

# Oksidatiewe addisie van jodometaan aan Rh(I)-neokupferraatkomplekse as model vir 'n unieke toepassing van Tolman se beginsels

**Outeur:**

Johan A Venter

**Affiliësie:**

Departement Chemie,  
Universiteit van die Vrystaat  
Posbus 339, Bloemfontein,  
9300, Suid Afrika

**Korresponderende outeur:**

Johan A Venter  
E-pos: venterja@ufs.ac.za

**Datums:**

Ontvang: 13/05/19  
Aanvaar: 04/11/19  
Gepubliseer: 20/11/19

**Hoe om hierdie artikel aan te haal:**

Johan A Venter,  
Oksidatiewe addisie van  
jodometaan aan Rh(I)-  
neokupferraatkomplekse  
as model vir 'n unieke  
toepassing van Tolman  
se beginsels, *Suid-  
Afrikaanse Tydskrif vir  
Natuurwetenskap en  
Tegnologie* 38(1) (2019).  
[https://doi.org/10.36303/  
SATNT.2019.38.1.747](https://doi.org/10.36303/SATNT.2019.38.1.747)

**Kopiereg:**

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

Oksidatiewe addisie is van groot belang in katalitiese prosesse. Die Monsanto-proses vir die produksie van asynsuur is een van die bekendste voorbeelde hiervan. In 'n poging om onsekerhede betreffende die meganisme van oksidatiewe addisie op te klaar, is ons groep geïnteresseerd in die manipulerings van die reaktiwiteit van die Rh(I)-senter van die  $[\text{Rh}(\text{LL}')(\text{CO})(\text{PR}_3)]$  tipe komplekse waar LL' enkelgelaai bidentate ligande en  $\text{PR}_3$  verskillende monodentate fosfienligande verteenwoordig. Hierdie fosfienligande varieer wat hulle elektroniese en steriese eienskappe betref en het soos die ander ligandvariasies 'n beduidende effek op die reaktiwiteit van die metaalsenter.

By die neokupferraatsisteem verloop oksidatiewe addisie met jodometaan via twee kompeterende paaie. Die  $k_1$ -pad impliseer 'n nukleofiele aanval op  $\text{CH}_3\text{I}$  wat tot 'n 16-elektron, vyfgekoördineerde intermedieër lei, waarvan die mate van ionskeiding oplosmiddelafhanklik is. Die oplosmiddelondersteunde  $k_2$ -pad kan as 'n uitsonderlike oksidatiewe addisie kataliseerverskynsel beskou word. Deur die effek van variërende steriese en elektroniese eienskappe van die fosfienligande op die oksidatiewe addisie van die neokupferraatsisteem te bestudeer, kon 'n steriese-elektroniese model, ontwikkel deur Tolman, toegepas word op die oksidatiewe addisiereaksies om die totale effek van die fosforligand in 'n bepaalde sisteem te evalueer. 'n Poging is aangewend om die fosfieneienskappe te kwantifiseer. Dit kan tot groter begrip rakende die samestelling en ontwerp van kataliste lei.

**Die volgende afkortings word in die teks gebruik:** opoH = 2-oksopiridien-1-olaatanioon; quinH = 2-karboksikinolien; oxH = oksien (8-hidroksikinolien); dmavkH = dimetielaminovinylketoon; fctfaH = ferrosenoëltrifluoroasetoon; kupfH = kupferron (N-feniel-N-nitrosohidroksielamien); neokupfH = neokupferron (N-naftiel-N-nitrosohidroksielamien); cy = sikloheksiel

**Oxidative addition of iodomethane to Rh(I) neocupferrate complexes as model for a unique application of Tolman's principles:** Oxidative addition is of great importance in catalytic processes. The Monsanto process for the production of acetic acid is one of the best examples thereof. In an effort to clear uncertainties concerning the mechanism of oxidative addition, our group is interested in the manipulation of the reactivity of the Rh(I) centre of the  $[\text{Rh}(\text{LL}')(\text{CO})(\text{PR}_3)]$  type of complexes, where LL' represents monocharged bidentate ligands, and  $\text{PR}_3$  different monodentate phosphine ligands. These phosphine ligands vary with regard to their electronic as well as their steric properties and have, as with other ligand variations, a marked effect on the reactivity of the metal centre.

Oxidative addition of iodomethane in the neocupferrate system proceed via two competitive pathways. The  $k_1$ -path implies a nucleophilic attack on  $\text{CH}_3\text{I}$ , leading to a 16-electron, five-coordinate intermediate of which the degree of ion separation is solvent dependent. The solvent supported  $k_2$ -pathway can be regarded as an exceptional oxidative addition catalytic phenomenon. By studying the effect of varying steric and electronic properties of the phosphine ligands on the oxidative addition of the neocupferrate system, a steric-electronic model, developed by Tolman, could be applied to the oxidative addition reactions in order to evaluate the total effect of the phosphorous ligand in a particular system. An effort was made to quantify the phosphine properties. This can possibly lead to greater understanding concerning the composition and design of catalysts.

**The following abbreviations was used in the text:** opoH = 2-oxopyridine-1-olate anion; quinH = 2-carboxyquinoline; oxH = oxine (8-hydroxyquinoline); dmavkH = dimethylaminovinyl ketone; fctfaH = ferrocenoyltrifluoroacetone; cupfH = cupferron (N-phenyl-N-nitrosodihydroxylamine); neocupfH = neocupferron (N-naphtyl-N-nitrosodihydroxylamine); cy = cyclohexyl

## Inleiding

Die elektroniese en steriese effek van ligande speel 'n sleutelrol in die bepaling van die reaktiwiteit van organometaalkomplekse en eienskappe van kataliste. Wisseling van die ligande wat aan die metaalsenter gekoördineer is, is dus 'n effektiewe manier om die gedrag van die kompleks te manipuleer en as eindresultaat te bepaal watter produk gevorm word, asook die tempo waarteen dit gebeur. Sodanige modifikasies is al breedvoerig bestudeer, ook in ons navorsingsgroep (Warsink et al., 2018; Purcell et al., 2013; Muller et al., 2010; Leipoldt et al., 1990; Conradie en Swarts, 2009; Basson et al., 1987; Conradie en Conradie, 2011; Roodt et al., 2003; Roodt et al., 2011) en belangrike tendense, meganistiese implikasies asook anomalieë (Brink et al., 2010) is gepubliseer.

Van die ligande wat in studies gebruik is om die metaalsenter verskillend te beïnvloed, is ligande met fosfor(III) skenkeratome met 'n algemene formule  $PR_3$ , waarskynlik van die mees veelsydige en gevestigde ligande. Hierdie groep ligande leen hulle by uitstek daartoe om deur gebruik van verskillende substituentte die elektroniese en steriese eienskappe van die ligande en gevolglik ook dié van die metaalkompleks te varieer. Daar was al verskeie pogings om die eienskappe van monodentate ligande op 'n betekenisvolle manier te verreken, waarvan Tolman se keëlhoek en elektroniese parameter (Tolman, 1977), Giering se QALE metode (Wilson et al., 1993) en Drago se ECW model (Joerg et al., 1998) van die bekendste is. Meer onlangs het Fey et al. (2009) deur gebruik van berekeningschemie 'n klassifikasie van fosfienligande daargestel wat 'n teoretiese evaluering moontlik maak. Haar studie is ook uitgebrei om N-heterosikliese karbene in te sluit (Jover en Fey, 2013). Wat bidentate ligande betref is die elektronies-steriese eienskappe minder duidelik hoewel dit bekend is dat die ligand se bythoek belangrik is (Casey en Whiteker, 1990; Dierkes en Van Leeuwen, 1999), terwyl die manier waarop die effek van die bythoek na die aktiewe sentrum van die metaalkompleks oorgedra word, debat ontlok aangesien beide elektroniese en steriese effekte 'n bydrae lewer (Casey et al., 1997). Ten spyte van die uitgebreide navorsing op die gebied van ligande en hul eienskappe, is die kwantifisering van die effek van hierdie ligande op reaksies van die organometaal-komplekse eintlik raar (Gonsalvi et al., 2002).

Hoewel Tolman se werk meer as vier dekades gelede gepubliseer is, bly dit steeds relevant en is sy 1977 oorsigartikel in Mei 2019 reeds 4430 keer aangehaal volgens die ISI Web of Knowledge. Hierdie syfer groei al die afgelope aantal jare teen 'n konstante ongeveer 100 aanhalings per jaar (Fey et al., 2009). Die keuse vir die ondersoek wat hier vermeld word, het op Tolman se benadering geval weens sy wye bekendheid en aanvaarding, asook die relatiewe eenvoud in die hantering van resultate. Die verwantskap tussen die twee belangrike eienskappe van fosfienligande, elektronies en steries, met 'n derde, meetbare effek wat die fosfienligande op 'n eienskap van die metaalkompleks het, soortgelyk aan wat hy in sy

oorsigartikel bespreek, is in hierdie studie toegepas op die oksidatiewe addisie van jodometaan aan 'n rodium(I) neokupferraatkompleks. Die meetbare effek was in hierdie geval die verskillende tempo's van oksidatiewe addisie met variasie van fosfienligande wat oor verskillende elektroniese en steriese eienskappe beskik.

Oksidatiewe addisiereaksies aan metaalkomplekse speel 'n belangrike rol in menige kataliseprosesse, met die karbonilering van metanol na asynsuur in die Monsanto-proses seker die bekendste voorbeeld (Haynes en Maitlis, 2004; Maitlis en Haynes, 1996). In dié betrokke proses is oksidatiewe addisie dan ook die tempobepalende stap sodat enige invloed op hierdie stap die verloop van die katalisesiklus kan bepaal. Veranderinge in die tipe ligand asook variasies in die elektroniese en steriese eienskappe van die ligand lei tot betekenisvolle verandering in die uitkoms van sodanige kataliseprosesse. Dit is dus belangrik om volledige struktuur-reaktiwiteitstudies in reaksies wat deel van kataliseprosesse vorm, soos byvoorbeeld oksidatiewe addisie, te doen ten einde 'n geheelbeeld van die proses te vorm.

## Materiaal en metodes

### Reagense

Alle chemikalië gebruik was reagensgraad en alle bereidings is in gewone lug uitgevoer.  $RhCl_3 \cdot 3H_2O$  en  $CH_3I$  is van Merck verkry en gebruik sonder verdere suiwering. Die fosfienligande, vanaf Aldrich, is geherkristalliseer uit etanol voor gebruik. Neokupferron is verskaf deur Fluka en geherkristalliseer deur dit op te los in 'n 1:1 aseton/metanol oplossing en te presipiteer met heksaan, wat 'n ligbruin kristallyne produk gelever het.

### Bereiding van rodiumkomplekse

Die rodium(I)-komplekse wat vir hierdie studie gebruik is, is van die tipe  $[Rh(LL')(CO)(PR_3)]$ , met neokupferraat as  $LL'$ , 'n  $\beta$ -diketon tipe bidentate ligand. Die bereiding van hierdie komplekse begin met die reduksie van  $RhCl_3 \cdot 3H_2O$  deur dit in dimetielformamied onder terugvloei te verhit ( $\pm 180^\circ C$ ) vir ongeveer 30 minute (Varshavskii en Cherkasova, 1967). 'n Ekwivalente hoeveelheid bidentate ligand (neokupferraat) is na afkoeling by die liggeel  $Rh(I)$ -oplossing gevoeg om die dikarbonielkompleks,  $[Rh(neokupf)(CO)_2]$ , (Goswami en Singh, 1980) te vorm wat uit oplossing gepresipiteer kan word deur die byvoeging van yswater.  $[Rh(neokupf)(CO)(PPh_3)]$  is in aseton berei deur 'n ekwivalente hoeveelheid trifenielfosfien by  $[Rh(neokupf)(CO)_2]$  te voeg. Infrarooispektra (KBr) van  $[Rh(neokupf)(CO)_2]$  en  $[Rh(neokupf)(CO)(PPh_3)]$  toon onderskeidelik CO-strekkings by  $\nu_{CO} = 2011; 2087\text{ cm}^{-1}$  en  $\nu_{CO} = 1976\text{ cm}^{-1}$ . Die kristalstruktuur van  $[Rh(neokupf)(CO)(PPh_3)]$  is opgelos en het die samestelling van die kompleks bevestig. (Venter et al., 2009b) Deur die fosfienligand,  $PR_3$ , te varieer met  $P(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3$ ,  $P(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3$ ,  $P(o\text{-Tol})_3$ ,  $PPh_2C_6F_5$  en  $PCy_3$  is die ooreenstemmende komplekse,  $[Rh(neokupf)(CO)(P(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3)]$  ( $\nu_{CO} = 1971\text{ cm}^{-1}$ ),  $[Rh(neokupf)(CO)$

(P(*p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) (ν<sub>CO</sub> = 1965 cm<sup>-1</sup>), [Rh(neokupf)(CO)(P(*o*-Tol)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (ν<sub>CO</sub> = 1965 cm<sup>-1</sup>), [Rh(neokupf)(CO)(PPh<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] (ν<sub>CO</sub> = 1978 cm<sup>-1</sup>) en [Rh(neokupf)(CO)(PCy<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (ν<sub>CO</sub> = 1959 cm<sup>-1</sup>) op soortgelyke manier berei. Die meting van hierdie infrarooistrekings is deurgaans in KBr medium gedoen en was nie ten doel om as absolute karakterisering gebruik te word nie, maar om op 'n vergelykende skaal aanduiding te verskaf van die skenkervermoë van die verskillende fosfenligande en tot watter mate die elektrondigtheid op die rodiumsenter daardeur beïnvloed word.

### Bereiding van [Rh(neokupf)(CO)(CH<sub>3</sub>)(I)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] kristalle vir enkelkristal X-straal kristallografie

[Rh(neokupf)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] is opgelos in suiwer CH<sub>3</sub>I en die reaksiemengsel is vir 45 minute met parafilm bedek sodat die reaksie tot voltooiing kon verloop. Die kleur het van liggeel na donker oranje verander. Die vlugtige inhoud is toegelaat om te verdamp wat 'n oliërige residu agtergelaat het. Dit is opgelos in 'n pentaan/petroleum eter (80 - 100°) mengsel. Rooibruin enkelkristalle het oor 'n tydperk van 12 uur gevorm nadat die houër gedeeltelik bedek is. Soos gesien kan word in **Figuur 1.1**, was die kristalle geneig om te kraak sodat hulle met kantoorgom bedek moes word om verlies van die oplosmiddel-molekule uit die kristalrooster te beperk tydens enkelkristal X-straaldataversameling. Die gombedekking is slegs vir hierdie doel en nie tydens ander karakteriserings gebruik nie. Die feit dat die kristalle binne 'n uur nadat dit uit die moederloog verwyder is krakies begin toon het soos die oplosmiddel uit die kristalrooster ontsnap, selfs by kamertemperatuur, dui op pentaan met sy lae kookpunt (36.1 °C) as oplosmiddel in die kristalrooster eerder as petroleum eter.

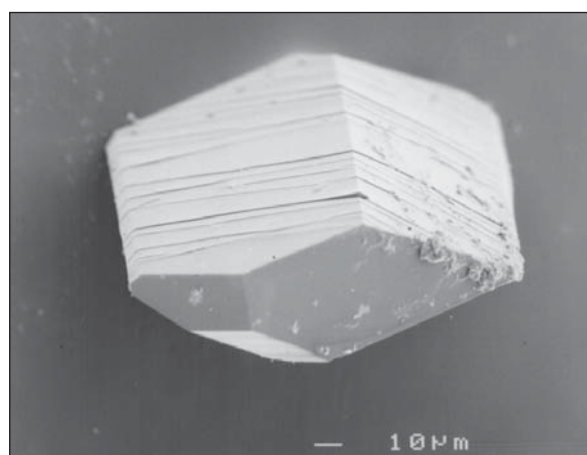
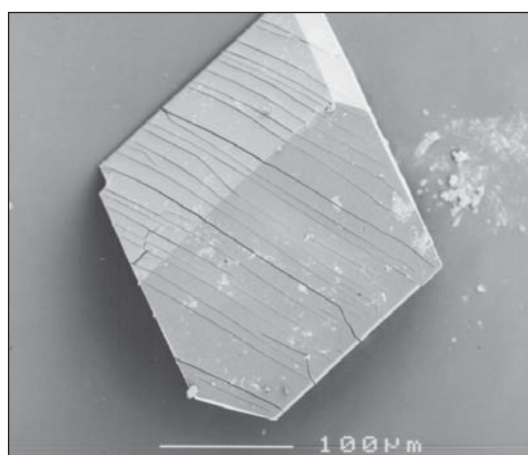
'n Infrarooi spektrum (KBr) van [Rh(neokupf)(CO)(CH<sub>3</sub>)(I)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] toon 'n CO-strekking by ν<sub>CO</sub> = 2048 cm<sup>-1</sup>. Die digtheid van [Rh(neokupf)(CO)(CH<sub>3</sub>)(I)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> is eksperimenteel deur middel van flottasie in 'n talliumformaatoplossing bepaal aangesien die digtheid van die kristalle 'n baie gekonsentreerde NaI-oplossing vereis het wat probleme tydens digtheidsbepaling veroorsaak het. 'n Waarde van 1.615 g/cm<sup>3</sup> is verkry.

### Prosedure en metodes vir enkelkristal X-straal kristallografie

'n Enraf-Nonius CAD-4F diffraktometer met grafiet monochromatiseerde Mo Kα straling is vir dataversameling gebruik. Intensiteitsdata is gekorrigeer vir Lorenz polarisasie-effekte en kristalontbinding. Die struktuur is opgelos deur van die swaaratoommethode gebruik te maak en anisotropiese verfyning is uitgevoer op alle nie-waterstofatome deur volmatriks kleinste-kwadratemetodes. Die SHELX76 (Sheldrick, 1976) program is vir oplos en verfyning gebruik. Waterstofposisies op die feniel- en metielgroepe is bereken soos geplaas op die aangrensende koolstofatome met die aanname van 'n CH bindingslengte van 1.08 Å en verfyn met 'n oorkoepelende isotropiese temperatuurfaktor. Waterstof-interaksies is bereken deur van die PLATON (Spek, 2003, 2005) program gebruik te maak. Neutrale-atoom verstrooiingsfaktore is geneem uit Cromer en Mann (1968) en onreëlmatige dispersiekorreksies vir rodium uit die *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Molekulêre voorstellings is met behulp van DIAMOND (Brandenburg en Brendt, 2001) verkry.

### Apparatuur en prosedure vir reaksiekinetika

Die beginkomplekse is berei soos bespreek. Alle infrarooimetings is op 'n Hitachi model 270-50 spektrofotometer met 'n golfgetalakkuraatheid van 2 cm<sup>-1</sup> gedoen. Kinetiese metings met die IR is uitgevoer in 'n sel met 'n 0.5 mm padlengte en NaCl optika. Die sel is gekoppel met 'n termostaatbad (0.1K). Spektrofotometrie in die sigbare gebied is uitgevoer op 'n Hitachi model 150-20 spektrofotometer met dieselfde temperatuurbeheer as met IR. Tipiese komplekskonsentrasies was 1.7 × 10<sup>-4</sup> M vir die sigbare gebied en 0.02 M vir die infrarooi kinetiese metings. [CH<sub>3</sub>I] is gevarieer tussen 0.17 en 1.02 M ten einde goeie pseudo eerste-orde verwantskappe van ln(A<sub>t</sub> - A∞) teen tyd te verseker. Alle kinetiese data is gepas teen die toepaslike vergelyking deur gebruik te maak van 'n nie-lineêre kleinste-kwadratemetode. Die komplekse in die studie toon 'n breë absorpsie-maksimum by ca. 385 nm in die 340-450 nm gebied. Kinetiese bepaling in die sigbare gebied is by hierdie maksimum uitgevoer.



**FIGUUR 1.1:** Elektronmikroskoopfoto van [Rh(neokupf)(CO)(CH<sub>3</sub>)(I)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> kristalle wat die krakies aantoon wat ontwikkel wanneer die pentaanmolekule wat in die kristalrooster is, begin uitbeweeg.



**TABEL 1.1:** Kristaldata en struktuurverfyning van [Rh(neokupf)(CO)(CH<sub>3</sub>)(I)(PPh<sub>3</sub>)]·C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>.

Identifikasiekode	NEOOXA
Empiriese formule	RhC <sub>35</sub> H <sub>37</sub> IN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P
Formulemassa	794.45
Temperatuur (K)	293(2)
Golflengte, Mo Kα (Å)	0.71073
Kristalstelsel	Trikliën
Ruimtegroep	Pī
Eenheidsdimensies	$a = 16.433(3) \text{ \AA}$ , $b = 10.474(2) \text{ \AA}$ , $c = 15.351(3) \text{ \AA}$ , $\alpha = 95.456(14)^\circ$ , $\beta = 119.756(12)^\circ$ , $\gamma = 123.088(13)^\circ$
Selvolume (Å <sup>3</sup> )	1660.8(5)
Z	2
Digtheid, bereken (g/cm <sup>3</sup> )	1.589
Absorpsiekoëffisiënt (mm <sup>-1</sup> )	1.528
F(000)	796
Kristalgrootte (mm <sup>3</sup> )	0.23 x 0.23 x 0.10
Teta-waardes grense vir data	3.07 tot 39.69
Indeks strekking	-20 ≤ h ≤ 17, -13 ≤ k ≤ 13, 0 ≤ l ≤ 19
Refleksies versamel	4962
Onafhanklike refleksies	4949 [R(int) = 0.0307]
Verfyningmetode	Volmatriks kleinste-kwadrate op F <sup>2</sup>
Data / beperkings / parameters	4949 / 0 / 399
Passingskwaliteit op F <sup>2</sup>	1.025
Finale R indekse [I>2σ(I)]	R1 = 0.0638, wR <sub>2</sub> = 0.1741
R indekse (alle data)	R1 = 0.0664, wR <sub>2</sub> = 0.1763
Δρ <sub>max</sub> en Δρ <sub>min</sub> (e. Å <sup>-3</sup> )	1.187 en -0.982

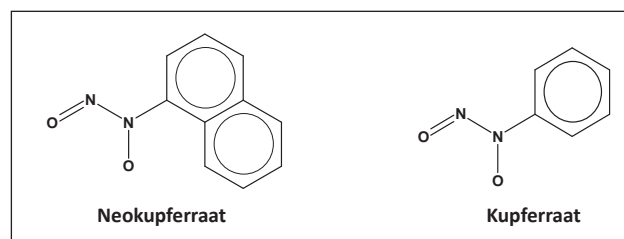
**TABEL 1.2:** Uitgesoekte bindingslengtes (Å) van [Rh(neokupf)(CO)(CH<sub>3</sub>)(I)(PPh<sub>3</sub>)]·C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, met benaderde standaardafwykings in hakies.

Binding	Lengte (Å)	Binding	Lengte (Å)
Rh-C(1)	1.827(10)	P-C(11)	1.818(8)
Rh-O(2)	2.074(5)	P-C(31)	1.819(6)
Rh-C(2)	2.092(14)	O(1)-C(1)	1.036(11)
Rh-O(3)	2.128(6)	O(3)-N(1)	1.265(9)
Rh-P	2.307(2)	O(2)-N(2)	1.344(8)
Rh-I	2.7111(14)	N(1)-N(2)	1.308(9)
P-C(21)	1.807(7)	N(2)-C(41)	1.422(9)

**TABEL 1.3:** Uitgesoekte bindingshoeke (°) van [Rh(neokupf)(CO)(CH<sub>3</sub>)(I)(PPh<sub>3</sub>)]·C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, met benaderde standaardafwykings in hakies.

Binding	Hoek (°)	Binding	Hoek (°)
C(1)-Rh-O(2)	174.6(4)	C(21)-P-C(11)	107.3(4)
C(1)-Rh-C(2)	86.2(6)	C(21)-P-C(31)	106.5(3)
O(2)-Rh-C(2)	94.5(4)	C(11)-P-C(31)	101.7(4)
C(1)-Rh-O(3)	102.9(4)	C(21)-P-Rh	111.0(3)
O(2)-Rh-O(3)	76.3(2)	C(11)-P-Rh	115.2(3)
C(2)-Rh-O(3)	170.8(4)	C(31)-P-Rh	114.3(3)
C(1)-Rh-P	91.7(3)	N(1)-O(3)-Rh	115.3(5)
O(2)-Rh-P	93.7(2)	N(2)-O(2)-Rh	108.9(3)
C(2)-Rh-P	92.1(3)	N(1)-N(2)-O(2)	124.7(6)
O(3)-Rh-P	88.0(2)	N(1)-N(2)-C(41)	118.4(7)
C(1)-Rh-I	85.9(3)	O(2)-N(2)-C(41)	116.6(5)
O(2)-Rh-I	88.7(2)	O(3)-N(1)-N(2)	114.4(8)
C(2)-Rh-I	91.2(3)	O(1)-C(1)-Rh	173.7(13)
O(3)-Rh-I	89.1(2)	C(42)-C(41)-N(2)	118.7(7)
P-Rh-I	175.75(5)		

Die struktuur van die Rh(III) kompleks met die neokupferraatligand sluit aan by 'n vorige studie (Basson et al., 1987) waar die kupferraatligand gebruik is. 'n Voorstelling van diestrukture van die neokupferraat- en kupferraatligand word in **Figuur 1.4** aangetoon. Beide [Rh(neokupf)(CO)(CH<sub>3</sub>)(I)(PPh<sub>3</sub>)] en [Rh(kupf)(CO)(CH<sub>3</sub>)(I)(PPh<sub>3</sub>)] (Basson et al., 1987) is produkte van 'n redelik ongewone *cis*-addisie van jodometaan, met d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup> verbastering van die d<sup>6</sup> Rh(III) senter wat oktaëdriese geometrie vertoon. Sodanige *cis*-addisie is teenstrydig met die algemene neiging van alkielhaliede om *trans*-addisie produkte te vorm. (Stille en Lau, 1977; Miller en Shaw, 1974; Terblans et al., 1995) Addisie van alkielhaliede aan [Ir(Cl)(CO)(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>] (Deeming en Shaw, 1969) vorm *cis*-produkte soortgelyk aan dié van die neokupferraat- en kupferraatsisteme, en is deur Pearson (Pearson en Poulos, 1979) as uniek vir die oksidatiewe addisie van alkielhaliede aan vierkantig-planêre metaalkomplekse beskryf. Hoewel ongewoon, is daar ook ander voorbeelde van *cis*-addisie, soos die oksidatiewe addisie van CH<sub>3</sub>I aan [Rh(quin)(CO){P(R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>}] (Cano et al., 1992), [Rh(fctfa)(CO)(PPh<sub>3</sub>)] (Conradie, 1999) en aan [Rh(opo)(CO)(PPh<sub>3</sub>)] (Elmakki, 2018).

**FIGUUR 1.4:** Voorstelling van die strukture van die neokupferraat en kupferraatligande. Beide is mononegatief en word in bereiding van komplekse as die ammoniumsout gebruik.

Die ekwatoriale vlak wat deur O(2), O(3), C(1) en C(2) gevorm word, is planêr met die Rh atoom 0.045(1) Å uit die vlak verplaas in die rigting van P. Die atome van die chelaatring, O(2), N(2), N(1) en O(3) is ook in 'n plat vlak en vorm 'n dehidriese hoek van 5.0° met die ekwatoriale vlak O(2), O(3), C(1) en C(2) langs die O(2), O(3) as. Die Rh-I binding hel effens, maar tog betekenisvol oor, met 'n hoek van 3.3° in die rigting van O(2) en die Rh-P binding is soortgelyk met 3.0° in die rigting van O(3). Dit lei tot 'n 3.4° afwyking van lineariteit van die I-Rh-P bindingsas.

'n Verdere afwyking van normale oktaëdriese geometrie kan in die O(2), O(3), C(1), C(2) ekwatoriale vlak gevind word, wanneer die bindings- en hoekdata van [Rh(neokupf)(CO)(CH<sub>3</sub>)(I)(PPh<sub>3</sub>)] en [Rh(kupf)(CO)(CH<sub>3</sub>)(I)(PPh<sub>3</sub>)] vergelyk word met dié van [Rh(neokupf)(CO)(PPh<sub>3</sub>)] (Venter et al., 2009b) en [Rh(kupf)(CO)(PPh<sub>3</sub>)] (Basson et al., 1986b). Laasgenoemde twee Rh(I) komplekse bevat PPh<sub>3</sub> *trans* ten opsigte van O(3), in teenstelling met die Rh(III) komplekse, [Rh(neokupf)(CO)(CH<sub>3</sub>)(I)(PPh<sub>3</sub>)] en [Rh(kupf)(CO)(CH<sub>3</sub>)(I)(PPh<sub>3</sub>)] waar die *metiel*groep *trans* ten opsigte van O(3) is.

Die Rh-O(3) binding is 'n betekenisvolle 0.047 Å langer in [Rh(neokupf)(CO)(CH<sub>3</sub>)(I)(PPh<sub>3</sub>)] as in [Rh(neokupf)(CO)(PPh<sub>3</sub>)] as gevolg van die heelwat groter *trans*-invloed van die CH<sub>3</sub> groep (**Tabel 1.4**). By [Rh(kupf)(CO)(CH<sub>3</sub>)(I)(PPh<sub>3</sub>)] is die ooreenstemmende binding 'n betekenisvolle 0.112 Å langer as in [Rh(kupf)(CO)(PPh<sub>3</sub>)]. Die Rh-O(2), O(2)-N(2), N(1)-N(2) en O(3)-N(1) afstande, sowel as die chelaatring se skelet- en bythoeke verskil nie betekenisvol van mekaar nie (**Tabel 1.5**). Dit word beskou as 'n aanduiding dat die verlenging van die Rh-O(3) binding, tesame met die verskillende ruimtelike vereistes van die PPh<sub>3</sub> en CH<sub>3</sub> groepe, hoofsaaklik verantwoordelik is vir verskille tussen die ekwatoriale vlakke van die Rh(I)- en ooreenstemmende Rh(III)-komplekse. In hierdie verband is 'n toename van 2.4° vir die O(3)-Rh-C(1) hoek in [Rh(neokupf)(CO)(CH<sub>3</sub>)(I)(PPh<sub>3</sub>)] in vergelyking met [Rh(neokupf)(CO)(PPh<sub>3</sub>)] waargeneem (**Tabel 1.6**). By [Rh(kupf)(CO)(CH<sub>3</sub>)(I)(PPh<sub>3</sub>)] is die ooreenstemmende hoek 'n formidabele 10° groter as in [Rh(kupf)(CO)(PPh<sub>3</sub>)] (Basson et al., 1987).

Hoewel die O(2)-Rh-C(1) hoeke vir die Rh(I)- en Rh(III)-komplekse nie baie verskil nie (onderskeidelik 175.8° en 174.6° vir die neokupferraatkomplekse en 172.8° en 174.8° vir die kupferraatkomplekse), dui inspeksie van stereomodelle dat die Rh-O(2) en Rh-C(1) bindingsasse gebuig is in die rigting van O(3) vir [Rh(neokupf)(CO)(PPh<sub>3</sub>)] en [Rh(kupf)(CO)(PPh<sub>3</sub>)], in teenstelling met die beweging in die rigting van C(2) vir [Rh(neokupf)(CO)(CH<sub>3</sub>)(I)(PPh<sub>3</sub>)] en [Rh(kupf)(CO)(CH<sub>3</sub>)(I)(PPh<sub>3</sub>)]. As in ag geneem word dat die vyflid chelaatring redelik rigied is, kan die afleiding gemaak word dat die verlenging van die Rh-O(3) binding nie alleen verantwoordelik is vir die draai

van die chelaatring in die ekwatoriale vlak in die rigting van C(2) nie, maar dat die verskil in ruimtelike vereistes van die CH<sub>3</sub> en PPh<sub>3</sub> ligande ook 'n rol speel. Die ligandkeëlhoeke van onderskeidelik 90° en 145° vir CH<sub>3</sub> en PPh<sub>3</sub> kan 'n groter ruimtelike vereiste in die ekwatoriale vlak impliseer vir PPh<sub>3</sub> (in die geval van die Rh(I) komplekse) teenoor die kleiner aanspraak van CH<sub>3</sub> (in die geval van die Rh(III) komplekse).

'n Opvallende kenmerk van die koördinasiesfeer van [Rh(neokupf)(CO)(CH<sub>3</sub>)(I)(PPh<sub>3</sub>)] en [Rh(kupf)(CO)(CH<sub>3</sub>)(I)(PPh<sub>3</sub>)], sowel as ander bekende Rh(III) alkielkomplekse van die vorm [Rh(LL')(CO)(PPh<sub>3</sub>)(I)(CH<sub>3</sub>)] (waar LL' die mono-negatiewe bidentate ligande ox<sup>-</sup> (Van Aswegen et al., 1991), dmavk<sup>-</sup> (Damoense, 2000), quin<sup>-</sup> (Cano et al., 1992), fctfa<sup>-</sup> (Conradie, 1999) en opo<sup>-</sup> (Elmakki, 2018) verteenwoordig), is dat die jodidoligand in die aksiale posisie van die oktaëder gebonde is aan die bo- of onderkant van die ekwatoriale vlak wat gevorm word deur L, L', CO en CH<sub>3</sub> of PPh<sub>3</sub>. Dit is die geval, onafhanklik van die tipe addisie wat plaasvind, aangesien kupf, neokupf, quin, fctfa en opo komplekse voorbeelde is van 'n *cis*-addisie van jodometaan, terwyl die ox en dmavk komplekse *trans*-addisie produkte vorm. Volgens Cano et al. (1992) is die *trans*-oriëntasie van die jodido- en fosfenligande in ooreenstemming met die bevestigde gedrag van baie groot en elektronegatiewe ligande om apikale posisies te beset. Die karbonielligand is in al die komplekse hier vermeld in die ekwatoriale vlak van die oktaëdriese struktuur.

Die Rh(III)-I bindingslengte van 2.711(1) Å in [Rh(neokupf)(CO)(CH<sub>3</sub>)(I)(PPh<sub>3</sub>)] en 2.708(2) Å in [Rh(kupf)(CO)(CH<sub>3</sub>)(I)

**TABEL 1.4:** Chelaatring bindingslengtes (Å)

Kompleks	Rh-O3	Rh-O2	O2-N2	O3-N1	N1-N2
[Rh(kupf)(CO)(PPh <sub>3</sub> )]	2.063(6)	2.024(6)	1.329(8)	1.30(1)	1.28(1)
[Rh(kupf)(CO)(CH <sub>3</sub> )(I)(PPh <sub>3</sub> )]	2.175(9)	2.04(1)	1.32(1)	1.27(2)	1.33(2)
[Rh(kupf)(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], (5 gekoördineerd)	2.339(9)	2.147(8)	1.33(1)	1.28(1)	1.30(1)
[Rh(neokupf)(CO)(PPh <sub>3</sub> )]	2.081(3)	2.025(3)	1.329(4)	1.295(5)	1.292(5)
[Rh(neokupf)(CO)(CH <sub>3</sub> )(I)(PPh <sub>3</sub> )]	2.128(6)	2.074(5)	1.344(8)	1.265(9)	1.308(9)
[Rh(kupf)(CO){P(OCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>3</sub> }]	2.026(5)	2.059(4)	1.325(6)	1.325(7)	1.264(7)
[Rh(kupf)(COCH <sub>3</sub> )(I){P(OCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>3</sub> }] <sub>2</sub>	2.040(4)	2.064(3)	1.329(5)	1.281(5)	1.301(6)

[Rh(kupf)(CO)(PPh<sub>3</sub>)] (Basson et al., 1987), [Rh(kupf)(CO)(CH<sub>3</sub>)(I)(PPh<sub>3</sub>)] (Basson et al., 1987), [Rh(kupf)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (Basson et al., 1990), [Rh(neokupf)(CO)(PPh<sub>3</sub>)] (Venter et al., 2009b), [Rh(neokupf)(CO)(CH<sub>3</sub>)(I)(PPh<sub>3</sub>)] (hierdie studie), [Rh(kupf)(CO){P(OCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CCH<sub>3</sub>}] (Basson et al., 1992), [Rh(kupf)(COCH<sub>3</sub>)(I){P(OCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CCH<sub>3</sub>}]<sub>2</sub> (Venter et al., 2009a).

**TABEL 1.5:** Chelaatring skelet- en bythoeke (°)

Kompleks	O3-Rh-O2	O3-N1-N2	N1-N2-O2	Rh-O2-N2	Rh-O3-N1
[Rh(kupf)(CO)(PPh <sub>3</sub> )]	76.6(3)	113.6(7)	123.5(7)	110.7(5)	115.4(6)
[Rh(kupf)(CO)(CH <sub>3</sub> )(I)(PPh <sub>3</sub> )]	74.9(4)	113(1)	124(1)	112.8(7)	115.3(8)
[Rh(kupf)(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	69.6(3)	114(1)	124(1)	116.3(6)	116.0(7)
[Rh(neokupf)(CO)(PPh <sub>3</sub> )]	77.2(1)	113.4(3)	124.6(3)	109.7(2)	114.7(2)
[Rh(neokupf)(CO)(CH <sub>3</sub> )(I)(PPh <sub>3</sub> )]	76.3(2)	114.4(8)	124.7(6)	108.9(3)	115.3(5)
[Rh(kupf)(CO){P(OCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>3</sub> }]	77.3(2)	113.5(5)	124.7(5)	108.9(3)	115.6(4)
[Rh(kupf)(COCH <sub>3</sub> )(I){P(OCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>3</sub> }] <sub>2</sub>	78.7(1)	115.1(4)	124.7(4)	106.6(3)	114.1(3)

**TABEL 1.6:** Hoeke van die koördinasiesfeer (°)

Kompleks	O3-Rh-C1	O3-Rh-C2	O2-Rh-C2	C2-Rh-C1	O2-Rh-C1
[Rh(kupf)(CO)(PPh <sub>3</sub> )]	98.1(4)				172.8(3)
[Rh(kupf)(CO)(CH <sub>3</sub> )(I)(PPh <sub>3</sub> )]	108.1(5)	167.3(6)	92.4(6)	84.6(7)	174.8(6)
[Rh(neokupf)(CO)(PPh <sub>3</sub> )]	100.5(2)				175.8(2)
[Rh(neokupf)(CO)(CH <sub>3</sub> )(I)(PPh <sub>3</sub> )]	102.9(4)	170.8(4)	94.5(4)	86.2(6)	174.6(4)

(PPh<sub>3</sub>) is effens langer as die strekwydte van 2.60-2.69 Å wat gerapporteer is vir komplekse wat 'n ligand bevat met 'n klein *trans*-invloed in 'n teenoorstaande posisie ten opsigte van die Rh-I binding (Basson et al., 1986a; Collman et al., 1976). Dit is egter steeds betekenisvol korter as die Rh-I afstand wat waargeneem word in komplekse met die CH<sub>3</sub> *trans* ten opsigte van die jodiumatoom. Voorbeelde daarvan is die 2.803(1) Å in [Rh(ox)(I)(CO)(CH<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)] (Van Aswegen et al., 1991), die 2.849(1) Å in [Rh(dmavk)(I)(CO)(CH<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)] (Damoense, 2000) (gemiddeld van twee kristallografies onafhanklike molekule) en die 2.813(1) Å in [Rh(I)(CH<sub>3</sub>){C<sub>2</sub>(DO)(DOBF<sub>2</sub>)}] (Collman et al., 1976). Die Rh-I afstand van 2.701(1) Å in [Rh(quin)(I)(CO)(CH<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)] (Cano et al., 1992), die 2.716(1) Å in [Rh(fctfa)(I)(CO)(CH<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)] (Conradie, 1999) en die 2.7341(5) Å in [Rh(opo)(I)(CO)(CH<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)] (Elmakki, 2018) vergelyk baie goed met die 2.711(1) Å en 2.708(2) Å van die neokupferraat en kupferraatkomplekse. [Rh(quin)(I)(CO)(CH<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)], [Rh(fctfa)(I)(CO)(CH<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)] en [Rh(opo)(I)(CO)(CH<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)] is ook produkte van 'n *cis*-addisie van jodmetaan en bevat *trans*-PRhI orientasies. Die korter neokupferraatafstand stem dus ooreen met die beginsel dat PPh<sub>3</sub> 'n kleiner *trans*-invloed as 'n alkielgroep het. Die metielgroep is bekend vir sy sterk *trans*-invloed. (Appleton et al., 1973; Van Aswegen et al., 1991) 'n Kortere Rh-I binding kan ook geïnterpreteer word as sterker koördinering van die jodidoligand aan rodium as gevolg van verlaagde elektronegtheid op die metaalsenter. (Roodt et al., 2003)

Die Rh-CH<sub>3</sub> bindingslengte van 2.09(1) Å vir [Rh(neokupf)(CO)(CH<sub>3</sub>)(I)(PPh<sub>3</sub>)] en 2.08(1) Å vir [Rh(kupf)(CO)(CH<sub>3</sub>)(I)(PPh<sub>3</sub>)] vergelyk goed met ander Rh(III) alkielbindings (bv. 2.11(1) Å in [Rh(quin)(I)(CO)(CH<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)], 2.108(4) Å in [Rh(ox)(I)(CO)(CH<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)], 2.078(8) Å in [Rh(fctfa)(I)(CO)(CH<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)], 2.069(12) Å in [Rh(dmavk)(I)(CO)(CH<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)] en die 2.084(2) Å in [Rh(opo)(I)(CO)(CH<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)]).

Geen klassieke waterstofbindings is waargeneem nie. Daar is egter verskeie inter- en intramolekulêre waterstofinteraksies met waterstof-akseptor afstande wisselend van 2.33 tot 2.83 Å vir die intramolekulêre en vanaf 2.49 tot 2.61 Å vir die intermolekulêre interaksies. Voorbeelde hiervan word in **Tabel 1.7** aangetoon. Die intermolekulêre interaksies is hoofsaaklik as gevolg van effektiewe pakking in die eenheidselle waar die C-H...akseptor interaksies 'n stabiliserende rol speel. Tussen die naftielringe is 'n  $\pi$  interaksie waargeneem in die eenheidselpakking van [Rh(neokupf)(CO)(PPh<sub>3</sub>)]-CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> en [Rh(neokupf)(CO)(CH<sub>3</sub>)(I)(PPh<sub>3</sub>)]-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> (Figuur 1.3), met 'n intervlakafstand van 3.48(1) Å. Soortgelyke  $\pi$  interaksies is ook waargeneem tussen die aromatiese ringe van die oksinaat-

ligand in [Rh(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NO)(C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>P)(CO)], (Janse van Rensburg et al., 2005) met 'n stapelafstand van 3.76(6) Å, en tussen die tropoloonringe in [Rh(trop)(CO)(AsPh<sub>3</sub>)] met 'n intervlakafstand van 3.57(3) Å. (Steyl en Roodt, 2005).

### Reaksiekinetika

Die [Rh(neokupf)(CO)(PR<sub>3</sub>)] komplekse wat hier gerapporteer word is onstabiel in oplossings van 1,2-dichlooretaan (DCE), chloroform en dimetielformamied. Distillasie en droging van die oplosmiddels asook die uitsluiting van suurstof met 'n stikstofatmosfeer het nie stabiliteit verbeter nie. In die geval van DCE het IR skanderings met tyd getoon dat 'n oplossing van [Rh(neokupf)(CO)(PPh<sub>3</sub>)] in skoon DCE lei tot die vorming van 'n Rh(III)-CO piek by 2048 cm<sup>-1</sup>, terwyl monitoring by 365 nm in die sigbare gebied toon dat die oksidatiewe addisie in afwesigheid van lig teen 'n tempo van 4.3(5) × 10<sup>-5</sup> s<sup>-1</sup> by 25 °C verloop. Normale laboratoriumbeligting het gelei tot meer gekompliseerde reaksies. Die oplosmiddels wat in hierdie studie gebruik is, het geen van genoemde effekte getoon nie.

Al die reaksies wat in die sigbare gebied uitgevoer en kineties gemoniteer is, toon 'n stadige absorpsietoename met tyd, wat ooreenstem met die resultate wat hier gerapporteer word. Met langer reaksietye begin die absorpsie stadig afneem, wat 'n verdere reaksie van die oksidatiewe addisieprodukt aandui. IR monitoring het 'n gladde afname in die Rh(I)-CO pieke en ooreenstemmende gelyktydige toename van die Rh(III)-CO pieke (2052-2060 cm<sup>-1</sup>) getoon, wat bevestig dat die eerste stadige proses van die sigbare gebied inderdaad die vorming van die oksidatiewe addisieprodukt, [Rh(neokupf)(CO)(CH<sub>3</sub>)(I)(PR<sub>3</sub>)], verteenwoordig. Om die uitkoms van die tweede stadige reaksie te bevestig, sowel as om ondersoek te doen na die omkeerbaarheid van die eerste Rh(I)-Rh(III) omskakeling, is die stabiliteit van [Rh(neokupf)(CO)(CH<sub>3</sub>)(I)(PPh<sub>3</sub>)] met IR in die afwesigheid en teenwoordigheid van CH<sub>3</sub>I in aseton- en asetonitrieloplossings gevolg. Tydskanderings het in alle gevalle 'n afname in die Rh(III)-CO piek en gelyktydige vorming van 'n asielpiek by 1720 cm<sup>-1</sup> getoon. Die tweede stadige proses is dus 'n alkiel→asiel omskakeling met tempo's by 25 °C as volg: sigbare gebied: skoon aseton, 1.3(1) × 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>; 1.0 M CH<sub>3</sub>I in aseton, 1.0(2) × 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>; skoon asetonitriël, 7.6(6) × 10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>; 1.0 M CH<sub>3</sub>I in asetonitriël, 1.3(1) × 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>, IR (2048 cm<sup>-1</sup>): skoon aseton, 1.2(2) × 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>; 1.0 M CH<sub>3</sub>I in aseton, 1.6(5) × 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>; skoon asetonitriël, 6.4(4) × 10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>; 1.0 M CH<sub>3</sub>I in asetonitriël, 1.1(6) × 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>. Hierdie IR en ooreenstemmende sigbare-gebied data vir 'n spesifieke oplosmiddel was dieselfde binne eksperimentele fout asook met kontrole-eksperimente. Hierdie oplosmiddel-ondersteunde CO-inlassings is in

**TABEL 1.7:** Waterstofinteraksies van [Rh(neokupf)(CO)(CH<sub>3</sub>)(I)(PPh<sub>3</sub>)]-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>.

Donor - H...Akseptor	Type	D - H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D - H...A (°)
C(25) - H(25) ..O(1)	Inter	0.93	2.49	3.2064	134
C(35) - H(35) ..O(3)	Inter	0.93	2.49	3.3682	157
C(36) - H(36) ..O(3)	Intra	0.93	2.33	3.0695	137
C(49) - H(49) ..O(2)	Intra	0.93	2.57	3.0391	112

ooreenstemming met die algemene meganistiese opvatting vir hierdie tipe reaksie (Wojcicki, 1973).

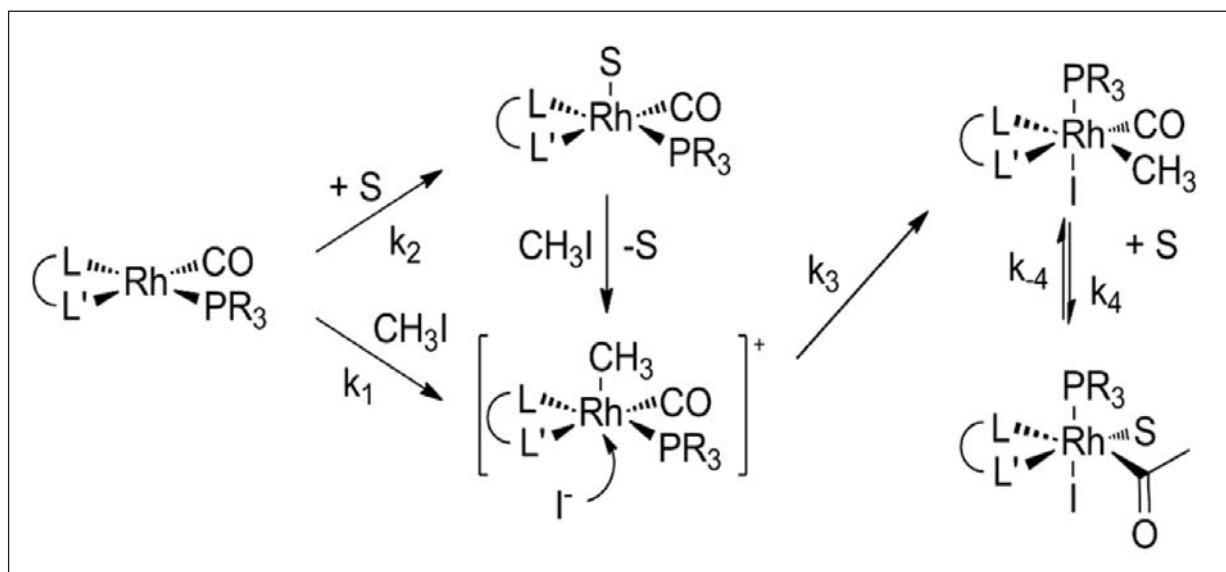
Grafieke waar die pseudo eerste-orde tempokonstantes vir die oksidatiewe addisiereaksie teen  $[\text{CH}_3\text{I}]$  gestip word, gee lineêre verwantskappe met nie-nul afsnitte (behalwe vir metanoloplossing wat 'n nul-afsnit binne foutgrense gee) volgens vergelyking 1.1, wat vertolk kan word in terme van die reaksieskema (Skema 1.1).

$$k_{wg} = k_1[\text{CH}_3\text{I}] + k_2 \quad 1.1$$

In hierdie konteks kan gemeld word dat die voorgestelde tempo-bepalende  $k_2$ -pad dieselfde is as vir die oplosmiddelafhanklike pad van vierkantig-planêre substitusiereaksies. Dieselfde resultaat is ook vir die oksidatiewe addisie van  $\text{CH}_3\text{I}$  aan  $[\text{Rh}(\text{kupf})(\text{CO})(\text{PR}_3)]$  verkry. (Basson et al., 1987).

Die  $k_1$ - en  $k_2$ -waardes wat op hierdie manier bepaal is, word in Tabel 1.8 vir oplosmiddelwisseling en in Tabel 1.9 vir fosfenwisseling weergegee. Die volgende aktiveringsparameters is deur gebruikmaking van die Eyring-verwantskap by vier temperature in aseton bepaal:  $\Delta S^\ddagger_1 = -190(25)$  en  $\Delta S^\ddagger_2 = -230(33) \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H^\ddagger_1 = 33(6)$  en  $\Delta H^\ddagger_2 = 28(9) \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Vergelyking van die tempokonstantes in Tabel 1.8 met die diëlektriese konstantes en oplosmiddel donositeite toon dat in die algemeen, meer polêre en/of beter elektron-skenkende oplosmiddels die oksidatiewe addisie versnel. Dit kan gesien word as 'n aanduiding dat 'n funksie van die oplosmiddel is om die ladingskeiding gedurende die herrangskikking en vorming van die vyfgekoördineerde intermediêr ( $k_1$  pad) te vergemaklik, soos ook duidelik is uit die groot negatiewe aktiveringsentropie in asetonoplossing. Die groter rol van polariteit in vergelyking met donositeit in die geval van die  $k_1$ -reaksie kan gesien word uit die dramatiese toename in die  $k_1$  tempokonstantes met stygende diëlektriese konstantes. Die wisselende donositeitswaardes van die betrokke oplosmiddels blyk nie 'n betekenisvolle invloed op hierdie verwantskap te hê nie. Ten einde 'n meer realistiese vergelyking tussen die  $k_1$ - en  $k_2$ -waardes te tref, is laasgenoemde gedeel deur die betrokke oplosmiddelkonsentrasie ( $\text{mol dm}^{-3}$ ) om die tweede-orde tempokonstantes,  $k'_2$  te verkry. ( $[S] = \text{digtheid} \times 1000/\text{molêre massa}$ ) Die  $k_1/k'_2$ -verhouding is dus 'n maatstaf van die kompetisie tussen die  $\text{CH}_3\text{I}$ - en oplosmiddel-afhanklike paaie. In die geval van DMSO, wat bekend is as 'n oplosmiddel met 'n goeie koördineringsvermoë (Baranovskii et al., 1973), raak die  $k_2$ -pad meer



SKEMA 1.1: Voorgestelde meganisme vir die oksidatiewe addisie van  $\text{CH}_3\text{I}$  aan  $[\text{Rh}(\text{neokupf})(\text{CO})(\text{PR}_3)]$ , waar die neokupferraatligand deur  $\text{LL}'$  en die oplosmiddel deur  $\text{S}$  verteenwoordig word.

TABEL 1.8: Oplosmiddelinvloed op die oksidatiewe addisie van  $\text{CH}_3\text{I}$  aan  $[\text{Rh}(\text{neokupf})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$  by  $25.0^\circ \text{C}$ . ( $\epsilon =$  diëlektriese konstante en  $D_n =$  oplosmiddel donositeit, volgens Mayer en Gutman (1975)).

Oplosmiddel	$\epsilon$	$D_n$	$10^3 k_1$ ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$10^4 k_2$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$10^5 k'_2$ ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$k_1/k'_2$
Benseen	2.3	0.1	0.0137(3)	0.004(2)	0.0036	381
THF	7.6	20.0	0.224(4)	1.90(3)	1.58	14
2-MeTHF	7.6	20.0	0.229(3)	1.61(4)	1.63	14
Etielasetaat	6.0	17.1	0.31(4)	0.12(3)	0.12	258
Asetoon	20.7	17.0	1.41(2)	1.4(1)	1.03	137
Bensonitriël	25.2	11.9	1.95(3)	1.0(2)	1.03	189
Metanol	32.6	19.0	2.7(2)	0.2(1)	—	—
Nitrometaan	35.9	2.7	5.1(2)	0.84(4)	0.45	1133
Asetonitriël	38.0	14.1	5.07(5)	2.0(4)	1.06	478
Dimetielsulfoksied	45.0	29.8	8.4(1)	9.5(7)	6.75	124



**TABEL 1.9:** Tempokonstantes vir die oksidatiewe addisie van  $\text{CH}_3\text{I}$  aan  $[\text{Rh}(\text{neokupf})(\text{CO})(\text{PR}_3)]$  en  $[\text{Rh}(\text{kupf})(\text{CO})(\text{PR}_3)]$  komplekse in aseton by  $25.0\text{ }^\circ\text{C}$ . ( $\theta$  = Tolman keëlhoek in grade;  $\nu$  = Tolman elektroniese parameter in  $\text{cm}^{-1}$  (Tolman, 1977)).

$\text{PR}_3$	$\theta$	$\nu$	Neokupferraat		Kupferraat	
			$10^3k_1$ ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$10^4k_2$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$10^3k_1$ ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$10^4k_2$ ( $\text{s}^{-1}$ )
$\text{P}(\text{p-CIC}_6\text{H}_4)_3$	145	2072.8	0.29(1)	0.73(8)	0.193(8)	1.4(6)
$\text{PPh}_3$	145	2068.9	1.41(2)	1.4(1)	1.22(2)	3.1(1)
$\text{P}(\text{p-MeOC}_6\text{H}_4)_3$	145	2066.1	5.3(2)	1.2(1)	4.20(8)	2.0(5)
$\text{PPh}_2\text{C}_6\text{F}_5$	158	2074.8	0.097(4)	0.46(3)	0.091(6)	0.69(4)
$\text{PCy}_3$	170	2056.4	1.69(2)	1.6(2)	1.94(3)	2.4(2)
$\text{P}(o\text{-Tol})_3$	194	2066.7	0.049(2)	0.05(1)	0.21(2)	1.9(2)

prominent relatief tot die  $k_1$ -pad, wanneer dit byvoorbeeld met benseen vergelyk word. Op soortgelyke wyse kan redeneer word dat die kleiner verhouding vir aseton in vergelyking met asetonitriël die neiging in donorvermoë weerspieël, maar etielasetaat daarenteen, wat feitlik dieselfde donositeit as aseton het, lewer 'n heelwat groter  $k_1/k'_2$ -verhouding. Etilasetaat het 'n laer diëlektriese konstante wat waarskynlik 'n rol speel in die stadiger  $k_1$ -reaksie in vergelyking met  $k_2$ , met 'n gevolglike hoër  $k_1/k'_2$ -verhouding as aseton. Die aard van betrokkenheid van die oplosmiddelmolekuul, veral in die geval van die  $k_2$ -pad, is dus nie voor die hand liggend nie. Die kleiner  $\Delta H^\ddagger$ -waarde vir die  $k_2$  pad, in vergelyking met die  $k_1$ -pad, behoort die tempo van die oplosmiddelpad te kon bevoordeel, maar word teengewerk deur 'n meer negatiewe  $\Delta S^\ddagger$ -waarde. Die groot negatiewe  $\Delta S^\ddagger$ -waarde vir beide reaksiepaaie, maar veral die meer negatiewe waarde vir die  $k_2$ -pad, dui op 'n betekenisvolle graad van polariteitstoename en/of ernstige stereochemiese beperkings gedurende die vorming van die oorgangstoestand. Die afhanklikheid van die  $k_1$ -waardes van die diëlektriese konstante dra by tot die argument ten gunste van 'n voorgestelde polêre oorgangstoestand vir die  $k_1$ -pad, sowel as soortgelyke gedrag van oksidatiewe addisiereaksies met polêre oorgangstoestande. In die geval van die voorgestelde  $k_2$ -pad behoort 'n direkte aanval van die oplosmiddelmolekuul op die metaalsenter, met 'n gevolglike koördinering van die oplosmiddelmolekuul in die kompleks, tot 'n groot mate beïnvloed te word deur die elektrondoneringsvermoë van die betrokke oplosmiddel en sy geneigdheid om te koördineer. Dit is te verwagte dat die polariteit van die oplosmiddel 'n rol sal speel in sodanige aksie. Dit is dus duidelik dat die tempokonstante van die  $k_2$ -pad dus nie 'n eenvoudige verwantskap metenige van die donositeitsaspek of die oplosmiddelpolariteit sal hê nie.

'n Moontlike reaksiemeganisme wat in ooreenstemming met eksperimentele resultate is, word in **Skema 1.1** aangetoon. Hierdie meganisme is ook versoenbaar met die grondtoestand stereochemie van die Rh(I) uitgangstof,  $[\text{Rh}(\text{neokupf})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ , asook die Rh(III) alkiel *cis*-addisie produk,  $[\text{Rh}(\text{neokupf})(\text{CO})(\text{CH}_3)(\text{I})(\text{PPh}_3)]$ .

Die kinetiese data van die oksidatiewe addisie van jodometaan tot die rodium-neokupferraatkomplekse in **Tabel 1.9** toon dat die eerste drie fosfenligande dieselfde ruimtelike vereiste het, maar dat hulle die Lewisbasisiteit

van die Rh(I)-senter verskillend sal beïnvloed as gevolg van elektronegatiwiteitsverskille (Huheey, 1978) van die substituentgroepe. In ooreenstemming daarmee toon die  $k_1$ -pad 'n 18-voud toename van  $\text{P}(p\text{-CIC}_6\text{H}_4)_3$  tot  $\text{P}(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3$ , wat die verwagte neiging vir die nukleofiele aanval op die ( $\text{sp}^3$ )C van jodometaan is. In teenstelling daarmee is al die  $k_2$  waardes, behalwe vir  $\text{P}(o\text{-Tol})_3$  en  $\text{PPh}_2\text{C}_6\text{F}_5$ , dieselfde binne eksperimentele foutgrense. Indien slegs elektroniese effekte (Tolman, 1977) aanwesig was vir die  $k_1$ -pad, sou 'n neiging in die tempo's van  $\text{PCy}_3 > \text{P}(o\text{-Tol})_3 > \text{PPh}_2\text{C}_6\text{F}_5$  verwag word met die drie *p*-gesubsidieerde fosfiene gespasieer tussen die laaste twee.

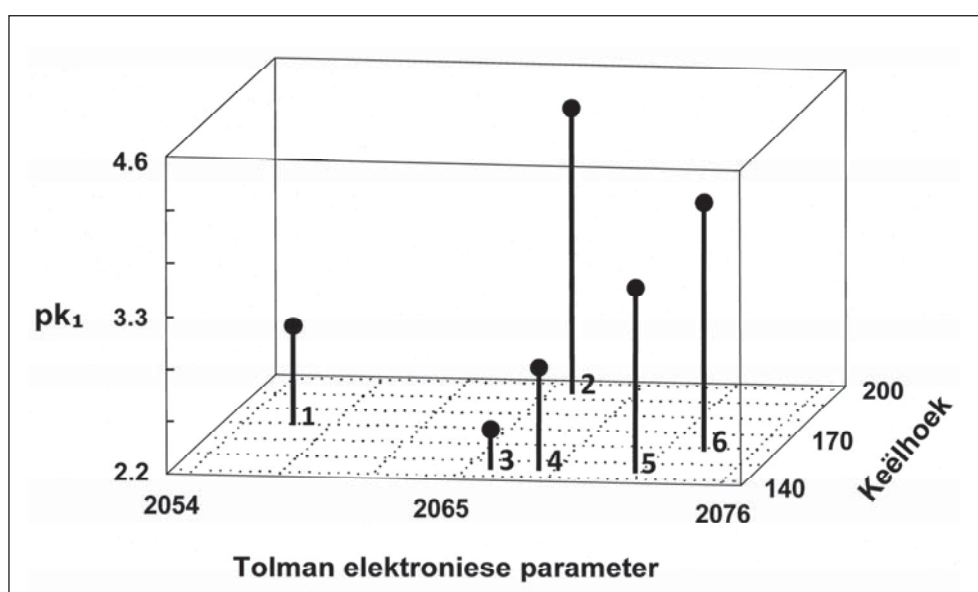
Volgens **Tabel 1.9** is  $k_1(\text{PCy}_3) > k_1(\text{P}(o\text{-Tol})_3)$  (in ooreenstemming met die elektroniese effek), hoewel beide waardes kleiner as dié van die *p*-metoksiefenielfosfiene is, wat aandui dat 'n ruimtelike invloed ook aanwesig is. Soortgelyk is  $\nu_{\text{CO}} = 1955\text{ cm}^{-1}$  vir  $[\text{Rh}(\text{neokupf})(\text{CO})(\text{PCy}_3)]$  en is die Tolman parameter van  $2056.4\text{ cm}^{-1}$  vir  $\text{PCy}_3$  die laagste vir hierdie komplekse, wat aandui dat die goeie  $\sigma$ -doneringsvermoë van  $\text{PCy}_3$  die sterkste potensiele Lewisbasis kompleks vir oksidatiewe addisie tot gevolg het. Hierdie orde word ook weerspieël in die hoër  $\text{p}K_a$ -waarde van 9.7 vir  $\text{PCy}_3$ , in vergelyking met die 2.7 van  $\text{PPh}_3$  (Rahman et al., 1989). Vir  $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ , wat vergelykbaar is met  $\text{P}(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3$  in terme van hul  $\sigma$ -doneringsvermoë, en dus ook dieselfde  $\nu_{\text{CO}}$ -waardes vir hul onderskeie Rh(I) komplekse toon, vind ons onverwags 'n waarde van  $\nu_{\text{CO}} = 2027\text{ cm}^{-1}$  vir die oksidatiewe addisieproduk in asetonmedium, in vergelyking met die  $2050\text{-}2060\text{ cm}^{-1}$  gebied wat verwag sou kon word. Dit dui daarop dat die CO-groep, as gevolg van die uitermatige grootte van die fosfiene, moontlik na 'n posisie kon verskuif wat 'n sterker  $\pi$ -interaksie met die rodiumsenter impliseer. Die  $k_1$  tempokonstante vir  $\text{PPh}_2\text{C}_6\text{F}_5$  is in die verwagte orde wat 'n kleinerige ruimtelike effek aantoon, maar die kleiner  $k_2$ -waarde vir  $\text{PPh}_2\text{C}_6\text{F}_5$  is aanduidend van 'n andersoortige elektroniese effek wanneer  $\text{PPh}_2\text{C}_6\text{F}_5$  vergelyk word met die konstantes van die ander fosfenligande. Hierdie verskynsel kan moontlik toegeskryf word aan 'n buurgroep deelname-effek aangesien 'n *ortho*-gesubsitueerde elektronegatiwe fluooratoom op die fosfiene interaksie met die metaal se  $d_z^2$ -orbitaal kan toon, wat soortgelyk aan die *o*-metoksie-interaksie in *trans*- $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PMe}_2(o\text{-MeOC}_6\text{H}_4))_2]$  is (Miller en Shaw, 1974). In so 'n geval sal die afname in elektrondigtheid op die metaal 'n beperking kon plaas op die  $\pi$ -gebonde stabilisasie van die oorgangstoestand van die oplosmiddelpad.

Wanneer die neokupferraatdata vergelyk word met dié van kupferraat, word die verskil tussen die twee bidentate ligande duidelik. Daar kan verwag word dat neokupferraat, met 'n naftielgroep gebonde aan een van die stikstofatome van die chelaatskelet, 'n sterker Lewisbasis as kupferraat, met 'n fenielgroep in dieselfde posisie, behoort te wees (**Figuur 1.4**). Met neokupferraat aan die rodiumsenter gekoördineer gaan meer elektrondigtheid vir die metaalsenter beskikbaar wees, soos waargeneem kan word in die effens laer CO-strekkingsfrekwensies. Vir  $[\text{Rh}(\text{kupf})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$  is  $\nu_{\text{CO}} = 1982 \text{ cm}^{-1}$ , terwyl vir  $[\text{Rh}(\text{neokupf})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$   $\nu_{\text{CO}} = 1976 \text{ cm}^{-1}$  is. Meer elektrondigtheid op die metaalsenter word geassosieer met vinniger oksidatiewe addisie, soos gesien kan word wanneer die tempokonstantes vir die eerste vier fosfienligande vergelyk word. Met die groter fosfienligande,  $\text{PCy}_3$  en  $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ , speel die grootte van die naftielgroep 'n meer beduidende rol in die ruimtelike vereiste sodat oksidatiewe addisie vertraag word in vergelyking met die kupferraatkomplekse en kleiner  $k_1$ -waardes vir neokupferraat verkry word. Die  $k_2$ -waardes van neokupferraat is kleiner as dié van kupferraat vir die hele spektrum van fosfienligande, wat daarop dui dat dit volgens die  $k_2$ -pad moeiliker vir oplosmiddelmolekuul is om die koördinasiesfeer binne te dring in die geval van neokupferraat, in vergelyking met kupferraat.

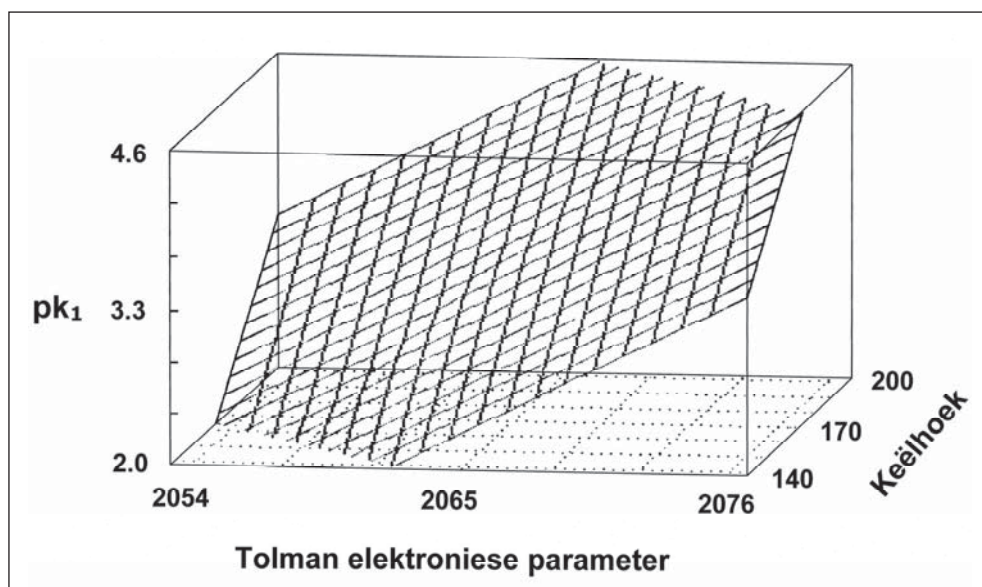
Soos met die meeste studies wat die evaluering van die invloed van fosfienligande, naamlik die relatiewe bydrae van ruimtelike- en elektroniese effekte bestudeer, gee die resultate wat op hierdie wyse aangebied word nie 'n duidelike en kwantifiseerbare beeld van die gedrag van 'n bepaalde sisteem onder sekere kondisies nie. Dit is omdat afleidings meestal gebaseer is op die eensydige vergelyking van tempokostantes met verwysing na óf die ruimtelike óf elektroniese effekte. Om te illustreer, is die tempokonstante

vir  $\text{P}(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3$  byvoorbeeld groter as dié van  $\text{PCy}_3$ , aangesien die ruimtelike behoefte van  $\text{PCy}_3$  groter is, wat oksidatiewe addisie vertraag, maar die  $k_1$ -waarde van  $\text{PCy}_3$  is op sy beurt weer groter as die  $k_1$  van  $\text{PPh}_3$ , 'n veel kleiner ligand maar 'n swakker donor as  $\text{PCy}_3$ , wat gevolglik oksidatiewe addisie tot 'n mindere mate versnel. Deur van Tolman se metode gebruik te maak om tempokonstantes gelyktydig met die ruimtelike en elektroniese effek te vergelyk, kan die totale effek van die fosfienligand beter gekwantifiseer word. So 'n verwantskap is verkry deur die  $\text{pk}_1$ -waardes as vertikale hoogtes op die z-as te stip teen die tweedimensionele steries-elektroniese kaart (**Figuur 1.5**). Die steries-elektroniese kaart soos Tolman dit beskryf het, is saamgestel deur die ruimtelike aanspraak van die fosfienligande, soos weerspieël in Tolman se keëlhoekwaardes, teen die elektroniese parameter te stip.

Soos uit **Figuur 1.5** gesien kan word, gee die datapunte soos gestip reeds die indruk dat hulle 'n vlak in drie dimensies definieer. Deur kleinste-kwadraatmetodes te gebruik is die vergelyking wat die vlak beskryf bereken wat voorgestel kan word soos in **Figuur 1.6**. Vir die oksidatiewe addisie van  $\text{CH}_3\text{I}$  aan  $[\text{Rh}(\text{neokupf})(\text{CO})(\text{PR}_3)]$  by  $25^\circ\text{C}$  in asetoon is die veranderlikes  $a$ ,  $b$  en  $c$  in die vergelyking  $\text{pk}_1 = a\theta + b\nu + c$  bereken as  $a = 0.036(7)$ ,  $b = 0.10(2)$  and  $c = -206(45)$ . Met die wiskundige uitdrukking as maatstaf van die totale fosfienbetrokkenheid in hierdie spesifieke reaksie, kan tempokonstantes vir neokupferraatkomplekse met ander fosfienligande, wat nie in hierdie studie gebruik is nie, bereken word vir hierdie sisteem onder dieselfde oplosmiddel- en temperatuurtoestand. Die enigste vereistes hiervoor is die beskikbaarheid van die Tolman keëlhoek en elektroniese parameter vir die fosfienligand onder bespreking. Volgens Tolman (1977) word die persentasie steriese karakter bereken deur: %



**FIGUUR 1.5:** Driedimensionele voorstelling in die styl van Tolman se publikasie, van die verwantskap tussen  $\text{pk}_1$ , Tolman keëlhoek en Tolman elektroniese parameter vir die oksidatiewe addisie van  $\text{CH}_3\text{I}$  aan  $[\text{Rh}(\text{neokupf})(\text{CO})(\text{PR}_3)]$  by  $25^\circ\text{C}$  in asetoon. Die fosfienligande is soos volg aangedui: (1)  $\text{PCy}_3$ , (2)  $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ , (3)  $\text{P}(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3$ , (4)  $\text{PPh}_3$ , (5)  $\text{P}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3$  en (6)  $\text{PPh}_2\text{C}_6\text{F}_5$ .



**FIGUUR 1.6:** Driedimensionele voorstelling van die vlak wat deur die eksperimentele datapunte soos in Figuur 1.5 aangetoon, gepas kon word.

steriese invloed =  $100[a/(a+b)]$ , wat in die geval van die neokupferraatkomplekse by 25°C in asetoon 'n waarde van 28(8)% steriese invloed lewer. Die relatief lae waarde van steriese betrokkenheid dui moontlik op 'n oorgangstoestand vir die oksidatiewe addisie met die fosfenligand in 'n posisie waar relatief meer ruimte beskikbaar is, byvoorbeeld in die trigonale vlak van 'n trigonale bipyramied.

Wanneer die berekening van steriese betrokkenheid op die kupferraatsisteem toegepas word, word die veranderlikes in die vergelyking verkry as  $a = 0.021(9)$ ,  $b = 0.09(3)$  en  $c = -192(59)$ , met 'n waarde van 19(9)% steriese invloed. Hoewel die foutgrense hoog is, hoofsaaklik as gevolg van 'n onvoldoende aantal datapunte wat in die berekening gebruik is, word die aanduiding tog verkry dat die minder gesubstitueerde kupferraatligand volgens die resultate 'n kleiner ruimtelike vereiste het as die neokupferraatligand. Die verwagting was nie dat die groter naftielgroep van neokupferraat in vergelyking met die feniel van kupferraat 'n groot ruimtelike invloed sou hê nie, as die struktuur van die ligand in ag geneem word met die aromatiesse substituent wat redelik verwyderd is van die metaalsenter.

Krities beskou, is die driedimensionele vlak wat op hierdie wyse bereken word, waar die eienskappe van die fosfenligande as manipuleerder van die sisteem gebruik word, eintlik aanduidend van die ruimtelike aanspraak van die bidentate ligand, gewoos teen elektroniese invloede. 'n Unieke resultaat word dus vir elke bidentate ligand verkry (uitgedruk as 'n wiskundige verband, verteenwoordigend van 'n unieke ortogonale vlak) wat veel verder strek as 'n vereenvoudigde vergelyking van bythoeke van bidentate ligande. Die verskillende gedrag van die twee sisteme, neokupferraat en kupferraat, wat dieselfde chelaatskelet deel, dien as bevestiging hiervoor.

## Slotsom

Uit die resultate is dit duidelik dat struktuur 'n belangrike rol in reaktiwiteit speel. Die variasie in reaksietempo's met die wisseling in fosfenligande in terme van elektroniese en steriese effek dui op die noodsaaklikheid om die twee bepalende eienskappe van fosfenligande op 'n sistematiese manier met die eksperimentele resultate in verband te bring. Die verwantskap soos wat Tolman in sy oorsigartikel bespreek het, blyk van toepassing te wees op kinetiese data waar die gedrag van die metaalkompleks afhanklik van die elektroniese en steriese invloede van die ligande is. Deur die res van die ligande dieselfde te hou en die fosfenligand te varieer kon 'n verband met die invloede verkry word. Op hierdie manier is gepoog om die effekte van die fosfenligande te skei en kon 'n gekwantifiseerde resultaat in terme van die belangrikheid van elke effek verkry word, wat met 'n meer uitgebreide studie van 'n groter variasie van fosfenligande, sal lei tot meer akkurate resultate.

Indien hierdie hantering van data uitgebrei sou word na veelvoudige ander bidentate ligande waarvan die komplekse betrokke is in 'n spesifieke tipe reaksie, soos in hierdie geval oksidatiewe addisie, kan 'n meer doeltreffende keuse van die samestelling van komplekse vir gebruik in katalise moontlik wees. Hierdie verwantskap, soos hier uiteengesit, kan aangepas word om 'n spesifieke kataliseienskap, soos byvoorbeeld die aard van die produk, hetsy lineêr of vertak asook die relatiewe verhouding daarvan, te stip teen die ligandeienskappe, wat weereens seleksie vir 'n spesifieke doel op 'n berekende wyse moontlik maak.

## Erkenning

Die outeur bedank die Suid-Afrikaanse Navorsingstigting (SA NRF) en THRIP, asook die Universiteit van die Vrystaat se navorsingsfonds vir finansiële ondersteuning. Die menings uitgespreek verteenwoordig nie noodwendig dié van die NRF nie.

## Verwysings

- Appleton PC, Clark HC, Manzer LE. 1973. The *trans*-influence: its measurement and significance. *Coordination Chemistry Reviews* 10, 335-422.
- Baranovskii VI, Kukushkin YN, Panina NS, Panin AI. 1973. Electronic structure and electron donating properties of dimethyl sulphoxide. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 18, 844-847.
- Basson SS, Leipoldt JG, Potgieter IM, Roodt A, Van der Walt TJ. 1986a. Crystal structure of *cis*-diiodo(2,4-pentanedionato-O, O') bis(triphenylphosphine) rhodium(III). *Inorganica Chimica Acta* 119, L9.
- Basson SS, Leipoldt JG, Roodt A, Venter JA. 1986b. Crystal structure of carbonyl(*N*-hydroxy-*N*-nitrosobenzaminato-O, O')-triphenylphosphinerhodium(I). *Inorganica Chimica Acta* 118, L45-L47.
- Basson SS, Leipoldt JG, Roodt A, Venter JA. 1987. Mechanism for the oxidative addition of iodomethane to carbonyl(*N*-hydroxy-*N*-nitrosobenzaminato-O, O')-triarylphosphinerhodium(I) complexes and crystal structure of [Rh(cupf)(CO)(CH<sub>3</sub>)(I)(PPh<sub>3</sub>)]. *Inorganica Chimica Acta* 128, 31-37.
- Basson SS, Leipoldt JG, Venter JA. 1990. Structure of pentacoordinated *b*-carbonyl *l*-*cd*-(*N*-hydroxy-*N*-nitrosobenzaminato-O, O')-*aebis*(triphenylphosphine) rhodium(I). *Acta Crystallographica* C46, 1324-1326.
- Basson SS, Leipoldt JG, Purcell W, Venter JA. 1992. Structure of carbonyl(*N*-hydroxy-*N*-nitrosobenzaminato-O, O')(4-methyl-2,6,7-trioxo-1-phosphabicyclo [2.2.2]octane) rhodium(I). *Acta Crystallographica* C48, 171-173.
- Brandenburg K, Brendt M. 2001. DIAMOND, Release 2.1e. Crystal Impact GbR, Postfach 1251, D53002 Bonn, Germany.
- Brink A, Roodt A, Steyl G, Visser HG. 2010. Steric vs. electronic anomaly observed from iodomethane oxidative addition to tertiary phosphine modified rhodium(I) acetylacetonato complexes following progressive phenyl replacement by cyclohexyl [PR<sub>3</sub> = PPh<sub>3</sub>, PPh<sub>2</sub>Cy, PPhCy<sub>2</sub> and PCy<sub>3</sub>]. *Dalton Transactions* 39, 5572-5578.
- Cano M, Heras JV, Lobo MA, Pinilla E, Monge MA. 1992. Mono- and binuclear quinaldinato complexes of rhodium with (PNP) donor ligands. Crystal structure of [Rh<sub>2</sub>(quin)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(μ-dppm)]. Oxidative addition reactions. *Polyhedron* 11, 2679-1573.
- Casey CP, Paulsen EL, Beuttenmueller EW, Proft BR, Petrovich LM, Matter BA, Powell DR. 1997. Electron withdrawing substituents on equatorial and apical phosphines have opposite effects on the regioselectivity of rhodium catalyzed hydroformylation. *Journal of the American Chemical Society* 119, 11817-11825.
- Casey CP, Whitaker GT. 1990. The natural bite angle of chelating diphosphines. *Israel Journal of Chemistry* 30, 299-304.
- Collman JP, Christian PA, Current S, Denisevich P, Halbert TR, Schmittou EC, Hodgson KO. 1976. Molecular structure of *trans*-methylido [difluoro [3,3'-(trimethylenedinitrilo) bis (2-pentanone oximato)] borate] rhodium (III). *Inorganic Chemistry* 15, 223-227.
- Conradie J. 1999. Chemical kinetics, electrochemistry and structural aspects of ferrocene-containing β-diketonato complexes of rhodium(I) and iridium(I). PhD Tesis, Universiteit van die Vrystaat, Bloemfontein, Suid-Afrika.
- Conradie J, Swarts JC. 2009. Oxidative addition of CH<sub>3</sub>I and CO migratory insertion in a series of ferrocene-containing carbonyl phosphine β-diketonato rhodium(I) complexes. *Organometallics* 28, 1018-1026.
- Conradie MM, Conradie J. 2011. Methyl iodide oxidative addition to [Rh(acac) (CO) (PPh<sub>3</sub>)]: an experimental and theoretical study of the stereochemistry of the products and the reaction mechanism. *Dalton Transactions* 40, 8226-8237.
- Cromer DT, Mann J. 1968. X-ray scattering factors computed from numerical Hartree-Fock wave functions. *Acta Crystallographica* A24, 321-324.
- Damoense LJ. 2000. Fundamental aspects of selected rhodium complexes in homogeneous catalytic acetic acid production. PhD Tesis, Universiteit van die Vrystaat, Bloemfontein, Suid-Afrika.
- Deeming AJ, Shaw BL. 1969. Oxidative addition of allylic halides to complexes of the type *trans*-[IrCl(CO)L<sub>2</sub>](L = dimethylphenyl- and methylphenylphosphine and dimethylphenylarsine). *Journal of the Chemical Society A*, 1562-1567.
- Elmakki MAE. 2018. Crystallographic and mechanistic study of iodomethane oxidative addition to Rh(I) complexes comprising sterically restrained bidentate ligands. PhD Tesis, Universiteit van die Vrystaat, Bloemfontein, Suid-Afrika.
- Fey N, Orpen AG, Harvey JN. 2009. Building ligand knowledge bases for organometallic chemistry: Computational description of phosphorus (III)-donor ligands and the metal-phosphorus bond. *Coordination Chemistry Reviews* 253, 704-722.
- Gonsalvi L, Adams H, Sunley GJ, Ditzel E, Haynes A. 2002. Steric and electronic effects on the reactivity of Rh and Ir complexes containing P-S, P-P, and P-O ligands. Implications for the effects of chelate ligands in catalysis. *Journal of the American Chemical Society* 124, 13597-13612.
- Goswami K, Singh MM. 1980. Di and monocarbonyl complexes of rhodium(I) containing singly charged bidentate ligands. *Transition Metal Chemistry* 5, 83-85.
- Haynes A, Maitlis PM, Morris GE, Sunley GJ, Adams H, Badger PW, et al 2004. Promotion of iridium-catalyzed methanol carbonylation: mechanistic studies of the Cativa Process. *Journal of the American Chemical Society* 126, 2847-2861.
- Huheey JE. 1978. *Inorganic chemistry*, 2nd Ed., Harper & Row, New York.
- International Tables for X-Ray Crystallography, 1962. Vol III, p216 Birmingham: Kynoch Press.
- Janse van Rensburg JM, Roodt A, Muller A, Meijboom R. 2005. Carbonyl(8-hydroxyquinolinato)[tris(2,6-dimethyl-phenyl)phosphite] rhodium(I). *Acta Crystallographica* E61, m1741-m1743.
- Joerg S, Drago RS, Sales S. 1998. Reactivity of phosphorus donors. *Organometallics* 17, 589-599.
- Jover J, Fey N. 2013. Screening substituent and backbone effects on the properties of bidentate P,P-donor ligands (LKB-PPscreen). *Dalton Transactions* 42, 172-181.
- Leipoldt JG, Basson SS, Botha LJ. 1990. The oxidative addition of iodomethane to thioacetylacetonatocarbonylphosphine-rhodium(I) complexes. *Inorganica Chimica Acta* 168, 215-220.
- Maitlis PM, Haynes A, Sunley GJ, Howard MJ. 1996. Methanol carbonylation revisited: thirty years on. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* 2187-2196.
- Mayer U, Gutman V. 1975. The functional approach to ionization phenomena in solutions. *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* 17, 189-230.
- Miller EM, Shaw BL. 1974. Kinetic and other studies on oxidative addition reactions of iridium phosphine complexes of the type *trans*-[IrCl(CO)(PMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](R = Ph, *o*-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, or *p*-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* 480-485.
- Muller AJ, Conradie J, Purcell W, Basson SS, Venter JA. 2010. Characterization and oxidative addition reactions of different rhodium and iridium triazoloto complexes. *South African Journal of Chemistry* 63, 11-19.
- Pearson RG, Poulos AT. 1979. Mechanism of oxidative addition of allylic halides to iridium(I) complexes. *Inorganica Chimica Acta* 34, 67-76.
- Purcell W, Conradie J, Chiweshe TT, Venter JA, Visser HG, Coetzee MP. 2013. Characterization of acetylacetonato carbonyl diphenyl-2-pyridylphosphine rhodium(I): Comparison with other carbonyl complexes. *Journal of Molecular Structure* 1038, 220-229.
- Rahman MM, Liu HY, Eriks K, Prock A, Giering WP. 1989. Quantitative analysis of ligand effects. Part 3. Separation of phosphorus(III) ligands into pure sigma-donors and sigma-donor/pi-acceptors. Comparison of basicity and sigma-donicity. *Organometallics* 8, 1-7.
- Roodt A, Otto S, Steyl GJ. 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* 245,121-13.
- Roodt A, Visser HG, Brink A. 2011. Structure/reactivity relationships and mechanism from X-ray data and spectroscopic kinetic analysis. *Crystallographic Reviews* 17, 241-280.
- Sheldrick GM. 1976. SHELX76, Program for crystal structure determination, University of Cambridge, England.
- Spek AL. 2005. PLATON, A multipurpose crystallographic tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands.
- Spek AL. 2003. Single-crystal structure validation with the program PLATON. *Journal of Applied Crystallography* 36, 7-13.
- Steyl G, Roodt A. 2005. Carbonyl(triphenylarsine)(tropolonato)rhodium(I). *Acta Crystallographica* E61, m1212-m1214.
- Stille JK, Lau KSY. 1977. Mechanisms of oxidative addition of organic halides to Group 8 transition-metal complexes. *Accounts of Chemical Research*, 10, 434-442.
- Tamaki K, Okabe N. 1998. Diaquabis[*N*-(1-naphthyl)-*N*-nitroso-hydroxylaminato-O, O']cobalt(II). *Acta Crystallographica* C54, 195-197.
- Terblans YM, Basson SS, Purcell W, Lamprecht GJ. 1995. (η<sup>4</sup>-1,5-Cyclooctadiene)(iodo)(methyl)(thioacetylacetonato)iridium(III). *Acta Crystallographica* C51, 1748-1750.

- Tolman CA. 1977. Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. *Chemical Reviews* 77, 313-348.
- Van Aswegen KG, Leipoldt JG, Potgieter IM, Lamprecht GJ, Roodt A, Van Zyl GJ. 1991. The crystal structure of the acetone adduct of trans-methyliodo-8-hydroxyquinolinatocarbonyltriphenylphosphinerhodium(III). *Transition Metal Chemistry* 16, 369-371.
- Varshavskii YS, Cherkasova TG. 1967. A simple method for preparing acetylacetonatodicarbonylrhodium(I). *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 12, 899.
- Venter JA, Purcell W, Visser HG. 2009a. Di- $\mu$ -iodido-bis[acetyl(4-methyl-2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo[2.2.2]octane)(*N*-nitroso-*N*-oxidoaniline- $\kappa^2O,O'$ )rhodium(III)]. *Acta Crystallographica*, E65, m1528-m1529.
- Venter, J.A., Purcell, W., Visser, H.G., Muller, T.J., 2009b. Carbonyl(*N*-nitroso-*N*-oxido-1-naphthylamine- $\kappa^2O,O'$ )(triphenylphosphine- $\kappa P$ )rhodium(I) acetone solvate. *Acta Crystallographica* E65, m1578.
- Warsink S, Otto S, Kotze RPD, Janse van Rensburg IJM, Venter JA, Botha E, Roodt A. 2018. Kinetic-mechanistic and solid state study of the iodomethane oxidative addition to and migratory insertion in [rhodium(S,O-BdiPT or N,Oox)(CO)(PR1R2R3)] complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry* 32, 3615-3625.
- Wilson MR, Liu H, Prock A, Giering WP. 1993. Reinvestigation of the oxidative addition of methyl iodide, hydrogen, and oxygen to Ir(CO)(Cl)L2. Quantitative analysis of ligand effects (QALE). *Organometallics* 12, 2044-2050.
- Wojcicki A. 1973. Insertion reactions of transition metal-carbon  $\sigma$ -bonded compounds I: Carbon monoxide insertion. *Advances in Organometallic Chemistry* 11, 87-145.

# Bylaag A

**TABEL A.1:** Atoomkoördinate ( $\times 10^4$ ) en ekwivalente isotropiese verplasingsparameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) van  $[\text{Rh}(\text{neokupf})(\text{CO})(\text{CH}_3)(\text{I})(\text{PPh}_3)]_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{12}$  met benaderde standaardafwykings in hakies.  $U_{\text{eq}}$  word gedefinieer as  $U_{\text{eq}} = (\frac{1}{3})\sum_i [U_{ij}(a_i^*a_j^*)](a_i a_j)$ .

Atoom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Rh	3782(1)	1806(1)	1231(1)	46(1)
I	5360(1)	4341(1)	3446(1)	79(1)
P	2321(2)	-360(2)	-681(2)	46(1)
O(1)	3496(10)	4095(13)	583(10)	140(4)
O(2)	4155(5)	371(7)	1875(5)	55(1)
O(3)	2334(6)	246(9)	1333(6)	73(2)
N(1)	2423(7)	-667(11)	1788(7)	74(2)
N(2)	3343(6)	-589(9)	2050(6)	53(2)
C(1)	3539(11)	3217(12)	805(10)	88(3)
C(2)	5293(11)	3125(17)	1220(11)	119(5)
C(11)	2837(7)	191(11)	-1503(7)	54(2)
C(12)	3207(9)	-534(14)	-1809(8)	71(2)
C(13)	3658(11)	23(18)	-2386(10)	96(3)
C(14)	3700(11)	1226(18)	-2671(10)	94(3)
C(15)	3323(10)	1956(13)	-2381(10)	84(3)
C(16)	2917(10)	1444(13)	-1762(9)	73(2)
C(21)	1921(7)	-2385(9)	-786(7)	50(2)
C(22)	666(8)	-3955(11)	-1365(8)	66(2)
C(23)	403(9)	-5461(11)	-1421(10)	85(3)
C(24)	1332(10)	-5520(12)	-954(10)	84(3)
C(25)	2607(10)	-3928(13)	-359(9)	80(3)
C(26)	2892(8)	-2407(11)	-282(7)	59(2)
C(31)	804(6)	-912(10)	-1564(7)	53(2)
C(32)	-17(9)	-1859(15)	-2739(9)	90(3)
C(33)	-1171(9)	-2240(17)	-3408(12)	116(5)
C(34)	1489(10)	-1685(16)	-2906(13)	100(4)
C(35)	-693(10)	-782(15)	-1757(12)	89(3)
C(36)	476(8)	-358(12)	-1042(10)	70(2)
C(41)	3435(7)	-1708(11)	2456(7)	56(2)
C(42)	2376(9)	-3457(12)	1820(10)	75(3)
C(43)	2413(10)	-4642(14)	2158(11)	87(3)
C(44)	3531(11)	-3978(15)	3159(12)	90(3)
C(45)	4666(9)	-2141(13)	3893(8)	65(2)
C(46)	5827(10)	-1447(16)	4939(9)	72(3)
C(47)	6859(11)	206(17)	5588(9)	81(3)
C(48)	6838(10)	1416(15)	5277(9)	80(3)
C(49)	5747(8)	874(12)	4272(7)	62(2)
C(410)	4624(8)	-958(12)	3529(7)	59(2)
C(111)	9169(42)	6196(76)	4111(51)	431(59)
C(112)	9149(25)	7465(61)	4051(27)	218(18)
C(113)	9640(38)	8004(52)	3728(30)	188(12)
C(114)	9847(71)	7458(126)	4408(26)	338(36)
C(115)	9625(42)	6158(65)	4159(43)	199(20)

**TABEL A.2:** Bindingslengtes ( $\text{\AA}$ ) van  $[\text{Rh}(\text{neokupf})(\text{CO})(\text{CH}_3)(\text{I})(\text{PPh}_3)]_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{12}$  met benaderde standaardafwykings in hakies.

Binding	Lengte ( $\text{\AA}$ )	Binding	Lengte ( $\text{\AA}$ )
Rh-C(1)	1.827(10)	C(31)-C(32)	1.357(13)
Rh-O(2)	2.074(5)	C(31)-C(36)	1.397(12)
Rh-C(2)	2.092(14)	C(32)-C(33)	1.405(13)
Rh-O(3)	2.128(6)	C(33)-C(34)	1.36(2)
Rh-P	2.307(2)	C(34)-C(35)	1.33(2)
Rh-I	2.7111(14)	C(35)-C(36)	1.405(12)
P-C(21)	1.807(7)	C(41)-C(42)	1.353(12)
P-C(11)	1.818(8)	C(41)-C(410)	1.425(11)
P-C(31)	1.819(6)	C(43)-C(44)	1.35(2)
O(1)-C(1)	1.036(11)	C(43)-C(42)	1.409(13)
O(3)-N(1)	1.265(9)	C(44)-C(45)	1.426(14)
O(2)-N(2)	1.344(8)	C(45)-C(46)	1.404(12)
N(1)-N(2)	1.308(9)	C(45)-C(410)	1.428(11)
N(2)-C(41)	1.422(9)	C(410)-C(49)	1.420(12)
C(11)-C(16)	1.364(12)	C(46)-C(47)	1.287(14)
C(11)-C(12)	1.374(11)	C(47)-C(48)	1.408(14)
C(12)-C(13)	1.397(14)	C(48)-C(49)	1.376(12)
C(13)-C(14)	1.35(2)	C(111)-C(115)	0.74(10)
C(14)-C(15)	1.38(2)	C(111)-C(113)	1.90(10)
C(15)-C(16)	1.405(14)	C(111)-C(112)	1.36(11)
C(21)-C(22)	1.395(10)	C(111)-C(114)	0.98(13)
C(21)-C(26)	1.400(9)	C(112)-C(114)	1.00(7)
C(22)-C(23)	1.369(12)	C(112)-C(115)	1.90(7)
C(23)-C(24)	1.369(13)	C(113)-C(114)	1.23(8)
C(24)-C(25)	1.415(14)	C(115)-C(114)	1.16(9)
C(25)-C(26)	1.367(11)		

**TABEL A.3:** Bindingshoeke ( $^\circ$ ) van  $[\text{Rh}(\text{neokupf})(\text{CO})(\text{CH}_3)(\text{I})(\text{PPh}_3)]_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{12}$  met benaderde standaardafwykings in hakies.

Binding	Hoek ( $^\circ$ )	Binding	Hoek ( $^\circ$ )
C(1)-Rh-O(2)	174.6(4)	C(23)-C(24)-C(25)	117.2(8)
C(1)-Rh-C(2)	86.2(6)	C(26)-C(25)-C(24)	121.3(8)
O(2)-Rh-C(2)	94.5(4)	C(25)-C(26)-C(21)	120.5(8)
C(1)-Rh-O(3)	102.9(4)	C(32)-C(31)-C(36)	119.4(7)
O(2)-Rh-O(3)	76.3(2)	C(32)-C(31)-P	120.1(6)
C(2)-Rh-O(3)	170.8(4)	C(36)-C(31)-P	120.5(6)
C(1)-Rh-P	91.7(3)	C(31)-C(32)-C(33)	119.3(11)
O(2)-Rh-P	93.7(2)	C(34)-C(33)-C(32)	121.6(12)
C(2)-Rh-P	92.1(3)	C(35)-C(34)-C(33)	118.8(9)
O(3)-Rh-P	88.0(2)	C(34)-C(35)-C(36)	122.2(10)
C(1)-Rh-I	85.9(3)	C(31)-C(36)-C(35)	118.6(10)
O(2)-Rh-I	88.7(2)	C(42)-C(41)-N(2)	118.7(7)
C(2)-Rh-I	91.2(3)	C(42)-C(41)-C(410)	121.8(8)
O(3)-Rh-I	89.1(2)	N(2)-C(41)-C(410)	119.4(7)
P-Rh-I	175.75(5)	C(44)-C(43)-C(42)	118.1(9)
C(21)-P-C(11)	107.3(4)	C(41)-C(42)-C(43)	121.5(9)
C(21)-P-C(31)	106.5(3)	C(43)-C(44)-C(45)	123.1(9)
C(11)-P-C(31)	101.7(4)	C(46)-C(45)-C(44)	123.2(8)
C(21)-P-Rh	111.0(3)	C(46)-C(45)-C(410)	118.6(9)
C(11)-P-Rh	115.2(3)	C(44)-C(45)-C(410)	118.2(8)
C(31)-P-Rh	114.3(3)	C(49)-C(410)-C(41)	124.7(7)
N(1)-O(3)-Rh	115.3(5)	C(49)-C(410)-C(45)	118.1(8)
N(2)-O(2)-Rh	108.9(3)	C(41)-C(410)-C(45)	117.1(8)
N(1)-N(2)-O(2)	124.7(6)	C(47)-C(46)-C(45)	123.2(9)
N(1)-N(2)-C(41)	118.4(7)	C(46)-C(47)-C(48)	119.7(9)
O(2)-N(2)-C(41)	116.6(5)	C(49)-C(48)-C(47)	121.7(10)
O(3)-N(1)-N(2)	114.4(8)	C(48)-C(49)-C(410)	118.6(8)
O(1)-C(1)-Rh	173.7(13)	C(115)-C(111)-C(114)	84(7)
C(16)-C(11)-C(12)	119.8(8)	C(114)-C(111)-C(112)	47(7)
C(16)-C(11)-P	117.6(6)	C(115)-C(111)-C(113)	95(10)
C(12)-C(11)-P	122.5(6)	C(114)-C(112)-C(113)	72(5)
C(11)-C(12)-C(13)	119.3(9)	C(114)-C(112)-C(111)	46(7)
C(14)-C(13)-C(12)	120.7(9)	C(113)-C(112)-C(111)	101(4)
C(13)-C(14)-C(15)	120.9(9)	C(113)-C(112)-C(115)	85(3)
C(14)-C(15)-C(16)	118.3(9)	C(111)-C(115)-C(116)	57(8)
C(11)-C(16)-C(15)	121.0(9)	C(111)-C(114)-C(112)	86(10)
C(22)-C(21)-C(26)	118.1(7)	C(112)-C(114)-C(115)	122(10)
C(22)-C(21)-P	122.3(5)	C(111)-C(114)-C(113)	118(7)
C(26)-C(21)-P	119.6(6)	C(112)-C(114)-C(113)	57(5)
C(23)-C(22)-C(21)	120.6(7)	C(115)-C(114)-C(113)	122(5)
C(22)-C(23)-C(24)	122.3(8)		

**TABEL A.4:** Anisotropiese verplasingparameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) van  $[\text{Rh}(\text{neokupf})(\text{CO})(\text{CH}_3)_2(\text{I})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{C}_5\text{H}_{12}$  met benaderde standaardafwykings in hakies. Die eksponent van die anisotropiese verplasingfaktor word beskryf deur:  $-2\tau^2(\text{h}^2\text{a}^2\text{U}_{11} + \text{k}^2\text{b}^2\text{U}_{22} + \text{l}^2\text{c}^2\text{U}_{33} + 2\text{k}\text{l}\text{b}^*\text{c}^*\text{U}_{23} + 2\text{h}\text{l}\text{a}^*\text{c}^*\text{U}_{13} + 2\text{h}\text{k}\text{a}^*\text{b}^*\text{U}_{12})$ .

Atoom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Rh	48(1)	56(1)	50(1)	31(1)	35(1)	39(1)
I	92(1)	76(1)	56(1)	27(1)	42(1)	59(1)
P	48(1)	59(1)	50(1)	32(1)	37(1)	40(1)
O(1)	151(8)	130(7)	147(9)	79(7)	80(7)	115(7)
O(2)	59(3)	71(3)	63(3)	43(3)	45(3)	50(3)
O(3)	80(4)	105(4)	76(4)	54(4)	61(4)	71(4)
N(1)	83(5)	92(5)	62(5)	46(4)	44(4)	69(4)
N(2)	54(3)	80(4)	55(4)	43(3)	40(3)	54(3)
C(1)	116(8)	64(5)	80(7)	49(5)	62(6)	61(6)
C(2)	89(8)	120(9)	64(7)	8(7)	28(6)	63(7)
C(11)	59(4)	73(5)	51(4)	38(4)	43(4)	48(4)
C(12)	81(6)	115(7)	82(6)	65(6)	70(5)	79(6)
C(13)	111(8)	147(10)	97(8)	66(8)	86(7)	100(8)
C(14)	104(8)	149(10)	100(8)	92(8)	93(7)	89(8)
C(15)	90(7)	75(6)	93(8)	51(6)	66(6)	53(5)
C(16)	99(7)	93(6)	90(7)	61(6)	81(6)	72(6)
C(21)	49(4)	56(4)	57(4)	28(3)	39(4)	38(3)
C(22)	60(4)	69(5)	76(6)	36(5)	48(5)	44(4)
C(23)	70(5)	54(4)	108(8)	36(5)	57(6)	35(4)
C(24)	93(7)	64(5)	108(8)	47(6)	69(7)	57(5)
C(25)	98(7)	89(6)	87(7)	49(6)	61(6)	77(6)
C(26)	56(4)	69(4)	65(5)	37(4)	42(4)	45(4)
C(31)	41(3)	68(4)	57(5)	33(4)	34(3)	39(3)
C(32)	66(5)	120(8)	61(6)	31(6)	35(5)	62(6)
C(33)	49(5)	132(10)	87(8)	48(8)	14(6)	56(6)
C(34)	65(6)	117(9)	133(12)	79(9)	60(8)	70(7)
C(35)	80(6)	110(8)	133(11)	72(8)	79(8)	80(6)
C(36)	67(5)	87(6)	100(7)	57(6)	63(5)	62(5)
C(41)	57(4)	69(4)	69(5)	43(4)	48(4)	47(4)
C(42)	69(5)	81(6)	99(7)	59(6)	59(5)	55(5)
C(43)	83(6)	79(6)	121(9)	62(7)	78(7)	54(5)
C(44)	109(8)	102(7)	136(10)	90(8)	99(8)	86(7)
C(45)	92(6)	97(6)	86(6)	70(5)	77(6)	79(6)
C(46)	82(6)	126(8)	77(6)	80(6)	63(6)	87(6)
C(47)	94(7)	140(9)	69(6)	69(7)	65(6)	93(8)
C(48)	77(6)	108(7)	64(6)	45(6)	45(5)	67(6)
C(49)	67(5)	78(5)	60(5)	38(4)	47(4)	52(4)
C(410)	72(5)	95(6)	72(5)	57(5)	62(5)	69(5)
C(111)	121(26)	269(47)	177(37)	-126(37)	84(26)	-123(27)
C(112)	91(13)	382(45)	103(17)	54(24)	39(13)	161(23)
C(113)	216(25)	337(37)	184(28)	168(27)	161(25)	230(29)
C(114)	355(74)	558(111)	72(16)	91(37)	121(31)	327(85)
C(115)	177(32)	177(37)	207(35)	38(28)	146(29)	98(33)

**TABEL A.5:** Waterstof koördinate ( $\text{\AA} \times 10^4$ ) en isotropiese verplasingparameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) van  $[\text{Rh}(\text{neokupf})(\text{CO})(\text{CH}_3)_2(\text{I})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{C}_5\text{H}_{12}$  met benaderde standaardafwykings in hakies.

Atoom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
H(2A)	5151(31)	2284(18)	702(40)	97(7)
H(2B)	6092(13)	3754(65)	1990(15)	97(7)
H(2C)	5330(37)	3942(57)	965(49)	97(7)
H(12)	3157(9)	-1388(14)	-1634(8)	97(7)
H(13)	3932(11)	-440(18)	-2576(10)	97(7)
H(14)	3987(11)	1565(18)	-3068(10)	97(7)
H(15)	3337(10)	2769(13)	-2590(10)	97(7)
H(16)	2699(10)	1967(13)	-1525(9)	97(7)
H(22)	3(8)	-3978(11)	-1716(8)	97(7)
H(23)	-437(9)	-6479(11)	-1790(10)	97(7)
H(24)	1133(10)	-6564(12)	-1024(10)	97(7)
H(25)	3265(10)	-3918(13)	-15(9)	97(7)
H(26)	3737(8)	-1378(11)	108(7)	97(7)
H(32)	183(9)	-2253(15)	-3098(9)	97(7)
H(33)	-1731(9)	-2888(17)	-4213(12)	97(7)
H(34)	-2251(10)	-1933(16)	-3360(13)	97(7)
H(35)	-915(10)	-418(15)	-1413(12)	97(7)
H(36)	1020(8)	278(12)	-237(10)	97(7)
H(43)	1687(10)	-5846(14)	1704(11)	97(7)
H(42)	1606(9)	-3887(12)	1145(10)	97(7)
H(44)	3564(11)	-4756(15)	3381(12)	97(7)
H(46)	5852(10)	-2220(16)	5174(9)	97(7)
H(47)	7615(11)	601(17)	6260(9)	97(7)
H(48)	7580(10)	2613(15)	5764(9)	97(7)
H(49)	5745(8)	1690(12)	4083(7)	97(7)