

.b137 63908



University Free State



34300000111637

Universiteit Vrystaat

HIERDIE EKSEMPLAAR MAG ONDER
GEEN OMSTANDIGHEDE UIT DIE
BIBLIOTEK VERWYDER WORD NIE

**KARAKTERISERING EN OKSIDATIEWE
ADDISIETREAKSIES VAN DIMERIESE
IRIDIUM(I)PIRASOOLKOMPLEKSE MET
JODOMETAAN**

Verhandeling aangebied ter vervulling van die vereistes vir die graad

MAGISTER SCIENTIAE

in die

FAKULTEIT NATUURWETENSKAPPE

DEPARTEMENT CHEMIE

aan die

UNIVERSITEIT VAN DIE ORANJE-VRYSTAAT

BLOEMFONTEIN

deur

EBETH GROBBELAAR

Studieleier

Prof. W. Purcell

Medestudieleier

Prof. S.S. Basson

Augustus 1998

Universiteit van die
Oranje-Vrystaat
BLOEMFONTEIN

29 MAY 2000

UOVS SASOL BIBLIOTEEK

*"The chymists are a strange class of mortals,
impelled by an almost insane impulse
to seek their pleasure among smoke and vapour,
soot and flame, poisons and poverty;
yet among all these evils I seem to
live so sweetly that I may die if I would
change places with the Persian King."*

Anonymous

Dankbetuigings

Hierdie verhandeling sou nie moontlik gewees het sonder die hulp, bystand en raad van 'n hele aantal persone nie. In die besonder my opregte dank en waardering aan Prof. W. Purcell, my studieleier, vir sy eindelose geduld, opoffering en kundige leiding tydens hierdie studie. My dank ook aan Prof. S.S. Basson, my medestudieleier, vir sy waardevolle bydrae en leiding wat die studie aansienlik vergemaklik het.

Graag wil ek ook my waardering uitspreek teenoor almal verbonde aan die Chemie Departement wat op die een of ander wyse 'n bydrae tot hierdie verhandeling gelewer het en ook vir die aangename tye wat ons saam kon deurbring.

My besondere dank aan my ouers vir hulle motivering, opoffering en aanmoediging gedurende my studiejare. Ek dra dan ook hierdie verhandeling aan hulle op as 'n geringe blyk van waardering.

Ek eer my Hemelse Vader vir die genade en talente wat ek ontvang het.

*"...chemistry,
the most cosmopolitan of sciences,
the most secret of arts."*

D'Arcy Wentworth Thompson

1860-1948

Inhoudsopgawe

Lys van tabelle	v
Lys van skemas	viii
Lys van figure	xi
Lys van afkortings	xiv

Hoofstuk 1

Inleiding en doelstellings	1
1.1 Historiese agtergrond van organometaalchemie	1
1.2 Ekonomiese belang van organometaalkomplekse	2
1.3 Navorsingsraamwerk waarbinne hierdie studie val	7
1.3.1 Monomeriese rodium(I)- en iridium(I)komplekse	8
1.3.2 Dimeriese rodium(I)- en iridium(I)pirasolaatkomplekse	10
1.4 Doel van die ondersoek	17

Hoofstuk 2

Teoretiese aspekte van oksidatiewe addisiereaksies	20
2.1 Inleiding	20
2.2 Algemene beskrywing van oksidatiewe addisiereaksies	20
2.3 Faktore wat die tempo van oksidatiewe addisiereaksies beïnvloed	30
2.3.1 Metaalioon	30
2.3.2 Gebonde ligande	32
2.3.2.1 Die elektroniese invloed van gebonde ligande op die tempo van oksidatiewe addisie	33
2.3.2.2 Die steriese invloed van gebonde ligande op die tempo van oksidatiewe addisie	35
2.3.2.3 Die invloed van bidentate ligande op die tempo van oksidatiewe addisie	37
2.3.2.3.1 Die invloed van β -diketone	37

2.3.2.3.2	Die invloed van pirasole	39
2.3.3	Die addendum	40
2.3.4	Die oplosmiddel	44
2.3.4.1	Die invloed van die oplosmiddel op die tempo van oksidatiewe addisie	44
2.3.4.2	Die invloed van die oplosmiddel op die stereochemie van oksidatiewe addisiereaksies	48
2.3.4.3	Die invloed van die oplosmiddel op die produksamestelling van oksidatiewe addisiereaksies	50
2.3.5	Die katalitiese effek van haliedione op die tempo van oksidatiewe addisiereaksies	51
2.4	Stereochemie van oksidatiewe addisiereaksies	53
2.5	Meganismes van oksidatiewe addisiereaksies	57
2.5.1	Eenstap konserte meganisme	58
2.5.2	Tweestap S_N2 -tipe meganisme	62
2.5.3	Ioniese meganisme	70
2.5.4	Vryradikaalmeganisme	73
2.5.4.1	Eksperimentele bewyse vir die bestaan van 'n vryradikaalmeganisme vir oksidatiewe addisiereaksies	74
2.5.4.2	Die verskillende vryradikaalmeganismes vir oksidatiewe addisiereaksies	76
2.5.4.3	Kompetisie tussen vryradikaal- en S_N2 -tipe meganismes	78
2.6	Oksidatiewe addisiereaksies van dimeriese pirasoolkomplekse	79

Hoofstuk 3

Bereiding en karakterisering van dimeriese pirasolaatkomplekse	90	
3.1	Inleiding	90
3.2	Algemene bereiding van dimeriese pirasolaatkomplekse	90
3.2.1	Bereiding van homodimeriese pirasolaatkomplekse	91
3.2.2	Bereiding van heterodimeriese pirasolaatkomplekse	95
3.3	Algemene eksperimentele tegnieke	96
3.3.1	Reagense	97
3.3.2	Oplosmiddels	97

3.3.3	Apparaat en programmatuur	97
3.4	Bereiding van die dimeriese iridium(I)pirasolaatkomplekse	98
3.4.1	Bereiding van $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2]$	100
3.4.2	Bereiding van $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$	101
3.4.3	Bereiding van $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$	102
3.4.4	Bespreking van resultate	103
3.5	Kristalstruktuur van <i>trans</i> - $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$	105
3.5.1	Groei van enkelkristalle	105
3.5.2	Resultate en bespreking van die struktuurbeplating	105

Hoofstuk 4

Kinetiese studie van die oksidatiewe addisiereaksies van $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{LL}')_2]$ met jodometaan		112
4.1	Inleiding	112
4.2	Ekperimenteel	113
4.2.1	Reagense en apparatuur	113
4.2.2	Algemene kinetiese prosedure	114
4.2.2.1	Wiskundige bewerking van data	115
4.2.2.2	Akkurate bepaling van die jodometaankonsentrasie	116
4.3	Die kinetiese ondersoek van die oksidatiewe addisiereaksies van jodometaan aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$	116
4.3.1	Oplosmiddelstudie	120
4.3.1.1	Solvolisereaksie	121
4.3.1.2	Oplosmiddelwisseling	125
4.3.2	Reaksieskema en tempowet	126
4.3.3	Temperatuurwisseling	131
4.4	Die kinetiese ondersoek van die oksidatiewe addisiereaksies van jodometaan aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$	133
4.4.1	Infrarooikinetika	136
4.4.1.1	Alkielvorming	136
4.4.1.2	Asielvorming	138
4.4.2	Oplosmiddelstudie	141
4.4.2.1	Solvolisereaksie	141

4.4.2.2	Oplosmiddelwisseling	142
4.4.3	Reaksieskema en tempowet	143
4.4.4	Temperatuurwisseling	147
4.5	Bespreking	149
4.5.1	Die oksidatiewe addisie van jodmetaan aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$	149
4.5.1.1	Invloed van die oplosmiddel	150
4.5.1.2	Aktiveringsparameters en die meganistiese implikasie daarvan	152
4.5.1.3	Samevatting	155
4.5.2	Die oksidatiewe addisie van jodmetaan aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$	155
4.5.2.1	Invloed van die oplosmiddel	158
4.5.2.2	Aktiveringsparameters en die meganistiese implikasie daarvan	159
4.5.2.3	Invloed van die gebonde ligande	160
4.5.2.4	Samevatting	161
Hoofstuk 5		
Evaluasie van die ondersoek		164
5.1	Inleiding	164
5.2	Geslaagdheid en wetenskaplike belang van die ondersoek	164
5.3	Toekomstige navorsing	166
Bylae		
A	Tabelle van kristalstruktuur	169
B	Suiwering van oplosmiddels	173
C	Teoretiese aspekte van kinetika	176
D	Kinetiese data	191
Opsomming		197
Summary		199

Lys van tabelle

Tabel

1.1	Voorbeelde van die verskillende tipe reaksies waarby organometaalkomplekse betrokke is.	3
1.2	Enkele reaksies wat deur iridiumkomplekse gekataliseer word.	5
1.3	Enkele reaksies wat deur dimeriese pirasolaatkomplekse gekataliseer word.	6
1.4	'n Opsomming van die oksidatiewe addisiereaksies van $[\text{Rh}(\text{LL}')(\text{CO})(\text{PX}_3)]$ - en $[\text{Ir}(\text{LL}')(\text{cod})]$ -tipe komplekse met CH_3I wat in hierdie laboratorium uitgevoer is.	8
1.5	'n Opsomming van die substituentte van verskillende pirasole.	11
2.1	Voorbeelde van addendmolekule, XY, wat oksidatief aan metaalione kan bind, met of sonder bindingsbreking.	28
2.2	Reaksietempo's en ewewigskonstantes vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $[\text{Rh}(\text{asas})(\text{CO})(\text{PX}_3)]$.	34
2.3	Die Tolman-konushoeke vir 'n paar algemene fosfiene.	36
2.4	Die invloed van die σ -donoratome op die tempo van oksidatiewe addisie in asetonitriël by 25.0°C .	38
2.5	Die klassifikasie van addendmolekule soos voorgestel deur Collman en Hedgedus.	41
2.6	Die effek van die oplosmiddel op die oksidatiewe addisietempo van CH_3I aan $[\text{Rh}(\text{kupf})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ by 25.0°C .	45
2.7	Die geoptimaliseerde geometriese parameters vir die onderskeie oorgangstoestande.	69
3.1	Die kristaldata van $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2]$.	100
3.2	Die ^1H -KMR-data van $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2]$ in CDCl_3 .	101
3.3	Die ^1H -KMR-data van $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ in CDCl_3 .	101

3.4	Die ^1H -KMR-data van $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ in CDCl_3 .	103
3.5	Die kristaldata en verfyningsparameters van $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$.	106
3.6	Geselekteerde bindingsafstande vir $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ met die standaardafwyking in hakies.	108
3.7	Geselekteerde bindingshoeke vir $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ met die standaardafwyking in hakies.	108
3.8	Die verskillende C-P-C-bindingshoeke ($^\circ$) vir gebonde en vry trisikloheksielfosfien.	109
3.9	'n Vergelyking van die kristalparameters van verskillende Iridium Vaska-tipe komplekse.	110
4.1	Die diëlektriese konstantes, donositeite, eksperimentele golflengtes en uitdowingskoeffisiënte vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ in die onderskeie oplosmiddels.	117
4.2	k_{wg} -data vir die reaksie van $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ met CH_3I (0.130 M) by 25.0°C in aseton (Figuur 4.1).	119
4.3	Solvolisetempo's van $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ in verskillende oplosmiddels by 25.0°C (Figure 4.3 - 4.7).	121
4.4	Kinetiese data vir die oksidatiewe addisiereaksie van CH_3I met $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ by 25.0°C in verskillende oplosmiddels (Figuur 4.8).	126
4.5	Kinetiese resultate vir die oksidatiewe addisiereaksie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ by drie verskillende temperature in aseton (Figuur 4.9).	132
4.6	Die aktiveringsparameters, ΔH^\ddagger en ΔS^\ddagger , vir die oksidatiewe addisiereaksie tussen CH_3I en $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ in aseton.	133
4.7	Die diëlektriese konstantes, donositeite, eksperimentele golflengtes en uitdowingskoeffisiënte vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ in die onderskeie oplosmiddels.	134
4.8	Kinetiese data vir die reaksie van CH_3I met $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ (alkielvorming) in verskillende oplosmiddels (25.0°C , Figuur 4.15).	143

4.9	Kinetiese resultate vir die oksidatiewe addisiereaksie van CH ₃ I aan (Bu ₄ N)[Ir ₂ (μ-Dcbp)(CO) ₂ (PCy ₃) ₂] by drie verskillende temperature in dichloormetaan (Figuur 4.16).	147
4.10	Die aktiveringsparameters, ΔH [‡] en ΔS [‡] , vir die oksidatiewe addisie van CH ₃ I aan (Bu ₄ N)[Ir ₂ (μ-Dcbp)(CO) ₂ (PCy ₃) ₂] in dichloormetaan.	148
4.11	'n Opsomming van die kinetiese data vir die oksidatiewe addisie van CH ₃ I aan (Bu ₄ N)[Ir ₂ (μ-Dcbp)(cod) ₂] by 25.0 °C.	150
4.12	Die oplosmiddeleffek wat vir die oksidatiewe addisie van CH ₃ I aan [Ir ₂ (μ-pz) ₂ (cod) ₂] waargeneem is (22.5 °C).	151
4.13	Die ΔH [‡] - en ΔS [‡] -waardes vir die oksidatiewe addisie van CH ₃ I aan [Ir ₂ (μ-pz) ₂ (cod) ₂].	154
4.14	'n Samevatting van die ΔH [‡] en ΔS [‡] -waardes vir die oksidatiewe addisiereaksies van CH ₃ I aan [Ir(LL')cod)]-komplekse.	154
4.15	'n Samevatting van die kinetiese resultate vir die oksidatiewe addisiereaksie (alkielvorming) van CH ₃ I aan (Bu ₄ N)[Ir ₂ (μ-Dcbp)(CO) ₂ (PCy ₃) ₂] (25.0 °C).	157
4.16	Vergelykende pseudo-eersteordetempokonstantes van die UV-sig- en IR-spektrometrie resultate vir die oksidatiewe addisie van CH ₃ I aan (Bu ₄ N)[Ir ₂ (μ-Dcbp)(CO) ₂ (PCy ₃) ₂] in dichloormetaan (25.0 °C).	157
4.17	'n Vergelyking van die ΔH [‡] - en ΔS [‡] -waardes vir die oksidatiewe addisie van CH ₃ I aan dimeriese iridium(I)pirasolaatkomplekse.	159
4.18	'n Vergelyking van die vermoë van die gebonde cod-, CO- en PCy ₃ -ligande om die metaal as nukleofiel tydens die oksidatiewe addisie van CH ₃ I aan (Bu ₄ N)[Ir ₂ (μ-Dcbp)(LL') ₂] by 25.0 °C te aktiveer.	160

Lys van skemas

Skema

- 1.1 'n Vereenvoudigde katalitiese siklus vir die iridium-metanol gekataliseerde karbonisering van metanol (Cativaproses). 4
- 1.2 Die verskillende moontlike katalitiese siklusse vir dimeriese katalisators. 7
- 1.3 Die oksidatiewe addisie van CH_2I_2 aan $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$. 12
- 1.4 Die oksidatiewe addisie van alkyne aan $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{cod})_2]$. 13
- 1.5 Die oksidatiewe addisie van HgX_2 en SnCl_2 aan $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})(\mu\text{-SBU}^1)(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]$. 15
- 2.1 Verskillende addisiereaksies van Vaska se kompleks. 23
- 2.2 (a) 'n Oksidatiewe addisiereaksie van 'n koördinatief onversadigde kompleks.
(b) 'n Oksidatiewe addisiereaksie van 'n koördinatief versadigde kompleks. 24
- 2.3 Voorbeelde waar oksidatiewe addisie tot die vorming van driediedige-ringsisteme lei. 25
- 2.4 Die breking van die X-Y-binding tydens 'n oksidatiewe addisiereaksie kan tot die vorming van geometriese isomere lei. 28
- 2.5 Voorbeelde van *orto*-metalleringreaksies. 29
- 2.6 Die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$. 31
- 2.7 Die addisie van 'n nie-polêre addendum, H_2 , aan Vaska se kompleks. 41
- 2.8 Voorgestelde reaksiemeganisme vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $[\text{Rh}(\text{kupf})(\text{CO})(\text{PX}_3)]$. 46
- 2.9 'n Voorgestelde meganisme vir die invloed van metanol op die karboniseringstempo van $[\text{Ir}(\text{CH}_3)(\text{CO})_2\text{I}_3]$. 47
- 2.10 Isomerisasie van die *trans*-metielchlorokompleks in 'n benseen-metanoloplossing na die *cis*-kompleks. 48

2.11	Vorming van beide <i>cis</i> - en <i>trans</i> -addisieprodukte <i>via</i> intermediêre herrangskikking.	49
2.12	Oksidatiewe addisie van asielasiede aan iridium(I)karbonielkomplekse.	50
2.13	Die jodied gekataliseerde oksidatiewe addisie van CH ₃ I aan [Ir(cod)(phen)] ⁺ .	52
2.14	Die teoretiese isomere wat tydens die oksidatiewe addisie van CH ₃ I aan [IrCl(CO)L ₂] kan vorm.	54
2.15	Die oksidatiewe addisie van S-(-)- α -fenetielbromied aan [Pd(CO)(L) ₃].	56
2.16	Die oksidatiewe addisie van 'n asielhalied, (b), met 'n bekende konfigurasie aan [PdL ₄].	56
2.17	Die oksidatiewe addisie van H ₂ aan <i>trans</i> -[IrCl(CO)(PPh ₃) ₂].	58
2.18	Die verskillende produkte wat tydens die oksidatiewe addisie van H ₂ aan Vaska se kompleks vorm.	60
2.19	Die vorming van die <i>trans</i> -isomeer deur middel van isomerisasie tydens die oksidatiewe addisie van I ₂ aan [RhI ₂ (dte)L ₂].	61
2.20	Die vorming van die termodinamiese isomeer deur middel van intramolekulêre herrangskikking en reduktiewe eliminasië.	62
2.21	Skematiese voorstelling van 'n S _N 2-meganisme waartydens die alleenpaarelektrone op die metaalioon 'n nukleofiele aanval op die addendum loods.	63
2.22	Ooreenkoms in die orbitaalsimmetrieë van die metaalioon en die addendum.	64
2.23	Die vorming van <i>trans</i> -addisieprodukte tydens die oksidatiewe addisie van polêre addendummolekule.	66
2.24	Die <i>trans</i> -addisie van 'n alkielhalied aan 'n makrosikliese rodium(I)kompleks.	67
2.25	Intramolekulêre herrangskikking van die vyf-gekoördineerde intermediêr lei tot die vorming van beide <i>cis</i> - en <i>trans</i> -addisieprodukte.	72
2.26	Voorstelling van 'n radikaalkettingmeganisme.	77
2.27	Skematiese voorstelling van die kompeterende meganismes vir die oksidatiewe addisie van 'n alkielhalied aan [PtL ₃].	78

2.28	Die omkeerbare oksidatiewe addisie van asetiëlchloried aan $[\text{Rh}_2(\mu\text{-PNNP})(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]$.	80
2.29	Die onomkeerbare oksidatiewe addisie van RX aan $[\text{Rh}_2(\mu\text{-PNNP})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_2]$.	81
2.30	Die oksidatiewe addisie van HgCl_2 aan $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})(\mu\text{-SBu}^t)(\mu\text{-dppm})(\text{CO})_2]$.	83
2.31	Die modelreaksie vir die eerste stap van die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $[\text{Rh}_2(\mu\text{-pz})(\text{CNBu}^t)_4]$.	84
2.32	Die modelreaksie vir die tweede stap tydens die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $[\text{Rh}_2(\mu\text{-pz})(\text{CNBu}^t)_4]$.	85
3.1	Die sintese van $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ vanaf die $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2]$ -dimeer.	92
3.2	Die ligandherverdelingsreaksie wat tydens 'n poging om $[(\text{cod})\text{Rh}(\mu\text{-pz})(\mu\text{-SBu}^t)\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ te berei, waargeneem is.	96
3.3	'n Skematiese voorstelling van die sintese van $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ en $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$.	99
4.1	Die voorgestelde reaksieskema vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$.	127
4.2	Die voorgestelde reaksieskema vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$.	144
4.3	'n Meganistiese voorstelling van die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$.	149
4.4	Die meganistiese verloop van $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ se reaksie met CH_3I .	156

Lys van figure

Figuur

1.1	Die algemene struktuur van 'n pirasool.	10
1.2	'n Algemene voorstelling van dimeriese rodium(I)- en iridium(I)pirasolaatdikarboksilaatkomplekse.	18
2.1	Elektrondonering deur 'n <i>o</i> -metoksigrp op 'n feniefosfen verhoog die nukleofiliteit van die metaalioon.	27
2.2	Die neiging van metale om oksidatiewe addisiereaksies te ondergaan.	31
2.3	Tolman-konushoek, θ , wat die steriese omvang van fosforverbindings beskryf.	36
2.4	Die verskillende wyses waarop CH_3I aan die metaalioon kan koördineer.	43
2.5	Die Ir-Cl-strekkingsfrekwense met verskillende groepe <i>trans</i> ten opsigte van die Cl-ligande.	55
2.6	Die sydelingse koördinasie van H_2 aan 'n metaalioon.	58
2.7	'n Voorstelling van die sikliese oorgangstoestand tussen die metaalioon en die addendum.	59
2.8	Die verskillende polêre oorgangstoestande wat tydens oksidatiewe addisiereaksies met polêre molekule kan vorm.	64
2.9	(a)'n Lineêre en (b) 'n gebuigde oorgangstoestand.	68
2.10	Die vyf-gekoördineerde kationiese intermediêr wat tydens die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $[\text{Rh}(\text{kupf})(\text{CO})(\text{PX}_3)]$ vorm.	73
2.11	'n Strukturele voorstelling van die produkte wat tydens die oksidatiewe addisie van isopropieljodied en alkieljodiede aan $[\text{PtMe}_2(\text{phen})]$ vorm.	75
3.1	Die $[\text{M}_2(\mu\text{-PNNP})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_2]$ -kompleks bevat 'n pirasolaat- sowel as 'n difenielfosfidobruuggingsligand.	93
3.2	'n Strukturele voorstelling van $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-pz})(\mu\text{-N}_3)\text{Rh}(\text{CO})_2]$.	95
3.3	'n Strukturele voorstelling van die $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2]$ -dimeer.	99
3.4	'n Strukturele voorstelling van die $[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]^-$ -kompleks.	102

3.5	Die nommeringsstelsel van $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$.	107
4.1	Absorbansie-tyd-data vir die reaksie van verskillende konsentrasies $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ met CH_3I (0.130 M) in aseton (25.0 °C, 425.0 nm).	119
4.2	Die spektrumverandering vir die reaksie van $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ (4.9×10^{-4} M) met CH_3I (0.023 M) in aseton (1 minuut intervalle, 25.0 °C).	120
4.3	Die spektrumverandering van die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ -kompleks (4.9×10^{-4} M) in aseton (10 minuut intervalle, 25.0 °C).	122
4.4	Die spektrumverandering van die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ -kompleks (4.9×10^{-4} M) in asetonitriël (10 minuut intervalle, 25.0 °C).	122
4.5	Die spektrumverandering van die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ -kompleks (4.9×10^{-4} M) in chloroform (10 minuut intervalle, 25.0 °C).	123
4.6	Die spektrumverandering van die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ -kompleks (4.9×10^{-4} M) in 1,2-dichlooretaan (10 minuut intervalle, 25.0 °C).	123
4.7	Die spektrumverandering van die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ -kompleks (4.9×10^{-4} M) in dichloormetaan (10 minuut intervalle, 25.0 °C).	124
4.8	k_{wg} teen $[\text{CH}_3\text{I}]$ vir die oksidatiewe addisiereaksie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ in verskillende oplosmiddels (25.0 °C).	125
4.9	k_{wg} teen $[\text{CH}_3\text{I}]$ vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ by drie verskillende temperature in aseton (425.0 nm).	132
4.10	Die spektrumverandering vir die reaksie van $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ (5.0×10^{-4} M) met CH_3I (0.390 M) in dichloormetaan (2 minuut intervalle, 25.0 °C).	135
4.11	Die eerste stap van die oksidatiewe addisie van CH_3I (0.176 M) aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ (0.024 M) lei tot die vorming van 'n iridium(III)alkielkompleks, (b) (10 minuut intervalle, 25.0 °C).	137
4.12	Karbonielabsorbansies as 'n funksie van tyd tydens die oksidatiewe addisie van CH_3I (0.113 M) aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ (0.024 M) in dichloormetaan (IR, 25.0 °C).	138

- 4.13 'n Iridium(III)asielkompleks, **(c)**, vorm tydens die tweede stap van die oksidatiewe addisie van CH₃I (0.176 M) aan (Bu₄N)[Ir₂(μ-Dcbp)(CO)₂(PCy₃)₂] (0.024 M) (60 minuut intervale, 25.0 °C). 139
- 4.14 'n Voorstelling van die iridium(III)alkielkomplekse by 2028 cm⁻¹ **(a)** en 2004 cm⁻¹ **(b)**. 140
- 4.15 *k_{wg}* teen [CH₃I] vir die oksidatiewe addisiereaksie (alkielvorming) van CH₃I aan (Bu₄N)[Ir₂(μ-Dcbp)(CO)₂(PCy₃)₂] in verskillende oplosmiddels (25.0 °C). 142
- 4.16 *k_{wg}* teen [CH₃I] vir die oksidatiewe addisie (alkielvorming) van CH₃I aan (Bu₄N)[Ir₂(μ-Dcbp)(CO)₂(PCy₃)₂] by drie verskillende temperature in dichloormetaan (380.0 nm). 148
- 4.17 **(a)** 'n Konserte driesentermeganisme en **(b)** 'n S_N2-tipe meganisme. 152
-

Lys van afkortings

Die volgende afkortings en simbole kom in hierdie verhandeling voor:

Ligande

AnMetha	<i>p</i> -metoksi-N-metielbensotiohidroksaamsuur
AnHtha	<i>p</i> -metoksi-N-hidridobensotiohidroksaamsuur
asas	asetielasetonaat
Ar	arielgroep (byvoorbeeld feniel)
BA	bensoïelasetoon
Bu	butiel
ClMetha	<i>p</i> -chloro-N-metielbensotiohidroksaamsuur
CH ₃ I	jodometaan ^(a)
cod	1,5-sikloöktadien
kupf	kupferron (ammoniumsout van N-nitroso-N-fenielhidroksielamien)
Cy	sikloheksiel
DBM	dibensoïelmetaan
Dcbp	3,5-pirasolaatdikarboksilaat
DMAD	dimetielasetileendikarboksilaat
dmpe	1,2-bis(dimetielfosfino)etaan
dmpz	3,5-dimetielpirasolaat
dppe	1,2-bis(difenielfosfino)etaan
dppm	bis(difenielfosfino)metaan
dtc	diëtileenditiokarbamaat
Et	etiel
fpz	3,5-bis(trifluorometiel)pirasolaat
HFAA	heksafluoroasetielasetonaat
HFB	heksafluorobut-2-een
hpt	1-hidroksi-2-piridientioon

(a) Wanneer CH₃I in blokhakies aangedui word, byvoorbeeld [CH₃I], dui dit op die konsentrasie jodometaan. Alle metaalkomplekse word egter ook met blokhakies aangedui, byvoorbeeld [IrX(CO)L₂].

L, L'	monodentate ligand
LL'	monoanioniese bidentate ligand
M	metaal ^(b)
macsm	metiel(2-metielamino-1-siklopenteen-1-ditiokarboksilato)
Me	metiel
MPL	metielpropiolaat
NBD	norbomadien
Ph	feniël
phen	1,10-fenantrolien
PNNP	3,5-[bis(difenielfosfino)metiel]pirasolaat
P(OPh) ₃	trifenielfosfiet
PPh ₃	trifenielfosfen
Pr	propiel
py	piridien
pz	pirasolaat
pzH	pirasool
sasas	tioasetielasetonaat
TFAA	trifluoroasetielasetonaat
TFBA	trifluorobensoïelasetonaat
TFB	tetrafluorobensobarreleen
tfdmaa	trifluorodimetielasetielasetonaat
Tol	toliel

Algemeen

A	absorbansie
δ	chemiese verskuiwing in KMR-spektra
Dn	donositeit
ΔG°	standaard vryenergie verandering
ΔH^\ddagger	aktiveringsentalpie
IR	infrarooi
KMR	kernmagnetieseresonansiespektroskopie

(b) Wanneer M in rondhakies aangedui word, byvoorbeeld (M), dui dit op molariteit.

μ	bruggingsgroep
ν	strekingsfrekwens
ΔS^\ddagger	aktiveringsentropie
sh	skouerpiek
S_{N2}	bimolekulêre nukleofiele substitusie
T	temperatuur in Kelvin
θ	Tolman-konushoek
THF	tetrahidrofuraan
UV	ultraviolet

Konstantes

ϵ	diëlektriese konstante
h	Planck se konstante
k_b	Boltzman se konstante
K	ewewigskonstante
k_1	voorwaartse tempokonstante
k_{-1}	terugwaartse tempokonstante
k_{wg}	waargenome tempokonstante
R	universele gaskonstante

Hoofstuk 1

1.1	Historiese agtergrond van organometaalchemie	1
1.2	Ekonomiese belang van organometaalkomplekse	2
1.3	Navorsingsraamwerk waarbinne hierdie studie val	7
1.4	Doel van die ondersoek	17

1

Inleiding en doelstellings

1.1 Historiese agtergrond van organometaalchemie

Die fassinerende wêreld van organometaalchemie het met die ontdekking van kakodiel in 1760 ontstaan¹. Kakodiel, 'n mengsel van tetrametioldiarsien, $[\text{As}_2(\text{CH}_3)_4]$, en dimetiellarsienoksied, $[\text{As}_2(\text{CH}_3)_2\text{O}]$, is toevallig deur Cadet de Grassicourt tydens sy bereiding van 'n onsigbare ink ontdek². Die ontwikkeling van organometaalchemie is ingelei deur die karakterisering van kakodiel in 1837 deur Bunsen^{3,4}. Zeiss, 'n Deense apteker, het in 1827 verdere beslag aan die ontwikkeling van organometaalchemie verleen deur die isolasie van 'n platinumolefienkompleks, $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$ ⁵. Hierdie deurbraak is in 1852 met die ontdekking van diëtielsink⁶, wat vir die preserving van boeke teen veroudering gebruik word, en die ontdekking van organomagnesiumhaliede in 1900 deur Victor Grignard opgevolg⁷. Organometaalchemie het egter eers in die twintigste eeu momentum begin kry met die ontwikkeling van die Fischer-Tropsch-sintese (1925) en die katalitiese sintese van poli-olefiene deur Ziegler en Natta in 1955⁸.

Die gebied tussen organiese en anorganiese chemie word deur organometaalchemie oorbrug aangesien hierdie tipe verbindings beide organiese sowel as anorganiese komponente bevat.

¹ Haiduc, I.; Zuckerman, J.J.; *Basic Organometallic Chemistry*; Walter de Gruyter: New York, 1985.

² Cadet de Grassicourt, L.C.; *Mem. Math. Phys.* 1760, 3, 623.

³ Bunsen, R.W.; *Annalen.* 1837, 24, 71.

⁴ Bunsen, R.W.; *Ann. Phys.* 1837, 40, 219.

⁵ Zeiss, W.C.; *Pogg. Ann.* 1831, 21, 497.

⁶ Frankland, E.; *J. Chem. Soc.* 1848, 2, 263.

⁷ Grignard, V.; *Compt. Rend.* 1900, 130, 1322.

⁸ Collman, J.P.; Hegedus, L.S.; *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*; University Science Books: Mill Valley, 1980.

Organometaalchemie word dan ook gedefinieer as die chemie van komplekse waar 'n koolstofatoom van 'n organiese groep aan 'n oorgangsmetaal gebind is.

1.2 Ekonomiese belang van organometaalkomplekse

Tesame met die groot aantal industriële mylpale in organometaalchemie, soos byvoorbeeld die sintese van poli-olefiene deur Ziegler en Natta en die Fischer-Tropsch-sintese, het organometaalkomplekse 'n oorweldigende hoeveelheid sintetiese metodes aan organiese chemici beskikbaar gestel. Hierdie sintetiese metodes stel chemici in staat om sinteses wat voorheen bykans onmoontlik was, met behulp van verskeie organometaalkomplekse moontlik te maak.

Onversadigde koolwaterstowwe soos byvoorbeeld etileen, asetileen en 1,4-butadien word met behulp van organometaalkomplekse na polimere, alkohole, ketone en karboksiesure omgeskakel. Die organometaalkomplekse tree in hierdie reaksies as homogene of heterogene katalisators op⁹.

Die tipe reaksies waar organometaalkomplekse as katalisators in die industriële vervaardiging van organiese verbindings gebruik word, sluit onder andere hidroformilering, hidrogenering, die polimerisasie en isomerisasie van alkene, oksidasie en alkoholkarbonilering in (Tabel 1.1)^{10,11}.

Een van die bekendste industriële toepassings van organometaalchemie in die moderne wêreld, is die rodium en iridium gekataliseerde karbonilering van metanol. 'n Onlangse markopname toon dat ongeveer 60 % van die asynsuurproduksie ter wêreld (\pm 5.5 miljoen ton per jaar) volgens hierdie proses vervaardig word en dat alle nuwe aanlegte vir die produksie van asynsuur van hierdie tegnologie gebruik maak¹². Aanvanklik is slegs die Monsanto proses

⁹ Purcell, K.F.; Kotz, J.C.; *Inorganic Chemistry*; Holt-Saunders: Japan, 1985.

¹⁰ Halpern, J.; *Inorg. Chim. Acta* **1981**, 50, 11.

¹¹ Dickson, R.S.; *Homogeneous Catalysis with compounds of Rhodium and Iridium*; D. Reidel Publishing Company: Dordrecht, 1985.

¹² Howard, M.J.; Jones, M.D.; Roberts, M.S.; Taylor, S.A.; *Catal. Today* **1993**, 18, 325.0.

(rodium-jodied gekataliseerde karbonilering) op groot skaal in die industrie gebruik aangesien metielmigrasie vir die ooreenstemmende iridium(III)katalisator baie stadig is.

Tabel 1.1: Voorbeelde van die verskillende tipes reaksies waarby organometaalkomplekse betrokke is.

Tipe reaksie	Katalisator	Voorbeeld
Hidroformilering	$[\text{CoH}(\text{CO})_4]$	Oxoproses
Karbonilering	$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$	Monsantoproses
Oksidasie	$[\text{PdCl}_4]^{2-}$	Wackerprosies
Polimerisasie	$[\text{TiCl}_4]$ of $[\text{AlEt}_3]$	Vervaardiging van 1,4-poli-isopreen

Onlangse navorsing deur Maitlis en medewerkers¹³ toon egter dat metielmigrasie deur die byvoeging van klein hoeveelhede metanol versnel word. Hierdie navorsing het daartoe gelei dat die Cativaproses (iridium-metanol gekataliseerde karbonilering) op industriële skaal gebruik word (**Skema 1.1**)^{13,14,15}. Die Cativaproses het verskeie voordele bo die verwante Monsantoproses, naamlik hoër katalisatorstabiliteit en oplosbaarheid, vinniger reaksietempo's en hoër produksiekapasiteit. 'n Bykomende voordeel van die nuwe Cativaproses is dat bestaande aanlegte na hierdie proses oorgeskakel kan word terwyl produksiekapasiteit terselfdertyd met 30 % verhoog word. Die Cativaproses is egter meer kompleks as die verwante Monsantoproses vanweë die feit dat neutrale sowel as anioniese iridiumspesies in hierdie katalitiese siklus betrokke is.

Die Monsantoproses is 'n klassieke voorbeeld van 'n homogene katalitiese proses, bestaande uit ses verskillende stoïgiometriese reaksies wat opeenvolgend plaasvind¹⁶. Soortgelyke reaksies word ook in die meer komplekse Cativaproses aangetref (**Skema 1.1**). Hierdie reaksies sluit onder meer ligandkoördinasie en dissosiasie, inlassing, eliminerings- en migrasie (reaksie (b), **Skema 1.1**), 'n nukleofiele aanval op die gekoördineerde ligand, oksidasie en

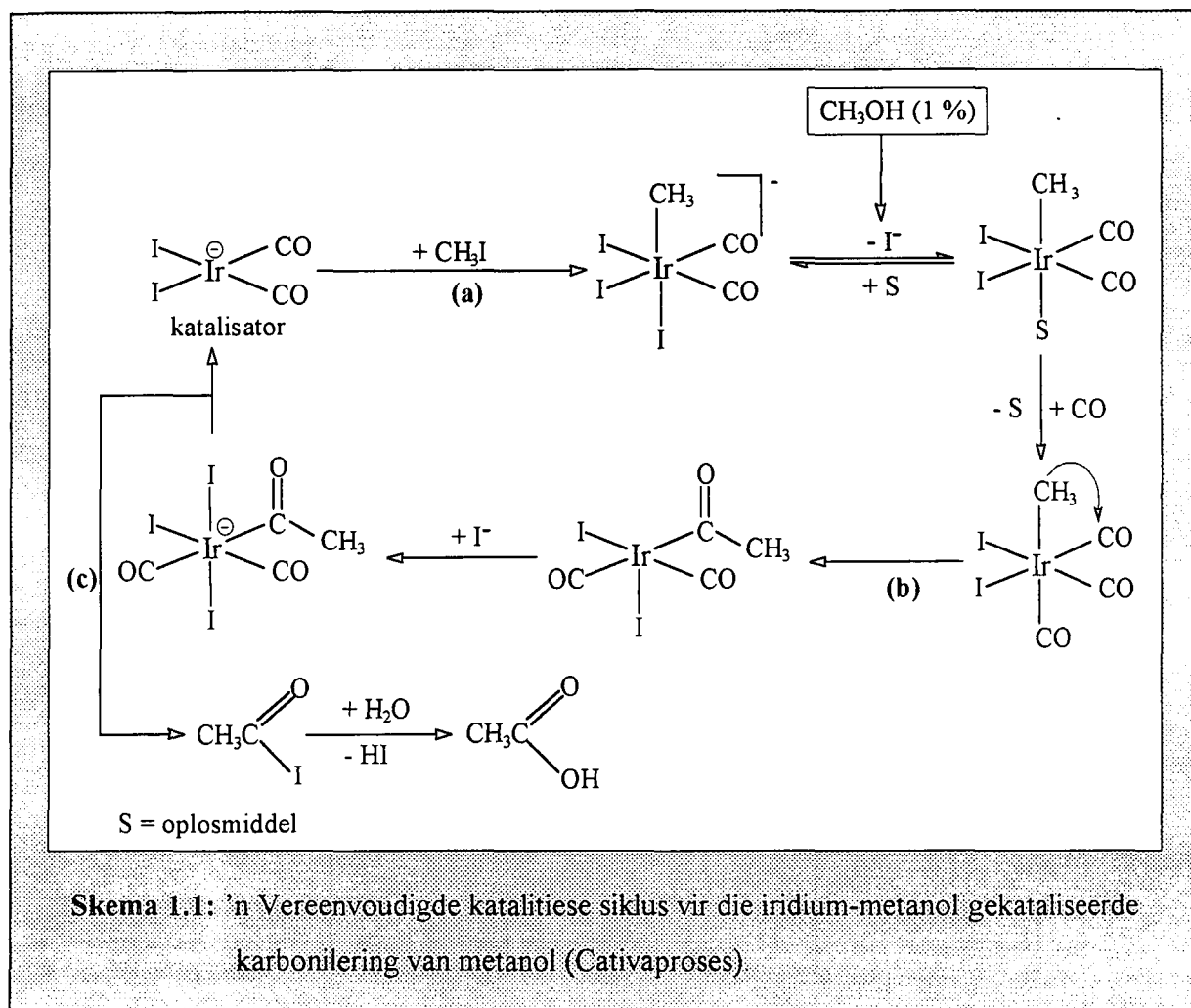
¹³ Pearson, J.M.; Haynes, A.; Morris, G.E.; Sunley, G.J.; Maitlis, P.M.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1045.

¹⁴ Ellis, P.R.; *Platinum Metals Rev.* **1997**, 41, 8.

¹⁵ Forster, D.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1639.

¹⁶ Maitlis, P.M.; Haynes, A.; Sunley, G.J.; Howard, M.J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2187.

reduksie asook oksidatiewe addisie (reaksie (a), Skema 1.1) en reduktiewe eliminasië (reaksie (c), Skema 1.1) in¹⁷.



Organometaalkomplekse wat as katalisators optree moet egter oor die vermoë beskik om aan al bogenoemde reaksietipes deel te neem en moet ook in staat wees om die reaksie kineties te beheer¹¹. Monomeriese iridium- en veral rodiumkomplekse voldoen aan hierdie vereistes. Alhoewel die koste verbonde aan hierdie metaalkomplekse baie hoog is, vergoed die selektiwiteit van hierdie tipe katalisators daarvoor. **Tabel 1.2** bevat enkele voorbeelde van monomeriese iridiumkomplekse wat as katalisators in die industrie gebruik word^{11,15}.

¹⁷ Schriver, D.F.; Atkins, P.W.; Langford, C.H.; *Inorganic Chemistry*, Second Edition; Oxford University Press: Oxford, 1994.

Tabel 1.2: Enkele reaksies wat deur iridiumkomplekse gekataliseer word.

Kompleks ^(a)	Reaksie gekataliseer
[IrCl(CO)(PPh ₃) ₂] (Vaska se kompleks)	1. Omskakeling van hoër alkohole en diole na karboksielsure. 2. Hidrogening van alkene. 3. Polimerisasie van stireen.
[Ir ₂ Cl ₂ (cod) ₂]	Isomerisasie van <i>o</i> -alliel beskermende groepe in koolhidrate.
[Ir(NO) ₂ (PPh ₃) ₂] ⁺	Katalitiese reduksie van NO deur CO.
[IrCl ₃ (cod)]	Ringopening ko-polimerisasie van pare sikliese alkene soos siklopenteen en sikloökteen.
[Ir(cod)(PCy ₃)py] ⁺	1. Reduksie van steroïde. 2. Hidrogening van alkene en alkyne.
[Ir(CO) ₂ I ₂] ⁻	Karbonilering van metanol (Cativaproses).

(a) sien lys van afkortings vir wetenskaplike benamings van ligande

Die belangstelling in organometaalkomplekse as potensiële katalisators in die industrie is onlangs ook na polimeriese organometaalkomplekse uitgebrei. Hierdie klemverskuiwing na polimeriese komplekse word aan die katalitiese vermoëns van hierdie tipe komplekse toegeskryf. Polimeriese organometaalkomplekse, veral dimere, hou nuwe moontlikhede vir die aktivering van organiese sowel as anorganiese molekule in^{18,19,20}

In sekere gevalle is die katalitiese aktiwiteit van die dimeriese komplekse selfs hoër as dié van die ooreenstemmende monomeriese komplekse²¹. So byvoorbeeld is die katalitiese aktiwiteit van [H(CO)(PPh₃)₂Ru(μ-bim)M(cod)] (bim = 2,2'-bi-imidasolaat; M = Rh, Ir) en [H(CO)(PPh₃)₂Ru(μ-pz)₂Ir(η⁴-TFB)] hoër vir die hidrogening van sikloheksen as dié van die ooreenstemmende monomeriese komplekse^{22,23}. Soortgelyke resultate is vir die waterstofoordrag

¹⁸ Poilblanc, R.; *J. Organomet. Chem.* **1975**, *94*, 241.

¹⁹ Poilblanc, R.; *Nouv. J. de Chimie* **1978**, *2*, 145.

²⁰ Muetterties, E.L.; Stein, J.; *J. Chem. Rev.* **1979**, *79*, 479.

²¹ García, M.P.; Esteruelas, M.A.; Martín, M.; Oro, L.A.; *J. Organomet. Chem.* **1994**, *467*, 151.

²² García, M.P.; López, A.M.; Esteruelas, M.A.; Lahoz, F.J.; Oro, L.A.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 793.

vanaf 2-propanol na sikloheksanon, stireen en bensilideenasetofenoon deur dieselfde komplekse verkry^{22,24}. Verskeie ander voorbeelde van die katalitiese vermoëns van dimeriese komplekse, veral die van dimeriese pirasolaatkomplekse, word in Tabel 1.3 aangetoon.

Tabel 1.3: Enkele reaksies wat deur dimeriese pirasolaatkomplekse gekataliseer word.

Katalisator ^(a)	Reaksie gekataliseer	Verwysing
$[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	Hidrogenering van fenielasetileen na stireen en etielbenseen.	28
$[\text{Ir}_2(\mu\text{-3,5-Me}_2\text{pz})_2(\text{CO})_4]$	Hidrogenering van siklohekseen.	25
$[\text{Rh}_2(\mu\text{-3,5-Me}_x\text{pz})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ $[\text{Rh}_2(\mu\text{-3,5-Me}_x\text{pz})_2(\text{cod})_2]$ ($x = 0, 1, 2$)	Hidroformilering van 1-hepteen.	26
$[\text{Rh}_2(\mu\text{-PNNP})(\text{NBD})_2]\text{BF}_4$ $[\text{Ir}_2(\mu\text{-PNNP})(\text{cod})_2]\text{BF}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	Hidrogenering van fenietileen en difenielasetileen.	27

(a) sien lys van afkortings vir die wetenskaplike benamings van ligande

Die hoër katalitiese aktiwiteit van die dimeriese komplekse word aan die elektroniese kommunikasie tussen die metaalione deur middel van bruggingsligande, soos byvoorbeeld pirasole toegeskryf. Pirasolaatligande is besonder buigsame bruggingsligande aangesien hul in staat is om veranderinge in die metaal-metaalbindingsafstande langs die M-M-as te akkommodeer sonder dat die dimeriese eenheid fragmenteer²⁸. Hierdie eienskap van pirasolaatligande lei tot die omkeerbare of onomkeerbare oksidatiewe addisie van addendmolekule op beide metaalione en gaan met of sonder die vorming van metaal-metaalbindings gepaard²⁹. In sommige gevalle lei die oksidatiewe addisie van 'n addendmolekuul op een metaalioon tot die deaktivering van die tweede metaalioon ten opsigte van oksidatiewe addisie. Hierdie deaktivering is egter voordelig vir

²³ Esteruelas, M.A.; García, M.P.; López, A.M.; Oro, L.A.; *Organometallics* 1991, 10, 127.

²⁴ Esteruelas, M.A.; García, M.P.; López, A.M.; Oro, L.A.; *Organometallics* 1992, 11, 702.

²⁵ Nussbaum, S.; Rettig, S.J.; Storr, A.; Trotter, J.; *Can. J. Chem.* 1985, 63, 692.

²⁶ Kalck, P.; Thorez, A.; Pinillos, M.T.; Oro, L.A.; *J. Mol. Cat.* 1985, 31, 311.

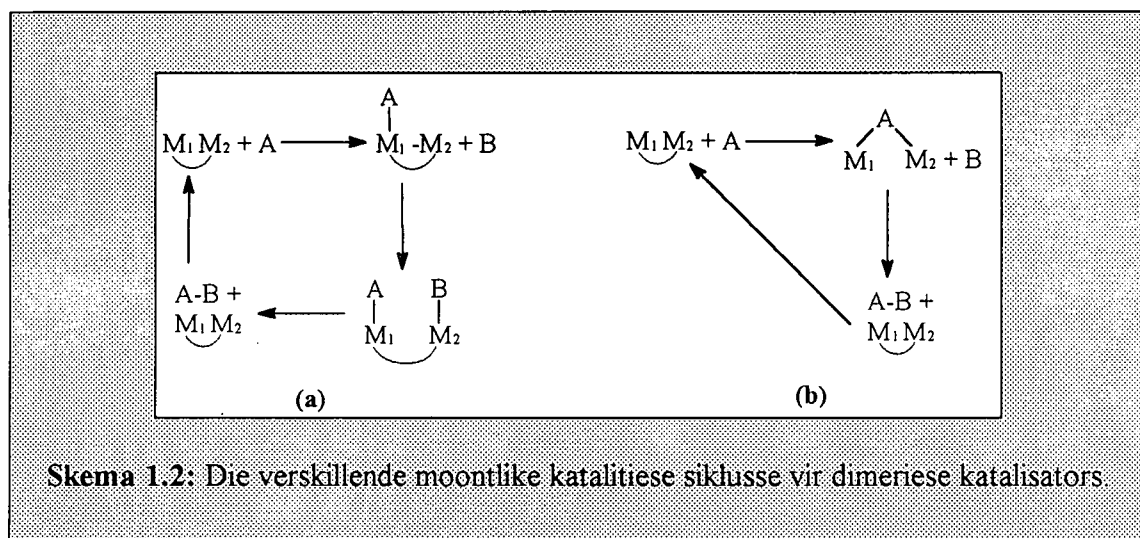
²⁷ Schenck, T.G.; Milne, C.R.C.; Sawyer, J.F.; Bosnich, B.; *Inorg. Chem.* 1985, 24, 2338.

²⁸ Beveridge, K.A.; Bushnell, G.W.; Dixon, K.R.; Eadie, D.T.; Stobart, S.R.; *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 920.

²⁹ Atwood, J.L.; Beveridge, K.A.; Bushnell, G.W.; Dixon, K.R.; Eadie, D.T.; Stobart, S.R.; Zaworotko, M.J.; *Inorg. Chem.* 1984, 23, 4050.

dimeriese pirasolaatkatalisators aangesien die metaalioon dan ten opsigte van reduktiewe eliminasië geaktiveer is²⁷.

Twee verskillende tipes katalitiese siklusse kan vir die homogene katalise van **Vergelyking 1.1** deur dimeriese komplekse voorgestel word (**Skema 1.2**)³⁰.



In siklus (a) (**Skema 1.2**) is slegs een metaalioon op 'n slag betrokke. Die produk van die eerste reaksie dien as substraat vir die tweede reaksie, terwyl in die tweede siklus, (b) (**Skema 1.2**), beide metaalione terselfdertyd in die katalitiese siklus betrokke is.

1.3 Navorsingsraamwerk waarbinne hierdie studie val

Oksidatiewe addisie, tesame met reduktiewe eliminasië en inlassingsreaksies, is sleutelstap in die katalitiese bereiding van organiese sowel as verskeie polimeriese verbindings. In die lig van die voorafgaande bespreking oor die katalitiese aktiwiteit van monomeriese en dimeriese komplekse en die rol wat bruggingsligande, soos byvoorbeeld pirasole speel, is verskeie studies

³⁰ Poilblanc, R.; *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *62*, 75.

op die oksidatiewe addisie van monomeriese rodium(I)- en iridium(I)komplekse sowel as dimeriese rodium(I)- en iridium(I)pirasolaatkomplekse onderneem³¹.

1.3.1 Monomeriese rodium(I)- en iridium(I)komplekse

Verskeie studies op veral die substitusie- en oksidatiewe addisiereaksies van monomeriese vierkantig-planêre rodium(I)- en iridium(I)komplekse is al onderneem. Die navorsing in hierdie laboratorium op vierkantig-planêre rodium(I)- en iridium(I)komplekse kan basies in twee groepe verdeel word, naamlik komplekse van die tipe $[\text{Rh}(\text{LL}')(\text{CO})(\text{PX}_3)]$ of $[\text{Rh}(\text{LL}')(\text{PX}_3)_2]$ ($\text{LL}' =$ bidentate ligand) asook komplekse van die tipe $[\text{Ir}(\text{LL}')(\text{cod})]$ (Tabel 1.4).

Tabel 1.4: 'n Opsomming van die oksidatiewe addisiereaksies van $[\text{Rh}(\text{LL}')(\text{CO})(\text{PX}_3)]$ - en $[\text{Ir}(\text{LL}')(\text{cod})]$ -tipe komplekse met CH_3I wat in hierdie laboratorium uitgevoer is.

Kompleks	LL' ^(a)	Verwysing
$[\text{Rh}(\text{LL}')(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$	asas, TFAA, HFAA, tfdmaa	32
$[\text{Rh}(\text{LL}')(\text{CO})(\text{PX}_3)]$	asas, kupf, sasas	33,34,35
$[\text{Rh}(\text{LL}')(\text{CO})\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_2]$	asas, BA, DBM, TFAA, TFBA, HFAA	36
$[\text{Rh}(\text{LL}')(\text{CO})(\text{PX}_3)]$	hpt, AnMetha, AnHtha, ClMetha	37,38
$[\text{Ir}(\text{LL}')(\text{cod})]$	macsm, sasas, TFAA, kupf	39
$[\text{Ir}(\beta\text{-diketoon})(\text{cod})]$	asas, TFAA, HFAA, AnMetha, hpt	40,41

(a) Sien lys van afkortings vir die wetenskaplike benamings van ligande

³¹ Sadimenko, A.P.; Basson, S.S.; *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 147, 247.

³² Basson, S.S.; Leipoldt, J.G.; Nel, J.T.; *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 84, 167.

³³ Basson, S.S.; Leipoldt, J.G.; Roodt, A.; Venter, J.A.; Van der Walt, T.J.; *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 119, 35.

³⁴ Basson, S.S.; Leipoldt, J.G.; Roodt, A.; Venter, J.A.; *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 128, 31.

³⁵ Leipoldt, J.G.; Basson, S.S.; Botha, L.J.; *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 168, 215.

³⁶ Van Zyl, G.J.; Lamprecht, G.J.; Leipoldt, J.G.; *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 143, 233.

³⁷ Smit, D.M.C.; *M.Sc.-verhandeling*; Universiteit van die Oranje-Vrystaat: Bloemfontein, **1992**.

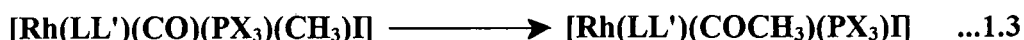
³⁸ Preston, H.; *Ph.D.-proefskrif*; Universiteit van die Oranje-Vrystaat: Bloemfontein, **1993**.

³⁹ Terblans, Y.M.; *M.Sc.-verhandeling*; Universiteit van die Oranje-Vrystaat: Bloemfontein, **1993**.

⁴⁰ Basson, S.S.; Leipoldt, J.G.; Purcell, W.; Schoeman, J.B.; *Inorg. Chem.* **1990**, 173, 155.

⁴¹ Theron, M.; *M.Sc.-verhandeling*; Universiteit van die Oranje-Vrystaat: Bloemfontein, **1994**.

Die oksidatiewe addisiereaksies van die komplekse in **Tabel 1.4** word deur die vorming van 'n rodium(III)alkielkompleks, $[\text{Rh}(\text{LL}')(\text{CO})(\text{PX}_3)(\text{CH}_3)\text{I}]$ (**Vergelyking 1.2**), sowel as die daaropvolgende vorming van 'n rodium(III)asielkompleks as die finale produk gekenmerk (**Vergelyking 1.3**). Asielvorming is een van die sleutelstappe in katalitiese prosesse soos die Cativa- en Monsanto-prosesse. In die geval van die Cativa-proses is asielvorming die tempobepalende stap, terwyl alkielvorming die tempobepalende stap in die Monsanto-proses is.



Tydens hierdie studies is die invloed van die elektrononttrekkende groepe, soos byvoorbeeld CF_3 -groepe, sowel as die elektroniese effek van die donoratome van die bidentate ligande op die tempo en meganisme van oksidatiewe addisie ondersoek. Navorsing het getoon dat die elektrononttrekkende groepe op die bidentate ligande die elektrondigtheid op die rodium(I)metaalioon verminder en sodoende die nukleofiliteit van die metaalioon verlaag. Die verlaagde nukleofiliteit van die gekomplekseerde metaal vertraag nie net die tempo van oksidatiewe addisie nie, maar ook die tempo van asielvorming³².

Soortgelyke resultate is vir die oksidatiewe addisiereaksies van iridium(I)komplekse (**Tabel 1.4**) verkry. Daar is egter geen asielvorming by hierdie komplekse waargeneem nie, aangesien karbonielligande nie in hierdie komplekse teenwoordig is nie. Die oksidatiewe addisiereaksies van beide rodium(I)- en iridium(I)komplekse word egter deur die byvoeging van haliedione, soos byvoorbeeld Br^- wat die vorming van die vyf-gekoördineerde intermediêr bevorder, versnel⁴⁰.

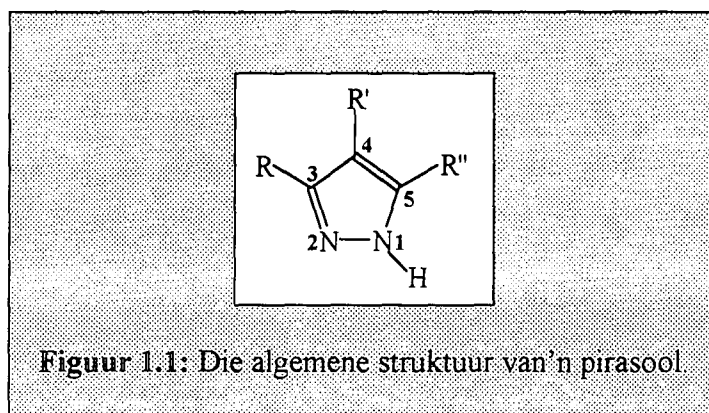
Die donoratome van die bidentate ligande, O-O, O-S en S-N, beïnvloed nie net die tempo van oksidatiewe addisie nie³⁹, maar ook die finale produk se samestelling. So byvoorbeeld is 'n rodium(III)asielkompleks as die primêre produk in die geval van die $[\text{Rh}(\text{macsm})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ -kompleks (S-N-donoratoom) verkry, terwyl 'n rodium(III)alkielproduk by voorkeur vir die $[\text{Rh}(\text{kupf})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ -kompleks (O-O-donoratoom) geïsoleer is^{34,35,37,38,42}.

⁴² Steyn, G.J.J.; Roodt, A.; Leipoldt, J.G.; *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3477.

Verskeie ander faktore wat ook 'n invloed op die tempo van oksidatiewe addisie het, soos byvoorbeeld die oplosmiddel, asook die steriese en elektroniese effek van die gebonde fosfienligande, is ook bestudeer^{33,34,38,43}.

1.3.2 Dimeriese rodium(I)- en iridium(I)pirasolaatkomplekse

Die veelsydige geaardheid van pirasole (1,2-diasole) het daartoe aanleiding gegee dat pirasoolchemie veral in die laaste 25 jaar baie gewild geword het. Pirasole (Figuur 1.1) is aromatiese σ -donorligande met beide piridien- en pirrooleienskappe wat gewoonlik op die C(3)- en C(5)-posisies van die pirasoolring gesubstitueer is (Tabel 1.5)⁴⁴. Hierdie veelsydige ligande kan egter ook op die C(4)-posisie van die pirasoolring gesubstitueer wees.



Pirasole is in staat om op verskeie maniere aan oorgangsmetale te bind vanweë hul piridien- en pirrooleienskappe. Hierdie veelsydige ligande kan as monodentate ligande *via* die piridiniese stikstofatoom of as bi- of polidentate ligande aan oorgangsmetaalkomplekse koördineer deur van die pirrool gedeelte gebruik te maak. Pirasole kan egter ook as *endo*- of *ekso*-bidentate bruggingsligande in die vorm van die pirasolaatanioon aan oorgangsmetale koördineer³¹.

⁴³ Van Zyl, G.J.; Lamprecht, G.J.; Leipoldt, J.G.; *Trans. Met. Chem.* 1990, 15, 170.

⁴⁴ Grimmett, M.R. in Sammes, P. (Ed.); *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol 4; Pergamon Press: Oxford, 1979.

Tabel 1.5: 'n Opsomming van die substituentte van verskillende pirasole⁴⁵

Pirasool ^(a)	R	R'	R''
pz	H	H	H
Mepz	Me	H	H
dmpz	Me	H	Me
fmpz	CF ₃	H	Me
fpz	CF ₃	H	CF ₃
fppz	CF ₃	H	Ph
NO ₂ pz	H	NO ₂	H
μ-Dcbp	COOH	H	COOH

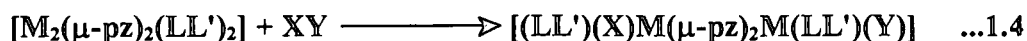
(a) sien lys van afkortings vir die wetenskaplike benamings van ligande

Navorsing het getoon dat die reaktiwiteit van pirasolaatkomplekse verband hou met die geometrie van die d^8 -metaalione. Die bootkonformasie wat deur die twee metaalione en die vier stikstofatome ingeneem word lei tot die vorming van nie-bindingsinteraksies tussen die metaalione. Hierdie nie-bindingsinteraksies verklaar die kort metaal-metaalafstande van pirasolaatkomplekse²⁵. Pirasolaatligande is in staat om veranderinge langs die M-M-as te akkommodeer sonder dat die dimeriese eenheid fragmenteer. Hierdie eienskap van pirasolaatligande kan aan hul besondere buigsaamheid as bruggingsligande toegeskryf word. Dit is dan veral ook die vermoë van pirasole om as bruggingsligande op te tree wat gelei het tot verskeie studies van die oksidatiewe addisiereaksies van dimeriese rodium(I)- en iridium(I)pirasolaatkomplekse.

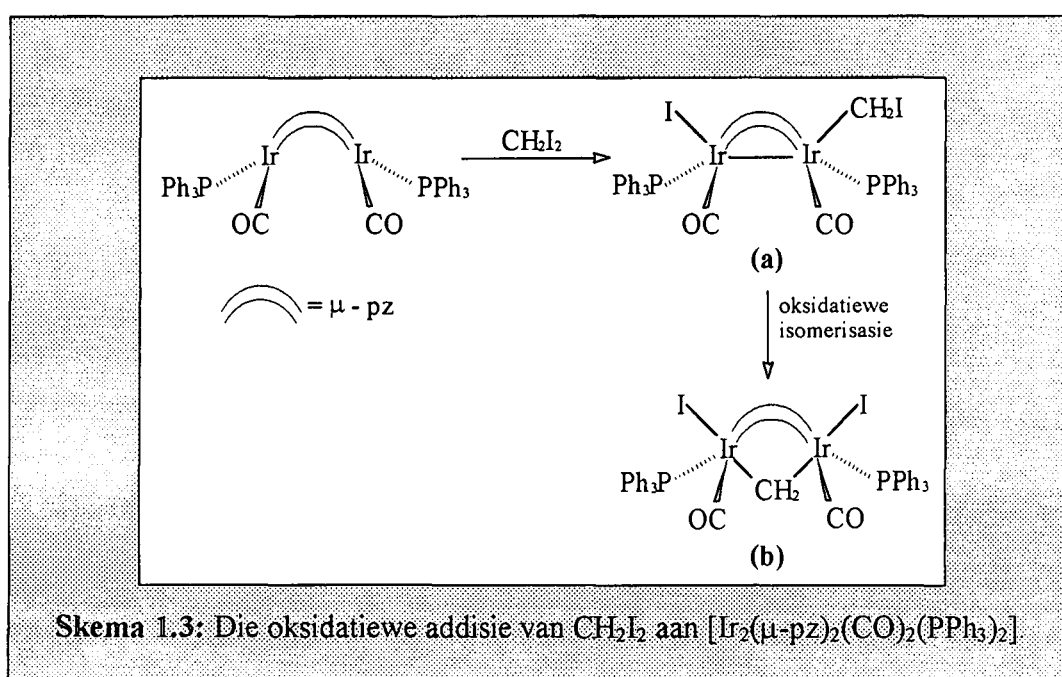
Die eerste prototipe iridium(I)pirasolaatdimeer, $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, is in 1979 deur Stobart en medewerkers gesintetiseer⁴⁶. Tydens die oksidatiewe addisie van 'n addendmolekuul, XY, aan rodium(I)- en iridium(I)dimere (d^8 -spesie) van die tipe $[\text{M}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{LL}')_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{LL}' = \text{cod}$, $\text{L} = \text{CO}$ en $\text{L} = \text{PPh}_3$), fragmenteer XY (Vergelyking 1.4). XY addeer dus as twee afsonderlike fragmente aan die onderskeie metaalione en lei tot die vorming van stabiele diamagnetiese iridium(II)dimere (d^7 -spesie) sonder fragmentasie van die dimeriese eenheid.

⁴⁵ Bushnell, G.W.; Fjeldsted, D.O.K.; Stobart, S.R.; Zaworotko, M.J.; Knox, S.A.R.; Macpherson, K.A.; *Organometallics* **1985**, 4, 1107.

⁴⁶ Stobart, S.R.; Dixon, K.R.; Eadie, D.T.; Atwood, J.L.; Zaworotko, M.J.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, 19, 931.



Oksidatiewe addisie van dimeriese komplekse kan met of sonder die vorming van metaal-metaalbindings gepaardgaan^{47,48,49,50,51}. Die dimeriese iridium(II)addisieprodukte kan egter verder na iridium(III)komplekse (d^6 -spesies) geoksideer word. So byvoorbeeld lei die oksidatiewe addisie van diiodometaan (CH_2I_2) aan $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ tot die vorming van $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_2\text{I})(\text{I})]$ ((a), Skema 1.3).



Bogenoemde oksidatiewe addisie van CH_2I_2 gaan met die vorming van 'n metaal-metaalbinding gepaard. Die gevormde di-iridium(II)kompleks ondergaan oksidatiewe isomerisasie wanneer dit onder terugvloei in benseen verhit word, om die di-iridiummetileenkompleks, $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\mu\text{-CH}_2)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{I})_2]$, ((b), Skema 1.3) te vorm.

⁴⁷ Beveridge, K.A.; Bushnell, G.W.; Stobart, S.R.; *Organometallics* **1983**, 2, 1447.

⁴⁸ Fjeldsted, D.O.K.; Stobart, S.R.; Zaworotko, M.J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 825.08.

⁴⁹ Brost, R.D.; Stobart, S.R.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 498.

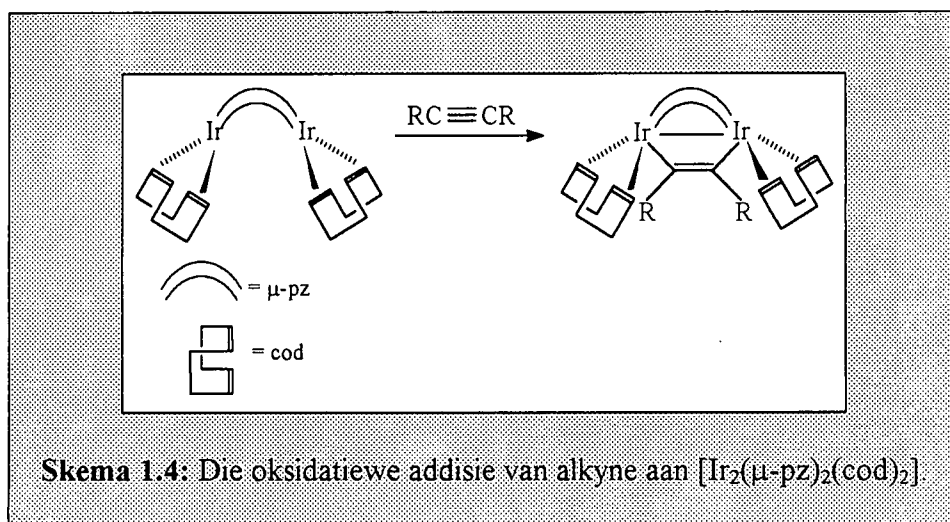
⁵⁰ Bailey, J.A.; Grundy, S.L.; Stobart, S.R.; *Organometallics* **1990**, 9, 536.

⁵¹ Bushnell, G.W.; Fjeldsted, D.O.K.; Stobart, S.R.; Wang, J.; *Organometallics* **1996**, 15, 3785.

Die oksidatiewe isomerisasie van $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_2\text{I})(\text{I})]$ ((a), Skema 1.3) lei tot die sptying van die metaal-metaalbinding⁴⁹.

Soortgelyke resultate is nie net vir die oksidatiewe addisie van CH_2I_2 aan $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CO})_4]$ ⁵² verkry nie, maar ook vir die oksidatiewe addisie van jodium (I_2), CH_3I en CH_2I_2 aan $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})(\mu\text{-SBu}^t)(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]$ ⁵³. Laasgenoemde kompleks is een van 'n groep dimeriese piraolaatkomplekse met verskillende bruggingsligande van die tipe $[\text{M}_2(\mu\text{-pz})(\mu\text{-SBu}^t)(\text{cod})_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Ru}, \text{Pd}$) wat deur Oro en medewerkers bestudeer is^{54,55}.

Alkyne soos byvoorbeeld heksafluorobut-2-een (HFB), metielpropiolaat (MPL) en dimetielasetileen-dikarboksilaat (DMAD) addeer sonder fragmentasie aan $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{cod})_2]$ om die di-iridium(II)kompleks te vorm (Skema 1.4, en vergelyk met Skema 1.3)^{56,57}.



⁵² Harrison, D.G.; Stobart, S.R.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 285.

⁵³ Pinillos, M.T.; Elduque, A.; López, J.A.; Lahoz, F.J.; Oro, L.A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1391.

⁵⁴ Claver, C.; Kalck, P.; Ridmy, M.; Thorez, A.; Oro, L.A.; Pinillos, M.T.; Apreda, M.C.; Foces-Foces, C.; Cano, F.H.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1523.

⁵⁵ Pinillos, M.T.; Elduque, A.; Oro, L.A.; Lahoz, F.J.; Bonati, F.; Tiripicchio, A.; Tiripicchio-Camellini, M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 989.

⁵⁶ Coleman, A.W.; Eadie, D.T.; Stobart, S.R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 922.

⁵⁷ Bushnell, G.W.; Fjeldsted, D.O.K.; Stobart, S.R.; Zaworotko, M.J.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 580.

Die parallelle addisie van die alkyne aan $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{cod})_2]$ lei tot die vorming van 'n di-iridasiklobuteenkonfigurasie met beide metaalione in die +2 oksidasietoestand. Slegs DMAD addeer oksidatief aan die verwante $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ -kompleks. Geen reaksie is tussen $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ en MPLwaargeneem nie, en HFB polimeriseer vanweë die dissosiasie van PPh_3 ⁵⁸. Die oksidatiewe addisie van DMAD aan $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})(\mu\text{-SBu}^1)(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]$ lei tot die vorming van 'n dimeriese kompleks met drie verskillende bruggingsligande, $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})(\mu\text{-SBu}^1)(\mu\text{-MeO}_2\text{CC}=\text{CCO}_2\text{Me})(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]$. Laasgenoemde kompleks kan verdere oksidatiewe addisie met I_2 en HgCl_2 ondergaan. Die oksidatiewe addisie van I_2 en HgCl_2 lei egter tot die sptying van die metaal-metaalbinding⁵⁵.

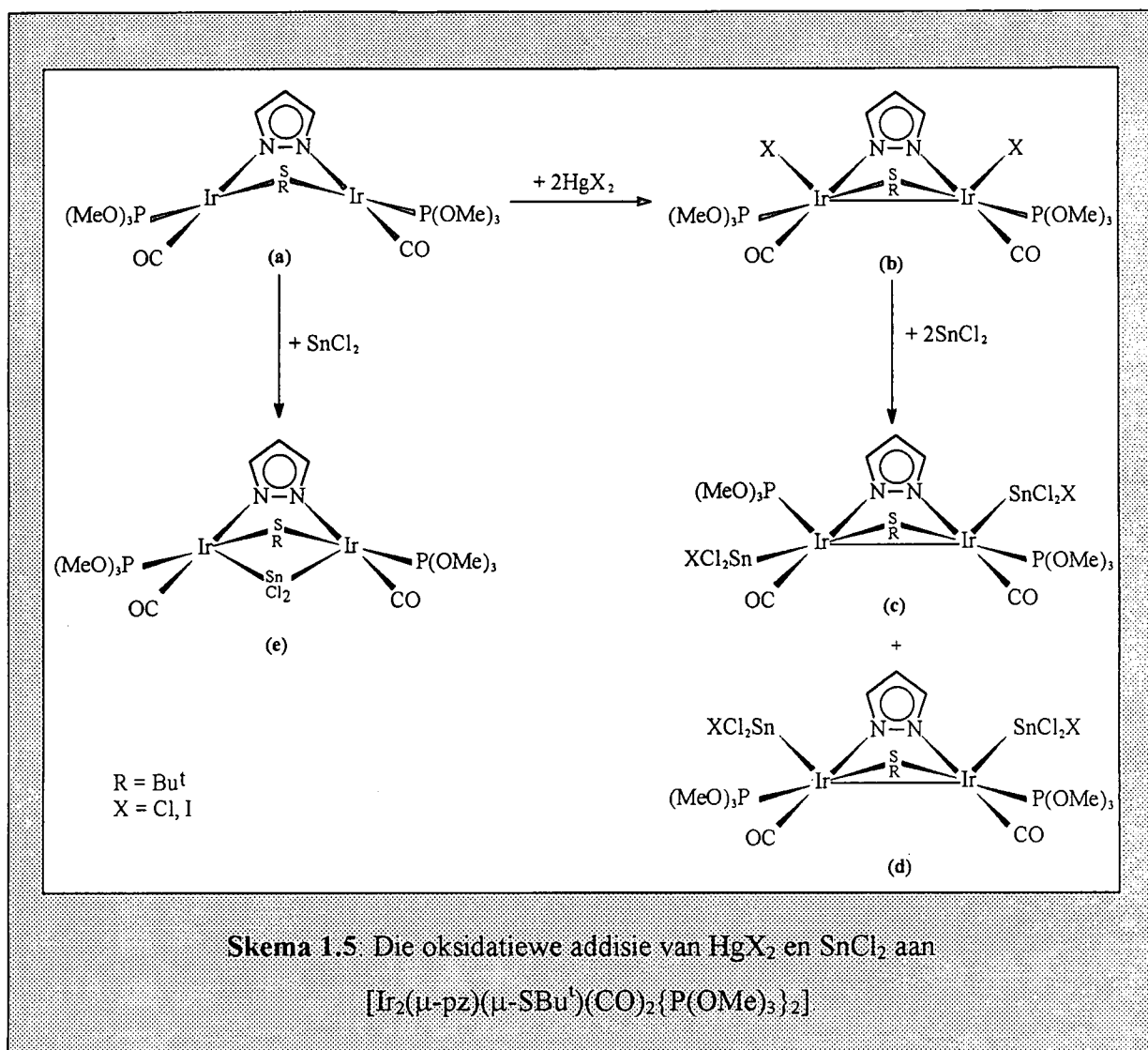
'n Groep navorsers, onder leiding van Oro, het ook die oksidatiewe addisie van HgX_2 ($\text{X} = \text{I}, \text{Cl}$) aan $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})(\mu\text{-SBu}^1)(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]$ bestudeer (Skema 1.5). Die oksidatiewe addisie van HgX_2 aan $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})(\mu\text{-SBu}^1)(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]$ ((a), Skema 1.5) lei tot die vorming van 'n metaal-metaalbinding in $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})(\mu\text{-SBu}^1)\text{X}_2(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]$ ((b), Skema 1.5), terwyl die addisie van SnCl_2 aan dieselfde kompleks tot die vorming van $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})(\mu\text{-SBu}^1)(\mu\text{-SnCl}_2)(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]$ ((e), Skema 1.5) lei.

Soortgelyke resultate is vir die ooreenstemmende rodiumkompleks verkry. Die oksidatiewe addisie van HgCl_2 aan $[\text{Rh}_2(\mu\text{-pz})(\mu\text{-SBu}^1)(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]$ vind slegs op een metaalioon plaas en lei tot die vorming van die rodium(III)-rodium(I)kompleks, $[\text{Rh}_2(\mu\text{-pz})(\mu\text{-SBu}^1)(\mu\text{-HgCl})\text{Cl}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]$. Die oksidatiewe addisie van I_2 aan hierdie kompleks lei tot die sptying van die HgCl -brug tussen die twee rodiumatome^{59,60}. Die oksidatiewe addisie van SnCl_2 aan die simmetriese $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})(\mu\text{-SBu}^1)\text{X}_2(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]$ -kompleks ((b), Skema 1.5) daarenteen lei tot die vorming van $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})(\mu\text{-SBu}^1)(\text{SnCl}_2\text{X})_2(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]$ ((c) en (d), Skema 1.5).

⁵⁸ Bushnell, G.W.; Decker, M.J.; Eadie, D.T.; Stobart, S.R.; Vefghi, R.; Atwood, J.L.; Zaworotko, M.J.; *Organometallics* **1985**, 2106.

⁵⁹ Pinillos, M.T.; Elduque, A.; López, J.A.; Lahoz, F.J.; Oro, L.A.; Mann, B.E.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2389.

⁶⁰ Pinillos, M.T.; Elduque, A.; Oro, L.A.; *Polyhedron* **1992**, 11, 1007.



Die reaksiekinetika vir die oksidatiewe addisie van jodmetaan (CH_3I) aan $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{cod})_2]$ en $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CO})_4]$ is ook deur Stobart en medewerkers bestudeer^{61,62}. Die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CO})_4]$ is onomkeerbaar terwyl die addisie van CH_3I aan $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{cod})_2]$ omkeerbaar is^{52,56}. Jodmetaan addeer oksidatief aan $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CO})_4]$ in twee kineties onderskeibare stappe. Eksperimentele resultate dui daarop dat die eerste reaksie van die jodmetaankonsentrasie afhanklik is, terwyl die tweede reaksie onafhanklik van die jodmetaankonsentrasie is. Kinetiese data vir die oksidatiewe addisie van CH_2I_2 aan $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CO})_4]$ dui daarop dat oksidatiewe addisie *via* 'n konserte meganisme met 'n hoë

⁶¹ Brost, R.D.; Fjeldsted, D.O.K.; Stobart, S.R.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 488.

⁶² Brost, R.D.; Stobart, S.R.; *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4307.

energie oorgangstoestand plaasvind. Nadering van die addendmolekuul is waarskynlik van bo of onder die Ir-Ir-as as gevolg van die pirasolaatligand se steriese effekte⁶¹.

Dit is ook bewys dat die teenwoordigheid van jodied- of bromiedione geen invloed op die tempo van oksidatiewe addisie soos in die geval van monomeriese komplekse het nie⁶¹. Verder word die oksidatiewe addisie van CH₃I aan [Ir₂(μ-Mepz)₂(CO)₄], [Ir₂(μ-Me₂pz)₂(CO)₄] en [Ir₂(μ-Me₃pz)₂(CO)₄] deur blootstelling aan lig versnel. Die oksidatiewe addisie van CH₃I aan [Ir₂(μ-Me₂pz)₂(CO)₄] word deur die teenwoordigheid van hidrokinoon en katesjol geïnhibeer, terwyl die reaksietempo deur dibensoïelperoksied versnel word. Daar is ook bevind dat die steriese hindernis van die substituentte op die C(3)- en C(5)-posisies van die pirasoolring (Figuur 1.1 en Tabel 1.5) die oksidatiewe addisie van addendmolekule soos byvoorbeeld CH₃I aan dimeriese d⁸-komplekse beïnvloed^{47,62}. Intramolekulêre oksidatiewe addisie of te wel siklometallering, is ook vir die dimeriese pirasolaatkompleks, [Rh₂(μ-pz)₂(CO)₂(pcBr)₂] (pcBr = P(*o*-BrC₆F₄)Ph₂), in toluen waargeneem⁶³. Bushnell en medewerkers⁵¹ het bevind dat die oksidatiewe addisie van addendmolekule aan [Ir₂(μ-pz)₂(CO)₂(PPh₃)₂] vinniger as die stereomutasië van die bruggingsligand plaasvind. Die stereomutasië van die bruggingsligand word aan die atropo-isomeriese karakter van die kompleks toegeskryf.

'n Wye verskeidenheid van ander dimeriese rodium(I)- en iridium(I)pirasolaatkomplekse met verskillende elektrondonerende en elektrononttrekkende substituentte op die pirasoolring is al gesintetiseer en gekarakteriseer (X-straalkristallografie), maar die oksidatiewe addisiereaksies van hierdie komplekse is egter nog nie bestudeer nie⁴⁵. Verskeie ander dimeriese komplekse met verskillende kombinasies van metaalione (Rh, Ir, Ru, Pd en Ga), sowel as bruggingsligande soos byvoorbeeld pirasolate, halogene en bis(difenielfosfino)ligande^{25,64,65,66,67,68,69}, tesame met pirasoolboraatkomplekse^{70,71}, is ook al gesintetiseer en gekarakteriseer.

⁶³ Barceló, F.; Lahuerta, P.; Ubeda, M.A.; Foces-Foces, C.; Cano, F.H.; Martinez-Ripoll, M.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 43.

⁶⁴ Cano, F.H.; Foces-Foces, C.; Oro, L.A.; Tejel, C.; Pinillos, M.T.; *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 128, 75.

⁶⁵ Pinillos, M.T.; Elduque, A.; Oro, L.A.; *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 178, 179.

⁶⁶ Oro, L.A.; Carmona, D.; Pérez, P.L.; Esteban, M.; Tiripicchio, A.; Tiripicchio-Camellini, M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 973.

⁶⁷ Oro, L.A.; Pinillos, M.T.; Tiripicchio, A.; Tiripicchio-Camellini, M.; *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 99, L13.

1.4 Doel van die ondersoek

Navorsingsresultate van die onderskeie studies op dimeriese rodium(I)- en iridium(I)komplekse dui daarop dat die oksidatiewe addisiereaksies van hierdie komplekse soortgelyk is aan die oksidatiewe addisiereaksies van die ooreenstemmende monomeriese komplekse. Faktore soos byvoorbeeld die metaalioon, steriese en elektroniese effekte van gebonde ligande, die addendum, die oplosmiddel en die katalitiese effek van haliedione het nie net 'n invloed op die tempo van die oksidatiewe addisiereaksies van monomeriese komplekse nie, maar ook op dié van dimeriese komplekse.

Kinetiese studies van pirasolaatkomplekse is hoofsaaklik op $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2\text{L}_4]$ -tipe komplekse ($\text{L} = \text{CO}$; $\text{L}_2 = \text{cod}$) gedoen. Resultate van bogenoemde studies dui daarop dat die substituent (metiel- en fluoorgroepe) op die C(3)- en C(5)-posisies van die pirasoolring (**Figuur 1.1** en **Tabel 1.5**) 'n elektroniese sowel as 'n steriese invloed op die tempo van oksidatiewe addisie het. Hierdie studies dui verder daarop dat die oksidatiewe addisie van I_2 , O_2 , CH_3I en CH_2I_2 in twee stappe geskied. Oksidatiewe addisiereaksies van dimeriese komplekse kan ook met oksidatiewe isomerisasie en die vorming van metaal-metaalbindings gepaardgaan.

Vir die doel van hierdie ondersoek is daar op die trianioniese pirasolaatligand, 3,5-pirasolaatdikarboksilaat ($\mu\text{-Dcbp}^{3-}$), gefokus. Verskeie dimeriese metaalkomplekse, insluitende anioniese rodium(I)- en iridium(I)komplekse van die tipe $(\text{RN}_4)[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{LL}')_2]$ ($\text{R} = \text{Bu, Me, Pr}$; $\text{LL}' = \text{cod}$; $\text{L} = \text{CO}$ en $\text{L}' = \text{PPh}_3$), is al gesintetiseer (**Figuur 1.2**)^{72,73,74}.

⁶⁸ Oro, L.A.; Carmona, D.; Reyes, J.; Foces-Foces, C.; Cano, F.H.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 31.

⁶⁹ Carmona, D.; Ferrer, J.; Lahoz, F.J.; Oro, L.A.; Reyes, J.; Esteban, M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2811.

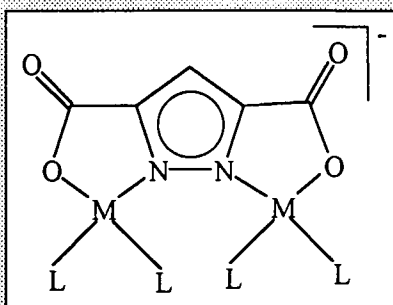
⁷⁰ Fernández, M.J.; Rodríguez, M.J.; Oro, L.A.; *Polyhedron* **1991**, 14, 1595.

⁷¹ Ciriano, M.A.; Fernández, M.J.; Modrego, J.; Rodríguez, M.J.; Oro, L.A.; *J. Organomet. Chem.* **1993**, 443, 249.

⁷² Bayón, J.C.; Esteban, P.; Net, G.; Rasmussen, P.G.; Baker, K.N.; Hahn, C.W.; Gumz, M.M.; *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 25.072.

⁷³ Bayón, J.C.; Net, G.; Esteban, P.; Rasmussen, P.G.; Bergstrom, D.F.; *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4771.

⁷⁴ Hahn, C.W.; Rasmussen, P.G.; Bayón, J.C.; *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1963.



Figuur 1.2: 'n Algemene voorstelling van dimeriese rodium(I)- en iridium(I)pirasolaatdikarboksilaatkomplekse.

Alhoewel daar verskeie dimeriese komplekse van 3,5-pirasolaatdikarboksilaat gesintetiseer is, is die oksidatiewe addisiereaksies van hierdie tipe komplekse, tesame met dié van verskeie ander pirasolaatkomplekse, nog nie bestudeer nie. In werklikheid is daar min oor die oksidatiewe addisiereaksies en die faktore wat die tempo van oksidatiewe addisie van dimeriese pirasolaatkomplekse, in vergelyking met monomeriese komplekse, beïnvloed bekend.

Tydens hierdie studie is daar dus gepoog om die volgende aspekte aan te spreek:

- die bereiding van verskillende dimeriese iridium(I)pirasolaatkomplekse van die tipe $(\text{BuN}_4)[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{LL}')_2]$ ($\text{LL}' = \text{cod}$; $\text{L} = \text{CO}$ en $\text{L}' = \text{fosfien}$),
- die karakterisering van hierdie komplekse en die produkte van oksidatiewe addisie met behulp van IR, KMR en X-straalkristallografie, en
- die bepaling van die intieme meganisme van die oksidatiewe addisie van CH_3I aan 'n dimeriese kompleks deur middel van 'n oplosmiddelvariasie.

Hoofstuk 2

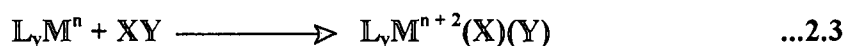
2.1 Inleiding	20
2.2 Algemene beskrywing van oksidatiewe addisiereaksies	20
2.3 Faktore wat die tempo van oksidatiewe addisiereaksies beïnvloed	30
2.4 Stereochemie van oksidatiewe addisiereaksies	53
2.5 Meganismes van oksidatiewe addisiereaksies	57
2.6 Oksidatiewe addisiereaksies van dimeriese pirasoolkomplekse	79

[RhCl(PPh₃)₃], as koördinatief onversadig geklassifiseer³. Koördinatief onversadigde komplekse, of dit nou dié van oorgangsmetale is of nie, word gereedelik deur neutrale of anioniese nukleofiele aangeval om sodoende nuwe komplekse te vorm. Hierdie tipe nukleofiliese aanvalle is eenvoudige addisiereaksies (Vergelykings 2.1 en 2.2)^{4,5}.



In sekere gevalle vind die oksidasie van die metaalioon, asook die reduksie en die addisie van 'n inkomende ligand gelyktydig plaas. Sulke tipe reaksies staan as oksidatiewe addisiereaksies bekend. Enige addisiereaksie wat met 'n toename in die formele oksidasietoestand van die metaalioon geassosieer word, kan as 'n oksidatiewe addisiereaksie geklassifiseer word. Die oksidatiewe addisie van die inkomende ligand lei tot 'n toename in die metaalioon se koördinasiegetal, sowel as die oksidasietoestand van die metaalioon. Die inkomende ligand kan beide *cis* of *trans* addeer aangesien die oriëntasie van die inkomende ligand afhanklik is van die meganistiese roete wat deur die reaksie gevolg word.

Oksidatiewe addisiereaksies kom by komplekse wat oor beide Lewis-suur en -basis eienskappe beskik voor en kan as volg voorgestel word:



waar y = aantal gebonde ligande,

n = oksidasietoestand van die metaalioon, en

XY = die addendum is.

³ Tolman, C.A.; *Chem. Soc. Rev.* 1972, 1, 337.

⁴ Cotton, F.A.; Gaus, P.L.; Wilkinson, G.; *Basic Inorganic Chemistry*, Second Edition; John Wiley and Sons: New York, 1987.

⁵ Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, Fifth Edition; John Wiley and Sons: New York, 1988.

2

Teoretiese aspekte van oksidatiewe addisiereaksies

2.1 Inleiding

Oorgangsmetaalkomplekse met d^6 -, d^7 -, d^8 - en d^{10} -elektronkonfigurasies word as homogene katalisators in verskeie industriële prosesse gebruik. 'n Baie bekende voorbeeld van homogene katalise deur middel van 'n organometaalkompleks, is die karbonilering van metanol tydens die vervaardiging van asynsuur deur middel van die Monsanto proses¹. Katalitiese siklusse soos dié wat in die Monsanto proses gebruik word, is 'n opeenvolging van verskillende reaksies, onder andere oksidatiewe addisie en reduktiewe eliminasië. Tydens die oksidatiewe addisiestap in die katalitiese siklus, addeer 'n kovalente molekule oksidatief aan 'n metaalkompleks in 'n lae oksidasietoestand².

Vanweë die belangrikheid van oksidatiewe addisiereaksies in katalitiese siklusse is dit dus noodsaaklik om die faktore wat 'n rol tydens oksidatiewe addisie speel en die meganismes waarvolgens oksidatiewe addisie plaasvind, te verstaan. Vervolgens word 'n oorsig van oksidatiewe addisiereaksies in die algemeen, faktore wat die tempo van oksidatiewe addisie beïnvloed, die stereochemie van oksidatiewe addisie, die meganitiese roetes wat deur hierdie tipe reaksies gevolg word en die oksidatiewe addisie van dimeriese komplekse bespreek.

2.2 Algemene beskrywing van oksidatiewe addisiereaksies

Organometaalkomplekse met d^6 - en d^8 -elektronkonfigurasies is koördinatief versadig indien die koördinasiegetal van die betrokke metaalioon onderskeidelik ses of vyf is. So byvoorbeeld word vyf-gekoördineerde d^6 -spesies soos $[\text{RhCl}(\text{H}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ en vier-gekoördineerde d^8 -spesies soos

¹ Halpern, J.; *Inorg. Chim. Acta* **1981**, 50, 11.

² Forster, D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 951.

Oksidatiewe addisiereaksië kan slegs plaasvind indien:

- a) daar nie-bindingselektrondigtheid op die metaal beskikbaar is,
- b) die kompleks, L_yM koördinatief, onversadig is (dit wil sê daar moet twee vakante koördineerposisies op die metaalioon beskikbaar wees om die vorming van die twee nuwe bindings na X en Y te bevorder), en
- c) die metaalioon se oksidasietoestand in die uitgangstof en die gevormde produk met twee eenhede verskil^{3,5}.

Oksidatiewe addisie is vir die eerste keer tydens 'n studie van die bekende Vaska- en Wilkinsonkomplekse, naamlik *trans*-[IrCl(CO)(PPh₃)₂] en [RhCl(PPh₃)₃], waargeneem⁶. Vaska se kompleks kan met 'n wye verskeidenheid van ligande reageer om verskillende oksidatiewe produkte te vorm (Skema 2.1)⁷. Die oksidatiewe addisie van jodometaan (CH₃I) aan Vaska se kompleks lei tot die vorming van die oktaëdriese metieliridium(III)kompleks (reaksie (a), Skema 2.1), terwyl 'n soortgelyke *trans*-produk vir die oksidatiewe addisie van asetielchloried (reaksie (b), Skema 2.1) waargeneem is. Tydens die *cis*-addisie van die H₂-molekuul word die iridium(I)metaalioon na die +3 oksidasietoestand geoksideer (reaksie (c), Skema 2.1).

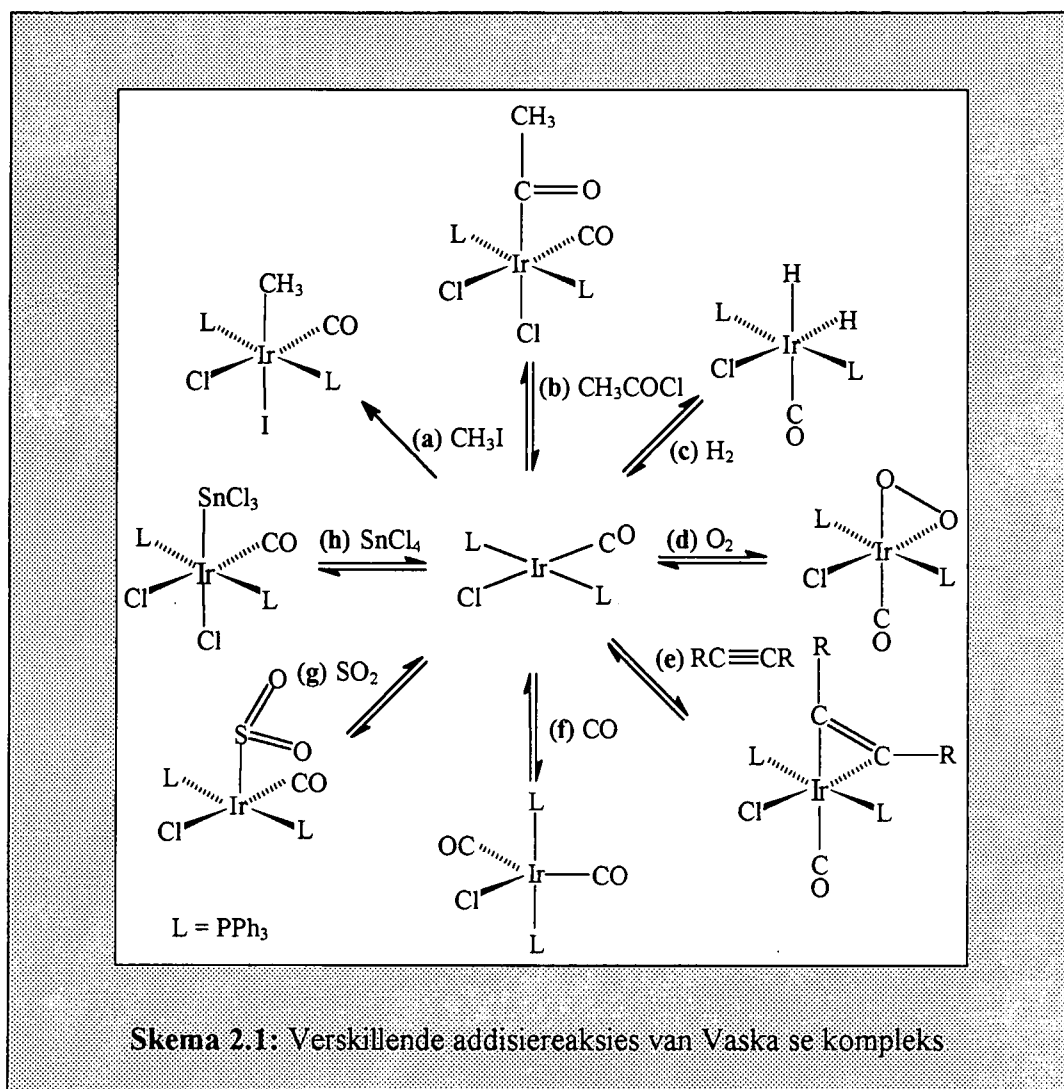
Die suurstofadduk (reaksie (d), Skema 2.1) kan beskou word as 'n verwronge oktaëdriese iridium(III)kompleks met 'n enkele O-O-binding. RC≡CR-, CO- en SO₂-addisies (reaksies (e), (f) en (g), Skema 2.1) lei onder andere tot die vorming van trigonaal-bipiramidale en vierkantig-piramidale iridium(I)komplekse en is nie oksidatief van aard nie. Die oksidatiewe addisie van SnCl₂, HgCl₂ en R₃SiH lei tot die vorming van metaal-metaalbindings in die addisieprodukte (reaksie (h), Skema 2.1).

Oksidatiewe addisiereaksië kom hoofsaaklik by oorgangsmetale met d^8 - en d^{10} -elektronkonfigurasies voor, naamlik Fe(0), Ru(0), Os(0), Rh(I), Ir(I), Ni(0), Pd(0), Pt(0), Pd(II) en Pt(II). Hierdie tipe reaksië is egter nie net beperk tot oorgangsmetale nie, maar kom

⁶ Vaska, L.; Diluzio, W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2784.

⁷ Yamamoto, A.; *Organotransition Metal Chemistry: Fundamental Concepts and Applications*; John Wiley and Sons: New York, 1986.

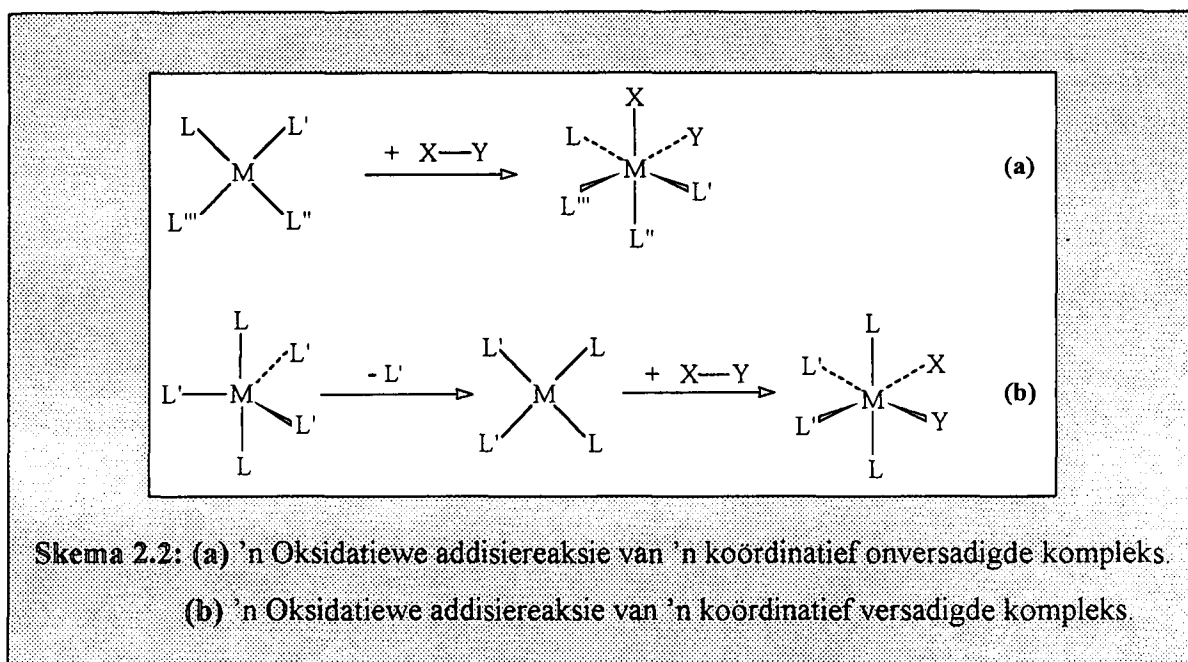
ook by ander metaalkomplekse en halogene voor. 'n Klassieke voorbeeld van so 'n reaksie is die sintese van die bekende Grignardreagens⁸.



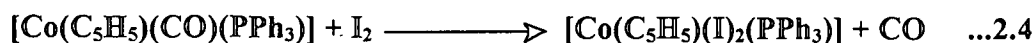
Die oksidatiewe addisiereaksies van d^8 -komplekse kan hoofsaaklik in twee groepe verdeel word, naamlik die van vierkantig-planêre komplekse ((a), **Skema 2.2**) en die van vyf-gekoördineerde trigonaal-bipiramidale komplekse ((b), **Skema 2.2**)⁹. Alhoewel koördinatief versadigde komplekse hoofsaaklik onreaktief ten opsigte van oksidatiewe addisie is, ondergaan hierdie komplekse wel oksidatiewe addisie. 'n Koördinatief onversadigde kompleks (reaktiewe spesie) kan deur middel van chemiese of fotogeïnduseerde reaksies gevorm word. 'n Gebonde ligand verlaat gewoonlik die koördinasiesfeer om sodoende 'n koördinatief onversadigde kompleks te vorm wat wel oksidatiewe addisie kan ondergaan ((b), **Skema 2.2**).

⁸ Crabtree, R.H.; *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*; John Wiley and Sons: New York, 1988.

⁹ Collman, J.P.; Roper, W.R.; *J. Am. Chem. Soc.* 1966, 88, 3504.



Uit studies van die oksidatiewe addisiereaksies van oorgangsmetaalkomplekse kom die volgende aspekte duidelik na vore: die oksidatiewe addisiereaksies van 16-elektron d^8 -koördinatief onversadigde rodium(I)-, iridium(I)- of platinum(II)komplekse lei tot die vorming van 18-elektron d^6 -sisteme, terwyl reduktiewe eliminasië van dieselfde komplekse weer tot die vorming van 16-elektronsisteme vanaf 18-elektronsisteme lei⁵. Komplekse wat die 18-elektronreël gehoorsaam, kan nie oksidatiewe addisie ondergaan tensy 'n ligand aanvanklik uit die kompleks se koördinasiesfeer verplaas word nie ((b), Skema 2.2). Die mees stabiele koördinasiegetal vir die betrokke oksidasietoestand sal oorskry word indien 'n ligand nie verplaas word nie. Oksidatiewe addisie gaan dus in sommige gevalle gepaard met die verlies van 'n ligand, soos byvoorbeeld die gelyktydige substitusie van CO in Vergelykings 2.4 en 2.5¹⁰. Die oksidasietoestand van Co en Ru in bogenoemde reaksies vermeerder met twee eenhede, maar die koördinasiegetal vermeerder slegs met een eenheid as gevolg van die ligand wat verplaas word.

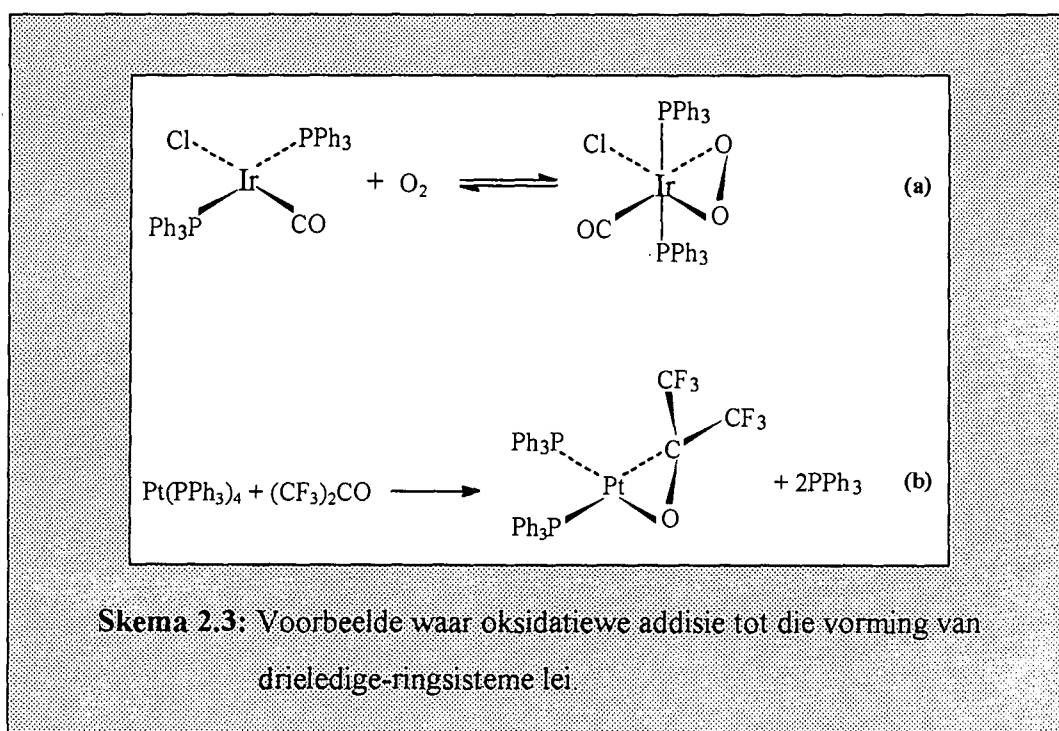


¹⁰ Hart-Davis, A.J.; Graham, W.A.G.; *Inorg. Chem.* 1970, 9, 2658.

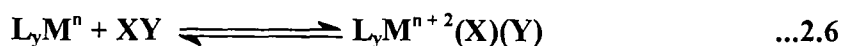
HOOFSTUK 2

Die oksidatiewe addisie van H_2 , HCl of Cl_2 lei tot die vergroting van die metaalioon se koördinasiesfeer deur die vorming van twee nuwe metaal-ligandbindings. Die vorming van hierdie nuwe metaal-ligandbindings kan aan die splyting van die addendum, $X-Y$, se intraligandbinding toegeskryf word. Oksidatiewe addisie gaan gewoonlik met die splitsing van 'n intraligandbinding gepaard. Ligande met meervoudige bindings daarenteen, addeer oksidatief sonder volledige bindingsbreking deur die vorming van nuwe komplekse met drieledige-ringsisteme (**Skema 2.3**)⁵.

Tydens die addisie van ligande met meervoudige bindings word slegs een van die meervoudige bindings gebreek terwyl die ander bindings behoue bly⁵. 'n Voorbeeld van so 'n reaksie is die addisie van O_2 aan $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ ((a), **Skema 2.3**). Tydens 'n soortgelyke reaksie, naamlik die oksidatiewe addisie van $(CF_3)_2CO$ aan $[Pt(PPh_3)_4]$ ((b), **Skema 2.3**), vind ligandverlies ook plaas sodat die mees stabiele koördinasiegetal van die metaalioon nie oorskry word nie⁴.



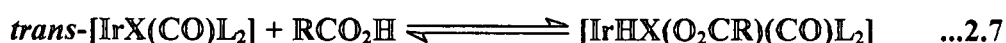
Oksidatiewe addisiereaksies van 16-elektronkomplekse behels in sommige gevalle 'n ewewigsreaksie sonder ligandverlies en kan as volg voorgestel word:



Die ewewigspesie, gereduseerd of geoksideerd, word deur verskeie faktore bepaal, naamlik:

- a) die eienskap van die metaal en die gebonde ligande,
- b) die aard van die addendmolekuul, XY, en die M-X- en M-Y-bindings wat gevorm word, en
- c) die oplosmiddel waarin die reaksie plaasvind^{4,5,6}.

Ligande wat die elektrondigtheid op die metaalioon verhoog, vermeerder die metaalioon se vermoë om geoksideer te word. Hierdie ligande wat die nukleofiliteit van die metaalioon verhoog, veroorsaak dat die ewewig in Vergelyking 2.7 na regs verskuif. Die invloed van gebonde ligande op die ewewig word weerspieël deur die oksidatiewe addisie van karboksiesure aan *trans*-[IrX(CO)L₂] (X = halogeen; L = fosfien)¹¹.



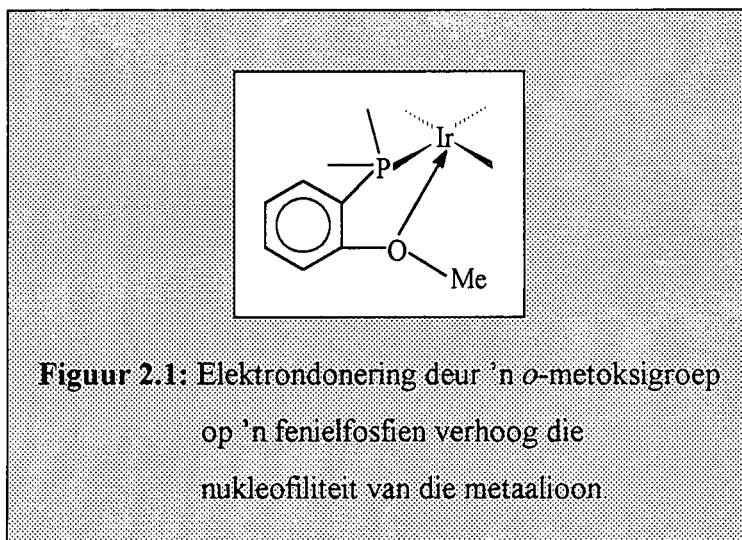
Deeming en Shaw¹¹ het bevind dat bogenoemde ewewig (Vergelyking 2.7) verder na regs skuif indien elektrondonerende halogene en fosfiene aan die metaalioon gebind is. Elektrondonerende ligande wat aan die metaalioon gebind is bevorder dus die vorming van die iridium(III)kompleks. Die voorkeur orde vir die vorming van hierdie iridium(III)kompleks is as volg: X = Cl < Br < I en L = PPh₃ < PMePh₂ < PMe₂Ph < PMe₃. Die elektrononttrekkende groepe in P(*p*-FC₆H₅)₃ daarenteen veroorsaak dat die ewewig na links verskuif. Hierdie verskuiwing van die ewewigspesie word aan die metaalioon se verlaagde nukleofiliteit toegeskryf. Die metaalioon se verlaagde nukleofiliteit kan deur die elektrononttrekkende fluoriedgroepe in die gebonde fosfienligande verklaar word.

Die steriese (fosfiene) en die elektroniese (karboniele) eienskappe van gebonde ligande oefen ook 'n invloed op die tempo van oksidatiewe addisiereaksies uit. Die afwesigheid van groot steriese gebonde ligande bevorder oksidatiewe addisie deurdat steriese afstoting tussen die inkomende ligand en die metaalkompleks tot 'n minimum beperk word. Groot steriese ligande soos PEtBu₂ daarenteen verhinder oksidatiewe addisie^{5,12}.

¹¹ Deeming, A.J.; Shaw, B.L.; *J. Chem. Soc. (A)*. 1969, 1802.

¹² Miller, F.M.; Shaw, B.L.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 480.

Die nukleofiliteit van die metaalioon en sodoende ook die tempo van oksidatiewe addisie word verhoog indien die gebonde fosfien 'n nukleofiliese groep (byvoorbeeld 'n *o*-metoksigroep) bevat (Figuur 2.1). Hierdie verskynsel word deur die direkte interaksie tussen die metaalioon en die suurstofatoom van die metoksigroepe, wat elektrondigtheid aan die metaalioon doneer (Figuur 2.1), verklaar. Soortgelyke interaksies is ook vir die addisie van HCl, CH₃Cl, CH₃Br, CH₃I, CCl₄, Cl₂ en PhCOCl aan rodium(I)-, iridium(I)- en platinum(II)fosfienkomplekse wat die PMe₂(*o*-MeOC₆H₄) fosfien bevat, waargeneem^{13,14}.



'n Wye verskeidenheid van addendmolekule (Tabel 2.1) is in staat om oksidatief aan oorgangsmetaalkomplekse te bind^{4,15}. Indien die addendum, X-Y, sonder bindingsbreking addeer, word *cis*-addisieprodukte gevorm, terwyl beide *cis*- en *trans*-isomere gevorm word indien bindingsbreking plaasvind (Skema 2.4)⁴. Die finale produk is die isomeer of isomeriese mengsel wat onder die betrokke reaksiekondisies, termodinamies die stabielste is.

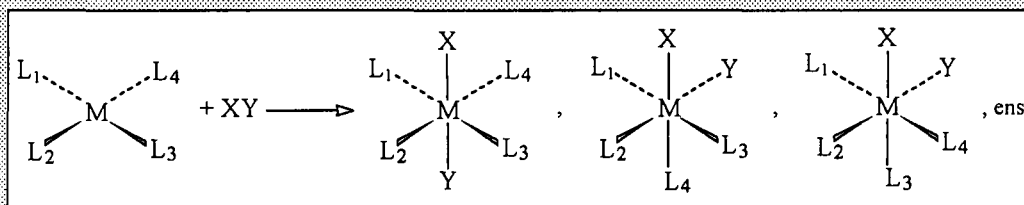
¹³ Constable, A.G.; Langrick, C.R.; Shabanzadeh, B.; Shae, B.L.; *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 65, L151.

¹⁴ Empsall, H.D.; Hyde, E.M.; Jones, C.E.; Shaw, B.L.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1980.

¹⁵ Purcell, K.F.; Kotz, J.C.; *Inorganic Chemistry*, Holt-Saunders: Japan, **1985**.

Tabel 2.1: Voorbeelde van addendmolekule, XY, wat oksidatief aan metaalione kan bind, met of sonder bindingsbreking.

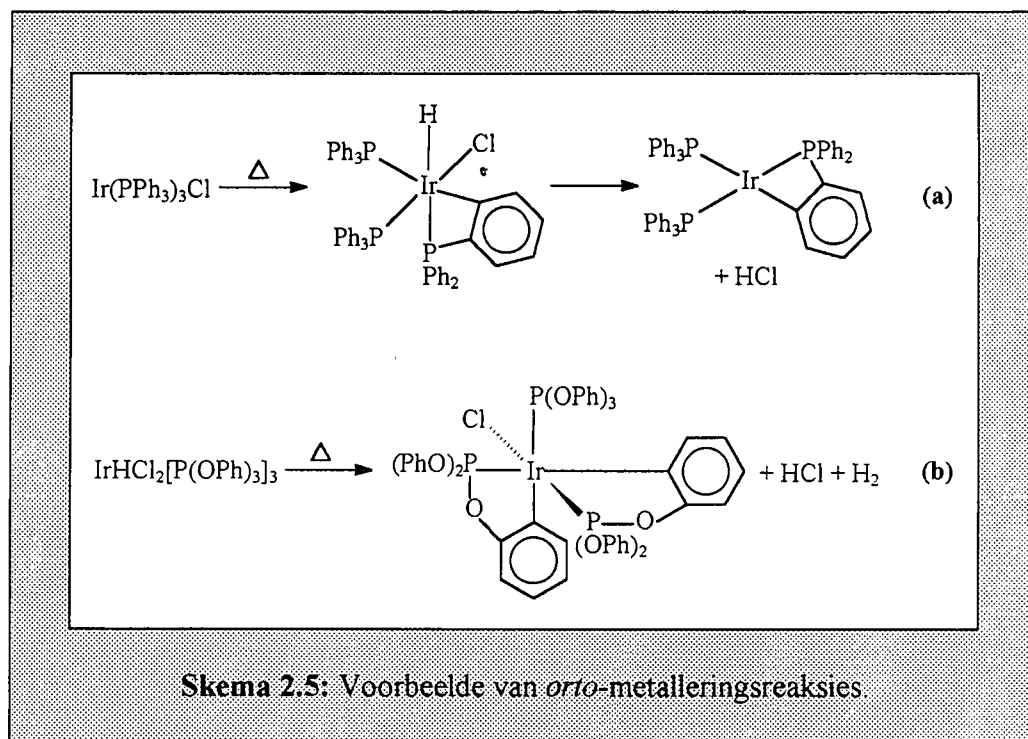
XY addeer met bindingsbreking	XY addeer sonder bindingsbreking
H ₂	O ₂
HX (X = Cl, Br, I, CN, RCO ₂ , ClO ₄)	SO ₂
H ₂ S, C ₆ H ₅ SH	CF ₂ =CF ₂ , (CN) ₂ C=C(CN) ₂
RX	RC=CR
RCOX R = Me, Ph, CF ₃	RNCS
RSO ₂ X	RNCO
R ₃ SnX X = Cl, Br, I	RN=C=NR
R ₃ SiX	RCON ₃
Cl ₃ SiH	R ₂ C=C=O
Ph ₃ PAuCl	CS ₂
HgX ₂ , CH ₃ , HgX (X = Cl, Br, I)	(CF ₃) ₂ CO, (CF ₃) ₂ CS, CF ₃ CN
C ₆ H ₆	



Skema 2.4: Die breking van die X-Y-binding tydens 'n oksidatiewe addisiereaksie kan tot die vorming van geometriese isomere lei.

Verskeie faktore, soos byvoorbeeld die ligande wat aan die metaalioon gebind is, die oplosmiddel waarin die reaksie uitgevoer word, sowel as die temperatuur- en drukkondisies van die reaksie beïnvloed die geometrie van die finale produk. Die finale produk se geometrie is egter nie noodwendig die gevolg van addisie nie, aangesien isomerisasie van die aanvanklike produk wel kan plaasvind.

Intramolekulêre oksidatiewe addisie van aromatiese ligande, of te wel siklometallering, kom ook algemeen voor. Siklometalleringreaksies is in die meeste gevalle intramolekulêre oksidatiewe addisiereaksies waartydens 'n C-H-binding in 'n ligand (gewoonlik ligande met P- en N-donoratome) gesplyt word (Skema 2.5)⁵. Die *orto*-metalleringreaksie in voorbeeld (a) (Skema 2.5) vind *via* 'n intramolekulêre oksidatiewe addisiereaksie plaas. Die *orto*-C-H-binding van een van die gebonde fosfenligande addeer oksidatief aan die iridium(I)atoom¹⁶. Die iridium(III)hidriedintermediêr wat sodoende gevorm word, ondergaan vervolgens reduktiewe eliminasië om die finale produk te vorm.



Dit is dus duidelik dat oksidatiewe addisiereaksies deur 'n verskeidenheid van faktore, soos byvoorbeeld die nukleofiliteit van die metaalioon en die steriese en elektroniese eienskappe van die gebonde ligande beïnvloed word. Ander faktore wat ook 'n invloed op die reaksietempo van hierdie tipe reaksies uitoefen, is die addendum en die oplosmiddel waarin die reaksie plaasvind. Die invloed van bogenoemde faktore op die tempo van oksidatiewe addisie word breedvoerig in die volgende paragrawe bespreek.

¹⁶ Lukehart, C.M.; *Fundamental Transition Metal Organometallic Chemistry*; Brooks and Cole Publishing Company: Monterey, 1985.

2.3 Faktore wat die tempo van oksidatiewe addisiereaksies beïnvloed

Die nukleofiliteit van die metaalioon en die invloed van gebonde ligande is enkele aspekte wat telkens na vore kom in die bespreking van oksidatiewe addisiereaksies. Faktore wat die basisiteit, of te wel die nukleofiliteit van die metaalioon beïnvloed, het 'n invloed op die tempo van oksidatiewe addisie^{11,17}. Die invloed van die metaalioon, die steriese en elektroniese effekte van die gebonde ligande, die addendum, oplosmiddel en die katalitiese effek van haliedione op die tempo van oksidatiewe addisiereaksies, word kortliks in die volgende paragrawe bespreek.

2.3.1 Metaalioon

Daar is in die vorige paragraaf melding gemaak van die nukleofiliteit van die metaalioon tydens oksidatiewe addisiereaksies. Die nukleofiliteit, of anders gestel, die basisiteit van die metaalioon, is 'n weerspieëling van die relatiewe gemak waarmee die metaalioon geoksideer kan word. Die tempo van oksidatiewe addisie sal dus deur faktore wat 'n invloed op die nukleofiliteit of te wel die basisiteit van die metaalioon het, beïnvloed word¹⁸.

Die verskil in die basisiteit van rodium en iridium blyk uit die onderskeie metaalione se reaktiwiteit ten opsigte van boorhaliede^{19,20}. Vaska se kompleks, *trans*-[IrCl(CO)(PPh₃)₂], reageer met verskeie boorhaliede soos byvoorbeeld BF₃, BCl₃ en BBr₃ om 1:1 addukte met 'n Ir-B-binding te vorm, terwyl die rodiumanaloo slegs addukte met die sterker Lewis-sure soos BCl₃ en BBr₃ vorm. Die orde van die suursterkte BF₃ < BCl₃ < BBr₃ impliseer dus dat die iridiumkompleks 'n sterker basis as die ooreenstemmende rodiumanaloo is. 'n Verdere illustrasie van die relatief hoër basisiteit van iridium in vergelyking met rodium is die feit dat *trans*-[IrCl(CO)(PPh₃)₂] onomkeerbaar met CH₃I reageer terwyl die ooreenstemmende rodiumanaloo omkeerbaar met CH₃I reageer^{17,21,22}.

¹⁷ Douek, I.C.; Wilkinson, G.; *J. Chem. Soc. (A)*. 1969, 2604.

¹⁸ Brown, C.K.; Georgian, D.; Wilkinson, G.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 929.

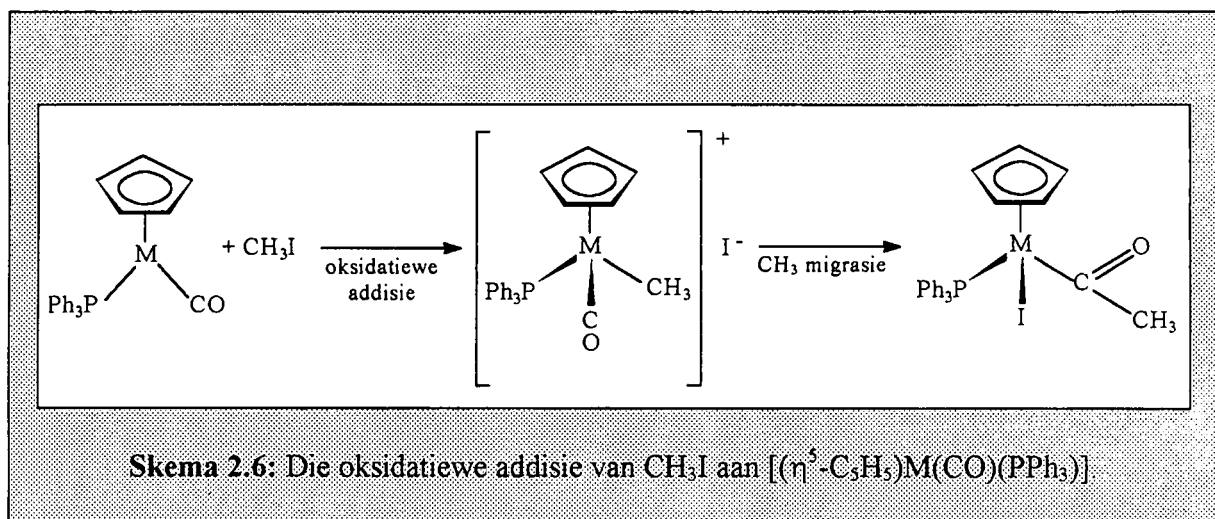
¹⁹ Scott, R.N.; Shriver, D.F.; Vaska, L.; *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 90, 1079.

²⁰ Powell, P.; Nöth, H.; *Chem. Commun.* 1966, 637.

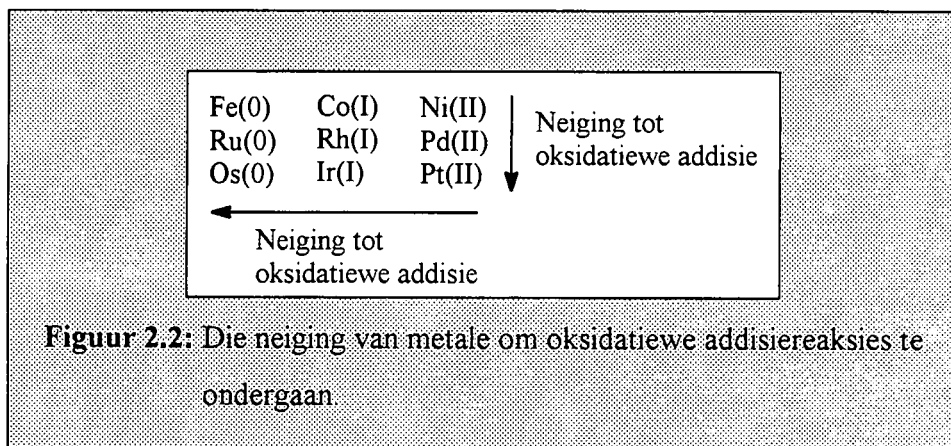
²¹ Kubota, M.; Blake, D.M.; *J. Am. Chem. Soc.* 1971, 93, 1368.

HOOFSTUK 2

Die voorbeeld wat in **Skema 2.6** aangetoon word illustreer ook die feit dat die ligter metale in 'n groep minder basies as die swaarder metale in dieselfde groep is. Die relatiewe tempo's vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ varieer met 'n wisseling in die metaalioon: 0.8 vir $\text{M} = \text{Ir}$, 1.0 vir $\text{M} = \text{Co}$ en 1.4 vir $\text{M} = \text{Rh}^{23}$. Ligter metale is dus minder basies of nukleofilies as die swaarder metale in dieselfde groep.



Die tendens van metale om oksidatiewe addisie te ondergaan stem in die algemeen ooreen met die tendens wat vir oorgangsmetale waargeneem word (**Figuur 2.2**). Die tendens van d^8 -komplekse om, tydens oksidatiewe addisie stabiele d^6 -komplekse te vorm, neem toe van bo na onder in die groep en van regs na links in die periode²⁴. Uit **Figuur 2.2** blyk dit dus dat die swaarder metale in 'n lae oksidasietoestand die grootste neiging tot oksidatiewe addisie toon.

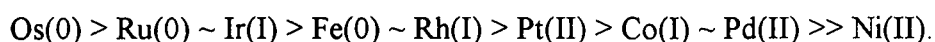


²² Kubota, M.; Blake, D.M.; Smith, A.; *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 1430.

²³ Oliver, A.J.; Graham, W.A.G.; *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 2653.

²⁴ Collman, J.P.; Roper, W.R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 4008.

So byvoorbeeld is dit moeiliker om 'n kobalt(I)- of rodium(I)kompleks in vergelyking met 'n iridium(I)kompleks te oksideer. Die volgende beraamde reaktiwiteitsreeks word vir die oorgangsmetale voorgestel²⁵:



Hierdie reaktiwiteitsreeks van die oorgangsmetale word deur 'n termodinamiese effek verklaar. Die oksidasie van d^8 -metaalioon na d^6 -metaalioon gaan met verskillende energieveranderinge gepaard. Van die energieveranderinge wat onder meer 'n rol speel, is die dissosiasie-energie van die X-Y-binding en die energie wat nodig is vir die vorming van die twee nuwe bindings, M-X en M-Y²⁵.

Alhoewel daar uitsonderings bestaan, toon swaarder metale in lae oksidasietoestande die grootste neiging tot oksidatiewe addisie. Die uitsondering wat deur Vaska, Chen en Miller²⁶ waargeneem is, hou verband met die oksidatiewe addisiereaksies van 'n reeks iso-elektroniese $[\text{M}(\text{dppe})_2]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ -komplekse. Die reaktiwiteitsorde vir die betrokke metaalione, $\text{Co} \gg \text{Ir} > \text{Rh}$, is die omgekeerde van wat vir die addisie van O_2 , H_2 en HCl verwag word. 'n Moontlike verklaring hiervoor is die verwantskap tussen die aktiveringsenergieë en die elektroniese-opwekkingsenergie van die onderskeie komplekse. Indien die elektroniese-opwekkingsenergie verband hou met die $xy \rightarrow x^2-y^2$ oorgang, is die reaktiwiteit van die metaal(I)komplekse afhanklik van hul ligandveldstabiliseringsenergieë.

2.3.2 Gebonde ligande

Ligande wat aan die sentrale metaalioon gebind is, kan die tempo van oksidatiewe addisie op verskeie maniere beïnvloed. Die faktore wat die grootste rol speel, is onder andere die steriese en elektroniese effekte van die gebonde ligande, asook die tipe ligand. Die steriese en elektroniese effekte van die ligande wat aan die metaalioon gebind is, speel ook 'n belangrike rol in die funksionering van organometaalkomplekse as homogene katalisators. Die invloed van die steriese

²⁵ Nyholm, R.S.; Vrieze, K.; *J. Chem. Soc.* **1965**, 5337.

²⁶ Vaska, L.; Chen, L.S.; Miller, W.V.; *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 6671.

en elektroniese effekte van die gekoördineerde ligande op die tempo van oksidatiewe addisie word vervolgens bespreek.

2.3.2.1 Die elektroniese invloed van gebonde ligande op die tempo van oksidatiewe addisie

Die nukleofiliteit van die metaalioon word beïnvloed deur die σ -donor en π -akseptoreienskappe van die gebonde ligande. Gebonde ligande, veral goeie σ -donors soos fosfiene, is in staat om die elektrondigtheid op die metaalioon te verhoog en versnel sodoende die tempo van oksidatiewe addisie²⁷. π -Akseptorligande soos olefiene en karbonielligande daarenteen verlaag die basisiteit van die metaalioon. Hierdie ligande beskik oor die vermoë om elektrondigtheid vanaf die metaalioon na hul leë π - en π^* -orbitale te onttrek. Die verlaagde basisiteit van die metaalioon as gevolg van metaal-karboniel elektronterugdonering, het 'n negatiewe invloed op die tempo van oksidatiewe addisie²⁸.

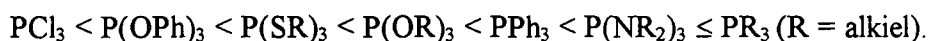
Trivalente fosforverbindinge, wat algemeen in organometaalkomplekse gebruik word, het ook 'n betekenisvolle invloed op die reaktiwiteit van die betrokke organometaalkompleks. Navorsing het getoon dat klein veranderinge in trivalente fosforverbindinge 'n groot invloed op die reaktiwiteit van organometaalkomplekse uitoefen²⁹. Hierdie σ -donorligande is in staat om die nukleofiliteit van die metaalioon deur middel van hul σ -doneringsvermoë te verhoog. Die σ -doneringsvermoë van trivalente fosforverbindinge, soos byvoorbeeld fosfiene, kan aan die alleenpaarelektrone op die fosforatoom, sowel as elektrondonerende groepe toegeskryf word¹⁷. Elektrondonerende groepe soos byvoorbeeld metiel- en fenielgroepe, doneer elektrondigtheid aan die metaalioon en verhoog sodoende die nukleofiliteit van die metaalioon. Die teenwoordigheid van elektrononttrekkende groepe soos Cl^- en F^- daarenteen verander die σ -donorkarakter van die fosfien na 'n meer π -akseptorkarakter. Die verhoging van die fosfien se π -akseptorkarakter verlaag egter die metaalioon se nukleofiliteit, aangesien elektrondigtheid nie meer geskenk word

²⁷ Owen, S.M.; Brooker, A.T.; *A Guide to Modern Inorganic Chemistry*; Longman Scientific and Technical: Harlow, 1991.

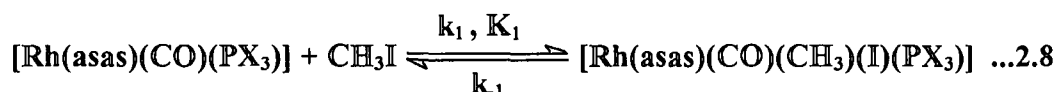
²⁸ Katakis, D.; Gordon, G.; *Mechanisms of Inorganic reactions*; John Wiley and Sons: New York, 1987.

²⁹ Thompson, W.H.; Sears, C.T.; *Inorg. Chem.* 1977, 16, 769.

nie, maar wel vanaf die metaalioon onttrek word. Bodner en medewerkers³⁰ het met behulp van die eksperimentele data wat vanaf ¹³C-KMR-spektra en karbonielstrekkingsfrekwense van [LNi(CO)₃]-komplekse verkry is, die elektrondoneringseienskappe van fosfiene as volg bepaal:



Basson en medewerkers³¹ het die invloed van verskeie fosfiene met dieselfde Tolman-konushoeke met behulp van Vergelyking 2.8 bestudeer. Alhoewel die fosfiene (X = *p*-chlorofeniël, feniël en *p*-metoksifeniël) dieselfde steriese verhinderings (konushoek = 145°) het, is gevind dat hulle invloed op die rodiumatoom se elektrondigtheid merkbaar verskil. Hierdie verskil in reaksietempo is aan die verskil in die elektrondoneringseienskappe van die substituentte op die feniëlring toegeskryf.



Uit Tabel 2.2 blyk dit dat die voorwaartse reaksietempo, *k*₁, en die ewewigskonstante, *K*₁, toeneem soos die σ-doneringsvermoë van die onderskeie fosfiene, P(*p*-PhOMe)₃ > PPh₃ > P(*p*-PhCl)₃, toeneem.

Tabel 2.2: Reaksietempo's en ewewigskonstantes vir die oksidatiewe addisie van CH₃I aan [Rh(asas)(CO)(PX₃)].

X	(10 ³) <i>k</i> ₁ (M ⁻¹ s ⁻¹)	(10 ⁴) <i>k</i> ₁ (s ⁻¹)	<i>K</i> ₁ (M ⁻¹)	ν(CO) (cm ⁻¹)
<i>p</i> -chlorofeniël	3.46(9)	8.6(1)	4.0(2)	2064
feniël	23.5(3)	25(2)	9.4(1)	2060
<i>p</i> -metoksifeniël	138(3)	88(12)	16(2)	2056

Hierdie tendens stem ooreen met die karbonielstrekkingsfrekwense (elektroniese parameter, Tabel 2.2) wat 'n funksie van die elektrondigtheid op die rodiumatoom is. Die afname in die

³⁰ Bodner, G.M.; May, M.P.; McKinney, L.E.; *Inorg. Chem.* 1980, 19, 1951.

³¹ Basson, S.S.; Leipoldt, J.G.; Roodt, A.; Venter, J.A.; Van Der Walt, T.J.; *Inorg. Chim. Acta* 1986, 119, 35.

karbonielstrekingsfrekwense kan aan die langer C-O-bindingsafstande as gevolg van π -terugdonering vanaf die metaal na die karbonielgroep toegeskryf word. Dit is dus duidelik dat 'n toename in die metaalioon se elektrondigtheid 'n positiewe invloed op die tempo van oksidatiewe addisie het.

Daar bestaan ook 'n direkte verband tussen die neiging van 'n kompleks om oksidatiewe addisie te ondergaan en die elektronegatiwiteit van die halogeenligande wat aan die metaalioon gebind is. Tydens die oksidatiewe addisie van CH_3I aan *trans*- $[\text{IrX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ is die volgende reaktiwiteitsorde vir halogene bepaal, naamlik $\text{X} = \text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$. Hierdie reaktiwiteitsorde dui daarop dat die toenemende elektronegatiwiteit van die halogeenligande 'n negatiewe invloed op die tempo van oksidatiewe addisiereaksies het^{11,32}. Bogenoemde tendens kan verklaar word deur die onttrekking van elektrondigtheid vanaf die metaalioon deur die halogeenligand wat veroorsaak dat die nukleofiliteit van die metaalioon verminder³³. Alhoewel slegs die elektroniese invloed van gebonde ligande in hierdie paragraaf aangespreek is, speel steriese faktore egter ook 'n rol.

2.3.2.2 Die steriese invloed van gebonde ligande op die tempo van oksidatiewe addisie

Die tempo van oksidatiewe addisie word nie net deur elektroniese faktore beïnvloed nie, maar ook deur steriese faktore. Die steriese beperking van gebonde ligande, soos byvoorbeeld fosfiengroepe, bepaal die toeganklikheid van die metaalioon ten opsigte van oksidatiewe addisie. Die tempo van oksidatiewe addisiereaksies word dus deur die toeganklikheid van die metaalioon ten opsigte van elektrofiele aanval (steriese verhinderings) beïnvloed. Oksidatiewe addisiereaksies word deur die afwesigheid van lywig gebonde ligande bevorder aangesien die steriese afstoting tussen die inkomende ligand en die metaalioon dan minimaal is.

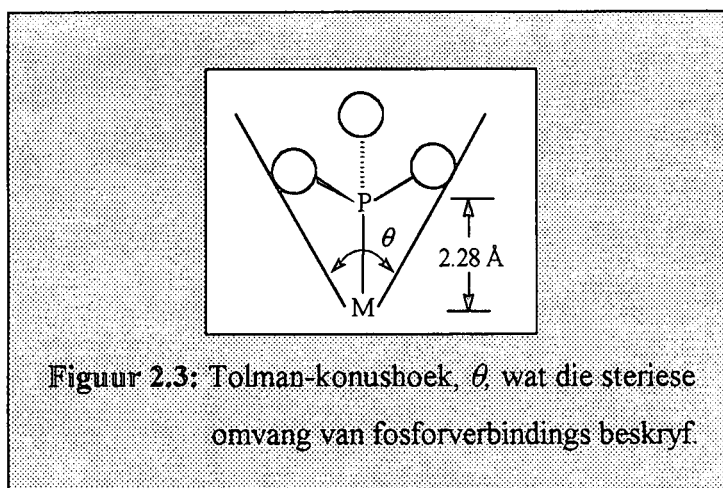
Die steriese effek van gebonde fosfienligande word geïllustreer deur die oksidatiewe addisie van CH_3I aan *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2]$ (L = langketting tersiêre trialkielfosfien). Die tempo van oksidatiewe addisie neem af soos die alkielkettinglengte en dus die steriese hindernis van die fosfien toeneem³⁴. Die steriese invloed van gebonde fosfienligande word in terme van Tolman se

³² Chock, P.B.; Halpern, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3511.

³³ Collman, J.P.; *Accounts. Chem. Res.* **1986**, *1*, 136.

³⁴ Franks, S.; Hartley, F.R.; Chipperfield, J.R.; *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3238.

konushoek beskryf. Tolman se konushoek word gedefinieer as die spitshoek van 'n silindriese konus wat 2.28 Å (afstand tussen die fosfor- en metaalatoom) van die middelpunt van die fosforatoom af is, en wat 'n raaklyn met die Van der Waalsradii van die heel buitenste atome van die model vorm³⁵ (Figuur 2.3).



'n Toename in die steriese grootte van fosfiene begunstig onder andere komplekse met laer koördinasiegetalle, intramolekulêre oksidatiewe addisierreaksies en die vorming van isomere met die minste steriese opeenhoping. Verder beïnvloed die steriese eienskappe van gebonde ligande ook die basisiteit van die fosforatoom se alleenpaarelektrone, M-P-bindingsafstande, ewewigskonstantes en die tempo van dissosiasiereaksies. Die konushoeke (steriese hindernis) van 'n paar algemene fosfiene word in Tabel 2.3 aangedui.

Tabel 2.3: Die Tolman-konushoeke vir 'n paar algemene fosfiene.

Fosfiën, PX_3	Konushoek (°)
$P(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3$	145
PPh_3	145
$P(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3$	145
PCy_3	170
$P(o\text{-Tol})_3$	194

³⁵ Tolman, C.A.; *Chem. Rev.* 1977, 77, 313.

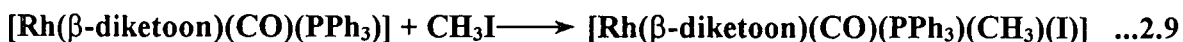
Die tipe ligand wat aan die metaalioon gebind is speel, net soos die steriese en elektroniese effekte van die ligande wat reeds bespreek is, 'n belangrike rol in die funksionering van organometalkomplekse as katalisators in industriële prosesse. Die invloed van die tipe ligand op die tempo van oksidatiewe addisie word vervolgens bespreek.

2.3.2.3 Die invloed van bidentate ligande op die tempo van oksidatiewe addisie

Die Lewis-basisiteit van die metaalioon en dus ook die reaktiwiteit van die metaalioon word deur bidentate ligande beïnvloed. Bidentate ligande soos β -diketone en pirasole met verskillende elektronegatiewe substituentte, sowel as ander ligandvariasies, beïnvloed die reaktiwiteit van die metaalioon ten opsigte van oksidatiewe addisie. Elektronegatiewe substituentte op β -diketone en pirasole onttrek elektrondigtheid vanaf die metaalioon en verlaag sodoende die metaalioon se nukleofiliteit. Die verminderde nukleofiliteit van die metaalioon maak dus die kompleks minder reaktief ten opsigte van oksidatiewe addisie^{36,37}.

2.3.2.3.1 Die invloed van β -diketone

Die elektroniese invloed van die verskillende substituentte in β -diketone op die tempo van oksidatiewe addisiereaksies word deur die resultate van Basson en medewerkers weerspieël³⁸. Bogenoemde navorsers het die elektroniese invloed van die verskillende substituentte in β -diketone op die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $[\text{Rh}(\beta\text{-diketoon})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ bestudeer (**Vergelyking 2.9**).



Die eksperimentele resultate wat tydens die studie verkry is, is gebruik om die volgende reaktiwiteitsreeks vir β -diketone op te stel:

³⁶ Nakamoto, K.; Marimoto, Y.; Martell, A.E.; *J. Phys. Chem.* **1962**, 66, 346.

³⁷ Van Zyl, G.J.; Lamprecht, G.J.; Leipoldt, J.G.; Swaddle, T.W.; *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 143, 223.

³⁸ Basson, S.S.; Leipoldt, J.G.; Nel, J.T.; *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 84, 167.



Die inhiberende effek van die sterk elektronegatiwe CF₃-groepe wat in TFBA en HFAA teenwoordig is, word as verklaring vir die afname in die metaalioon se reaktiwiteit gebruik deurdat die elektronegatiwe groepe elektrondigtheid vanaf die metaalioon onttrek. Die verminderde elektrondigtheid op die metaalioon lei tot swakker π-terugdonering vanaf die metaalioon na die β-diketon. Die rodiumatoom is dus nou 'n swakker nukleofiel en gevolglik minder reaktief ten opsigte van oksidatiewe addisiereaksies. Soortgelyke resultate ten opsigte van elektrononttrekkende substituentte in β-diketone is ook vir die oksidatiewe addisie van CH₃I aan [Ir(β-diketon)(cod)] (β-diketon = asas, tfaa)³⁹ en [Rh(β-diketon){P(OPh)₃}₂]³⁷ waargeneem.

Dis nie net die elektrononttrekkende substituentte in β-diketone wat 'n invloed op die tempo van oksidatiewe addisie uitoefen nie, maar ook die tipe σ-donoratome waarmee die bidentate ligand aan die metaalioon gebind is. Die invloed van die donoraatopare, O-O, O-S en S-N op die tempo van oksidatiewe addisie word geïllustreer deur die oksidatiewe addisie van CH₃I aan [Ir(LL')(cod)] (Tabel 2.4)⁴⁰. Uit Tabel 2.4 blyk dit dus dat daar 'n duidelike toename in die tempo van oksidatiewe addisie is wanneer die donoraatopaar van O-O na N-S verander.

Tabel 2.4: Die invloed van die σ-donoratome op die tempo van oksidatiewe addisie in asetonitriël by 25.0 °C.

Bidentate ligand ^(a)	Donoraatopaar	(10 ³) k (M ⁻¹ s ⁻¹)
macsm	N-S	28.47(7)
sasas	O-S	5.2(2)
tfaa	O-O	4.4(2)
kupf	O-O	2.7(7)

(a) sien lys van afkortings vir wetenskaplike benamings van ligande

³⁹ Schoeman, J.B.; *M.Sc.-verhandeling*; Universiteit van die Oranje-Vrystaat: Bloemfontein, 1990.

⁴⁰ Terblans, Y.M.; *M.Sc.-verhandeling*; Universiteit van die Oranje-Vrystaat: Bloemfontein, 1993.

2.3.2.3.2 Die invloed van pirasole

Pirasole is aromatiese σ -donorligande en is dus net soos β -diketone in staat om die vermoë van die metaalioon ten opsigte van oksidasie te verhoog⁴¹. Die nukleofiliteit van die metaalioon word verhoog deur middel van elektrondonering vanaf die pirasool na die metaalioon en sterker π -terugdonering vanaf die metaalioon na die pirasool. Die substituentte op die pirasoolring het 'n steriese sowel as 'n elektroniese invloed op die nukleofiliteit van die metaalioon.

So byvoorbeeld addeer CH_3I , DMAD en I_2 nie oksidatief aan $[\text{Ir}_2(\mu\text{-fpz})_2(\text{cod})_2]$ nie. Laasgenoemde gedrag word aan die elektrononttrekkende CF_3 -groepe op die pirasoolring, wat oksidatiewe addisie inhibeer, toegeskryf⁴². Die reaktiwiteit van organometaalkomplekse met steries lywige pirasolaatligande is in sommige gevalle hoër (byvoorbeeld katalitiese aktiwiteit in hidrogeneringsreaksies) as dié van organometaalkomplekse met ongesubstitueerde pirasolaatligande. Berekeninge toon dat bogenoemde effek aan die elektroniese invloed van die metielsubstituentte in die lywiger pirasolaatligande toegeskryf kan word^{43,44,45}.

Steriese faktore, soos byvoorbeeld die metielsubstituentte op die pirasoolring, speel egter ook 'n rol. Die teenwoordigheid van metielsubstituentte op die pirasoolring het 'n negatiewe invloed op die tempo van oksidatiewe addisiereaksies aangesien die tempo van oksidatiewe addisie afneem soos die aantal metielsubstituentte op die pirasoolring toeneem⁴⁶. So byvoorbeeld is die oksidatiewe addisie van CH_3I aan 3-metiel- en 3,5-dimetielpirasolaatiridium(I)komplekse stadiger as in die geval van die ongesubstitueerde pirasolaatkompleks⁴⁷.

Daar is bevind dat $[\text{Ir}_2(\mu\text{-3,5-Me-5-CF}_3\text{pz})_2(\text{cod})_2]$ inert is ten opsigte van die oksidatiewe addisie van CH_3I en dimetielasetileendikarboksilaat. 'n Moontlike verklaring vir hierdie inerte gedrag is

⁴¹ Sadimenko, A.P.; Basson, S.S.; *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 147, 247.

⁴² Bushnell, G.W.; Fjeldstad, D.O.K.; Stobart, S.R.; Zaworotko, M.J.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 580.

⁴³ Rodman, G.S.; Daws, C.A.; Mann, K.R.; *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3347.

⁴⁴ Caspar, J.V.; Gray, H.B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3029.

⁴⁵ Lichtenberger, D.L.; Copenhaver, A.S.; Gray, H.B.; Marshall, J.L.; Hopkins, M.D.; *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 4488.

⁴⁶ Pinillos, M.T.; Elduque, A.; López, J.A.; Oro, L.A.; Lahoz, F.J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1391.

⁴⁷ Brost, R.D.; Stobart, S.R.; *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4307.

verkry uit die kristalstruktuur van die kompleks. Berekening vir die koördinate van die 1,5-sikloöktadien se waterstofatome dui daarop dat hierdie atome tussen die fluooratome van die CF₃-groep in 'n sleutel-slot groepering lê. Hierdie groepering beperk die toeganklikheid van die iridiumatoom *via* die aksiale posisie en verhoed sodoende die addisie van moontlike aktiewe substrate aan die iridiumatoom⁴⁸.

'n Verdere voorbeeld van die steriese invloed van die substituentte op die pirasoolring word geïllustreer deur die oksidatiewe addisie van I₂ en diiodoetaan (C₂H₄I₂) aan *trans*-[M₂(μ-dmpz)₂(CO)₂L₂] (M = Rh, Ir; L = PhMe₂P, Ph₂MeP, P(OPh)₃, PhMe₂As)⁴⁹. Die oksidatiewe addisie van I₂ aan *trans*-[Rh₂(μ-dmpz)₂(CO)₂L₂] lei tot die vorming van die dirodium(II)kompleks, [Rh₂(μ-dmpz)₂(CO)₂L₂(I)₂], terwyl die oksidatiewe addisie van C₂H₄I₂ aan dieselfde kompleks tot die vorming van [Rh₂(μ-dmpz)₂(μ-CO)L₂(I)₂] lei. Die dirodium(II)kompleks, [Rh₂(μ-dmpz)₂(CO)₂L₂(I)₂], isomeriseer in oplossing na [Rh₂(μ-dmpz)₂(μ-CO)L₂(I)₂]. Hierdie isomerisasie gaan met die verlies van 'n gekoördineerde CO-molekuul en splyting van die metaal-metaalbinding gepaard. Die vorming van die dirodium(III)kompleks, [Rh₂(μ-dmpz)₂(μ-CO)L₂(I)₂], word deur lywige ligande (L = Ph₃P > Ph₂MeP > PhMe₂P ~ PhMe₂As > PhMe₂P) en die substituentte op die C(3)- en C(5)-posisies van die pirasoolring (Ph > Me) bevorder.

2.3.3 Die addendum

'n Uitstaande kenmerk van oksidatiewe addisiereaksies is die wye verskeidenheid van addendmolekule, XY, wat oksidatief aan oorgangsmetale kan addeer. Addendmolekule soos H₂, silane en alkane wat normaalweg onreaktief is, is in staat om oksidatief aan oorgangsmetaalkomplekse te addeer. Die addendmolekule wat aan oksidatiewe addisiereaksies deelneem, is deur Collman en Hedgedus in drie verskillende klasse verdeel. Die klassifikasie van die addendmolekule is gebaseer op die stereochemie en addisieprodukte (*cis* of *trans*) wat tydens oksidatiewe addisie vorm (Tabel 2.5)⁵⁰.

⁴⁸ Beveridge, K.A.; Bushnell, G.W.; Stobart, S.R.; Atwood, J.L.; Zaworotko, M.J.; *Organometallics* 1983, 2, 1447.

⁴⁹ Powell, J.; Kuksis, A.; Nyburg, S.C.; NG, W.W.; *Inorg. Chim. Acta* 1982, 64, L211.

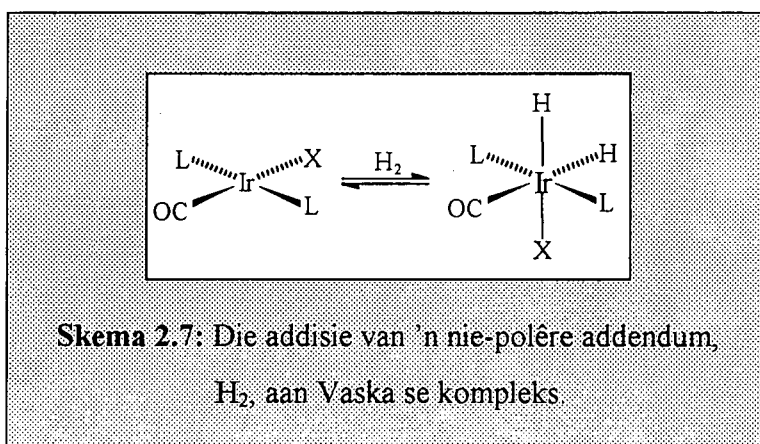
⁵⁰ Collman, J.P.; Hedgedus, L.S.; Norton, J.R.; Finke, R.G.; *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*; University Science Books: Mill Valley, 1987.

Tabel 2.5: Die klassifikasie van addendmolekule soos voorgestel deur Collman en Hedgedus⁵⁰.

Klas A: Nie-polêre en lae polariteit reagentse
H ₂ , R ₃ SiH ^(a) , RH, ArH, R ₃ SnH, RSH, RSSR, RTeTeR, (SCN) ₂ , NC-CN, Ph-PPh ₂ , B-H, R ₃ Sn-SnR ₃
Klas B: Elektrofiliese reagentse
HX ^(b) , X ₂ , RCO ₂ H, RX, ArX, CCl ₄ , CHCl ₃ , CH ₂ X ₂ , CH ₂ (OTs) ₂ , ROTs, RC(O)X, RSO ₂ X, ROSO ₂ X, RC(O)-OPh, HCHO, RCHO, ROH, HgX ₂ , SnCl ₄ , GeCl ₄ , R ₃ SnCl, R ₃ PbCl, Ar ₂ SnCl ₂ , Ar ₂ PbCl ₂ , SnCl ₆ ²⁻
Klas C: Reagentse waar XY sonder bindingsbreking afdeur
O ₂ , S ₂ , Se ₂ , siklopropan en soortgelyke ringe, epoksiede en 1,3-dipole

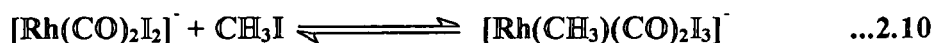
(a) R = alkiel- of arielgroep (b) X = halied

Nie-polêre addendmolekule (Klas A), soos byvoorbeeld H₂, addeer oksidatief aan koördinatief onversadigde komplekse met die vorming van beide *cis*- en *trans*-addisieprodukte. Ter illustrasie hiervan is die *cis*-addisie van H₂ aan Vaska se kompleks om die iridium(III)dihidriedkompleks te vorm (Skema 2.7).



Cis-addisie van Klas A addendmolekule geskied volgens navorsing *via* 'n konserte driesentermeganisme, terwyl die *trans*-addisie van H₂ aan [Ir(H)(CO)(PPh₃)₂] die gevolg van die daaropvolgende isomerisasie van die *cis*-dihidriedproduk is⁵⁰.

'n Uitstekende voorbeeld van die oksidatiewe addisie van 'n polêre, elektrofiliese addendmolekuul (Klas B), is die addisie van CH₃I aan [Rh(CO)₂I₂]⁻ in die Monsanto-proses. Hierdie oksidatiewe addisiereaksie geskied volgens 'n S_N2-tipe meganisme en is die tempobepalende stap in die katalitiese siklus (Vergelykings 2.10 en 2.11)⁵¹.



Alhoewel die oksidatiewe addisie van alkielhaliede aan oorgangsmetaalkomplekse hoofsaaklik *trans* is, is inversie van konfigurasie en rasemisasie ook waargeneem. Studies deur Chock en Halpern³², asook Osborn en Labinger⁵² dui op twee kompeterende meganismes vir die oksidatiewe addisie van elektrofile addendmolekule, naamlik 'n S_N2-tipe meganisme en 'n vryradikaalmeganisme. In sommige S_N2-tipe meganismes koördineer 'n anioon voordat oksidatiewe addisie plaasvind om sodoende 'n meer nukleofiliese kompleks, [M-Y]⁻, te vorm. Daar is vasgestel dat hierdie meganisme tydens die oksidatiewe addisie van CH₃I aan die rodium(I)kompleks in die Monsanto-proses gevolg word. Hierdie reaksie word dus deur jodiedione gepromoveer.

Die oksidatiewe addisiereaksies van Klas B addendmolekule word deur die volgende eienskappe gekenmerk, naamlik⁵⁰:

- a) inversie van konfigurasie by die addendmolekuul se koolstofatoom wat aan die metaalioon koördineer,
- b) 'n isoleerbare kationiese intermediêr,
- c) tweededordekinetika, en
- d) klassieke alkiel- en arielhaliede, RX, reaktiwiteitspatrone, waar Me > 1° > 2° >> 3° vir R en I > Br > Cl >> F vir X geld.

Volgens Douek en Wilkinson¹⁷ moet die volgende faktore in ag geneem word tydens die oksidatiewe addisie van alkielhaliede aan oorgangsmetaalkomplekse. Ten eerste moet daar gelet

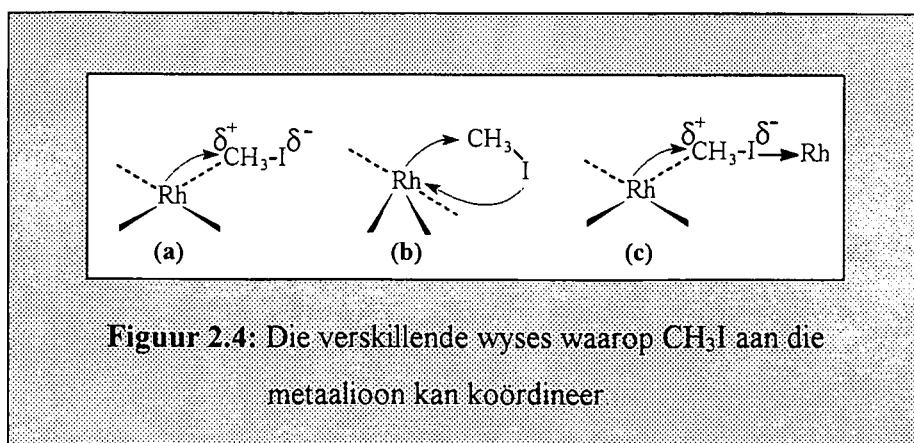
⁵¹ Maitlis, P.M.; Haynes, A.; Sunley, G.J.; Howard, M.J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2187.

⁵² Osborn, J.A.; Labinger, J.A.; *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3230.

word op die elektrofiliese aard van die α -koolstofaatom wat deur die betrokke nukleofiel aangeval gaan word, asook die induktiewe effek van die halogeen, X. Die onvermoë van etiel- en butieljodied om oksidatief aan $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ te addeer, terwyl CH_3I wel oksidatief addeer, hou hiermee verband. Alhoewel die dipoolmomente van etiel- en butieljodied hoër is as vir CH_3I , is die geaardheid van die α -koolstofaatom minder elektrofilies en dus minder vatbaar vir nukleofiele aanval.

Die reaktiwiteit van die alkielhalied word ten tweede ook beïnvloed deur die elektrondonerende vermoë van die halogeen en die dissosiasie-energie van die C-X-binding. Ten laaste word die alkielhalied se nadering tot die metaalioon beïnvloed deur die steriese hindernis van die verskillende substituentte op die alkielgroep. Basson en medewerkers³⁸ het gevind dat die oksidatiewe addisie van etieljodied aan $[\text{Rh}(\text{asas})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ 120 keer stadiger is as die oksidatiewe addisie van CH_3I . Hierdie waarneming kan ook in terme van die steriese effek van die etielgroep verklaar word. Die steries lywige etielgroep bemoeilik die nukleofiele aanval van die rodiumaatom op die α -koolstofaatom van die alkielhalied en veroorsaak gevolglik 'n afname in die tempo van oksidatiewe addisie.

Die oksidatiewe addisie van CH_3I aan rodium(I)komplekse, van die tipe *trans*- $[\text{RhX}(\text{CO})\text{L}_2]$ (X = halogeen, L = tersiêre fosfiengroep), kan *via* drie moontlike oorgangstoestande plaasvind. Tensy 'n meganisme suiwer ionies van aard is, moet die alkielhalied (CH_3I) die reagerende spesie wees. Die alleenpaarelektrone op die metaalioon loods 'n nukleofiele aanval op die metielgroep met die gevolglike oordrag van die jodiumaatom na die metaalioon. In so 'n geval kan die jodometaanmolekuul op verskillende wyses aan die metaalioon koördineer (**Figuur 2.4**)¹⁷.



Die jodometaanmolekuul kan op een van drie moontlike wyses aan die metaalioon koördineer, naamlik deur:

- (a) die metielgroep ((a), **Figuur 2.4**),
- (b) beide die metielgroep en die jodiedioon *via* die aanvallende rodiumatoom, (b), en
- (c) beide die metielgroep en die jodiedioon *via* die metaalioon van 'n tweede molekuul (c).

Daar is egter min bekend oor die oksidatiewe addisie en meganistiese roetes wat deur Klas C addenda gevolg word.

2.3.4 Die oplosmiddel

Die keuse van 'n oplosmiddel beïnvloed nie net die tempo van oksidatiewe addisie nie, maar ook die verloop van die reaksie. So byvoorbeeld word ook die stereochemie van die addisieprodukte, reaksiemeganisme en produksamestelling deur die keuse van die oplosmiddel beïnvloed. Die onderskeid tussen die verskillende oplosmiddeleffekte is nie altyd voor die hand liggend nie, aangesien die keuse van 'n oplosmiddel die verloop van die reaksie kan affekteer deur die tempo's van die kompeterende paaie te differensieer. Die invloed van die oplosmiddel op die tempo, stereochemie en produksamestelling word vervolgens bespreek.

2.3.4.1 Die invloed van die oplosmiddel op die tempo van oksidatiewe addisie

Die oplosmiddeleffek vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $[\text{Rh}(\text{kupf})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ is deur Basson en medewerkers bestudeer⁵³. Indien die diëlektriese konstante (ϵ) en donositeit (D_n) van die oplosmiddel met die reaksietempo vergelyk word, blyk dit dat die reaksietempo toeneem met 'n toename in die oplosmiddel se diëlektriese konstante en donositeit (**Tabel 2.6**). Die diëlektriese konstante en donositeit van 'n oplosmiddel is 'n goeie maatstaf van die oplosmiddel se polariteit en donorvermoë. Die donositeit van 'n oplosmiddel is die maatstaf van die kinetiese begrip nukleofiliteit wat beskou word as die vermoë van 'n Lewis-basis om as inkomende ligand op te tree en die tempo van 'n nukleofiliese substitusiereaksie te beïnvloed.

⁵³ Basson, S.S.; Leipoldt, J.G.; Roodt, A.; Venter, J.A.; *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 128, 31.

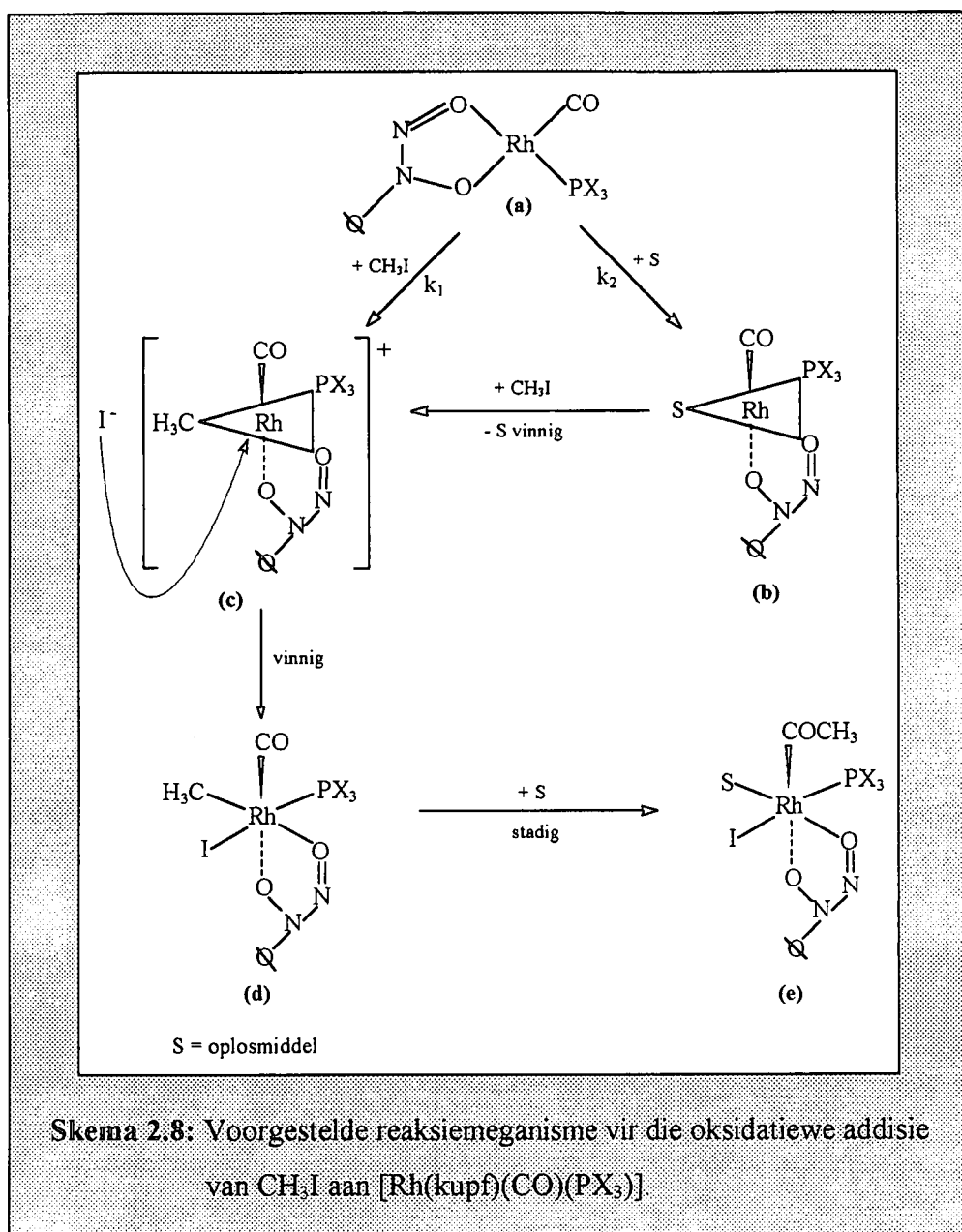
Tabel 2.6: Die effek van die oplosmiddel op die oksidatiewe addisietyempo van CH_3I aan $[\text{Rh}(\text{kupf})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ by 25.0°C .

Oplosmiddel	ϵ	D_n	$(10^3) k_1$ ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	$(10^4) k_2$ (s^{-1})
Benseen	2.3	0.1	0.0093(5)	0.006(3)
Etielasetaat	6.0	17.1	0.229(5)	0.14(3)
Asetoon	20.7	17.0	1.22(2)	3.1(1)
Metanol	32.6	19.0	2.5(2)	0.2(1)
Asetonitriël	38.0	14.1	4.2(2)	7(1)
Dimetielsulfoksied	45.0	29.8	7.8(2)	28(1)

Op grond van bogenoemde resultate is 'n polêre oorgangstoestand met 'n redelike mate van ladingskeiding deur Basson en medewerkers gepostuleer. Die oplosmiddel hef die ladingskeiding gedurende die herrangskikking en vorming van die vyf-gekoördineerde intermediêr op. Soortgelyke resultate is vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $[\text{Rh}(\text{TFAA})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]^{38}$ en $\pi\text{-}[\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{L}]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{L} = \text{tersiêre fosfien}$) asook vir die addisie van O_2 en H_2 aan $[\text{IrX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ verkry. In bogenoemde gevalle versnel die tempo van oksidatiewe addisie met 'n toename in oplosmiddelpolariteit¹⁰.

Die tempo's van die kompeterende paaie in **Skema 2.8** kan met behulp van die polariteit van die oplosmiddel verander word. Hierdie waarneming deur Basson en medewerkers³⁸ dui daarop dat die reaksieverloop van oksidatiewe addisiereaksies deur die keuse van 'n oplosmiddel verander kan word.

Die oplosmiddelpad, k_2 (**Skema 2.8**), vind by voorkeur plaas in oplosmiddels soos byvoorbeeld dimetielsulfoksied wat oor goeie donerende eienskappe beskik. Die nukleofiliese aanval van die rodium(I)metaalioon op die polêre CH_3I , k_1 -pad, word egter deur metanol bevorder. Die k_1 -pad (**Skema 2.8**) promoveer 'n nukleofiele aanval op die CH_3I om 'n 16-elektron vyf-gekoördineerde intermediêr te vorm, terwyl die oplosmiddelpad, k_2 , as 'n katalitiese oksidatiewe addisie, soortgelyk aan die oplosmiddeleffek wat by karbonielinlassingsreaksies waargeneem is, beskou kan word.



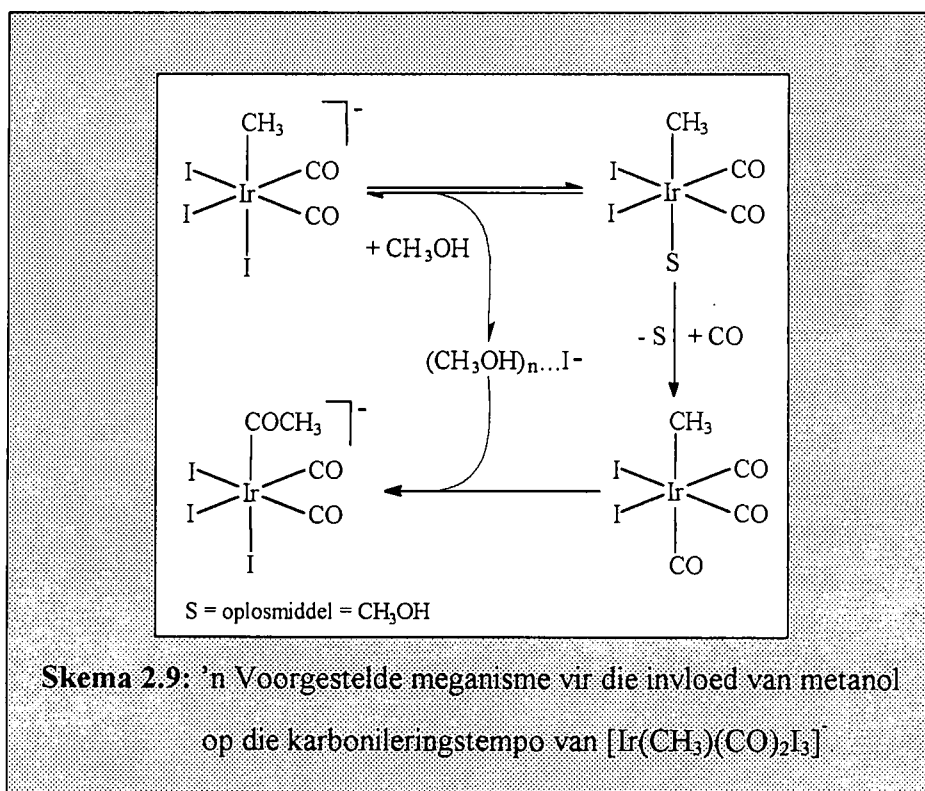
Die oplosmiddel gestabiliseerde trigonaal-bipiramidale intermediêr ((b), Skema 2.8) word deur CH_3I vasgevang tydens die omskakeling na die ioniese intermediêr ((c), Skema 2.8) van die k_1 -pad. Die graad van ladingskeiding in die intermediêr is dus oplosmiddelafhanklik⁵⁴. Hierdie oplosmiddel gestabiliseerde intermediêr, wat op 'n rodium(I)kompleks dui, is meer reaktief ten opsigte van oksidatiewe addisie as die ioniese intermediêr ((c), Skema 2.8) wat volgens die k_1 -pad gevorm word. Die stereochemiese transformasies soortgelyk aan dié van die ioniese intermediêr, het alreeds tydens die k_2 -pad plaasgevind. Ten spyte van die feit dat beide die k_1 - en

⁵⁴ Johnson, C.E.; Eisenberg, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6531.

k_2 -pad 'n gesamentlike ioniese intermediêr het, kan die oplosmiddelpad ook aanleiding gee tot produkte wat stereochemies van mekaar verskil⁵⁴(Paragraaf 2.3.4.3.).

'n Verdere illustrasie van die oplosmiddel se invloed op die tempo van oksidatiewe addisie is die karbonisering van $[\text{Ir}(\text{CH}_3)(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$ tydens die Cativaproces (iridium gekataliseerde Monsanto-proses)⁵⁵. Aanvanklik is slegs die rodium(III)katalis, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$, vir die karbonisering van metanol gebruik aangesien die metielmigrasie in die geval van die rodium(III)kompleks 'n faktor $10^5 - 10^6$ vinniger as dié van die iridium(III)katalis is. Die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ is egter 120 keer vinniger as vir die ooreenstemmende rodium(III)kompleks⁵¹.

Onlangse navorsing deur Maitlis en medewerkers⁵⁶ het getoon dat die karbonisering van $[\text{Ir}(\text{CH}_3)(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$ in chlorobenseen met 'n faktor 10^3 versnel kan word deur die byvoeging van klein hoeveelhede metanol (1 %) (Skema 2.9).



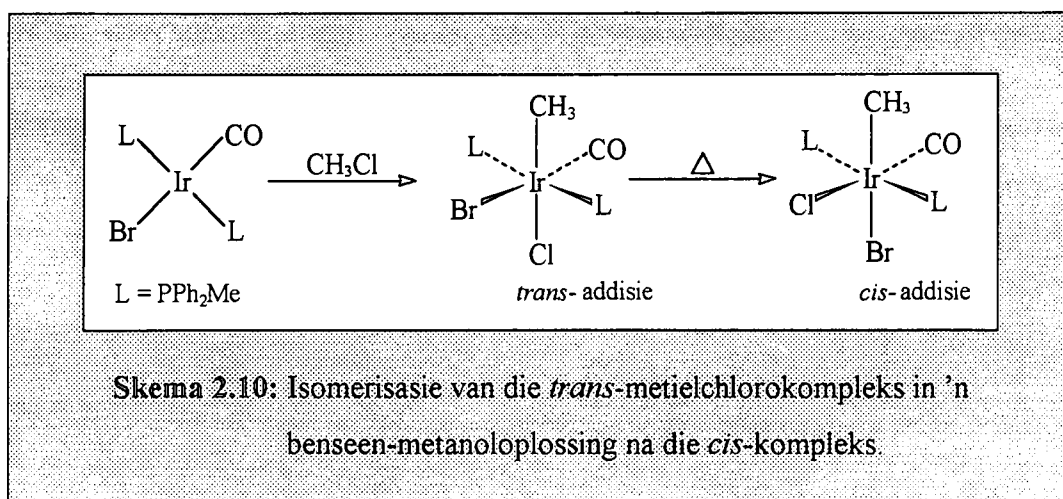
⁵⁵ Ellis, P.R.; *Platinum Metals Rev.* 1997, 41, 8.

⁵⁶ Pearson, J.M.; Haynes, A.; Adams, H.; Bailey, N.A.; Maitlis, P.M.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995, 1045.

'n Lineêre verwantskap tussen die reaksietempo en hoër metanolkonsentrasies is ook verkry. Hoër alkohole soos byvoorbeeld etanol en butanol versnel ook metielmigrasie, maar in 'n mindere mate ($\text{MeOH} > \text{EtOH} \sim \text{etileenglikol} > \text{PrOH} > \text{Pr}^i\text{OH} > \text{BuOH}$). Die toename in reaksietempo word aan die aktivering van 'n Ir-I-binding deur 'n metanolmolekuul toegeskryf (Skema 2.9). Die teenwoordigheid van klein hoeveelhede metanol vergemaklik die dissosiasie van I en stabiliseer die vyf-gekoördineerde intermedieër, $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)\text{I}_2]$.

2.3.4.2 Die invloed van die oplosmiddel op die stereochemie van oksidatiewe addisiereaksies

Die oplosmiddel waarin oksidatiewe addisie plaasvind speel ook 'n belangrike rol in die bepaling van die stereochemie van die produkte. So byvoorbeeld lei die oksidatiewe addisie van metielbromied en metielchloried aan $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ tot die vorming van beide *cis*- en *trans*-produkte in metanol (Skema 2.10). In benseen, daarenteen, addeer metielchloried oksidatief aan *trans*-bromokarbonielbis(difenielmetielfosfen)iridium(I) om die *trans*-metielchlorokompleks te vorm. Die *trans*-produk isomeriseer in die volgende stap na die *cis*-produk indien die *trans*-produk in 'n benseen-metanoplossing onder terugvloei verhit word (Skema 2.10)⁵⁷. Die vorming van die *cis*-produk tydens die verhitting van die *trans*-produk in benseen-metanol, is die produk wat sou vorm indien die aanvanklike addisie *cis* sou wees.



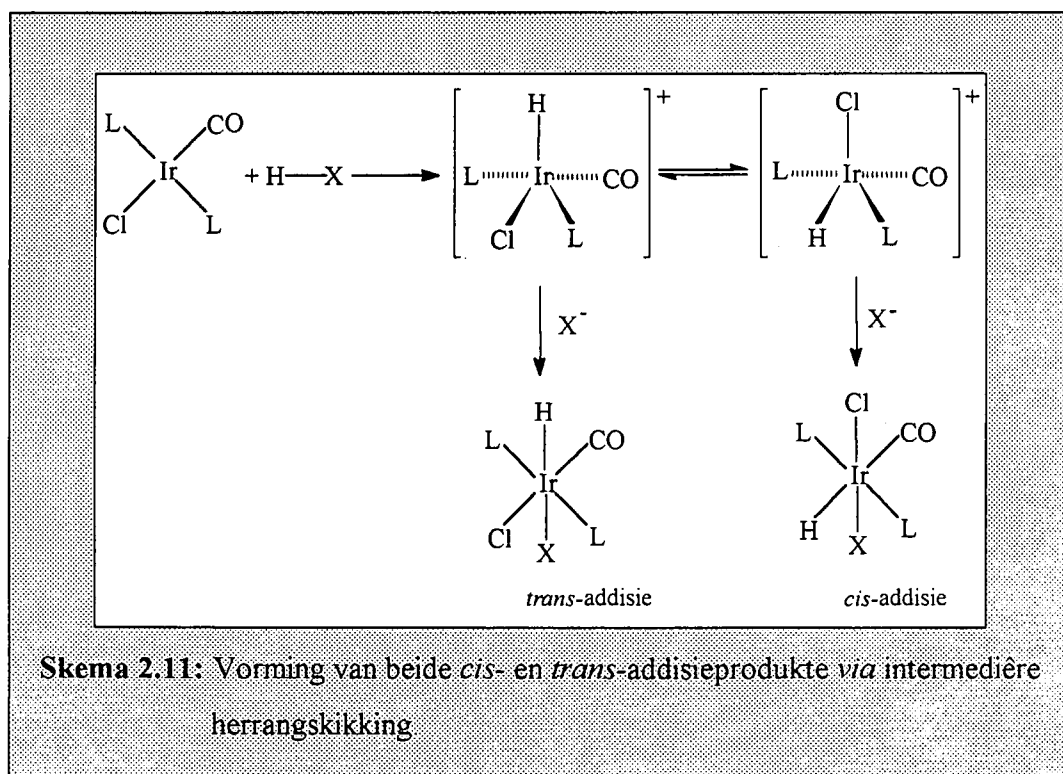
Die addisie van metielbromied of CH_3I aan $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ in benseen, lei tot die vorming van *trans*-addisieprodukte. Soortgelyke *trans*-addisieprodukte word verkry tydens die

⁵⁷ Collman, J.P.; Sears, C.T.; *Inorg. Chem.* 1968, 7, 27.

oksidatiewe addisie van asetiëlchloried of asetiëlbromied aan gemengde haliedkomplekse van die tipe $[\text{IrCl}(\text{X})(\text{Me})(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$).

'n Verdere illustrasie van die effek van die oplosmiddel op die stereochemie van addisieprodukte is die oksidatiewe addisie van waterstofhaliede aan *trans*- $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$. Die addisie van HCl en HBr in nie-polêre oplosmiddels soos byvoorbeeld benseen en chloroform, lei tot die vorming van *cis*-addisieprodukte terwyl hoogs polêre oplosmiddels tot die vorming van *cis*- en *trans*-addisieprodukte lei⁵. Soortgelyke resultate word in metanol, asetonitriël, water en dimetielformamied verkry en kan aan die vermoë van hierdie oplosmiddelmolekule om ione te solveer toegeskryf word⁵⁸.

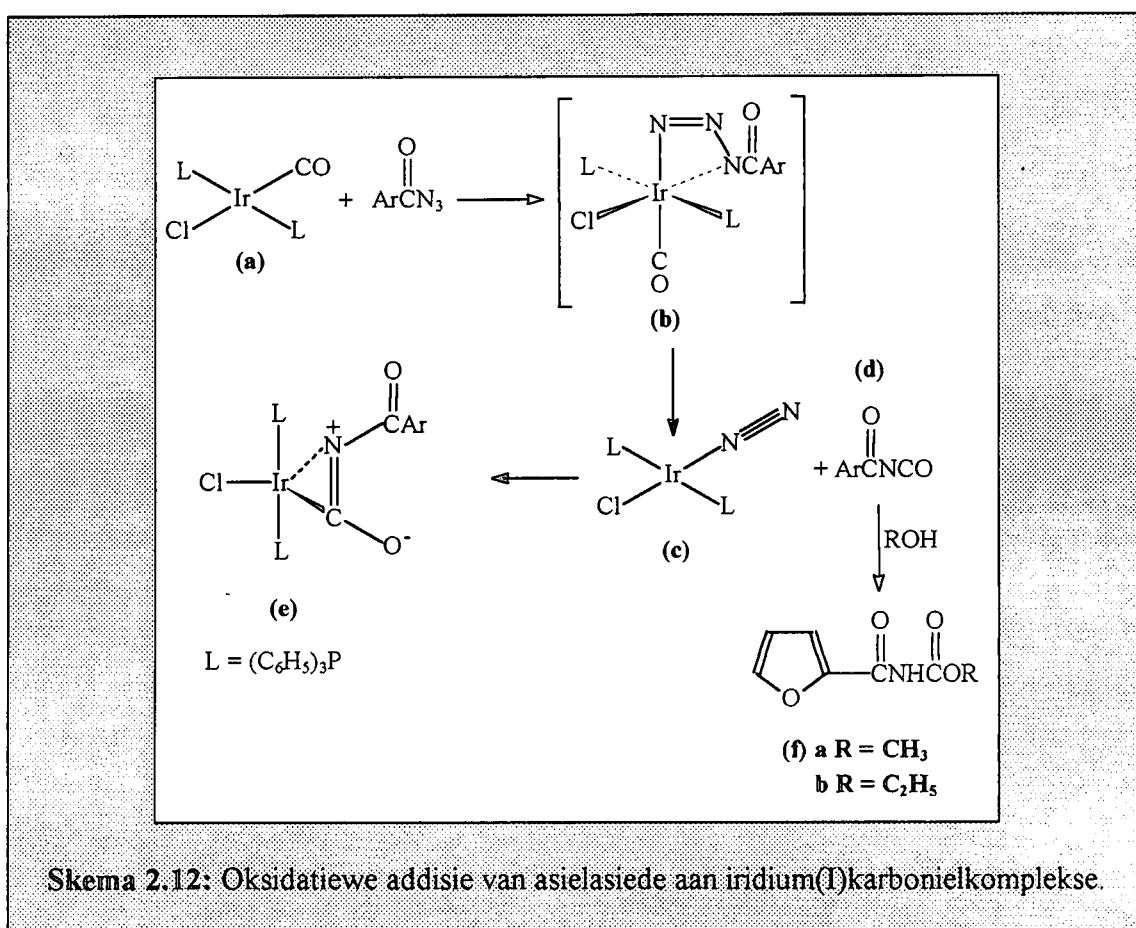
Aanvanklike protonering van die uitgangstof lei tot die vorming van 'n vyf-gekoördineerde intermediêr wat as moontlike verklaring vir die vorming van beide die *cis*- en *trans*-addisieprodukte voorgehou word. Hierdie vyf-gekoördineerde intermediêr ondergaan intramolekulêre herrangskikking (**Skema 2.11**) om sodoende beide *cis*- en *trans*-addisieprodukte te vorm¹⁶. Dit is dus duidelik dat die stereochemie van waterstofhalied addisiereaksies aan iridium(I)komplekse van die tipe $[\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2]$ van die reaksiekondisies afhanklik is.



⁵⁸ Blake, D.M.; Kubota, M.; *Inorg. Chem.* 1970, 9, 989.

2.3.4.3 Die invloed van die oplosmiddel op die produksamestelling van oksidatiewe addisiereaksies

Koördinatief onversadigde iridium(I)karbonielkomplekse reageer met asielasiede om stabiele komplekse wat molekulêre suurstof bevat, te vorm (Skema 2.12). Indien die reaksie-medium waarin die oksidatiewe addisie tussen asielasiede en iridium(I)kompleks plaasvind water of alkohol bevat, word die molekulêre stikstofkompleks (c) geïsoleer. Die asielisosianaatkompleks (e) word in droë alkoholvrye oplosmiddels gevorm, deurdat die asielisosianaatintermediêr (d) met die stikstofkompleks (c) reageer en sodoende die molekulêre stikstof verplaas. Indien daar alkohole soos byvoorbeeld etanol in die oplosmiddel teenwoordig is, word die vorming van die asielisosianaatintermediêr (d) deur die vorming van 'n karbamaatester (f) verhoed⁵⁹.



Skema 2.12: Oksidatiewe addisie van asielasiede aan iridium(I)karbonielkomplekse.

Dit is egter moeilik om altyd die presiese rol van die oplosmiddel tydens oksidatiewe addisiereaksies te bepaal. Die reaksie van die oplosmiddel met organometalkomplekse is dikwels

⁵⁹ Collman, J.P.; Kubota, M.; Vastine, F.D.; Sun, J.Y.; Kang, J.W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5430.

die oorsaak van onstabiele addisieprodukte. Die rol van die oplosmiddel in hierdie tipe reaksies word verder deur die reaksie van die oplosmiddel met die addendum gekomplekseer.

2.3.5 Die katalitiese effek van haliedione op die tempo van oksidatiewe addisiereaksies

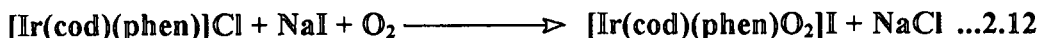
Die oksidatiewe addisie van CH_3I aan vierkantig-planêre iridium- en rodiumkomplekse word deur die teenwoordigheid van jodiedione gekataliseer. Navorsing het bewys dat haliedione, veral jodied- en bromiedione, 'n katalitiese effek op die tempo van sekere oksidatiewe addisiereaksies uitoefen⁶⁰.

Die addisie van litiumjodied of tetrabutielammoniumjodied, Bu_4NI , versnel die oksidatiewe addisie van CH_3I aan *cis*- $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]$, 'n intermediêr in die Monsanto-proses. Die toename in die tempo van oksidatiewe addisie is waarskynlik die gevolg van die hoogs nukleofiliese anioon, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$, wat tydens die reaksie vorm⁶⁰. Maitlis en medewerkers⁵¹ kon egter nog nie hierdie kompleks spektrofotometries waarneem nie en postuleer dat die katalitiese effek van die jodiedione veral tydens die oorgangstoestand 'n rol speel. Die toename in reaksietempo kan moontlik ook aan 'n gemeenskaplike souteffek toegeskryf word. Soortgelyke resultate is deur Forster verkry². Sy navorsing het ook getoon dat die byvoeging of teenwoordigheid van tetrabutielammoniumjodied tydens die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $[\text{Rh}(\text{Ph}_3\text{As})_2(\text{CO})\text{I}]$, $[\text{Rh}(\text{Ph}_3\text{Sb})_2(\text{CO})\text{I}]$ en $[\text{Rh}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{I}]$ 'n toename in reaksietempo tot gevolg het.

'n Verdere illustrasie van die katalitiese effek van haliedione is deur Louw, Gerber en De Waal⁶¹ tydens die oksidatiewe addisie van O_2 en H_2 aan $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{phen})]\text{Cl}$ waargeneem. Molekulêre suurstof reageer met 'n metanoliese $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{phen})]\text{Cl}$ oplossing in die teenwoordigheid van natriumjodied om die O_2 -adduk en die vyf-gekoördineerde $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{phen})\text{I}]$ -kompleks te vorm (**Vergelykings 2.12** en **2.13**). Daar is ook gevind dat die vyf-gekoördineerde $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{phen})\text{I}]$ -kompleks meer reaktief ten opsigte van oksidatiewe addisie as die vier-gekoördineerde $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{phen})]\text{Cl}$ -kompleks is.

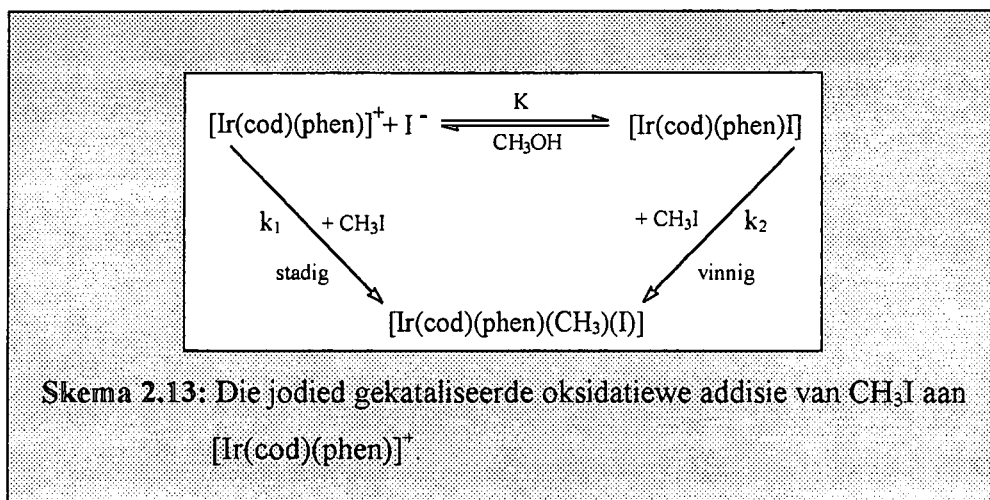
⁶⁰ Hickey, C.E.; Maitlis, P.M.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1609.

⁶¹ Louw, W.J.; Gerber, T.I.A.; De Waal, D.J.A.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 760.



Dieselfde groep navorsers het ook gevind dat jodiedione die oksidatiewe addisie van CH_3I aan die vier-gekoördineerde $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{phen})]\text{Cl}$ kataliseer (Skema 2.13)⁶². Navorsingsresultate het getoon dat die tempo van die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{phen})]\text{Cl}$ eersteorde ten opsigte van beide reagense se konsentrasies is. Daar is ook aangetoon dat die tempo van oksidatiewe addisie toeneem met 'n toename in die natriumjodiedkonsentrasie.

Die oksidatiewe addisie van CH_3I aan die kationiese $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{phen})]^+$ -kompleks vind volgens die navorsers *via* twee meganistiese roetes plaas (Skema 2.13). Hulle postuleer eerstens 'n elektrofiliese aanval op die metielgroep gevolg deur jodiedkoördinasie in die k_1 -pad en tweedens jodiedkoördinasie gevolg deur metilering in die k_2 -pad (Skema 2.13). Resultate dui daarop dat die tweede roete (k_2 -pad, Skema 2.13) voorkeur geniet. Hierdie meganistiese roete gee 'n moontlike verklaring vir die jodied gekataliseerde oksidatiewe addisie van CH_3I aan iridium- en rodiumkomplekse wat in die Monsanto-proses gebruik word.



⁶² De Waal, D.J.A.; Gerber, T.I.A.; Louw, W.J.; *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1259.

Soortgelyke resultate is deur Basson en medewerkers⁶³ vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{asas})]$ verkry. Die addisie van bromiedione lei tot die vorming van 'n vyf-gekoördineerde intermediêr wat die tempo van oksidatiewe addisie versnel. Die finale oksidatiewe addisieproduk vir beide die gekataliseerde en ongekataliseerde reaksies is presies dieselfde.

2.4 Stereochemie van oksidatiewe addisiereaksies

Die stereochemie van oksidatiewe addisiereaksies is in diepte bestudeer vir moontlike leidrade aangaande die meganisme en struktuur van die oorgangstoestand. Sake word egter gekomplekseer deur die feit dat die stereochemie van die geïsoleerde produk nie noodwendig die metode van addisie aandui nie, aangesien liganduitruiling en isomerisasie voor die isolering van die finale addisieproduk kan voorkom⁶⁴.

Indien die addendmolekuul tydens oksidatiewe addisie sonder bindingsbreking aan die kompleks addeer, neem die finale addisieproduk die *cis*-konfigurasie aan terwyl bindingsbreking in die addendmolekuul lei tot die vorming van *cis*- en of *trans*-produkte⁴. Nie-polêre addendmolekule soos H_2 addeer *cis* terwyl die addisie van polêre addendmolekule soos alkielhaliede tot die vorming van beide *cis*- en *trans*-produkte lei. Die *trans*-produk is egter in die meerderheid van gevalle geïsoleer^{57,65,66,67}.

Teoreties lei die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $[\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2]$ tot die vorming van nege isomeriese produkte waarvan die vyf belangrikste isomere in **Skema 2.14** aangetoon word⁵⁷.

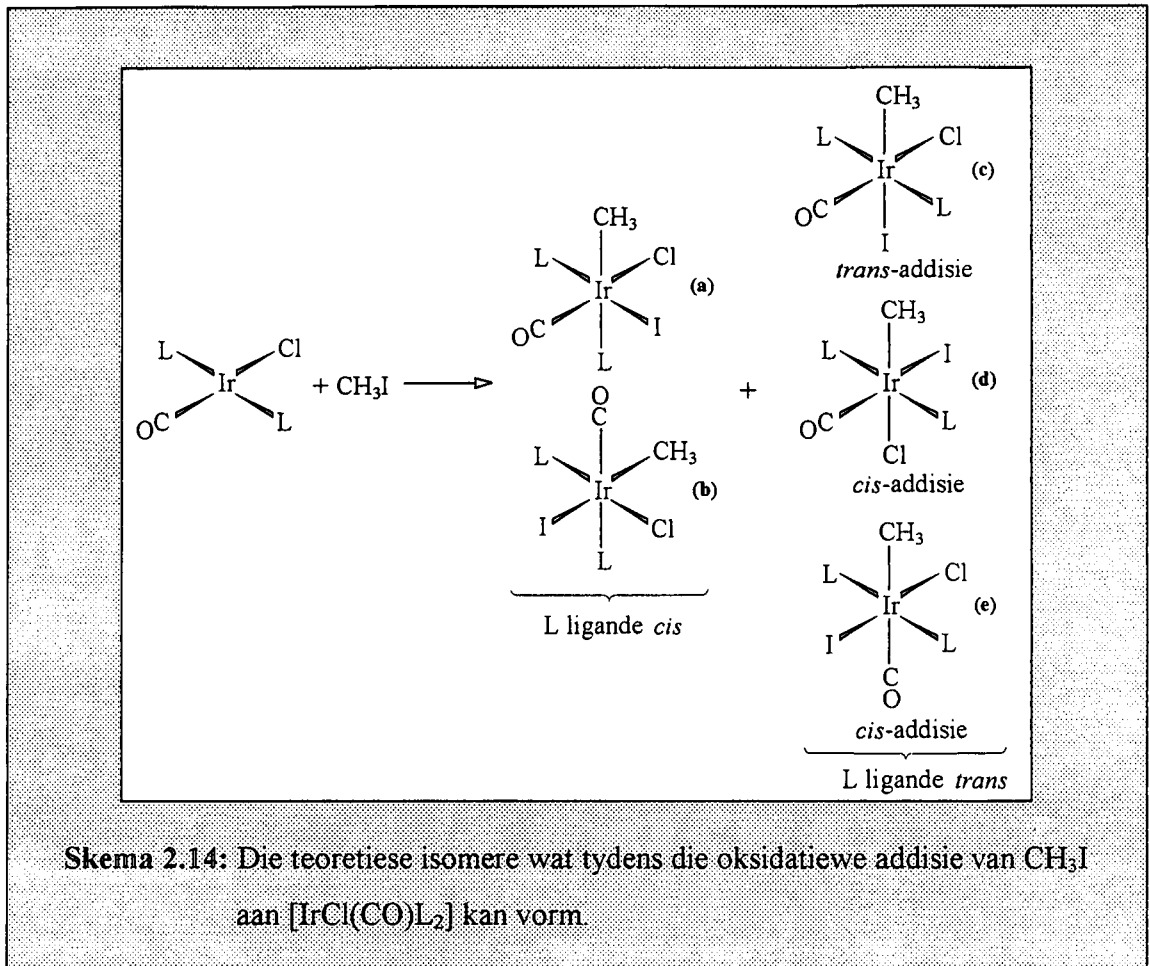
⁶³ Basson, S.S.; Leipoldt, J.G.; Purcell, W.; Schoeman, J.B.; *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 173, 155.

⁶⁴ Dickson, R.S.; *Organometallic Chemistry of Rhodium and Iridium*; Academic Press: London, **1983**.

⁶⁵ Collman, J.P.; MacLaury, M.R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 3019.

⁶⁶ Morarskiy, A.; Stille, J.K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4182.

⁶⁷ Collman, J.P.; Murphy, D.W.; Dolcetti, G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 2687.

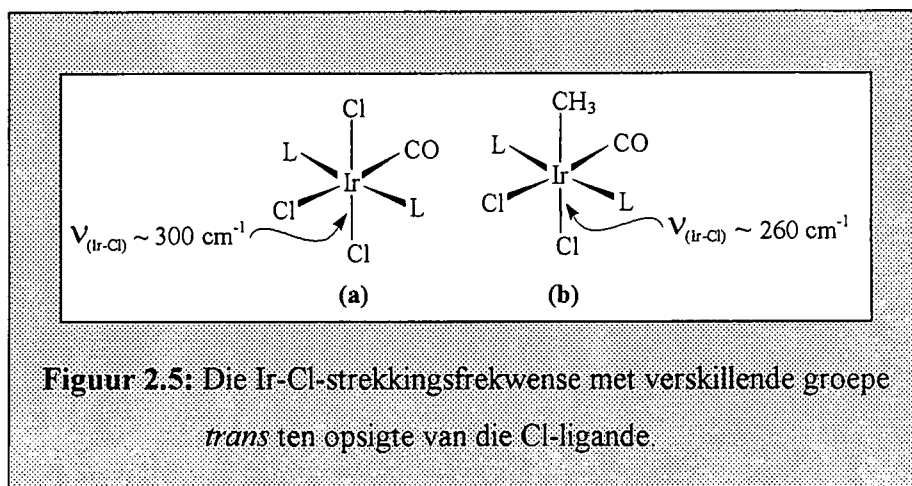


Skema 2.14: Die teoretiese isomere wat tydens die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $[\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2]$ kan vorm.

Die L -ligande ($\text{L} = \text{PPh}_3$) is *cis* ten opsigte van mekaar in ses van die teoretiese isomere terwyl die L -ligande in drie van die isomere *trans* ten opsigte van mekaar is. Deur beide die fosfien- en haliedgroepe se posisies in die addisieprodukte te bepaal, kan bepaal word watter isomere gevorm is. Die posisies van die fosfienligande in die oktaëdriese addisieprodukte is met behulp van KMR-studies as *trans* bepaal⁶⁸. Dit is dus moontlik om die ses isomeriese produkte met die fosfienligand in die *cis* posisies uit te skakel ((a) en (b), Skema 2.14). Die oorblywende drie isomere ((c), (d) en (e), Skema 2.14) met *trans*-fosfienligande kan weer van mekaar onderskei word op grond van hul Ir-Cl -strekingsfrekwense.

Die oksidatiewe addisie van Cl_2 aan bogenoemde kompleks lei tot die vorming van 'n produk met die Cl -ioon *trans* ten opsigte van die karbonielligand. Hierdie addisieproduk beskik oor 'n kenmerkende Ir-Cl -strekingsfrekwens van $300 - 310 \text{ cm}^{-1}$ ((a), Figuur 2.5). Die metielchloriedproduk daarenteen vertoon twee Ir-Cl -strekingsfrekwense, naamlik 305 cm^{-1} en

257 cm^{-1} , waarvan die laaste strekkingsfrewens kenmerkend is van 'n Cl-ioon *trans* ten opsigte van 'n metielgroep ((b), **Figuur 2.5**)¹⁵. Jenkins en Shaw⁶⁹ het bewys dat die Ir-Cl-strekkingsfrewens afhanklik is van die ligand *trans* ten opsigte van Cl-ioon terwyl die *cis*-ligande in die kompleks geen invloed op die strekkingsfrewens het nie.



Die addisie van metielbromied of CH_3I aan $\text{trans-}[\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{PPh}_2\text{Me}$ of PPhMe_2) in benseen lei tot die vorming van slegs 'n enkele isomeer in beide gevalle met die L-ligande *trans* ten op sigte van mekaar^{57,70}. Die addisie is dus stereospesifiek aangesien die gevormde isomeer slegs 'n enkele Ir-Cl-strekkingsfrewens van ongeveer 300 cm^{-1} toon. Die produk besit dus in hierdie geval 'n *trans*-geometriese rangskikking. Soortgelyke *trans*-addisie is vir die oksidatiewe addisie van asielchloriede soos byvoorbeeld bensoielchloried aan $\text{trans-}[\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{trifenielarsien}$, $\text{tri-}\rho\text{-tolielfosfien}$ en $\text{metieldifenielfosfien}$) verkry²¹. Die stereochemie is waarskynlik nie oplosmiddel afhanklik nie aangesien soortgelyke resultate in benseen en ysasynsuur verkry is.

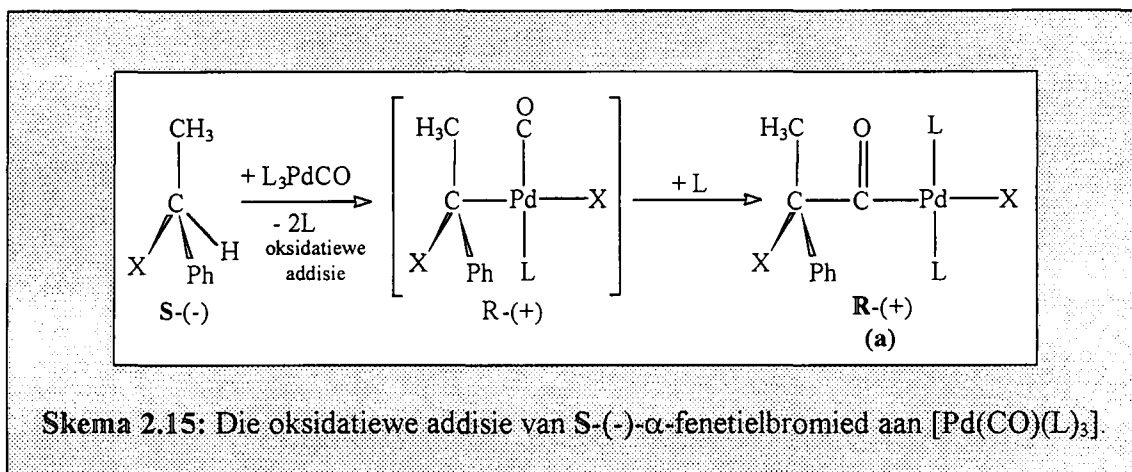
Die regiochemie van die nuutgebonde koolstofatoom aan die metaal tydens die oksidatiewe addisie van alkielhaliede kan meer lig op die oorgangstoestand werp. Die bepaling van die konfigurasie van die alkielhaliedkoolstof voor, en na oksidatiewe addisie kan gebruik word om die oorgangstoestand te beskryf.

⁶⁸ Jenkins, J.M.; Shaw, B.L.; *Proc. Chem. Soc.* **1963**, 279.

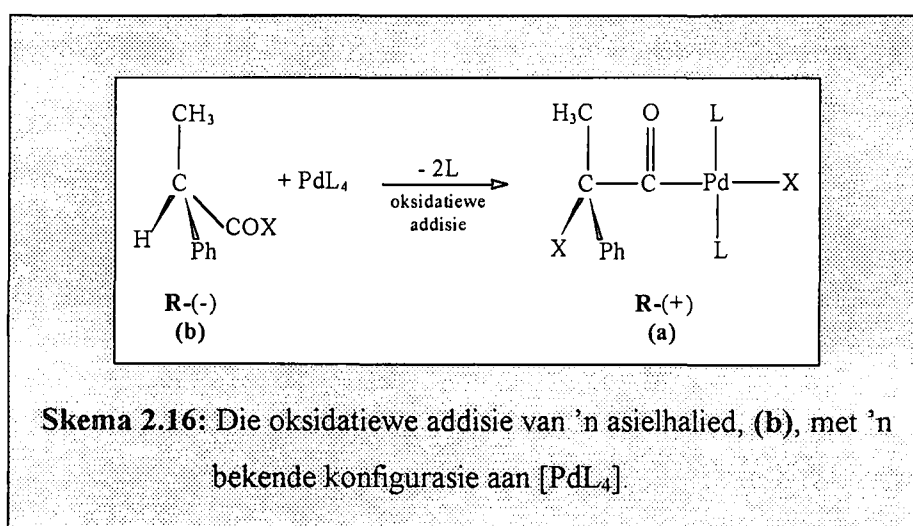
⁶⁹ Jenkins, J.M.; Shaw, B.L.; *J. Chem. Soc.* **1965**, 6789.

⁷⁰ Deeming, A.J.; Shaw, B.L.; *J. Chem. Soc. (A)*. **1969**, 1128.

'n Deeglike studie⁷¹ van hierdie aspek van oksidatiewe addisie is met behulp van die reaksies in Skemas 2.15 en 2.16 gedoen. Tydens hierdie reaksies addeer S-(-)- α -fenetielbromied oksidatief aan $[\text{Pd}(\text{CO})(\text{L})_3]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$). Na oksidatiewe addisie vind alkielmigrasie (met retensie van konfigurasie) plaas en word 'n verbinding, (a) (Skema 2.15), wat nou inversie van konfigurasie besit, verkry.



Kompleks (a) in Skema 2.15 kan ook verkry word deur die oksidatiewe addisie van 'n asielhalied (b), Skema 2.16 met 'n bekende konfigurasie aan $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$. Laasgenoemde reaksie dui daarop dat die oksidatiewe addisie van S-(-)- α -fenetielbromied met inversie van konfigurasie gepaardgaan aangesien die addisie van (b) (Skema 2.16) slegs deur middel van retensie van konfigurasie kan plaasvind.



⁷¹ Lau, K.S.; Fries, R.W.; Stille, J.K.; *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 4983.

Verskeie gevalle van rasemisasie sowel as ander voorbeelde van inversie van konfigurasie is gerapporteer^{71,72,73}.

2.5 Meganismes van oksidatiewe addisiereaksies

Groot onduidelikheid oor die meganistiese roete waarvolgens oksidatiewe addisiereaksies verloop bestaan nog, veral betreffende die bestaan en aard van 'n formele oorgangstoestand. Die grootste probleem is die isolering en karakterisering van die oorgangstoestand. Die meganismes waarvolgens oksidatiewe addisiereaksies verloop, word deur verskeie faktore soos byvoorbeeld die nukleofiliteit van die metaalioon beïnvloed. Ander faktore wat ook 'n rol tydens die bepaling van die reaksiemeganisme van oksidatiewe addisiereaksies speel, is die gebonde ligande, die addendum, die gevormde produkte en die eksperimentele kondisies (oplosmiddelpolariteit, temperatuur en die teenwoordigheid van spoorhoeveelhede onsuiverhede)¹⁶. Groot omsigtigheid moet egter aan die dag gelê word wanneer produkgeometrie vir meganistiese afleidings gebruik word, aangesien die geometrie van die finale addisieproduk moontlik die gevolg van isomerisasie kan wees.

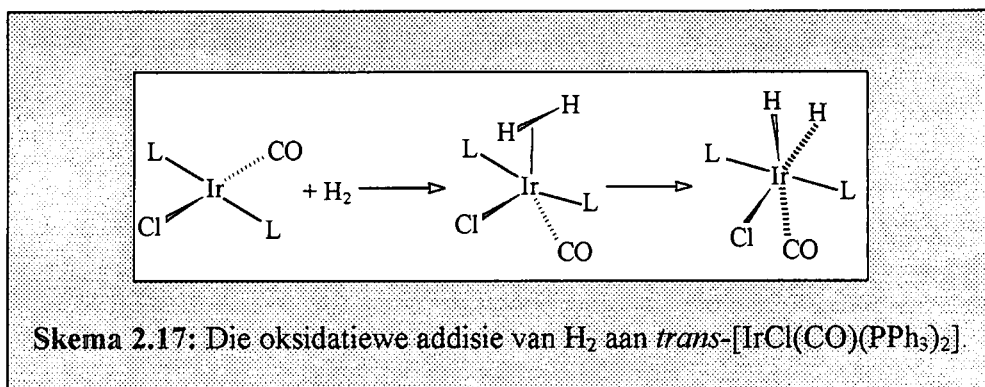
Verskeie kriteria, waaronder die stereochemie van die metaalioon en addendum, aktiveringsparameters, oplosmiddeleffekte en die vorming en herrangskikking van polêre- en radikaalintermediêre, moet in ag geneem word wanneer die dominante meganisme vir 'n spesifieke oksidatiewe addisiereaksie bepaal word. Die onderskeie reaksiemeganismes waarvolgens oksidatiewe addisiereaksies kan verloop, naamlik 'n eenstap konserte meganisme, 'n tweestap S_N2 -tipe meganisme, 'n ioniese meganisme en 'n vryradikaalmeganisme word breedvoerig in die volgende paragrafe bespreek.

⁷² Lau, K.S.Y.; Fries, R.W.; Stille, J.K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5956.

⁷³ Lappert, M.F.; Lednor, P.W.; *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, *14*, 345.

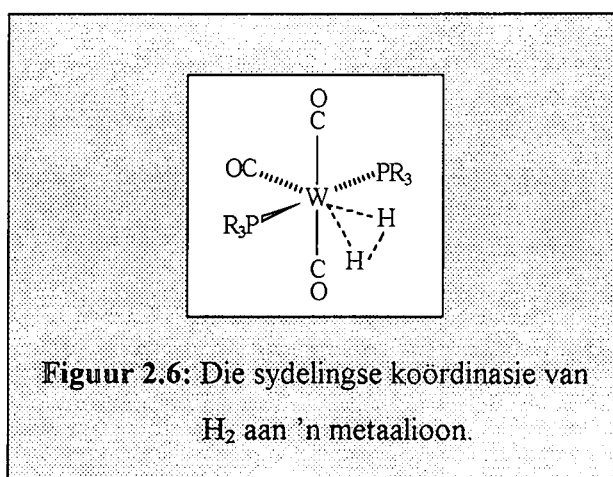
2.5.1 Eenstap konserte meganisme

Addendmolekule met min of geen polariteit soos byvoorbeeld H_2 , O_2 en C_2H_4 , addeer oksidatief aan oorgangsmetaalkomplekse via 'n konserte driesentermeganisme onder nie-polêre kondisies^{4,5,8,15,16,74} wat dan ook aanleiding gee tot *cis*-addisie soos reeds genoem. 'n Klassieke voorbeeld van 'n eenstap konserte meganisme is die oksidatiewe addisie van H_2 aan Vaska se kompleks, *trans*- $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ (Skema 2.17).



Skema 2.17: Die oksidatiewe addisie van H_2 aan *trans*- $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$.

'n Konserte meganisme bestaan uit 'n aanvanklike nukleofiliese aanval deur die addendum op die metaalioon wat lei tot die koördinasie van die addendum aan die metaalioon. Hierdie meganisme impliseer dus die aanvanklike koördinasie van H_2 aan die metaalioon sonder dat bindingsbreking plaasvind. Komplekse waar H_2 aan die metaalioon sonder bindingsbreking addeer, soos byvoorbeeld $[W(R_3P)_2(CO)_3(H_2)]$, is al geïsoleer (Figuur 2.6)⁷⁵.

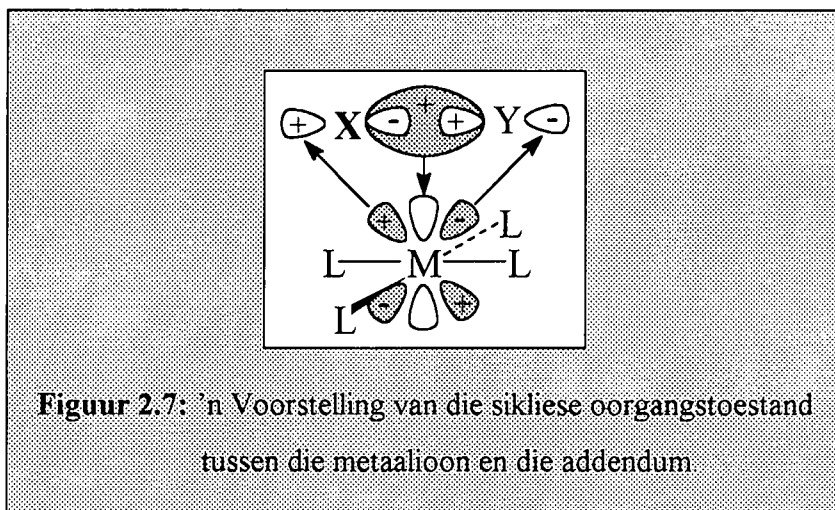


Figuur 2.6: Die sydelingse koördinasie van H_2 aan 'n metaalioon.

⁷⁴ Cross, R.; *J. Chem. Soc. Rev.* **1985**, 197.

⁷⁵ Kubas, G.J.; Ryan, R.R.; Swanson, B.I.; Vergamini, P.J.; Wasserman, H.J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 451.

Die nukleofiliese aanval van die addendum op die metaalioon lei tot orbitaaloorvleueling van die gevulde d_{xz} - of d_{yz} -orbitaal van die metaalioon en 'n leë σ^* -orbitaal van die addendum (**Figuur 2.7**)^{16,76,77}. Daar is dus 'n tweerigtingvloei van elektrondigtheid vanaf die σ -orbitaal van die addendum na die d_{xz} - of d_{xy} -orbitaal van die metaalioon en terselfdertyd is daar π -terugdonering vanaf die π -orbitaal van die metaalioon na die leë σ^* -orbitaal van die addendum.



Die vloei van elektrondigtheid vanaf die metaalioon na die H_2 -molekuul en omgekeerd, lei tot die verswakking van die H-H-binding in die oorgangstoestand en die stelselmatige vorming van twee nuwe M-H-bindings met die splyting van die H-H-binding in die finale stap. Volgens Saillard en Hoffman⁷⁸ is die vorming van die metaal-addendbinding (dit wil sê vloei van elektrondigtheid vanaf addendum na die metaalioon) belangriker as die splyting van die H-H-binding. Die beginfase van die addisie van H_2 volgens 'n eenstap konserte meganisme aan 'n vierkantig-planêre molekule volgens bogenoemde beskrywing, stem ooreen met 'n nukleofiele aanval op die metaalioon.

Die stereochemie van die oksidatiewe addisieprodukte wat tydens 'n eenstap konserte meganisme verkry word, is gewoonlik *cis* aangesien *trans*-addisie van die addendum volgens simmetrie verbode is^{76,79}. So byvoorbeeld word die oksidatiewe addisie van H_2 aan

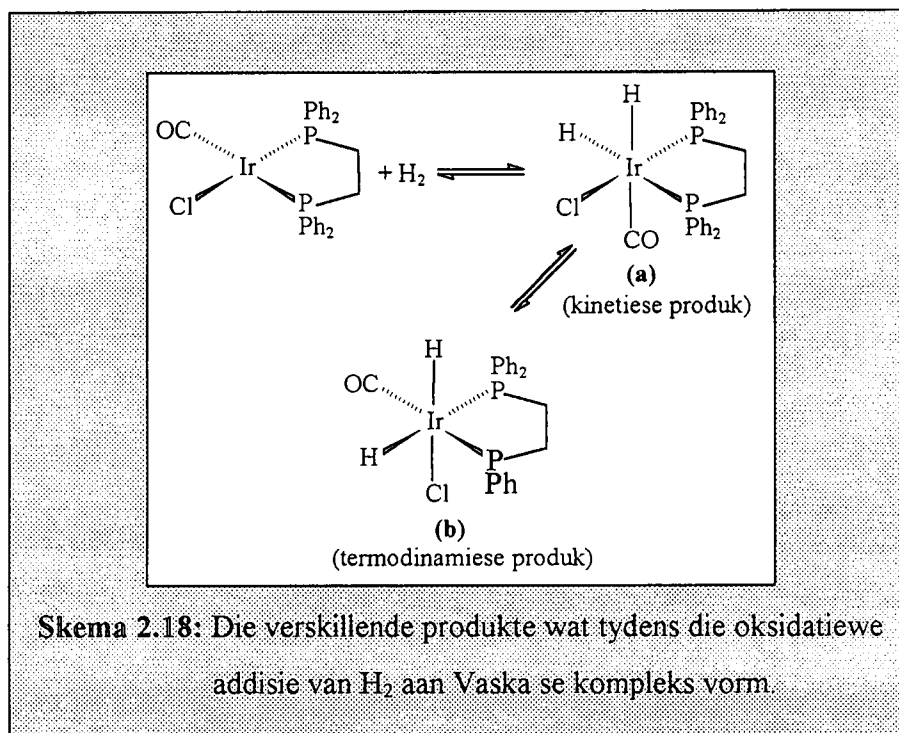
⁷⁶ Pearson, R.G.; *Symmetry Rules for Chemical Reactions*; Wiley-Interscience: New York, 1976.

⁷⁷ Johnson, C.E.; Eisenberg, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3148.

⁷⁸ Saillard, J.Y.; Hoffman, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2006.

⁷⁹ Braterman, P.S.; Cross, R.J.; *Chem. Soc. Rev.* **1973**, 2, 271.

trans-[IrCl(CO)(PPh₃)₂] kineties beheer en lei addisie tot die vorming van die *cis*-dihidriedproduk. Die geometrie van die addisieprodukte word deur die posisie van die inkomende H₂-molekuul bepaal en dit het interessante stereochemiese implikasies tot gevolg (Skema 2.18)^{54,80}. Indien die H-H-binding in lyn met die P-Ir-CO-as is word (a) in Skema 2.18 verkry en indien dit in lyn met die P-Ir-X-as is word (b) in Skema 2.18 verkry⁵.



Alhoewel die finale addisieprodukte van eenstap konserte meganismes hoofsaaklik oor *cis*-geometrie beskik, is finale produkte met *trans*-geometrie ook al geïsoleer. Die *cis*-addisie van H₂ in Skema 2.18 dui daarop dat die *trans*-addisie van H₂ aan [Ir(H)(CO)(PPh₃)₂], wat deur Harrod en medewerkers⁸¹ gerapporteer is, waarskynlik die gevolg van die isomerisasie van die aanvanklike *cis*-dihidriedproduk is.

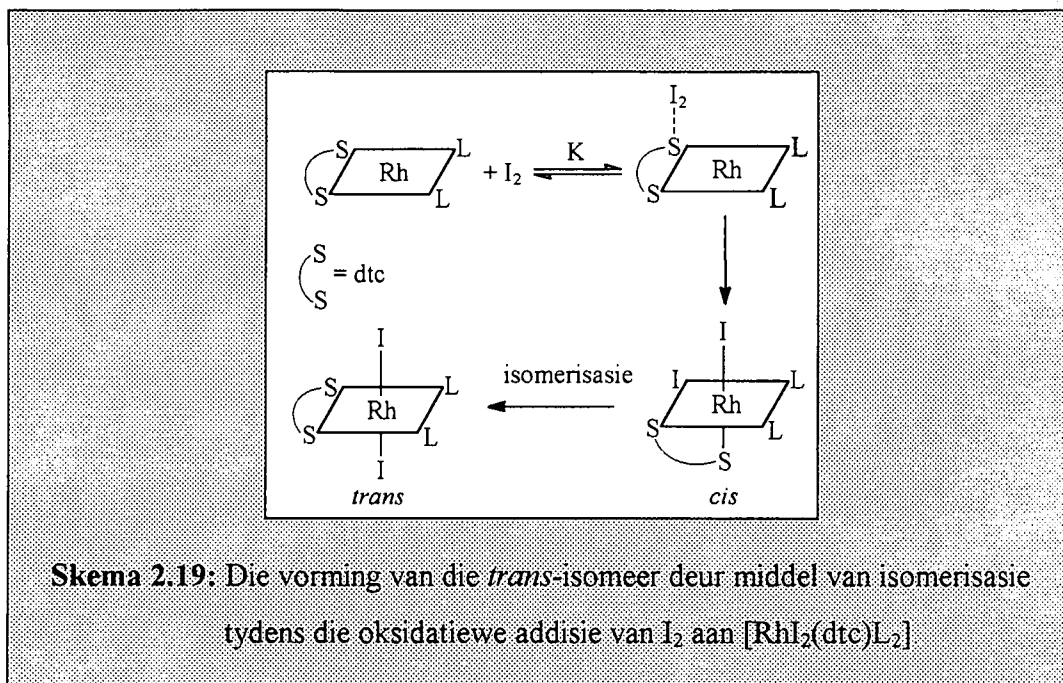
'n Verdere voorbeeld van die vorming van *trans*-addisieprodukte as die finale produk is die oksidatiewe addisie van I₂ aan [Rh(dtc)L₂] (dtc = S₂CN(CH₃)₂; L = 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂NC)⁸². Die oksidatiewe addisie van I₂ in hierdie geval lei tot die vorming van die *trans*-produk, [RhI₂(dtc)L₂],

⁸⁰ Johnson, C.E.; Fisher, B.J.; Eisenberg, R.J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7772.

⁸¹ Harrod, J.F.; Hamer, G.; Yorke, W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3987.

⁸² Kuwae, R.; Tanaka, T.; Kawakami, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, 52, 437.

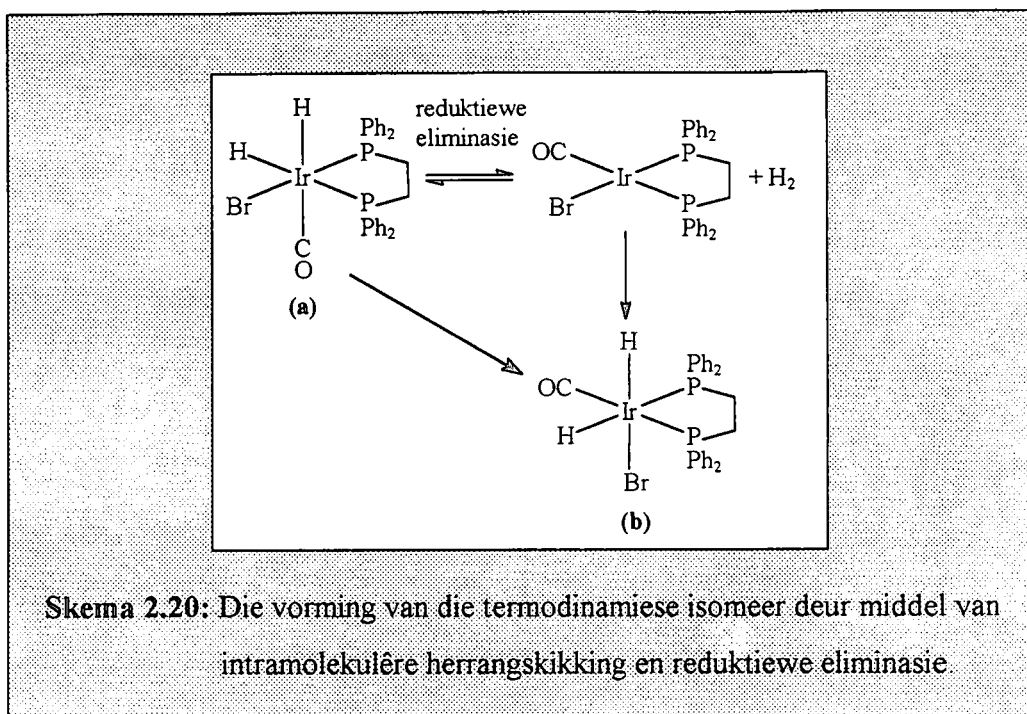
en word aan die isomerisasie van die aanvanklike *cis*-produk (**Skema 2.19**) toegeskryf.



Soos blyk uit die vorige bespreking, kan die meganisme waarvolgens 'n reaksie plaasvind nie op produkgeometrieë vasgepen word nie, aangesien die produkgeometrieë op verskeie maniere kan verander. Tydens die oksidatiewe addisie van H_2 aan $[IrBr(CO)(dppe)]$ isomereer die kineties gevormde dihidriedproduk ((a), **Skema 2.20**) na die meer stabiele termodinamiese isomeer ((b), **Skema 2.20**).

Die isomerisasie van die kinetiese isomeer na die termodinamiese isomeer kan op een van twee moontlike maniere plaasvind, naamlik intramolekulêre herrangskikking en reduktiewe eliminasië gevolg deur oksidatiewe addisie (**Skema 2.20**)⁸³. Dit is dus duidelik dat produkgeometrieë nie gebruik kan word om die meganisme waarvolgens 'n oksidatiewe addisiereaksie verloop te bepaal nie, aangesien beide *cis*- en *trans*-isomere deur 'n betrokke meganisme gevorm kan word.

⁸³ Kunin, A.J.; Johnson, C.E.; Maquire, J.A.; Jones, W.D.; Eisenberg, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2963.



Dit is derhalwe duidelik dat 'n eenstap konserte meganisme nie noodwendig tot die vorming van *cis*-isomere lei nie. Die oksidatiewe addisie van sekere alkielhaliede geskied egter ook volgens 'n eenstap konserte meganisme. Hierdie meganisme is dus nie net tot die oksidatiewe addisie van homokerndiatomiese molekule beperk nie^{15,29,57,54,84,85}. Die moontlikheid van 'n S_N2-tipe meganisme vir oksidatiewe addisie van alkielhaliede met d⁸-organometaal Komplekse is egter nie uitgesluit nie.

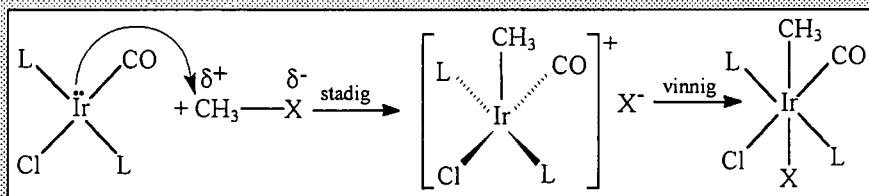
2.5.2 Tweestap S_N2-tipe meganisme

Hierdie meganisme was tot en met 1972 die enigste meganisme wat vir oksidatiewe addisierreaksies voorgestel is. Alhoewel tweestap S_N2-tipe meganismes reeds vir etlike jare bekend is, is dit sekerlik die moeilikste meganisme om te bepaal^{15,74}. 'n Tweestap S_N2-tipe meganisme behels 'n nukleofiele aanval deur die alleenpaarelektrone van die metaalioon op die koolstofatoom van die addendum en die vorming van 'n polêre vyf-gekoördineerde

⁸⁴ Muir, W.R.; Pearson, R.G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5519.

⁸⁵ Ugo, R.; Pasini, A.; Fusi, A.; Cenini, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7364.

oorgangstoestand (Skema 2.21)^{85,86}. Daar is dus 'n verskil tussen die interaksies by die metaalioon van 'n eenstap konserte en 'n tweestap S_N2 -tipe meganisme. In die geval van 'n eenstap konserte meganisme loods die addendum 'n nukleofiele aanval op die metaalioon, terwyl dit die metaalioon is wat 'n nukleofiele aanval op die addendum in die geval van 'n S_N2 -tipe meganisme loods.



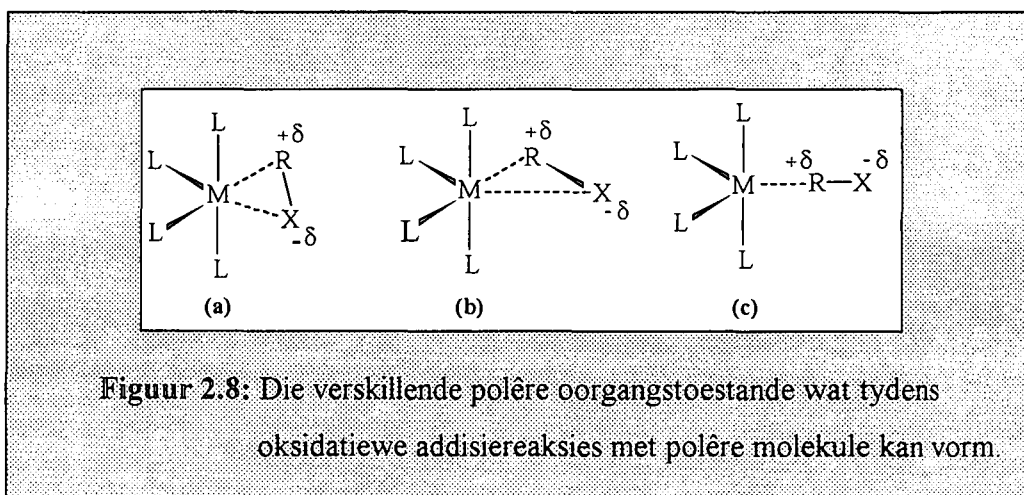
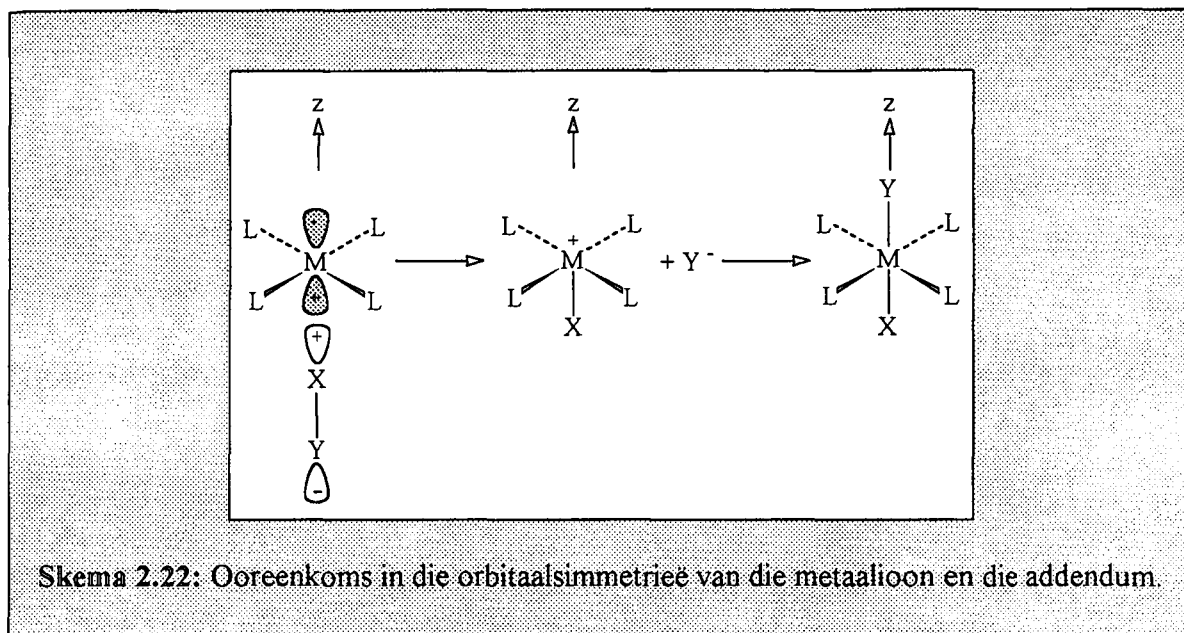
Skema 2.21: Schematiese voorstelling van 'n S_N2 -meganisme waartydens die alleenpaarelektrone op die metaalioon 'n nukleofiele aanval op die addendum loods.

Dit is veral die oksidatiewe addisie van polêre addendmolekule soos byvoorbeeld CH_3I en HCl wat aanleiding tot hierdie tipe meganismes gee. In die geval van vierkantig-planêre molekule beskik die donororbitaal (waarskynlik die gevulde d_{z^2} -orbitaal) en die akseptororbitaal van die metaalioon (p_z) oor dieselfde simmetrie as die orbitale van die addendum langs die z -as (Skema 2.22).

Eksperimentele waarnemings soos eersteorde-afhanklikheid ten opsigte van beide reagentse, groot negatiewe aktiveringsentropieë en aktiveringsvolumes asook die tempo-afhanklikheid ten opsigte van die metaalioon se nukleofiliteit is kenmerkend van S_N2 -tipe meganismes. Hierdie eksperimentele waarnemings dui daarop dat die nukleofiliese aanval van die addendum *via* 'n hoogs polêre oorgangstoestand verloop^{4,5,8} (Figuur 2.8). Die polêre oorgangstoestand verander vanaf 'n tweesenter (aanvanklike metaalioon-addendinteraksie) na 'n driesenteroorgangstoestand⁸⁷. Die verskillende polêre oorgangstoestande wat tydens die oksidatiewe addisiereaksies van polêre molekule kan vorm, word in **Figuur 2.8** aangetoon.

⁸⁶ Jordan, R.B.; *Reaction Mechanisms of Inorganic and Organometallic Systems*; Oxford University Press: Oxford, 1991.

⁸⁷ Kubota, M.; Kiefer, G.W.; Ishikawa, R.M.; Bencala, K.E.; *Inorg. Chim. Acta* **1973**, *7*, 195.



Verskeie pogings is aangewend om 'n kationiese intermediêr te identifiseer aangesien so 'n identifikasie uitstekende getuie is ten opsigte van 'n S_N2 -tipe meganisme sal lewer. Die eerste bewyse vir die vorming van 'n polêre oorgangstoestand tydens 'n S_N2 -tipe meganisme is deur Oliver en Graham gerapporteer⁸⁸. 'n Kationiese intermediêr, $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\{\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\}\text{Br}]^+$, is met behulp van NaBPh_4 tydens die reaksie van $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\{\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\}]$ met broom in metanol geïsoleer. Soortgelyke resultate is deur Crespo tydens die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $[\text{Pt}(\text{Me})_2(\text{SMe}_2)_2]$ verkry⁸⁹. Die

⁸⁸ Oliver, A.J.; Graham, W.A.G.; *Inorg. Chem.* 1970, 9, 243.

⁸⁹ Crespo, M.; Puddephatt, R.J.; *Organometallics* 1987, 6, 2548.

karakterisering en isolering van 'n kationiese intermediêr bevestig die nukleofiele aanval van die metaalioon op die broommolekuul tydens 'n S_N2 -tipe meganisme. Soortgelyke resultate is ook vir die reaksie van $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\{\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\}]$ met alkielhaliede verkry.

Die stereochemie van oksidatiewe addisiereaksies wat *via* 'n S_N2 -tipe meganisme verloop, is hoofsaaklik *trans*¹² in teenstelling met 'n eenstap konserte meganisme wat hoofsaaklik *cis*-addisieprodukte tot gevolg het. Uit die vierkantig-piramidale vorm van die intermediêr wil dit voorkom of slegs *trans*-addisie moontlik is, maar vinnige intramolekulêre herrangskikking (isomerisasie) van die vyf-gekoördineerde kompleks kan maklik tot die vorming van die *cis*-produk lei.

Die stereochemie van die addisieprodukte is 'n moontlike manier om tussen 'n eenstap konserte en 'n tweestap S_N2 -tipe meganisme te onderskei. 'n Eenstap konserte meganisme gaan gewoonlik gepaard met retensie van konfigurasie, terwyl inversie van konfigurasie normaalweg by S_N2 -tipe meganismes voorkom. Studies van die oksidatiewe addisiereaksies van opties aktiewe organiese haliede^{84,90}, wat volgens S_N2 -tipe meganismes verloop, kan egter nie uitsluitel gee nie. Die rede hiervoor is dat retensie van konfigurasie tydens die oksidatiewe addisie van opties aktiewe $\text{CH}_3\text{CHBrCOOC}_2\text{H}_5$ aan *trans*- $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PMePh}_2)_2]$ ⁹¹ voorkom, terwyl inversie van konfigurasie ook gerapporteer is^{92,93,94}.

Die verandering in die stereochemie van die produkte tussen 'n eenstap konserte en 'n tweestap S_N2 -tipe meganisme kan aan die verskillende interaksies by die metaalioon toegeskryf word. Oksidatiewe addisie van die addendmolekule *via* 'n tweesenteroorgangstoestand lei tot inversie van konfigurasie by die α -koolstofatoom van die alkielgroep, terwyl reaksies wat *via* 'n driesenteroorgangstoestand verloop tot retensie of inversie van konfigurasie by die α -koolstofatoom lei^{85,90}. Produkgeometrieë kan dus nie as kriteria gebruik word om tussen die verskillende meganismes te onderskei nie, aangesien die kationiese intermediêr, $[\text{ML}_4\text{A}]^+$

⁹⁰ Labinger, J.A.; Braus, R.J.; Dolphin, D.; Osborn, J.A.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 612.

⁹¹ Connor, D.E.; Dolphin, D.; Labinger, J.A.; Osborn, J.A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 7908.

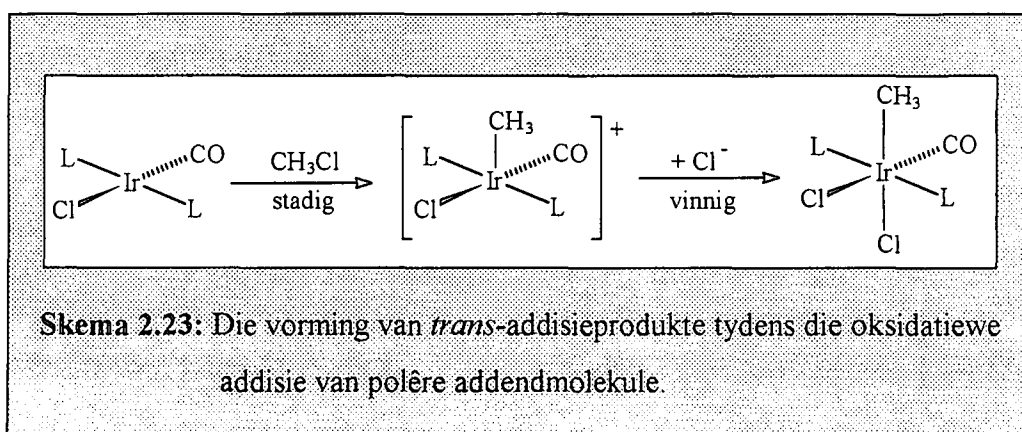
⁹² Bradley, J.S.; Connor, D.E.; Dolphin, D.; Labinger, J.A.; Osborn, J.A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4043.

⁹³ Whitesides, G.M.; Boschetto, D.J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1529.

⁹⁴ Jensen, F.R.; Knickel, B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 6339.

(A = addendmolekuul), vinnige geometrieveranderinge kan ondergaan. Verskeie voorbeelde waar 'n kationiese intermediêr van geometrie verander is bekend^{95,96}.

Trans-addisie is vir verskeie polêre addendmolekule (Skema 2.23), insluitende komplekse met chelaatligrande, waargeneem^{57,66,67,97,98,99}. Die teenwoordigheid van chelaatligrande lei gewoonlik tot *cis*-addisie, aangesien geometrieveranderinge van die intermediêr bykans onmoontlik is. Collman en MacLaury⁶⁵ het egter *trans*-addisie sowel as 'n kationiese intermediêr vir die oksidatiewe addisie van alkielhaliede aan 'n makrosikliese rodium(I)kompleks waargeneem (Skema 2.24).



Die kationiese intermediêr wat vir die reaksie waargeneem is dui daarop dat die *trans*-addisieproduk die gevolg van 'n nukleofiliese aanval deur die rodiumatoom is (Skema 2.24). Voorbeelde van die *cis*-addisie van polêre addendmolekule insluitende waterstofhaliede en gevalle waar buurgroepbetrokkenheid (*vide infra*) 'n rol speel, is deur verskeie navorsers gerapporteer^{58,100,101,102}.

⁹⁵ Meakin, P.; Schunn, R.A.; Jesson, J.P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 277.

⁹⁶ English, A.D.; Meakin, P.; Jesson, J.P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 422.

⁹⁷ Pearson, R.G.; Kresge, C.T.; *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1878.

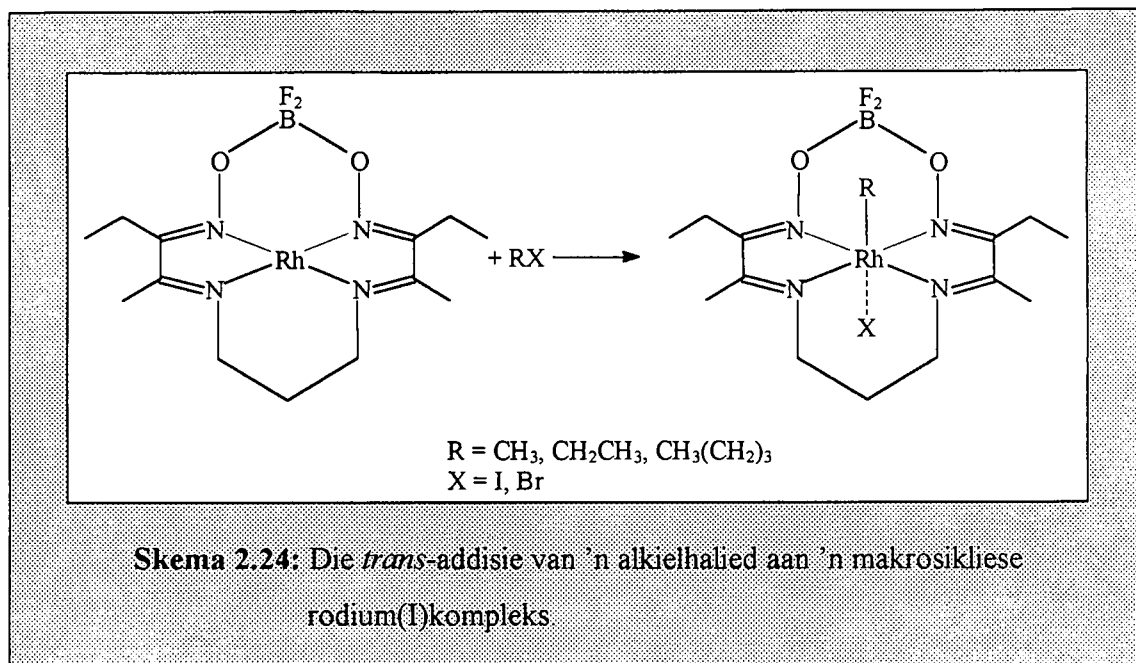
⁹⁸ Strobe, D.; Shriver, D.F.; *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2652.

⁹⁹ Peterson, J.L.; Nappier, T.E.; Meek, D.W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8195.

¹⁰⁰ Hyde, E.M.; Shaw, B.L.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 765.

¹⁰¹ Vaska, L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5325.

¹⁰² Singer, H.; Wilkinson, G.; *J. Chem. Soc. (A)*. **1968**, 2516.



Polêre oplosmiddels begunstig normaalweg 'n tweestap S_N2 -tipe meganisme, maar die oplosmiddeffek is nie altyd ooglopend nie. Die rede hiervoor is dat die keuse van die oplosmiddel die reaksieverloop van oksidatiewe addisiereaksies kan verander deur die tempo's van die kompeterende paaie te verander^{17,32,66,85,103,104,105}. Die oksidatiewe addisie van waterstofhaliede, HX, aan Vaska se kompleks lei tot die vorming van *cis*-produkte in benseen⁵⁸ en toluen¹⁰⁶, terwyl mengsels van *cis*- en *trans*-isomere in benseen-metanol verkry word. Mengsels van *cis*- en *trans*-isomere is ook vir oplosmiddels met sterk solveringseienskappe soos metanol, asetonitriël, water en dimetielformamied¹⁷ (Paragraaf 2.3.4.2) waargeneem.

Die oksidatiewe addisiereaksies van organiese haliede en soortgelyke molekule vind waarskynlik *via* 'n nukleofiele aanval van die metaalioon op die addendum plaas. Hierdie voorstel het ontstaan as gevolg van die ooreenstemming van die aktiveringsparameters (veral die groot negatiewe ΔS^\ddagger -waardes) vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $[\text{IrX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]^{32}$ met dié van alkielhaliede met tersiêre amiene. Dit is algemeen bekend dat die reaksies van alkielhaliede met

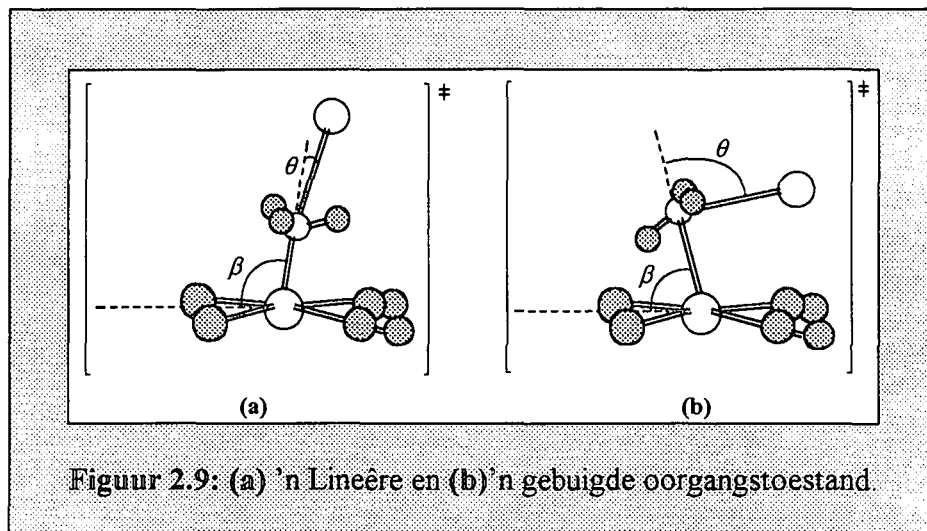
¹⁰³ Stieger, H.; Kelm, K.; *J. Phys. Chem.* **1973**, 290.

¹⁰⁴ Jowad, J.K.; Puddephatt, R.J.; *J. Organomet. Chem.* **1976**, 117, 297.

¹⁰⁵ Burgess, J.; Hacker, M.J.; Kemmitt, R.D.W.; *J. Organomet. Chem.* **1974**, 72, 121.

¹⁰⁶ Walper, K.; Kelm, H.Z.; *Z. Phys. Chem. (Neue Folge)*. **1978**, 113, 207.

tersiêre amiene *via* 'n S_N2 -tipe meganisme met 'n lineêre oorgangstoestand soortgelyk aan dié van die Menshutkinreaksie plaasvind ((a), Figuur 2.9 en (c), Figuur 2.8).



Latere studies van oksidatiewe addisiereaksies het getoon dat daar nie 'n direkte verband tussen die reaksietempo en die polariteit van die oplosmiddel bestaan nie. Ugo en medewerkers⁸⁵ kom tot die slotsom dat 'n asimmetriese of driesenteroorgangstoestand ((b), Figuur 2.9) meer aanvaarbaar as 'n lineêre oorgangstoestand ((a), Figuur 2.9) is. Bogenoemde navorsers verklaar die groot negatiewe aktiveringsentropieë en oplosmiddeleffekte aan die hand van die vervorming van die kompleks se planariteit. Die waargenome elektroniese effekte (*vide infra*) word deur die groter mate van Ir-C-bindingsvorming in vergelyking met C-X-bindingsbreking verklaar.

Steiger en Kelm¹⁰³ het die aktiveringsvolumes van die oksidatiewe addisie van CH_3I en suurstof aan Vaska se kompleks in verskeie oplosmiddels bepaal. Die negatiewe aktiveringsvolumes vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan Vaska se kompleks dui eerder op 'n lineêre oorgangstoestand ((a), Figuur 2.9) as op 'n driesenteroorgangstoestand ((a) en (b), Figuur 2.8). 'n Driesenteroorgangstoestand is egter vir die soortgelyke Menshutkinreaksie tussen CH_3I en piridien gepostuleer. Dit is interessant om daarop te let dat beide die bindingsinteraksies $[\text{Ir}\cdots\text{CH}_3\cdots\text{I}]$ en $[\text{Ir}\cdots\text{I}\cdots\text{CH}_3]$ deur die eksperimentele data voorgestel word.

Haynes en Cook¹⁰⁷ postuleer egter beide 'n lineêre ((a), **Figuur 2.9**) sowel as 'n gebuigde oorgangstoestand ((b), **Figuur 2.9**) vir die oksidatiewe addisie van CH₃I aan *cis*-[M(CO)₂I₂]⁻ (M = Rh, Ir). Hierdie postulasie van bogenoemde navorsers is op molekulêre orbitaal berekening sowel as eksperimentele en berekende sekondêre α-deuterium kinetiese-isotoopeffekte (KIE) gebaseer. Intrinsieke reaksiekoördinaatberekening dui verder daarop dat beide die lineêre sowel as die gebuigde oorgangstoestand tot die vorming van dieselfde produk, 'n neutrale vyf-gekoördineerde metielkompleks [Rh(CH₃)(CO)₂I₂], lei.

Die retensie van konfigurasie in die gebuigde oorgangstoestand ((b), **Figuur 2.9**) is die gevolg van die sywaartse nadering van CH₃I terwyl die inversie van konfigurasie in die lineêre oorgangstoestand ((a), **Figuur 2.9**) aan die aksiale nadering van CH₃I met die jodiedatoom weg vanaf die metaalioon toegeskryf word. Alhoewel konserte *cis*-addisie vir die gebuigde oorgangstoestand verwag word, lei hierdie oorgangstoestand egter nie daartoe nie. Die geoptimiseerde hoekwaardes, $\theta = 94.7^\circ$ en $\beta = 84.6^\circ$, laat nie konserte *cis*-addisie toe nie. Volgens die aktiveringsparameters van die onderskeie oorgangstoestande is die lineêre toestand die termodinamies gunstige oorgangstoestand (**Tabel 2.7**).

Tabel 2.7: Die geoptimaliseerde geometriese parameters vir die onderskeie oorgangstoestande

Oorgangstoestand	Nukleofiel	θ (grade)	β (grade)	ΔE^\ddagger (kJ mol ⁻¹)
Lineêr	[Rh(CO) ₂ I ₂] ⁻	9.7	99.2	+146
	[Ir(CO) ₂ I ₂] ⁻	2.6	94.3	+92.2
Gebuig	[Rh(CO) ₂ I ₂] ⁻	94.7	84.6	+234.7

Die teoretiese sekondêre α-deuterium kinetiese-isotoopeffekte vir die lineêre oorgangstoestand stem ooreen met die eksperimentele waardes en is dus 'n onomstootlike bewys vir 'n S_N2-tipe meganisme wat met inversie van konfigurasie gepaardgaan. Hierdie waardes stem ook ooreen met die sekondêre α-deuterium kinetiese-isotoopeffekte wat vir die oksidatiewe addisie van CH₃I

¹⁰⁷ Griffin, T.R.; Cook, D.B.; Haynes, A.; Pearson, J.M.; Monti, D.; Morris, G.E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3029.

aan *trans*-[IrCl(CO)(PPh₃)₂] verkry is¹⁰⁸. Hierdie navorsing deur Haynes en Cook¹⁰⁷ stem ook ooreen met die waarnemings van Steiger en Kelm¹⁰⁶ dat beide oorgangstoestande, lineêr sowel as gebuig, deur hul eksperimentele data voorgestel word.

Die moontlikheid van nukleofiele katalise tydens oksidatiewe addisiereaksies is egter nie uitgesluit nie. Die koördinasie van anione en polêre oplosmiddelmolekule aan die metaalioon maak die metaalioon meer ontvanklik vir elektrofile aanval. Die potensiele kataliserende effek van polêre oplosmiddelmolekule word deur die deelname van buurgroepe soos chelaatligande ondersteun^{13,109}. Indien nukleofiele katalise tydens oksidatiewe addisie plaasvind, word 'n 18-elektron vyf-gekoördineerde spesie in plaas van 'n 16-elektron vierkantig-planêre spesie deur die elektrofiel aangeval. Alhoewel daar verskeie voorbeelde van elektrofile aanval op 18-elektronkomplekse bekend is, kan 'n S_N2-tipe meganisme nie aan almal toegeskryf word nie^{10,110,111,112}. Die argumente vir elektrofile aanval by sommige vierkantig-planêre komplekse word deur die moontlikheid van 18-elektronspesies wat dieselfde reaksies as 16-elektronspesies kan ondergaan versterk¹¹³. Illustratief hiervan is die verskeie addukte van Vaska se kompleks en verwante molekule met BF₃ of B(C₆F₅)₃ wat in terme van 'n Ir-B-binding beskryf word¹¹⁴.

2.5.3 Ioniese meganisme

'n Suiwer ioniese meganisme word deur polêre oplosmiddels soos dimetielformamied en ioniseerbare substrate soos HCl en HBr begunstig^{4,8}. In die algemeen word 'n vierkantig-planêre kompleks tydens 'n ioniese meganisme geprotoneer om 'n vyf-gekoördineerde intermediêr te vorm (Vergelyking 2.14). Die vyf-gekoördineerde intermediêr ondergaan intramolekulêre isomerisasie waarna die haliedioon, byvoorbeeld Cl⁻, koördineer om die finale produk te vorm (Vergelyking 2.15)⁴.

¹⁰⁸ Stang, P.J.; Schavelli, M.D.; Chenault, H.K.; Breidegam, J.L.; *Organometallics* **1984**, 3, 1133.

¹⁰⁹ Hedden, D.; Roundhill, D.M.; Fultz, W.C.; Rheingold, A.L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5014.

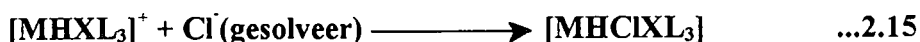
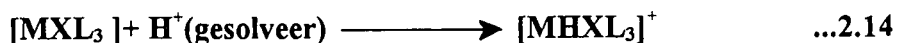
¹¹⁰ Collman, J.P.; Roper, W.R.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1966**, 244.

¹¹¹ Deeming, A.J.; Shaw, B.L.; *J. Chem. Soc. (A)*. **1970**, 3356.

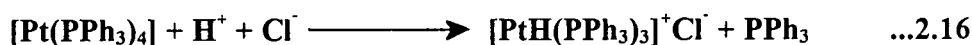
¹¹² Oliver, A.J.; Graham, W.A.G.; *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 243.

¹¹³ Pearson, R.G.; Figidore, P.E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 6339.

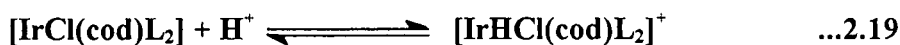
¹¹⁴ Scott, R.N.; Shriver, D.F.; Lehman, D.; *Inorg. Chim. Acta* **1970**, 4, 73.



Daar kan tussen twee verskillende ioniese meganismes onderskei word en beide word deur polêre oplosmiddels begunstig. Die eerste ioniese meganisme berus daarop dat die kompleks basies genoeg is om self te protoneer, waarna die anioon aan die kompleks koördineer om die finale produk te vorm. Hierdie meganisme word gekenmerk deur 'n metaalioon met 'n lae oksidasietoestand en die teenwoordigheid van basiese ligande (**Vergelykings 2.16 en 2.17**)¹¹⁵.



Die tweede tipe ioniese meganisme is seldsaam en behels 'n haliedaanval op die metaalioon gevolg deur protonering van die intermediêr om die finale produk te vorm. Die meganisme word bevorder deur 'n netto positiewe lading op die metaalioon en elektronakseptorligande (**Vergelykings 2.18 en 2.19**)¹¹⁶.



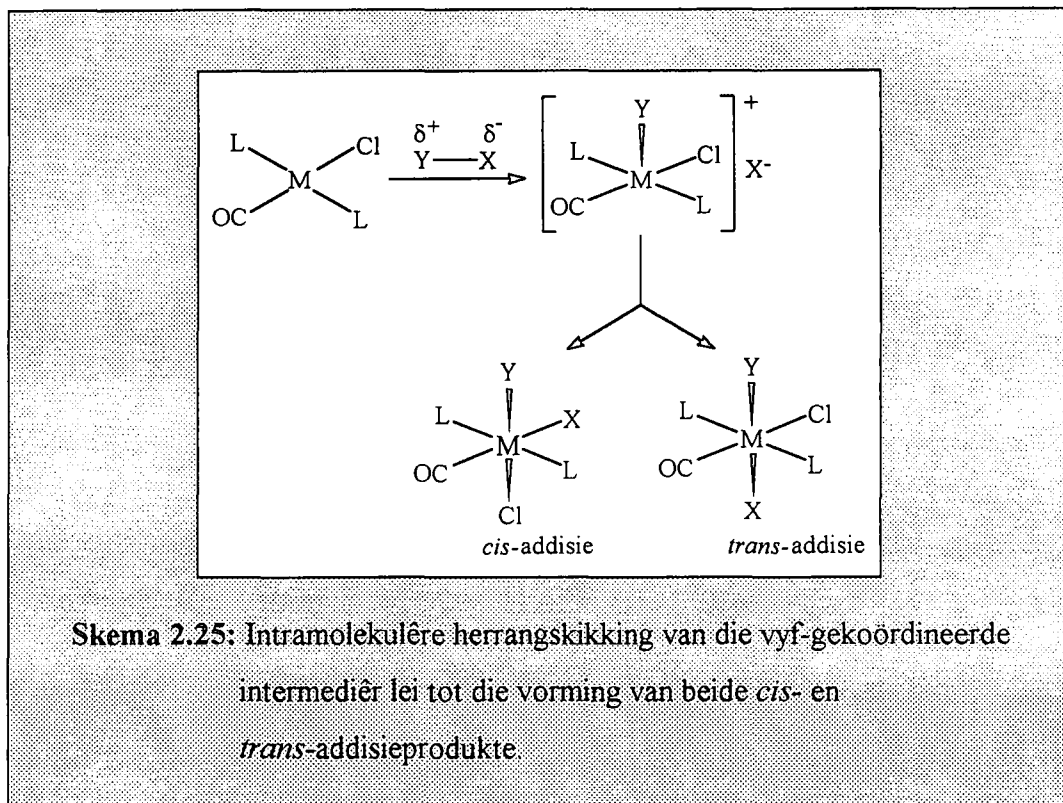
Lewis-sure soos byvoorbeeld RCO_2H en HgCl_2 wat tot 'n sekere mate in oplossings ioniseer, kan op dieselfde wyse reageer alhoewel hierdie reaksies nog nie in diepte bestudeer is nie^{11,117}.

¹¹⁵ Louw, W.J.; De Waal, D.J.A.; Ashworth, T.V.; Singleton, J.E.; Singleton, E.; Van Der Stok, E.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 340.

¹¹⁶ Crabtree, R.H.; Chodosh, D.F.; Faller, J.W.; Felkin, H.; Morris, G.E.; *J. Organomet. Chem.* **1979**, 181, 203.

¹¹⁷ Brotherton, P.D.; White, A.H.; Wild, S.B.; Raston, C.L.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1799.

'n Kenmerkende eienskap van suiwer ioniese meganismes is die vyf-gekoördineerde intermedieër wat tydens oksidatiewe addisie vorm. Die geometrie van die vyf-gekoördineerde intermedieër, gewoonlik vierkantig-piramidaal, dui op *trans*-addisie, maar vinnige intramolekulêre herrangskikking van die intermedieër kan tot die vorming van beide *cis*- en *trans*-addisieprodukte lei (Skema 2.25)⁶⁴.



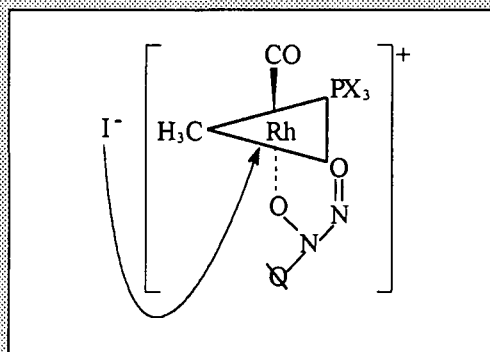
Skema 2.25: Intramolekulêre herrangskikking van die vyf-gekoördineerde intermedieër lei tot die vorming van beide *cis*- en *trans*-addisieprodukte.

'n Vyf-gekoördineerde intermedieër is deur Basson en medewerkers vir die oksidatiewe addisie van CH₃I aan [Rh(kupf)(CO)(PX₃)] gepostuleer (Skema 2.26 en Figuur 2.10)⁵³. Die vyf-gekoördineerde, 16-elektron intermedieër vorm as gevolg van 'n nukleofiele aanval deur die metaalioon op die CH₃I.

Die trigonaal-bipiramidale intermedieër (Figuur 2.10), waarvan die ladingskeiding oplosmiddel afhanklik is, kan vinnig isomeriseer. Die trigonale vlak van die intermedieër word aan die hand van die kompleks se grondtoestand verklaar. Tydens die Rh-CH₃-bindingsformasie neig die metielligand om weg, in die rigting van die ligand wat die swakste gebind is, te beweeg¹⁵.

Die trigonale vlak is die gevolg van vouing wat langs die diagonale O-Rh-P-as van die rodium(I)kompleks plaasvind. Die fosforatoom bevorder die gelyktydige H₃C-I-bindingsbreking

en die Rh-C-bindingsvorming deur middel van π -bindingstabilisering in die geaktiveerde kompleks^{118,119}. Dieselfde effek bevorder die nukleofiliese aanval van I^- tussen die Rh-O- en Rh-C-bindings van die trigonaal-bipiramidale intermediêr, wat na herrangskikking die *cis*-addisieproduk vorm.



Figuur 2.10: Die vyf-gekoördineerde kationiese intermediêr wat tydens die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $[Rh(kupf)(CO)(PX_3)]$ vorm.

2.5.4 Vryradikaalmeganisme

Hierdie tipe meganisme vir die oksidatiewe addisie van alkielhaliede aan iridium(I)komplekse is dikwels kompetierend met ander reaksiemeganismes^{8,15}. Oksidatiewe addisiereaksies wat volgens vryradikaalmeganismes verloop, word gekenmerk deur verlies van stereochemie op die α -koolstof van die alkielhalied, inhibisie deur radikaalopruimers soos hidrokinoon en galvanoksiel, asook die vorming van rasemiese produkte⁹¹. Vryradikaalbronne soos peroksiede en ander onsuiverhede in die reaksiemengsel inisieer of inhibeer hierdie reaksies. Die eksperimentele bewyse vir die bestaan van vryradikaalmeganismes, die verskillende tipe meganismes en die kompeterende gedrag van vryradikaalmeganismes geniet aandag in die volgende paragrawe.

¹¹⁸ Chatt, J.; Duncanson, L.A.; Venanzi, L.M.; *J. Chem. Soc.* 1955, 4456.

¹¹⁹ Orgel, L.E.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1956, 2, 137.

2.5.4.1 Eksperimentele bewyse vir die bestaan van 'n vryradikaalmeganisme vir oksidatiewe addisiereaksies

Die verskeie eksperimentele bewyse vir die bestaan van vryradikaalmeganismes tydens oksidatiewe addisiereaksies is as volg^{15,50}:

- a) die inisiëring van die reaksie deur die teenwoordigheid van radikaalbronne soos O₂, bensoïelperoksied en AIBN (AIBN = aso-isobutironitriël),
- b) die inhiberende effek van klein hoeveelhede radikaalopruimers soos hidrokinoon op die reaksie,
- c) die vorming van rasemiese produkte as gevolg van die verlies aan stereochemie in die addendum,
- d) die waarneming van R^o en R^o-koppelings- en vervormingsprodukte,
- e) die herrangskikking van radikale, en
- f) CIDNP-effekte (CIDNP = *Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization*).

Die belangrikste eksperimentele getuienis vir die bestaan van vryradikaalmeganismes is die CIDNP-effek. Hierdie effek is waargeneem in die ¹H-KMR-spektra van die uitgangstowwe sowel as die produkte¹²⁰. Indien die produk afkomstig is van radikaalvoorlopers, is die spektrum gepolariseerd met vergrote absorpsie- of emissiepieke¹²¹. Illustratief hiervan is die oksidatiewe addisie van isopropieljodied aan [Pt(PEt₃)₃]. Hierdie oksidatiewe addisiereaksie geskied gevolglik volgens 'n vryradikaalmeganisme aangesien CIDNP-effekte slegs waargeneem word indien vryradikale in die reaksiemengsel teenwoordig is¹²².

Connor en medewerkers¹²³ het die eerste onbetwisbare bewyse vir die bestaan van 'n organiese radikaal, R^o, en 'n paramagnetiese metaalintermediêr gerapporteer. Die paramagnetiese metaalintermediêr en organiese radikaal is tydens die oksidatiewe addisie van PH₃CCl aan *trans*-[Mo(CO)₂(dmpe)₂]⁺ met behulp van ESR-spektrofotografie (ESR = elektronspिनresonans) waargeneem. Eksperimentele bewyse vir die bestaan van vryradikaalmeganismes is ook tydens

¹²⁰ Kramer, V.A.; Osborne, J.A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7832.

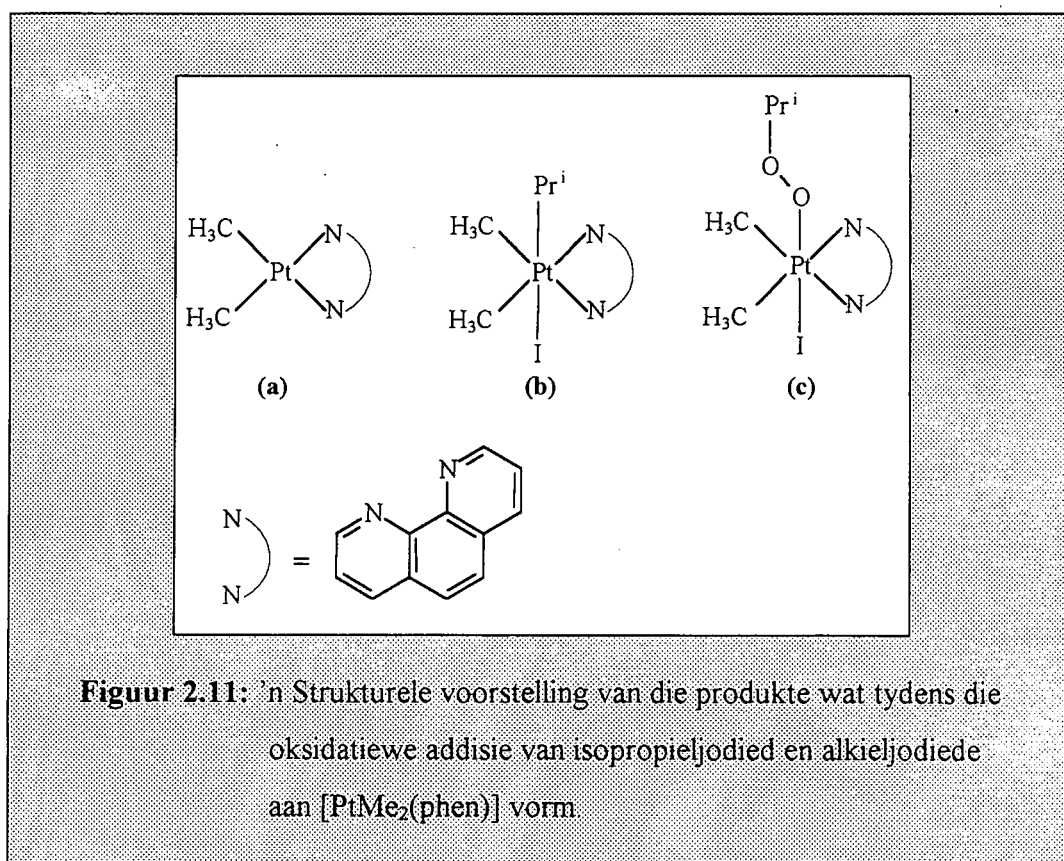
¹²¹ Pine, S.H.; *J. Chem. Educ.* **1972**, *49*, 664.

¹²² Lowry, T.H.; Richardson, K.S.; *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*; Harper and Row: New York, **1976**.

¹²³ Connor, J.A.; Riley, P.I.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 634.

die reaksie van $\text{PhCHFCH}_2\text{Br}$ met $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$ waargeneem⁹². Die reaksie word deur radikaalbronne soos O_2 of bensoïelperoksied geïnisieer en deur radikaalopruimers soos hidrokinoon en galvanoksiel gehibereer. Die oksidatiewe addisie van chirale $\text{MeCHBrCO}_2\text{Et}$ aan bogenoemde iridium(I)kompleks lei tot die vorming van rasemiese produkte, wat kenmerkend is van vryradikaalmeganismes¹²⁴.

Normaalweg moet daar van 'n kombinasie van metodes gebruik gemaak word om die tipe meganisme waarvolgens oksidatiewe addisie plaasvind, te bepaal. Ferguson en medewerkers¹²⁵ het egter 'n nuwe eenvoudiger metode vir die bepaling van vryradikaalmeganismes voorgestel nadat hulle 'n onverwagse addisieprodukt, 'n alkielperoksokompleks ((c), **Figuur 2.11**), geïsoleer en gekarakteriseer het.

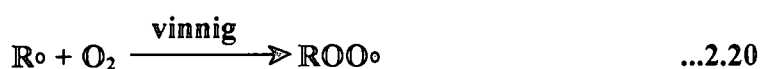


Die oksidatiewe addisie van primêre alkieljodiede aan $[\text{PtMe}_2(\text{phen})]$ ((a), **Figuur 2.11**) lei tot die vorming van gewone addisieprodukte soos (b) in **Figuur 2.11**, terwyl die oksidatiewe addisie van isopropieljodied lei tot die vorming van die unieke alkielperoksokompleks (c) deur die invoeging

¹²⁴ Kramer, A.V.; Labinger, J.A.; Bradley, J.S.; Osborne, J.A.; *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 7145.

van 'n O₂-molekuul. Die vorming van die alkielperoksokompleks is waarskynlik uniek aan die oksidatiewe addisiereaksies van alkielhaliede. Die uniekheid van die alkielperoksokompleks is volgens Ferguson en medewerkers sterk getuieis vir die bestaan van 'n vryradikaalmeganisme, aangesien geen redelike meganisme vir die vorming van die alkielperoksokompleks via 'n S_N2-tipe meganisme voorgestel kan word nie.

Die eerste deel van die reaksie word deur 'n nie-kettingmeganisme oorheers, terwyl die laaste deel van die reaksie deur 'n kettingmeganisme en die vorming van die organiese radikaal, ROO[•] (Vergelyking 2.20), gekenmerk word.

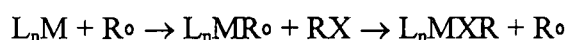


Die vorming van dié betrokke alkielperoksokompleks sowel as soortgelyke alkielperoksokomplekse, kan volgens Ferguson en medewerkers¹²⁵ as kriteria vir die bepaling van vryradikaalmeganismes vanweë hul uniekheid gebruik word.

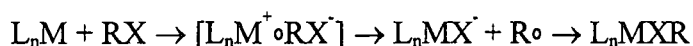
2.5.4.2 Die verskillende vryradikaalmeganismes vir oksidatiewe addisiereaksies

Alhoewel vryradikaalmeganismes alreeds sedert 1972 aan chemici bekend is, is die eerste intensiewe studie van hierdie meganisme eers in 1985 deur Hill en Puddephatt¹²⁶ onderneem. Teoreties kan daar tussen twee vryradikaalmeganismes onderskei word, naamlik^{8,52,127,128}:

a) 'n radikaal nie-kettingmeganisme (propagerende opeenvolging), en



b) 'n radikaalkettingmeganisme (elektronoordrag).



Die oksidatiewe addisie van sekere alkielhaliede soos CH₃I, CH₃CH₂I en PhCH₂Br aan [Pt(PPh₃)₃] geskied volgens 'n radikaal nie-kettingmeganisme wat gekenmerk word deur die

¹²⁵ Ferguson, G.; Parvez, M.; Managhan, P.K.; Puddephatt, R.J.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 267.

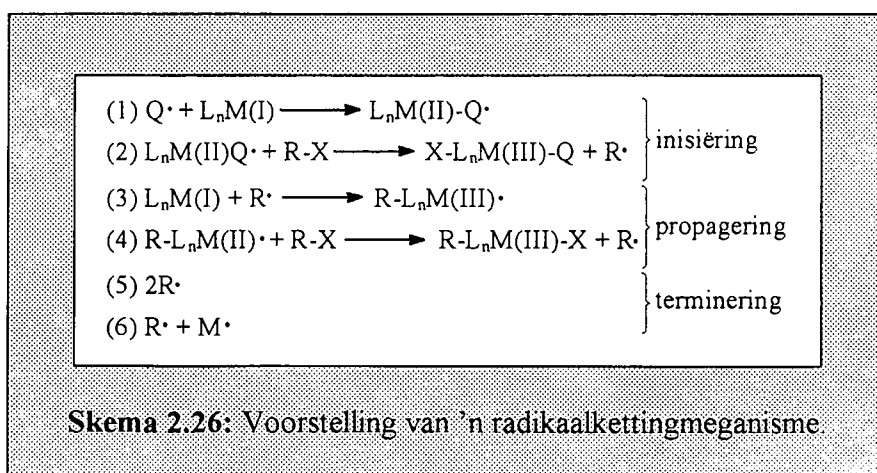
¹²⁶ Hill, R.H.; Puddephatt, R.J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1218.

¹²⁷ Osborn, J.A.; Labinger, J.A.; *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3236.

¹²⁸ Kochi, J.K.; *Organometallic Mechanisms and Catalysis*; Academic: New York, **1978**.

vorming van 'n radikaalpaar¹²⁹. Die radikaalpaar, bestaande uit die metaalhaliedkompleks en $R\bullet$, vorm tydens die enkel elektronoordrag van die haliedioon vanaf die alkielhalied na die metaalioon. Die radikaalpaar wat in 'n oplosmiddelkou vasgevang is, kan of kombineer om die oksidatiewe addisieprodukt te vorm of die vryradikaal, $R\bullet$, kan verder reageer om addisionele produkte te vorm^{15,50}. Die enigste verskil in die oksidatiewe addisieprodukte van hierdie meganisme en die produkte wat vorm as gevolg van 'n S_N2 -tipe meganisme, is die stereochemie van die onderskeie produkte. Rasemisasie in plaas van inversie van konfigurasie kom tydens vryradikaalmeganismes voor. Die tempo van oksidatiewe addisiereaksies wat *via* 'n radikaal nie-kettingmeganisme verloop, word nie deur radikaalinhibeerders soos durokinoon en hidrokiinoon of radikaalopruimers beïnvloed nie.

In teenstelling met radikaal nie-kettingmeganismes word die tempo van oksidatiewe addisiereaksies wat *via* radikaalkettingmeganismes (**Skema 2.26**) verloop, deur radikaalinisierders en inhibeerders beïnvloed. 'n Illustrasie van hierdie tipe meganisme is die oksidatiewe addisie van etielbromied en $PhCH_2Br$ aan *trans*- $[IrCl(CO)(PMe_3)_2]^8$. Radikaalkettingmeganismes word gewoonlik deur 'n radikaalinisierder begin of kan ook deur vryradikale wat tydens nie-kettingmeganismes gevorm word, geïniseer word⁵⁰. Ander moontlike bronne van radikaalinisierders is $h\nu$, spoorhoeveelhede onsuiverhede, peroksiede, die substraat self en O_2 , wat ook as 'n radikaalinhiberder kan optree.



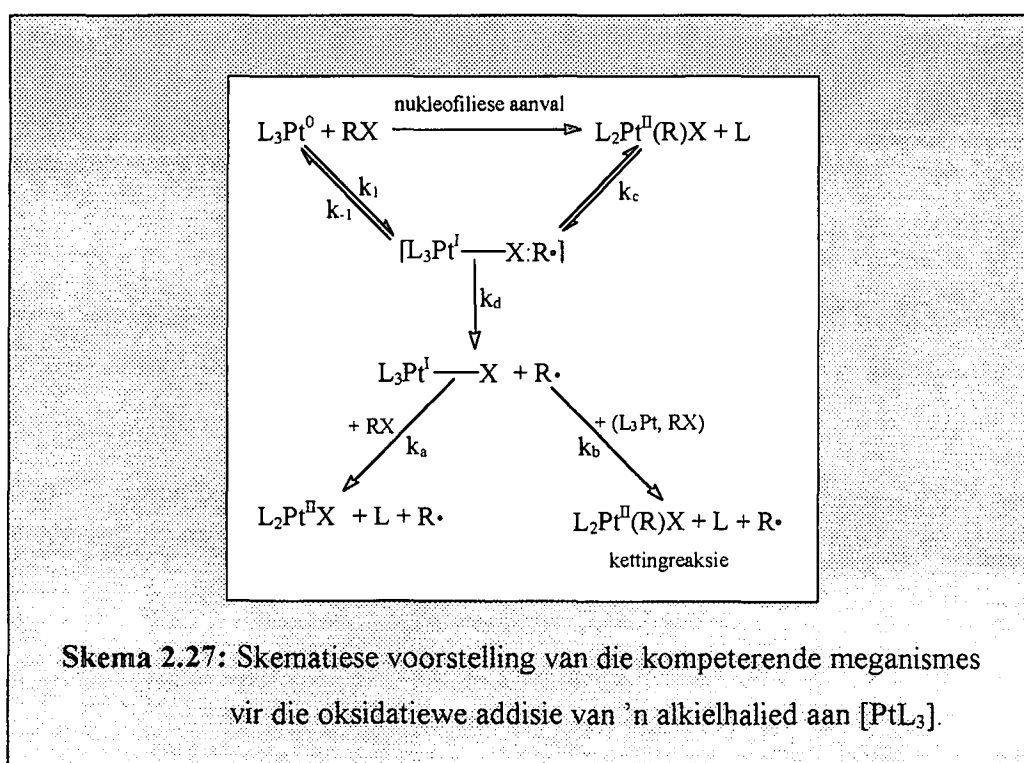
'n Radikaalkettingmeganisme word geïniseer deur die addisie van die radikaalinisierder, $Q\bullet$, aan die metaalkompleks ((a), **Skema 2.26**). Die gevormde metaalradikaalkompleks onttrek die

¹²⁹ Lappert, M.F.; Lednor, P.W.; *Chem. Comm.* 1973, 948.

haliedradikaal gedeelte, X^\bullet , vanaf die alkielhalied. Die oorblywende gedeelte van die alkielhalied bestaan nou as die alkielradikaal, R^\bullet ((b), Skema 2.26). Die radikaalintermediêr, R^\bullet , wat tydens die kettingmeganisme vorm, is met behulp van akrielonitriël geïsoleer¹⁶. Propagering van die reaksie word deur die kettingdraer, waarskynlik die alkielradikaal, R^\bullet , teweeggebring ((c) en (d), Skema 2.26), terwyl terminering van die radikaalkettingreaksie op verskillende maniere kan plaasvind. Terminering kan plaasvind deur die kombinasie van twee alkielradikale of radikaalopruimers en inhibeerders of deur 'n reaksie tussen die alkielradikaal en die oorspronklike metaalkompleks ((e) en (f), Skema 2.26). Hierdie termineringsreaksies lei gewoonlik tot die vorming van die verwagte oksidatiewe addisieproduk, sowel as ander byprodukte.

2.5.4.3 Kompetisie tussen vryradikaal- en S_N2 -tipe meganismes

Eksperimentele resultate dui daarop dat vryradikaalmeganismes met nukleofiele aanval kompeteer^{15,113,123,130}. Alhoewel vryradikaalmeganismes met nukleofiele aanval kompeteer, is dit moeilik om 'n onderskeid tussen die twee meganismes te maak. Die kompetisie tussen 'n radikaal- en 'n S_N2 -tipe meganisme word deur Skema 2.27 geïllustreer.



Skema 2.27: Skematiese voorstelling van die kompeterende meganismes vir die oksidatiewe addisie van 'n alkielhalied aan $[PtL_3]$.

¹³⁰ Steyn, G.J.J.; Roodt, A.; Leipoldt, J.G.; *Inorg. Chem.* 1992, 31, 3477.

Die oksidatiewe addisie van 'n alkielhalied aan $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ kan *via* 'n radikaal- of 'n $\text{S}_{\text{N}}2$ -tipe meganisme plaasvind¹²⁰. Daar is 'n alternatiewe reaksiepad wat gelyktydig saam met die nukleofiele aanval van die metaalioon op die alkielhalied plaasvind. Tydens die radikaalroete, k_1 , onttrek die metaalkompleks die haliedioon van die alkielhalied om 'n radikaalpaar te vorm. Hierdie radikaalpaar, $[\text{L}_3\text{Pt}^{\text{I}}-\text{X}:\text{R}]$, kan ontbind om die oorspronklike addisieproduk te vorm (k_c -pad, **Skema 2.27**)¹²⁹ of dit kan differensieel skei om $\text{R}\cdot$ en $[\text{Pt}^{\text{I}}-\text{X}]$ te vorm (k_d -pad, **Skema 2.27**).

Die verdere verloop van die reaksie is hoofsaaklik afhanklik van die alkielhalied se reaktiwiteit, aangesien reaktiewe alkielhaliede in staat is om haliede te onttrek om sodoende die organiese radikaal, $\text{R}\cdot$, en die dihalied te vorm. In die geval van isopropielbromied domineer die kettingmeganisme (k_b -pad, **Skema 2.27**) terwyl die k_a - en k_b -pad vergelykbaar vir isopropieljodied is. Die C-Br-binding is heelwat sterker as die C-I-binding van isopropieljodied¹²⁴.

Aangesien verskeie faktore in ag geneem moet word, is die keuse van 'n spesifieke meganistiese roete nie ooglopend nie. Die reaksieverloop van oksidatiewe addisiereaksies word deur 'n fyn balans van verskillende faktore soos byvoorbeeld die metaalioon se nukleofiliteit, liganduitruiling en die aard van die addendum bepaal.

2.6 Oksidatiewe addisiereaksies van dimeriese pirasoolkomplekse

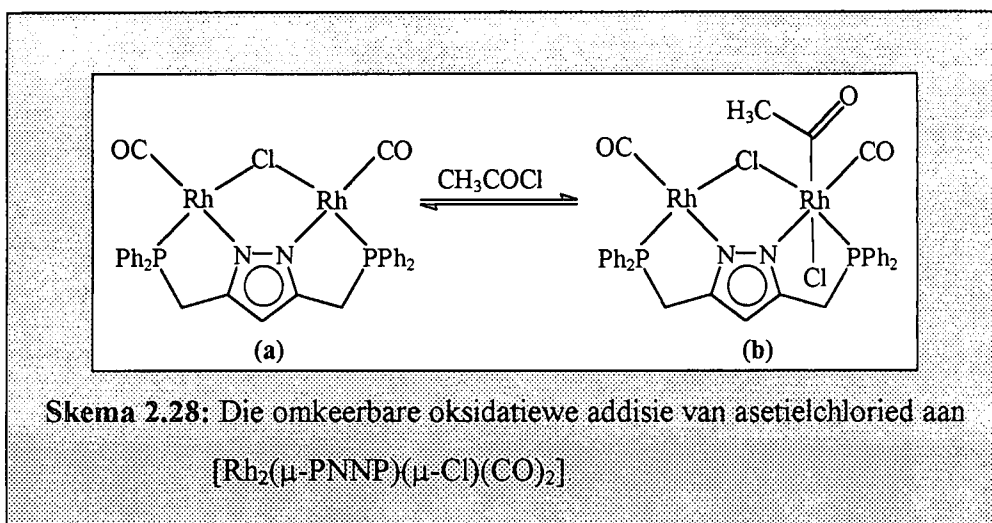
Die oksidatiewe addisiereaksies van organometaalkomplekse is nie net beperk tot monomeriese komplekse nie, maar word ook by dimeriese komplekse aangetref^{5,50}. Die eerste oksidatiewe addisiereaksies van dimeriese komplekse is in 1975 deur Schmidbaur en Franke¹³¹ waargeneem. Gebrugte dimeriese komplekse met of sonder metaal-metaalbindings kan op een of beide metaalione geoksideer word. Die teenwoordigheid van twee metaalione in plaas van die tradisionele enkele metaalioon, gee aanleiding tot verskillende oksidatiewe addisiegedragpatrone.

¹³¹ Schmidbaur, H.; Franke, R.; *Inorg. Chim. Acta* 1975, 13, 85.

Die oksidatiewe addisiegedragpatrone wat by dimeriese komplekse (oksidatietoestande van die metaalione word in hakies aangedui) aangetref word, is die volgende:

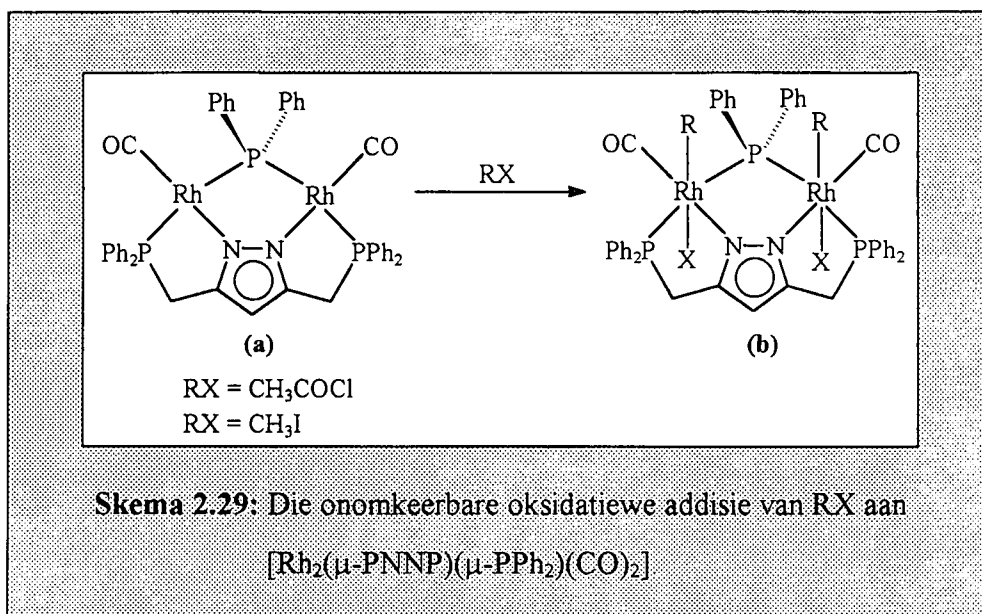
- a) omkeerbare $M(I)-M(I) \rightleftharpoons M(I)-M(III)$
- b) onomkeerbare $M(I)-M(I) \longrightarrow M(I)-M(III)$
- c) omkeerbare $M(I)-M(I) \rightleftharpoons M(III)-M(III)$
- d) onomkeerbare $M(I)-M(I) \longrightarrow M(III)-M(III)$.

Die oksidatiewe addisie van asetielchloried aan $[Rh_2(\mu-PNNP)(\mu-Cl)(CO)_2]$ word geklassifiseer as 'n omkeerbare oksidatiewe addisie op 'n enkele metaalioon (Skema 2.28)¹³².

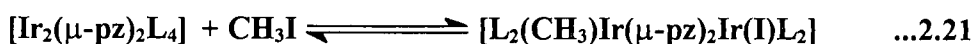


Die verhoogde elektrondigtheid in die geval van difenielfosfid as bruggingsligand in Skema 2.29 in vergelyking met die chlorobruuggingsligand (Skema 2.28) het verskillende tipes oksidatiewe addisiereaksies tot gevolg. In die geval van die difenielfosfidobrug vind oksidatiewe addisie op beide metaalione plaas, terwyl oksidatiewe addisie in die geval van die chlorobruuggingsligand slegs op een metaalioon plaasvind.

¹³² Schenck, T.G.; Milne, C.R.C.; Sawyer, J.F.; Bosnich, B.; *Inorg. Chem.* 1985, 24, 2338.



'n Verdere illustrasie van die unieke oksidatiewe addisiedrag van dimeriese komplekse is deur Stobart en medewerkers¹³³ waargeneem. Tydens die oksidatiewe addisie van CH₃I aan iridium(I)dimere van die tipe [Ir₂(μ-pz)₂L₄] (pz = pirasool; L = CO en L₂ = cod) fragmenteer die CH₃I en addeer as 'n metiel- en 'n jodiedfragment aan die onderskeie metaalione (**Vergelyking 2.21**). Jodometaan addeer onomkeerbaar in 'n tweestapreaksie aan [Ir₂(μ-pz)₂(CO)₄], maar omkeerbaar aan [Ir₂(μ-pz)₂(cod)₂].



Die oksidatiewe addisie van molekulêre I₂ aan [Rh₂(μ-pz)(μ-SBu^t)(CO)₂{P(OMe)₃}₂] geskied ook *via* 'n tweestap addisiereaksie^{134,135}. Tydens die eerste reaksie neem die oksidasietoestand van die metaalioon vanaf +1 na +2 toe met die vorming van [Rh₂(μ-pz)(μ-SBu^t)I₂(CO)₂{P(OMe)₃}₂], terwyl die toename vanaf +2 na +3 tot die vorming van [Rh₂(μ-pz)(μ-SBu^t)I₄(CO)₂{P(OMe)₃}₂] lei. Die toename in oksidasietoestand vanaf +1 na +2 en

¹³³ Brost, R.D.; Fjeldsted, D.O.K.; Stobart, S.R.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 488.

¹³⁴ Pinillos, M.T.; Elduque, A.; Oro, L.A.; Lahoz, F.J.; Bonati, F.; Tiripicchio, A.; Tiripicchio-Camellini, M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 989.

¹³⁵ Pinillos, M.T.; Elduque, A.; Oro, L.A.; *Polyhedron* **1992**, 11, 1007.

vanaf +2 na +3 stem ooreen met die toename in die karbonielstrekingsfrekwens vanaf 1995 na 2060 en 2090 cm^{-1} onderskeidelik.

Soortgelyke resultate is vir die oksidatiewe addisie van CH_2I_2 aan $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ waargeneem¹³⁶. Dijodometaan fragmentasie lei tot die oksidatiewe addisie van 'n I^- -ioon en CH_2I -fragment aan die onderskeie metaalione om die $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_2\text{I})(\text{I})]$ ((a), Skema 1.3) kompleks te vorm. Bogenoemde kompleks beskik oor 'n metaal-metaalbinding en ondergaan oksidatiewe isomerisasie indien dit in benseen onder terugvloei verhit word. Hierdie oksidatiewe isomerisasie lei tot die vorming van die dimeriese iridium(III)metileenkompleks, $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\mu\text{-CH}_2)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{I}_2]$ ((b), Skema 1.3). 'n Verdere illustrasie van termiese oksidatiewe isomerisasie is die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $[\text{M}_2(\mu\text{-pz})(\mu\text{-SBu}^t)(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$)⁴⁶.

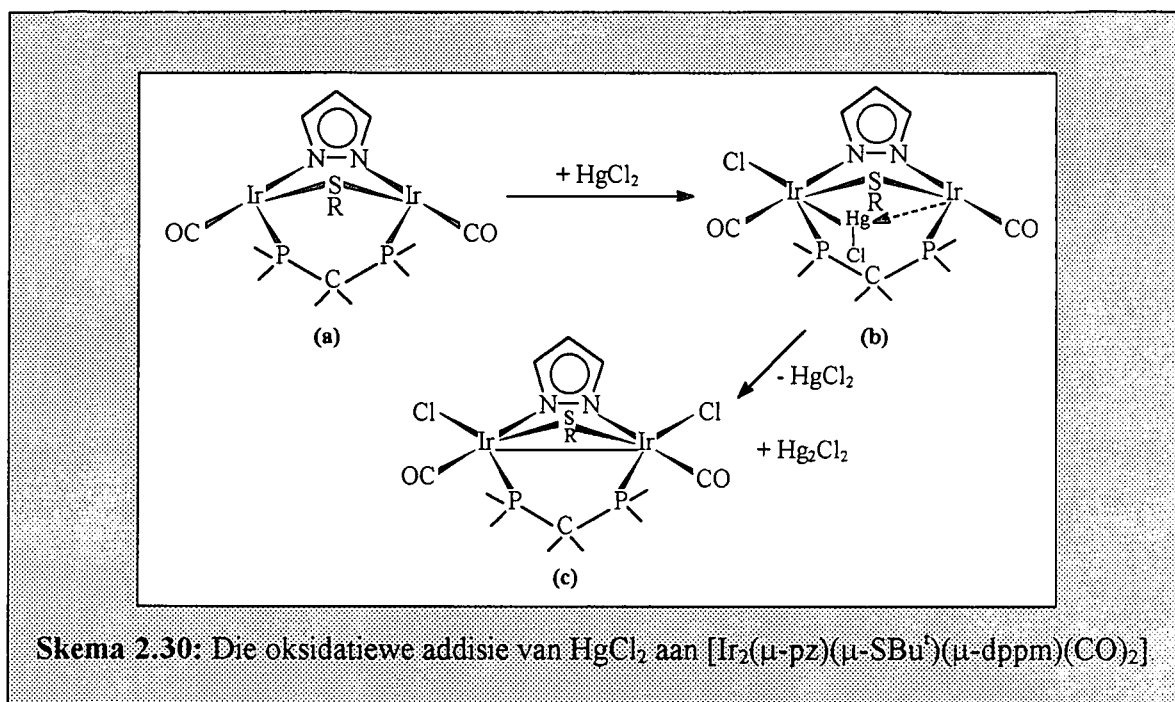
Die oksidatiewe addisie van I_2 aan $[\text{M}_2(\mu\text{-pz})(\mu\text{-SBu}^t)(\mu\text{-dppm})(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) lei tot die vorming van $\text{M}(\text{II})\text{-M}(\text{II})$ komplekse van die tipe $[\text{M}_2(\mu\text{-pz})(\mu\text{-SBu}^t)(\mu\text{-dppm})\text{I}_2(\text{CO})_2]$ ¹³⁷. Kwik(II)chloried (HgCl_2) daarenteen, addeer oksidatief in 'n verhouding van 1:2 aan $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})(\mu\text{-SBu}^t)(\mu\text{-dppm})(\text{CO})_2]$ om 'n iridium(III)-iridium(I)kompleks, $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})(\mu\text{-SBu}^t)(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-HgCl})\text{Cl}(\text{CO})_2]$ ((b), Skema 2.30), te vorm.

Die oksidatiewe addisie van HgCl_2 op die een metaalioon lei tot die vorming van 'n Lewis-suur-basis-binding tussen die kwikatoom en die ander metaalioon. Stoïgiometriese hoeveelhede HgCl_2 daarenteen lei tot die vorming van die di-iridium(II)kompleks, $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})(\mu\text{-SBu}^t)(\mu\text{-dppm})\text{Cl}_2(\text{CO})_2]$, ((c), Skema 2.30) en die presipitasie van kwik(I)chloried. 'n Soortgelyke voorbeeld is die oksidatiewe addisie van HgCl_2 aan $[\text{Rh}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ ¹³⁸. Die oksidatiewe addisieprodukt, $[(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{ClRh}(\mu\text{-HgCl})(\mu\text{-pz})_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$, bevat 'n asimmetriese Rh-Hg \leftarrow Rh-brug.

¹³⁶ Brost, R.D.; Stobart, S.R.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 498.

¹³⁷ Pinillos, M.T.; Elduque, A.; Oro, L.A.; *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 178, 179.

¹³⁸ Tiripicchio, A.; Lahoz, F.A.; Oro, L.A.; Pinillos, M.T.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 936.



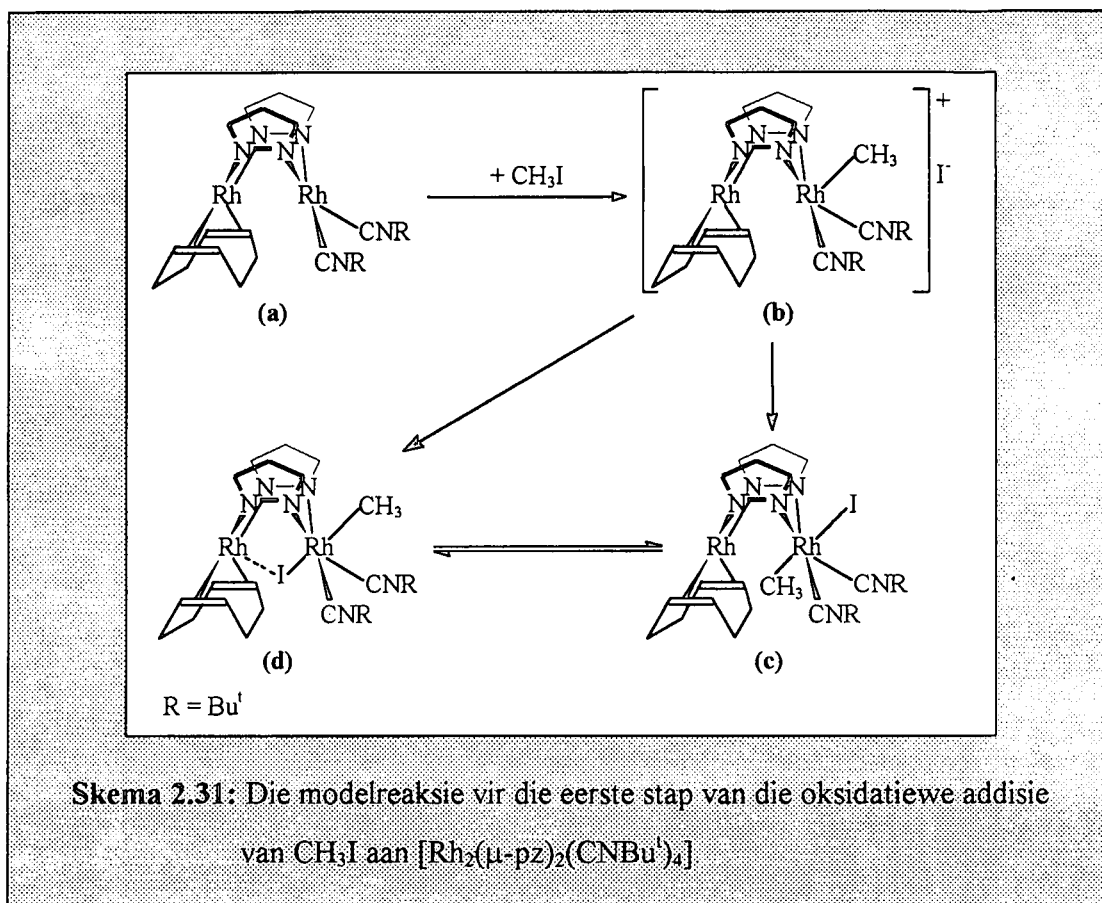
Die stereoselektiewe oksidatiewe addisie van CH_3I aan dimeriese isosianiedpirasolaatkomplekse $[\text{M}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CNBu}^t)_4]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$), lei tot die vorming van jodo-gebrugde $[\text{M}_2(\mu\text{-pz})_2(\mu\text{-I})(\text{CH}_3)_2(\text{CNBu}^t)_4]\text{I}$ -komplekse. Die stereoselektiwiteit van hierdie oksidatiewe addisiereaksies word aan die $\text{S}_{\text{N}}2$ -tipe meganisme en ringinversie van die pirasolaatligande toegeskryf¹³⁹. Navorsingsresultate van Bushnell en medewerkers¹⁴⁰ dui daarop dat die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{P}\{\text{OR}\}\text{Ph}_2)_2(\text{CO})_2]$ ($\text{R} = \text{borniel}$) vinniger as die ringinversie van die gebonde pirasolaatligande plaasvind. Die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $[\text{Rh}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CNBu}^t)_4]$ vind onmiddelik plaas en is met behulp van 'n modelkompleks, $[(\text{cod})\text{Rh}(\mu\text{-pz})_2\text{Rh}(\text{CNBu}^t)_2]$, ((a), **Skema 2.31**) bestudeer.

Volgens Oro en medewerkers¹³⁹ vind die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $[\text{Rh}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CNBu}^t)_4]$ waarskynlik in twee stappe *via* 'n $\text{S}_{\text{N}}2$ -tipe meganisme plaas. Die oksidatiewe addisie van CH_3I aan die modelkompleks, $[(\text{cod})\text{Rh}(\mu\text{-pz})_2\text{Rh}(\text{CNBu}^t)_2]$ ((a), **Skema 2.31**), lei tot die vorming van 'n dimeriese rodium(I)-rodium(III)kompleks, $[(\text{cod})\text{Rh}(\mu\text{-pz})_2\text{Rh}(\text{CH}_3)(\text{I})(\text{CNBu}^t)_2]$, *via* 'n kationiese intermediêr ((b), **Skema 2.31**). Die gevormde $[(\text{cod})\text{Rh}(\mu\text{-pz})_2\text{Rh}(\text{CH}_3)(\text{I})(\text{CNBu}^t)_2]$ -kompleks bestaan as twee verskillende isomere

¹³⁹ Tejel, C.; Ciriano, M.A.; Edwards, A.J.; Lahoz, F.A.; Oro, L.A.; *Organometallics* 1997, 16, 45.

¹⁴⁰ Bushnell, G.W.; Fjeldsted, D.O.K.; Stobart, S.R.; Wang, J.; *Organometallics* 1996, 3785.

naamlik ((c) en (d), Skema 2.31). Hierdie oksidatiewe addisiereaksie is 'n modelreaksie vir die eerste stap van die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $[\text{Rh}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CNBu}^t)_4]$ indien die cod-ligand met CNBu^t gesubstitueer word om komplekse (a) en (b) in Skema 2.32 te vorm.

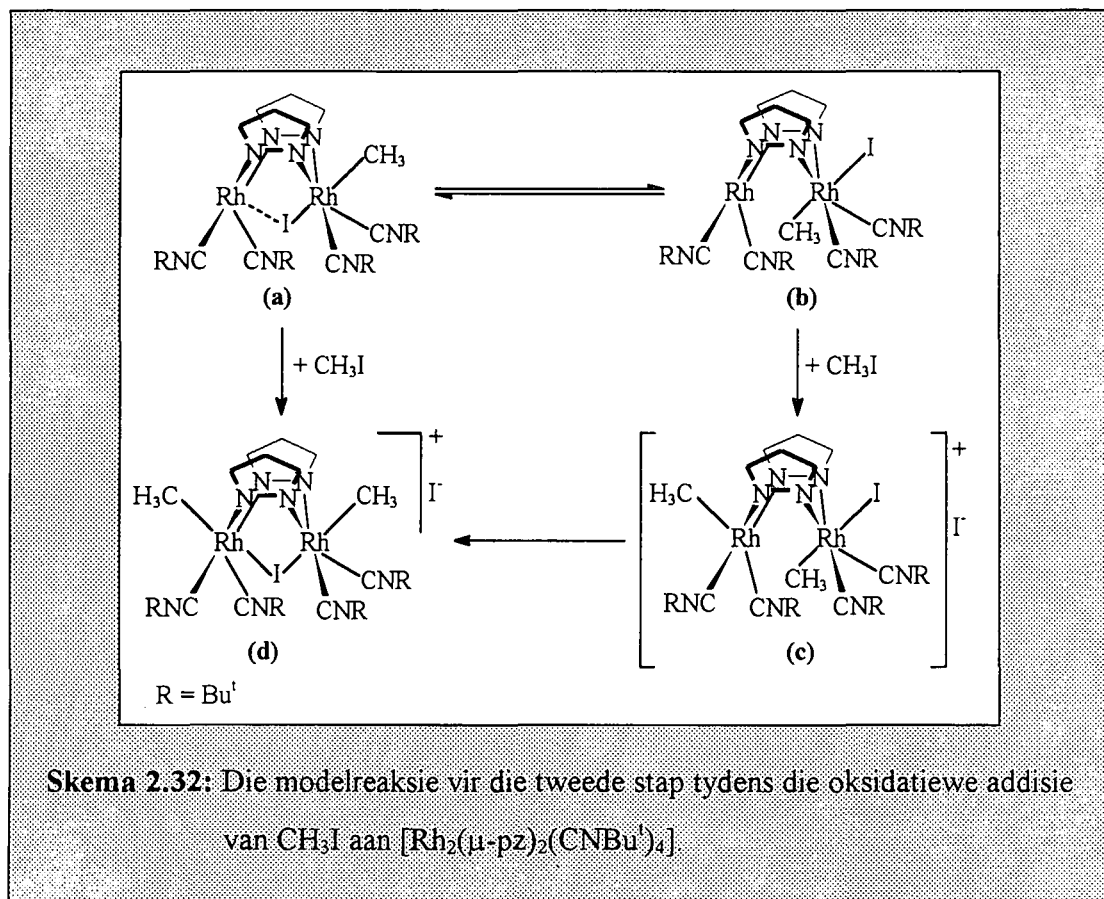


Tydens hierdie stap addeer CH_3I aan die metaalioon met die hoogste basisiteit, dit wil sê die metaalioon waaraan die isosianiedligande gebind is (Skema 2.31)¹⁴¹. Die isosianiedligande is sterk σ -donors wat die basisiteit van die metaalioon verhoog en sodoende ook die nukleofiliteit van die metaalioon. Die kationiese intermedieër, $[(\text{cod})\text{Rh}(\mu\text{-pz})_2\text{Rh}(\text{CH}_3)(\text{CNBU}^t)_2]^+$, ((b), Skema 2.31) kan die jodiedioon onmiddellik opneem om kompleks (d) in Skema 2.31 te vorm, of die intermedieër kan 'n pseudo-Berry-rotasie of ringinversie van die gebrugte pirasolaatligande ondergaan om kompleks (c) in Skema 2.31 te vorm.

Die modelreaksie vir die tweede oksidatiewe addisiestap van CH_3I aan $[\text{Rh}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CNBU}^t)_4]$ is die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $[(\text{CNBU}^t)_2\text{Rh}(\mu\text{-pz})_2\text{Rh}(\text{CH}_3)(\text{I})(\text{CNBU}^t)_2]$ ((a) en (b), Skema 2.32). Die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $[(\text{CNBU}^t)_2\text{Rh}(\mu\text{-pz})_2\text{Rh}(\text{CH}_3)(\text{I})(\text{CNBU}^t)_2]$

¹⁴¹ Ciriano, M.A.; Tena, M.A.; Oro, L.A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1992, 2123.

(Skema 2.32) lei tot die vorming van dieselfde addisieproduk wat vir die addisie van CH_3I aan $[\text{Rh}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CNBu}^t)_4]$ verkry is.



Die addisieproduk, $[(\text{CNBu}^t)_2(\text{CH}_3)\text{Rh}(\mu\text{-pz})_2(\mu\text{-I})\text{Rh}(\text{CH}_3)(\text{CNBu}^t)_2]\text{I}$, ((d), Skema 2.32) kan op een van twee maniere vanaf $[(\text{CNBu}^t)_2\text{Rh}(\mu\text{-pz})_2\text{Rh}(\text{CH}_3)(\text{I})(\text{CNBu}^t)_2]$ gevorm word. Die oksidatiewe addisie van CH_3I aan kompleks (a) lei direk tot die vorming van die verlangde addisieproduk, terwyl die oksidatiewe addisie van CH_3I aan kompleks (b) tot die vorming van 'n kationiese intermediêr ((c), Skema 2.32) lei. Die kationiese intermediêr, $[(\text{CNBu}^t)_2(\text{CH}_3)\text{Rh}(\mu\text{-pz})_2\text{Rh}(\text{CH}_3)(\text{I})(\text{CNBu}^t)_2]^+$, moet ringinversie van die gebonde pirasolaatligande of 'n pseudo-Berry-rotasie ondergaan om die verlangde addisieproduk, $[(\text{CNBu}^t)_2(\text{CH}_3)\text{Rh}(\mu\text{-pz})_2(\mu\text{-I})\text{Rh}(\text{CH}_3)(\text{CNBu}^t)_2]\text{I}$, ((d), Skema 2.32) te vorm. Soortgelyke resultate is vir die ooreenstemmende dimeriese iridium(I)kompleks, $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CNBu}^t)_4]$, waargeneem¹³⁹.

Die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $[\text{Rh}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CNBu}^t)_4]$ lei tot die vorming van dimeriese rodium(III)komplekse sonder metaal-metaalbindings, terwyl die oksidatiewe addisie van CH_3I aan

$[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{LL}')_2]$ ($\text{LL}' = \text{cod}$; $\text{L} = \text{CO}$ en $\text{L}' = \text{PPh}_3$) tot die vorming van dimeriese iridium(II)komplekse met metaal-metaalbindings lei^{139,142,143,144}. Hierdie verskil in die onderskeie addisieprodukte van dimeriese rodium(I)- en iridium(I)pirasolaatkomplekse kan volgens Poilblanc¹⁴⁵ aan die hand van die polariteit van die onderskeie kationiese intermediêre, $[(\text{LL}')(\text{CH}_3)\text{M}(\mu\text{-pz})_2\text{M}(\text{LL}')^+]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{LL}' = \text{cod}$; $\text{L} = \text{CO}$ en $\text{L}' = \text{PPh}_3, \text{CNBu}^t$), verklaar word.

In die geval van die dimeriese rodium(I)komplekse is die kationiese lading in die oorgangstoestand op 'n enkele metaalioon gelokaliseer, terwyl dit in die geval van die dimeriese iridium(I)komplekse oor beide metaalione gedelokaliseer is. Die delokalisasie van elektrondigtheid in die geval van die dimeriese iridium(I)komplekse word aan metaal-metaalbindingsinteraksies in die oorgangstoestand toegeskryf en lei tot die vorming van metaal-metaalbindings in die iridium(II)komplekse. In die geval van die dimeriese rodium(I)komplekse lei die lokalisasie van elektrondigtheid op een metaalioon tot die vorming van rodium(I)-rodium(III)komplekse.

Die invloed van die isosianiedligande, CNBu^t , op die basisiteit van die rodium- en iridiummetaalione word in die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $[(\text{cod})\text{M}(\mu\text{-pz})_2\text{M}(\text{CNBu}^t)_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) weerspieël. Die oksidatiewe addisie van CH_3I aan die rodium(I)kompleks lei tot die vorming van 'n rodium(I)-rodium(III)kompleks, terwyl 'n iridium(III)-iridium(III)kompleks, $[(\text{cod})(\text{CH}_3)\text{Ir}(\mu\text{-pz})_2(\mu\text{-I})\text{Ir}(\text{CH}_3)(\text{CNBu}^t)_2]\text{I}$, in die geval van die ooreenstemmende iridium(I)kompleks vorm. 'n Vergelyking van die addisieprodukte van laasgenoemde reaksie met dié van die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{cod})_2]$, naamlik $[(\text{cod})(\text{CH}_3)\text{Ir}(\mu\text{-pz})_2\text{Ir}(\text{I})(\text{cod})]$, dui daarop dat 'n toename in die nukleofiliteit van een metaalioon 'n invloed op die ander metaalioon, die oorgangstoestand en gevolglik die addisieprodukte het.

¹⁴² Bushnell, G.W.; Decker, M.J.; Eadie, D.T.; Stobart, S.R.; Vefghi, R.; *Organometallics* **1985**, 4, 2106.

¹⁴³ Fjeldsted, D.O.K.; Stobart, S.R.; Zaworotko, M.J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8258.

¹⁴⁴ Atwood, J.L.; Beveridge, K.A.; Bushnell, G.W.; Dixon, K.R.; Eadie, D.T.; Stobart, S.R.; Zaworotko, M.J.; *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4057.

¹⁴⁵ He, X.; Maisonnat, A.; Dahan, F.; Poilblanc, R.; *Organometallics* **1991**, 10, 2443.

Die verskil in die addisieprodukte word aan die verskil in die basisiteit van die onderskeie metaalione toegeskryf. Die isosianiedligande wat aan die betrokke metaalione gebind is, verhoog die basisiteit van die metaalioon en bevorder die lokalisering van die positiewe lading op 'n enkele metaalioon in die oorgangstoestand. Soos die neiging van 'n metaalioon om elektrondigtheid vanaf die ander metaalioon te onttrek toeneem, neem die tendens om metaal-metaalbindings te vorm, af. Die gebonde isosianiedligande het dus 'n duidelike invloed op die basisiteit van die metaalione en die gevormde addisieprodukte.

Hierdie tipe oksidatiewe addisiegedrag wat by dimeriese komplekse aangetref word, kan met die elektrondigtheid op die metaalioon gekorreleer word. Hoe meer elektronryk die metaalioon, hoe groter is die tendens om onomkeerbare oksidatiewe addisie te ondergaan om sodoende die M(III)-M(III)kompleks te vorm. Omkeerbare en onomkeerbare oksidatiewe addisie by dimeriese komplekse word dus deur die elektrondigtheid op die metaalioon bepaal.

In sommige gevalle lei oksidatiewe addisie op een metaalioon tot die deaktivering van die tweede metaalioon ten opsigte van oksidatiewe addisie. Hierdie deaktivering is elektronies van aard en word veroorsaak deur die donering van elektrondigtheid vanaf die metaalioon in die laer oksidasietoestand na die metaalioon in die hoër oksidasietoestand. Die donering van elektrondigtheid geskied deur middel van bruggingsligande soos byvoorbeeld pirasole en fosfiede.

Bosnich en medewerkers¹³² postuleer dat die afwesigheid van bruggings- en ander ligande tot die vorming van metaal-metaalbindings lei nadat oksidatiewe addisie op die een metaalioon plaasgevind het. Hierdie deaktivering hou egter die voordeel in dat die metaal wat ten opsigte van oksidatiewe addisie gedeaktiveer is, geaktiveer is ten opsigte van reduktiewe eliminasië. Dit is dus moontlik om reduktiewe eliminasië op een metaalioon te induseer deur die oksidatiewe addisie van 'n addendum op die ander metaalioon. Hierdie unieke eienskap van dimeriese komplekse kan nuttig in die ontwerp van katalisators gebruik word.

Navorsingsresultate van die studies wat op homodimeriese rodium(I)- en iridium(I)komplekse sowel as heterodimere (dimere met verskillende metaalione) gedoen is, dui daarop dat die oksidatiewe addisiereaksies van hierdie tipe reaksies ooreenstem met resultate vir soortgelyke monomeriese komplekse. Verder blyk dit dan ook uit bogenoemde bespreking dat die faktore

soos byvoorbeeld die oplosmiddel en die steriese en elektroniese invloed van gebonde ligande, wat die tempo van oksidatiewe addisie van monomeriese komplekse beïnvloed, ook 'n rol tydens die oksidatiewe addisiereaksies van dimeriese komplekse speel.

Hoofstuk 3

3.1	Inleiding	90
3.2	Algemene bereiding van dimeriese pirasolaatkomplekse	90
3.3	Algemene eksperimentele tegnieke	96
3.4	Bereiding van die dimeriese iridium(I)pirasolaatkomplekse	98
3.5	Kristalstruktuur van <i>trans</i> -[IrCl(CO)(PCy ₃) ₂]	105

3 Bereiding en karakterisering van dimeriese pirasolaatkomplekse

3.1 Inleiding

Die eerste dimeriese rodium(I)pirasolaatkompleks, $[\text{Rh}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{cod})_2]$, is reeds in 1970 deur Trofimenko¹ berei, terwyl die eerste prototipe iridium(I)pirasolaatkompleks, $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, in 1979 deur Stobart en medewerkers berei is². 'n Wye verskeidenheid soortgelyke en ander dimeriese rodium(I)-en iridium(I)pirasolaatkomplekse is die afgelope paar dekades gesintetiseer en veral met behulp van X-straalkristallografie gekarakteriseer. Hierdie dimeriese komplekse sluit onder andere komplekse met verskillende metaalioon- en bruggingsligandkombinasies in.

Een van die doelwitte van hierdie studie, naamlik die sintese en karakterisering van verskillende dimeriese pirasolaatkomplekse, word in hierdie hoofstuk bespreek. Hierdie hoofstuk sluit 'n algemene oorsig oor die bereiding en karakterisering van dimeriese pirasolaatkomplekse, sowel as die bereiding en karakterisering van die 3,5-pirasolaatdikarboksilaatkomplekse, $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{LL}')_2]$ ($\text{LL}' = \text{cod}$; $\text{L} = \text{CO}$ en $\text{L}' = \text{PCy}_3$) (**Figuur 1.2**) wat tydens hierdie studie gebruik is, in.

3.2 Algemene bereiding van dimeriese pirasolaatkomplekse

'n Kenmerk van die bereiding van dimeriese pirasolaatkomplekse is die deprotonering van die betrokke pirasoolligand³. Die deprotonering van die pirasoolligand deur metaalhidriede soos byvoorbeeld natriumhidried of 'n basis soos byvoorbeeld triëtielamien, lei tot die vorming van die

¹ Trofimenko, S.; *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1372.

² Stobart, S.R.; Dixon, K.R.; Eadie, D.T.; Atwood, J.L.; Zaworotko, M.J.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 931.

³ Sadimenko, A.P.; Basson, S.S.; *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *147*, 247.

reaktiewe pirasolaatanioon. 'n Verdere kenmerk van dimeriese pirasolaatkomplekse is die suurstofsensitiwiteit van hierdie komplekse in oplossing. Hierdie tipe komplekse word gevolglik met behulp van standaard Schlenk-tegnieke onder 'n stikstof- of argonatmosfeer berei^{4,5,6,7}.

Dimeriese pirasolaatkomplekse kan op grond van hul metaalione in twee groepe verdeel word, naamlik homo- en heterodimeriese pirasolaatkomplekse. Die verskillende dimeriese pirasolaatkomplekse is met behulp van X-straalkristallografie, elementanalises, IR, KMR en UV-sigspektrometriese waarnemings gekarakteriseer. Die bereidingsmetodes van beide groepe word vervolgens kortliks bespreek.

3.2.1 Bereiding van homodimeriese pirasolaatkomplekse

Die homodimeriese di-iridium(I)pirasolaatkompleks, $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, ((d), Skema 3.1) wat deur Stobart en medewerkers gesintetiseer is, kan op een van twee maniere berei word^{5,8}. Die $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ -kompleks kan vanaf die $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2]$ -dimeer⁹, sowel as Vaska se kompleks, *trans*- $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, berei word. Indien $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ vanaf *trans*- $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ berei word, word die pirasoolligand met behulp van natriumhidried gedeprotoneer om die pirasolaatanioon te vorm. Die reaksie tussen die pirasolaatanioon en Vaska se kompleks lei tot die vorming van die verlangde produk, $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$. Dieselfde kompleks kan in opeenvolgende stappe vanaf die $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2]$ -dimeer gesintetiseer word (Skema 3.1).

⁴ Schenck, T.G.; Downes, J.M.; Milne, C.R.C.; Mackenzie, P.B.; Boucher, H.; Whelan, J.; Bosnich, B.; *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2334.

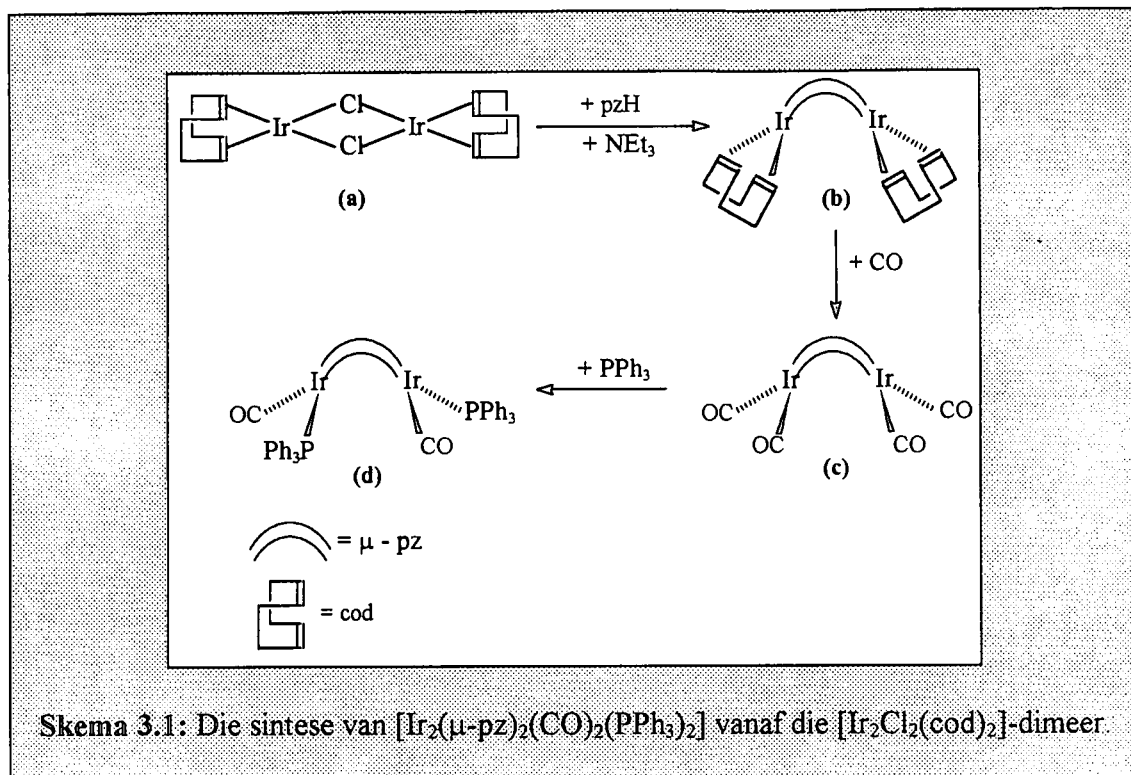
⁵ Atwood, J.L.; Beveridge, K.A.; Bushnell, G.W.; Dixon, K.R.; Eadie, D.T.; Stobart, S.R.; Zaworotko, M.J.; *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4050.

⁶ Bushnell, G.W.; Fjeldsted, D.O.K.; Stobart, S.R.; Zaworotko, M.J.; Knox, S.A.R.; Macpherson, K.A.; *Organometallics* **1985**, 4, 1107.

⁷ Bushnell, G.W.; Decker, M.J.; Eadie, D.T.; Stobart, S.R.; Vefghi, R.; Atwood, J.L.; Zaworotko, M.J.; *Organometallics* **1985**, 4, 2106.

⁸ Beveridge, K.A.; Bushnell, G.W.; Dixon, K.R.; Eadie, D.T.; Stobart, S.R.; Atwood, J.L.; Zaworotko, M.J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 920.

⁹ Herde, J.L.; Lambert, J.C.; Senoff, C.V. in Parshall, G.W. (Ed.); *Inorganic Syntheses*; Vol XV; McGraw-Hill Book Company: New York, 1974.



Die pirasoolligand word in hierdie geval met behulp van triëtielamien gedeprotoneer. Die reaksie tussen die pirasolaatanioon en $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2]$ lei tot die vorming van die dieprooi $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{cod})_2]$ -kompleks ((b), Skema 3.1) waarvan die kristalstruktuur bepaal is¹⁰. Karbonilering van die $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{cod})_2]$ -kompleks lei tot die vorming van die tetrakarboniëldimeer, $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CO})_4]$ ((c), Skema 3.1)¹¹. Die daaropvolgende substitusie van die karboniëlligande met trifenieëlfosfen lewer die verlangde produk, $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ ((d), Skema 3.1).

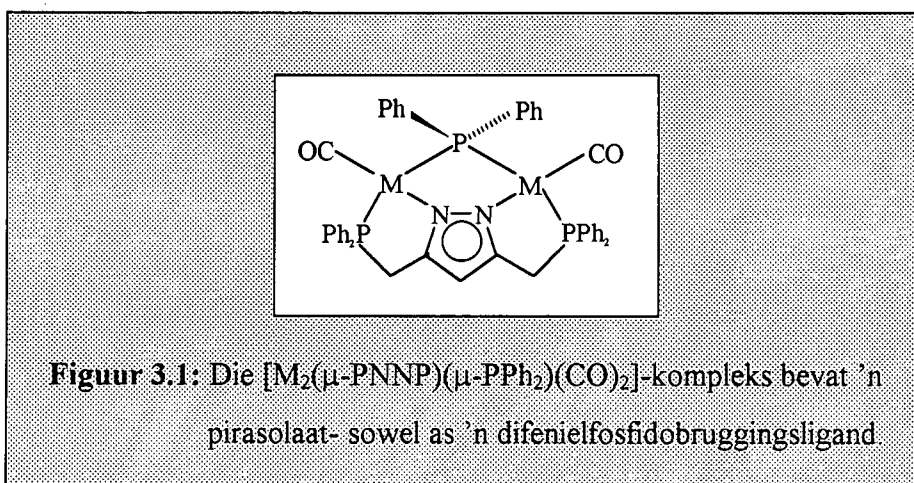
$[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ kristalliseer as dieprooi naalde of oranjerooi plaatjies wat op die moontlikheid van konfigurasionele isomere dui. Kristallografiese studies van beide kristalvorms dui egter nie op konfigurasionele isomere nie, maar wel op die ongesolveerde en heksaangesolveerde $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ -komplekse^{5,8}.

¹⁰ Beveridge, K.A.; Bushnell, G.W.; Stobart, S.R.; *Organometallics* **1983**, *2*, 1447.

¹¹ Marshall, J.L.; Hopkins, M.D.; Miskowski, V.V.; Gray, H.B.; *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5034.

Verskeie soortgelyke dimeriese rodium(I)- en iridium(I)pirasolaatkomplekse met verskillende terminale en pirasolaatligande, soos byvoorbeeld $[\text{Rh}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_2]$, $[\text{Rh}_2(\mu\text{-dmpz})_2(\text{CS})_2(\text{PPh}_3)_2]$ en $[\text{Ir}_2(\mu\text{-Me}_3\text{pz})_2(\text{cod})_2]$, kan volgens bogenoemde metode berei word^{6,12,13}.

Homodimeriese pirasolaatkomplekse met verskillende bruggingsligande soos byvoorbeeld $[\text{M}_2(\mu\text{-PNNP})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) (Figuur 3.1), is ook bekend⁴. Hierdie komplekse kan op 'n soortgelyke wyse as die $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ -kompleks berei word.



Verskeie ander homodimeriese komplekse met verskillende bruggingsligande, soos byvoorbeeld $[\text{Rh}_2(\mu\text{-pz})(\mu\text{-SBU}^1)(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]$ ¹⁴, $[\text{Ir}_2(\mu\text{-dmpz})(\mu\text{-SBU}^1)(\mu\text{-dppm})(\text{CO})_2]$ ¹⁵ en $[\text{M}_2(\mu\text{-pz})(\mu\text{-N}_3)(\text{CO})_4]$ ¹⁶ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) is ook bekend. Laasgenoemde kompleks kan vanaf natriumasied en twee monomeriese komplekse naamlik $[\text{M}(\text{pzH})(\text{Cl})(\text{CO})_2]$ en $[\text{M}(\text{asas})(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) berei word (Vergelykings 3.1 en 3.2).

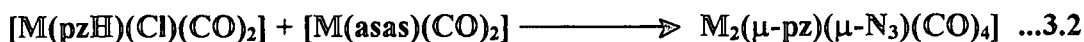
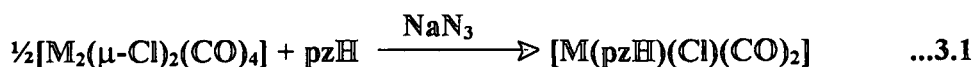
¹² Usón, R.; Oro, L.A.; Ciriano, M.A.; Pinillos, M.T.; Tiripicchio, A.; Tiripicchio-Camellini, M.; *J. Organomet. Chem.* **1981**, 205, 247.

¹³ Usón, R.; Oro, L.A.; Ciriano, M.A.; Carmona, D.; Tiripicchio, A.; Tiripicchio-Camellini, M.; *J. Organomet. Chem.* **1982**, 224, 69.

¹⁴ Claver, C.; Kalck, P.; Ridmy, M.; Thorez, A.; Oro, L.A.; Pinillos, M.T.; Apreda, M.C.; Cano, F.H.; Foces-Foces, C.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1523.

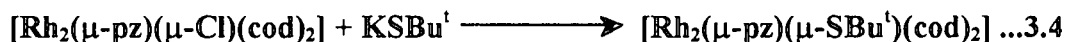
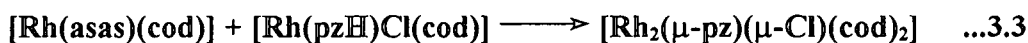
¹⁵ Pinillos, M.T.; Elduque, A.; Oro, L.A.; *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 178, 179.

¹⁶ Cano, F.H.; Foces-Foces, C.; Oro, L.A.; Pinillos, M.T.; Tejel, C.; *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 128, 75.



Soortgelyke dimeriese komplekse met verskillende terminale ligande soos byvoorbeeld $[(\text{cod})\text{Rh}(\mu\text{-pz})(\mu\text{-N}_3)\text{Rh}(\text{CO})_2]$ kan op dieselfde wyse berei word deur $[\text{Rh}(\text{pzH})\text{Cl}(\text{cod})]$ in plaas van $[\text{Rh}(\text{pzH})\text{Cl}(\text{CO})_2]$ te gebruik. Dimeriese komplekse waarvan die oksidasietoestande van die metaalione verskil, soos byvoorbeeld $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ClRh}^{\text{III}}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-pz})\text{Rh}^{\text{I}}(\text{TFB})] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, kan op 'n soortgelyke wyse berei word¹⁷.

Die reaksie tussen $[\text{Rh}(\text{asas})(\text{cod})]$ en $[\text{Rh}(\text{pzH})\text{Cl}(\text{cod})]$ lei tot die vorming van die dimeriese pirasolaatkompleks, $[\text{Rh}_2(\mu\text{-pz})(\mu\text{-Cl})(\text{cod})_2]$ ¹⁴. Laasgenoemde kompleks reageer met KSBU^{I} om die dirodiumkompleks, $[\text{Rh}_2(\mu\text{-pz})(\mu\text{-SBU}^{\text{I}})(\text{cod})_2]$ wat verskillende bruggingsligande bevat, te vorm (Vergelykings 3.3 en 3.4).



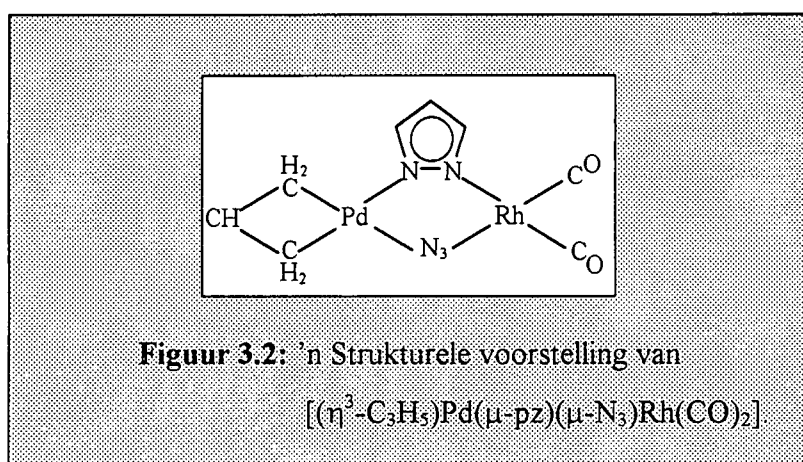
Die karbonisering van $[\text{Rh}_2(\mu\text{-pz})(\mu\text{-SBU}^{\text{I}})(\text{cod})_2]$ lei tot die substitusie van die cod-ligande en die vorming van die $[\text{Rh}_2(\mu\text{-pz})(\mu\text{-SBU}^{\text{I}})(\text{CO})_4]$ -kompleks. Die verdere addisie van trifenielfosfien, trimetielfosfiet of trifenielfosfiet (L) lei tot die vorming van $[\text{Rh}_2(\mu\text{-pz})(\mu\text{-SBU}^{\text{I}})(\text{CO})_2\text{L}_2]$. Dimeriese iridiumkomplekse met verskillende bruggingsligande kan op 'n soortgelyke wyse gesintetiseer word¹⁵. Beide die iridium- en rodiumkomplekse is met behulp van X-straalkristallografie gekarakteriseer^{14,18}.

¹⁷ Oro, L.A.; Carmona, D.; Reyes, J.; Foces-Foces, C.; Cano, F.H.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 31.

¹⁸ Pinillos, M.T.; Elduque, A.; Oro, L.A.; Lahoz, F.J.; Bonati, F.; Tiripicchio, A.; Tiripicchio-Camellini, M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1990, 989.

3.2.2 Bereiding van heterodimeriese pirasolaatkomplekse

Daar is ook al verskeie dimeriese pirasolaatkomplekse met verskillende metaalione soos byvoorbeeld $[(\text{cod})\text{Rh}(\mu\text{-pz})_2\text{Pt}(\text{dppe})]\text{ClO}_4$ ¹⁹, $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ClM}(\mu\text{-pz})_2\text{M}'(\text{cod})]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{M}' = \text{Ir}, \text{Rh}$)²⁰ en $[(\text{PR}_3)_2(\text{CS})\text{Rh}(\mu\text{-pz})\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{ClO}_4$ ²¹ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$) gesintetiseer. In sommige van die komplekse soos byvoorbeeld $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-pz})(\mu\text{-N}_3)\text{Rh}(\text{CO})_2]$ ¹⁶ verskil beide die metaalione sowel as die bruggingsligande (**Figuur 3.2**). Laasgenoemde kompleks is vanaf $[\text{Rh}(\text{asas})\text{CO}]_2$, $[\text{Pd}(\text{pzH})\text{Cl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ en NaN_3 berei, terwyl 'n soortgelyke rodium-iridiumkompleks vanaf $[\text{Rh}(\text{pzH})\text{Cl}(\text{CO})_2]$ en $[\text{Ir}(\text{asas})(\text{CO})_2]$ berei kan word.



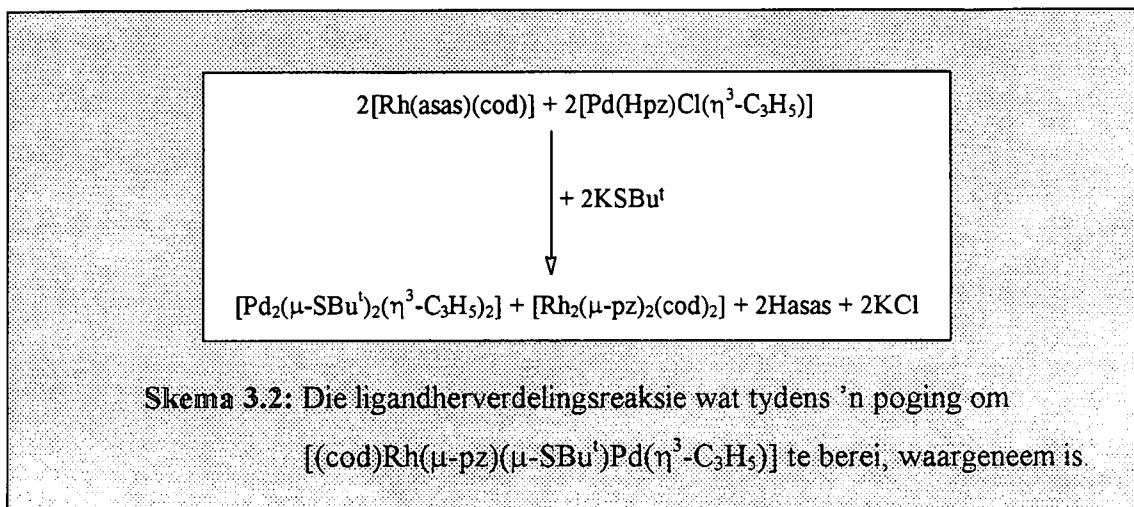
Heterodimeriese komplekse van die tipe $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ClM}(\mu\text{-pz})_2\text{M}'(\text{cod})]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{M}' = \text{Ir}, \text{Rh}$) kan vanaf $[\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{asas})\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) en $[\text{M}'(\text{pzH})_2(\text{cod})]\text{BF}_4$ ($\text{M}' = \text{Rh}, \text{Ir}$) in die teenwoordigheid van kaliumhidroksied berei word²⁰. Die rodium(I)-goud(I)pirasolaatkompleks, $[(\text{PR}_3)_2(\text{CS})\text{Rh}(\mu\text{-pz})\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{ClO}_4$ is vanaf $[\text{Au}(\text{pz})(\text{PR}_3)]$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$) en $[\text{Rh}(\text{CS})(\text{PR}_3)_2\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_x]\text{ClO}_4$ berei²¹, terwyl die rodium-platinumkompleks vanaf $[\text{Pt}(\text{pz})_2(\text{dppe})]$ en $[\text{Rh}(\text{cod})\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\}_x]\text{ClO}_4$ berei is¹⁹. Die $[\text{Pt}(\text{pz})_2(\text{dppe})]$ -kompleks tree tydens die reaksie as 'n bidentate ligand op en lei sodoende tot die vorming van $[(\text{cod})\text{Rh}(\mu\text{-pz})_2\text{Pt}(\text{dppe})]\text{ClO}_4$. Die karbonisering van laasgenoemde kompleks lei tot die vorming van die ooreenstemmende karbonielkompleks, $[(\text{CO})_2\text{Rh}(\mu\text{-pz})_2\text{Pt}(\text{dppe})]\text{ClO}_4$. Die karbonielligande kan met trifenielfosfien of trifenielfosfiet gesubstitueer word.

¹⁹ Usón, R.; Oro, L.A.; Ciriano, M.A.; Pinillos, M.T.; Cabeza, J.A.; *J. Organomet. Chem.* **1981**, 221, 249.

²⁰ Carmona, D.; Ferrer, J.; Lahoz, F.J.; Oro, L.A.; Reyes, J.; Esteban, M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2811.

²¹ Usón, R.; Oro, L.A.; Ciriano, M.A.; Carmona, D.; Tiripicchio, A.; Tiripicchio-Camellini, M.; *J. Organomet. Chem.* **1981**, 206, C14.

Dit is egter moeiliker om heterodimeriese d^8 -komplekse met stikstofdonor bruggingsligande as die ooreenstemmende homodimeriese komplekse te isoleer. Die probleem met die isolasie van heterodimeriese d^8 -komplekse kan aan die neiging van hierdie tipe komplekse om ligandherverdelingsreaksies te ondergaan, toegeskryf word⁶. So byvoorbeeld kan $[(cod)Rh(\mu-pz)(\mu-SBu^t)Pd(\eta^3-C_3H_5)]$ nie vanaf $[Rh(asas)(cod)]$, $[Pd(pzH)Cl(\eta^3-C_3H_5)]$ en $KSBU^t$ berei word nie (Skema 3.2)¹⁴.



Uit bogenoemde bespreking blyk dit dus dat daar 'n wye verskeidenheid van pirasolaatkomplekse is en dat daar as gevolg van die veelsydigheid van hierdie ligand nog heelwat meer komplekse berei kan word. In die geval van homodimeriese pirasolaatkomplekse word die komplekse vanaf monomeriese of dimeriese komplekse gesintetiseer, terwyl daar van monomeriese komplekse in die geval van heterodimeriese komplekse gebruik gemaak word.

3.3 Algemene eksperimentele tegnieke

Die tipe reagense, oplosmiddels en apparaat wat vir die bereiding en karakterisering van die $[Ir_2Cl_2(cod)_2]$ -dimeer, $(Bu_4N)[Ir_2(\mu-Dcbp)(cod)_2]$ en $(Bu_4N)[Ir_2(\mu-Dcbp)(CO)_2(PCy_3)_2]$ gebruik is, word kortliks in die volgende paragrafe bespreek. Die bereidings is deurgaans onder 'n stikstofatmosfeer gedoen en die oplosmiddels wat gebruik is, is ook met stikstof ontlug.

3.3.1 Reagense

Die $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2]$ -dimeer wat vir die bereiding van die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ -kompleks gebruik is, is aanvanklik vanaf Prof. Y.S. Varshavsky in St. Petersburg, Rusland aangekoop en later in eie laboratorium volgens 'n gewysigde metode van Bezman en Bird berei²² (Paragraaf 3.4.1). Die iridium-sout, $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, wat vir die bereiding van die $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2]$ -dimeer gebruik is, is vanaf Next Chimica en die *cis,cis*-1,5-sikloöktadien vanaf Merck aangekoop.

Die H_3Dcbp -ligand vir die bereiding van die dimeriese iridium(I)pirasolaatkomplekse is vanaf Aldrich aangekoop en sonder enige verdere suiwing gebruik. Die trisikloheksielfosfien wat vir die bereiding van die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ -kompleks gebruik is, is ook vanaf Aldrich aangekoop.

3.3.2 Oplosmiddels

Die 0.1 M Bu_4NOH (2-propanol/metanol) oplossing is gebruik soos dit vanaf Merck aangekoop is, terwyl die asetonitriël en asetoon wat tydens die bereidings gebruik is, volgens die metodes wat in **Bylaag B** aangetoon word, gesuiwer is. Eter is vanaf tegniese eter gedistilleer terwyl heksaan soos dit aangekoop is, gebruik is.

3.3.3 Apparaat en programmatuur

Die identifikasie van die $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2]$ -, $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ - en die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ -komplekse is met behulp van KMR- sowel as IR-tegnieke gedoen. Die ^1H -KMR-spektrums in CDCl_3 is deur middel van 'n Bruker 300 MHz spektrometer verkry. Die spektrums is volgens die residuele CHCl_3 (7.24) ppm gekalibreer. Die infrarooispektra van die onderskeie komplekse is met behulp van 'n Hitachi-infrarooispektrofotometer (Model 270-50) bepaal. Daar is van beide vloeistofinfrarooispektra (2200 - 1850 cm^{-1}) met asetoon as oplosmiddel en die KBr-skyfiemetode (4000 - 251 cm^{-1}) gebruik gemaak.

²² Bezman, S.A.; Bird, P.H.; Fraser, A.R.; Osborn, J.A.; *Inorg. Chem.* 1980, 19, 3755.

Die ontbindingsproduk van $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ in 1,2-dichlooretaan is met behulp van X-straalkristallografie gekarakteriseer. Die kristalstelsel²³, ruimtegroep en eenheidseldimensies van die kristal is met behulp van Weissenbergfoto's bepaal. Die foto's is met Weissenberg- en presessiekameras wat met 'n Phillips PW 1729-X-straalgeneratoreenheid toegerus is, geneem. $\text{CuK}\alpha$ -strale ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) is vir die bepaling van die eenheidseldimensies gebruik, terwyl 'n Enraf-Nonius CAD-4-X-straaldiffraktometer met grafiet-monogechromatiseerde $\text{MoK}\alpha$ -strale ($\lambda = 0.7103 \text{ \AA}$) vir die driedimensionele intensiteitsopnames gebruik is.

Die struktuur is met behulp van die swaaratoommetode bepaal en die koördinate van die iridiumatoom is met behulp van 'n driedimensionele Pattersonfunksie verkry (SHELX 86²⁴). Die ander nie-waterstofatoomposisies is vanaf opeenvolgende Fourierkaarte verkry terwyl die temperatuurfaktore en koördinate van al die atome met behulp van SHELX 93²⁵ bepaal is. Die temperatuurfaktore en atoomkoördinate is verder deur middel van 'n anisotropiese volle-matriks-kleinstekwadratedeberekening verfyn. Die neutrale-atoomverstrooiingsfaktore is uit die werk van Cromer verkry²⁶ terwyl die dispersiekorreksies vir iridium uit die *International Tables for X-ray Crystallography*²⁷ verkry is.

3.4 Bereiding van die dimeriese iridium(I)pirasolaatkomplekse

Die dimeriese iridium(I)pirasolaatkomplekse wat in hierdie ondersoek gebruik is, is volgens **Skema 3.3** berei. Die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ -kompleks is berei deur die $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2]$ -dimeer en 3,5-pirasolaatdikarboksilaatanioon in 'n molverhouding van 1:1

²³ Hahn, T.; *International Tables for Crystallography*, Vol A; D. Reidel Publishing Company: Dordrecht, 1983.

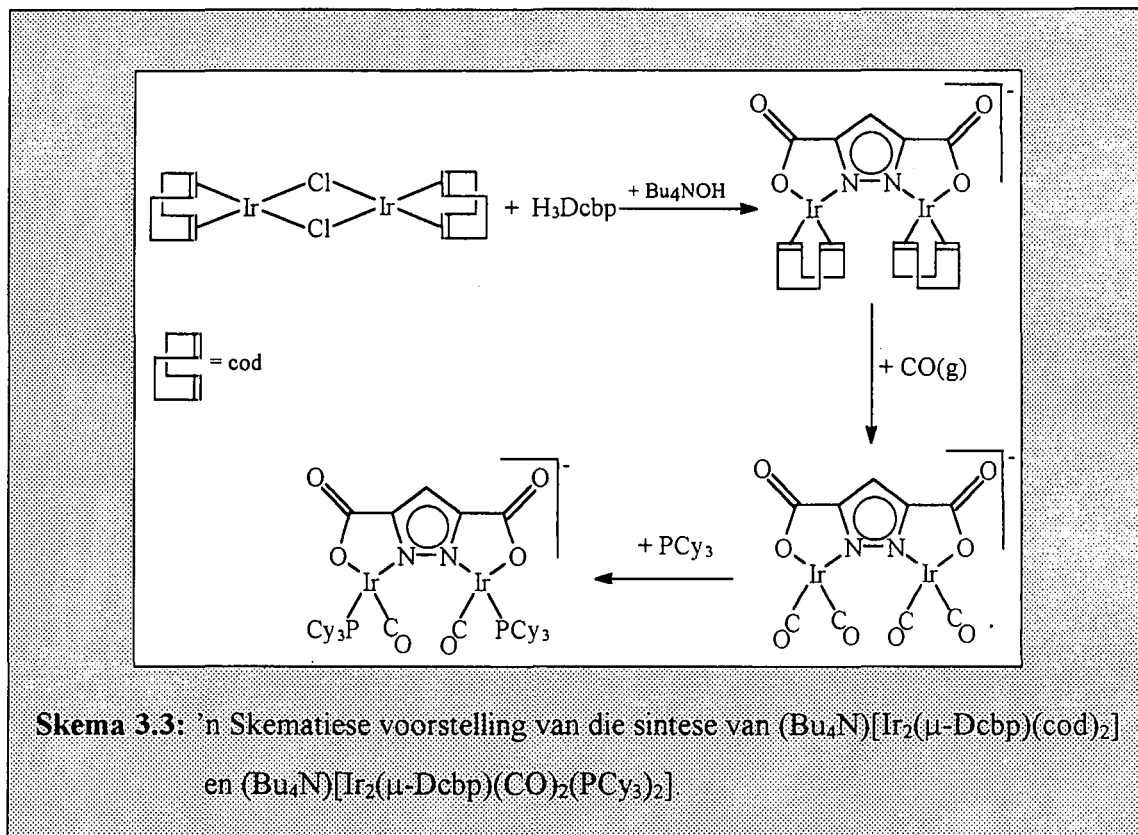
²⁴ Sheldrick, G.M.; *SHELX 86*, University of Cambridge: England, 1990.

²⁵ Sheldrick, G.M.; *SHELX 93*, University of Cambridge: England, 1994.

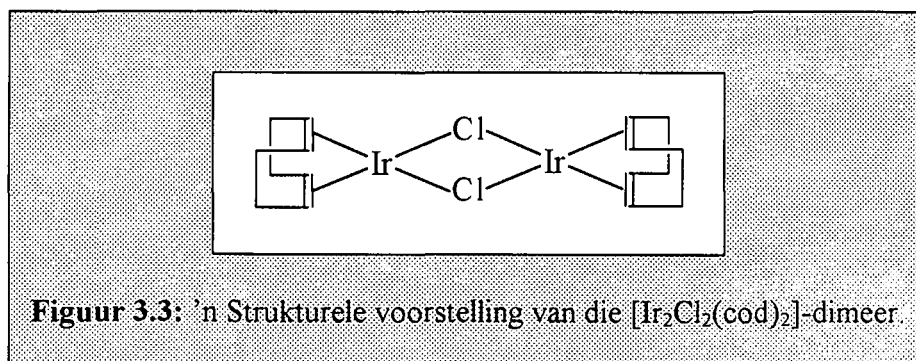
²⁶ Cromer, D.T.; Mann, J.B.; *Acta Cryst.* 1968, A24, 321.

²⁷ Macgillavry, C.H.; Rieck, G.D.; *International Tables for Crystallography*, Vol III; Kynoch Press: Birmingham, 1962.

bymekaar te voeg. Die 3,5-pirasoodikarboksielsuur is met behulp van Bu_4NOH gedeprotoneer om die 3,5-pirasolaatdikarboksilaatanioon te vorm.



Die $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2]$ -dimeer kan vanaf 1,5-sikloöktadien en $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ of $\text{H}_2[\text{IrCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ berei word^{22,28,29}. Hierdie $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2]$ -dimeer (**Figuur 3.3**) is 'n kristallyne vaste stof wat in twee nie-isostrukturele kristalstrukture uitkristalliseer³⁰.



²⁸ Winkhaus, G.; Singer, H.; *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 3610.

²⁹ Sievert, A.C.; Muetterties, E.L.; *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 489.

³⁰ Pannetier, G.; Bonnaire, R.; Fougeroux, P.; *J. Less-Common. Metals* **1970**, *21*, 103.

Indien die iridium(IV)kompleks, $\text{H}_2[\text{IrCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, eers na die iridium(III)kompleks in 'n water-etanolmengsel gereduseer word voor die byvoeging van cod, word 'n suiwer oranje kristallyne stof verkry. Hierdie oranje verbinding kristalliseer in die monokliene kristalstelsel. 'n Rooibruin verbinding wat in 'n ortorombiese kristalstelsel kristalliseer, word egter verkry indien die cod en iridium(IV)kompleks gelyktydig by die water-etanolmengsel gevoeg word³¹. Beide die oranje sowel as die rooibruin produkte van die $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2]$ -dimeer is kristallografies bevestig^{32,33}. Die kristaldata vir hierdie twee produkte word kortliks in Tabel 3.1 aangetoon.

Tabel 3.1: Die kristaldata van $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2]$

Oranje dimeer ³²	Rooibruin dimeer ³³
monokliene kristalstelsel	ortorombiese kristalstelsel
a = 26.352(11) Å	a = 15.247(4) Å
b = 6.426(3) Å	b = 16.369(4) Å
c = 12.480(5) Å	c = 13.697(4) Å
Z = 4	Z = 8
$\beta = 125.77(3)^\circ$	

3.4.1 Bereiding van $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2]$

$\text{H}_2[\text{IrCl}_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (5 g, 0.01 mol) en hidrokinoon (3 g, 0.03 mol) is in 'n water-etanolmengsel (180 cm³, 1:2) opgelos. Die water-etanolmengsel is vooraf vir 'n halfuur met behulp van stikstofgas gedeoksigeneer. Die oplossing is vir 'n tydperk van een uur onder terugvloei verhit, waarna *cis,cis*-1,5-sikloöktadien (5 cm³, 0.04 mol) by die oplossing gevoeg is. Die oplossing is vir 'n verdere vier ure onder terugvloei verhit. Ongeveer 100 cm³ van die oplosmiddel is na vier ure afgedistilleer en H_2O (10 cm³) is by die oplossing gevoeg. Die oplossing is tot by kamertemperatuur afgekoel. Die presipitaat is afgefiltreer en met koue metanol gewas. Die oranje presipitaat is oornag in 'n vakuumdessikator oor P_2O_5 gedroog. 'n Opbrengs van 72 % is verkry.

³¹ Pannetier, G.; Bonnaire, R.; Fougereux, P.; *J. Less-Common. Metals* 1970, 21, 437.

³² Tabrizi, D.; Manoli, J.M.; Dereigne, A.J.; *J. Less-Common. Metals* 1970, 21, 337.

³³ Pannetier, G.; Tabrizi, D.; *J. Less-Common. Metals* 1971, 23, 110.

Tabel 3.2: Die ^1H -KMR-data van $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2]$ in CDCl_3

Proton	Chemiese verskuiwing (δ) (ppm)
CH	4.18 (m) ^(a)
CH ₂	2.20 (m), 1.60 (m)

(a) m = multiplet

3.4.2 Bereiding van $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$

3,5-Pirasoodikarboksielsuur (H_3Dcbp) (0.035 g, 0.2 mmol) is in Bu_4NOH (2-propanol/metanol, 6 cm^3 , 0.1 M) opgelos en onder 'n stikstofatmosfeer vir ongeveer een minuut geroer om die 3,5-pirasolaatdikarboksilaatanioon te vorm. $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2]$ (0.13 g, 0.2 mmol) is in asetonitriël (5 cm^3) opgelos en stadig by die eerste oplossing gedrup terwyl die oplossing gedurig geroer is. Na ongeveer twee minute het 'n helder kanariegeel presipitaat begin vorm. Die oplossing is vir 'n verdere tien minute geroer waarna die presipitaat afgefiltreer is. Die presipitaat is met heksaan gewas en oornag in 'n vakuumdessikator oor P_2O_5 gedroog om 'n opbrengs van 60 % te verkry.

Spektrale data:

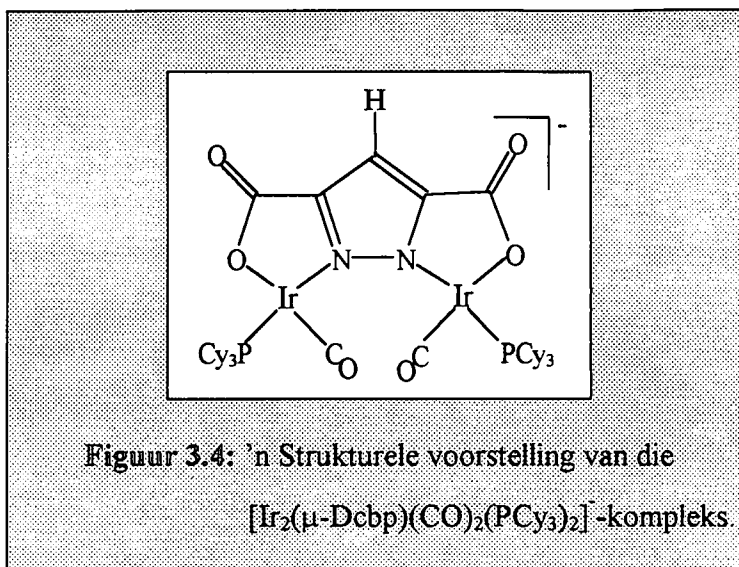
$$\nu_{(\text{OCO})} = 1642 \text{ cm}^{-1}$$

Tabel 3.3: Die ^1H -KMR-data van $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ in CDCl_3

Proton	Chemiese verskuiwing (δ) (ppm)
$\text{H}^{(a)}$	6.85 (s) ^(b)
CH, cod	4.10 (m)
CH ₂ , cod	2.17 (m), 1.35-1.70 (m)
CH ₂ , Bu_4N	1.23 (d), 1.35-1.70 (m), 3.20 (m)
CH ₃ , Bu_4N	1.00 (t)

(a) Figuur 3.4

(b) s = singulet, d = doeplet, t = triplet, m = multiplet



3.4.3 Bereiding van $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$

$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ (0.1 g, 0.1 mmol) is in aseton (35 cm³) opgelos. Koolstofmonoksiedgas is vir ongeveer vyf minute deur die oplossing geborrel, terwyl die oplossing onder 'n stikstofatmosfeer geroer is. Die oplossing (helder geel) het van kleur verander (liggeel, amper kleurloos). Die vorming van die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_4]$ -kompleks (liggeel, amper kleurlose oplossing) is met behulp van vloeistof IR bevestig. PCy_3 (0.22 g, 0.8 mmol) is in aseton (6 cm³) opgelos en by die eerste oplossing gevoeg. 'n Presipitaat het na ongeveer 10 minute begin vorm en die oplossing is vir 'n verdere twee ure geroer. Die oplossing is met behulp van stikstof tot ongeveer die helfte van die oorspronklike volume ingedamp waarna die presipitaat afgefiltreer is. Die presipitaat is met eter gewas en oornag in 'n vakuumdessikator oor P_2O_5 gedroog. 'n Opbrengs van 63 % is verkry.

Elementanalise (berekende waardes in hakies)³⁴:

C, 51.4 (50.73); H, 7.76 (7.43); N, 2.35 (3.00)

Spektrale data:

$\nu_{(\text{CO})} = 2074$ en 1986 cm^{-1} (vloeistof IR)

$\nu_{(\text{OCO})} = 1617 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{(\text{CO})} = 1935 \text{ cm}^{-1}$

³⁴ Divisie vir Materiaalwetenskap en -tegnologie, Wetenskaplike en Nywerheidsnavorsingsraad, Pretoria, 1996.

Tabel 3.4: Die ^1H -KMR-data van $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ in CDCl_3 .

Proton	Chemiese verskuiwing (δ) (ppm)
$\text{H}^{(a)}$	6.75 (s) ^(b)
CH en CH_2 , PCy_3	1.10-2.20 (m)
CH_2 , Bu_4N	1.20-1.70 (m), 3.25 (m)
CH_3 , Bu_4N	0.95 (t)

(a) Figuur 4.3

(b) s = singulet, t = triplet, m = multiplet

3.4.4 Bespreking van resultate

Die $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2]$ -dimeer se bereidingsmetode is op die metode van Bezman en Bird²² gebaseer. Die iridium(IV)kompleks, $\text{H}_2[\text{IrCl}_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, is eers met behulp van hidrokinoon gereduseer voor die cod bygevoeg is. Bogenoemde lei tot die vorming van 'n suiwer oranje kristallyne stof terwyl 'n mengsel van die oranje en rooibrui produkte in die geval van Bezman en Bird se metode verkry is. Die distillasie van die oplosmiddel en die byvoeging van water aan die einde van die reaksie lei tot die kristallisering van die produk. Die oormaat cod in die produk is met behulp van koue metanol uitgewas. Die KMR-resultate van die bereide $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2]$ stem ooreen met dié van die gekoopte produk.

Die bereidingsmetode van die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ -kompleks is gebaseer op die metode wat deur Bayón en medewerkers gebruik is³⁵. Beter resultate is verkry indien die 3,5-pirasooldikarboksielsuur eers met behulp van Bu_4NOH gedeprotoneer is, voordat die $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2]$ -dimeeroplossing by gedrup is. Die doel van die Bu_4NOH is tweërlei van aard: dit word eerstens as basis gebruik om die pirasool te deprotoneer en terselfdertyd dien dit ook as kation. Die karboksilaatstrekingsfrekwens ($\nu_{(\text{OCO})} = 1642 \text{ cm}^{-1}$) stem ooreen met die waarde wat deur Bayón en medewerkers gerapporteer is³⁵. Die karboksilaatstrekingsfrekwens van $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ is hoër as dié van die ooreenstemmende $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Rh}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ -kompleks ($\nu_{(\text{OCO})} = 1631 \text{ cm}^{-1}$). Hierdie verskil in die karboksilaatstrekingsfrekwens dui daarop

³⁵ Bayón, J.C.; Net, G.; Esteban, P.; Rasmussen, P.G.; Bergstrom, D.F.; *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4771.

dat die elektrondigtheid van die Rh-O-binding en dus ook dié van die ketogroep hoër is as dié van die ooreenstemmende Ir-O-binding.

Aanvanklik is die bereiding van $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ in dichloormetaan uitgevoer, maar die gevormde produk kon nie geïsoleer word nie. 'n Kristallyne produk kon egter uit aseton geïsoleer word. Hierdie bereiding is met behulp van vloeistof IR gevolg om die tussenstap, naamlik die vorming van die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_4]$ -kompleks, waar te neem. Laasgenoemde kompleks word deur twee duidelike karbonielstrekingsfrekwense by 2074 en 1986 cm^{-1} gekenmerk. Die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_4]$ -kompleks kon egter nie in 'n kristallyne vorm geïsoleer word nie.

Tydens die bereiding van $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ is die trisikloheksielfosfien aanvanklik in 'n verhouding van 2 mol ligand tot 1 mol kompleks bygevoeg. 'n Mengsel van beide die verlangde produk, $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$, en die ongereageerde uitgangstof, $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_4]$, is egter verkry. Alhoewel 'n nuwe karbonielpiek by 1935 cm^{-1} verskyn het, het die bestaande karbonielpieke ($\nu_{(\text{CO})} = 2074$ en 1986 cm^{-1}) nie heeltemal verdwyn nie. Die byvoeging van 'n oormaat trisikloheksielfosfien (4:1) het slegs die verlangde produk gelewer wat daarop dui dat die substitusie van die karbonielligande met trisikloheksielfosfien wel 'n ewewigstap behels en gevolglik moet 'n oormaat ligand gebruik word.

Verdere substitusie van die oorblywende karbonielgroepe in $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ is nie waargeneem nie. Die elementanalise van die produk, $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$, asook die karboksilaatstrekingsfrekwens by 1617 cm^{-1} en die $^1\text{H-KMR}$ -spektrum bevestig die produkformulering. 'n Struktuur met die PCy_3 *trans* ten opsigte van die heterosikliese stikstofatoom word voorgestel (Figuur 3.4) aangesien die stikstofatoom van die heterosikliese ring 'n groter *trans*-invloed as die suurstofatoom behoort te toon³⁶. Hierdie postulasie stem ooreen met die enkele karbonielstrekingsfrekwens by 1935 cm^{-1} .

³⁶ Leipoldt, J.G.; Basson, S.S.; Grobler, E.C.; Roodt, A.; *Inorg. Chim. Acta* 1985, 99, 13.

3.5 Kristalstruktuur van *trans*-[IrCl(CO)(PCy₃)₂]

Verskeie pogings om enkelkristalle van (Bu₄N)[Ir(μ-Dcbp)(CO)₂(PCy₃)₂] te groei was onsuksesvol. Enkelkristalle uit die reaksie tussen (Bu₄N)[Ir(μ-Dcbp)(CO)₂(PCy₃)₂] en 1,2-dichlooretaan is egter verkry en die kristalstruktuur van hierdie produk is bepaal. Waarnemings van (Bu₄N)[Ir(μ-Dcbp)(CO)₂(PCy₃)₂] in 1,2-dichlooretaan dui op 'n stadige oplosmiddelreaksie wat deur die isolering van die Vaska-tipe produk, [IrCl(CO)(PCy₃)₂], bevestig word. Hierdie kristalstruktuur stem ooreen met dié een wat deur Kuwabara en Bau gepubliseer is³⁷.

3.5.1 Groei van enkelkristalle

Die kristalle van [IrCl(CO)(PCy₃)₂] is as volg berei: (Bu₄N)[Ir₂(μ-Dcbp)(CO)₂(PCy₃)₂] (25 mg) is in 1,2-dichlooretaan (4 cm³) opgelos. Die oplossing is gefiltreer en met geperforeerde parafilm bedek. Die kompleks het na vier dae as geel blokkies uitgekristalliseer. Die digtheid van die kristalle is eksperimenteel met behulp van die flottasiemetode (NaI en H₂O) bepaal.

3.5.2 Resultate en bespreking van die struktuurbeplating

Die kristaldata en verfyningsparameters vir [IrCl(CO)(PCy₃)₂] word in **Tabel 3.5** opgesom terwyl die molekulêre struktuur en nommeringsstelsel in **Figuur 3.5** aangetoon word. Die belangrikste bindingsafstande en -hoeke word in **Tabel 3.6** en **Tabel 3.7** onderskeidelik aangetoon. Die fraksionele atoomkoördinate en temperatuurfaktore (**Tabel A.1**), die anisotropiese temperatuurfaktore (**Tabel A.2**) en die volledige bindingsafstande (**Tabel A.3**) en bindingshoeke (**Tabel A.4**) word in **Bylaag A** aangetoon.

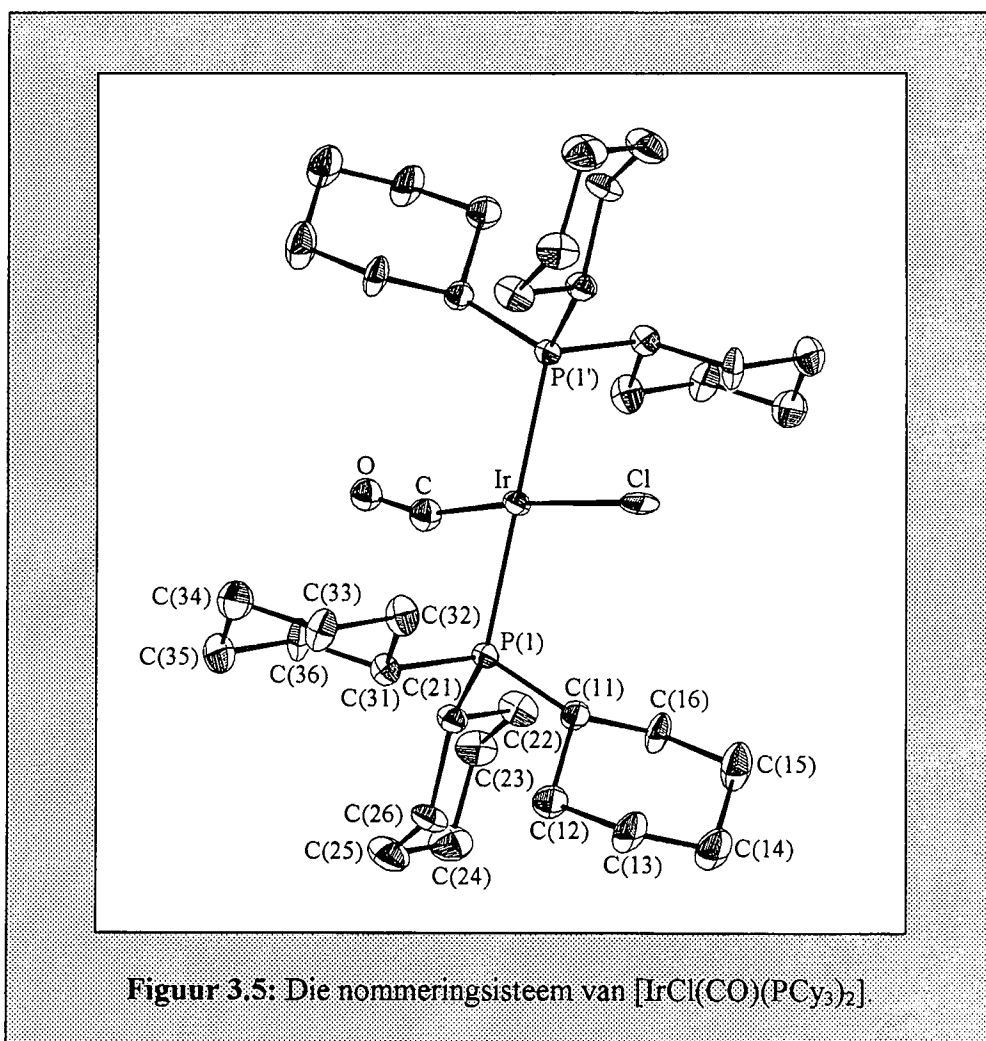
Digheidsberekeninge het aangetoon dat die kompleks met een molekule per eenheidsel uitkristalliseer, maar die verfyning van die struktuur in die ruimtengroep P₁ het egter onbevredigende resultate gelewer. 'n Inspeksie van die intensiteitsdata het egter die teenwoordigheid van 'n sentrum van simmetrie (ruimtengroep P₁⁻) aangetoon.

³⁷ Kuwabara, E.; Bau, R.; *Acta Cryst.* 1994, C50, 1409.

Tabel 3.5: Die kristaldata en verfyningsparameters van $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$.

Kristaldata	
Chemiese formule	$[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{P})_2]$
Empiriese formule	$\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{Cl}_2\text{IrP}_2$
Molêre massa (g mol^{-1})	816.49
Temperatuur (K)	293(2)
Golflengte (Å)	0.71073
Kristalstelsel	Triklies
Ruimtegroep	$\text{P}\bar{1}$
a (Å)	9.907(2)
b (Å)	10.214(2)
c (Å)	10.751(2)
α (°)	113.89(3)
β (°)	109.21(3)
γ (°)	90.82(3)
Volume (Å ³)	925.5(3)
Z (mol per eenheidsel)	1
Eksperimentele digtheid (g cm^{-3})	1.43
Berekende digtheid (g cm^{-3})	1.465
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ (mm^{-1})	3.861
F(000)	423
Kristaldimensies (mm)	0.14×0.12×0.10
Data opname	
Intensiteitsopname (θ_{min} ; θ_{maks})	2.21; 19.97
Indeksgebied	$0 \leq h \leq 9$ $-9 \leq k \leq 9$ $-10 \leq l \leq 9$
Totale aantal refleksies	1528
Waargenome refleksies	1404 [R(int) = 0.0146]
Verfyningsparameters	
Verfyningsmetode	volle-matriks-kleinstekwadraat
Data / beperkings / parameters	1404 / 0 / 189
Goof	1.060
R finaal	$R_1 = 0.0185$ $wR_2 = 0.0421$
R alle data	$R_1 = 0.0185$ $wR_2 = 0.0421$
Residuele elektrondigtheid ($P_{\text{maks}}/P_{\text{min}}$) (e.Å^{-3})	0.480 en -0.394

Die kristallisering van $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ met een molekule per eenheidsel in die sentriese ruimtegroep $P\bar{1}$ impliseer dat die molekule op 'n spesiale posisie (senter van simmetrie in hierdie geval) in die eenheidsel moet lê. Laasgenoemde gee daartoe aanleiding dat die kompleks 'n besettingsparameter van 50 % vir die wanordelike pakking van die CO- en Cl-ligande moet vertoon soos wat reeds verskeie kere vir verwante komplekse gerapporteer is^{38,39,40,41,42,43}



³⁸ Churchill, M.R.; Fettingner, J.C.; Buttrey, L.A.; Barkan, M.D.; Thompson, J.S.; *J. Organomet. Chem.* **1988**, 340, 257.

³⁹ La Placa, S.J.; Ibers, J.A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2581.

⁴⁰ McGinnety, J.A.; Doedens, R.J.; Ibers, J.A.; *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 2243.

⁴¹ Brady, R.; De Camp, W.H.; Flynn, B.R.; Schneider, M.L.; Scott, J.D.; Vaska, L.; Werneke, M.F.; *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 2669.

⁴² Chen, Y.; Wang, J.; Wang, Y.; *Acta Cryst.* **1991**, C47, 2441.

⁴³ Dunbar, K.R.; Haefner, S.C.; *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3676.

Hierdie kristallografiese verskynsel word gewoonlik geïnduseer deur komplekse wat 'n hoë mate van simmetrie vertoon en wat groot steriese ligande bevat. Die pakking in die kompleks word in hierdie geval dus hoofsaaklik deur die PCy_3 -ligande bepaal. Die $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ -kompleks is verder ook isomorf aan die $[\text{OsCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ - en $[\text{Os}(\text{H})(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ -komplekse wat deur Moers, Noordik en Beurskens geïsoleer is⁴⁴.

Tabel 3.6: Geselekteerde bindingsafstande vir $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ met die standaardafwyking in hakies.

Binding	Bindingsafstand (Å)	Binding	Bindingsafstand (Å)
Ir-P(1)	2.339(1)	P(1)-C(11)	1.856(4)
Ir-P(1') ^(a)	2.339(1) ^(a)	P(1)-C(21)	1.847(5)
Ir-Cl	2.355(7)	P(1)-C(31)	1.842(4)
Ir-C	1.64(2)	C-O	1.33(3)

(a) P1' is simmetrieverwant

$[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ het 'n vierkantig-planêre geometrie rondom die iridiumatoom met die twee fosforatome in 'n *trans*-oriëntasie (**Figuur 3.5**). Hierdie planêre geometrie stem ooreen met die verwagte dsp^2 -verbastering van die iridium(I)metaalioon. Die L-Ir-L-bindingshoeke van hierdie vierkantig-planêre kompleks toon geen beduidende afwyking van die verwagte waardes (90°) vir vierkantig-planêre geometrieë nie (**Tabel 3.7**).

Tabel 3.7: Geselekteerde bindingshoeke vir $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ met die standaardafwyking in hakies.

Binding	Hoek (°)	Binding	Hoek (°)
C-Ir-Cl	176.1(7)	P(1')-Ir-Cl	91.2(2)
P(1)-Ir-C	89.1(8)	P(1)-Ir-Cl	88.8(2)
P(1') ^(a) -Ir-C	90.9(8) ^(a)	O-C-Ir	173(3)
P(1')-Ir-P(1)	180.0		

(a) P1' is simmetrieverwant

⁴⁴ Moers, F.G.; Noordik, J.H.; Beurskens, P.T.; *Cryst. Struct. Commun.* **1981**, 10, 1149.

Die P(1)-Ir-P(1')-entiteit is lineêr (180.0°) met 'n gemiddelde P-C-bindingsafstand van $1.848(3)$ Å. Beide die gemiddelde C-C-bindingsafstande, $1.515(2)$ Å, en die gemiddelde C-C-C-bindingshoeke van $111.0(2)^\circ$ is normaal vir trisikloheksielfosfien. In beide $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ en $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{py})\text{PCy}_3]\text{PF}_6$ is een van die C-P-C-bindingshoeke van die trisikloheksielfosfien groter as die ander twee C-P-C-bindingshoeke (Tabel 3.8). Hierdie verskynsel is ook in 'n mindere mate vir vry trisikloheksielfosfien waargeneem⁴⁵. Dit is egter nog onduidelik hoekom die een C-P-C-bindingshoek van trisikloheksielfosfien groter as die ander twee C-P-C-bindingshoeke is.

Tabel 3.8: Die verskillende C-P-C-bindingshoeke ($^\circ$) vir gebonde en vry trisikloheksielfosfien.

PCy ₃	[IrCl(CO)(PCy ₃) ₂]	[Ir(cod)(py)PCy ₃]PF ₆
105.1(3)	110.0(2)	110.8(7)
103.1(3)	103.7(2)	103.1(7)
103.2(3)	102.8(2)	101.1(6)

Die Ir-P-binding in $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ is egter langer as vir die ooreenstemmende *trans*- $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$ -komplekse (R = feniel, *o*-Tol) vanweë die groter *trans*-invloed van die PCy₃-ligande. 'n Effens langer Ir-P-binding van $2.366(4)$ Å is ook in die kristalstruktuur van $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{py})\text{PCy}_3]\text{PF}_6$ waargeneem⁴⁶.

Die produk, $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$, van die reaksie tussen $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ en 1,2-dichlooretaan is ook met behulp van infrarooispektra gekarakteriseer. Die infrarooispektra van $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ toon 'n sterk karbonielstrekingsfrekwens by 1934 cm^{-1} wat ooreenstem met die literatuurwaarde wat deur Brady⁴¹ gerapporteer is. Die O-C-Ir-bindingshoek van $173(3)^\circ$ wat op 'n effens gebuigde karbonielligand dui, stem ooreen met die O-C-Ir-bindingshoeke van die $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{IrCl}(\text{CO})\{\text{P}(\textit{o}\text{-Tol})_3\}_2]$, $[\text{IrCl}(\text{CO})\{\text{P}(\textit{p}\text{-Tol})_3\}_2]$ (Tabel 3.9) en die

⁴⁵ Davies, J.A.; Dutremez, S.; Pinkerton, A.A.; *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2380.

⁴⁶ Abbousioun, M.S.; Hitchcock, P.B.; Chaloner, P.A.; *Acta Cryst.* **1989**, C45, 331.

[RhCl(CO)(PPh₃)₂]-komplekse⁴⁷. Die gebuigde karbonielligand lei tot verminderde d-π*-oorvleueling wat 'n toename in die C-O-bindingsterkte tot gevolg het.

Tabel 3.9: 'n Vergelyking van die kristalparameters van verskillende Iridium Vaska-tipe komplekse^{38,41,48}

Formule	[IrCl(CO)(PCy ₃) ₂]	[IrCl(CO)(PPh ₃) ₂]	[IrCl(CO){P(<i>o</i> -Tol) ₃ } ₂]	[IrCl(CO){P(<i>p</i> -Tol) ₃ } ₂]
Kristalstelsel	Triklien	Triklien	Monoklien	Ortorombies
Ruimtegroep	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P2 ₁ /n	Pna2 ₁
ν_{CO} (cm ⁻¹)	1935	1954	1948	1956
Ir-P(1) ^(a)	2.339(1)	2.330(1)	2.338(5)	2.330(2)
Ir-Cl	2.355(7)	2.392(3)	2.43(1)	2.364(2)
Ir-C	1.64(2)	1.79(1)	1.67(4)	1.817(8)
C-O	1.33(3)	1.16(2)	1.18(8)	1.13(1)
O-C-Ir	173(3)	175(1)	177(5)	178.8(7)
C-Ir-Cl	176.1(7)	178.1(4)	178(2)	173.4(2)
P(1)-Ir-Cl	88.8(2)	92.25(8)	91.9(3)	88.27(6)
P(1)-Ir-C	89.1(8)	89.2(4)	90(1)	92.0(2)

(a) Bindingsafstande in Å en bindingshoeke in grade

Die bepaling van die struktuur van [IrCl(CO)(PCy₃)₂] was van groot belang aangesien (Bu₄N)[Ir(μ-Dcbp)(CO)₂(PCy₃)₂] stadig met verskeie oplosmiddels reageer. 'n Moontlike verklaring vir die vorming van [IrCl(CO)(PCy₃)₂] vanaf (Bu₄N)[Ir(μ-Dcbp)(CO)₂(PCy₃)₂] lê opgesluit in die stabiliteit van laasgenoemde kompleks. In die teenwoordigheid van onsuierhede soos byvoorbeeld chloriedione en vry trisikloheksielfosfen is (Bu₄N)[Ir(μ-Dcbp)(CO)₂(PCy₃)₂] minder stabiel as die meer stabiele Vaska-tipe kompleks. Die chloriedonsuierheid in die oplossing is waarskynlik afkomstig vanaf die uitgangstof, [Ir₂Cl₂(cod)₂], terwyl die oplosmiddel waarskynlik langs die normale solvolisepad in vierkantig-planêre substitusiereaksies lei tot die substitusie van die pirasoelligand deur die haliedioon. Die teenwoordigheid van vry trisikloheksielfosfen kan aan die oormaat trisikloheksielfosfen wat tydens die bereiding van (Bu₄N)[Ir(μ-Dcbp)(CO)₂(PCy₃)₂] gebruik is, toegeskryf word.

⁴⁷ Kemp, G.; Roodt, A.; Purcell, W.; *Rodium Express* 1995, 12, 21.

⁴⁸ Churchill, M.R.; Fetting, J.C.; Rappoli, B.J.; Atwood, J.D.; *Acta Cryst.* 1987, C43, 1697.

Hoofstuk 4

4.1	Inleiding	112
4.2	Eksperimenteel	113
4.3	Die kinetiese ondersoek van die oksidatiewe addisiereaksies van jodometaan aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$	116
4.4	Die kinetiese ondersoek van die oksidatiewe addisiereaksies van jodometaan aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$	133
4.5	Bespreking	149

Kinetiese studie van die 4 oksidatiewe addisiereaksies van (Bu₄N)[Ir₂(μ-Dcbp)(LL')₂] met jodometaan

4.1 Inleiding

Die oksidatiewe addisiereaksies van dimeriese rodium(I)- en iridium(I)komplekse stem ooreen met dié van die meer bekende monomeriese rodium(I)- en iridium(I)komplekse. Navorsingsresultate dui daarop dat faktore soos byvoorbeeld die steriese en elektroniese effekte van die gebonde ligande, die addendum en die oplosmiddel nie net 'n invloed op die tempo van die oksidatiewe addisiereaksies van monomeriese komplekse het nie, maar ook op dié van dimeriese komplekse^{1,2,3,4,5}.

Die teenwoordigheid van twee metaalione in die geval van dimeriese komplekse gee egter ook aanleiding tot verskillende oksidatiewe addisiegedragpatrone (Paragraaf 2.6)⁶, die vorming van metaal-metaalbindings en oksidatiewe isomerisasie^{7,8}. So byvoorbeeld lei die oksidatiewe addisie van dijodometaan (CH₂I₂) aan [Ir₂(μ-pz)₂(CO)₂(PPh₃)₂] tot die vorming van [Ir₂(μ-pz)₂(CO)₂(PPh₃)₂(CH₂I)(I)], 'n dimeriese iridium(II)kompleks met 'n metaal-metaalbinding. Laasgenoemde kompleks kan egter verder na 'n iridium(III)kompleks,

¹ Brost, R.D.; Stobart, S.R.; *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4307.

² Beveridge, K.A.; Bushnell, G.W.; Stobart, S.R.; *Organometallics* **1983**, 2, 1447.

³ Beveridge, K.A.; Bushnell, G.W.; Dixon, K.R.; Eadie, D.T.; Stobart, S.R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 920.

⁴ Atwood, J.L.; Beveridge, K.A.; Bushnell, G.W.; Dixon, K.R.; Eadie, D.T.; Stobart, S.R.; Zaworotko, M.J.; *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4050.

⁵ Coleman, A.W.; Eadie, D.T.; Stobart, S.R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 922.

⁶ Schenck, T.G.; Milne, C.R.C.; Sawyer, J.F.; Bosnich, B.; *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2338.

⁷ Brost, R.D.; Stobart, S.R.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 498.

⁸ Pinillos, M.T.; Elduque, A.; Lopez, J.A.; Lahoz, F.J.; Oro, L.A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1391.

$[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\mu\text{-CH}_2)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{I})_2]$, geoksideer word. 'n Verdere illustrasie van die unieke oksidatiewe addisiegedrag van dimeriese pirasolaatkomplekse is die oksidatiewe addisie van jodometaan aan iridium(I)dimere van die tipe $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2\text{L}_4]$ ($\text{L} = \text{CO}$; $\text{L}_2 = \text{cod}$). Tydens die oksidatiewe addisiereaksie fragmenteer die CH_3I en addeer as 'n metiel- en jodiedfragment aan die onderskeie metaalione. Die reaksiekinetika van bogenoemde reaksies wat deur Stobart en medewerkers^{1,9} bestudeer is, dui daarop dat CH_3I onomkeerbaar aan $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CO})_4]$, maar omkeerbaar aan $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{cod})_2]$ addeer.

Sover bekend is daar bitter min intensiewe kinetiese studies op die oksidatiewe addisiereaksies van dimeriese pirasolaatkomplekse gedoen. 'n Kinetiese studie van die oksidatiewe addisiereaksie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ en $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ is dus onderneem om meer duidelikheid aangaande die meganisme en faktore wat die oksidatiewe addisie van dimeriese komplekse beïnvloed, te verkry. 'n Oplosmiddelstudie (herhaling van dieselfde reaksie in verskillende oplosmiddels) is vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ en $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ onderneem om die moontlike invloed van die polariteit en donositeit van verskillende oplosmiddels op die tempo van die oksidatiewe addisiereaksies te bepaal. Die resultate van die kinetiese studie word in die volgende paragrawe aangetoon en bespreek.

4.2 Eksperimenteel

4.2.1 Reagense en apparatuur

Die dimeriese iridium(I)pirasolaatkomplekse wat tydens hierdie kinetiese studie gebruik is, is volgens **Paragrawe 3.4.2** en **3.4.3** berei.

Die CH_3I wat tydens hierdie studie gebruik is, is as silwer gestabiliseerde CH_3I vanaf Merck aangekoop. Jodometaan word met silwer gestabiliseer om die vrystelling van jodium te voorkom

⁹ Brost, R.D.; Fjeldsted, D.O.K.; Stobart, S.R.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 488.

en is uiters vlugtig en karsinogenies. Die CH_3I is slegs in goed geventileerde vertrekke gebruik en enige kontak met die vel is vermy deur van beskermende toerusting gebruik te maak.

Al die oplosmiddels wat tydens hierdie kinetiese studie gebruik is, naamlik aseton, asetonitriël, benseen, chloroform, 1,2-dichlooretaan, dichloormetaan en tetrahydrofuraan was van analitiese gehalte. Die oplosmiddels is vooraf volgens die suiweringsprosedures wat in **Bylaag B** beskryf word, gesuiwer en gedroog.

Die reaksies is by atmosferiese druk met behulp van 'n GBC (Model 916) UV-sig- en 'n Hitachi-infrarooispektrofotometer (Model 270-50), beide toegerus met konstante temperatuurselhouers (akkuraatheid ± 0.1 °C), gemoniteer. Die multi-selhouer van die UV-sigspektrofotometer het dit moontlik gemaak om ses reaksies gelyktydig te moniteer. 'n NaCl-sel vir vloeistofspektra is vir die bestudering van die reaksies met IR-metings gebruik.

4.2.2 Algemene kinetiese prosedure

Tydens die kinetiese ondersoek is 'n konsentrasiewisseling by verskillende temperature uitgevoer met die doel om die aktiveringsentropie en -entalpie vir die verskillende komplekse te bepaal. Hierdie aktiveringsparameters is met behulp van **Vergelyking C.22** in **Bylaag C** bepaal. Al die reaksies is onder pseudo-eersteordekondisies by 'n konstante temperatuur en druk uitgevoer terwyl die jodometaan-konsentrasie altyd ten minste 'n faktor 10 groter as dié van die metaalkompleks was. 'n Lineêre verwantskap tussen $\ln(A_t - A_\infty)$ en tyd is vir ten minste drie tot ses halfleeftye van die reaksies verkry. Die kuvette, volumetriese flesse en oplosmiddels is vooraf met stikstofgas ontlug.

Beide die iridium(I)pirasolaatkomplekse, $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{LL}')_2]$ ($\text{LL}' = \text{cod}$; $\text{L} = \text{CO}$ en $\text{L}' = \text{PCy}_3$), asook die CH_3I is vooraf vir stabiliteit in die verskillende oplosmiddels getoets. Die dimeriese pirasolaatkomplekse is in die onderskeie oplosmiddels opgelos en vir 'n tydperk van een uur vir enige absorpsieveranderinge in die spektrumgebied van 350.0 - 500.0 nm gemoniteer. Enige absorpsieverandering dui op die moontlike ontbinding van die kompleks in die oplosmiddel, 'n reaksie met die oplosmiddel of 'n reaksie met O_2 . Waarnemings van beide die iridium(I)pirasolaatkomplekse in die verskillende oplosmiddels dui eerder op 'n stadige oplosmiddelreaksie (ontbinding) as op 'n reaksie met O_2 (**Paragrafe 3.5, 4.3.1 en 4.4.2**). Die

verwydering van O₂ uit die sisteem (met behulp van stikstofgas) het geen effek op die tempo van die waargenome reaksie gehad nie. Die stadige oplosmiddelreaksie (ontbinding) word verder deur die kristalstruktuurbeplating in **Paragraaf 3.5** bevestig aangesien 'n Vaska-tipe kompleks (en nie 'n O₂-adduk) in daardie geval geïsoleer is.

4.2.2.1 Wiskundige bewerking van data

Die berekeninge tydens die kinetiese ondersoek is met behulp van 'n nie-lineêre kleinste kwadrate-program¹⁰, met behulp van 'n IBM-aanpasbare rekenaar uitgevoer. Die waargenome pseudo-eersteordetempokonstante, k_{wg} , is vanaf die absorptansie-tyd-data met behulp van **Vergelyking 4.1** bereken.

$$A = A_{\infty} - (A_{\infty} - A_0)e^{-k_{wg}t} \quad \dots 4.1$$

waar A = absorptansie van die oplossing

A_{∞} = absorptansie by t_{∞}

A_0 = absorptansie by t_0

k_{wg} = waargenome tempokonstante

t = reaksietyd

Die aktiveringsparameters, ΔH^{\ddagger} en ΔS^{\ddagger} , is met behulp van die Eyring-verwantskap, **Vergelyking 4.2**, bepaal (**Vergelyking C.22**, **Bylaag C**).

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_b}{h}\right) + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R} - \frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT} \quad \dots 4.2$$

waar k = tempokonstante

T = absolute temperatuur

k_b = Boltzman se konstante

h = Planck se konstante

ΔS^{\ddagger} = aktiveringsentropie

R = universele gaskonstante

ΔH^{\ddagger} = aktiveringsentalpie

Die standaard vrye energieverandering, ΔG° , is met behulp van **Vergelyking 4.3** bepaal.

¹⁰ Helm, L.; *MINSQ: Least Squares Parameter Estimation*, Weergawe 4.02, 1991.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \dots 4.3$$

waar ΔG° = standaard vryenergieverandering

R = universele gaskonstante

T = absolute temperatuur

K = ewewigskonstante

Die eksperimentele waardes in die figure word as punte aangedui terwyl die lyne die rekenaarberekende waardes voorstel. Die standaardafwykings vir alle berekende waardes word in hakies gerapporteer. Volledige tabelle van die eksperimentele en berekende kinetiese waardes word in Bylaag D aangetoon.

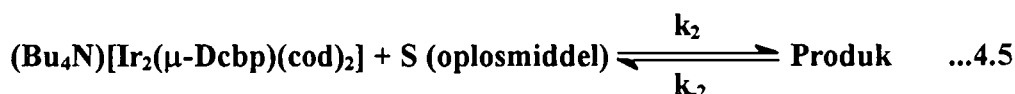
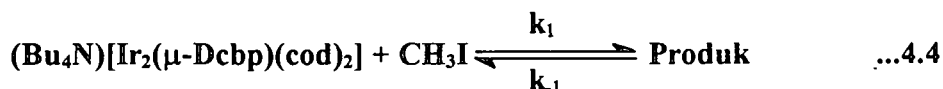
4.2.2.2 Akkurate bepaling van die jodometaankonsentrasie

Die jodometaanoplossings wat tydens die kinetiese studie gebruik is, is op die volgende wyse opgemaak: ongeveer 5 cm³ van die oplosmiddel is in 'n 10 cm³ volumetriese fles gevoeg en die skaal is op hierdie stadium op nul ingestel. Die CH₃I is met behulp van 'n gekalibreerde glasspuit drupsgewys by die oplosmiddel in die fles gedrup, totdat naastenby die verlangde massa CH₃I vir 'n bepaalde konsentrasie verkry is. Die massa CH₃I is genoteer en die volumetriese fles is so spoedig moontlik tot by die merk opgemaak. Hierdie metode beperk die verdamping van CH₃I tot 'n minimum sodat die jodometaankonsentrasie akkuraat bereken kan word.

4.3 Die kinetiese ondersoek van die oksidatiewe addisiereaksies van jodometaan aan (Bu₄N)[Ir₂(μ-Dcbp)(cod)₂]

'n Deeglike kinetiese studie is onontbeerlik in die bepaling van die intieme meganisme van bykans enige reaksie en bied 'n metode om die reaksie in meer diepte te bestudeer. In Hoofstuk 2 is daar alreeds na die invloed van verskeie faktore op die tempo van oksidatiewe addisie, soos byvoorbeeld die temperatuur waarby en die reaksie-medium (oplosmiddel) (Paragraaf 2.3.4) waarin oksidatiewe addisie plaasvind, verwys. Die volgende reaksies is tydens hierdie studie bestudeer:

- a) die reaksie tussen $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ en CH_3I (**Vergelyking 4.4**), en
 b) die reaksie tussen $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ en die onderskeie oplosmiddels (**Vergelyking 4.5**).



Tydens hierdie kinetiese studie van die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ is die invloed van temperatuur en oplosmiddels op die tempo van oksidatiewe addisie bestudeer.

Die spektrumskandering van bogenoemde reaksie (**Vergelyking 4.4**) in die verskillende oplosmiddels is gebruik om 'n golflengte vir elke reaksie te bepaal waar die absorpsieverandering 'n maksimum is. Die golflengtes waarby die reaksies in die verskillende oplosmiddels gevolg is, asook die uitdowingskoeffisiënte vir die kompleks in die betrokke oplosmiddels by die spesifieke golflengtes en die diëlektriese konstantes van die onderskeie oplosmiddels word in **Tabel 4.1** aangetoon.

Tabel 4.1: Die diëlektriese konstantes, donositeite, eksperimentele golflengtes en uitdowingskoeffisiënte vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ in die onderskeie oplosmiddels.

Oplosmiddel	Diëlektriese konstante ¹¹	DN ¹¹	λ_{obs} (nm)	Uitdowingskoeffisiënt, ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
asetonitriël	38.0	14.1	420.0	1391
asetoon	20.7	17.0	425.0	1356
1,2-dichlooretaan	10.2	-	425.0	1721
dichloormetaan	9.1	-	420.0	1930
chloroform	4.8	-	425.0	1811

¹¹ Gutmann, V.; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1970, 11, 843.

Daar is van 'n verdunningsreeks gebruik gemaak om te bepaal of die kompleks se konsentrasie direk eweredig aan die absorpsie van die iridium(I)pirasolaatkompleks is. Uit die resultate blyk dit dat die kompleks se konsentrasie wel direk eweredig aan die absorpsie is. Die uitdowingskoeffisiënte vir die iridium(I)pirasolaatkompleks is vervolgens met behulp van die Beer-Lambertwet in Vergelyking 4.6 bepaal.

$$A = \epsilon cl \quad \dots 4.6$$

waar A = absorpsie van die oplossing

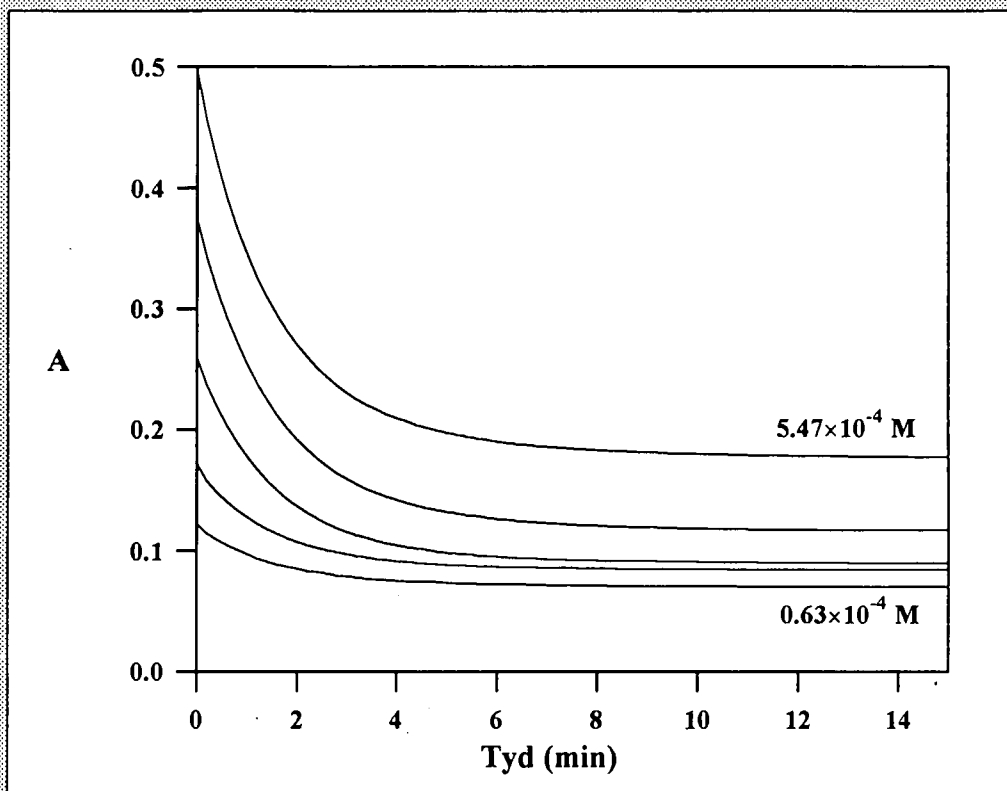
ϵ = molare uitdowingskoeffisiënt

c = konsentrasie van die oplossing

l = ligpadlengte van die sel

In die lig van die oplosmiddelinteraksie wat tussen $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ en die onderskeie oplosmiddels waargeneem is (Vergelyking 4.5, Paragrafe 4.2.2 en 4.3.1) en om te verseker dat slegs een iridiumspesie in oplossing by hierdie kompleks teenwoordig is, is 'n iridiumkonsentrasiewisseling by 'n konstante jodometaan-konsentrasie van 0.130 M gedoen. 'n Beduidende verskil in reaksietempo's met verskillende metaalkonsentrasies sou dui op die bestaan van meer as een iridiumspesie. Dit sou die verklaring van die resultate aansienlik bemoeilik.

Figuur 4.1 toon die absorpsie-tyd-data vir die reaksie van $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ met CH_3I (0.130 M) soos by 425.0 nm waargeneem. Die waargenome tempokonstantes vir 'n kompleks-konsentrasiewisseling van 0.63×10^{-4} M tot 5.47×10^{-4} M was konstant binne die eksperimentele fout (Tabel 4.2) en bevestig dus ook die eersteorde afhanklikheid van die iridium(I)pirasolaatkompleks se konsentrasie. Hierdie resultate van die kompleks-konsentrasiewisseling dui daarop dat daar slegs een spesie in oplossing bestaan. Die oksidatiewe addisiereaksie met CH_3I kon dus verder onder normale pseudo-eersteordekondisies met die jodometaan-konsentrasie ten minste 10 keer hoër as die kompleks-konsentrasie bestudeer word.

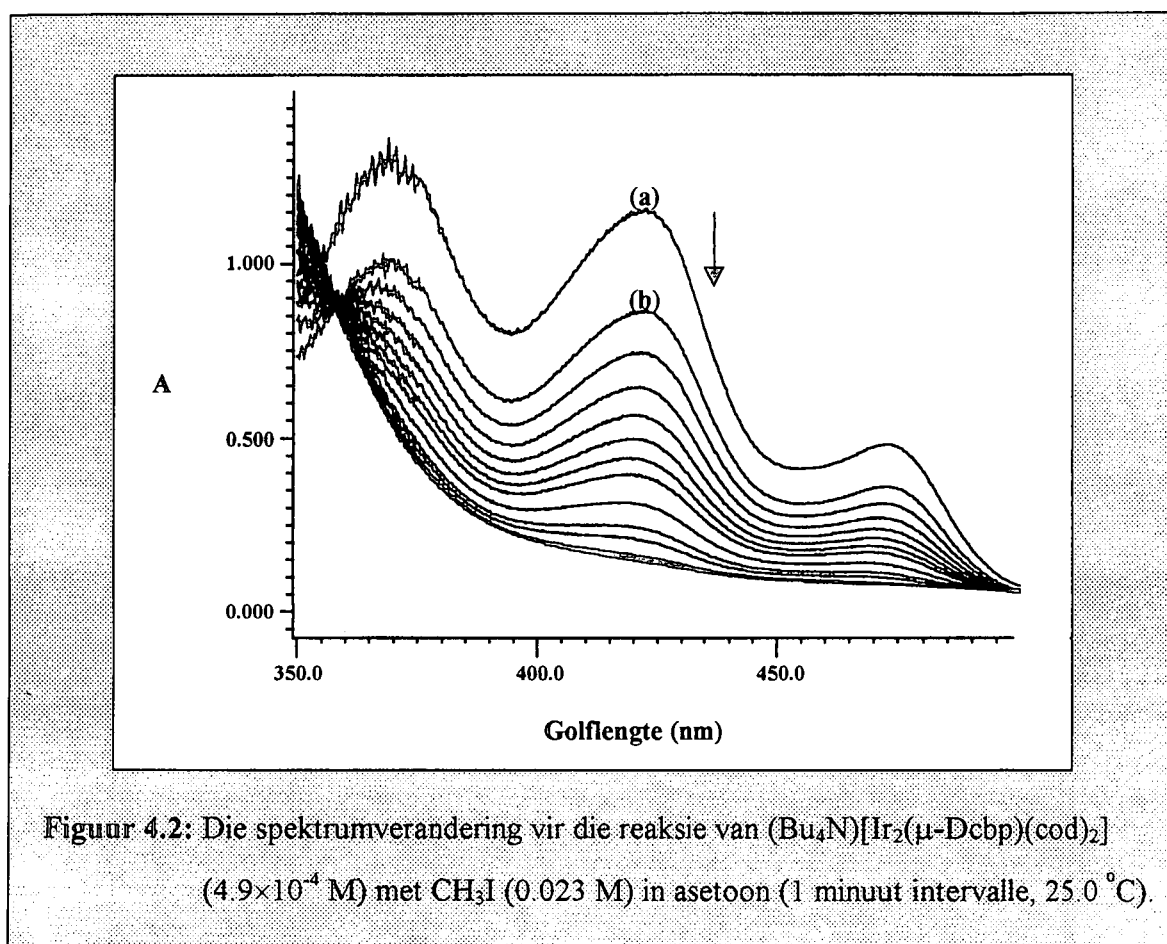


Figuur 4.1: Absorbansie-tyd-data vir die reaksies van verskillende konsentrasies $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ met CH_3I (0.130 M) in aseton ($25.0\text{ }^\circ\text{C}$, 425.0 nm).

Tabel 4.2: k_{wg} -data vir die reaksie van $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ met CH_3I (0.130 M) by $25.0\text{ }^\circ\text{C}$ in aseton (**Figuur 4.1**)

$(10^4) [\text{Ir}]$ (M)	$(10^2) k_{\text{wg}}$ (15 min na opgelos) (s^{-1})
0.63	1.01(1)
1.04	1.087(8)
1.97	1.023(6)
3.25	1.015(6)
5.47	1.039(8)

Figuur 4.2 toon die spektrumverandering vir die reaksie van $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ met CH_3I . Die eerste spektrum, (a), in **Figuur 4.2** is dié van slegs die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ -kompleks in aseton terwyl die daaropvolgende spektra, (b), die reaksie tussen CH_3I en bogenoemde kompleks verteenwoordig. Die reaksie tussen CH_3I en $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ toon verder ook 'n isosbestiese punt by 358.0 nm. Hierdie isosbestiese punt is 'n aanduiding dat daar slegs een produk tydens bogenoemde reaksie gevorm word¹².



Figuur 4.2: Die spektrumverandering vir die reaksie van $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ (4.9×10^{-4} M) met CH_3I (0.023 M) in aseton (1 minuut intervale, 25.0°C).

4.3.1 Oplosmiddelstudie

Daar is reeds in **Paragraaf 2.3.4** melding gemaak van die invloed wat die reaksiedium, dit wil sê die oplosmiddel, op die reaksietempo en verloop van oksidatiewe addisie kan hê. 'n Oplosmiddelwisseling kan verder ook belangrike getuieis oor die oorgangstoestand

¹² Wilkins, R.G.; *The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*; Allyn and Bacon Incorporated: Boston, 1974.

van 'n reaksie lewer. Die solvolisereaksie wat tussen die verskillende oplosmiddels en $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ waargeneem is, sowel as die invloed van die onderskeie oplosmiddels op die tempo van oksidatiewe addisie word vervolgens bespreek.

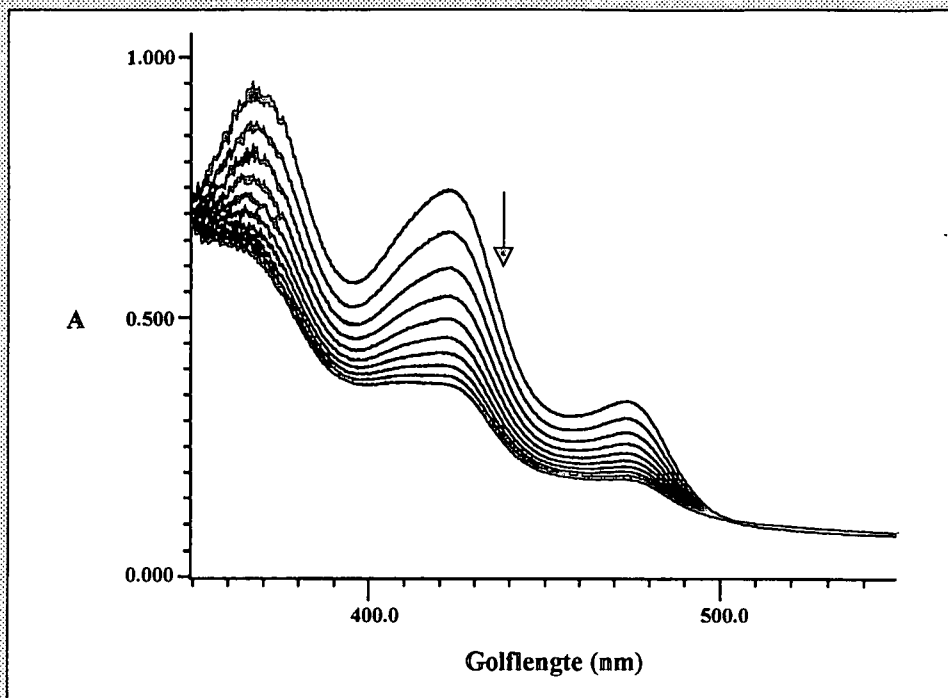
4.3.1.1 Solvolisereaksie

Die stadige oplosmiddelreaksie (ontbinding, **Vergelyking 4.5**) wat tydens die stabiliteitstoets tussen die onderskeie oplosmiddels en $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ waargeneem is, is verder ondersoek om vas te stel of hierdie reaksie enige invloed op die oksidatiewe addisietempo en reaksiemeganisme het. Die reaksie tussen die onderskeie oplosmiddels en $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ word in **Figure 4.3** tot **4.8** aangedui, terwyl die onderskeie solvolisetempo's in **Tabel 4.3** aangedui word.

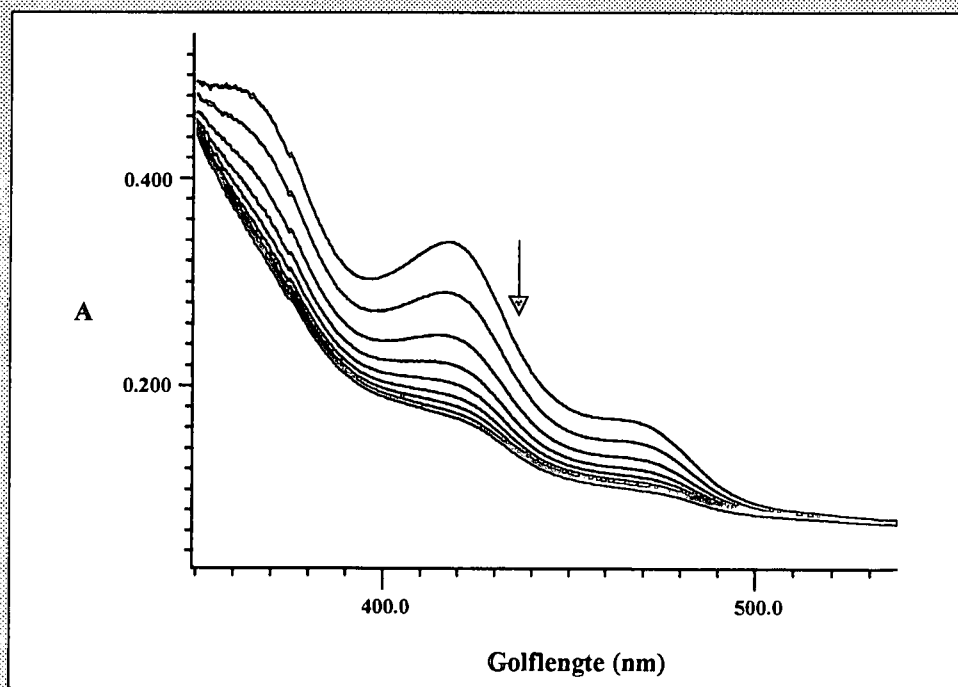
Tabel 4.3: Solvolisetempo's van $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ in verskillende oplosmiddels by $25.0\text{ }^\circ\text{C}$ (**Figure 4.3 – 4.7**).

Oplosmiddel	$(10^3) k_{\text{wg}}$ (s^{-1})	t_{ix} (s)	Isosbestiese punt (nm)
1,2-dichlooretaan	0.87(3)	797	357.0
chloroform	0.84(1)	825	359.0
dichloormetaan	0.64(3)	1083	352.0
asetonitriël	0.51(2)	1359	-
asetoon	0.456(5)	1520	-

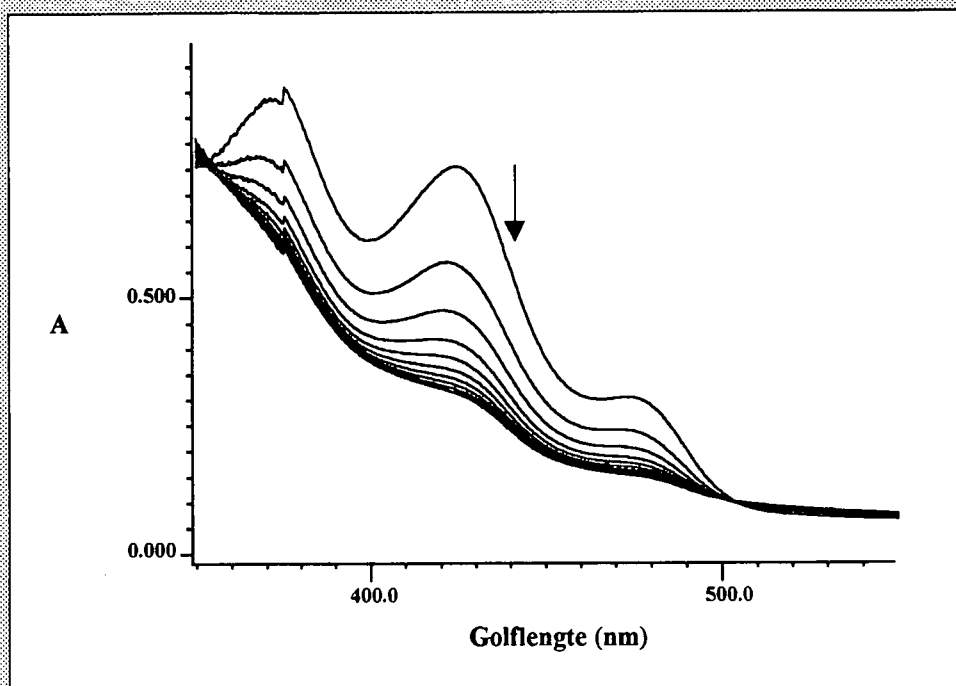
Uit **Tabel 4.3** blyk dit dat die tempo van die oplosmiddelreaksie vir die verskillende oplosmiddels sodanig stadiger is, dat dit nie die tempo van oksidatiewe addisie beïnvloed nie (**Vergelyk Tabel 4.3** met **Tabel 4.4**). So byvoorbeeld is k_{wg} vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ in asetoon $1.3(2) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ by $[\text{CH}_3\text{I}] = 0$, terwyl k_{wg} vir die reaksie tussen asetoon en $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ in die orde van $4.56(5) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ is. Om te verseker dat hierdie reaksie minimaal met die kinetiese lopies inmeng, is die oplossing van die metaalkompleks voor elke eksperiment vars berei.



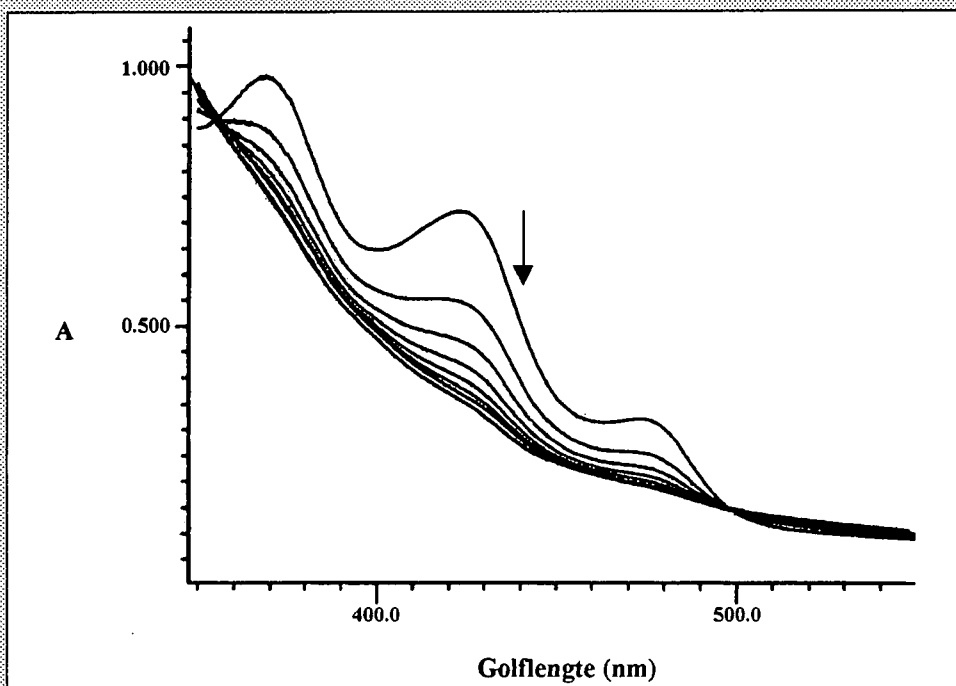
Figuur 4.3: Die spektrumverandering van die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ -kompleks ($4.9 \times 10^{-4} \text{ M}$) in aseton (10 minuut intervalle, 25.0°C).



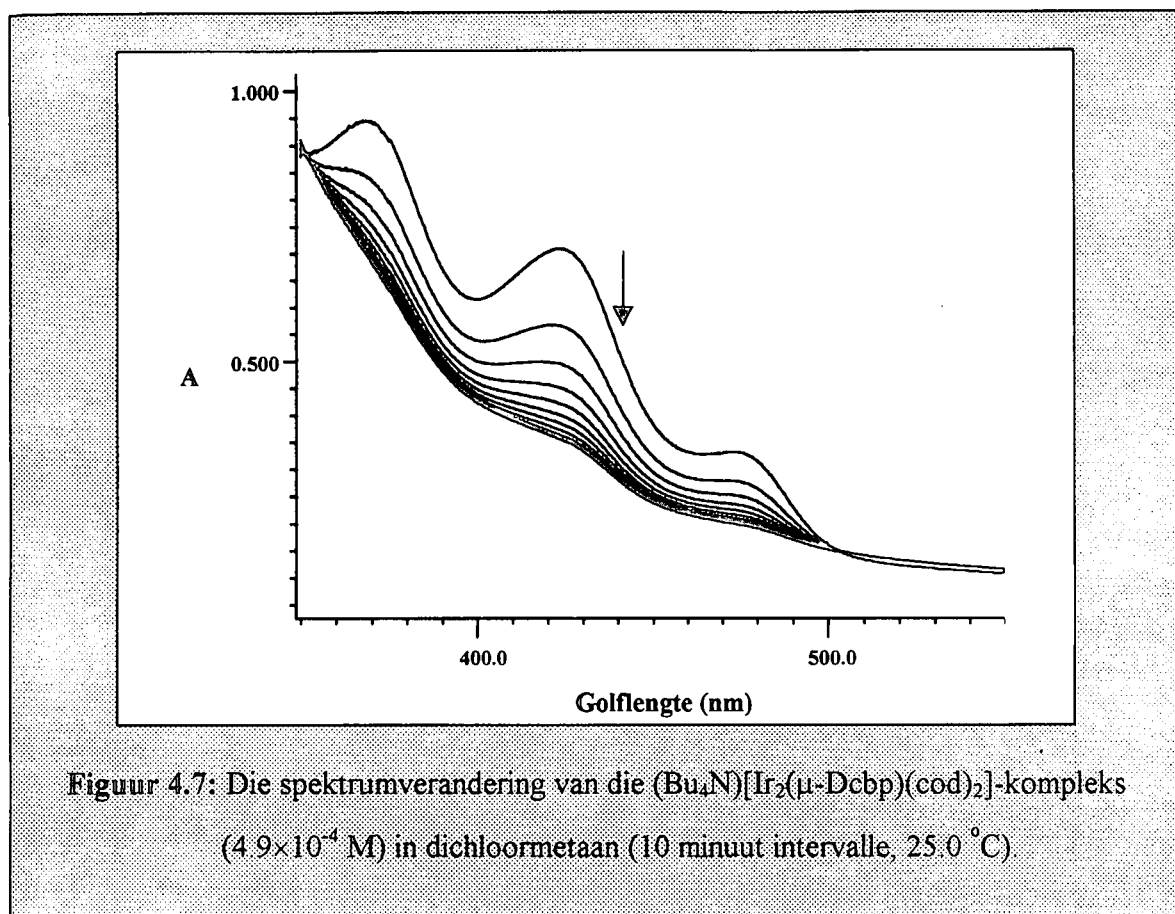
Figuur 4.4: Die spektrumverandering van die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ -kompleks ($4.9 \times 10^{-4} \text{ M}$) in asetonitriël (10 minuut intervalle, 25.0°C).



Figuur 4.5: Die spektrumverandering van die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ -kompleks (4.9×10^{-4} M) in chloroform (10 minuut intervale, 25.0°C).



Figuur 4.6: Die spektrumverandering van die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ -kompleks (4.9×10^{-4} M) in 1,2-dichlooretaan (10 minuut intervale, 25.0°C).



Figuur 4.7: Die spektrumverandering van die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ -kompleks ($4.9 \times 10^{-4} \text{ M}$) in dichloormetaan (10 minuut intervale, 25.0°C)

Isobestiese punte is vir die solvolisereaksies in **Figuur 4.3** tot **4.7** waargeneem (**Tabel 4.3**). Hierdie isobestiese punte in 1,2-dichlooretaan, dichloormetaan en chloroform dui daarop dat slegs een produk tydens die solvolisereaksie vorm. Laasgenoemde impliseer dat $k_{-2} \ll k_2$ (**Vergelykings 4.5** en **4.7**) is, sodat **Vergelyking 4.7** na **Vergelyking 4.8** vereenvoudig (**Paragraaf 4.3.2**).

$$k_{\text{solv}} = k_2 + k_{-2} \quad \dots 4.7$$

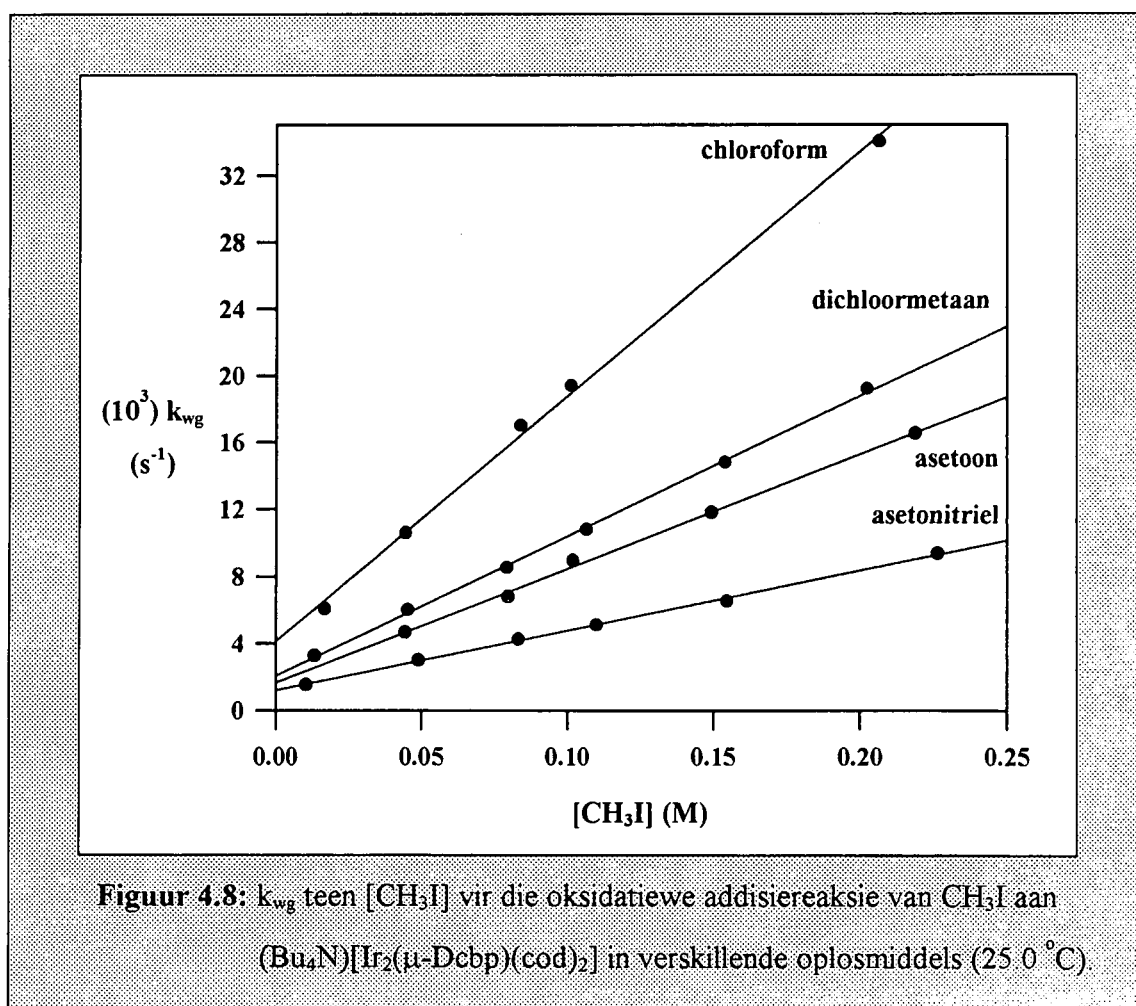
$$\therefore k_{\text{solv}} = k_2 \quad \dots 4.8$$

'n Verdere belangrike waarneming is die feit dat **Figuur 4.2** 'n isobestiese punt by 358.0 nm vertoon terwyl die solvolisereaksie in **Figuur 4.3** waarskynlik 'n isobestiese punt by ~ 340.0 nm toon. Hierdie spektrumverskille dui dus daarop dat die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ hoofsaaklik volgens **Vergelyking 4.4** verloop.

4.3.1.2 Oplosmiddelwisseling

Die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ is in 'n reeks oplosmiddels met verskillende donositeite en diëlektriese konstantes (Tabel 4.1) gevolg om die moontlike invloed van die oplosmiddels op die tempo van oksidatiewe addisie te bepaal.

Die reglynige verband tussen k_{wg} en $[\text{CH}_3\text{I}]$ vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ by $25.0\text{ }^\circ\text{C}$ in aseton, asetonitriël, chloroform en dichloormetaan word in **Figuur 4.8** aangetoon. 'n Opsomming van die tweedeordetempokonstante, k_1 , en die terugwaartse tempokonstante, k_{-1} , vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ in die onderskeie oplosmiddels word in **Tabel 4.4** aangetoon.



Uit die kinetiese resultate in **Tabel 4.4** en **Figuur 4.8** blyk dit dat die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ van die jodometaankonsentrasie afhanklik, sowel as omkeerbaar is (stip van k_{wg} teen $[\text{CH}_3\text{I}]$ is lineêr met 'n nie-nulafsnit). Die afsnit in

Figuur 4.8 is verteenwoordigend van beide die k_2 -pad (solvolisereaksie) en die k_1 -pad (Paragraaf 4.3.2).

Tabel 4.4: Kinetiese data vir die oksidatiewe addisiereaksie van CH_3I met $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ by 25.0°C in verskillende oplosmiddels (Figuur 4.8).

Oplosmiddel	$(10^3) k_1$ ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	(10^3) afsnit ^(a) (s^{-1})	$(10^3) k_2$ ^(b) (s^{-1})	$(10^3) k_{-1}$ ^(a) (s^{-1})	K ^(c) (M^{-1})	ΔG^{std} (kJ mol^{-1})
chloroform	14.6(4)	4.2(4)	0.84(1)	3.4(4)	43(5)	-9(1)
dichloormetaan	8.3(1)	2.1(1)	0.64(3)	1.5(1)	55(4)	-9.9(7)
1,2-dichlooretaan	7.7(1)	2.4(1)	0.87(3)	1.5(1)	51(3)	-9.7(6)
asetoon	7.0(1)	1.3(2)	0.456(5)	0.8(2)	88(22)	-11(3)
asetonitriël	3.58(7)	1.20(9)	0.51(2)	0.69(9)	11(2) ^(e) 52(12)	-10(2)

(a) Paragraaf 4.3.2

(b) Tabel 4.3

(c) $K = k_1/k_{-1}$

(d) $\Delta G^\circ = -RT \ln K$

(e) Spektrofotometries (Vergelyking C.32, Bylaag C)

Verder blyk dit ook dat die polariteit en donositeit van die oplosmiddels 'n invloed op die tempo van oksidatiewe addisie het. Hierdie invloed is egter nie baie groot nie. Die wesentlike verskil tussen die tempo van oksidatiewe addisie in chloroform in vergelyking met die ander oplosmiddels in **Tabel 4.4** kan egter nie in terme van die polariteit of donositeit van die onderskeie oplosmiddels verklaar word nie.

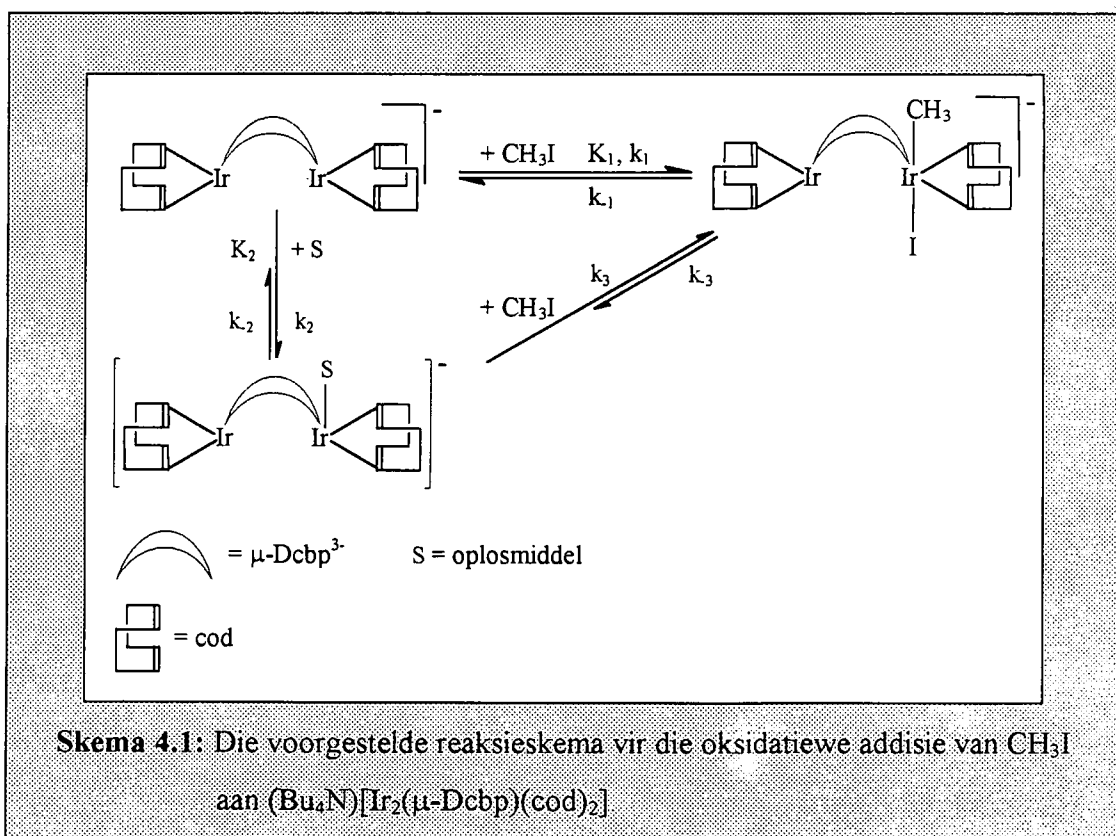
Die volledige kinetiese data vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ in die verskillende oplosmiddels word in **Tabel D.2** in **Bylaag D** aangetoon.

4.3.2 Reaksieskema en tempowet

Op grond van die aanvanklike kinetiese resultate van hierdie studie asook die bestudeerde gevalle wat in **Paragrafe 2.3.4** en **2.6** bespreek is, word die reaksieskema in **Skema 4.1** vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ gepostuleer.

Alhoewel slegs een relatief stadige reaksie vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ waargeneem is, bestaan daar bykomend die moontlikheid van 'n vinnige eerste reaksie aangesien beide metaalione in die dimeriese iridium(I)pirasolaatkompleks oksidatiewe addisie kan ondergaan. Die moontlikheid van 'n vinnige eerste reaksie is met behulp van 'n staakvloei-apparaat ondersoek. Geen sinvolle resultate kon egter uit die studie verkry word nie aangesien die absorpsie-uitwyking te klein en die fout op die waargenome tempokonstantes te groot was.

Die spektrumverandering van die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ toon 'n isosbestiese punt by 358.0 nm wat daarop dui dat slegs een produk tydens die reaksie gevorm word (**Figuur 4.2**). Die enkelreaksie wat dus waargeneem is, dui op een van twee moontlikhede, naamlik die gelyktydige oksidatiewe addisie van CH_3I op beide metaalione, of oksidatiewe addisie op slegs een metaalioon. Die moontlikheid van 'n oplosmiddelgekataliseerde roete is egter ook nie uitgesluit nie, aangesien 'n stadige reaksie tussen die kompleks en verskillende oplosmiddels waargeneem is (**Paragraaf 4.3.1**). Ter vereenvoudiging van die reaksieskema word slegs die moontlikheid van oksidatiewe addisie op een metaalioon aangedui.



Die volgende tempowet kan deur die toepassing van die stasionêre toestandbeginsel vir die konsentrasie van die solvolise-intermediêr vir Skema 4.1 afgelei word¹³:

$$\frac{d[\text{Pr oduk}]}{dt} = k_2[\text{Kompleks}] - k_{-2} \left[\frac{k_2[\text{Kompleks}] + k_{-3}[\text{Pr oduk}]}{k_{-2} + k_3[\text{CH}_3\text{I}]} \right] + k_1[\text{Kompleks}][\text{CH}_3\text{I}] - k_{-1}[\text{Pr oduk}] \quad \dots 4.9$$

waar $[\text{Kompleks}] = (\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$

$[\text{Produk}] = (\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2(\text{CH}_3)(\text{I})]$

Gegrono op die aanname dat oksidatiewe addisie *via* die oplosmiddelondersteunde roete volledig verloop (wat meestal die geval is), kan k_3 as weglaatbaar klein beskou word en reduseer Vergelyking 4.9 dus na Vergelyking 4.10.

$$\frac{d[\text{Produk}]}{dt} = \frac{k_2 k_3 [\text{Kompleks}][\text{CH}_3\text{I}]}{k_{-2} + k_3 [\text{CH}_3\text{I}]} + k_1 [\text{Kompleks}][\text{CH}_3\text{I}] - k_{-1} [\text{Produk}] \quad \dots 4.10$$

Vergelyking 4.10 bestaan uit drie terme wat onderskeidelik as die k_1 - en k_{-1} -paaie (direkte addisie) en k_2/k_3 -pad (oplosmiddelondersteunde pad) bekend staan. Die k_1 - en k_{-1} -paaie kan alleen of saam met die k_2/k_3 -pad voorkom.

Indien oksidatiewe addisie slegs volgens die direkte (k_1/k_{-1})-pad in die teenwoordigheid van 'n oormaat CH_3I verloop ($[\text{CH}_3\text{I}] \gg [\text{Kompleks}]$) sal dit 'n pseudo-eersteorde omkeerbare reaksie tot gevolg hê. Vir die direkte pad onder hierdie kondisies sal dit dus geld dat die

$$\text{Tempo} = k_{\text{wg}} [\text{Kompleks}] = (k_1 [\text{CH}_3\text{I}] + k_{-1}) [\text{Kompleks}]$$

sodat $k_{\text{wg}} = k_1 [\text{CH}_3\text{I}] + k_{-1} \quad \dots 4.11$

¹³ Wojcicki, A.; *Adv. Organometallic Chem.* 1973, 11, 87.

Indien die oplosmiddelondersteunde pad dus geen wesentlike bydrae tot die totale reaksietempo maak nie, sal 'n grafiek van k_{wg} teen $[\text{CH}_3\text{I}]$ 'n reguitlyn met die helling gelyk aan k_1 en 'n afsnit gelyk aan k_{-1} lewer.

Daar kan nou verder gepostuleer word watter bykomende bydrae die oplosmiddelondersteunde pad tot die reaksietempo onder sekere aannames kan maak:

- a) Indien $k_3[\text{CH}_3\text{I}] \gg k_2$ in **Vergelyking 4.10** is, verander **Vergelyking 4.11** na

$$k_{wg} = k_1[\text{CH}_3\text{I}] + k_{-1} + k_2 \quad \dots 4.12$$

Die afsnit van **Vergelyking 4.12** bevat dus 'n bykomende bydrae van k_2 .

- b) Indien $k_3[\text{CH}_3\text{I}] \ll k_2$ in **Vergelyking 4.10** is, verander **Vergelyking 4.11** na

$$\begin{aligned} k_{wg} &= k_1[\text{CH}_3\text{I}] + k_3K_2[\text{CH}_3\text{I}] + k_{-1} \\ &= (k_1 + k_3K_2)[\text{CH}_3\text{I}] + k_{-1} \quad \dots 4.13 \end{aligned}$$

Die helling van **Vergelyking 4.13** bevat dus komponente van beide paaie sodat 'n grafiek van k_{wg} teen $[\text{CH}_3\text{I}]$ 'n reguitlyn met die helling gelyk aan $k_1 + k_3K_2$ en 'n afsnit gelyk aan k_{-1} sal lewer.

Aangesien **Vergelykings 4.11** tot **4.13** dieselfde eksperimentele gedrag voorspel ('n reguitlyn met 'n nie-nulafsnit) moet daar op ander wyses gepoog word om die korrekte keuse en dus meganistiese weergawe van die reaksieskema te bepaal. Verskeie rigtingwysers wat vervolgens bespreek sal word, is dus saam met die eksperimentele data gebruik om die mees waarskynlike meganistiese weergawe van **Skema 4.1** te bepaal.

Vergelykings 4.12 en **4.13** het bykomend óf 'n helling- óf afsnitbydrae tot die terme van **Vergelyking 4.11**. Indien dit aangeneem word dat hierdie bydraes afwesig is, behoort 'n kinetiese sowel as spektrofotometriese bepaling van K_1 dus binne eksperimentele fout dieselfde

te wees. Vervolgens is die ewewigskonstante, K_1 , kineties ($K_1 = 88(22) M^{-1}$) sowel as spektrofotometries ($K_1 = 11(2) M^{-1}$) (Vergelyking C.32, Bylaag C) bepaal.

Twee verdere rigtingwysers is die volgende:

a) Onder pseudo-eersterordekondisies ($[CH_3I] \gg [Kompleks]$) lewer opeenvolgende spektra 'n isosbestiese punt by 358.0 nm vir asetoon as reaksiedium (Figuur 4.2). So 'n waarneming dui op slegs een oksidatiewe addisiereaksie. Indien daar wel 'n bydrae van die oplosmiddelondersteunde roete ter sprake is, is die bydraende absorpsieverandering van 'n tweede stadige reaksie so gering dat die oorheersende effek dié van slegs een reaksie skyn te wees – vandaar die goed gedefinieerde isosbestiese punt in Figuur 4.2. Daar is egter onsekerheid oor hierdie waarneming aangesien die isosbestiese punt van die solvolisereaksie alleen (356.0 nm) en dié van die oksidatiewe addisiereaksie (359.0 nm) in die geval van chloroform baie naby aan mekaar is. Die isosbestiese punt vir die solvolisereaksie in asetoon (Figuur 4.3) kom egter volgens ekstrapolasie by 'n aansienlike laer golflengte (~ 340.0 nm) voor. Hierdie waarneming bevestig dus grootliks eersgenoemde aanname van die uitsluitlike voorkoms van oksidatiewe addisie in Figuur 4.2.

b) Indien Vergelyking 4.12 in plaas van Vergelyking 4.11 sou geld, kan die solvolisetempo wat vir elk van die oplosmiddels bepaal is (Tabel 4.3) in Vergelyking 4.12 ingestel word om sodoende die ware k_{-1} te bepaal. So byvoorbeeld is die grafiek van k_{wg} teen $[CH_3I]$ vir asetoon as reaksiedium 'n reguitlyn met die helling gelyk aan $7.0(1) \times 10^{-2} M^{-1} s^{-1}$ en die afsnit gelyk aan $1.3(2) \times 10^{-3} s^{-1}$ (Tabel 4.4). Die solvolisetempo vir asetoon is $4.56(5) \times 10^{-4} s^{-1}$ (Tabel 4.3). Volgens Vergelyking 4.12 se grafiese data is

$$k_{-1} = \text{afsnit} - k_2 \quad \dots 4.14$$

$$\therefore k_{-1} = 8(2) \times 10^{-4} s^{-1}$$

Hiervolgens is $K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = 88(22) M^{-1}$ en is daar dus goeie ooreenstemming tussen die spektrofotometries en kineties ($K_1 = 11(2) M^{-1}$) bepaalde K_1 -waardes indien die fout op beide waardes in ag geneem word. Dieselfde gevolgtrekking kan ook uit 'n vergelyking van die solvolisetempo's en die onderskeie afsnitwaardes van Figuur 4.8 gemaak word.

Ten einde hierdie resultaat verder te bewys is die volgende eksperiment uitgevoer: die kompleks, $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ (5.0×10^{-4} M), is in aseton opgelos en vir 60 minute gelaat sodat die oplosmiddelintermediêr maksimaal kon vorm ($t_{1/2} = 25$ minute). Vervolgens is hierdie oplossing toegelaat om met CH_3I (0.015 M) te reageer en die reaksie is by 425.0 nm gemoniteer. 'n Pseudo-eersteordekonstante van $1.35(5) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($= k_3[\text{CH}_3\text{I}]$) is verkry. Hierdie tempo is dus drie keer vinniger as k_2 ($4.56(5) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) sodat die aanname van $k_3[\text{CH}_3\text{I}] \gg k_2$ in die afleiding van **Vergelyking 4.10** bykomend ook geregverdig was. Die feit dat $k_3[\text{CH}_3\text{I}] \geq k_2$ bevestig verder dat daar wel 'n k_3 -pad bestaan.

Verder is hierdie oksidatiewe addisiestap dus ongeveer 10 keer stadiger as die vergelykbare tempo vir die direkte pad onder dieselfde kondisies. Hierdie eksperiment is ook in chloroform herhaal en soortgelyke resultate is verkry. Die oksidatiewe addisiestap *via* die oplosmiddelondersteunde roete is in hierdie geval 40 keer stadiger as die vergelykbare tempo vir die direkte pad onder dieselfde kondisies. Dit volg dus dat die vorming van die oksidatiewe addisieproduk hoofsaaklik volgens die direkte pad verloop veral aangesien die solvolisetempo's vir aseton en chloroform ($k_2 = 4.56(5) \times 10^{-4}$ en $8.4(1) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ onderskeidelik) ook relatief stadig is.

Die kinetiese ondersoek van die oksidatiewe addisiereaksies van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ is deur middel van 'n temperatuurwisseling voortgesit.

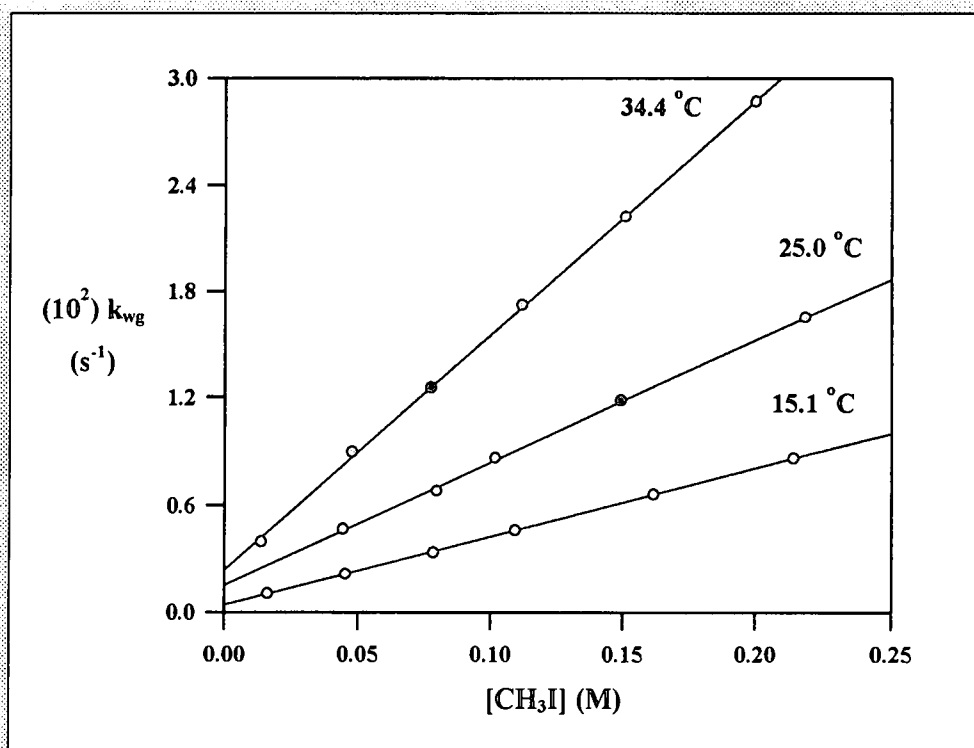
4.3.3 Temperatuurwisseling

Tydens hierdie deel van die studie is die invloed van temperatuur op die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ bestudeer deur die tempo van oksidatiewe addisie by drie verskillende temperature te bepaal. Die reglynige verband tussen die waargenome tempokonstante, k_{wg} , en $[\text{CH}_3\text{I}]$ vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ in aseton word in **Figuur 4.9** aangetoon.

Die tweedeordetempokonstante, k_1 , by die verskillende temperature is volgens **Vergelyking 4.12** met behulp van 'n nie-lineêre kleinste kwadrateprogram¹⁰ bereken en word in **Tabel 4.5** gerapporteer. Die afsnitte in **Figuur 4.9** verteenwoordig die gesommeerde waardes van beide k_1 en k_2 (**Paragraaf 4.3.2**).

Tabel 4.5: Kinetiese resultate vir die oksidatiewe addisiereaksie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ by drie verskillende temperature in aseton (Figuur 4.9).

Temperatuur (°C)	$(10^2) k_1$ ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	(10^2) afsnit (s^{-1})
15.1	3.83(2)	3.9(2)
25.0	7.0(1)	13(2)
34.4	13.2(1)	24(2)



Figuur 4.9: k_{wg} teen $[\text{CH}_3\text{I}]$ vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ by drie verskillende temperature in aseton (425.0 nm).

Uit **Figuur 4.9** is dit duidelik dat die tweedeordetempokonstantes vir bogenoemde reaksie toeneem met 'n toename in temperatuur. Die aktiveringsparameters, ΔH^\ddagger en ΔS^\ddagger , is slegs vir die voorwaartse reaksie (k_1 -pad) vanaf die konstantes in **Tabel 4.5** volgens **Vergelyking 4.2** bepaal.

'n Matig positiewe ΔH^\ddagger -waarde en 'n groot negatiewe ΔS^\ddagger -waarde is vir die k_1 -stap verkry (Tabel 4.6). Die aktiveringsparameters vir die afsnit word nie in Tabel 4.6 aangedui nie, aangesien geen gevolgtrekkings oor die waargenome tendense gemaak kan word nie. Die rede hiervoor is dat die afsnit 'n saamgestelde waarde van beide die k_1 - en die k_2 -pad verteenwoordig.

Die aktiveringsparameters vir die reduktiewe eliminasiestap is egter nie bepaal nie aangesien die afsnitwaardes in Tabel 4.5 in die algemeen 'n relatief groot fout bevat en k_2 nog hiervan afgetrek moet word om die werklike k_1 -waarde te verkry. Gevolglik is die solvolisetempo's vir hierdie doel nie by ander temperature bepaal nie. Die volledige stel kinetiese data vir bogenoemde reaksies word in Tabel D.3 (Bylaag D) aangetoon.

Tabel 4.6: Die aktiveringsparameters, ΔH^\ddagger en ΔS^\ddagger , vir die oksidatiewe addisiereaksie tussen CH_3I en $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ in asetoon.

	ΔH^\ddagger (kJ mol^{-1})	ΔS^\ddagger ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
k_1	47(2)	-110(7)

Die kinetiese studie van die oksidatiewe addisie van jodometaan aan dimeriese iridium(I)pirasolaatkomplekse is ook na die ooreenstemmende karboniel- en fosforligandkomplekse wat vervolgens bespreek word, uitgebrei.

4.4 Die kinetiese ondersoek van die oksidatiewe addisiereaksies van jodometaan aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$

Die oksidatiewe addisiereaksies wat in Hoofstuk 2 bespreek is, toon duidelik die belangrikheid van die wisseling van die gebonde ligande in die meganitiese studie van monomeriese rodium(I)- en iridium(I)komplekse (Paragraaf 2.3.2). Soos reeds genoem (Paragraaf 1.4), is daar ooreenkomste tussen monomeriese en dimeriese komplekse en kan daar dus verwag word dat

gebonde ligande hier net soos in die geval van monomeriese komplekse, 'n invloed op die tempo van die oksidatiewe addisie van dimeriese komplekse sal hê (**Paragraaf 2.3.2.2**). Verskillende ligande stel 'n mens nie net instaat om die invloed van die steriese en elektroniese parameters op die reaksieverloop te bepaal nie, maar vergemaklik die ontleding van die meganisme aansienlik.

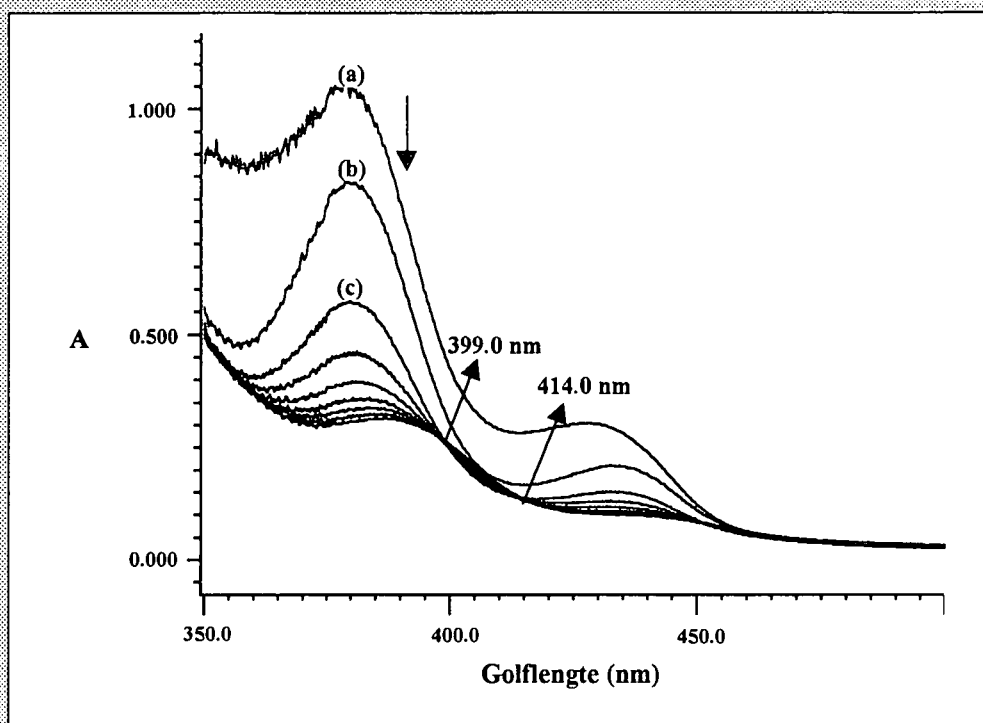
Die kinetiese ondersoek na die oksidatiewe addisiereaksie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ is in die oplosmiddels wat in **Tabel 4.7** aangetoon word, uitgevoer. Tydens 'n spektrumskandering van die reaksie in die verskillende oplosmiddels is die golflengte (λ_{maks}), waar die absorpsieverandering 'n maksimum vir die reaksie in elkeen van die oplosmiddels is, bepaal. Die kinetiese lopies is gevolglik by $\lambda_{\text{maks}} = \lambda_{\text{eks}}$ gemoniteer.

Die uitdowingskoeffisiënte vir die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ -kompleks is op dieselfde wyse as vir die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ -kompleks bepaal (**Vergelyking 4.6**). **Tabel 4.7** toon die onderskeie uitdowingskoeffisiënte vir die kompleks in die betrokke oplosmiddels by die spesifieke golflengtes, die diëlektriese konstantes en donositeite van die onderskeie oplosmiddels aan.

Tabel 4.7: Die diëlektriese konstantes, donositeite, eksperimentele golflengtes en uitdowingskoeffisiënte vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ in die onderskeie oplosmiddels.

Oplosmiddel	Diëlektriese konstante ¹¹	DN ¹¹	λ_{eks} (nm)	Uitdowingskoeffisiënt, ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
benseen	2.3	0.1	376.0	3080
chloroform	4.8	-	380.0	3885
1,2-dichlooretaan	10.2	-	376.0	3098
dichloormetaan	9.1	-	380.0	3301
tetrahidrofuraan	7.6	20.0	380.0	3582

Tydens die uitvoering van bostaande reaksie is twee onderskeibare tempostappe met UV-sigspektrometrie (**Figuur 4.10**) sowel as IR waargeneem. Daar kon onderskeid tussen 'n eerste vinnige en 'n tweede stadiger reaksie getref word.



Figuur 4.10: Die spektrumverandering vir die reaksie van $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ ($5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$) met CH_3I (0.390 M) in dichloormetaan (2 minuut intervalle, 25.0°C).

Spektrum (a) in **Figuur 4.10** is dié van slegs die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ -kompleks, terwyl die absorpsieverandering tussen spektrums (b) en (c) 'n baie vinnige reaksie verteenwoordig (**Paragraaf 4.4.3**). Die tweede reaksie vanaf spektrum (c) (**Figuur 4.10**) toon twee isosbestiese punte (399.0 en 414.0 nm). Hierdie punte is 'n aanduiding dat slegs een produk tydens die reaksie gevorm word¹². Die absorpsieverandering vir die reaksie met die isosbestiese punte is dus onafhanklik van dié van die eerste vinnige reaksie en dus is dit in beginsel moontlik om beide reaksies se tempokonstantes te bepaal. Die twee reaksies is meer breedvoerig met behulp van IR-studies ondersoek.

Die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ is met behulp van IR-studies as die vorming van 'n dimeriese iridiumalkiel- en 'n iridiumasielkompleks onderskeidelik geïdentifiseer (**Figure 4.11** en **4.13**). Die oksidasietoestand van die oksidatiewe addisieprodukte van die iridium(I)komplekse is +3 aangesien die karbonielstrekingsfrewens van

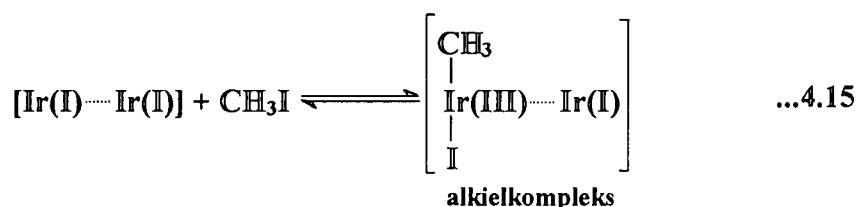
die iridiumalkielkompleks ($\nu_{\text{CO}} = 2028 \text{ cm}^{-1}$) en dié van die iridiumasielkompleks ($\nu_{\text{CO}} = 1714 \text{ cm}^{-1}$) ooreenstem met die strekkingsfrekwense van soortgelyke monomeriese rodium(III)- en iridium(III)alkiel- en -asielkomplekse^{14,15}.

4.4.1 Infrarooikinetika

Die kinetiese resultate wat met behulp van UV-sigspektrometrie vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ waargeneem is, dui, soos reeds genoem, op twee onderskeibare tempo's, naamlik eerstens alkiel- en tweedens die daaropvolgende stadiger asielvorming. Daar is vervolgens besluit om die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ met behulp van IR te volg aangesien karbonielkomplekse sekere karakteristieke karbonielstrekkingsfrekwense geïsoleerd van ander seine openbaar (Figure 4.11 en 4.13). Bogenoemde reaksie is vervolgens in dichloormetaan uitgevoer aangesien hierdie oplosmiddel nie noemenswaardig in die gebied tussen $2200 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ waar die karbonielstrekkingsfrekwense voorkom, absorbeer nie.

4.4.1.1 Alkielvorming

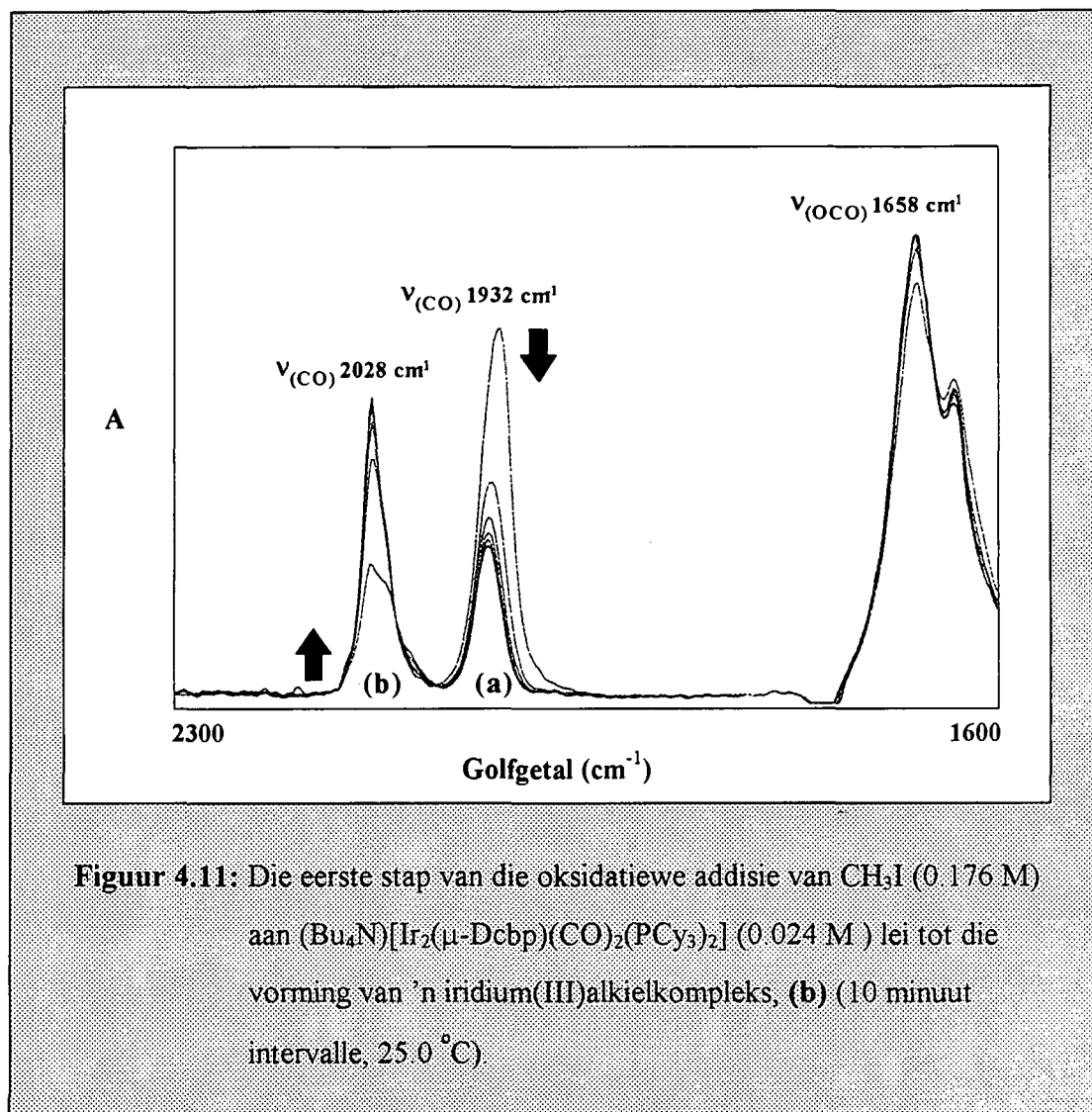
Die eerste vinnige reaksie wat waargeneem is, is op grond van Figuur 4.11 as alkielvorming geïdentifiseer.



= daar is nie noodwendig 'n metaal-metaalbinding tussen die twee metaalione nie

¹⁴ Preston, H.; *Ph.D-proefskrif*, Universiteit van die Oranje-Vrystaat: Bloemfontein, 1993.

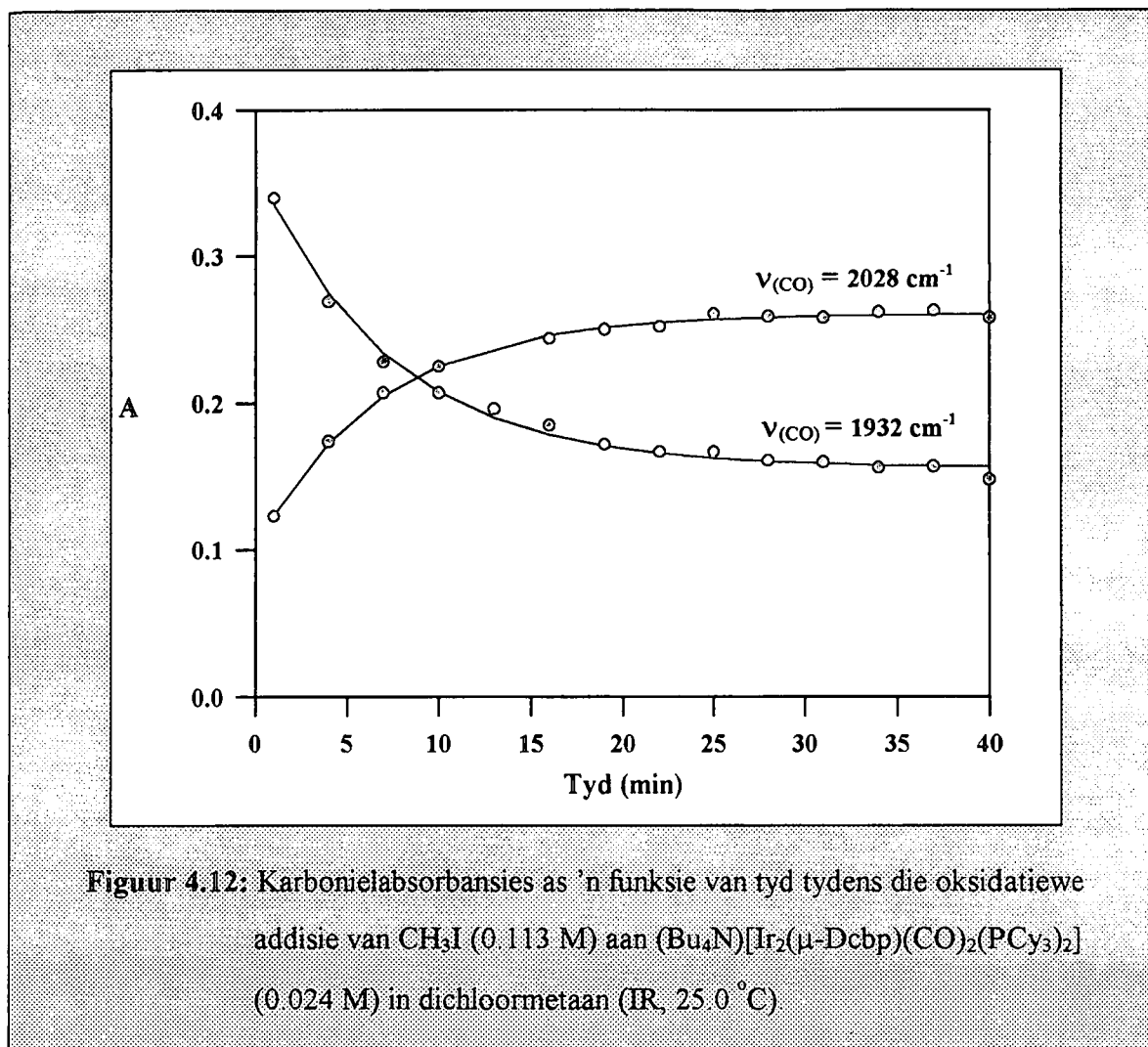
¹⁵ Smit, D.M.C.; *Ph.D-proefskrif*, Universiteit van die Oranje-Vrystaat: Bloemfontein, 1995.



Figuur 4.11: Die eerste stap van die oksidatiewe addisie van CH_3I (0.176 M) aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ (0.024 M) lei tot die vorming van 'n iridium(III)alkielkompleks, (b) (10 minuut intervalle, 25.0 °C)

Die resultate in **Figuur 4.11** toon baie duidelik dat die karboniepiekverdwyning by 1932 cm^{-1} wat met die uitgangstof, $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$, geassosieer word, gepaard gaan met 'n piekverskyning by 2028 cm^{-1} . Hierdie piekverskyning word met die vorming van 'n iridium(III)alkielspesie geassosieer (**Vergelyking 4.15**). Die oorblywende piek by 1658 cm^{-1} is die karboksilaatstrekingsfrekwens van die uitgangstof. Die tempokonstante vir die verdwyning van die karboniepiek by 1932 cm^{-1} stem ooreen met die resultate van die UV-sigspektrometriese studies (**Paragraaf 4.5**).

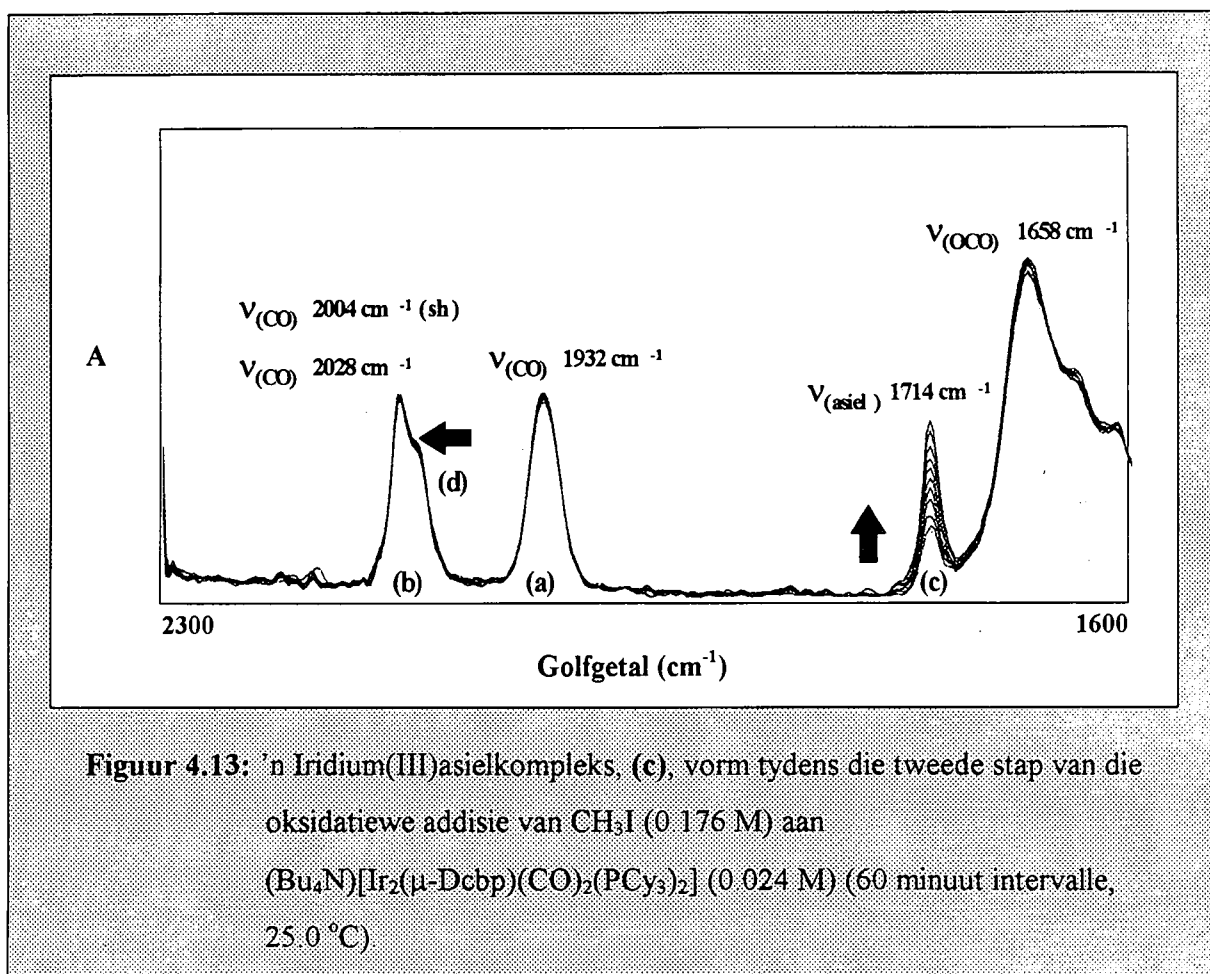
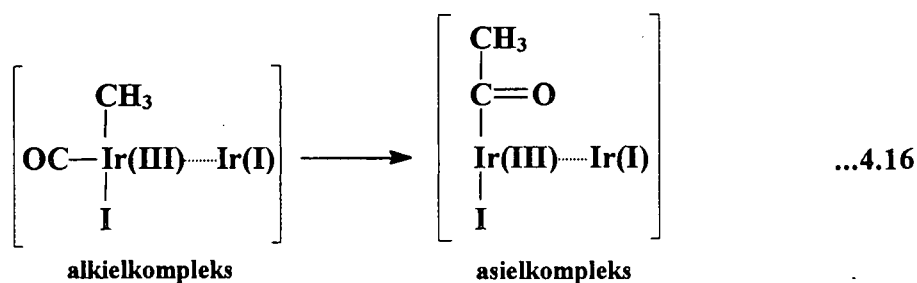
Die verdwyning van die karboniepiek van die dimeriese iridium(I)pirasolaatkompleks by 1932 cm^{-1} ($k_{\text{wg}} = 2.4(1) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) is binne eksperimentele fout gelyk aan die vorming van die iridium(III)alkielspesie by 2028 cm^{-1} ($k_{\text{wg}} = 2.5(1) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) (**Figuur 4.12**).



Dié tempo's is onderskeidelik vanaf die eerste vinnige daling en styging (0 - 40 minute) van die karbonielpiekabsorbansies van die iridium(I)uitgangstof en die iridium(III)alkielspesie bereken (Tabel D.4, Bylaag D). Die karbonielpiek van die uitgangstof verdwyn egter nie heeltemal nie en gevolglik bestaan daar dus 'n ewewig tussen die uitgangstof en die iridium(III)alkielkompleks.

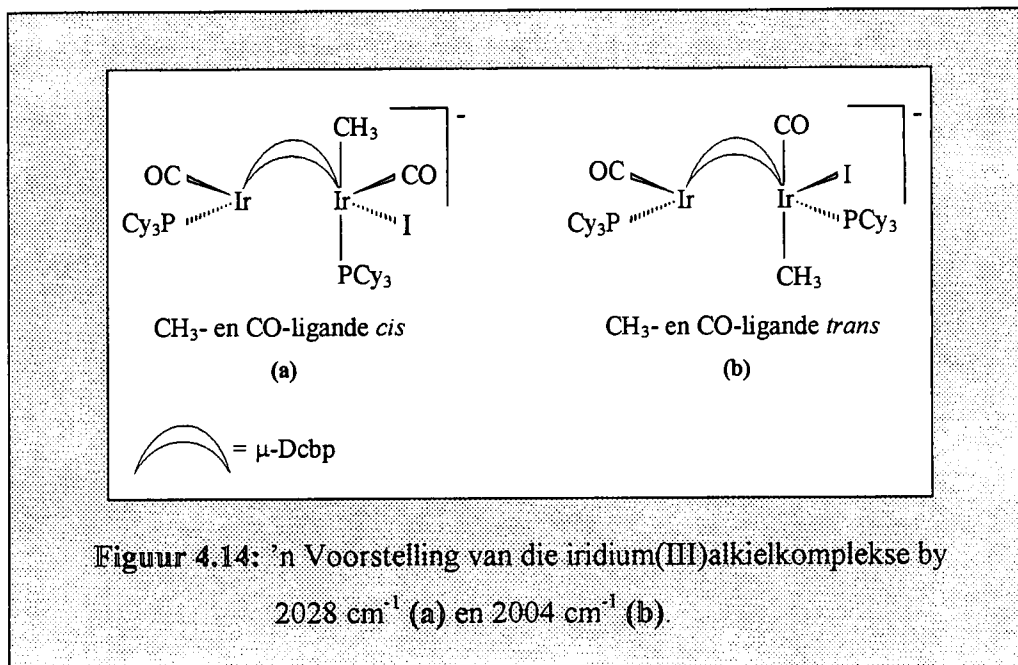
4.4.1.2 Asielvorming

Die tweede (stadiger) reaksie wat vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ waargeneem is, is as asielvorming (Vergelyking 4.16) geïdentifiseer (Figuur 4.13).



'n Vergelyking van die iridium(III)karbonielpieke by 2028 cm^{-1} in **Figure 4.11** en **4.13** toon dat daar tydens die eerste reaksie (dit wil sê die vorming van die iridium(III)alkiel (**Vergelyking 4.15**)), reeds 'n skouer by 2004 cm^{-1} is (**Figuur 4.13**) en dat hierdie skouer in **Figuur 4.11** nie met die tyd groei soos wat die geval van die karbonielpiek by 2028 cm^{-1} is nie. Die vorming van hierdie skouer-karbonielpiek by 2004 cm^{-1} kan as volg verklaar word: die uitgangskompleks ondergaan 'n baie vinnige oksidatiewe addisiereaksie wat lei tot die vorming van 'n alkielkompleks. Hierdie alkielkompleks verkeer in ewewig met die uitgangskompleks en reageer nie verder nie, waarskynlik vanweë die feit dat die karboniel- en metielligande *trans* ten

opsigte van mekaar is en karbonielinlassing/metielmigrasie dus nie kan plaasvind nie ((b) **Figuur 4.14**).



Die IR-spektrumverandering in **Figuur 4.13** dui ook die vorming van 'n nuwe piek by 1714 cm⁻¹ ((c) **Figuur 4.13**) aan. Die vorming van hierdie iridium(III)asielspesie (1714 cm⁻¹, **Vergelyking 4.16**), dui die begin van die tweede reaksie aan soos wat ook met UV-sigspektrometrie ondersoek is. Die iridium(III)alkielspesie by 2028 cm⁻¹ ondergaan karbonielinlassing/metielmigrasie, aangesien die karboniel- en metielligande *cis* ((a) **Figuur 4.14**) ten opsigte van mekaar is, om sodoende die iridium(III)asielspesie by 1714 cm⁻¹ te vorm. Hierdie tweede stadige reaksie behels dus die vorming van 'n iridium(III)asielspesie (1714 cm⁻¹), terwyl die ewewig tussen die iridium(I)uitgangstof en die iridium(III)alkiel (2028 cm⁻¹) steeds van krag bly. Geen daling van die iridium(III)alkielpiek (2028 cm⁻¹) word waargeneem nie aangesien daar heelyd 'n ewewig tussen die iridium(I)pirasolaat- en die iridium(III)alkielkompleks bestaan.

Die reaksie wat gevolg word, is nog steeds die oksidatiewe addisie van CH₃I aan (Bu₄N)[Ir₂(μ -Dcbp)(CO)₂(PCy₃)₂] ten spyte van 'n totale reaksietyd van ongeveer 4320 minute (3 dae), die waargenome oplosmiddelreaksie en die karbonielstrekingsfrekwens van *trans*-[IrCl(CO)(PCy₃)₂] (**Paragraaf 3.5**) wat dieselfde is as dié van (Bu₄N)[Ir₂(μ -Dcbp)(CO)₂(PCy₃)₂]. Die rede vir bogenoemde stelling lê opgesluit in die karboksilaatstrekingsfrekwens (ν_{OCO} = 1658 cm⁻¹) wat tydens die tydperk waartydens die

reaksie gevolg is, stabiel was. Hierdie karboksilaatstrekingsfrekwens is kenmerkend van die 3,5-pirasoodikarboksilaatligand wat tydens hierdie studie gebruik is.

Die IR-resultate vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ dui dus op 'n omskakeling van die dimeriese iridium(I)karbonielfosfenkompleks na 'n iridium(III)alkiel- en -asielkompleks. Hierdie omskakeling vind *via* twee onderskeibare reaksies plaas - 'n oksidatiewe addisiestap gevolg deur karbonielinlassing of metielmigrasie.

4.4.2 Oplosmiddelstudie

Die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ is ook in verskillende oplosmiddels gevolg om die invloed van die oplosmiddel se polariteit en donositeit op die tempo van oksidatiewe addisie te bepaal.

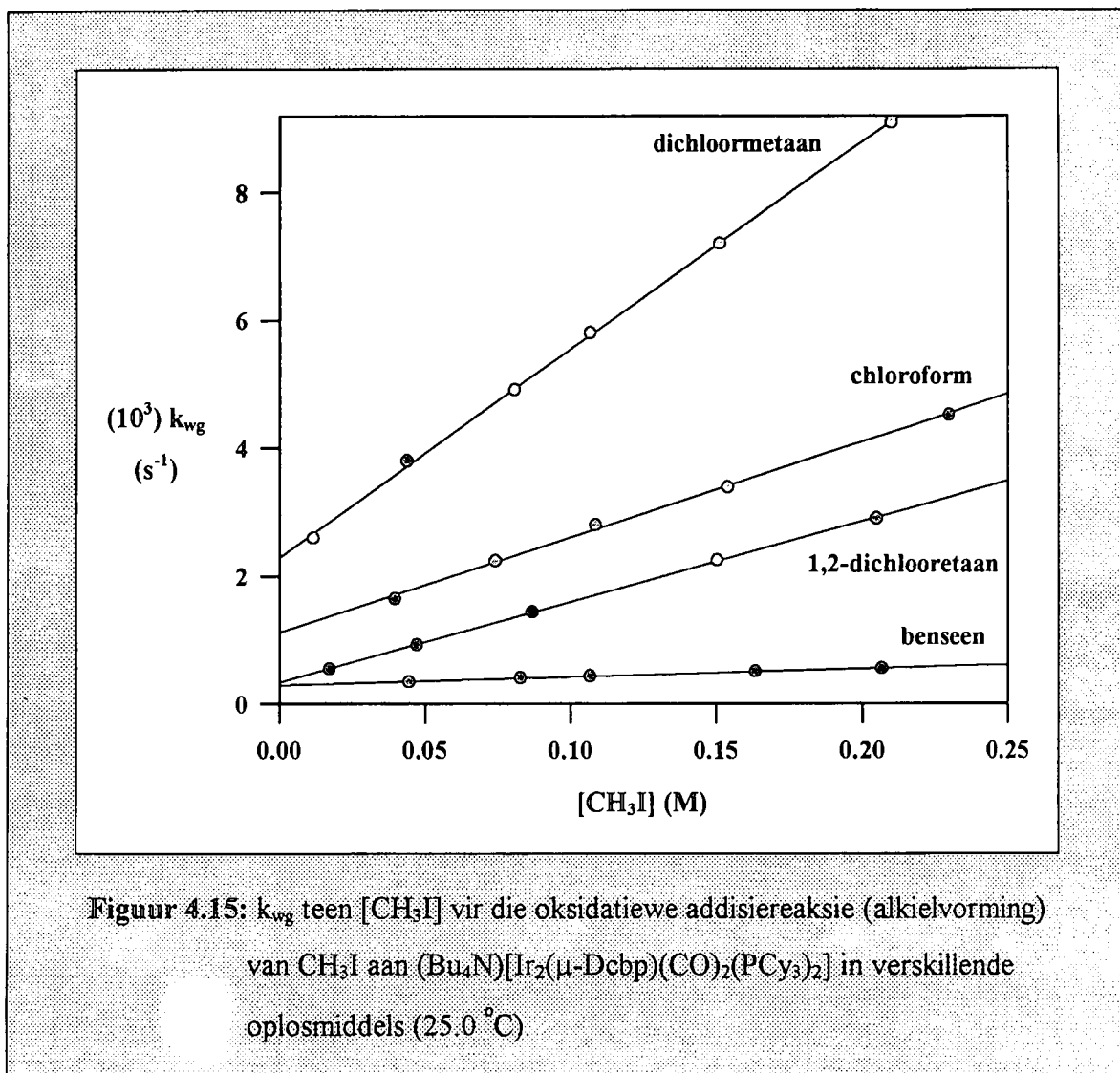
4.4.2.1 Solvolisereaksie

Daar is net soos in die geval van die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ -kompleks 'n reaksie tussen bogenoemde kompleks en die onderskeie oplosmiddels waargeneem. Hierdie waarneming is bevestig deur die kristalstruktuurbevestiging van 'n Vaska-tipe kompleks in plaas van 'n O_2 -adduk in **Paragraaf 3.5**.

Die reaksie wat tussen $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ en die onderskeie oplosmiddels waargeneem is, beïnvloed nie die tempo van oksidatiewe addisie of die reaksiemeganisme soos in die geval van die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ -kompleks nie. Die rede hiervoor is dat die tempo van die solvolisereaksie 'n faktor 100 stadiger as dié van die oksidatiewe addisiereaksie is. So byvoorbeeld is k_{wg} vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ in dichloormetaan $2.30(5) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($[\text{CH}_3\text{I}] = 0$), terwyl k_{wg} vir die reaksie tussen die oplosmiddel en $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ in die orde van $5.79(4) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ is. Die oplossings van die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ -kompleks is voor elke kinetiese lopie vars berei om sodoende die solvolisereaksie en moontlike O_2 -interaksie te minimaliseer.

4.4.2.2 Oplosmiddelwisseling

'n Grafiek van k_{wg} teen $[\text{CH}_3\text{I}]$ vir die eerste stap (oksidatiewe addisie) by 25.0°C in benseen, chloroform, 1,2-dichlooretaan en dichloormetaan word in **Figuur 4.15** aangetoon. Hierdie grafiek is lineêr met 'n nie-nulafsnit. 'n Opsomming van die tweedeordetempokostantes, k_1 , en die terugwaartse tempokostante, k_{-1} , vir die eerste stap in die onderskeie oplosmiddels word in **Tabel 4.8** aangetoon.



Uit die kinetiese resultate wat in **Tabel 4.8** getabuleer is, is dit duidelik dat beide die polariteit en die donositeit van die oplosmiddels 'n invloed op die tempo van oksidatiewe addisie het. So byvoorbeeld neem die oksidatiewe addisietempo toe indien die reaksie in gehalogeneerde oplosmiddels in plaas van benseen uitgevoer word. Polêre oplosmiddels soos dichloormetaan

bevorder dus oksidatiewe addisie, terwyl minder polêre oplosmiddels soos benseen die tempo van oksidatiewe addisie vertraag.

Tabel 4.8: Kinetiese data vir die reaksie van CH₃I met
(Bu₄N)[Ir₂(μ-Dcbp)(CO)₂(PCy₃)₂] (alkielvorming)
in verskillende oplosmiddels (25.0 °C, **Figuur 4.15**)

Oplosmiddel	(10 ³) k ₁ (M ⁻¹ s ⁻¹)	(10 ³) k ₋₁ (s ⁻¹)	K ^(a) (M ⁻¹)	ΔG ^o (b) (kJ mol ⁻¹)
dichloormetaan	3.25(4)	2.30(5)	14.1(3)	-6.6(1)
tetrahydrofuraan	1.68(2)	0.29(2)	58(4)	-10.0(7)
chloroform	1.49(4)	1.12(5)	13.3(7)	-6.4(3)
1,2-dichlooretaan	1.26(1)	0.33(1)	38(1)	-9.0(2)
benseen	0.128(6)	0.292(8)	4.38(1)	-3.660(8)

(a) $K = k_1/k_{-1}$

(b) $\Delta G^o = -RT \ln K$

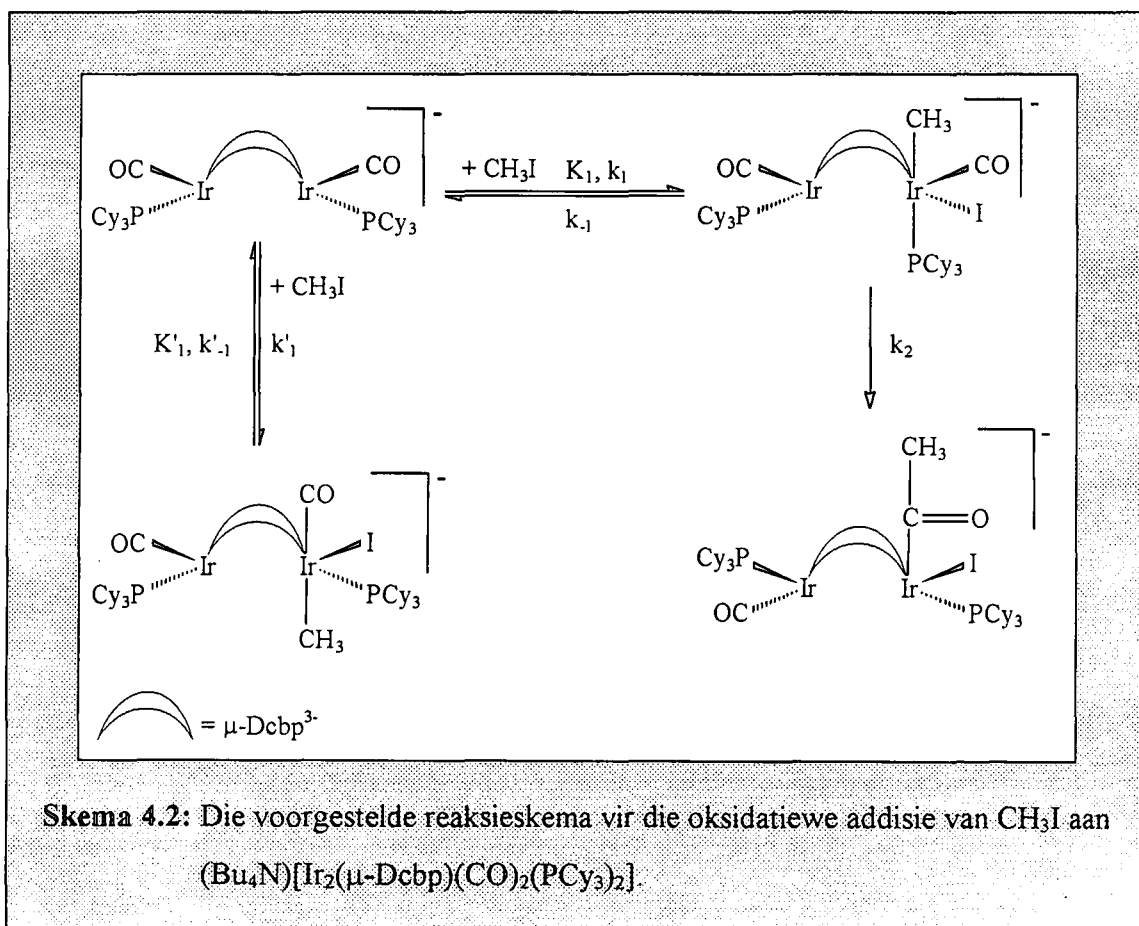
Kinetiese IR-studies van die tweede reaksie, die vorming van die iridium(III)asielkompleks, toon dat die waargenome tempokonstante van $1.1(3) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ooreenstem met die tempokonstante van $1.42(1) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ wat vir bogenoemde reaksie by 407.0 nm op die UV-sigspektrofotometer waargeneem is. Hierdie reaksie is nie verder ondersoek nie aangesien die absorbansie-uitwykings oor 'n lang tydperk baie klein is en hoër komplekskonsentrasies nie meer die Beer-Lambertwet sal gehoorsaam nie. Die volledige stel kinetiese data vir bogenoemde reaksie in die verskillende oplosmiddels word in **Tabel D.5** in **Bylaag D** aangetoon.

4.4.3 Reaksieskema en tempowet

Die dimeriese iridium(I)pirasolaatkompleks, (Bu₄N)[Ir₂(μ-Dcbp)(CO)₂(PCy₃)₂], se reaksies met CH₃I kan voorlopig op grond van die infrarookinetika en aanvanklike kinetiese resultate as 'n vinnige oksidatiewe addisiereaksie en 'n stadige karbonielinlassing/metielmigrasie geklassifiseer word. Die oksidatiewe addisie van CH₃I aan (Bu₄N)[Ir₂(μ-Dcbp)(CO)₂(PCy₃)₂] (k₁-pad, **Skema 4.2**) lei tot die vorming van 'n reaktiewe iridium(III)alkielintermediêr met die daaropvolgende stadiger omskakeling van die iridium(III)alkielintermediêr na 'n iridium(III)asielkompleks (k₂-pad, **Skema 4.2**). 'n Baie vinnige oksidatiewe addisiestempo (k'₁-pad, skouer-karbonielpiek 2004 cm⁻¹, **Figuur 4.13**) lei tot die vorming van 'n alkielkompleks

((b), **Figuur 4.14**) wat steries verhoinder dat karbonielinlassing/metielmigrasie na die asielkompleks kan plaasvind.

Ter vereenvoudiging van die reaksieskema is oksidatiewe addisie slegs op een metaalioon aangedui, maar die moontlikheid bestaan wel dat oksidatiewe addisie net soos in die geval van $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ op slegs een metaalioon of gelyktydig op beide metaalione kan plaasvind. 'n Derde moontlikheid van oksidatiewe addisie op eers die een metaalioon en dan die ander een bestaan ook, aangesien twee reaksies waargeneem is (**Paragraaf 2.6**). Laasgenoemde moontlikheid kan egter uitgesluit word aangesien die twee waargenome reaksies met behulp van IR-studies as alkiel- en asielvorming geïdentifiseer is. 'n Staakvloei-apparaat is gebruik in 'n poging om die vinnige eerste reaksie te bestudeer. Geen sinvolle resultate is uit die studie verkry nie, aangesien die absorpsie-uitwykings te klein en die fout op die waargenome tempokonstantes te groot was.



Die waargenome tempokonstante, k_{wg} , (**Vergelyking 4.17**) vir **Skema 4.2** is uit drie verskillende meganistiese paaie saamgestel, naamlik:

- a) 'n baie vinnige oksidatiewe addisiestap (k_1/k_{-1} -pad) (skouer-karbonielpiek by 2004 cm^{-1} , **Figure 4.11** en **4.13**),
- b) 'n vinnige oksidatiewe addisiestap (k_1/k_{-1} -pad), en
- c) laastens 'n stadige karbonielinlassing/metielmigrasiestap wat lei tot die vorming van 'n iridium(III)asielkompleks (k_2 -pad).

$$k_{wg} = k_1'[\text{CH}_3\text{I}] + k_{-1}' + k_1[\text{CH}_3\text{I}] + k_{-1} + \frac{k_2 K_1 [\text{CH}_3\text{I}]}{1 + K_1 [\text{CH}_3\text{I}]} \quad \dots 4.17$$

Die oksidatiewe addisiestap *via* die k_1/k_2 -pad is baie stadiger as dié *via* die k_1'/k_{-1}' -pad sodat die k_1'/k_{-1}' -pad ($k_{-1}' \ll k_1'[\text{CH}_3\text{I}]$) geen bydrae tot hierdie waargenome tempokonstante maak nie. Onder hierdie kondisies vereenvoudig **Vergelyking 4.17** na **Vergelyking 4.18**.

$$k_{wg} = k_1[\text{CH}_3\text{I}] + k_{-1} + \frac{k_2 K_1 [\text{CH}_3\text{I}]}{1 + K_1 [\text{CH}_3\text{I}]} \quad \dots 4.18$$

Die vinnige oksidatiewe addisiereaksie (k_1/k_{-1} -pad) verloop vinniger as die daaropvolgende karbonielinlassing/metielmigrasie (k_2 -pad) sodat die twee reaksies op aparte tydskaal bestudeer kon word. Die verskillende tydskaal maak dit dus in beginsel moontlik om k_1 , k_{-1} en k_2 te bepaal.

Indien slegs die vinnige oksidatiewe addisiestap (k_1/k_{-1} -pad) beskou word geld **Vergelyking 4.19** (**Paragraaf C.8**, **Bylaag C**).

$$k_{wg} = k_1[\text{CH}_3\text{I}] + k_{-1} \quad \dots 4.19$$

Onder pseudo-eersteordekondisies ($[\text{CH}_3\text{I}] \gg [\text{metaalkompleks}]$) sal 'n grafiek van k_{wg} teen $[\text{CH}_3\text{I}]$ 'n reguitlyn met 'n helling gelyk aan k_1 en 'n afsnit gelyk aan k_{-1} lewer.

Die oksidatiewe addisiestap (k_{-1} -pad) vir die vorming van die iridium(III)alkielkompleks verloop vinnig sodat die ewewig tussen die iridium(I)kompleks en die iridium(III)alkielkompleks gedurende die totale verloop van die reaksie behoue bly. Die waargenome tempo vir die vorming

van die iridium(III)asielkompleks *via* die k_1/k_{-1} - en die k_2 -pad word dus deur Vergelyking 4.20 gegee.

$$k_{wg} = \frac{k_2 K_1 [\text{CH}_3\text{I}]}{1 + K_1 [\text{CH}_3\text{I}]} \quad \dots 4.20$$

Indien die aanname gemaak word dat die reaksie volledig tot die vorming van die iridium(III)asielkompleks verloop, kan die volgende gevalle in die eksperimentele tempowet teekom word:

- a) as $k_{-1} \gg k_1[\text{CH}_3\text{I}] \gg k_2$ is, lê die ewewig na links en is K_1 klein sodat $1 + K_1[\text{CH}_3\text{I}] \cong 1$, en dus reduseer Vergelyking 4.20 na

$$k_{wg} = k_2 K_1 [\text{CH}_3\text{I}] \quad \dots 4.21$$

- b) indien $k_1[\text{CH}_3\text{I}] \gg k_{-1} \gg k_2$ is, lê die ewewig na regs en is K_1 groot sodat $1 + K_1[\text{CH}_3\text{I}] \cong K_1[\text{CH}_3\text{I}]$; hieruit volg dit dat

$$k_{wg} = k_2 \quad \dots 4.22$$

- c) as $k_1[\text{CH}_3\text{I}] \cong k_{-1} \cong k_2$, moet stasionêre toestandbeginsels aangeneem word sodat

$$k_{wg} = \frac{k_1 k_2 [\text{CH}_3\text{I}]}{k_{-1} + k_2} \quad \dots 4.23$$

Alhoewel 'n waargenome tempokonstante vir die omskakeling van die iridium(III)alkielkompleks na die iridium(III)asielkompleks verkry is, kan daar dus volgens die beperkte eksperimentele data nie onderskeid tussen bogenoemde gevalle getref word nie (dit wil sê k_2 kon nie bepaal word nie) aangesien die reaksie baie stadig was en die absorpsie-uitwyking baie klein oor hierdie tydperk was. Hierdie reaksie is dus nie verder ondersoek nie en daar is dus net op die vinnige oksidatiewe addisiestap (k_1/k_{-1} -pad, Vergelyking 4.19) gekonsentreer.

Die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ (k_1/k_{-1} -pad) is verder ook met behulp van 'n temperatuurwisseling bestudeer.

4.4.4 Temperatuurwisseling

Die invloed wat deur temperatuur op die tempo van die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ uitgeoefen word, is bestudeer deur die eerste reaksie by drie verskillende temperature te volg. Hierdie resultate is gebruik om die aktiveringsparameters, ΔH^\ddagger en ΔS^\ddagger , te bepaal aangesien aktiveringsparameters 'n goeie aanduiding van die oorgangstoestand ter sprake kan gee.

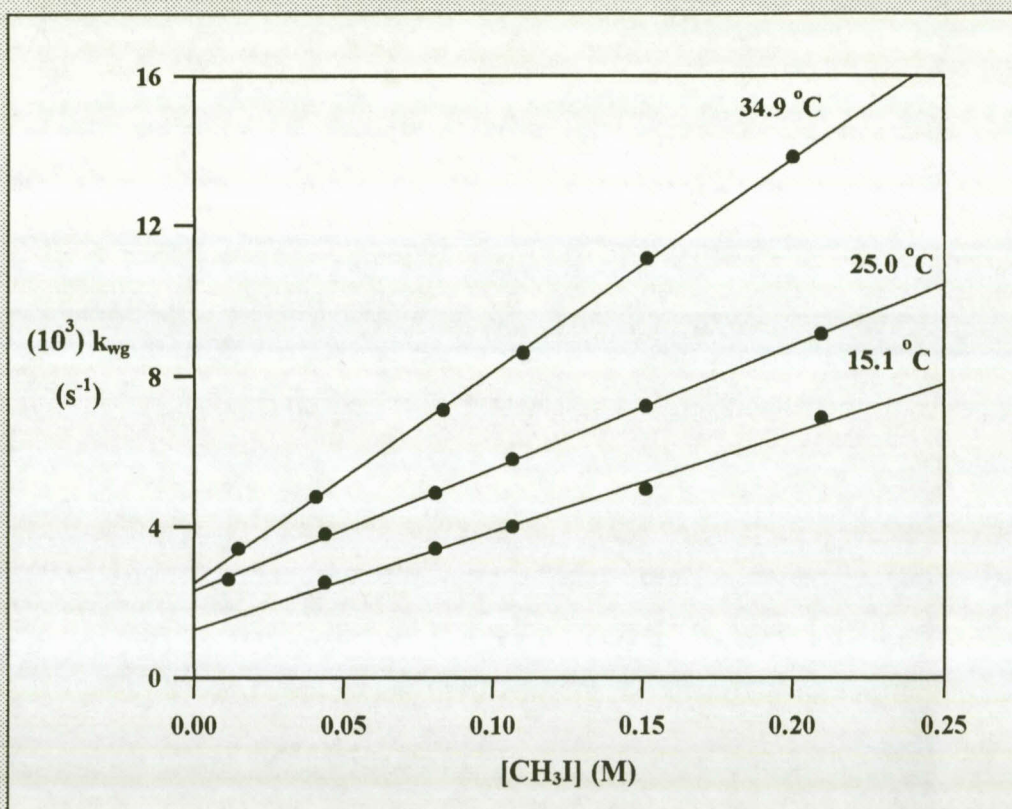
Die lineêre verband tussen k_{wg} en $[\text{CH}_3\text{I}]$ vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ (eerste reaksie) by drie verskillende temperature in dichloormetaan as oplosmiddel word in **Figuur 4.16** aangetoon. Die waarde van k_1 en k_{-1} is onderskeidelik volgens **Vergelyking 4.19** met behulp van 'n nie-lineêre kleinste kwadrateprogram¹⁰ bepaal en word in **Tabel 4.9** aangetoon.

Tabel 4.9: Kinetiese resultate vir die oksidatiewe addisiereaksie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ by drie verskillende temperature in dichloormetaan (**Figuur 4.16**)

Temperatuur (°C)	$(10^2) k_1$ ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$(10^3) k_{-1}$ (s^{-1})	$K_1^{(a)}$ (M^{-1})
15.1	2.46(3)	1.40(3)	17.6(4)
25	3.25(4)	2.30(5)	14.1(3)
34.9	5.61(5)	2.50(5)	22.4(5)

(a) $K = k_1/k_{-1}$

Die aktiveringsparameters, ΔH^\ddagger en ΔS^\ddagger (**Vergelyking 4.2**), vir k_1 en k_{-1} is vanaf die tweedeordetempokonstantes bepaal (**Tabel 4.10**). Groot negatiewe ΔS^\ddagger -waardes en matig positiewe ΔH^\ddagger -waardes is vir beide die oksidatiewe addisiestap (k_1 -pad) en reduktiewe eliminasiestap (k_{-1}) verkry.



Figuur 4.16: k_{wg} teen $[CH_3I]$ vir die oksidatiewe addisie (alkielvorming) van CH_3I aan $(Bu_4N)[Ir_2(\mu-Dcbp)(CO)_2(PCy_3)_2]$ by drie verskillende temperature in dichloormetaan (380.0 nm).

Tabel 4.10: Die aktiveringsparameters, ΔH^\ddagger en ΔS^\ddagger , vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(Bu_4N)[Ir_2(\mu-Dcbp)(CO)_2(PCy_3)_2]$ in dichloormetaan.

	ΔH^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
k_1	28(7)	-178(23)
k_{-1}	17(9)	-238(30)

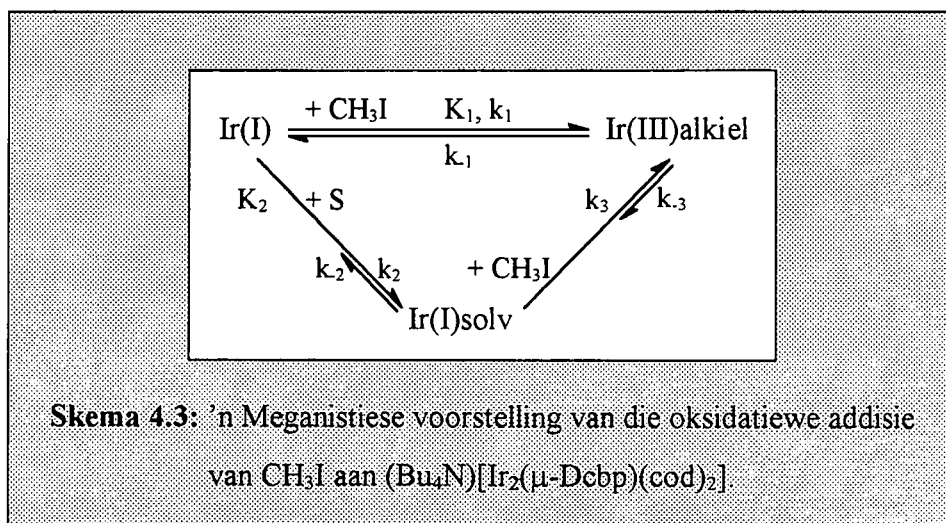
Die volledige stel kinetiese data vir bogenoemde reaksie word in Tabel D.6 (Bylaag D) aangetoon.

4.5 Bespreking

Uit **Paragrafe 4.3** en **4.4** blyk dit dat die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ en $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ sekere ooreenkomste toon. So byvoorbeeld lei die oksidatiewe addisie van CH_3I aan bogenoemde komplekse in beide gevalle tot die vorming van iridium(III)alkielkomplekse. Die teenwoordigheid van karbonielgroepe in die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ -kompleks gee egter aanleiding tot verdere reaksies soos karbonielinlassing of metielmigrasie. Daar is dus ook verskille in die oksidatiewe addisiereaksies van die onderskeie komplekse. Die onderskeie reaksiemeganismes van bogenoemde komplekse word vervolgens afsonderlik bespreek.

4.5.1 Die oksidatiewe addisie van jodometaan aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$

Tabel 4.11 toon 'n opsomming van die kinetiese data vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$. Hierdie resultate dui daarop dat die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ volgens 'n direkte sowel as 'n oplosmiddelondersteunde pad plaasvind (**Skema 4.3**).



Die omkeerbare oksidatiewe addisiestap toon vir al die reaksies 'n eersteorde-afhanklikheid in jodometaankonsentrasie met 'n waargenome tempowet (**Paragraaf 4.3.2**) van:

$$k_{wg} = k_1[\text{CH}_3\text{I}] + k_{-1} + k_2$$

...4.24

Tabel 4.11: 'n Opsomming van die kinetiese data vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ by 25.0°C .

Oplosmiddel	$(10^3) k_1$ ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	(10^3) afsnit ^(a) (s^{-1})	$(10^3) k_2$ ^(b) (s^{-1})	$(10^3) k_{-1}$ ^(c) ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	K ^(d) (M^{-1})
chloroform	14.6(4)	4.2(4)	0.84(1)	3.4(4)	43(5)
dichloormetaan	8.3(1)	2.1(1)	0.64(3)	1.5(1)	55(4)
1,2-dichlooretaan	7.7(1)	2.4(1)	0.87(3)	1.5(1)	51(3)
asetoon	7.0(1)	1.3(2)	0.456(5)	0.8(2)	88(22)
asetonitriël	3.58(7)	1.20(9)	0.51(2)	0.69(9)	11(2) ^(d) 52(12)

(a) Paragraaf 4.3.2

(b) Solvolisereaksie (Tabel 4.3)

(c) $K = k_1/k_{-1}$

(d) Spektrofotometries (Vergelyking C.32, Bylaag C)

4.5.1.1 Invloed van die oplosmiddel

Die tempo van die waargenome solvolisereaksies (Paragraaf 4.3.1 en Figure 4.3 tot 4.7) tussen $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ en die verskillende oplosmiddels is heelwat stadiger as die tempo van oksidatiewe addisie sodat dit nie die tempo van oksidatiewe addisie beïnvloed nie. Die isosbestiese punte wat vir van die solvolisereaksies waargeneem is, dui daarop dat slegs een produk tydens die reaksie gevorm word. Dit impliseer dat daar nie 'n ewewig tussen die uitgangskompleks en die gesolveerde kompleks bestaan nie, sodat

$$k_{\text{solv}} = k_2$$

...4.25

Die gesolveerde kompleks reageer verder met CH_3I om dieselfde addisieproduk te vorm as wat langs die direkte pad verkry word (Paragraaf 4.3.2). Die tempo van die solvolisereaksie is sodanig van aard (faktor 10 - 40 stadiger) dat die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ hoofsaaklik *via* die direkte pad verloop.

Volgens die kinetiese resultate in **Tabel 4.11** en **Figuur 4.8** het die keuse van 'n oplosmiddel wel 'n waarneembare invloed op die tempo van die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$. Uit **Tabel 4.11** is dit duidelik dat 'n toename in die polariteit en donositeit van die oplosmiddel nie 'n groot invloed op die tempo van oksidatiewe addisie het nie. Normaalweg word oksidatiewe addisiereaksies gekenmerk deur 'n twintig- tot sestigvoud toename in die tempokonstante tydens die variasie van die oplosmiddel^{13,16}. So byvoorbeeld is 'n twintigvoud toename in die tempokonstante tydens die variasie van die oplosmiddel vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $[\text{Rh}(\text{asas})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ waargeneem¹⁷.

Die klein oplosmiddeleffek wat in hierdie studie vir die k_1 stap verkry is, is in teenstelling met die oplosmiddeleffek wat vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{cod})_2]$ waargeneem is (**Tabel 4.12**)⁷.

Tabel 4.12: Die oplosmiddeleffek wat vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{cod})_2]$ waargeneem is (22.5 °C).

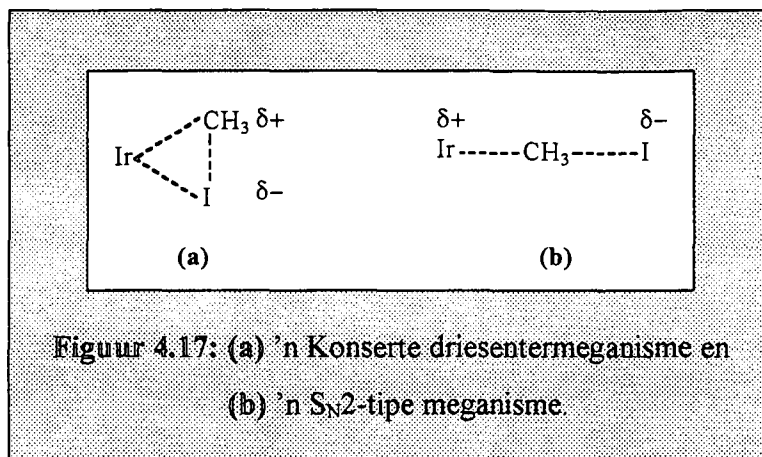
Oplosmiddel	ϵ	$(10^4) k_1$ ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)
dichloormetaan	9.1	11
benseen	2.3	5
etanol	24.3	0.7

Die klein waargenome oplosmiddeleffek sowel as die spektrofotometriese bepaling van die ewewigskonstante (**Paragraaf 4.3.1**) bevestig dus dat die rol van die oplosmiddel tydens die oksidatiewe addisiestap hoofsaaklik solverend van aard is. 'n Alternatiewe beskouing is dat die oorgangstoestand 'n hoë polariteit in nie-polêre oplosmiddels en omgekeerd in polêre oplosmiddels besit sodat die solveringseffekte in polêre en nie-polêre oplosmiddels mekaar in 'n mate uitkanselleer.

Op grond van die oplosmiddelfhanklikheid van bogenoemde reaksie kan 'n polêre oorgangstoestand **(a)** of **(b)** in **Figuur 4.17** voorgestel word.

¹⁶ Basson, S.S.; Leipoldt, J.G.; Nel, J.T.; *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 167, 84.

¹⁷ Leipoldt, J.G.; Basson, S.S.; Botha, L.J.; *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 215, 168.



Sou die reaksie 'n groot oplosmiddeleffek toon, kon 'n S_N2-tipe meganisme, wat 'n polêre vyf-gekoördineerde oorgangstoestand vorm, voorgestel word. In so 'n geval word daar gepostuleer dat 'n sterk koördinerende oplosmiddel (bv. asetonitriël) die ladingskeiding in die vorming van die oorgangstoestand vergemaklik en sodoende die reaksietempo verhoog. In gevalle van nie-volledige ladingskeiding word 'n driesenteroorgangstoestand, (a), egter gepostuleer. Laasgenoemde is kenmerkend van gevalle waar die reaksietempo, soos in die geval van die oksidatiewe addisie van CH₃I aan (Bu₄N)[Ir₂(μ-Dcbp)(cod)₂], nie baie deur die oplosmiddel beïnvloed word nie.

4.5.1.2 Aktiveringsparameters en die meganistiese implikasie daarvan

Die berekening van aktiveringsparameters vanaf kinetiese resultate word gewoonlik gebruik om die tipe aktivering in die oorgangstoestand van 'n reaksie te bepaal. Groot versigtigheid moet egter aan die dag gelê word tydens die interpretering van die onderskeie aktiveringsparameters.

Die aktiveringsentalpie, ΔH[‡], van 'n reaksie verskaf relatief min inligting oor die tipe meganisme wat deur die reaksie gevolg word en kan dus nie uitsluitel daaromtrent gee nie. Klein positiewe of negatiewe ΔH[‡]-waardes is skaars en kan nie met 'n enkele stap geassosieer word nie. Hierdie tipe ΔH[‡]-waardes dui gewoonlik op 'n meerstappesproses met 'n voorewewig¹². Een so 'n voorbeeld is die oksidatiewe addisie van CH₃I aan [Ir(tfaa)(cod)] in asetonitriël¹⁸ waarvoor 'n klein negatiewe ΔH[‡]-waarde van -3(2) kJ mol⁻¹ verkry is. 'n Moontlike verklaring hiervoor is 'n

¹⁸ Terblans, Y.M.; *M.Sc.-verhandeling*, Universiteit van die Oranje-Vrystaat: Bloemfontein, 1993.

tweestapmeganisme bestaande uit die gewone addisie van CH_3I aan $[\text{Ir}(\text{tfaa})(\text{cod})]$ om $[\text{Ir}(\text{tfaa})(\text{cod})(\text{CH}_3)\text{I}]$ te vorm, asook 'n gelyktydige oplosmiddelgekataliseerde roete. Tydens hierdie roete reageer asetoniëtriel met $[\text{Ir}(\text{tfaa})(\text{cod})]$ om 'n vyf-gekoördineerde $[\text{Ir}(\text{tfaa})(\eta^2\text{-cod})(\text{CH}_3\text{CN})]$ -kompleks te vorm wat verder met CH_3I reageer om ook $[\text{Ir}(\text{tfaa})(\text{cod})(\text{CH}_3)\text{I}]$ te vorm.

In teenstelling met die aktiveringsentalpie, ΔH^\ddagger , verskaf die aktiveringsentropie, ΔS^\ddagger , baie meer inligting oor die reaksiemeganisme. Positiewe ΔS^\ddagger -waardes dui gewoonlik op dissosiatiewe aktivering, terwyl negatiewe ΔS^\ddagger -waardes op assosiatiewe aktivering (bindingsvorming) dui. Negatiewe ΔS^\ddagger -waardes verteenwoordig 'n groter mate van orde tydens die oorgangstoestand. Die klassifikasie van reaksiemeganismes op grond van ΔS^\ddagger -waardes moet egter met omsigtigheid gedoen word (*vide infra*).

Die aktiveringsparameters, ΔH^\ddagger en ΔS^\ddagger , vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ is onderskeidelik $47(2) \text{ kJ mol}^{-1}$ en $-110 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Die aktiveringsparameters vir die reduktiewe eliminasiestap is egter nie bepaal nie, aangesien die afsnitwaardes in **Tabel 4.11** gesommeerde waardes met relatief groot foute verteenwoordig.

Die negatiewe ΔS^\ddagger -waarde en die positiewe ΔH^\ddagger -waarde vir die k_1 -stap dui op 'n assosiatiewe meganisme wat bindingsvorming en/of ladingskepping tydens die vorming van die oorgangstoestand behels. Hierdie resultaat is versoenbaar met oksidatiewe addisie aangesien negatiewe ΔS^\ddagger -waardes vir oksidatiewe addisie vanweë bindingsvorming verwag word. Die oorgangstoestand kan dus varieer vanaf dié van 'n konserte driesentermeganisme, **(a)** in **Figuur 4.17**, tot dié van 'n ioniese tweestap $\text{S}_{\text{N}}2$ -tipe meganisme, **(b)** in **Figuur 4.17**.

Die ΔH^\ddagger -waarde vir die voorwaartse reaksie wat tydens hierdie studie verkry is, stem ooreen met die gerapporteerde waardes vir die ooreenstemmende dimeriese iridium(I)pirasolaatkompleks, $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{cod})_2]$ (**Tabel 4.13**)⁷. Daar is egter 'n wesentlike verskil in die ΔS^\ddagger -waardes van bogenoemde komplekse. In die geval van die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ -kompleks is 'n groot negatiewe waarde ($-110 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) verkry, terwyl die aktiveringsentropie in die geval van die $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{cod})_2]$ -kompleks binne eksperimentele fout feitlik nul is.

Tabel 4.13: Die ΔH^\ddagger - en ΔS^\ddagger -waardes vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{cod})_2]^7$.

	Oplosmiddel	ΔH^\ddagger (kJ mol^{-1})	ΔS^\ddagger ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
k_1	benseen	82(5)	15(25)
	tetrahydrofuraan	89(4)	40(15)

Die ΔH^\ddagger -waarde van $47(2) \text{ kJ mol}^{-1}$ en die ΔS^\ddagger -waarde van $-110 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (voorwaartse reaksie) wat vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ verkry is, stem ook ooreen met die algemene assosiatiewe aktivering wat by die oksidatiewe addisiereaksies van soortgelyke monomeriese iridium(I)komplekse aangetref word (Tabel 4.14).

Tabel 4.14: 'n Samevatting van die ΔH^\ddagger - en ΔS^\ddagger -waardes vir die oksidatiewe addisiereaksies van CH_3I aan $[\text{Ir}(\text{LL}')(\text{cod})]$ -komplekse.

Kompleks	Oplosmiddel	ΔH^\ddagger (kJ mol^{-1})	ΔS^\ddagger ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	Verwysing
[Ir(AnMetha)(cod)]	asetoon	40(2)	-152(8)	19
	benseen	59(1)	-96(4)	19
	chloroform	59(4)	-91(13)	19
	1,2-dichlooretaan	57(0.5)	-92(2)	19
[Ir(hpt)(cod)]	asetoon	58(6)	-94(20)	19
	benseen	47(5)	-140(16)	19
	chloroform	59(7)	-89(22)	19
	1,2-dichlooretaan	46(4)	-132(14)	19
[Ir(kupf)(cod)]	asetonitriël	46(10)	-142(34)	20

¹⁹ Theron, M.; *M.Sc.-verhandeling*, Universiteit van die Oranje-Vrystaat: Bloemfontein, 1994.

²⁰ Van Aswegen, K.G.; Leipoldt, J.G.; Potgieter, I.M.; Lampbrecht, G.J.; Roodt, A.; Van Zyl, G.J.; *Trans. Met. Chem.* 1991, 16, 369.

4.5.1.3 Samevatting

Die kinetiese resultate van die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ toon dat hierdie oksidatiewe addisie *via* 'n direkte, sowel as 'n oplosmiddelondersteunde pad plaasvind. Oksidatiewe addisie geskied egter hoofsaaklik *via* die direkte pad aangesien die oplosmiddelondersteunde pad ongeveer 'n faktor 10 - 40 stadiger as die direkte pad is.

Die oplosmiddeleffek wat vir bogenoemde oksidatiewe addisie waargeneem is, kan nie in terme van die polariteit of donositeite van die betrokke oplosmiddels verklaar word nie. Verder dui die isosbestiese punte van die onderskeie solvolisereaksies op 'n enkele reaksie tussen die uitgangskompleks en die gesolveerde kompleks. Die gesolveerde kompleks reageer egter verder met CH_3I om dieselfde oksidatiewe addisieproduk te vorm wat langs die direkte pad verkry word. Die spektrofotometries en kineties bepaalde ewewigskonstantes vir die direkte pad (K_1) is versoenbaar met mekaar.

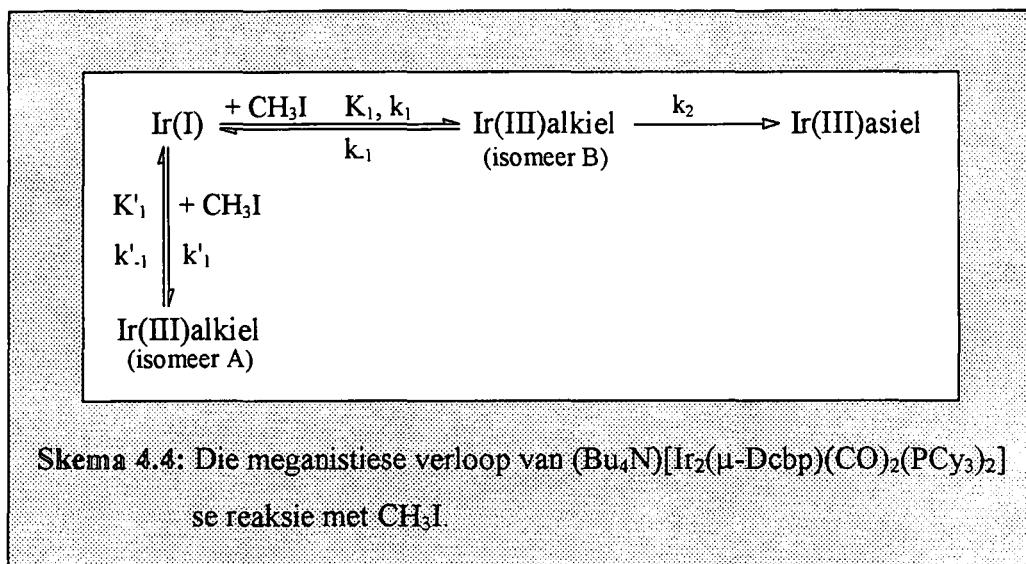
Die aktiveringsparameters vir hierdie oksidatiewe addisiereaksie dui op 'n assosiatiewe meganisme wat met oksidatiewe addisie versoenbaar is vanweë die bindingsvorming wat verwag word.

Die kinetiese resultate wat tydens hierdie studie verkry is, bevestig dus die voorgestelde reaksieskema in **Skema 4.1**. Geen uitsluitel kan op grond van hierdie studie se resultate aangaande die moontlikhede van gelyktydige addisie op beide of addisie op slegs een metaalioon gegee word nie.

4.5.2 Die oksidatiewe addisie van jodometaan aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$

Tydens die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ is daar soos reeds genoem twee onderskeibare tempostappe met beide IR en UV-sigspektrometrie waargeneem (**Paragraaf 4.4**). Die verskillende tempokonstantes is met behulp van IR-studies as alkiel- en asielvorming geïdentifiseer (**Figure 4.7 en 4.9**). Die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ verloop dus *via* 'n reaktiewe iridium(III)alkielintermediêr (**Skemas 4.2 en 4.4**). Daar bestaan ook eksperimentele getuienis vir 'n derde reaksie, 'n baie

vinnige oksidatiewe addisiereaksie wat lei tot die vorming van 'n iridium(III)alkielkompleks wat in ewewig met die uitgangskompleks verkeer.



Die verskil in die reaksietempo's van die alkielvorming (k_1/k_{-1} -pad) en die asielvorming (k_2 -pad) was van so 'n aard dat die alkiel- en asielvorming afsonderlik bestudeer kon word. Die baie vinnige oksidatiewe addisiereaksie (k'_1/k'_{-1} -pad) is met behulp van 'n staakvloei-apparaat ondersoek, maar geen sinvolle resultate kon verkry word nie. Die asielvorming (k_2 -pad) is nie breedvoerig bestudeer nie, aangesien die absorpsie-uitwykings oor die reaksietydperk te klein was. Tydens hierdie studie is daar dus hoofsaaklik op die oksidatiewe addisiereaksie gekonsentreer.

Die oksidatiewe addisiereaksie (k_1/k_{-1} -pad) is omkeerbaar en toon 'n eersteorde-afhanklikheid in jodometaan konsentrasie met 'n waargenome tempowet van

$$k_{wg} = k_1[\text{CH}_3\text{I}] + k_{-1} \quad \dots 4.26$$

'n Samevatting van die kinetiese data vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ word in Tabel 4.15 aangetoon.

Tabel 4.15: 'n Samevatting van die kinetiese resultate vir die oksidatiewe addisiereaksie (alkielvorming) van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ (25.0°C)

Oplosmiddel	$(10^2) k_1$ ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$(10^2) k_{-1}$ (s^{-1})	$K^{(a)}$ (M^{-1})
dichloormetaan	3.25(4)	2.30(5)	14.1(3)
tetrahydrofuraan	1.68(2)	0.29(2)	58(4)
chloroform	1.49(4)	1.12(5)	13.3(7)
1,2-dichlooretaan	1.26(1)	0.33(1)	38(1)
benseen	0.128(6)	0.292(8)	4.38(1)

(a) $K = k_1/k_{-1}$

Die asielvorming vind verder met behoud van die ewewigtoestand van die oksidatiewe addisiereaksie plaas. Soos reeds in Paragrafe 4.4.1.1 en 4.4.2.2 genoem stem die waargenome tempokonstantes vir die alkiel- en asielvorming van die IR-studies ooreen met dié van die UV-sigspektrometriese studies (Tabel 4.16).

Tabel 4.16: Vergelykende pseudo-eersteordetempokonstantes van die UV-sig- en IR-spektrometrie resultate vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ in dichloormetaan (25.0°C)

Reaksie	$(10^3) [\text{CH}_3\text{I}]$ (M)	UV $(10^3) k_{\text{net}}$ (s^{-1})	IR $(10^4) k_{\text{net}}$ (s^{-1})
Alkielvorming	1	26(1)	25(1)
Asielvorming	35	0.142(1)	0.11(3)

Die kinetiese resultate van hierdie studie stem ooreen met dié van soortgelyke dimeriese iridium(I)pirasoolkomplekse. So byvoorbeeld is daar ook twee onderskeibare stappe tydens die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CO})_4]$ waargeneem⁹. In laasgenoemde geval is die oksidatiewe addisie egter onomkeerbaar terwyl die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ omkeerbaar is. Die eerste reaksie van beide komplekse is afhanklik van die jodometaan-konsentrasie terwyl die tweede reaksie onafhanklik daarvan is. In

die geval van die $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CO})_4]$ -kompleks is 'n alkielproduk as die finale produk verkry terwyl 'n asielkompleks vir die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ -kompleks waargeneem is.

4.5.2.1 Invloed van die oplosmiddel

Solvolisereaksies is net soos in die geval van die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ -kompleks tussen die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ -kompleks en die onderskeie oplosmiddels waargeneem (Paragraaf 4.4.2.1). Bogenoemde waarneming is verder bevestig deur die kristalstruktuurbevestiging van 'n Vaska-tipe kompleks in plaas van 'n O_2 -adduk in Paragraaf 3.5. Die tempo van hierdie solvolisereaksies is egter 'n faktor 100 stadiger as die tempo van oksidatiewe addisie sodat dit nie die oksidatiewe addisietempo beïnvloed nie (Paragraaf 4.4.2.1). Die solvolisereaksies beïnvloed dus in hierdie geval nie die reaksiemeganisme soos in die geval van die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ -kompleks nie.

Uit Figuur 4.15 en Tabel 4.15 is dit duidelik dat beide die polariteit en die donositeit van die oplosmiddel 'n invloed op oksidatiewe addisie (alkielvorming) het. So byvoorbeeld is dit uit Tabel 4.15 duidelik dat die tempokonstante ongeveer 'n faktor 25 toeneem indien die reaksie in halogeneerde oplosmiddels (dichloormetaan) in plaas van benseen uitgevoer word. Oksidatiewe addisie word dus deur polêre oplosmiddels bevorder sodat die polariteit van die oplosmiddels wel 'n invloed op die tempo van oksidatiewe addisie het, alhoewel die invloed kleiner is as vir soortgelyke gerapporteerde gevalle (Paragraaf 4.5.1.1).

Die invloed van oplosmiddelpolariteit op die tempo van die oksidatiewe addisie is meer waarneembaar in die geval van die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ -kompleks in vergelyking met die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ -kompleks, maar is nog steeds nie baie groot nie. 'n Vergelyking van die K_1 -waardes in die onderskeie oplosmiddels toon dat oksidatiewe addisie in die geval van die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ -kompleks ongeveer 'n faktor 4 stadiger is as in die geval van die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ -kompleks. 'n Polêre oorgangstoestand, naamlik 'n konserte driesenteroorgangstoestand, (a) Figuur 4.17 (Paragraaf 4.5.1.1), kan soos in die geval van die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ -kompleks dus ook vir die oksidatiewe addisiereaksie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$, op grond van die klein oplosmiddeleffek, voorgestel word.

4.5.2.2 Aktiveringsparameters en die meganistiese implikasie daarvan

Soos reeds genoem in **Paragraaf 4.5.1.2** kan aktiveringsparameters gebruik word om die tipe aktivering in die oorgangstoestand te bepaal. Die aktiveringsparameters vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ (alkielvorming) word in **Tabel 4.17** aangetoon. Beide die voorwaartse (k_1) en die terugwaartse (k_{-1}) reaksie beskik oor positiewe ΔH^\ddagger -waardes terwyl die ΔS^\ddagger -waardes vir beide reaksies groot negatief is. 'n Verdere belangrike waarneming is dat die reduktiewe eliminasiestap (k_{-1}) deur negatiewe ΔS^\ddagger -waardes gekenmerk word terwyl positiewe ΔS^\ddagger -waardes vanweë bindingsbreking verwag sou word (**Paragraaf 4.5.1.2**).

Tabel 4.17: 'n Vergelyking van die ΔH^\ddagger - en ΔS^\ddagger -waardes vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan dimeriese iridium(I)pirasolaatkomplekse

Kompleks	Oplosmiddel		ΔH^\ddagger (kJ mol^{-1})	ΔS^\ddagger ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$	dichloormetaan	k_1	28(7)	-178(23)
		k_{-1}	17(9)	-238(30)
$[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CO})_4]$	tetrahidrofuraan	k_1	32(2)	-152(8)

Die matig positiewe ΔH^\ddagger -waarde en die groot negatiewe ΔS^\ddagger -waarde vir die oksidatiewe addisiereaksie (k_1 -pad) van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ is kenmerkend van assosiatiewe aktivering. Bogenoemde stem ooreen met die verwagte negatiewe ΔS^\ddagger -waarde wat vir oksidatiewe addisie vanweë die bindingsvorming tussen die metaalioon en die jodied- en metielfragment verwag word. Hierdie negatiewe ΔS^\ddagger -waarde is dan ook kenmerkend van 'n polêre oorgangstoestand (**Figuur 4.17**). Bogenoemde aktiveringsparameters vir oksidatiewe addisie (k_1 -pad) stem ooreen met die aktiveringsparameters wat deur Stobart en medewerkers vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan die soortgelyke $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CO})_4]$ -kompleks gerapporteer is (**Tabel 4.17**)⁹. Hierdie aktiveringsparameters stem verder ook ooreen met dié van die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ -kompleks (**Paragraaf 4.5.1.2**).

Die negatiewe ΔS^\ddagger -waarde wat vir die reduktiewe eliminasiestap (k_{-1} -pad) verkry is, is in teenstelling met die verwagte positiewe ΔS^\ddagger -waarde. 'n Positiewe ΔS^\ddagger -waarde word vir

reduktiewe eliminasië verwag aangesien die Ir-CH₃- en Ir-I-bindings tydens hierdie stap moet breek om CH₃I te vorm. Dissosiatiewe aktivering word dus vir die k₋₁-pad verwag. Die negatiewe ΔS[‡]-waarde dui egter op 'n assosiatiewe meganisme (waarskynlik deur middel van oplosmiddelkoördinasië) en dus is beide oksidatiewe addisië en reduktiewe eliminasië assosiatief van aard.

Die negatiewe ΔS[‡]-waarde vir die oksidatiewe addisiestap dui op 'n polêre oorgangstoestand wat kan wissel vanaf 'n konserte driesenteroorgangstoestand na 'n S_N2-tipe oorgangstoestand. Vir reduktiewe eliminasië (k₋₁) moet bindingsbreking met gelyktydige bindingsvorming gepaardgaan – 'n toestand wat maklik in terme van 'n konserte driesentermeganisme verreken kan word. Die oksidatiewe addisië- en reduktiewe eliminasiëreaksies beskik dus oor dieselfde oorgangstoestand, naamlik 'n konserte driesenteroorgangstoestand en sou hierdie beredenering ook in die konteks van mikroskopiese omkeerbaarheid verantwoord kan word. Die oksidatiewe addisiëreaksies (k₁-pad) van beide die dimeriese iridium(I)pirasolaatkomplekse wat tydens hierdie studie bestudeer is, beskik dus oor 'n konserte driesenteroorgangstoestand.

4.5.2.3 Invloed van die gebonde ligande

In Tabel 4.18 word die tempokonstantes van beide die (Bu₄N)[Ir₂(μ-Dcbp)(cod)₂]- en die (Bu₄N)[Ir₂(μ-Dcbp)(CO)₂(PCy₃)₂]-komplekse met mekaar vergelyk om die aktivering van die metaalioon ten opsigte van oksidatiewe addisië te bepaal.

Tabel 4.18: 'n Vergelyking van die vermoë van die gebonde cod-, CO en PCy₃-ligande om die metaal as nukleofiel tydens die oksidatiewe addisië van CH₃I aan (Bu₄N)[Ir₂(μ-Dcbp)(LL')₂] by 25.0 °C te aktiveer.

Oplosmiddel	cod (10 ²) k ₁ (M ⁻¹ s ⁻¹)	CO, PCy ₃ (10 ²) k ₁ (M ⁻¹ s ⁻¹)	Faktor wat cod meer reaktief is
chloroform	3.39(6)	1.49(4)	2.28
1,2-dichlooretaan	7.7(1)	1.26(1)	6.11
dichloormetaan	8.3(1)	3.25(4)	2.56

Uit die resultate in **Tabel 4.18** blyk dit dat die metaalione in die geval van die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ -kompleks effens meer as in die geval van die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ -kompleks geaktiveer is. Hierdie aktivering is kineties gesproke nie werklik noemenswaardig van aard nie. Daar kan dus nie met sekerheid gesê word of 'n verandering vanaf cod-ligande na karboniel- en fosfienligande 'n invloed op die tempo van oksidatiewe addisie het nie.

4.5.2.4 Samevatting

Die IR- sowel as die kinetiese studies dui daarop dat die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ via 'n reaktiewe iridium(III)alkielintermediêr verloop om 'n iridium(III)asielkompleks as finale produk te vorm (k_1/k_{-1} - en k_2 -paaie). Die baie vinnige oksidatiewe addisiestap (k_1'/k'_{-1} -pad) lei slegs tot die vorming van 'n iridium(III)alkielkompleks, moontlik vanweë die feit dat die karboniel- en metielgroepe *trans* ten opsigte van mekaar geleë is en daar dus geen karbonielinlassing/metielmigrasie kan plaasvind nie. Aangesien die oksidatiewe addisiereaksie (alkielvorming) 'n ewewig behels, is daar kompetisie vir die alkielintermediêr om die finale asielkompleks óf die uitgangskompleks te vorm, met ander woorde die k_2 - en k_{-1} stappe verkeer in kompetisie met mekaar (**Skemas 4.2 en 4.4**).

Bogenoemde oksidatiewe addisiereaksie word deur polêre oplosmiddels soos byvoorbeeld dichloormetaan bevorder. Hierdie oplosmiddeleffek is effens groter as wat vir die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ -kompleks waargeneem is, maar is nog steeds klein in vergelyking met die oplosmiddeleffek wat vir soortgelyke monomeriese komplekse waargeneem is. Alhoewel solvolisereaksies ook vir $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ waargeneem is, beïnvloed hierdie reaksies nie die tempo van oksidatiewe addisie nie, aangesien dit 'n faktor 100 stadiger as die tempo van oksidatiewe addisie is.

Die aktiveringsparameters vir die oksidatiewe addisie- sowel as die reduktiewe eliminasiereaksies dui op assosiatiewe aktivering. Hierdie waarneming is teenoorgesteld van dit wat verwag word aangesien reduktiewe eliminasië in beginsel dissosiatief geaktiveerd behoort te wees.

Die k_{-1} -stap (reduktiewe eliminasië) behels die breking van 'n Ir-I- en 'n Ir-C-binding en die vorming van 'n C-I-binding. Die gekoördineerde karboniel- en fosfienligande help bogenoemde

prosesse aangesien hul as π -akseptors kan optree. Die k_1 -tempo sal dus deur enigiets wat die elektrondigtheid vanuit die Ir-I- en Ir-C-bindings tydens die oorgangstoestand onttrek, bevoordeel word. Die k_2 -stap daarenteen behels die breking van 'n Ir-C-binding en die vorming van 'n C-C-binding. Ligande wat die elektrondigtheid op die iridium(III)metaalioon kan verhoog sal die Ir-C-binding verswak en karbonielinlassing/metielmigrasie bevoordeel. Die ligande se σ -doneringsvermoë speel dus hier 'n belangrike rol.

Hoofstuk 5

5.1	Inleiding	164
5.2	Geslaagdheid en wetenskaplike belang van ondersoek	164
5.3	Toekomstige navorsing	166

5

Evaluasie van die ondersoek

5.1 Inleiding

Die breë doelstellings van hierdie studie (Paragraaf 4.1) was om deur middel van vaste toestand en kinetiese studies die redelik onbekende veld van dimeriese iridium(I)pirasolaatkomplekse te betree. Daar is verder ook gepoog om 'n bydrae te lewer ten opsigte van die uitbouing van die kennis betreffende hierdie taamlik onbekende navorsingsveld.

Die wetenskaplike belang en die geslaagdheid van die verskillende fasette van hierdie studie word in die volgende paragrawe geëvalueer. Verwante navorsing asook navorsing voortvloeiend uit hierdie studie sal ook aandag in hierdie hoofstuk geniet.

5.2 Geslaagdheid en wetenskaplike belang van die ondersoek

Hierdie ondersoek het getoon dat dimeriese iridium(I)pirasolaatkomplekse van die tipe $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{LL}')_2]$ ($\text{LL}' = \text{cod}$; $\text{L} = \text{CO}$ en $\text{L}' = \text{PCy}_3$) net soos monomeriese rodium(I)- en iridium(I)komplekse oksidatiewe addisie met jodometaan kan ondergaan. Die dimeriese iridium(I)pirasolaatkomplekse wat tydens hierdie studie berei is, is met behulp van IR, KMR, elementanalises en UV-sigspektrometrie gekarakteriseer (Paragrawe 3.4.1 en 3.4.2 asook Tabele 4.1 en 4.4). Alhoewel daar nie tydens hierdie studie daarin geslaag kon word om die kristalstrukture van die uitgangskomplekse of van die oksidatiewe addisieprodukte te bepaal nie, is die kristalstrukturbepaling van die *trans*- $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ -kompleks suksesvol voltooi (Paragraaf 3.5). Hierdie kristalstrukturbepaling is van groot belang, aangesien solvolisereaksies met die oplosmiddels vir beide die $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ - en $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ -komplekse waargeneem is (Paragrawe 4.3.1.1 en 4.4.2.1).

Die kinetiese resultate van die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ dui daarop dat oksidatiewe addisie *via* 'n direkte sowel as 'n oplosmiddelondersteunde pad kan plaasvind (**Paragraaf 4.3**). Oksidatiewe addisie vind egter hoofsaaklik *via* die direkte pad plaas aangesien die direkte pad 'n faktor 10 - 40 vinniger as die oplosmiddelondersteunde pad is. Die waargenome solvolisereaksies toon isosbestiese punte wat daarop dui dat slegs een produk tydens hierdie reaksies gevorm word. Uit verdere ondersoek het dit geblyk dat die gesolveerde kompleks verder met CH_3I kan reageer om dieselfde oksidatiewe addisieproduk te vorm as wat langs die direkte pad verkry is. Die waargenome oplosmiddeleffek wat nie in terme van die onderskeie oplosmiddels se eienskappe verklaar kan word nie, tesame met die groot negatiewe aktiveringsentropie dui op 'n konserte driesentermeganisme vir bogenoemde oksidatiewe addisiereaksie.

Die teenwoordigheid van karbonielgroepe in $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ het, behalwe vir die aanvanklike oksidatiewe addisie, ook tot karbonielinlassing/metielmigrasie gelei (**Paragraaf 4.4**). Tydens die eerste stap addeer CH_3I oksidatief aan die dimeriese iridium(I)kompleks met die vorming van 'n reaktiewe iridium(III)alkielkompleks. IR-studies dui daarop dat die reaktiewe iridium(III)alkielkompleks deur middel van karbonielinlassing/metielmigrasie na 'n iridium(III)asielkompleks omgeskakel word. Die ewewig tydens die oksidatiewe addisiestap bly egter tydens die asielvorming behoue. Die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ is omkeerbaar en word deur polêre oplosmiddels soos dichloormetaan versnel. Die aktivering van beide die oksidatiewe addisie- sowel as die reduktiewe eliminasie-reaksies is assosiatief van aard, in teenstelling met die verwagte assosiatiewe aktivering vir oksidatiewe addisie en dissosiatiewe aktivering vir reduktiewe eliminasië. Hier is dus slegs een oorgangstoestand, waarskynlik 'n polêre driesenteroorgangstoestand, ter sprake.

Die resultate van hierdie ondersoek het getoon dat daar 'n ooreenkoms met die chemiese eienskappe van soortgelyke dimeriese iridium(I)pirasolaatkomplekse van die tipe $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2\text{L}_4]$ ($\text{L}_2 = \text{cod}$; $\text{L} = \text{CO}$) bestaan. Daar is bevind dat CH_3I tydens hierdie tipe oksidatiewe addisiereaksies fragmenteer om as 'n metiel- en 'n jodiedfragment aan die onderskeie metaalione te addeer met of sonder die vorming van M-M-bindings (**Paragraaf 2.6**). Jodometaan addeer verder onomkeerbaar in 'n tweestapreaksie aan $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{CO})_4]$ maar omkeerbaar aan $[\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{cod})_2]$. Die resultate van die kinetiese studies dui daarop dat die eerste stap van die

jodometaan-konsentrasie afhanklik is. Daar is egter nog baie min bekend oor die kinetika en meganismes van hierdie tipe oksidatiewe addisiereaksies en daar is nog steeds vrae wat onbeantwoord bly.

Hierdie navorsingstudie kan dus as geslaagd beskou word aangesien die meeste van die doelwitte wat aan die begin van hierdie studie voorgehou is, bereik is.

5.3 Toekomstige navorsing

Sommige van die resultate in hierdie studie skep die moontlikheid vir verdere ondersoeke in die toekoms. So byvoorbeeld kan verdere aandag aan die struktuurbevestigings van beide die uitgangskomplekse en die oksidatiewe addisieprodukte geskenk word om sodoende meer duidelikheid oor die voorgestelde addisieprodukte en meganisme te verkry. 'n Hoëdrukstudie en die bepaling van die reaksievolumes van die onderskeie komplekse wat tydens hierdie studie bestudeer is, is belangrike aspekte wat nog ondersoek moet word. Hierdie resultate sal as verdere konkrete bewyse vir die voorgestelde reaksiemeganisme dien sodat redelike sekerheid oor die tipe meganisme verkry kan word. Verskeie ander tegnieke soos veral ^{31}P -KMR, Diode-reeks-spektrofotometers en Globale analise programme kan gebruik word om meer lig te werp op die bestaan van intermediêre spesies asook die asielvorming wat tydens die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ waargeneem is.

Die onsekerheid rakende die wyse van oksidatiewe addisie, naamlik:

- a) gelyktydig op beide metaalione,
- b) addisie op slegs een metaalioon, of
- c) eers op die een metaalioon en dan op die ander, kan met behulp van ^{31}P -KMR-studies bepaal word.

Die onderlinge ooreenkomste tussen monomeriese rodium(I)- en iridium(I)komplekse en dimeriese pirasolaatkomplekse van dieselfde metale maak dit moontlik om die eienskappe van soortgelyke pirasolaatkomplekse te voorspel. So byvoorbeeld is die bereiding van soortgelyke pirasolaatkomplekse met verskillende pirasolaatdonoratome soos byvoorbeeld P-N en S-N 'n

verdere moontlikheid. Sodoende kan die invloed van die onderskeie pirasolaatdonoratome op die tempo van oksidatiewe addisie bestudeer word en kan die resultate vergelyk word met dié wat vir monomeriese komplekse verkry is. Verwante triasole kan ook deel van bogenoemde studie uitmaak.

Aangesien slegs een fosfienkompleks tydens hierdie studie bestudeer is, kon geen noemenswaardige afleidings in verband met die steriese invloed van die gebonde ligande gemaak word nie. Daar is beslis ruimte vir verdere navorsing op hierdie gebied. Hierdie studie kan later ook uitgebrei word na die ooreenstemmende arsiën- en stibiënkomplekse om 'n vergelyking te tref tussen die invloed van fosfiene, arsiene en stibiene op die tempo van oksidatiewe addisie. Verder kan die invloed van sterk σ -donors soos byvoorbeeld isosianiede op die basisiteit van die betrokke metaalione ook bestudeer word.

Die katalitiese vermoëns van hierdie komplekse asook die katalitiese effek van haliedione op hierdie sisteme is nie tydens hierdie studie aangespreek nie en kan 'n moontlike fokuspunt vir verdere studies wees.

Dit is ten slotte 'n uitdaging om dimeriese rodium(I)- en iridium(I)pirasolaatkomplekse te berei en te bestudeer vanweë die unieke aard en katalitiese vermoëns van hierdie tipe komplekse.

Bylae

A	Tabelle van kristalstruktuur	169
B	Suiwering van oplosmiddels	173
C	Teoretiese aspekte van kinetika	176
D	Kinetiese data	191

A

Tabelle van kristalstruktuur

Tabel A.1: Fraksionele atoomkoördinate ($\times 10^4$) en die temperatuurfaktore ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) vir $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ met die standaardafwyking in hakies.

Atoom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Ir	5000	5000	5000	28(1)
P(1)	7021(1)	5293(1)	7041(1)	29(1)
Cl	3518(8)	4284(8)	6013(8)	37(4)
O	3138(30)	3977(22)	6200(30)	38(5)
C	3957(24)	4523(21)	5708(21)	20(8)
C(11)	7548(5)	3530(4)	6954(4)	32(1)
H(11)	8455(5)	3749(4)	7786(4)	38 ^(a)
C(12)	6451(5)	2583(4)	7077(5)	43(1)
H(12A)	6312(5)	3102(4)	7994(5)	51 ^(a)
H(12B)	5526(5)	2372(4)	6287(5)	51 ^(a)
C(13)	6962(6)	1172(4)	7007(5)	51(1)
H(13A)	7838(6)	1379(4)	7849(5)	61 ^(a)
H(13B)	6225(6)	566(4)	7042(5)	61 ^(a)
C(14)	7258(6)	369(4)	5635(5)	51(1)
H(14A)	7611(6)	-512(4)	5635(5)	61 ^(a)
H(14B)	6362(6)	91(4)	4796(5)	61 ^(a)
C(15)	8360(6)	1281(4)	5502(5)	51(1)
H(15A)	8493(6)	750(4)	4583(5)	61 ^(a)
H(15B)	9285(6)	1485(4)	6290(5)	61 ^(a)
C(16)	7864(5)	2706(4)	5567(5)	44(1)
H(16A)	8613(5)	3306(4)	5541(5)	52 ^(a)
H(16B)	6996(5)	2504(4)	4718(5)	52 ^(a)
C(21)	8702(5)	6301(4)	7243(4)	34(1)
H(21)	8717(5)	5916(4)	6253(4)	41 ^(a)
C(22)	8680(5)	7920(4)	7687(5)	43(1)
H(22A)	7776(5)	8048(4)	7071(5)	51 ^(a)
H(22B)	8736(5)	8394(4)	8691(5)	51 ^(a)

Tabel A.1: Vervolg

Atoom	x/a	y/b	z/c	U_{ekw}
C(23)	9944(6)	8620(5)	7538(6)	62(2)
H(23A)	9830(6)	8212(5)	6515(6)	75 ^(a)
H(23B)	9933(6)	9654(5)	7868(6)	75 ^(a)
C(24)	11367(6)	8395(5)	8399(6)	65(2)
H(24A)	11542(6)	8912(5)	9434(6)	78 ^(a)
H(24B)	12136(6)	8792(5)	8213(6)	78 ^(a)
C(25)	11399(5)	6808(5)	8005(6)	57(2)
H(25A)	12308(5)	6701(5)	8632(6)	68 ^(a)
H(25B)	11348(5)	6314(5)	7003(6)	68 ^(a)
C(26)	10152(5)	6106(5)	8166(5)	47(1)
H(26A)	10182(5)	5078(5)	7865(5)	56 ^(a)
H(26B)	10250(5)	6539(5)	9185(5)	56 ^(a)
C(31)	6673(5)	6103(4)	8756(4)	33(1)
H(31)	5911(5)	5389(4)	8633(4)	40 ^(a)
C(32)	7904(5)	6295(5)	10144(4)	42(1)
H(32A)	8289(5)	5397(5)	9985(4)	50 ^(a)
H(32B)	8679(5)	7051(5)	10389(4)	50 ^(a)
C(33)	7373(6)	6695(5)	11384(4)	55(1)
H(33A)	8178(6)	6842(5)	12266(4)	66 ^(a)
H(33B)	6655(6)	5901(5)	11168(4)	66 ^(a)
C(34)	6714(6)	8053(5)	11644(5)	58(2)
H(34A)	6331(6)	8244(5)	12412(5)	70 ^(a)
H(34B)	7458(6)	8871(5)	11967(5)	70 ^(a)
C(35)	5512(6)	7903(5)	10272(5)	53(1)
H(35A)	5156(6)	8817(5)	10452(5)	64 ^(a)
H(35B)	4715(6)	7168(5)	10023(5)	64 ^(a)
C(36)	6011(5)	7491(4)	9001(4)	44(1)
H(36A)	6726(5)	8277(4)	9196(4)	52 ^(a)
H(36B)	5193(5)	7336(4)	8125(4)	52 ^(a)

(a) isotropiese temperatuurfaktor

Die ekwivalente isotropiese U is gedefinieer as een derde van die waargenome geortogonaliseerde

$$U_{ij} \text{ tensor naamlik: } U_{ekw} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} (a_i^* a_j^*) (a_i a_j)$$

Tabel A.2: Anisotropiese temperatuurfaktore ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) vir $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ met die standaardafwyking in hakies.

Atoom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ir	26(1)	35(1)	23(1)	14(1)	6(1)	4(1)
P(1)	29(1)	32(1)	25(1)	14(1)	7(1)	5(1)
Cl	28(8)	72(5)	41(3)	48(3)	18(5)	-14(4)
O	32(12)	69(10)	51(5)	53(6)	25(6)	-10(7)
C	18(14)	63(7)	28(8)	55(5)	25(8)	-22(7)
C(11)	26(3)	36(2)	31(2)	16(2)	6(2)	7(2)
C(12)	47(4)	36(2)	52(3)	23(2)	21(2)	4(2)
C(13)	53(4)	39(2)	62(3)	28(2)	14(3)	4(2)
C(14)	58(4)	33(2)	52(3)	17(2)	10(3)	9(2)
C(15)	46(4)	44(3)	55(3)	16(2)	18(3)	11(2)
C(16)	46(4)	39(2)	48(3)	18(2)	20(2)	7(2)
C(21)	28(3)	38(2)	35(2)	20(2)	6(2)	4(2)
C(22)	32(3)	40(2)	62(3)	28(2)	16(2)	8(2)
C(23)	47(4)	50(3)	109(4)	50(3)	32(3)	8(3)
C(24)	32(4)	62(3)	96(4)	42(3)	10(3)	-7(3)
C(25)	23(4)	63(3)	83(4)	38(3)	9(3)	5(3)
C(31)	30(3)	38(2)	30(2)	14(2)	8(2)	0(2)
C(32)	43(4)	52(2)	30(2)	20(2)	10(2)	7(2)
C(33)	58(4)	70(3)	30(3)	22(2)	8(2)	0(3)
C(34)	64(4)	62(3)	37(3)	6(2)	25(3)	-6(3)
C(35)	48(4)	59(3)	46(3)	15(2)	20(3)	11(2)
C(36)	47(4)	45(2)	34(2)	13(2)	14(2)	10(2)

Tabel A.3: Bindingsafstande vir $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ met die standaardafwyking in hakies.

Binding	Bindingsafstand (\AA)	Binding	Bindingsafstand (\AA)
Ir-C	1.64(2)	C(16)-C(15)	1.525(6)
Ir-P(1)	2.3391(14)	C(21)-C(26)	1.523(6)
Ir-P(1')	2.3391(14) ^(a)	C(21)-C(22)	1.527(6)
Ir-Cl	2.355(7)	C(22)-C(23)	1.518(7)
P(1)-C(11)	1.856(4)	C(23)-C(24)	1.490(7)
P(1)-C(21)	1.847(5)	C(24)-C(25)	1.504(7)

Tabel A.3: Vervolg

Binding	Bindingsafstand (Å)	Binding	Bindingsafstand (Å)
P(1)-C(31)	1.842(4)	C(26)-C(25)	1.512(7)
C-O	1.33(3)	C(31)-C(32)	1.520(6)
C(11)-C(16)	1.526(6)	C(31)-C(36)	1.532(6)
C(12)-C(13)	1.516(6)	C(32)-C(33)	1.498(6)
C(12)-C(11)	1.517(6)	C(34)-C(35)	1.508(7)
C(13)-C(14)	1.499(7)	C(34)-C(33)	1.503(7)
C(14)-C(15)	1.504(7)	C(36)-C(35)	1.507(6)

(a) P1' is simmetrie verwant

Tabel A.4: Bindingshoeke vir $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ met die standaardafwyking in hakies.

Binding	Hoek (°)	Binding	Hoek (°)
C-Ir-Cl	176.1(7)	C(22)-C(21)-P(1)	113.6(3)
P(1)-Ir-C	89.1(8)	C(23)-C(22)-C(21)	110.8(4)
P(1')-Ir-C	90.9(8) ^(a)	C(23)-C(24)-C(25)	111.2(4)
P(1')-Ir-P(1)	180.0	C(24)-C(25)-C(26)	111.6(4)
P(1')-Ir-Cl	91.2(2)	C(24)-C(23)-C(22)	112.1(4)
P(1)-Ir-Cl	88.8(2)	C(26)-C(21)-C(22)	109.2(3)
O-C-Ir	173(3)	C(26)-C(21)-P(1)	118.6(3)
C(11)-P(1)-Ir	112.29(13)	C(31)-P(1)-C(21)	110.0(2)
C(11)-C(16)-C(15)	111.2(3)	C(31)-P(1)-C(11)	103.7(2)
C(12)-C(11)-C(16)	110.7(3)	C(31)-P(1)-Ir	112.62(14)
C(12)-C(11)-P(1)	114.0(3)	C(32)-C(33)-C(34)	111.8(4)
C(13)-C(12)-C(11)	110.9(4)	C(32)-C(31)-C(36)	110.5(3)
C(14)-C(13)-C(12)	111.1(4)	C(32)-C(31)-P(1)	116.8(3)
C(14)-C(15)-C(16)	110.5(4)	C(33)-C(32)-C(31)	110.4(4)
C(15)-C(14)-C(13)	111.6(4)	C(34)-C(35)-C(36)	112.0(4)
C(16)-C(11)-P(1)	110.2(3)	C(35)-C(34)-C(33)	111.0(4)
C(21)-P(1)-Ir	114.56(13)	C(35)-C(36)-C(31)	110.4(4)
C(21)-P(1)-C(11)	102.8(2)	C(36)-C(31)-P(1)	114.7(3)
C(21)-C(26)-C(25)	111.0(4)		

(a) P1' is simmetrie verwant

B Suiwering van oplosmiddels^{1,2}

B.1 Asetonitriël

Die algemene onsuiverhede in kommersiële asetonitriël is hoofsaaklik water, ammoniak, asynsuuramied en ammoniumasetaat. Die water in die asetonitriël is verwyder deur die asetonitriël met silikajel op te skud. Die silikajel is afgefiltreer en die asetonitriël is saam met CaH_2 geroer totdat geen H_2 -gas vorming meer plaasgevind het nie. Die asetonitriël is oor CaH_2 gedistilleer en die eerste fraksie distillaat is geïgnoreer.

B.2 Asetoon

Analitiese graad asetoon bevat minder as 1 % organiese onsuiverhede, maar kan tot 1 % water bevat. Die hoof onsuiverheid in asetoon is mesitieloksied. Die water in die asetoon is met droë K_2CO_3 (gedroog by 200 - 300 °C) verwyder deur die asetoon oor die K_2CO_3 in 'n geslote houër te laat staan. Die K_2CO_3 is na 12 ure afgefiltreer. Die organiese onsuiverhede is met behulp van verpoeierde NaI verwyder. Verpoeierde NaI (100 g) is by verhitte asetoon (400 g, 65 °C) gevoeg. Nadat die NaI opgelos is, is die oplossing in 'n ys en sout mengsel tot -8 °C afgekoel. Asetoon vorm 'n verbinding met NaI en die gevormde kristalle, $\text{NaI}\cdot 3(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, is afgefiltreer. Die kristalle is gesmelt en die oplossing is onder stikstof gedistilleer en die eerste fraksie distillaat is geïgnoreer. Die gedistilleerde asetoon is in 'n glashouer onder stikstof gestoor en die glashouer is met parafilm geseël.

¹ Perrin, D.D.; Armarego, W.L.F.; *Purification of Laboratory Chemicals*, Third Edition; Pergamon Press: Oxford, 1988.

² Gordon, A.J.; Ford, R.A.; *The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques and References*; John Wiley and Sons: New York, 1972.

B.3 Benseen

Die algemene onsuiverhede in benseen is water, tiofeen en olefiniese onsuiverhede. Die onsuiverhede in benseen is verwyder deur die benseen met gekonsentreerde swaelsuur in 'n skeitregter op te skud (~150 cm³ H₂SO₄ per liter benseen). Die suurlaag is verwyder totdat geen verkleuring meer plaasgevind het nie (H₂SO₄ kleur geel in die teenwoordigheid van tiofeen). Die benseen is daarna opeenvolgend met water en verdunde NaOH opgeskud om enige oorblywende suur te neutraliseer. Die benseen is oor CaCl₂ gedroog en oor natriummetaal gedistilleer. 'n Blou ketielverbinding (natriummetaal en bensofenoon) vorm wanneer die benseen droog is. Die eerste fraksie distillaat is geïgnoreer.

B.4 Chloroform

Chloroform reageer stadig met lig wanneer dit aan lig en lug blootgestel word om hoofsaaklik fosgeen, Cl₂ en HCl te vorm. Kommersiële chloroform kan tot 1 % etanol bevat om dit te stabiliseer en lugoksidase na fosgeen te verhoed. Die etanol in die chloroform is verwyder deur die chloroform met water (500 cm³ water per liter chloroform) op te skud. Die chloroform is daarna oor K₂CO₃ gedroog en oor P₂O₅ gedistilleer. Die suiwer chloroform is in 'n donker bottel onder 'n stikstof atmosfeer gestoor nadat die eerste fraksie distillaat geïgnoreer is.

B.5 1,2-Dichlooretaan

Die algemeenste onsuiverhede in 1,2-dichlooretaan is hoofsaaklik karboniel- en chloorverbindinge afkomstig van die etileen wat vir die vervaardiging van 1,2-dichlooretaan gebruik word. 1,2-Dichlooretaan bevat ook alkohol as 'n oksidasie inhibeerder.

Die 1,2-dichlooretaan is met klein porsies gekonsentreerde H₂SO₄ opgeskud om die onsuiverhede te verwyder. Die proses is herhaal totdat die suurlaag kleurloos was. Die

1,2-dichlooretaan is daarna met water, NaHCO_3 (5 %) en laastens weer met water gewas. Die 1,2-dichlooretaan is met behulp van CaCl_2 gedroog en oor CaH_2 gedistilleer. Die eerste fraksie distillaat is geïgnoreer.

B.6 Dichloormetaan

Die onsuiverhede in die dichloormetaan is verwyder deur die dichloormetaan met klein porsies gekonsentreerde H_2SO_4 op te skud. Die suurlaag is verwyder totdat dit kleurloos was. Die dichloormetaan is opeenvolgend met water, NaHCO_3 (5 %) en laastens weer met water gewas. Die dichloormetaan is oor CaCl_2 gedroog en oor CaH_2 gedistilleer. Die eerste fraksie distillaat is geïgnoreer en die dichloormetaan is in 'n donker bottel onder 'n stikstof atmosfeer gestoor.

B.7 Tetrahydrofuraan

Die algemene onsuiverhede in tetrahydrofuraan is hoofsaaklik water. Die tetrahydrofuraan is oor KOH gedroog en oor natriummetaal gedistilleer. Die tetrahydrofuraan neem die kenmerkende blou kleur van die ketielverbinding wat vorm as gevolg van die reaksie tussen natriummetaal en bensofenoon aan indien dit droog is.

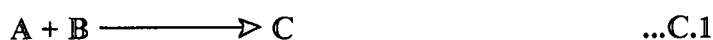
C Teoretiese aspekte van kinetika

C.1 Inleiding¹

Reaksiëkinetika behels die bestudering van die tempo van chemiese reaksies asook die meganisme waarvolgens reaksies plaasvind. Die invloed van verskeie faktore soos byvoorbeeld die konsentrasie van die uitgangstowwe en die produkte, temperatuur, pH, ioniese sterkte en druk op die tempo van reaksies word ook bestudeer. Hierdie resultate is belangrike hulpmiddels wat gebruik word om die meganisme waarvolgens 'n reaksie plaasvind te bepaal. Eksperimenteel behels dit die presiese bepaling van die konsentrasie van die reagerende spesies as 'n funksie van tyd. Die eksperimenteel bepaalde kinetiese resultate word gebruik om 'n tempowet af te lei wat 'n aanduiding gee van die tipe meganisme wat die betrokke reaksie volg.

C.2 Tempowet en tempokonstantes^{1,2,3,4}

Die tempo van 'n reaksie word gedefinieer as die tempo waarteen die konsentrasie van enige van die reagerende spesies verander. Vir die reaksie



¹ Latham, J.L.; Burgess, A.E.; *Elementary Reaction Kinetics*, Third Edition; Butterworths: Londen, 1977.

² Benson, S.W.; *The Foundation of Chemical Kinetics*; McGraw-Hill Book Company: New York, 1960.

³ Wilkins, R.G.; *The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*; Allyn and Bacon Incorporated: Boston, 1974.

⁴ Maron, S.H.; Lando, J.B.; *Fundamentals of Physical Chemistry*; Macmillan Publishing Company Incorporated: New York, 1974.

kan die tempo van die reaksie uitgedruk word in terme van die verdwyning van A of B of die vorming van C.

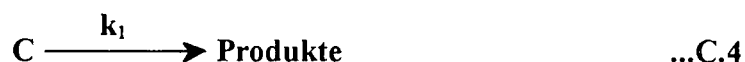
$$\text{Tempo} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} \quad \dots\text{C.2}$$

Die tempo van **Vergelyking C.1** word in terme van A en B uitgedruk. 'n Tipiese tempowet vir so 'n reaksie word deur **Vergelyking C.3** gegee. In **Vergelyking C.3** is k die tempokonstante, en a en b stel die orde van die reaksie met betrekking tot A en B se konsentrasies voor.

$$\text{Tempo} = k[A]^a[B]^b \quad \dots\text{C.3}$$

C.3 Eersteordereaksies^{2,5}

Beskou die volgende reaksie



Die tempowet vir bogenoemde reaksie word in **Vergelyking C.5** aangetoon.

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_1[C] \quad \dots\text{C.5}$$

Integrasie van **Vergelyking C.5** tussen die grense $[C]_0$ tot $[C]$ vir tyd = 0 tot tyd = t lewer **Vergelyking C.6**.

⁵ Connors, K.A.; *Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution*; V.C.H. Publishers Incorporated: New York, 1990.

$$\ln[C] = -k_1 t + \ln[C]_0 \quad \dots C.6$$

Die Beer-Lambertwet maak dit moontlik om die konsentrasieverandering met behulp van spektrofotometriese metodes te bepaal. Uit **Vergelyking C.6** en die Beer-Lambertwet kan die volgende verband verkry word:

$$\begin{aligned} \ln(A - A_\infty) &= -k_1 t + \ln(A_0 - A_\infty) \\ A - A_\infty &= e^{-k_1 t} (A_0 - A_\infty) \\ \therefore A &= A_\infty + (A_0 - A_\infty) e^{-k_1 t} \\ &= A_\infty - (A_\infty - A_0) e^{-k_{wg} t} \end{aligned} \quad \dots C.7$$

Die absorpsie teen tyd data vir die reaksies waarvan die tempokonstantes bepaal moet word, is met behulp van 'n nie-lineêre kleinste kwadrateprogram aan **Vergelyking C.7** gepas om die waarde van k_{wg} te bepaal. Al die waargenome tempokonstantes in hierdie ondersoek is met behulp van hierdie metode bepaal.

C.4 Pseudo-eersteordereaksies (monovariansie)^{2,5}

Veronderstel dat die chemiese reaksie in **Vergelyking C.8** deur die tweedeordetempowet in **Vergelyking C.9** voorgestel word.



$$R = k[A][B] \quad \dots C.9$$

Die tempowet in **Vergelyking C.9** kan vereenvoudig word deur die konsentrasies van al die reagense (behalwe een) baie hoog te maak, sodat die aanname gemaak kan word dat die konsentrasies binne die verloop van die reaksie konstant sal bly. Indien daar gevind word dat die reaksie eersteorde met betrekking tot die reagens met die laagste konsentrasie is, word gesê dat die reaksie onder pseudo-eersteordekondisies verloop.

In die praktyk word die konsentrasie-afhanklikheid van die reagense met behulp van die isolasie- of monovariansiemetode bepaal. Volgens hierdie metode word die kinetiese eksperimente van die reaksie in **Vergelyking C.8** by kondisies waar $[B] \gg [A]$ uitgevoer. Dit bring mee dat $[B]$ tydens die reaksie konstant bly sodat die tempowet in **Vergelyking C.9** na **Vergelyking C.10** vereenvoudig.

$$R = k_{wg}[A] \quad \dots C.10$$

waar

$$k_{wg} = k[B] \quad \dots C.11$$

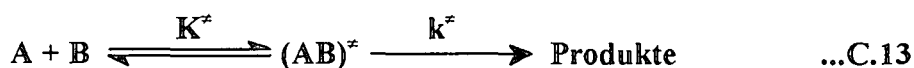
k_{wg} is die waargenome pseudo-eersteordetempokonstante vir die reaksie. Die waarde van k_{wg} word by verskillende konsentrasies bepaal. 'n Grafiek van k_{wg} teen $[B]$ sal volgens **Vergelyking C.11** lineêr wees met 'n helling gelyk aan k indien die reaksie eersteorde in B se konsentrasie ($[B]$) is. Uit **Vergelyking C.11** blyk dit ook dat hierdie grafiek deur die oorsprong sal gaan. Indien die grafiek egter nie deur die oorsprong gaan nie, kan dit beteken dat 'n tweede reaksie wat onafhanklik van $[B]$ is, ook plaasvind, waarna **Vergelyking C.11** na **C.12** verander. Die afsnit van hierdie grafiek sal die waarde van die tempokonstante k_2 verteenwoordig.

$$k_{wg} = k_1[B] + k_2 \quad \dots C.12$$

C.5 Aktiveringsparameters, ΔH^\ddagger en ΔS^\ddagger ^{3,4}

Die tempo van 'n chemiese reaksie neem gewoonlik toe met 'n toename in die temperatuur waarby die reaksie gevolg word. Die aktiveringsparameters, ΔH^\ddagger en ΔS^\ddagger , kan vanaf die verband tussen fisiese eienskappe soos temperatuur en die reaksietempo bepaal word.

Die berekening van die aktiveringsparameters vanaf kinetiese resultate verskaf inligting aangaande die meganisme wat tydens die betrokke reaksie gevolg is. Die aktiveringsentalpie, ΔH^\ddagger , lewer nie veel inligting aangaande die meganisme waarvolgens 'n reaksie plaasvind nie. Die aktiveringsentropie, ΔS^\ddagger , daarenteen lewer meer inligting in hierdie verband aangesien negatiewe ΔS^\ddagger -waardes op assosiatiewe aktivering (bindingsvorming) dui terwyl positiewe waardes op dissosiatiewe aktivering (bindingsbreking) dui. Die aktiveringsparameters kan met behulp van die oorgangstoestandteorie bereken word^{6,7}. Die oorgangstoestandteorie postuleer dat 'n geaktiveerde kompleks of oorgangstoestand, $(AB)^\ddagger$, in ewewig met die reagense A en B (Vergelyking C.13) verkeer, en dat die reaksietempo wat waargeneem word die ontbindingstempo van die geaktiveerde kompleks is.



waar K^\ddagger = ewewigskonstante

Vir Vergelyking C.13 geld:

$$K^\ddagger = \frac{[(AB)^\ddagger]}{[A][B]} \quad \dots\text{C.14}$$

$$k = K^\ddagger k^\ddagger \quad \dots\text{C.15}$$

Eyering^{6,7} het bewys dat die tempokonstante, k^\ddagger , van enige reaksie deur Vergelyking C.16 voorgestel kan word.

⁶ Eyering, H.; *J. Chem. Phys.* 1953, 3, 107.

⁷ Eyering, H.; Wynne-Jones; *J. Chem. Phys.* 1953, 3, 492.

$$k^\ddagger = \frac{k_b T}{h} \quad \dots \text{C.16}$$

waar k_b = Boltzman se konstante

h = Planck se konstante

T = temperatuur in Kelvin

Die tweedeordetempokonstante, k , kan dus as volg voorgestel word:

$$k = \left[\frac{k_b T}{h} \right] K^\ddagger \quad \dots \text{C.17}$$

Vanuit termodinamiese beginsels word die verandering in die Gibbs-vryenergie van aktivering, ΔG^\ddagger , deur **Vergelyking C.18** gegee.

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger \quad \dots \text{C.18}$$

waar R = universele gaskonstante

ΔG^\ddagger kan ook in terme van aktiveringsentalpie en aktiveringsentropie uitgedruk word.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad \dots \text{C.19}$$

Dus uit **Vergelyking C.18** en **C.19** is:

$$K^\ddagger = e^{\left[\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right]} \quad \dots \text{C.20}$$

Met instelling van **Vergelyking C.20** in **C.19**, word **Vergelyking C.21** verkry, naamlik:

$$k = \frac{k_b T}{h} e^{\left[\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right]} \quad \dots C.21$$

Die Eyringverband in **Vergelyking C.22** word deur die herrangskikking van **Vergelyking C.21** verkry.

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_b}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad \dots C.22$$

Die waardes van ΔH^\ddagger en ΔS^\ddagger kan eksperimenteel verkry word deur 'n grafiek van $\ln\frac{k}{T}$ teen $\frac{1}{T}$ te plot. Die waarde van ΔH^\ddagger kan uit die helling $\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{R}\right)$ bereken word terwyl ΔS^\ddagger uit die afsnit $\left(\ln\left(\frac{k_b}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)$ van die grafiek bereken kan word. Die waardes van ΔH^\ddagger en ΔS^\ddagger is ook bepaal deur die waardes van k by verskillende temperature met behulp van 'n nie-lineêre kleinste kwadrateprogram in **Vergelyking C.22** te pas.

C.6 Spektrofotometriese bepaling van die ewewigskonstante van 'n reaksie

Beskou die volgende ewewigsreaksie tussen 'n kompleks (M) en 'n ligand (L):



Die ewewigskonstante van bogenoemde reaksie word deur **Vergelyking C.24** gegee.

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad \dots C.24$$

Volgens die Beer-Lambertwet geld **Vergelyking C.25** vir die waargenome absorpsie (A_{wg}):

$$A_{wg} = \epsilon_M [M] + \epsilon_{ML} [ML] \quad \dots C.25$$

waar A_{wg} = waargenome absorpsie

ϵ_M = molare uitdowingskoeffisiënt van M

ϵ_{ML} = molare uitdowingskoeffisiënt van ML

Volgens die wet van Guldberg en Waage (wet van die behoud van massa) geld **Vergelyking C.26** vir die totale metaalkonsentrasie:

$$[M]_t = [M] + [ML] \quad \dots C.26$$

waar $[M]_t$ = totale konsentrasie absorberende M

$[M]$ = konsentrasie van die metaalkompleks

$[ML]$ = konsentrasie van die ML-kompleks

$[M]$ en $[ML]$ kan onderskeidelik soos in **Vergelykings C.27** en **C.28** gedefinieer word deur gebruik te maak van **Vergelyking C.24**:

$$[M] = \frac{[ML]}{K[L]} \quad \dots C.27$$

$$[ML] = K[M][L] \quad \dots C.28$$

Afsonderlike substitusie van **Vergelykings C.27** en **C.28** in **Vergelyking C.26** lewer onderskeidelik **Vergelykings C.29** en **C.30**.

$$\begin{aligned}
 [M]_t &= \frac{[ML]}{K[L]} + [ML] \\
 &= [ML] \left(1 + \frac{1}{K[L]} \right) \\
 \therefore [ML] &= \frac{[M]_t}{1 + \frac{1}{K[L]}} \quad \dots C.29
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [M]_t &= [M] + K[M][L] \\
 &= [M](1 + K[L]) \\
 \therefore [M] &= \frac{[M]_t}{1 + K[L]} \quad \dots C.30
 \end{aligned}$$

In **Vergelykings C.29** en **C.30** word $[M]$ en $[ML]$ in terme van eksperimenteel bepaalbare waardes uitgedruk. Gelyktydige substitusie van bogenoemde vergelykings in **Vergelyking C.25** lewer **Vergelyking C.31** as resultaat.

$$A_{wg} = \frac{\epsilon_M [M]_t}{1 + K[L]} + \frac{\epsilon_{ML} [M]}{1 + \frac{1}{K[L]}} \quad \dots C.31$$

Vir **Vergelyking C.31** geld die volgende: indien $[L] = 0$, dan is $[ML] = 0$ sodat $A_{wg} = A_M = \epsilon_M [M]_t$. Indien $[L] \gg [M]_t$ dan is $[M] = 0$ en $A_{ML} = \epsilon_{ML} [M]_t$. Deur substitusie van laasgenoemde absorpsies in **Vergelyking C.31** en verdere manipulasie, is **Vergelyking C.32** as resultaat verkry.

$$A_{wg} = \frac{A_M}{1 + K[L]} + \frac{A_{ML}K[L]}{1 + K[L]}$$

$$A_{wg} = \frac{A_M + A_{ML}K[L]}{1 + K[L]} \quad \dots C.32$$

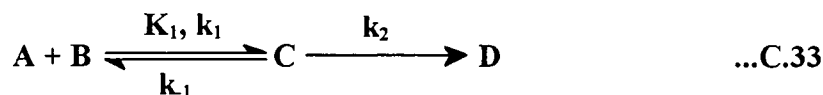
waar A_M = beginabsorbansie (die absorbansie van die metaalkompleks voordat enige oksidatiewe addisie plaasgevind het).

A_{ML} = die absorbansie as die reaksie voltooi is (die absorbansie van die oksidatiewe addisieproduk).

Tydens die spektrofotometriese bepaling van die ewewigskonstantes vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(Bu_4N)[Ir_2(\mu-Dcbp)(cod)_2]$ is die absorbansie van verskillende CH_3I konsentrasies gemeet en die waardes van die eksperimenteel gemete absorbansies vir die spesifieke CH_3I konsentrasie is met behulp van 'n nie-lineêre kleinste kwadrateprogram aan **Vergelyking C.32** gepas om die K -waarde vir bogenoemde reaksie te bereken (sien vergelykbare spektrofotometriese en kinetiese ewewigskonstantes in **Tabel 4.4**).

C.7 Wiskundige bewys van die derde meganistiese roete in Vergelyking 4.17 - Hoofstuk 4

Beskou die volgende reaksie, 'n baie belangrike reaksie in chemie⁸:



⁸ Beringer, F.M.; Findler, E.M.; *J. Am. Chem. Soc.* 1955, 77, 3200.

Die eerste reaksie, dit wil sê die vorming van C, verloop normaalweg baie vinnig sodat die ewewig tussen reagense A en B en die produk C gedurende die totale verloop van die reaksie behoue bly. Die ewewigskonstante, K_1 , word dus gegee deur:

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]}{[A][B]} \quad \dots C.34$$

Die reaksie word aan die verdwyning van beide A en C of die vorming van D gemoniteer:

$$\begin{aligned} \frac{d[D]}{dt} &= k([A] + [C]) \\ &= k_2[C] \end{aligned} \quad \dots C.35$$

Met substitusie van [C] uit Vergelyking C.34 volg dit dat:

$$k_{wg} = \frac{k_2 K_1 [A][B]}{[A] + [C]} \quad \dots C.36$$

Deur [A] vanuit Vergelyking C.34 te substitueer volg dit dat:

$$k_{wg} = \frac{k_2 K_1 [A][B]}{\frac{[C]}{K_1 [B]} + [C]} \quad \dots C.37$$

$$= \frac{[A]k_2 K_1 [B]}{[C] \left[\frac{1}{K_1 [B]} + 1 \right]} \quad \dots C.38$$

Verder volg dit uit Vergelyking 4.34 dat $\frac{[A]}{[C]} = \frac{1}{K_1 [B]}$ sodat

$$k_{wg} = \frac{k_2 K_1 [B]}{1 + K_1 [B]} \quad \dots C.39$$

Vergelyking C.39 staan normaalweg as die tempovergelyking vir versadigingskinetika bekend vanweë die vorm van die kromme van k_{wg} teen $[B]$. By lae konsentrasies van B (of 'n lae K_1 -waarde) vereenvoudig **Vergelyking C.39** na

$$k_{wg} = k_2 K_1 [B] \quad \dots C.40$$

sodat 'n grafiek van k_{wg} teen $[B]$ 'n reguitlyn met 'n nulafsnit en helling $k_2 K_1$ sal lewer. By hoë konsentrasies van B (of hoë K_1 -waardes) vereenvoudig **Vergelyking C.39** na

$$k_{wg} = k_2 \quad \dots C.41$$

sodat 'n grafiek van k_{wg} teen $[B]$ 'n reguitlyn met 'n helling van nul sal lewer.

C.8 Die wiskundige bewys van Vergelyking 4.19 - Hoofstuk 4

Beskou die volgende ewewigsreaksie:



Die reaksietempo vir **Vergelyking C.42** word in **Vergelyking C.43** aangetoon.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A][B] + k_{-1} [C] \quad \dots C.43$$

Indien bogenoemde reaksie onder pseudo-eersterdekkondisies ($[B] \gg [A]$) uitgevoer word, kan die hoeveelheid $k_1[B]$ as 'n konstante k_1' beskou word. Hieruit volg dit dus dat Vergelyking C.43 na Vergelyking C.44 omskryf kan word, aangesien $k_1' = k_1[B]$.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1'[A] + k_{-1}[C] \quad \dots C.44$$

Die som van die tempokonstantes k_1' en k_{-1} word deur k_{wg} gegee (Paragraaf C.9) sodat Vergelyking C.45 geld.

$$k_{wg} = k_1' + k_{-1} \quad \dots C.45$$

Onder pseudo-eersterdekkondisies vereenvoudig Vergelyking C.44 dus na Vergelyking C.46.

$$k_{wg} = k_1[B] + k_{-1} \quad \dots C.46$$

'n Grafiek van k_{wg} teen $[CH_3I]$ sal 'n reguitlyn met 'n helling gelyk aan k_1 en 'n afsnit gelyk aan k_{-1} lewer.

C.9 Die wiskundige bewys van Vergelyking C.45

Beskou die volgende veralgemeende reaksie:



Die reaksietempo vir die reaksie in Vergelyking C.47 kan as volg uitgedruk word:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] \quad \dots C.48$$

waar $[A]$ = konsentrasie van reaktant A

$[B]$ = konsentrasie van B

By ewewig geld **Vergelyking C.49**.

$$-\frac{d[A]_{ew}}{dt} = \frac{d[B]_{ew}}{dt} = 0 \quad \dots C.49$$

waar $[A]_{ew}$ = konsentrasie van A by ewewig

$[B]_{ew}$ = konsentrasie van B by ewewig

Uit **Vergelyking C.48** volg **Vergelyking C.49**.

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[B]_{ew}}{[A]_{ew}} \quad \dots C.50$$

Indien die aanvangskonsentrasie van A gelyk is aan $[A]_0$, dan volg **Vergelyking C.51** uit die manipulasie van **Vergelyking C.50**.

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[A]_0 - [A]_{ew}}{[A]_{ew}}$$

$$[A]_{ew} = \left(\frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} \right) [A]_0 \quad \dots C.51$$

Vergelyking C.52 kan nou uit **Vergelyking C.48** afgelei word.

$$\begin{aligned}
 \frac{d[A]}{dt} &= -k_1[A] + k_{-1}([A]_0 - [A]) \\
 &= -k_1[A] + k_{-1}[A]_0 - k_{-1}[A] \\
 &= -(k_1 + k_{-1})[A] + k_{-1}[A]_0 \\
 &= -(k_1 + k_{-1})\left([A] - \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}}[A]_0\right) \quad \dots C.52
 \end{aligned}$$

Vergelyking C.53 kan uit Vergelykings C.51 en C.52 afgelei word.

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_{-1})([A] - [A]_{ew}) \quad \dots C.53$$

Vergelyking C.53 is 'n differensiaalvergelyking wat opgelos kan word deur die veranderlikes te skei en dan te integreer, om Vergelyking C.54 as produk te lewer.

$$\begin{aligned}
 \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A] - [A]_{ew}} &= (k_1 + k_{-1}) \int_{t=0}^{t=t} dt \\
 \left[\ln([A] - [A]_{ew}) \right]_{[A]_0}^{[A]} &= -(k_1 + k_{-1}) [t]_{t=0}^{t=t} \\
 \ln \left(\frac{[A]_0 - [A]_{ew}}{[A] - [A]_{ew}} \right) &= (k_1 + k_{-1})t \quad \dots C.54
 \end{aligned}$$

Die som van die twee konstantes k_1' en k_{-1} is weer 'n konstante. Per definisie staan die konstante nou as die waargenome tempokonstante, k_{wg} , bekend sodat Vergelyking C.55 geld.

$$k_{wg} = k_1' + k_{-1} \quad \dots C.55$$

D

Kinetiese data

Tabel D.1: Spektrofotometriese bepaling van die ewewigskonstante vir die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ by $25.0\text{ }^\circ\text{C}$ in asetoon (425.0 nm).

$(10^3) [\text{CH}_3\text{I}]$ (M)	$A_{\text{reg(Exp)}}$	$A_{\text{reg(ber)}}$
0.05	0.277	0.261
0.08	0.257	0.261
0.09	0.255	0.261
0.34	0.255	0.257
0.60	0.250	0.253
1.10	0.234	0.247
2.02	0.246	0.237
3.39	0.228	0.224
9.05	0.189	0.193
9.93	0.200	0.190
11.28	0.189	0.185
13.04	0.182	0.180
14.52	0.175	0.177
18.87	0.164	0.168
19.22	0.159	0.168
29.56	0.152	0.156
44.71	0.149	0.147
50.16	0.144	0.145
62.76	0.138	0.141
69.23	0.148	0.139
K = 11(2)		

KINETIESE DATA

Tabel D.2: Kinetiese data vir die oksidatiewe addisie van CH₃I aan (Bu₄N)[Ir₂(μ-Dcbp)(cod)₂] by 25.0 °C in verskillende oplosmiddels.

Oplosmiddel	[CH ₃ I] (M)	(10 ³) k _{app} (step) (s ⁻¹)	(10 ³) k _{app} (tot) (s ⁻¹)	(10 ²) k _t (M s ⁻¹)	(10 ³) afnit (s ⁻¹)
asetoon (425.0 nm)	0.045	4.670(4)	4.5912	7.0(1)	1.3(2)
	0.080	6.799(1)	7.0012		
	0.102	8.625(9)	8.5211		
	0.150	11.82(2)	11.788		
	0.219	16.53(5)	16.543		
asetonitriël (420.0 nm)	0.010	1.540(4)	1.5764	3.58(7)	1.20(9)
	0.049	3.02(3)	2.9582		
	0.083	4.27(4)	4.1771		
	0.110	5.12(6)	5.1388		
	0.155	6.54(8)	6.7385		
	0.226	9.4(6)	9.3010		
chloroform (425.0 nm)	0.017	6.1(1)	6.622	14.6(4)	4.2(4)
	0.045	10.6(4)	10.692		
	0.084	17.0(6)	16.446		
	0.101	19.4(8)	18.964		
	0.207	34(2)	34.377		
1,2-dichlooretaan (425.0 nm)	0.014	3.53(4)	3.4425	7.7(1)	2.4(1)
	0.042	5.48(7)	5.6103		
	0.079	8.61(9)	8.4959		
	0.153	14.0(2)	14.189		
	0.205	18.3(3)	18.182		
dichloormetaan (420.0 nm)	0.013	3.28(3)	3.1885	8.3(1)	2.1(1)
	0.045	6.03(4)	5.8710		
	0.079	8.54(7)	8.6970		
	0.107	10.81(5)	10.977		
	0.154	14.8(1)	14.943		
	0.202	19.2(1)	18.984		

Tabel D.3: Kinetiese resultate vir die oksidatiewe addisiereaksies van CH₃I aan (Bu₄N)[Ir₂(μ-Dcbp)(cod)₂] by drie verskillende temperature in aseton (425.0 nm).

Temperatuur (K)	[CH ₃ I] (M)	(10 ³) k _{reg(100)} (s ⁻¹)	(10 ³) k _{reg(200)} (s ⁻¹)	(10 ²) k ₁ (M s ⁻¹)	(10 ⁴) afsnit (s ⁻¹)
288.45	0.016	1.040(2)	1.0148	3.83(2)	3.9(2)
	0.045	2.136(3)	2.1325		
	0.079	3.343(7)	3.4007		
	0.109	4.592(6)	4.5774		
	0.162	6.6(1)	6.5864		
	0.214	8.6(2)	8.5992		
298.15	0.045	4.670(4)	4.5912	7.0(1)	13(2)
	0.080	6.799(1)	7.0012		
	0.102	8.625(9)	8.5211		
	0.150	11.82(2)	11.788		
	0.219	16.53(5)	16.543		
307.55	0.014	3.949(9)	4.1924	13.2(1)	24(2)
	0.048	8.97(1)	8.6933		
	0.078	12.55(3)	12.603		
	0.112	17.22(6)	17.104		
	0.151	22.28(7)	22.291		
	0.200	28.7(1)	28.785		

Tabel D.4: Kinetiese IR-data vir die eerste stap van die oksidatiewe addisie van CH₃I (0.113 M) aan (Bu₄N)[Ir₂(Dcbp)(CO)₂(PCy₃)₂] by 25.0 °C in dichloormetaan.

	Tyd (min)	A _{wg}	A _{ber}	(10 ³) k _{wg} (s ⁻¹)
1932 cm ⁻¹	1	0.340	0.336	2.4(1)
	4	0.269	0.274	
	7	0.228	0.233	
	10	0.207	0.207	
	13	0.196	0.190	
	16	0.185	0.179	
	19	0.172	0.172	
	22	0.167	0.167	
	25	0.167	0.164	
	28	0.161	0.162	
	31	0.160	0.161	
	34	0.156	0.160	
	37	0.157	0.160	
2028 cm ⁻¹	1	0.123	0.124	2.5(1)
	4	0.174	0.173	
	7	0.207	0.207	
	10	0.225	0.225	
	16	0.244	0.246	
	19	0.250	0.252	
	22	0.252	0.255	
	25	0.261	0.257	
	28	0.259	0.259	
	31	0.258	0.260	
	34	0.262	0.260	
	37	0.263	0.261	

Tabel D.5: Kinetiese resultate vir die oksidatiewe addisie (alkielvorming) van CH₃I aan (Bu₄N)[Ir₂(Dcbp)(CO)₂(PCy₃)₂] by 25.0 °C in verskillende oplosmiddels.

Oplosmiddel	[CH ₃ I] (M)	(10 ⁴) k _{exp} (s ⁻¹)	(10 ³) k _{exp} (s ⁻¹)	(10 ²) k ₁ (M s ⁻¹)	(10 ³) k ₁ (s ⁻¹)
benseen (376.0 nm)	0.044	0.340(3)	0.3486	1.28(6)	0.292(8)
	0.083	0.405(4)	0.3976		
	0.107	0.432(4)	0.4281		
	0.164	0.503(6)	0.5010		
	0.206	0.551(8)	0.5557		
chloroform (380.0 nm)	0.040	1.650(8)	1.7047	1.49(4)	1.12(5)
	0.074	2.24(3)	2.2183		
	0.109	2.8(3)	2.7302		
	0.154	3.39(5)	3.4088		
	0.229	4.51(9)	4.5280		
1,2-dichlooretaan (376.0 nm)	0.017	0.541(9)	0.5394	1.26(1)	0.33(1)
	0.047	0.92(1)	0.9269		
	0.087	1.44(4)	1.4293		
	0.150	2.25(5)	2.2314		
	0.205	2.90(8)	2.9161		
dichloormetaan (380.0 nm)	0.011	2.6(1)	2.6721	3.25(4)	2.30(5)
	0.044	3.8(2)	3.7163		
	0.081	4.9(9)	4.9218		
	0.107	5.8(1)	5.7599		
	0.151	7.2(2)	7.2159		
	0.210	9.1(3)	9.1139		
tetrahydrofuraan (380.0 nm)	0.016	0.6(1)	0.5638	1.68(2)	0.29(2)
	0.055	1.17(3)	1.2117		
	0.078	1.58(3)	1.5898		
	0.102	1.99(4)	1.9951		
	0.149	2.82(8)	2.7989		
	0.239	4.3(1)	4.3007		

KINETIESE DATA

Tabel D.6: Kinetiese resultate vir die oksidatiewe addisiereaksie (alkielvorming) van CH₃I aan (Bu₄N)[Ir₂(Dcbp)(CO)₂(PCy₃)₂] by drie verskillende temperature in dichloormetaan (380.0 nm).

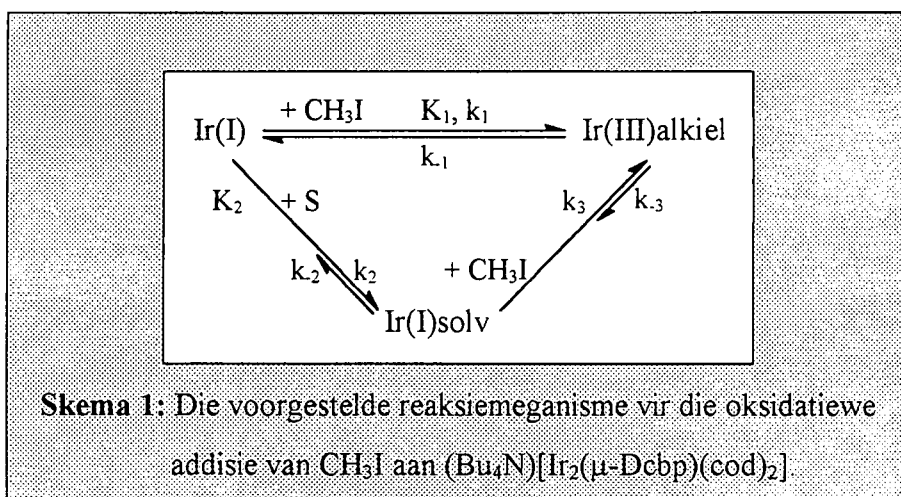
Temperatuur (K)	[CH ₃ I] (M)	(10 ³) k _{gr(olop)} (s ⁻¹)	(10 ³) k _{gr(ber)} (s ⁻¹)	(10 ⁴) k ₁ (M s ⁻¹)	(10 ³) k ₂ (s ⁻¹)
288.25	0.044	2.5(1)	2.4780	2.46(3)	1.40(3)
	0.081	3.4(1)	3.3920		
	0.107	4.00(8)	4.0276		
	0.151	5.1(1)	5.1316		
	0.210	6.6(2)	6.5708		
298.15	0.012	2.6(1)	2.6721	3.25(4)	2.30(5)
	0.044	3.8(2)	3.7163		
	0.081	4.9(9)	4.9218		
	0.107	5.8(1)	5.7599		
	0.151	7.2(2)	7.2159		
	0.210	9.1(3)	9.1139		
308.05	0.015	3.4(1)	3.3208	5.61(5)	2.50(5)
	0.041	4.8(1)	4.8080		
	0.083	7.1(2)	7.2509		
	0.110	8.6(3)	8.7869		
	0.152	11.1(4)	11.167		
	0.201	13.8(5)	13.966		

Opsomming

Die doel van hierdie ondersoek was om meer duidelikheid aangaande die oksidatiewe addisiereaksies van dimeriese iridium(I)pirasolaatkomplekse te verkry, asook om die meganisme waarvolgens oksidatiewe addisie plaasvind, te bepaal. Die oksidatiewe addisiereaksies tussen jodometaan (CH_3I) en $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{LL}')_2]$ ($\text{LL}' = \text{cod}$; $\text{L} = \text{CO}$ en $\text{L}' = \text{PCy}_3$) is tydens hierdie studie bestudeer.

'n Produk van die reaksie tussen $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ en 1,2-dichlooretaan is geïsoleer en met behulp van X-straalkristallografie gekarakteriseer. Die produk, *trans*- $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$, kristalliseer in die trikiene kristalstelsel met ruimtegroep $\text{P}\bar{1}$. 'n Wanordelike pakkingspatroon is vir die chloried- en karbonielligande in die kristal waargeneem. Hierdie struktuurbevestiging was van groot belang aangesien solvolisereaksies vir beide die dimeriese iridium(I)pirasolaatkomplekse waargeneem is.

Die oksidatiewe addisiereaksie tussen CH_3I en $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ kan as volg voorgestel word:

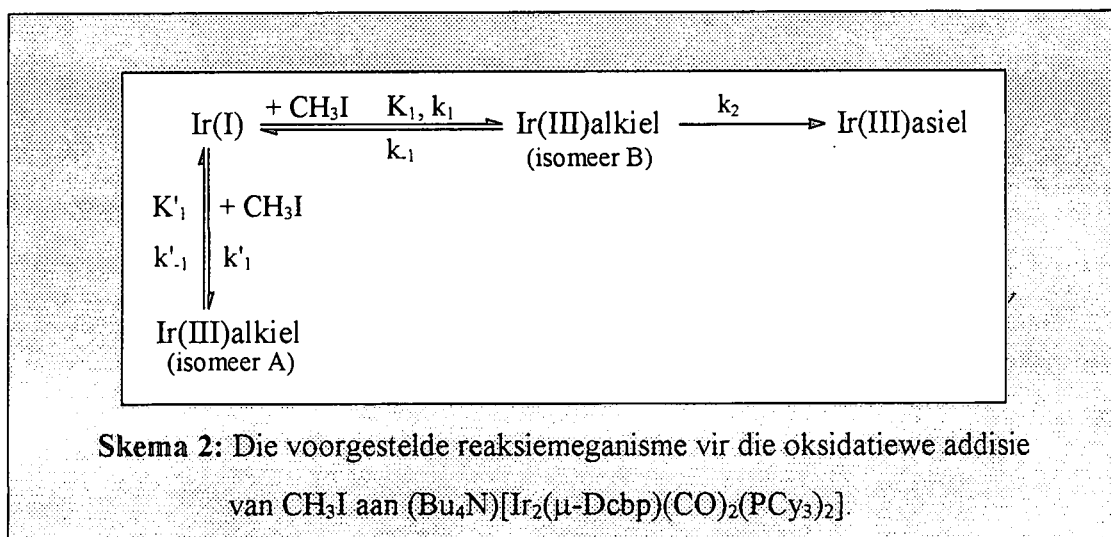


Die kinetiese resultate toon dat bogenoemde oksidatiewe addisiereaksie *via* 'n direkte pad (K_1 -ewewig) sowel as 'n oplosmiddelondersteunde pad (K_2, k_3) plaasvind. Die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ geskied egter hoofsaaklik *via* die direkte pad wat ongeveer 'n faktor 10 - 40 vinniger as die oplosmiddelondersteunde pad is. 'n Klein

oplosmiddeleffek is tydens bogenoemde studie waargeneem en kan nie in terme van die donositeite of polariteite van die onderskeie oplosmiddels verklaar word nie.

Die matig positiewe ΔH^\ddagger - en redelike groot negatiewe ΔS^\ddagger -waardes wat vir die oksidatiewe addisiereaksie (k_1) bepaal is, dui op 'n assosiatief geaktiveerde meganisme. 'n Konserte driesentermeganisme kan vir die oksidatiewe addisiereaksie op grond van die klein oplosmiddeleffek en die groot negatiewe ΔS^\ddagger -waarde voorgestel word.

Infrarooistudies dui daarop dat die oksidatiewe addisie van CH_3I aan $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ via 'n reaktiewe iridium(III)alkielintermediêr verloop om 'n iridium(III)asielproduk te vorm (k_1/k_{-1} - en k_2 -paaie, **Skema 2**). Asielvorming vind plaas met die behoud van die ewewigstoestand in die oksidatiewe addisiestap. 'n Baie vinnige oksidatiewe addisiereaksie (k'_1/k'_{-1} -pad, **Skema 2**) lei slegs tot die vorming van 'n iridium(III)alkielkompleks vanweë die *trans*-konfigurasië van die karboniel- en metielligande wat karbonielinlassing/metielmigrasie inhibeer. Die oksidatiewe addisiereaksie (alkielvorming) is omkeerbaar en toon 'n eersteorde-afhanklikheid ten opsigte van die jodometaan-konsentrasie.



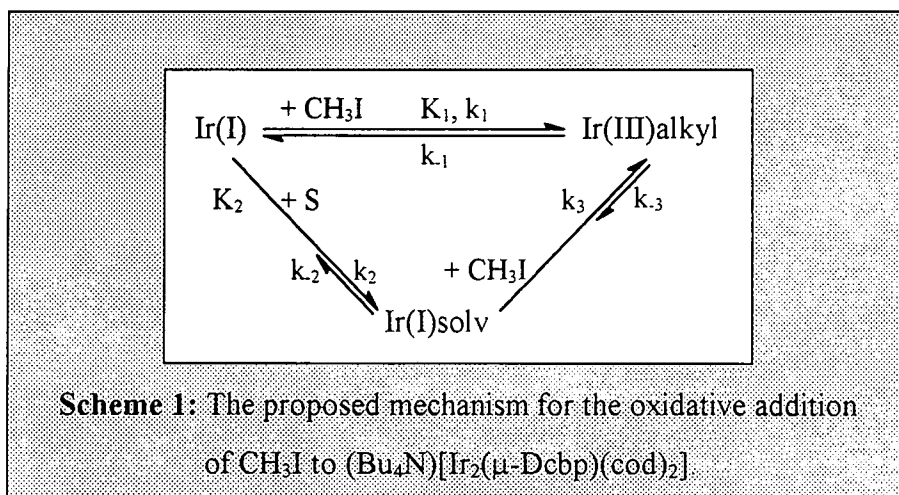
Die aktiveringsparameters, matig positiewe ΔH^\ddagger - en redelike groot negatiewe ΔS^\ddagger -waardes vir die oksidatiewe addisie- en reductiewe eliminasie-reaksies dui op assosiatiewe aktivering. 'n Konserte driesentermeganisme word soos in die geval van $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ vir die alkielvorming voorgestel.

Summary

The aim of this study was to synthesise and characterise different binuclear iridium(I) pyrazole complexes and to investigate the oxidative addition reactions between this type of complexes and iodomethane (CH_3I). The iridium(I) complexes used in this study, $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ and $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$, were characterised by physical methods such as NMR, IR and element analysis.

A product of the reaction between $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ and 1,2-dichloroethane was isolated and characterised by X-ray crystallography. The crystals of the product, *trans*- $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$, are triclinic with space group $\text{P}\bar{1}$. The importance of this structure determination centres on the fact that $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ as well as $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ react slowly with different solvents.

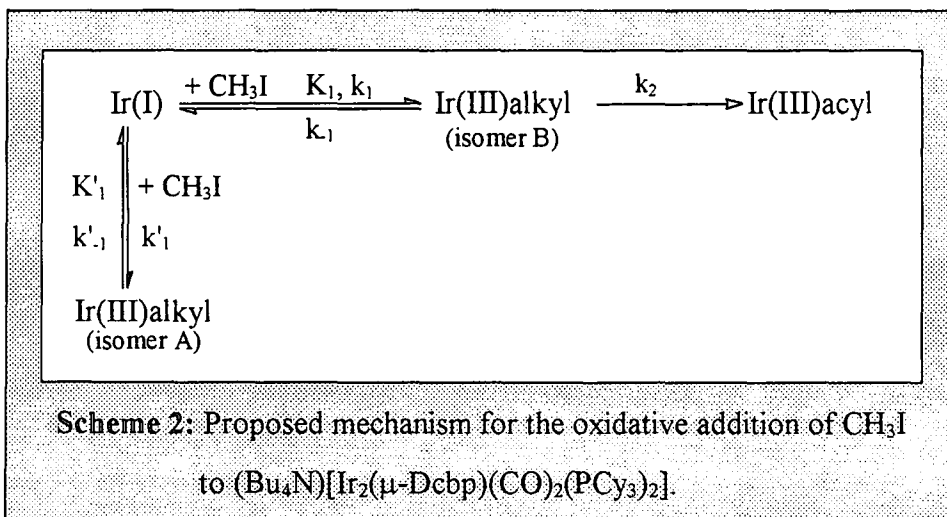
The oxidative addition of iodomethane to $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ takes place according to the following scheme:



The kinetic results of the oxidative addition of CH_3I to $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ show that the oxidative addition can occur *via* a direct pathway (K_1 -equilibrium) or a solvent-assisted pathway (K_2, k_3). The oxidative addition occurs mainly along the direct pathway, which is a factor 10 - 40 faster than the solvent-assisted pathway. The observed solvent effect can not be attributed to the polarity or donosity of the solvents.

The positive ΔH^\ddagger values and fairly negative ΔS^\ddagger values of the oxidative addition step are indicative of an associative process. The fairly negative ΔS^\ddagger values together with the solvent effect indicates a three-center mechanism for oxidative addition.

In the case of the $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ complex an iridium(III)alkyl complex is formed during oxidative addition (k_1/k_{-1} pathway, **Scheme 2**) which is followed by the slow formation of the corresponding acyl complex (k_2 pathway, **Scheme 2**). The equilibrium between the starting complex and the alkyl complex is maintained during the formation of the acyl complex. A very fast oxidative addition step (k'_1/k'_{-1} -pathway, **Scheme 2**) leads only to the formation of an iridium(III)alkyl complex probably because of a *trans* configuration of the carbonyl and methyl ligands which inhibits carbonyl insertion or methyl migration. The first reaction, the formation of the alkyl complex, is reversible and dependent on the iodomethane concentration.



The activation parameters, ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger , for the alkyl formation indicate associative activation for both the forward (k_1) and the reverse (k_{-1}) steps. This is in contrast to the expected associative forward (k_1) and dissociative reverse (k_{-1}) reactions for oxidative addition. A three-center mechanism, similar to that for the $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$ complex, is proposed.

U.S. G. P. BUREAU