

Chloro-karboniel vastetoestand-wanordebepaling in Vaska tipe komplekse

Outeur:

Alfred Muller

Affiliatie:

Departement van Chemiese Wetenskappe, Universiteit van Johannesburg
Posbus 524, Aucklandpark, 2006, Suid Afrika

Korresponderende outeur:

Alfred Muller

Epos: mullera@uj.ac.za.

Tel: +27 (0)11 559 2359

Datums:

Ontvang: 07/05/19

Aanvaar: 10/09/19

Gepubliseer: 11/11/19

Hoe om hierdie artikel aan te haal:

Alfred Muller, Chloro-karboniel vastetoestand-wanordebepaling in Vaska tipe komplekse, *Suid-Afrikaanse Tydskrif vir Natuurwetenskap en Tegnologie* 38(1) (2019).
<https://doi.org/10.36303/SATNT.2019.38.1.733>

An English copy of this paper is available online at <http://www.satnt.ac.za/index.php/satnt/article/view/733>

Kopiereg:

© 2019. Authors.

Licensee: *Die Suid-Afrikaanse Akademie vir Wetenskap en Kuns*.

Hierdie werk is onder die Creative Commons Attribution License gelisensieer.

'n Ondersoek na die effek van gemengde feniel-sikloheksiel gesubstitueerde ariel tersiêre fosfiene op die vastetoestandwanorde van die Cl-Rh-CO-groep in Vaska-tipe komplekse $trans-[M(CO)Cl(PPh_nCy_{3-n})_2]$, waar $M = Rh(I)$ of $Ir(I)$, $Ph = C_6H_5$, $Cy = C_6H_{11}$ en $n = 1$ of 2 , word aangebied. Enkelkristal X-straalstrukture van 4 voorbeelde van die reeks word gerapporteer en vergelyk met verwante strukture wat dikwels die wanorde van die Cl-Rh-CO-groep, wat deur kristallografiese simmetrie beheer word, openbaar. Digtheids funksionele teorie (DFT) geometrie-optimalisering en energieberekenings op konformere van hierdie komplekse dui aan dat die wanorde waarskynlik is. 'n Onverwagte vastetoestandwanorde tussen feniel- en sikloheksielsubstituentte van die fosfiene word ook bespreek.

Sleutelwoorde: Vaska; wanorde, X-straalstruktuur; DFT berekening

Chloro-carbonyl disorder determination in Vaska-type complexes: An investigation into the effect of mixed phenyl-cyclohexyl substituted aryl tertiary phosphines on the disorder of the Cl-Rh-CO moiety in Vaska-type complexes $trans-[M(CO)Cl(PPh_nCy_{3-n})_2]$, where $M = Rh(I)$ or $Ir(I)$, $Ph = C_6H_5$, $Cy = C_6H_{11}$ and $n = 1$ or 2 , is presented. Single crystal X-ray analysis of four examples of the series is reported and compared with related structures which often reveal disorder of the Cl-Rh-CO moiety, governed by crystallographic symmetry. DFT geometry optimisations and energy calculations on conformers of these complexes are within reasonable agreement that the disorder is likely. An unexpected disorder between phenyl and cyclohexyl substituents of the phosphines is also discussed.

Keywords: Vaska, disorder, X-ray structure, DFT calculation

Inleiding

Komplekse met die algemene formule $trans-[Rh(CO)X(L)_2]$ ($X =$ halied of *pseudo*-halied; $L =$ ariel of alkiel gesubstitueerde tersiêre fosforligand) word in baie gevalle verwys na as Vaska-tipe komplekse (Ohgomori & Watanabe, 1990, Galding *et al.*, 2016, Smoleński *et al.*, 2011, Roodt *et al.*, 2003), 'n naam wat verband hou met die werk van Vaska & DiLuzio, 1961 op die oorspronklike $trans-[Ir(CO)Cl(PPh_3)_2]$ kompleks. Die geskiedenis agter die benaming is ietwat omstrede, aangesien Angoletta, 1959 alreeds die kompleks twee jaar voor die werk van Vaska en DiLuzio berei het, en selfs die rhodium-analoog was alreeds gerapporteer (Vallarino, 1957) en is in 'n mate deur Chatt en mede-werkers ondersoek (Winterton & Leigh, 2002). Die volgorde van gebeure wat tot die vaspen van die naam gelei het, word uiteengesit in 'n 50^{ste} herdenkingsartikel van die kompleks (Kirss, 2013); die redes word hoofsaaklik toegeskryf aan vroeëre, verkeerde identifisering van die verbinding asook die wyer impak van die tydskrif wat Vaska gebruik het. Nietemin het die Vaska-tipe komplekse wat deur Chatt bestudeer is, aansienlike bydraes gelewer tot die toepassing van teorieë wat in vandag se handboeke verskyn.

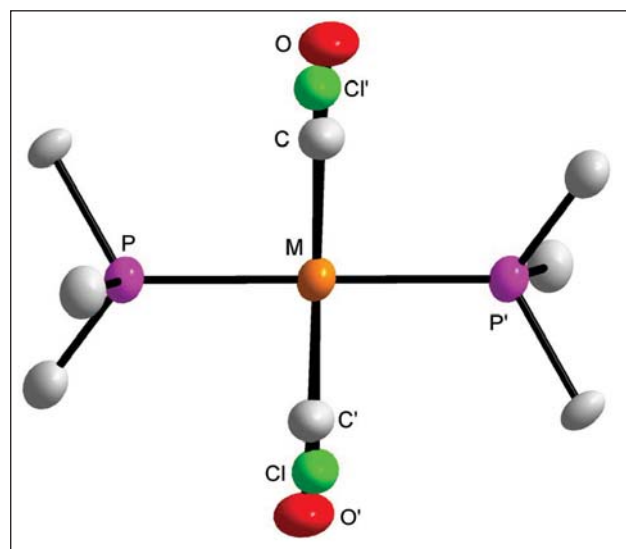
Die rhodium Vaska-tipe kompleks, $trans-[RhCl(CO)(PPh_3)_2]$, is bewys as 'n effektiewe homogene katalisator vir die hidrogenering van olefiene en asetilene in organiese oplosmiddels (Osborn *et al.*, 1966). Die iridium Vaska-komplekse is egter selfs meer reaktief en vorm maklik addukte met talle molekule soos H_2 , O_2 , SO_2 , CO , HCl en RX ($R =$ organiese fragment, $X =$ halogeen) (Collman & Hegedus, 1980). Aangesien hierdie komplekse kan deelneem aan 'n reeks elementêre reaksies, wat sleutelstappe vorm in die katalitiese sintese van organiese produkte (Pignolet, 1983), is dit dus belangrik om die eienskappe van hierdie komplekse te verstaan ten einde kinetiese beheer oor die siklus te hê. Dit is hier waar die tersiêre fosfiene 'n belangrike rol speel as gevolg van hul pasmaakvermoë, hetsy elektronies of steries, en het hul belang in die rol van katalise bewys (van Leeuwen, 2004). Alhoewel daar heelwat

vordering gemaak is (Roodt *et al.*, 2003, Muller *et al.*, 2008) om die pasmaak te verstaan, bly die steriese en elektroniese eienskappe van fosfiene 'n uitdaging om te identifiseer en te skei. Een van die pogings om ligandeffekte te interpreteer, is die QALE (Quantitative Analysis of Ligand Effects) model (Fernandez *et al.*, 2003). Hierdie benadering maak gebruik van die klassieke model van fosfor σ -skenking aan die metaalkern en π -terugdonasie van die metaalkern soos ontwikkel deur Dewar, 1951 en Chatt & Duncanson, 1953. Dit neem ook die grootte van die ligand in ag en bevat 'n steriese skakelparameter wanneer steriese effekte betekenisvol word.

Die Vaska-komplekse en hul analoë leen hulself ook tot belangrike kandidate vir die evaluering van hierdie fosfienligande, aangesien dit verskeie gerieflike peilers bevat: a) In die geval van Rh Vaska-tipe komplekse is dit die $^1J_{\text{Rh-P}}$ koppelingswaardes in ^{31}P -KMR, b) by IR die $\nu(\text{CO})$ strekkingfrekwensies wat indirek beïnvloed word deur die σ -skenkende en π -terugdonasievermoë van die fosfiene en c) die maklik kristaliserende aard van Vaska-komplekse wat toegang verleen tot enkelkristal X-straalkristallografie geometriese data van beide M-P en M-CO afstande (Roodt *et al.*, 2003). Al hierdie tegnieke is baie sensitief vir substituentveranderinge op die fosforsentrum. 'n Interessante kristallografiese wanorde verskynsel pla egter Vaska se komplekse, d.i. die metaal kristalliseer op 'n kristallografiese inversiepunt. Hierdie kristalsimmetrie word dan ook na die molekule oorgedra, met die metaal wat 'n *pseudo* inversiesimmetrie aanvaar, en ook die ligandpakking wat deur inversiesimmetrie beheer word. In effek impliseer dit dat die twee fosfienligande 'n perfek-gesteierde konformasie (langs die P-M-P binding) sal hê, maar meer kommerwekkend is dat die chlorido en karboniel in die Cl-M-CO-groep sal verskyn met 'n pakkingswanorde waarvan die verspreiding presies 50:50 aan beide kante van die vierkantig-planêre koördinasie-omgewing is (sien Figuur 1). Hierdie rigting van die Cl-M-CO wissel nie noodwendig van elke aangrensende eenheidsel nie en kan as willekeurig beskou word. In hierdie geval dra dit egter statisties by tot 'n gelyke verdeling van die pakkingswanorde oor alle eenheidselle. Hierdie "gelyke" verspreiding lei dikwels tot 'n waargenome hoër kristallografiese simmetrie-element in die enkelkristal-X-straaldata, en dit het in die literatuur 'n algemene gebruik geword om na hierdie tipe Cl-M-CO-pakking in Vaska-tipe komplekse te verwys as 'n statistiese wanorde as gevolg van die gepepaardgaande kristallografiese simmetrie.

Dit skep dikwels problematiese verfyning van enkelkristaldata, waar soms beperkings toegepas moet word, wat minder akkurate bindingsafstande/hoeke tot gevolg het, en sodoende data onbetroubaar maak vir subtiele veranderinge wat veroorsaak word deur substituentte op die fosforkern. In die geval van *trans*-[IrCl(CO)(PPh₃)₂] lys die

Cambridge kristallografiese databasis (Groom *et al.*, 2016) twee wanordelike polimorfe (Churchill *et al.*, 1988, Blake *et al.*, 1991) en elf inskrywings vir die Rh-PPh₃ Vaska-tipe analoog (Del Pra *et al.*, 1979, Ceriotti *et al.*, 1983, Rheingold & Gieb, 1987, Chen *et al.*, 1991, Kemp *et al.*, 1995, Mills *et al.*, 2002, Chaloner *et al.*, 1991, Dunbar & Haefner, 1992, Sharma *et al.*, 1988, Lorenzini, *et al.*, 2016, Ren *et al.*, 2017). Vir die Rh-PPh₃ Vaska-tipe strukture is dié in 'n monokliniese ruimtegroep aangegee as nie-wanordelik, maar die trikliniese en ortorombiese voorbeelde as wanordelik. In sommige van die wanordelike gevalle is die Rh-Cl en Rh-C bindingsafstande van nie-wanordelike inskrywings geneem om die verfyning van beperkinge te vergemaklik. 'n Verdere soektoeg na Vaska-tipe komplekse met die meer lywige sikloheksiel substituent op die fosforatoom, d.i. *trans*-[MCl(CO)(PCy₃)₂] (M = Rh(I) of Ir(I)), toon dat alle strukture wanordelik pak in die trikliniese ruimtegroep *P*₁ (Wilson *et al.*, 2002, Kuwabara & Bau, 1994, Churchill *et al.*, 1994, Clarke *et al.*, 2002, Grobbelaar *et al.*, 2009). Dit blyk dus dat 'n moontlike bron vir die wanorde die wisselende steriese ruimtevereiste op die fosforsentrum kan wees, aangesien die Tolman-kegelhoekwaardes (bepaal deur CPK-modelle) vir PPh₃ en PCy₃ 'n groot reeks van 145° tot 170° beslaan. Om hierdie postulasie te toets, is Vaska-tipe komplekse van Rh(I) en Ir(I), saamgestel met fosfienligande met 'n steriese ruimtevereiste tussen PPh₃ en PCy₃, berei. Ten einde ander faktore wat 'n rol kan speel om die wanordepakking te verminder, is fosfienligande met mengsels van feniel- en sikloheksiel substituentte gebruik. In hierdie bydrae word die strukture van Rh(I) en Ir(I) Vaska-tipe komplekse wat die fosfiene PPh₂Cy en PPhCy₂ bevat, asook 'n omvattende ondersoek om die oorsprong van die Cl-M-CO wanorde vas te pen, gerapporteer.



FIGUUR 1: 'n Vereenvoudigde struktuurvoorstelling van die Cl-M-CO-wanorde wat in X-straalstrukture van Vaska-tipe komplekse voorkom. Aksentletters dui op atome wat gegenereer word deur kristallografiese simmetriebewerking- in hierdie geval 'n inversiesentrum.

Materiale en metodes

Chemikalieë en instrumentasie

Asetoon, etanol, metanol, dichlorometaan, heksaan, fosforpentoksied, difenielsikloheksiel-fosfien (PPh_2Cy), feniel-disikloheksiel-fosfien (PPhCy_2), hidrokinoon, *cis,cis*-1,5-siklo-oktadiëen (almal van Sigma-Aldrich), $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (almal van Next Chimica) is gebruik soos ontvang. KMR-spektra is op 'n Varian Inova 300 MHz spektrometer (^1H : 300 MHz, ^{31}P : 121.46 MHz) by kamertemperatuur versamel en onderskeidelik gekalibreer op die oorgeblewe geprotoneerde onsuierhede in die CDCl_3 oplosmiddel ($\text{CHCl}_3 = 7.24$ dpm) en 'n verseëlde kapillêr is gebruik wat 85% H_3PO_4 bevat as nul dpm. ^{31}P -KMR spektra is proton ontkoppel. Infrarooispektra is versamel op 'n Bruker Equinox 55 FT-IR spektrometer en geanaliseer met Bruker se OPUS-NT sagteware. Die $\nu(\text{CO})$ infraroidata is versamel in 'n CHCl_3 oplossing aangesien kristalpakkingseffekte, wat moontlik by die M-CO-binding geïnduseer kan word, aangetoon het om 'n beduidende invloed op die waardes te kan veroorsaak (Kemp *et al.*, 1995). Dit maak vastetoestandmetings gevolglik onbetroubaar en daarom is infraroidata vir oplossingspektra versamel met behulp van 'n NaCl-vloeistofsel (optiese padlengte 0.1 mm).

Enkelkristaldata is op 'n Bruker SMART-stelsel versamel met 'n 1K CCD kamera en Mo $K\alpha$ (λ 0.71073 Å) straling. Alle dataversamelings is by kamertemperatuur gedoen. Data is versamel met behulp van die SMART (Bruker, 1998) programstelsel met ω -skanderings, selverfyning en dataherleiding is met SAINT-Plus en XPREP (Bruker, 1999) gedoen. Alle strukture is opgelos met behulp van die SIR97 (Altomare, *et al.*, 1999) pakket, terwyl molekule beelde met DIAMOND (Brandenburg & Berndt, 2001) voorberei is. Meervoudige skanderingabsorpsietegniese is toegepas op alle data met behulp van SADABS (Bruker, 1998) en alle data is verfyn deur gebruik van volle matrikskwadrate op F^2 . Die aromatische, metaan- en metileen H-atome is in geometries-geïdealiseerde posisies (C-H = 0.97-0.98) geplaas en verplig om op hul ooreenstemmende oueratome met $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ te beweeg. Wanorde van die Cl-M-CO-groep is sonder enige geometriese beperkings verfyn terwyl die wanorde van die feniel- en sikloheksielsubstituente hanteer is deur verfyning van twee posisies vir elke komponent met geometriese beperkings (SAME, FLAT, SIMU en DELU) waar dit nodig is om verfynings stabiel te hou. Daar is verseker dat die som van alle breuke van wanordelike atoomposisies tot heelgetalle lei wanneer dit bymekaar getel word. Alle data is nagegaan vir ontbinding deur die eerste 50 rame weer te versamel ná die volledige data-insameling. Ontbinding was onbeduidend binne die eksperimentele fout vir alle data. Aanlyn checkCIF resultate het geen ernstige waarskuwingsvlak A probleme aangedui vir geeneen van die datastelle nie, behalwe vir *trans*- $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_2\text{Cy})_2]$ wat drie waarskuwingsvlak B probleme getoon het, moontlik as gevolg van swak hoëhoekdata. Dit is onbehandeld gelaat, aangesien die data voldoende

blyk te wees vir die verfyning van alle wanorde in die molekule. Vir die bepaling van die steriese vereistes is die kristallografiese keëlhoeke bereken met Steric (Taverner, 1996). Aanpassings van die Tolman-keëlhoeke-model (Tolman, 1977) is gemaak deur die oriëntering van die substituent te neem uit kristallografiese data (in plaas van 'n CPK-model), en die M-PR₃ bindingsafstand aan te pas na 2.28 Å (om enige invloed wat hierdie variasie op die kegelgrootte kan hê, te normaliseer) (Müller & Mingos, 1995, Otto *et al.*, 2000). Aangesien die meeste dele van die fosfenligande wat hier bestudeer word, wanorde toon, is die gemiddelde waardes geneem vir beide komponente se berekeninge. Aanvullende data wat volledige lyste van atoomkoördinate, anisotropiese verplasingparameters, bindingsafstande en -hoeke sowel as waterstofkoördinate bevat, word verskaf.

DFT-berekenings is uitgevoer op die Rh Vaska-tipe komplekse van PPh_2Cy en PPhCy_2 deur die Gaussian03 (Frisch *et al.*, 2004) pakket te gebruik om meer insig te verkry in die geometriese konformasies van die bereide komplekse. Verskeie beginstrukture is geïdentifiseer weens die wanorde wat teenwoordig is en in elke geval noukeurig ondersoek om duplisering te vermy. Hierdie aanvangstrukture is sonder beperkinge geoptimaliseer op 'n B3LYP/LanL2DZ teorievlak. Minima is bevestig *via* frekwensie-analise van die stilstaande punt. Topologiese analise van die golffunksies vir die vrye fosfenreeks PPh_2Cy en PPhCy_2 is met behulp van Gaussian03 uitgevoer om 'n elektrostatische potensiaal kubuslêer van die geoptimaliseerde geometrie (B3LYP/6-31G(d,p)) te verkry. Daarenteen is Vesta (Momma & Izumi, 2011) gebruik om die potensiele oppervlak van die kubuslêer te visualiseer waarvan 'n rowwe voorspelling van die negatiewe potensiele oppervlak verkry word, en Univis 2000 (Limaye & Gadre, 2001) om twee koördinate van hierdie oppervlak te kies. Hierdie oppervlakkoördinate is dan in Gaussian03 ingevoeg om die geoptimaliseerde waardes vir V_{min} te bereken.

Algemene sintese

Verskeie sinteseroetes vir Vaska-tipe komplekse van Rh(I) en Ir(I) bestaan. Vir rhodium was die metode wat hier verkies is sublimasie van die $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CO})_2]_2$ dimeer vanaf die $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sout onder 'n koolstofmonoksied atmosfeer (McCleverty *et al.*, 1990). Die $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CO})_2]_2$ dimeer is relatief stabiel en kan vir 'n paar jaar gestoor word met slegs geringe sublimasie wat voorkom. Die Vaska-tipe komplekse kan maklik daaruit berei word deur eenvoudige stoichiometriese byvoeging van die fosfen by kamertemperatuur in 'n geskikte oplosmiddel. Vir die Ir Vaska komplekse kan feitlik enige chloriedsout van iridium verhit word met 'n fosfen en koolstofmonoksiedbron. Vir die huidige studie is $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{cod})_2]_2$ dimeer eers berei vanaf die $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sout (Bezman *et al.*, 1980). Hierdie dimeer is ook stabiel en maak voorsiening vir sintese van die Ir Vaska-tipe verbindings by kamertemperatuur. Die prosedure vir die bereiding van Ir Vaska-tipe verbindings

uit die dimeer is ietwat anders as dié van die Rh-analoog; hier word die steriese grootte van die fosfienligand eers in ag geneem. Soos beskryf deur Burk & Crabtree, 1986, is wanneer die fosfienligand 'n klein Tolman-kegelhoek het, die cod ligande eers vervang deur CO gas deur 'n oplossing te borrel wat die dimeer bevat. Dit word dan gevolg deur die fosfien by te voeg wat die gewenste produk lewer. Vir groter fosfiene word hierdie volgorde omgekeer, d.i. die fosfienligand word eerste bygevoeg en dan gevolg deur borreling van CO gas. In die huidige geval het laasgenoemde die beste resultate vir die Ir Vaska-komplekse gelewer. Vir beide Rh en Ir Vaska-tipe komplekse is kristalle geskik vir enkelkristal X-straal data-insameling direk vanaf die reaksiemengsel verkry. Gedetailleerde eksperimentele prosedures en analitiese data van die voorlopers en produkte word in die aanvullende materiaal verskaf.

Resultate en bespreking

Kristaldata, besonderhede van die data-insameling en verfyning parameters vir *trans*-[MCl(CO)(PPh₂Cy)₂] (M=Rh (1), Ir (3)) en [MCl(CO)(PPhCy₂)₂] (M=Rh (2), Ir (4)) word opgesom in Tabel 1. Aangesien die molekulêre diagramme vir 1 en 3 feitlik dieselfde is, en so ook dié van 2 en 4, word slegs 1 en 2 in Figuur 2 aangetoon. Vir strukturele vergelyking met literatuur is die data van die isomorfe *trans*-[MCl(CO)(PX₃)₂] (M = Rh, Ir; X = Ph, Cy) van

Chen *et al.*, 1991 en Wilson *et al.* 2002 (vir Rh-PPh₃/PCy₃ komplekse) en Churchill *et al.*, 1994 en Kuwabara & Bau, 1994 (vir Ir-PPh₃/PCy₃ komplekse) gebruik om moontlike kristalpakkingseffekte vanaf verskillende ruimtegroepe uit te skakel. Dis belangrik om daarop te let dat alle data-opnames, hier en soos gerapporteer, by kamertemperatuur versamel is, wat dan ook enige temperatoureffekte uitskakel¹. Die besluit vir die versameling van X-straaldata by kamertemperatuur vir 1 – 4 is ook ondersteun deur die feit dat al die wanorde teëgekome met relatiewe gemak opgelos kon word. Daarbenewens is verwag dat die toename in meetkundige akkuraatheid verkry uit die dataversameling by laer temperatuur soortgelyke neigings sou openbaar as wat reeds vir die datastelle vir kamertemperatuur waargeneem is. Die moontlikheid van polimorfe kristallisering by lae temperature is ook uit die weg geruim. Die kristalstrukture van 1 tot 4 toon dat die molekule op 'n kristallografiese inversiepunt van simmetrie geleë is wat 'n 50% statistiese wanorde op die Cl–Rh–CO-groep vereis. 'n Aanvanklike aanname was dat nie die elektroniese effek of die steriese grootte wat deur die fosfienligande geïndusieer word, enige effek op die uitkoms van die Cl–M–CO wanorde sou hê nie. Nadere ondersoek van die komplekse openbaar egter verskeie aspekte wat kan aandui waarom wanorde voorkom.

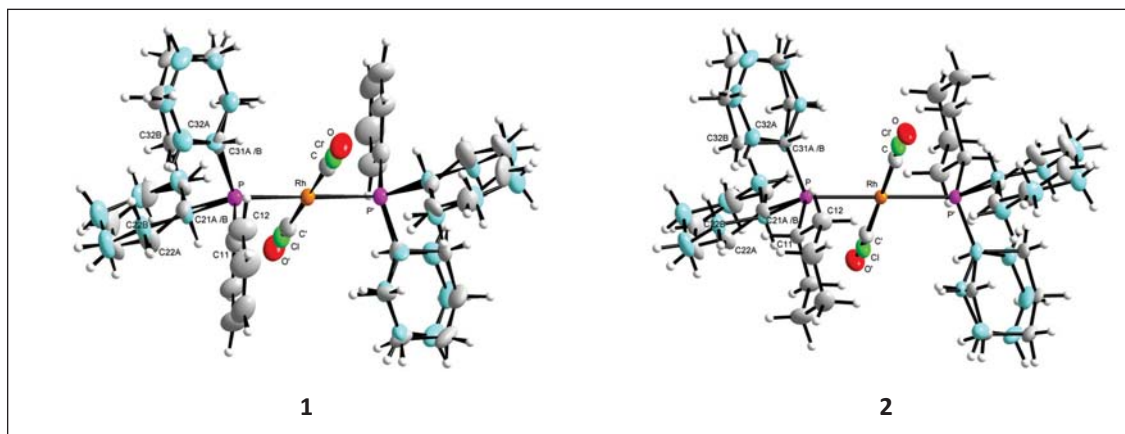
TABEL 1: Kristallografiese data-insameling en verfyning parameters vir komplekse *trans*-[MCl(CO)(PPh_nCy_{3-n/2})] (M=Ir, Rh; n=1,2).*

| Identifikasie kode ^a | RhPh ₂ Cy (1) | RhPhCy ₂ (2) | IrPh ₂ Cy (3) | IrPhCy ₂ (4) |
|--|--|--|---|---|
| Empiriese formule | C ₃₇ H ₄₂ ClOP ₂ Rh | C ₃₇ H ₅₄ ClOP ₂ Rh | C ₃₇ H ₄₂ ClIrOP ₂ | C ₃₇ H ₅₄ ClIrOP ₂ |
| Formulegewig | 703.01 | 715.10 | 792.30 | 804.39 |
| Kristalsisteem, ruimtegroep | Trikliën, Pī | Trikliën, Pī | Trikliën, Pī | Trikliën, Pī |
| Afmetings van die eenheidsel: | | | | |
| a(Å) | 9.469(13) | 9.4969(19) | 9.4689(19) | 9.5126(19) |
| b(Å) | 10.129(19) | 10.211(2) | 10.062(2) | 10.241(2) |
| c(Å) | 10.826(13) | 10.886(2) | 10.878(2) | 10.904(2) |
| α(°) | 116.25(3) | 113.69(3) | 116.58(3) | 113.82(3) |
| β(°) | 105.83(2) | 107.27(3) | 105.98(3) | 107.33(3) |
| γ(°) | 92.66(3) | 91.41(3) | 92.49(3) | 91.43(3) |
| Volume (Å ³) | 879(2) | 910.5(3) | 874.2(3) | 914.7(3) |
| Z | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Berekende digtheid (Mg/m ³) | 1.328 | 1.304 | 1.505 | 1.46 |
| Absorpsiekoëffisiënt (mm ⁻¹) | 0.68 | 0.657 | 4.013 | 3.836 |
| F(000) | 364 | 376 | 396 | 408 |
| Kristal grootte (mm) | 0.40x0.25x0.10 | 0.26x0.14x0.13 | 0.13x0.10x0.08 | 0.20x0.13x0.10 |
| θ omvang (°) / volledigheid van versameling (%) | 2.2 - 28.0/99.7 | 2.2 - 27.5/97.7 | 2.2 - 28.0/99.7 | 2.2 - 27.5/99.5 |
| Greense vir Millerindekse | -12 ≤ h ≤ 12 -13 ≤ k ≤ 12 -14 ≤ l ≤ 14 | -12 ≤ h ≤ 12 -12 ≤ k ≤ 13 -14 ≤ l ≤ 9 | -6 ≤ h ≤ 12 -13 ≤ k ≤ 13 -14 ≤ l ≤ 14 | -12 ≤ h ≤ 11 -13 ≤ k ≤ 12 -14 ≤ l ≤ 14 |
| Refleksies versamel / uniek / waargeneem (I > 2σ(I)) | 7511/4229/3361 R(int) = 0.1829 | 6016/4085/3613 R(int) = 0.0177 | 7600/4214/3509 R(int) = 0.0394 | 7466/4185/4116 R(int) = 0.0282 |
| Maks. en min. deurlating | 0.9352 - 0.7727 | 0.9195 - 0.8478 | 0.7396 - 0.6235 | 0.7003 - 0.5142 |
| Data / beperkinge / parameters | 4229 / 343 / 315 | 4085 / 314 / 314 | 4214 / 383 / 314 | 4185 / 329 / 314 |
| Goedheid van passing (GOOF) op F ² | 1.149 | 1.06 | 1.026 | 1.039 |
| Finale R indekse (I > 2σ(I)) | R1 = 0.0505, wR2 = 0.1177 | R1 = 0.0305, wR2 = 0.0664 | R1 = 0.0452, wR2 = 0.0872 | R1 = 0.0290, wR2 = 0.0584 |
| R indekse (alle data) | R1 = 0.0754, wR2 = 0.1567 | R1 = 0.0382, wR2 = 0.0696 | R1 = 0.0631, wR2 = 0.0950 | R1 = 0.0301, wR2 = 0.0590 |
| Uitwissingskoëffisiënt | 0.015(3) | - | - | - |
| Δρ _{max} ; Δρ _{min} (e.Å ⁻³) | 1.230 en -1.450 | 0.282 en -0.329 | 1.623 en -0.545 | 0.797 en -0.457 |

* Die gegewens vir die vier kristalstrukture is in die Cambridge kristallografiese databasis met verwysingsnommers: CCDC 1949313 - 1949316 gelaa en is gratis op aanvraag beskikbaar.

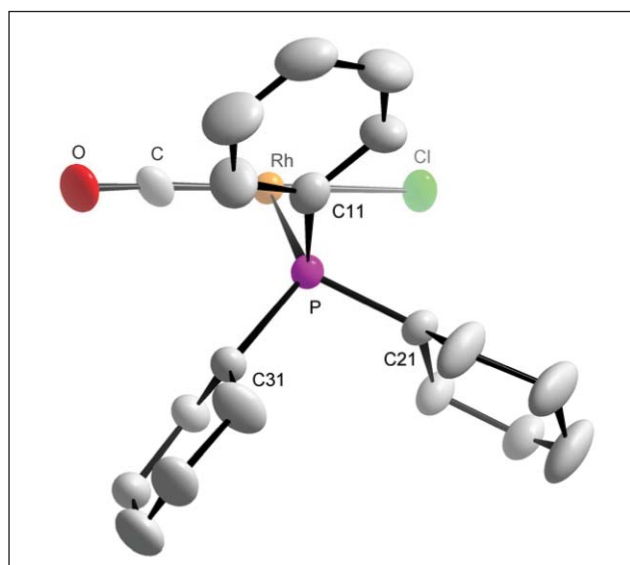
^aIdentifikasiekodes vir enkelkristalstrukture: RhPh₂Cy = *trans*-[RhCl(CO)(PPh₂Cy)₂], RhPhCy₂ = *trans*-[RhCl(CO)(PPhCy₂)₂], IrPh₂Cy = *trans*-[IrCl(CO)(PPh₂Cy)₂], IrPhCy₂ = *trans*-[IrCl(CO)(PPhCy₂)₂].

1. Vgl. Ir–Cl afstande in *trans*-[IrCl(CO)(PPh₂)₂] is 2.382(3) Å vs. 2.306(8) Å vir die monokliniese (Blake *et al.*, 1991) en trikliniese (Churchill *et al.*, 1988) polimorfe. So ook, vgl. die kleiner variasie in Ir–C afstande in *trans*-[IrCl(CO)(PCy₃)₂] as 1.127(10) Å vs. 1.10(2) Å vir data wat onderskeidelik by kamertemperatuur versamel is (Kuwabara & Bau, 1994) en 100 K (Grobelaar *et al.*, 2009).



FIGUUR 2: Molekulêre diagram wat die nommeringskema en ellipsoïede verplaas (30% waarskynlikheid) vir **1** en **2** toon. Nommeringskema van die C-ringe: eerste syfer dui die ringnommer aan; tweede syfer dui die nommer van die atoom in die ring aan; A/B dui onderskeidelik wanorde aan in feniel- of sikloheksielgroepe. Verskillende wanorde dele wat bymekaar hoort is ligblou of grys gekleur. Aksentletters is gebruik op atome wat gegeneer word deur simmetrie-werking (1-x, 1-y, 1-z).

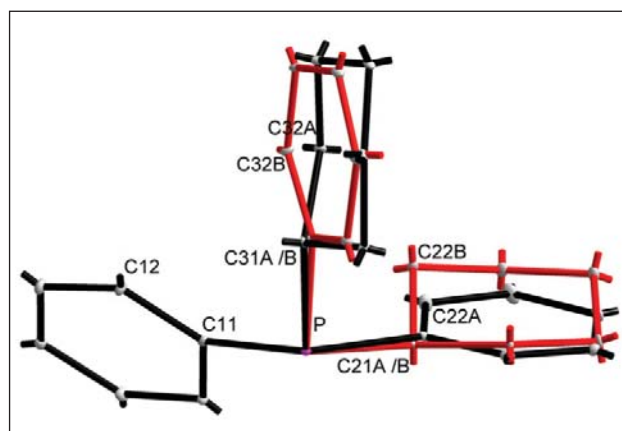
Die aanvanklike verfyning van die strukture toon dat fenielringe van planariteit afwyk en sikloheksielringe neem nie heeltemal 'n stoelkonformasie aan nie. Termiese ellipsoïede vir sommige van die koolstofatome in hierdie ringe blyk ook groter te wees as gewoonlik en dui op wanorde (sien Figuur 3 as voorbeeld). In die geval van die PPh_2Cy komplekse blyk dit dat een van die fenielringe minder verwring is, d.w.s. $<5^\circ$ afwyking van planariteit, terwyl in die geval van die PPhCy_2 komplekse kan 'n soortgelyke waarneming gemaak word vir een van die sikloheksielringe, d.w.s. $<5^\circ$ afwyking van die ideale 60° torsiehoeke wat gewoonlik waargeneem word vir 'n stoelkonformasie. As addisionele bewys vir die wanorde van hierdie ringe toon analitiese data dat elke fosfien suiwer is. Daar is besluit dat die enkelkristaldata ook hanteer moet word met wanordeverfyning van die fosfienligande.



FIGUUR 3: Gedeeltelike molekulêre diagram wat verskillende ellipsoïede groottes toon (30% waarskynlikheid) vir koolstofatome van die PPh_2Cy fosfienligand tydens die aanvanklike verfyning van **1**.

Pogings om 'n wanordemodel te verfyn oor al drie substituentte van die fosfienligand was nie suksesvol nie (onstabiele, nie-konvergerende verfyning), en die besluit is geneem om voort te gaan met 'n verfyningmodel waar die wanorde aangespreek word met een stel feniel- en sikloheksielringe oormekaar geplaas. Die oorblywende feniel in PPh_2Cy en die sikloheksiel in PPhCy_2 (beide geen aanduiding van wanorde in pakking) is onbehandeld gelaat. Dit het gelei tot 'n aanvaarbare en stabiele verfyning van die fosfienligande soos aangedui in die voorbeeld wat in Figuur 4 geïllustreer word.

Hierdie tipe wanorde van die feniel-sikloheksiel ringe oor twee van die substituentte is skaars en word slegs gevind in 'n handvol van literatuurvoorbeelde uit die Cambridge kristallografiese databasis (Groom *et al.*, 2016).² Hierdie wanorde dui op gedeeltelike vryheid vir volledige rotasie by die M-P binding en hoewel dit blyk dat die ruimte wat deur 'n feniel opgeneem word vergelykbaar is met dié van 'n sikloheksiel, is dit nie heeltemal die geval nie. Gegewe dat die kristalstrukture in die reeks $\text{trans-[MCl(CO)(L)}_2\text{]}$ (M



FIGUUR 4: Gedeeltelike draadraamdiagram van **1** (slegs fosfien) wat die wanorde tussen 'n feniel en sikloheksiel toon. Vir groter duidelikheid word die tweede komponent van die afwyking in rooi geïllustreer.

2. 'n Soektog in die databasis na PPh_2Cy word 55 strukture gevind met slegs 2 wat dieselfde wanorde toon soos hier bespreek. Vir PPhCy_2 is daar 48 voorbeelde met 6 van hierdie wat die wanorde toon.

= Rh, Ir; L = PPh₃, PPh₂Cy, PPhCy₂, PCy₃) isomorf is (sien eenheidselafmetings in Tabel 1), toon 'n vergelyking van die eenheidselvolumes in Tabel 2 'n konstante toename in eenheidselvolume (ongeveer 40 Å³ vir elke feniel vervang met 'n sikloheksiel) in die reeks. Dit illustreer die groottefaktor van sikloheksiel duidelik soos dit stapsgewys in die reeks opgeneem word. Dit is ook interessant om daarop te let dat die besettingverspreiding tussen feniel- en sikloheksielwanorde nie gelyk is nie, met die Ir(I) Vaska-tipe strukture wat die skewe verdeling van 60:40 toon; 'n waarneming wat moontlik gekoppel kan word aan die effense toename in grootte en reaktiwiteit van laasgenoemde metaal.

TABEL 2: Eenheidselvolumes van Vaska-tipe komplekse met formule *trans*-[MCl(CO)(L)₂] (M = Rh, Ir; L = PPh₃, PPh₂Cy, PPhCy₂, PCy₃).

| (L) | Rh | Ir |
|---------------------|----------------------|----------------------|
| PPh ₃ | 815.721 ^a | 824.174 ^b |
| PPh ₂ Cy | 879(2) | 874.2(3) |
| PPhCy ₂ | 910.5(3) | 914.7(3) |
| PCy ₃ | 935.549 ^c | 935.983 ^d |

^a Chen *et al.*, 1991; ^b Wilson *et al.*, 2002; ^c Wilson *et al.*, 2002; ^d Kuwabara & Bau, 1994

By nadere ondersoek van die geometriese data van die metaalkoördinasiesfeer is 'n gerieflike metode vir vergelyking tussen die koördinasie-omgewings van **1** – **4**, die berekening van die verplasing van die metaal uit die vlak wat deur die koördinerende atome gevorm word. In die huidige studie word die metaal verplaas 00012(5), 0.001(3), -0.045(8) en -0.002(5) Å bo of onder 'n vlak wat onderskeidelik deur die vier donoratome in **1** tot **4** gevorm word. Soortgelyke waarnemings kan gemaak word vir die PPh₃- en PCy₃ analoë van Rh en Ir Vaska-tipe sisteme. Daarbenewens word geringe vervormings in geometriese hoeke (P–M–P, Cl–M–C en C/Cl–M–P) by die metaalkoördineringsfeer waargeneem (byna alle hoeke toon afwykings van minder as 3° van ideale geometrieë). Dit lei tot die gevolgtrekking dat die verwrings by die metaalkern klein is.

Alkielgesubstitueerde fosfienligande, bv. PCy₃, word beskou as sterk basiese en dus goeie σ-skenker ligande. Hulle is egter ook swak π-suur van aard en die binding word dus nie beduidend versterk deur terugskenking in die σ* orbitaal van fosfor nie. In die huidige geval, waar feniel stapsgewys vervang word met sikloheksiel,

word vermag dat M–P bindings geleidelik verleng sal word. Literatuurvoorbeelde om bogenoemde stelling te ondersteun sluit in werk gedoen op Taft en Hammet parameters wat verband hou met berekende pK_a waardes van PPh₃ *vs.* PCy₃ (Allman & Goel, 1982), kinetiese metings wat 'n toename in die tempo van oksidatiewe addisie van KSeCN tot fosfien toon met 'n toenemende aantal sikloheksielsubstituentte (Muller *et al.*, 2008), sowel as 'n analoog R = Ph/Cy stelsel, nl. SeP(p-NMe₂-C₆H₄)R₂ (Davis & Muller, 2012, Phasha *et al.*, 2012). Daarbenewens word vermag dat die CO-binding, alhoewel *cis* ten opsigte van M–P rigting, geleidelik verswak sal word as gevolg van verhoogde π-terugskenking (π*→d) in die M–C binding. Waardes vir bindingsafstande in Tabel 3 is aanduidend hiervan, maar afwyking vir die PPh₂Cy ligand oor die Rh-reeks, en in mindere mate by die Ir-komplekse, word waargeneem.

'n Verdere interessantheid is om daarop te let dat die berekende kristallografiese keëlhoeke 'n verskil toon vir hierdie spesifieke ligand: die waarde vir beide Rh en Ir-PPh₂Cy Vaska-tipe komplekse is aansienlik kleiner as dié van PPh₃! Dit is te verwagte dat die keëlhoeke stelselmatig sal vergroot met die opeenvolgende vervanging van feniel deur sikloheksiel, soos met die Tolman-keëlhoeke vanaf die geïdealiseerde CPK-model (145°, 153°, 161°, 170° vir PPh₃, PPh₂Cy, PPhCy₂ en PCy₃ onderskeidelik). Die gebruik van kristallografiese keëlhoeke neem egter die werklike fosfienligandomgewings in ag en as gevolg hiervan is dit 'n beter aanduiding van ligand se steriese gedrag. Alhoewel bogenoemde vastetoestandmetings is, is die gedrag van die komplekse in die vloeistoffase ook nie ideaal nie: Die ¹J_{Rh-P} (vanaf ³¹P {¹H} KMR) en ν(CO) waardes (in droë CHCl₃) vir Rh Vaska-tipe komplekse van PPh₂Cy en PPhCy₂ toon feitlik geen verskil in byna alle gevalle nie. 'n Moontlike verduideliking vir hierdie waarnemings kan gevind word in die ondersoek van M–P–C_{ipso} bindingshoeke. Vir Rh(I) en Ir(I) Vaska-tipe komplekse van PPh₃, PPhCy₂ en PCy₃ is hierdie hoeke minstens 110° of hoër. In die geval van die Rh(I) en Ir(I) Vaska-tipe komplekse van PPh₂Cy, word egter 'n kleiner as 110° hoek waargeneem vir die nie-wanordelik gepakte feniel. 'n Moontlike rede vir hierdie verskil is eerstens dat die versteurde feniel- en sikloheksiel-substituentkombinasies langs die C–M–P–C_{ipso} gedraai word sodat sikloheksiel en feniel mekaar se ruimte kan naboots

TABEL 3: Geselekteerde meetkundige parameters (Å, °) vir die verbinding met die algemene formule *trans*-[MCl(CO)(L)₂].

| (M)(L) | M-P | M-Cl | M-C | C-M-Cl | θ _e | Ref |
|---------------------------|------------|-----------------------|-----------|------------|----------------|--------------------------------|
| (Rh)(PPh ₃) | 2.3279(7) | 2.380(2) | 1.759(7) | 179.7(3) | 156 | Chen <i>et al.</i> , 1991 |
| (Rh)(PPh ₂ Cy) | 2.308(2) | 2.369(5) | 1.741(15) | 178.3(5) | 150 | 1 |
| (Rh)(PPhCy ₂) | 2.3376(11) | 2.379(2) | 1.749(7) | 178.2(3) | 159 | 2 |
| (Rh)(PCy ₃) | 2.3508(3) | 2.3880(13) | 1.745(5) | 178.57(11) | 160 | Wilson <i>et al.</i> , 2002 |
| (Ir)(PPh ₃) | 2.330(1) | 2.382(3) ³ | 1.791(13) | 178.1(4) | 157 | Churchill <i>et al.</i> , 1994 |
| (Ir)(PPh ₂ Cy) | 2.3327(16) | 2.330(6) | 1.65(2) | 174.8(9) | 149 | 3 |
| (Ir)(PPhCy ₂) | 2.3378(12) | 2.383(3) | 1.788(11) | 178.4(4) | 159 | 4 |
| (Ir)(PCy ₃) | 2.345 (2) | 2.398 (7) | 1.78 (2) | 176.1 (7) | 161 | Kuwabara & Bau, 1994 |

3. Soos vermeld in hierdie inskrywing van die Cambridge kristallografiese databasis, is die koördinate van die chloriedligand nie behou nie. In die oorspronklike artikel lui dit egter dat die Cl–Ir–CO-wanorde duidelik gedefinieer kan word, en dus kan meetkundige gegewens hier gerapporteer word.

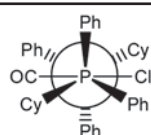
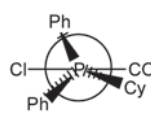
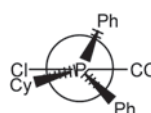
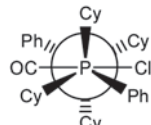
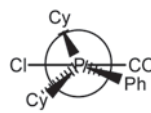
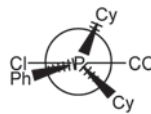
(sien Figuur 4). Hierdie is duidelik in die keëhalwehoek wat bereken word vir die nie-versteurde fenielsubstituent wat minstens 6° laer is as enige van die ander berekende halwehoeke. Tweedens toon die $C_{\text{ipso}}\text{-H}$ van die n-wanordelike sikloheksiel ook 'n $C\text{-H}\cdots\text{Cl}$ intramolekulêre interaksie (sien aanvullende materiaal) wat nie in PPh_2Cy -komplekse voorkom nie. Daar kan bespiegel word dat albei redes hierdie waarnemings veroorsaak dat die PPh_2Cy ligand 'n anders as verwagte kristallografiese keëlhoeke het en dat sowel die orbitaaloorvleueling by die $C_{\text{ipso}}\text{-P}$ binding afwykings veroorsaak wat nie te wagte was nie.

Ondersteuning van die bogenoemde waarnemings en argumente kom van die SePPh_2Cy en SePPhCy_2 verbindings van Muller *et al.*, 2008, wat 'n fosforomgewing wat minder beperk is vir PPh_2Cy aandui, aangesien die kristallografiese keëlhoekewaardes ongeveer dieselfde is vir die twee verbindings weens alle $C_{\text{ipso}}\text{-P-Se}$ hoeke wat vergelykbaar is (175° vs. 176°). Hier blyk dit ook dat die orbitaaloorvleueling van $C_{\text{ipso}}\text{-P}$ meer geloofwaardig is, aangesien die $^1J_{\text{Se-P}}$ koppelingskonstantes in $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ KMR beduidende verskille toon (724 vs. 701 Hz).

Verder kan *berekeningschemie* ook gebruik word om aan te toon dat hierdie twee fosfiene wel elektronies verskil. Die metode wat ontwikkel is deur Suresh & Koga, 2002, toon dat die berekening van die molekulêre elektrostatische potensiaal minimum (V_{min}) gebruik kan word as direkte kwantitatiewe meting van elektronskenkende krag van fosfiene in teenstelling met die indirekte metodes soos $\nu(\text{CO})$ in metaalfosfienkomplekse waar ander ligande in die koördinasiesfeer hierdie parameter ook kan beïnvloed. Berekening van V_{min} -waardes vir die vrye fosfienreeks $\text{PPh}_{3-n}\text{Cy}_n$, $n = 0$ tot 3 toon geleidelik negatiewe waardes (wat 'n aanduiding is van meer elektronskenkende krag) van onderskeidelik -34.81 , -38.15 , -41.63 en -45.24 . Dit toon dus 'n meer progressiewe neiging vir hierdie reeks verbindings in teenstelling met dié in die Vaska-stelsels wat hier bestudeer is.

In wese toon bogenoemde bespreking oor die reeks Rh/Ir $\text{PPh}_{3-n}\text{Cy}_n$, $n = 0$ tot 3, Vaska-tipe komplekse dat die gedrag van die feniel- en sikloheksielsubstituent blykbaar is om te probeer "aanpas" by die beskikbare spasie van die metaalkoördineringsomgewing, wat verskille

TABEL 4: Data verkry uit teoretiese optimalisering van die verskillende oriëntasies vir die verbindings *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{Cy})_2]$ en *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPhCy}_2)]$.

| Oriëntasie | ΔE (kJ.mol ⁻¹) | M-P ^a , M-Cl, M-C (Å) | P-M-P, Cl-M-C (°) | Tors1, Tors2 (°) ^c |
|---|---------------------------------------|--|--------------------------------|------------------------------------|
|  | 0 | 2.4374(2.308) ^b 2.4696(2.369) 1.8280(1.741) | 173.67(180.0) 178.77(178.3) | -167.16(-136.63) -37.56(-43.37) |
|  | 9 | 2.4380 2.4557 1.8281 | 177.93 173.05 | -168.03 168.03 |
|  | -5 | 2.437 2.479 1.830 | 173.54 173.74 | 33.52 -33.52 |
|  | 0 | 2.4508(2.338) 2.4624(2.379) 1.8278(1.749) | 176.90(180.0) 178.86(178.2) | -40.05(-24.8) -151.33(-155.2) |
|  | -8 | 2.4467 2.4755 1.829 | 175.83 174.11 | -151.9 156.3 |
|  | 9 | 2.4539 2.4525 1.826 | 176.48 178.16 | -43.14 41.97 |

a = gemiddeld van die twee M-P-bindingsafstande; b = Waardes tussen hakies is geneem uit enkelkristal X-straaldata; c = Tors1, Tors2 = torsiehoeke van onewer fosfiensubstituent van elke ligand $C_{\text{ipso}}\text{-P-Rh-Cl}$.

veroorzaak aan steriese en elektroniese parameters van die fosfienligande wat gebruik word. Dit blyk ook om geen effek te hê op die Cl-M-CO-groep wat 'n statistiese wanorde aanneem wat deur kristallografiese simmetrie beheer word nie.

Berekeningschemie is ook gebruik in 'n poging om die wanorde van die Cl-M-CO groep te voorspel. Uit die Cambridge kristallografiese databasis (Groom *et al.*, 2016) blyk dit dat die Cl-M-CO wanorde verband hou met verskillende konformasies van die fosfiene sowel as hul relatiewe oriëntasie op die Cl-M-CO-groep. As die fosfiensubstituente langs die P-M-P rigting gesteier is, is daar gewoonlik 'n wanorde in die Cl-M-CO-groep, in teenstelling met verduisterde substituentte, wanneer geen wanordelike Cl-M-CO groep gewoonlik waargeneem word nie. Daarbenewens blyk dit dat nie-wanordelike stelsels een substituent van elke fosfien amper in lyn is met die M-CO binding, terwyl die wanordelike stelsel geen van die substituentte toon in lyn met die vierkantig-planêre koördinasie-omgewing nie. Deur gebruik te maak van bogenoemde waarnemings, sou dit moontlik wees om relatiewe energieversekerings tussen hierdie konformasies te bereken wat meer insig kan gee in die verstoring by die Cl-M-CO-groep. Daar moet egter ook op gelet word dat aangesien die Cl-M-CO-groep wanorde kan toon, dit impliseer dat die opsie waar die M-Cl met een van die substituentte van beide fosfiene verduister, ook oorweeg word. Op grond van hierdie oorwegings is 'n voorlopige berekeningstudie met slegs 'n relatief lae basisstel onderneem met 1 en 2. Konformasies is geoptimaliseer en energieë vergelyk, die resultate hiervan is in Tabel 4 opgesom.

Op hierdie teorievlak wat gebruik is vir die optimalisering, toon die resultate min variasie in die relatiewe energieversekerings tussen gesteier en verduisterde konformasies, en is dit nie betroubaar om die eksperimentele uitkomst van konformasies te voorspel nie. As beide verduisterde konformasies (vir M-CO en M-Cl) vir elke fosfien in ag geneem word, kan die verskil tussen hulle egter as beduidend beskou word om nie hierdie konformasie aan te neem nie (vgl. 14 kJ/mol vir PPh₂Cy en 17 kJ/mol vir PPhCy₂), maar eerder die gesteierde konformasie; laasgenoemde hou verband met die wanorde van die Cl-M-CO-groep wat eksperimenteel in hierdie stelsels waargeneem word. Hierdie postulasie sal verder ondersoek moet word voordat dit aangeneem kan word as 'n metode om die wanorde van die Cl-M-CO-groep te bepaal. Verder toon die vergelyking van meetkundige waardes tussen geoptimaliseerde en dié uit die eksperimentele kristalgegevens dat konformasies ietwat anders is, en dit kan aandui dat addisionele pakkings-effekte 'n rol speel in die finale konstruksie wat in die vaste toestand waargeneem word.

Slotsom

Vaska-tipe sisteme van die algemene vorm *trans*-[M(CO)Cl(PPh_{3-n}Cy_n)₂], waar M = Rh, Ir en n = 0 tot 3 toon

dat die stapsgewyse vervanging van feniel met meer lywige en elektronskenkende sikloheksiel oënskynlik geen daadwerklike impak het op die statistiese Cl-M-CO wanorde waargeneem in die enkel kristal X-straal-kristallografiese strukture van hierdie komplekse nie. Insig is verkry in die aard van die steriese en elektroniese eienskappe van PPh₂Cy en PPhCy₂ en toon aan dat dit maklik gemanipuleer kan word, afhangende van hul omgewings, veral in die geval van PPh₂Cy.

Resultate toon verder dat die fosfienligande oënskynlik poog om by hul omgewing aan te pas en in wese na 'n algemene steriese grootte te streef. Of die steriese grootte van die fosfienligand die afwyking sal beïnvloed as dit groot genoeg is, kan debateer word aangesien die enkelkristal X-straalstruktuur van *trans*-[Rh(CO)Cl(P(*o*-toliel)₃)₂] (Warsink *et al.*, 2011), met 'n baie groot Tolman-kegelhoek van 194°, steeds wanorde toon in die Cl-Rh-CO-groep terwyl die kristallografiese keëlhoek gemeet word as 169°. Dit blyk dus moeilik om die Cl-M-CO-groep wanorde slegs vanaf steriese ruimtevereiste van die fosfienligand te bepaal.

Die gebruik van berekeningschemie om hierdie wanorde te bepaal toon wel belofte, maar dit benodig 'n meer uitgebreide studie op hoër vlakke van teorie voordat enige verdere gevolgtrekkings gemaak kan word.

Erkennings

Finansiële steun van die Sweedse Agentskap vir Internasionale Ontwikkelingssamewerking (SIDA), Sasol en die Universiteit van Johannesburg word met dank erken.

Verwysings

- Bruker SMART-NT Version 5.050. (1998). *Bruker AXS Inc. Area-Detector Software Package*. Madison, WI, USA.
- Allman T, Goel RG. (1982). The basicity of phosphines. *Canadian Journal of Chemistry* 60(6), 716-722.
- Altomare A, Burla MC, Camalli M, Cascarano GL, Giacovazzo C, Guagliardi A, et al. (1999). SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement. *Journal of Applied Crystallography* 32(1), pp.115-119.
- Angoletta M. (1959). Derivatocarbonilici dell'iridio. Nota III. Alogenuri di dicarbonilamminoiridio (I). *Gazzetta a Chimica Italiana* 89, 2359-2370.
- Bezman S.A, Bird PH, Fraser AR, Osborn JA. (1980). Metallocyclic complexes of iridium. *Inorganic Chemistry* 19(12), 3755-3763.
- Blake AJ, Ebsworth EA, Murdoch HM, Yellowlees LJ. (1991). Vaska's compound-dichloromethane solvate (1/2). *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* 47(3), 657-659, 47(3), 657-659.
- Brandenburg K, Berndt M. (2001). DIAMOND. Visual Crystal Structure Information System, Crystal Impact, Version 2.1e.
- Bruker SADABS Version 2004/1. (1998). *Bruker AXS Inc. Area Detector Absorption Correction Software*. Madison, WI, USA.
- Bruker SAINT-Plus Version 6.02 (including XPREP) (1999). *Bruker AXS Inc. Area-Detector Integration Software*. Madison, WI, USA.
- Burk MJ, Crabtree RH. (1986). A convenient general synthesis of *trans*-[IrCl(CO)(PR₃)₂]. *Inorganic Chemistry* 25(7), 931-932.
- Cerioti, A, Ciani GT, Sironi A. (1983). The crystal and molecular structure of *trans*-chlorocarbonylbis(triphenylphosphine) rhodium (I) in its monoclinic form. *Journal of Organometallic Chemistry* 247(3), 345-350.
- Chaloner PA, Claver C, Hitchcock PB, Masdeu AM, Ruiz A. (1991). Orthorhombic crystal form of *trans*-carbonylchlorobis(triphenylphosphine) rhodium (I) dichloromethane solvate. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* 47(6), 1307-1308.

- Chatt J, Duncanson LA. (1953). Olefin co-ordination compounds. Part III. Infrared spectra and structure: attempted preparation of acetylene complexes. *Journal of the Chemical Society* 2939-2947.
- Chen YJ, Wang JC, Wang Y. (1991). Structure of trans-[Rh(CO)Cl(P(C6H5)3)2]: a centrosymmetric triclinic phase. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* 47(11), 2441-2442.
- Churchill MR, Fettinger JC, Buttrey LA, Barkan MD, Thompson JS. (1988). An accurate X-ray diffraction study of Vaska's compound, trans-IrCl(CO)(PPh3)2, including resolution of the carbonyl/chloride disorder problem. *Journal of Organometallic Chemistry*, 340(2), 257-266., 340(2), 257-266.
- Churchill MR, Lake CH, Miller CA, Atwood JD. (1994). Crystal structure of trans-carbonylchlorobis-(tricyclohexylphosphine) iridium (I), trans-Ir(CO)Cl-[P(cyclo-C6H11)3]2, a disordered species. *Journal of Chemical Crystallography* 24(8), 557-560.
- Clarke ML, Holliday GL, Slawin AM, Woollins JD. (2002). Highly electron rich alkyl- and dialkyl-N-pyrrolidinyl phosphines: an evaluation of their electronic and structural properties. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (6), 1093-1103.
- Collman JP, Hegedus LS. (1980). Principles and Application of Organotransition Metal Chemistry. Mill Valley, California: University Science Books.
- Davis WL, Muller A. (2012). [4-(Dimethylamino) phenyl] diphenylphosphine selenide. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* 68(11), o3153-o3154.
- Del Pra A, Zanotti G, Segala P. (1979). Trans-Carbonylbis (Triphenylphosphine) Rhodium (I) Chloride, C37H30ClOP2Rh. *Crystal Structure Communications* 8(4), 959-964.
- Dewar MJ. (1951). A review of the pi-complex theory. *Bulletin de la Société Chimique de France* 18, C71-C79.
- Dunbar KR, Haefner SC. (1992). Crystallographic disorder in the orthorhombic form of carbonyl(chlorobis(triphenylphosphine)rhodium): relevance to the reported structure of the paramagnetic impurity in Wilkinson's catalyst. *Inorganic Chemistry* 31 (17), 3676-3679.
- Fernandez AL, Prock A, Giering WP. (2003). *The QALE* Web Site*. Retrieved from <http://www.bu.edu/qale/>
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, et al. (2004). Gaussian 03, Revision C.02.
- Galding MR, Virovets AV, Kazakov IV, Scheer M, Smirnov SN, Timoshkin AY. (2016). Diminished electron density in the Vaska-type rhodium(I) complex trans-[Rh(NCBH3)(CO)(PPh3)2]. *Acta Crystallographica C Structural Chemistry* 72(7), 514-517.
- Grobbelaar E, Lötter S, Visser HG, Conradie J, Purcell W. (2009). Investigation of the electron density of iridium (I) Vaska-type complexes using DFT calculations and structural results: Structure of trans-carbonyl-chloro-bis (tricyclohexylphosphine)-iridium (I). *Inorganica Chimica Acta* 362(11), 3949-3954.
- Groom CR, Bruno IJ, Lightfoot MP, Ward SC. (2016). The Cambridge structural database. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science Crystal Engineering and Materials*, 72(2), 171-179.
- Kemp G, Roodt A, Purcell W. (1995). A new crystalline form of the rhodium (I) Analog of Vaska complex-crystal-structure of trans-chlorocarbonylbis (Triphenylphosphine) rhodium (I). *Rhodium Express* (12), 21-26.
- Kirss R. (2013). Fifty years of Vaska's compound (1). *Bulletin for the History of Chemistry* 52-60.
- Kuwabara E, Bau R. (1994). trans-Carbonylchlorobis (tricyclohexylphosphine) iridium (I). *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* 50(9), 1409-1411.
- Limaye AC, Gadre SR. (2001). UNIVIS-2000: an indigenously developed comprehensive visualization package. *Current Science (India)* 80, 1296-1300.
- Lorenzini F, Qian S, Blake AJ, Marchetti F, Saunders GC, Marr AC. (2016). *Private communication*.
- McCleverty JA, Wilkinson G, Lipson LG, Maddox ML, Kaesz HD. (1990). Tetracarbonyldichlorodirrhodium. *Inorganic Syntheses: Reagents for Transition Metal Complex and Organometallic Syntheses* 28, 84-86.
- Mills AM, Van der Vlugt JJ, Vogt D, Spek A. (2002). *Private Communication*.
- Momma K, Izumi F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography* 44(6), 1272-1276.
- Muller AJ, Otto S, Roodt A. (2008). Rapid phosphorus(III) ligand evaluation utilising potassium selenocyanate. *Dalton Transactions* 650-657.
- Müller TE, Mingos DM. (1995). Determination of the Tolman cone angle from crystallographic parameters and a statistical analysis using the crystallographic data base. *Transition Metal Chemistry* 20(6), 533-539.
- Ohgomori Y, Watanabe Y. (1990). The Vaska-type rhodium complexes, trans-RhX(CO)L2. *Inorganic Syntheses Vol 27*, 290-293.
- Osborn JA, Jardine FH, Young JF, Wilkinson G. (1966). The preparation and properties of tris(triphenylphosphine)halogenorhodium(I) and some reactions thereof including catalytic homogeneous hydrogenation of olefins and acetylenes and their derivatives. *Journal of the Chemical Society (A)* 1711-1732.
- Otto S, Roodt A, Smith J. (2000). Steric effects induced by ferrocenyl in tertiary organophosphines: crystal structure of trans-chloromethylbis (ferrocenyldiphenylphosphine) palladium (II) benzene disolvate. *Inorganica Chimica Acta* 303(2), 295-299.
- Phasha ZH, Makhoba S, Muller A. (2012). Dicyclohexyl [4-(dimethylamino) phenyl] phosphine selenide. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* 68(1), o243-o243.
- Pignolet LM. (1983). *Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes*. New York: Plenum press.
- Ren X, Zheng Z, Zhang L, Wang Z, Xia C, Ding K. (2017). Rhodium complex catalyzed hydroformylation of olefins with CO2 and hydrosilane. *Angewandte Chemie International Edition* 56(1), 310-313.
- Rheingold AL, Geib SJ. (1987). trans-Carbonylchlorobis (triphenylphosphine) rhodium (I), a new polymorph. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* 43(4), 784-786.
- Roodt A, Otto S, Steyl G. (2003). Structure and solution behaviour of rhodium(I) Vaska-type complexes for correlation of steric and electronic properties of tertiary phosphine ligands. *Coordination Chemistry Reviews* 245, 121-137.
- Sharma P, Cabrera A, Le Lagadec R, Manzo RL, Espinosa G, Sharma M, Arias JL (1988). *Acta Ciencia Indica, Series Chemistry* 24, 137.
- Smoleński P, Kirillov AM, Guedes da Silva MF, Pombeiro AJ. (2011). Transformations of the Vaska-type complex trans-[RhCl(CO)(PTA)2] (PTA = 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane) during stepwise addition of HCl: Synthesis, characterization and crystal structure of trans-[RhCl2(PTA)(PTAH)]. *Inorganica Chimica Acta* 378, 342-346.
- Suresh CH, Koga N. (2002). Quantifying the electronic effect of substituted phosphine ligands via molecular electrostatic potential. *Inorganic Chemistry* 41(6), 1573-1578.
- Taverner BC. (1996). Improved algorithm for accurate computation of molecular solid angles. *Journal of Computational Chemistry* 17(14), 1612-1623.
- Tolman CA. (1977). Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. *Chemical Reviews* 77(3), 313-348.
- Vallarino L. (1957). Carbonyl complexes of rhodium. Part I. Complexes with triarylphosphines, triarylsilanes, and triarylstibines. *Journal of the Chemical Society* 2287-2292.
- Van Leeuwen PW. (2004). *Homogeneous Catalysis, Understanding the Art*. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
- Vaska L, DiLuzio JW. (1961). Carbonyl and hydrido-carbonyl complexes of iridium by reaction with alcohols hydrido complexes by reaction with acid. *Journal of the American Chemical Society* 83, 2784-2785.
- Warsink S, Koen R, Roodt A. (2011). trans-Carbonylchloridobis (tri-otolylphosphane-κP) rhodium (I). *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* 67(12), m1666-m1666.
- Wilson MR, Prock A, Giering WP, Fernandez AL, Haar CM, Nolan SP. (2002). Pπ effects involving Rh- PZ3 compounds. The quantitative analysis of ligand effects (QALE). *Organometallics* 21(13), 2758-2763.
- Winterton N, Leigh, J (2002). *Modern Coordination Chemistry: The Legacy of Joseph Chatt* Springer Verlag.