalysis, *Angewandte Chemie International* 48, 8832-8846. <https://doi.org/10.1002/anie.200903193>.

Nota: 'n Seleksie van referaatsommings: Studentesimposium in die Natuurwetenskappe, 3-4 November 2022, Akademia. Reëlingskomitee: Prof Rudi Pretorius (Departement Geografie, Universiteit van Suid-Afrika); Dr Hertzog Bisset (Suid-Afrikaanse Kernenergie-korporasie); Prof Hannes Rautenbach (Kantoor van die Besturende Direkteur, Akademia).