10600382501
U.O.V.S.
Bloemfontein
BIBLIOTEEK

SUBSTITUSIEREAKSIES VAN VIERKANTIG-PLANÊRE KOMPLEKSE VAN RODIUM (I)

Verhandeling aangebied ter vervulling van die vereistes vir die graad

MAGISTER SCIENTIAE

in die

DEPARTEMENT CHEMIE
FAKULTEIT NATUURWETENSKAPPE

aan die

UNIVERSITEIT VAN DIE ORANJE-VRYSTAAT
BLOEMFONTEIN

deur

HERMAN MEYER

Studieleier: Prof. J.G. Leipoldt.

DESEMBER 1979.

U.O.V.S. - BIBLIOTEEK
1986003825012200000019

Universiteit van die Oranje-Vrystaat
BLOEMFONTEIN

27-6-1980

T 546.63459 MEY
BIBLIOTEEK

NDER
UIT DIE
BIBLIOTEEK VERWYDER WORD NIE

DANKBETUIGINGS

Die skrywer wens hiermee sy opregte dank en waardering uit te spreek teenoor:

Prof. J.G. Leipoldt, wat as studieleier opgetree het, vir sy belangstelling, waardevolle hulp, opbouende kritiek en uitstekende leiding tydens die ondersoek.

Dr. S.S. Basson, mnre. A.J. van Wyk en C.R. Dennis vir hul belangstelling en hulp.

Die W.N.N.R. vir finansiële steun.

Marita vir die bekwame en akkurate tikwerk.

Die hoofde en personeel van die Departement Chemie vir hul belangstelling.

Sy ouers vir hul opregte belangstelling, hulp en opoffering. Hierdie verhandeling word dan ook aan hulle opgedra as 'n geringe blyk van waardering.

---oooOooo---

INHOUDSOPGAWE

ITEMNOMMER	ITEM	BLADSY
HOOFSTUK 1		
1.1	Inleiding en doel van ondersoek	1
1.2	Reaksiekinetika	4
1.2.1	Inleiding	4
1.2.2	Die tempo van 'n reaksie	6
1.2.3	Die orde van 'n reaksie	7
1.2.4	Pseudo-orde kondisies en pseudo-orde reaksietempokonstantes	9
1.2.5	Termodinamiese funksies in reaksiekinetika	11
1.2.6	Metode vir die waarneming en bepaling van die reaksietempo	13
1.3	Kristallografiese studiemetodes	17
1.3.1	Inleiding	17
1.3.2	Fouriersintese	19
1.3.3	Pattersonsintese	20
1.3.4	Mate van korrektheid van struktuur ...	21
1.3.5	Vergelyking vir die berekening van die hoek tussen twee vlakke	22
1.4	Afkortings	23

---oOo---

HOOFSTUK 2	VIERKANTIG-PLANÊRE SUBSTITUSIEREAKSIES	
2.1	Inleiding	24
2.2	Tempovergelyking vir vierkantig-planêre substitusiereaksies	29

INHOUDSOPGAWE (VERVOLG)

ITEMNOMMER	ITEM	BLADSY
2.3	Effek van ligande in die kompleks op die reaksietempo	32
2.3.1	Transeffek	32
2.3.1.1	Polarisasieteorie	32
2.3.1.2	σ - transeffek	33
2.3.1.3	π - transeffek	34
2.3.2	Steriese effekte	35
HOOFSTUK 3	DIE BEREIDING VAN RODIUM(I)-KOMPLEKSE	
3.1	Inleiding	37
3.2	Die bereiding van $[Rh(TROP)(CO)_2]$ en $[Rh(DBM)(CO)_2]$	38
3.3	Die bereiding van $[Rh(Oxq)(CO)_2]$	39
3.4	Die bereiding van $[Rh(TROP)(CO)(AsPh_3)]$	40
	---oOo---	
HOOFSTUK 4	DIE KINETIKA VAN DIE REAKSIES VAN $AsPh_3$ MET $[Rh(TROP)(CO)_2]$, $[Rh(Oxq)(CO)_2]$ EN $[Rh(DBM)(CO)_2]$	
4.1	Eksperimenteel	41
4.2	Resultate en bespreking	42
	---oOo---	

INHOUDSOPGAWE (VERVOLG)

ITEMNOMMER	ITEM	BLADSY
HOOFSTUK 5	SUBSTITUSIEREAKSIES VAN TROPOLONATO-KARBONIELTRIFENIELARSIENRODIUM(I) MET TTA IN BENSEENMEDIUM	
5.1	Eksperimenteel	60
5.2	Resultate en bespreking	61
	---oOo---	
HOOFSTUK 6	DIE KRISTALSTRUKTUUR VAN TROPOLONATO-KARBONIELTRIFENIELFOSFIENRODIUM(I)	
6.1	Eksperimenteel	69
6.2	Resultate en bespreking	74
	---oOo---	
HOOFSTUK 7	BESPREKING	91
	OPSOMMING	95
	VERWYSINGS	98
	---oooOooo---	

HOOFSTUK 1

1.1 INLEIDING EN DOEL VAN ONDERSOEK

Die snelheid van die substitusiereaksies is afhanklik van onder andere die effek van die oplosmiddel, die inkomende ligand, die vertrekkende ligand, die ligand cis ten opsigte van die vertrekkende ligand en die ligand trans ten opsigte van die vertrekkende ligand.[1] Van al hierdie effekte is die effek van die ligand trans ten opsigte van die vertrekkende ligand een van die belangrikste. Die transeffek speel ook 'n belangrike rol in die bepaling van die spesifieke isomeer wat tydens substitusiereaksies gevorm word.

Dit is goed bekend dat die karbonielligande in komplekse van die tipe $[Rh(AA)(CO)_2]$ (waar AA = bidentale ligande soos β-diketone, tropoloon en 8-hidroksikinolien) gedeeltelik verplaas word deur ligande soos trifenielarsien en trifenielfosfien.[2] Die reaksies kan deur die volgende vergelyking voorgestel word:

$$[Rh(AA)(CO)_2] + PPh_3 \longrightarrow [Rh(AA)(CO)(PPh_3)] + CO$$

In die gevalle waar AA 'n simmetriese bidentale ligand is, soos byvoorbeeld asetielasetoon, is die twee karbonielgroepe in $[Rh(AA)(CO)_2]$ chemies ekwivalent en is slegs een isomeer moontlik tydens bogenoemde reaksie. In die gevalle waar AA 'n nie-simmetriese ligand is soos byvoorbeeld tenoïeltrifluoroasetielasetoon is die twee karbonielgroepe egter nie chemies ekwivalent nie en kan twee isomere tydens bogenoemde reaksie gevorm word. Om te kan voorspel watter spesifieke isomeer

tydens die reaksie gevorm word, is 'n kennis van die relatiewe reaktiwiteit van die twee karbonielgroepe nodig en dus 'n kennis van die relatiewe transeffek van die twee atome van die bidentale ligand wat aan die sentrale metaalatoom gebind is. Hierdie relatiewe transeffek sal onder andere bepaal word deur die substituente van die bidentale ligand.

Uit vorige werk wat gedoen is,[3] is dit duidelik dat hierdie reaksies nie die normale tweeterm tempowet volg nie.

Die doel van hierdie ondersoek is om meer te wete te kom omtrent die substitusiereaksies van vierkantig - planêre komplekse van die tipe $[Rh(AA)(CO)_2]$. Daar is in hierdie stadium nog baie min bekend omtrent die substitusiereaksies van hierdie tipe komplekse.

In hierdie ondersoek sal ook klem gelê word op die effek van die substituente van die β-diketone op die relatiewe transeffek van die suurstofatome van die β-diketone. Die bepaling van die relatiewe reaksiesnelhede van hierdie tipe substitusiereaksies en die struktuurbepalings van die uitgangstowwe en van die produkte sal van groot belang wees in die studie van die effek van verskillende substituente van die β-diketoon op die relatiewe transeffek van die twee suurstofatome van die betrokke β-diketoon. Omdat β-diketone so 'n veelsydige reagens as komplekseermiddel is, sal so 'n studie ook waardevolle chemiese inligting omtrent die effek van substituente op die gedrag en aard van β-diketone as komplekseermiddel verskaf.[4]

Om hierdie ondersoek te doen is die struktuur van die produkte, $[Rh(AA)(CO)(PPh_3)]$ of $[Rh(AA)(CO)(AsPh_3)]$ en veral die relatiewe transeffek van die verskillende ligande in hierdie verbindings ook van groot belang.

---oooOooo---

1.2 REAKSIEKINETIKA

1.2.1 Inleiding

Die tempo van chemiese prosesse en die faktore wat die tempo beïnvloed is al vir baie jare bestudeer, meestal met die doel om reaksiemeganismes te bepaal. Die eerste werklike kinetiese metings was gedoen deur Wilhelmy [5] in 1850 wat die snelheid van die inversie van sukrose bepaal het.

Kinetika het in die algemeen belang by die inligting van die proses waardeur 'n sisteem van die een toestand na die ander toestand oorgaan in 'n sekere tydsverloop. Die tempo van 'n reaksie kan slegs deur middel van kinetika bepaal word. Aangesien termodinamika net van toepassing is op die uitgangstowwe en die produkte van die reaksie en geen verband met die reaksieproses self het nie, kan 'n reaksiemeganisme nie net op grond van termodinamika verklaar word nie.[6]

Die belangrikste kenmerk van reaksiekinetika is dat dit die enigste metode is waarvolgens die meganisme van 'n chemiese reaksie bepaal kan word, daarom vorm dit 'n belangrike deel van die meeste afdelings van chemie soos byvoorbeeld anorganiese chemie, organiese chemie en analitiese chemie. By 'n meganisme word bedoel die individuele botsings en ander elementêre prosesse wat atome, radikale, ione en molekule insluit en wat gelyktydig of opeenvolgend plaasvind om die totale reaksie te gee. Die voorgestelde meganisme is in wese 'n teorie wat voorgestel word om die eksperimentele gegewens te verklaar. 'n Reaksiemeganisme kan slegs as 'n tentatiewe

verklaring vir die gegewens omtrent die reaksietempo beskou word. Dit is dus duidelik dat op hoe meer eksperimentele gegewens 'n sekere meganistiese voorstelling gebaseer is, hoe meer waarde kan aan die voorstelling geheg word.

Die geldigheid van 'n reaksiemeganisme kan bepaal word deur 'n studie van die produkte, die tipe bindingbreking wat plaasvind in die tempobepalende stap en deur 'n beskouing van die relatiewe reaksietempo's van soortgelyke spesies.

Dit blyk dus dat die doel van chemiese kinetika is om die tempo van enige reaksie onder 'n gegewe stel kondisies te bepaal met behulp van fisiese en of chemiese eienskappe van die reagerende molekule en om dan die verloop van die reaksie te verklaar.

Die resultate van reaksiekinetika kan ook van onmiddellike belang wees. Kondisies kan byvoorbeeld bepaal word waarvolgens 'n sekere reaksie vinnig verloop met 'n goeie opbrengs. Dit kan dus ook van groot belang wees by analitiese chemie. Daar kan ook byvoorbeeld bepaal word wat die kondisies moet wees om 'n onwelkome newe-reaksie te vertraag.

---oooOooo---

1.2.2 Die tempo van 'n reaksie

Die tempo van 'n chemiese reaksie kan gedefinieer word as die verandering in konsentrasie van een van die uitgangstowwe met die verloop van tyd. Dit kan geskryf word as[7)]

$$\text{Tempo} = -\frac{d}{dt}\,[\text{Reaktant}] = \frac{d}{dt}\,[\text{Produk}] \quad \ldots\ldots\ldots \quad 1.1$$

Volgens die wet van massawerking van Guldberg en Waage [8)] is die tempo van 'n chemiese reaksie eweredig aan die effektiewe molekulêre konsentrasie van die uitganstowwe. Hieruit volg dat vir die reaksie

$$aA + bB \xrightarrow{k} cC + dD \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1.2$$

die reaksietempo gegee word deur

$$\frac{-d[A]}{dt} = k\,C_A^a\,C_B^b \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1.3$$

k is die reaksietempokonstante en C_A en C_B die aanvangskonsentrasies van die reagerende stowwe.

---oooOooo---

1.2.3 Die orde van 'n reaksie

Die orde van 'n reaksie gee die manier waarvolgens die reaksietempo met die verandering in konsentrasie van die reagerende stowwe varieer. Die orde kan nul, een, twee of meer wees.[9)]

Indien die tempo van 'n reaksie onafhanklik is van die konsentrasie van die reaktant, is die reaksie nulde-orde. Die reaksietempo kan dus geskryf word as

$$\frac{-d[A]}{dt} = k \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1.4$$

By eerste-orde reaksies neem die tempo van 'n reaksie af soos die konsentrasie van een van die uitganstowwe afneem. Dit beteken dat die tempo afhanklik is van die konsentrasie van die betrokke komponent en die reaksietempo kan geskryf word as

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A] \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1.5$$

Vir 'n eerste-orde reaksie geld die vergelyking

$$k = \frac{2,303}{t} \log_{10} \frac{C_o}{C} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1.6$$

Waar C_o = die aanvangskonsentrasie en

C = die konsentrasie by tyd t.

Volgens hierdie vergelyking moet 'n lineêre verband verkry word tussen log (konsentrasie) en tyd indien die reaksie 'n eerste-orde reaksie is. Die reaksietempokonstantes kan dan vanaf die helling van die grafiek van log (konsentrasie) teen tyd verkry word. Om met behulp van die metode te toets of 'n reaksie eerste-orde is moet ten minste 75% omsetting van die reaksieverloop beskou word.

In die algemeen kan die tempovergelyking gegee word deur

$$\frac{-d[A]}{dt} = k\,[A_1]^{n_1}\,[A_2]^{n_2}\,[A_3]^{n_3}$$

waar die orde van die reaksie as 'n geheel (n) gegee word deur die algebraïese som van die onderskeie ordes van die komponente, $n = n_1 + n_2 + n_3 + \ldots\ldots$. Indien 'n reaksie in meer as een stap plaasvind sal die stadige tempobepalende stap die orde bepaal.

---oooOooo---

1.2.4 Pseudo-orde kondisies en pseudo-orde reaksietempokonstantes

Enige tempovergelyking wat nie die effek van al die spesies wat aan die reaksie deelneem in ag neem nie, gee nie die werklike tempovergelyking nie, maar wel 'n pseudo-orde tempokonstante aan. Indien die eksperimentele kondisies sodanig is dat slegs een van die spesies se konsentrasie merkbaar gedurende die verloop van die reaksie verander, word die reaksie onder pseudo-orde kondisies uitgevoer. In die praktyk kan dit verkry word deur die konsentrasie van al die reagerende uitganstowwe in 'n oormaat in vergelyking met een reaktant te neem. Die konsentrasie van die reagense wat in 'n oormaat teenwoordig is, bly dus benaderd konstant gedurende die verloop van die reaksie. Bogenoemde uiteensetting kan met behulp van die volgende reaksie geïllustreer word:

$$A + B \longrightarrow \text{Produkte}$$

Die reaksietempo word gegee deur:

$$\text{Tempo} = k[A][B] \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1.7$$

Indien $[B] >> [A]$, sodat die konsentrasie van B as konstant beskou kan word, vereenvoudig vergelyking 1.7 na

$$\text{Tempo} = k'[A] \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1.8$$

dus na 'n pseudo-eerste-orde reaksie.

$$k' = k[B] \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1.9$$

Die tweede-orde tempokonstante (k) kan dus met behulp van vergelyking 1.9 bepaal word deur die pseudo-eerste-orde reaksietempokonstante (k') vir verskillende konsentrasies van B te bepaal.

In die praktyk word dit dikwels gevind dat pseudo-orde kondisies komplekse kinetiese prosesse vereenvoudig ten opsigte van die evaluering van die empiriese tempovergelyking.

---oooOooo---

1.2.5 Termodinamiese funksies in reaksiekinetika

Arrhenius[10] het in 1887 die volgende verband tussen die tempokonstante en die temperatuur voorgestel

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1.10$$

In die vergelyking is k die reaksietempokonstante, T die absolute temperatuur, R die gaskonstante en E_a die aktiveringsenergie wat karakteristiek vir 'n gegewe reaksie is.

Indien vergelyking 1.10 geïntegreer word (met E_a konstant) word die volgende verkry:

$$\log_{10} k = \left(\frac{-E_a}{2{,}303R}\right)\frac{1}{T} + \log A \quad \ldots\ldots \quad 1.11$$

A is die frekwensiefaktor.

Uit vergelyking 1.11 blyk dit dat 'n grafiek van $\log_{10} k$ teenoor $\frac{1}{T}$ 'n reguit lyn behoort te wees met 'n helling van $-\frac{E_a}{2{,}303R}$.

Die aktiveringsenergie, E_a, kan dus vanaf die helling bereken word.

Uit die oorganstoestandteorie volg dat [11]

$$k = \frac{k_b T}{h} \cdot e^{\Delta S^{\neq}/R} \cdot e^{-\Delta H^{\neq}/RT} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 1.12$$

waar k_b = Boltzmann se konstante
h = Planck se konstante
$\Delta S^{\neq}$ = Aktiveringsentropie
$\Delta H^{\neq}$ = Aktiveringsentalpie
k = Reaksietempokonstante
T = Absolute temperatuur
R = gaskonstante

Volgens vergelyking 1.12 is daar 'n lineêre verband tussen $\log \frac{k}{T}$ en $\frac{1}{T}$, sodat $\Delta H^{\neq}$ uit die helling, en $\Delta S^{\neq}$ uit die afsnit bereken word.

Vergelyking 1.12 kan ook in die vorm

$$\frac{\Delta S^{\neq}}{R} = \ln \left(\frac{k\ h}{k_b T} \right) + \frac{\Delta H^{\neq}}{RT} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1.13$$

geskryf word. Indien $\Delta H^{\neq}$ en k bekend is kan die aktiverings-entropie hiervolgens bereken word.

---oooOooo---

1.2.6 Metode vir die waarneming en bepaling van die reaksietempo

Die spektrofotometriese metode vir die bepaling van die reaksieverloop is gebruik in hierdie kinetiese studie. Metings van die optiese digtheid of absorpsie van die oplossing by 'n sekere golflengte is as 'n funksie van tyd gedoen.

Hierdie metode is een van die gerieflikste metodes vir die bepaling van die verandering in konsentrasie van die uitgangstowwe of produkte. Die metode is vinnig, die reaksie hoef nie gestop te word nie, klein vloeistofvolumes word benodig en die reaksie kan oor 'n wye konsentrasiegebied ondersoek word.

Een vereiste vir so 'n kinetiese studie is dat die Beer-Lambertwet[12] vir die absorpsie van 'n bepaalde reagens gehoorsaam moet word, naamlik

$$\text{absorpsie} = A = \log I_o/I = \varepsilon cl$$

waar I_o en I die intensiteite van die invallende en deurgelate lig onderskeidelik is, ε die uitdowingskoëffisiënt, l die padlengte van die absorpsiesel en c die konsentrasie van die betrokke uitganstof of produk is. Uit die verandering van die absorpsie as 'n funksie van tyd kan die reaksietempo of reaksietempokonstante dus bereken word.

In die geval van 'n eerste-orde reaksie geld die volgende vergelyking

$$k = \frac{2,303}{t} \log_{10} \frac{D_\infty - D_o}{D_\infty - D}$$

waar D_o die aanvangsabsorpsie, D_∞ die absorpsie by tyd oneindig en D die absorpsie by tyd t is.

Indien die waarde van D_∞ ongeveer nul is vereenvoudig die vergelyking na:

$$k = \frac{2,303}{t} \log_{10} \left(\frac{D_o}{D} \right)$$

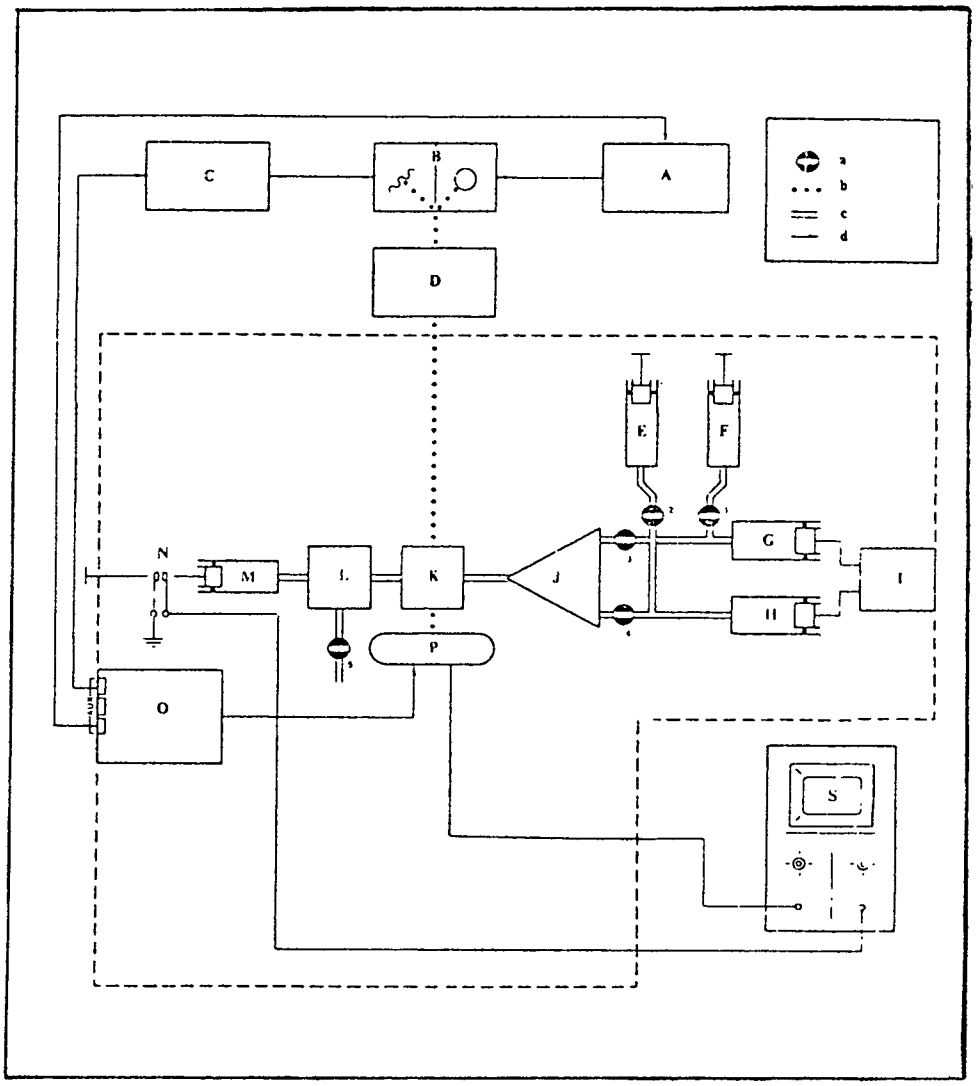
In die geval van 'n eerste-orde reaksie is 'n grafiek van $\log \frac{D_o}{D}$ teen tyd dus lineêr en die reaksietempokonstante kan vanaf die helling bereken word.

Vir al die vinnige reaksies wat in hierdie ondersoek uitgevoer is, is 'n Durrum stop-vloeispektrofotometer (model D-110) gebruik. Die Durrum stop-vloeispektrofotometer ('n skematiese voorstelling van die apparaat word in figuur 1.1 gegee) kan gebruik word vir reaksies met 'n halfleeftyd van twee millisekondes tot twee minute. Die oplossings wat moet reageer word vinnig vanaf twee aparte silinders G en H onder 400 kPa druk, in die sel K gepers waar die reaksie plaasvind. Monochromatiese lig vanaf die monochromator word deur die oplossing in K gestuur en word op die ligstraalversterker P geprojekteer. Onmiddellik na menging word die reaksieverloop op die ossiloskoop S vasgelê. Die absorpsieverskil word dan as 'n spanningsverskil gemeet.

---oooOooo---

FIGUUR 1.1

VOORSTELLING VAN DIE DURRUM STOP-VLOEISPEKTROFOTOMETER



A Kragbron vir deuteriumlamp

B Ligbron

C Kragbron vir tungstenlamp

D Monochromator

E en F Spuite wat reserwe uitgangstowwe bevat

G en H Silinders waaruit reagerende oplossings gepers word

I Vloei-inisieerder

J Vermengingsel

K Waarnemingsel

L Uitlaatklep

M Stopsilinder

N Snellerskakelaar

O Kragbron vir ligstraalversterker

P Ligstraalversterker

S Ossiloskoop

a Klep

b Ligpad

c Vloeipad

d Elektriesepas

---oooOooo---

1.3 KRISTALLOGRAFIESE STUDIEMETODES

1.3.1 Inleiding

Die belangrikste doel van X-straalkristallografie is

(i) die bepaling van die kristalsimmetrie, en

(ii) die bepaling van die molekulêre struktuur vanaf die intensiteitsverspreiding.

Die volledige teoretiese aspekte van die verskillende metodes word in verskeie handboeke beskryf en slegs in kort oorsig van die metodes wat toegepas is, sal hier bespreek word. [13,14]

Die standaardmetode vir die bepaling van die kristalstruktuur is gevolg naamlik

(a) 'n driedimensionele Pattersonsintese,

(b) 'n driedimensionele Fouriersintese, en

(c) die kleinste kwadrate verfyning van die struktuur.

Die Patterson- en Fourierfunksies is bereken met behulp van die program FOURR terwyl die struktuur verfyn is met behulp van die verfyningsprogram CRYLSQ.

Die interatoomafstande en interatoomhoeke tesame met hul standaardafwyking is bereken met behulp van die program BONDLA.

Die beste vlakke (vergelyking gegee deur $ax + by + cz = d$) deur die onderskeie atome in die molekuul wat nagenoeg op 'n plat vlak geleë is, is bereken met behulp van die program LSQPL.

Die intensiteitsopnames is gedoen met behulp van 'n Philips enkelkristal X-straaldiffraktometer. 'n Univac (1100) rekenaar is gebruik vir al die berekeninge. Al die berekeninge is gedoen met behulp van die "X-ray 72" sisteem van programme.[15)]

---oooOooo---

1.3.2 Fouriersintese [16]

Die struktuurfaktor van die refleksie hkl word gegee deur

$$F_{hkl} = \sum_{J=1}^{N} f_j \, \text{eksp}\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\} \quad \ldots\ldots \quad 1.14$$

waar gesommeer word oor al die atome in die eenheidsel met fraksionele koördinate x,y,z. Die struktuurfaktor F_{hkl} is dus die resultante amplitude van al die sekondêre golwe wat gediffrakteer word in die rigting van die refleksie hkl deur N atome in die eenheidsel.

F_{hkl} en dus die intensiteite ($I_{hkl} \propto F_{hkl}^2$) kan dus bereken word as die atoomposisies bekend is. In die praktyk word egter net die omgekeerde verlang, naamlik dat die atoomposisie bepaal moet word vanaf die intensiteite. Die elektrondigtheid kan beskou word as 'n periodiese funksie en dit is moontlik om met behulp van 'n driedimensionele Fourierreeks die volgende uitdrukking te verkry.

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V}\sum_{-\infty}^{\infty}\sum\sum F_{hkl}\,\text{eksp}\{-2\pi i(hx + ky + lz)\} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 1.15$$

'n Atoomposisie word aangedui deur 'n maksimum in hierdie driedimensionele funksie. Volgens hierdie uitdrukking is dit duidelik dat die elektrondigtheid slegs bereken kan word indien die amplitude en fase van al die struktuurfaktore bekend is. Slegs die absolute waarde van die struktuurfaktor is egter eksperimenteel bepaalbaar, ($F_{hkl} \propto I^{\frac{1}{2}}$). In die geval van 'n sentrosimmetriese struktuur beteken dit dat die teken (+ of -) van F_{hkl} onbekend is, sodat vergelyking 1.15 nie direk gebruik kan word nie. Dit is bekend as die fasè-probleem in kristallografie.

---oooOooo---

1.3.3 Pattersonsintese[17)]

Om die fase-probleem te oorkom het Patterson die vierkante van die struktuur amplitudes $|F|^2$ gebruik as Fourierkoëffisiënte. Die volgende vergelyking kan deur gebruikmaking van die elektrondigtheidsfunksie, vergelyking 1.16, herlei word:

$$P(u,v,w) = \frac{1}{V}\Sigma\Sigma\Sigma|F_{hkl}|^2 \text{eksp}[2\pi i(hu+kv+lw)] \quad \ldots\ldots\ldots 1.16$$

(u,v,w) is die fraksionele koördinate van 'n punt in die Patterson-eenheidsel. Deur gebruikmaking van die gemete intensiteite kan 'n driedimensionele Pattersonfunksie dus bereken word. Die Pattersonfunksie (vergelyking 1.16) gee nie atoomposisies soos die elektrondigtheidsfunksie (vergelyking 1.15) nie, maar wel interatoomvektore.

Daar sal dus N^2 pieke (waar N = die aantal atome in die eenheidsel) op die Pattersonkaart voorkom, waarvan N op die oorsprong sal val. Dit is dus duidelik dat die interpretasie van die Pattersonkaart baie moeilik is. Indien daar egter 'n swaaratoom in die molekuul is (piekhoogte is naastenby eweredig aan die produk van die atoomgetalle), kan sy koördinate egter redelik maklik vanaf die Pattersonkaart bepaal word. Vanaf die koördinate van die swaaratoom kan benaderde fasehoeke (tekens + of -, in die geval van 'n sentrosimmetriese struktuur) van F_{hkl} met vergelyking 1.14 bereken word. Hierdie benaderde fasehoeke van F_{hkl} tesame met die eksperimentele waardes van F_{hkl} kan dan gebruik word om 'n driedimensionele elektrondigtheidskaart met behulp van vergelyking 1.15 te bereken. Die koördinate van die ligter atome kan dan vanaf die elektrondigtheidskaart bepaal word.

1.3.4 Mate van korrektheid van struktuur[18)]

Die koördinate wat vanaf die Fouriersintese verkry word, kan met behulp van die kleinste kwadrate metode verfyn word. Hierdeur word ook die standaardafwyking van die koördinate verkry. Wanneer F_c goed ooreenstem met F_o (vir alle refleksies) kan aangeneem word dat die struktuur korrek is. Hierdie ooreenkoms word in terme van die residu-faktor R uitgedruk,

$$R = \frac{\Sigma||F_o| - |F_c||}{\Sigma|F_o|}$$

waar F_o die waargenome struktuurfaktor en F_c die berekende struktuurfaktor is. Die waarde van R moet relatief laag wees as die struktuur korrek is en word die betroubaarheidsfaktor genoem wat gewoonlik as 'n persentasie uitgedruk word. 'n Lae R waarde is nie al faktor wat bepaal hoe akkuraat die atoomkoördinate is nie, maar die aantal refleksies gemeet speel ook 'n rol. Daarom is dit noodsaaklik om 'n groot aantal refleksies te gebruik vir die struktuurbepaling.

---oooOooo---

1.3.5 Vergelyking vir die berekening van die hoek tussen twee vlakke

Die hoek tussen die normaalvektore op twee vlakke waarvan die vergelyking bekend is, is bereken met behulp van die vergelyking.[19)]

$$\text{Cos}\theta = \pm (a_1a_2 + b_1b_2 + c_1c_2) / (a_1^2 + b_1^2 + c_1^2)^{\frac{1}{2}} \cdot (a_2^2 + b_2^2 + c_2^2)^{\frac{1}{2}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1.17$$

Die vergelykings van die twee vlakke wat beskou is, word gegee deur

$$a_1x + b_1y + c_1z = d_1 \quad \text{en}$$

$$a_2x + b_2y + c_2z = d_2$$

---oooOooo---

1.4 AFKORTINGS

Die volgende afkortings word deurgaans gebruik.

k = reaksietempokonstante

K = ewewigskonstante

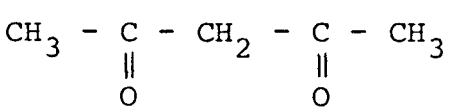
T = grade absoluut

$\Delta S^{\neq}$ = aktiveringsentropie in $JK^{-1}\ mol^{-1}$

$\Delta H^{\neq}$ = aktiveringsentalpie in $kJ\ mol^{-1}$

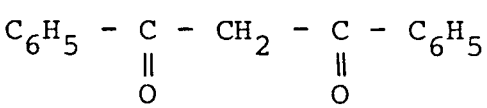
AA = TROP of Oxq of DBM

AsAs = Asetielasetoon



$AsPh_3$ = Trifenielarsien

DBM = Dibensoïelmetaan



dien = dietileentriamien

DMF = N,N - Dimetielformamied

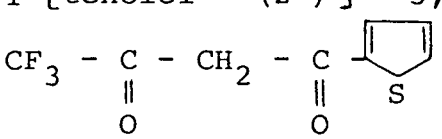
Et_4dien= tetraetieldietileentriamien

Oxq = 8-hidroksikinolien

PPh_3 = trifenielfosfien

TROP = Tropoloon

TTA = 1-[tenoïel - (2´)] - 3,3,3-trifluoroasetoon



Eks = eksperimenteel

Eksp = eksponent

---oooOooo---

HOOFSTUK 2

VIERKANTIG - PLANÊRE SUBSTITUSIEREAKSIES

2.1 Inleiding

Substitusiereaksies is net so intensief bestudeer as enige ander klas van anorganise reaksies. Die algemene vergelyking vir dié reaksies kan as volg geskryf word:

$$MX_n + Y = MX_{n-1}\,y + X \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 2.1$$

Meganistiese ontleding van substitusiereaksies kan in twee fases verdeel word. Die eerste is die stoigïometriese meganisme wat 'n voorstelling van die elementêre stappe is waarvolgens 'n reaksie verloop. Die tweede is die ondersoek van die grootte van die reaksietempo van die afsonderlike stappe in terme van die herrangskikking van atome of bindings. Substitusiereaksies kan volgens drie moontlikhede plaasvind:

(i) 'n Assosiatiewe meganisme (A) waar die inkomende ligand in die eerste stap aan die metaalioon bind om 'n intermediêr met 'n verhoogde koördinasiegetal te vorm.

(ii) 'n Dissosiatiewe meganisme (D) waar 'n intermediêr met 'n verlaagde koördinasiegetal gevorm word.

(iii) 'n Uitruilingsmeganisme(I) waar die vertrekkende ligand vanaf die inner- na die uiterkoördinasiesfeer beweeg en omgekeerd vir die inkomende ligand.

Die drie meganismes kan as volg voorgestel word:

$$D: \quad MX_n \underset{+X}{\overset{-X}{\rightleftharpoons}} MX_{n-1} \underset{-Y}{\overset{+Y}{\rightleftharpoons}} MX_{n-1}\,Y \quad \ldots \quad 2.2$$

$$A: \quad MX_n \underset{-Y}{\overset{+Y}{\rightleftharpoons}} MX_nY \underset{+X}{\overset{-X}{\rightleftharpoons}} MX_{n-1}Y \quad .... \quad 2.3$$

$$I: \quad MX_n .... Y \longrightarrow MX_{n-1}Y...X \quad .... \quad 2.4$$

In die geval van 'n assosiatiewe proses, waar beide inkomende en vertrekkende ligande deel van die oorganstoestand vorm, het die inkomende ligand 'n groot effek op die aktiveringsenergie. By 'n dissosiatiewe proses neem die inkomende ligand egter nie deel in die oorganstoestand vir die vorming van 'n intermediêr nie.

I reaksies kan geklassifiseer word as I_a of I_d. In die geval van 'n I_a-proses is daar relatief sterk bindings met beide inkomende en vertrekkende ligande in die oorganstoestand, terwyl die inkomende ligand 'n groot rol speel in die bepaling van die energie van die reaksie. In die geval van 'n I_d-proses is beide inkomende en vertrekkende ligande relatief swak gebind in die oorgangstoestand en die inkomende ligand het 'n klein effek op die reaksietempo.

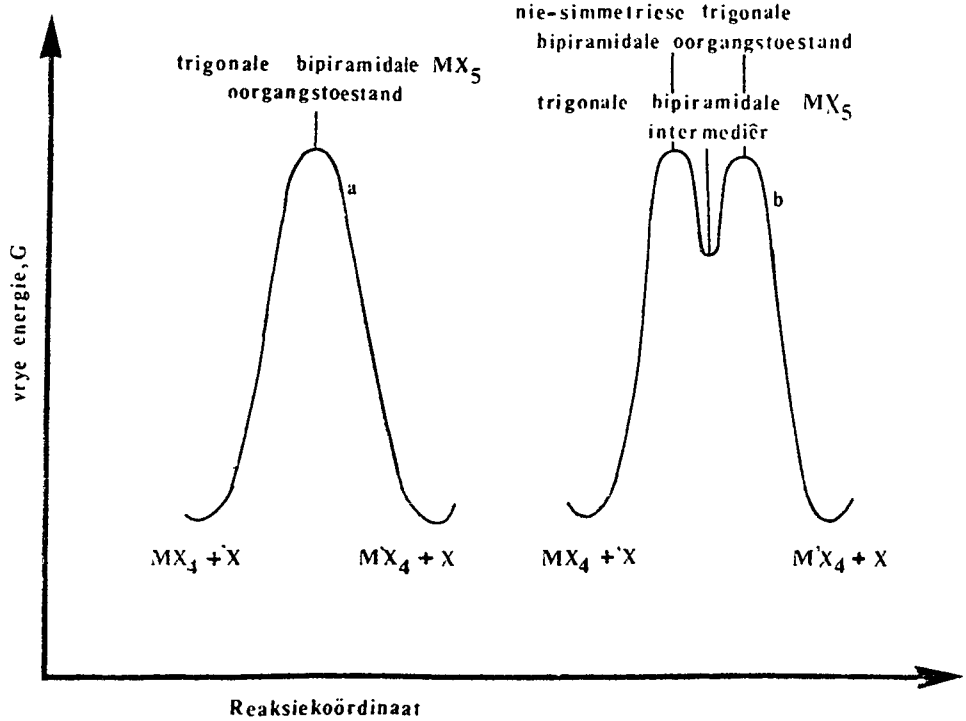
Die relatiewe energieë van die molekulêre orbitale van vierkantig-planêre komplekse is bekend. Die oorgrote meerderheid van vierkantig-planêre komplekse besit d^8 sentrale metaalione wat diamagneties is. Die p_z-valensorbitaal in vierkant-planêre metaalkomplekse is nie betrokke in σ-binding nie en dus beskikbaar vir die vorming van 'n ekstra σ-binding soos vereis vir 'n assosiatiewe meganisme. Die beskikbare p_z-valensorbitaal vir binding met die inkomende ligand om 'n vyfgekoördineerde intermediêr te vorm is 'n aanduiding dat vier-

kantig-planêre substitusiereaksies via 'n assosiatiewe meganisme verloop.

In die geval van 'n assosiatiewe reaksie

$$MX_4 + {}^{*}X \rightleftharpoons MX_3X^{*} + X$$

moet 'n grafiek van vrye energie teen reaksiekoördinaat simmetries wees. Daar is egter twee moontlike prosesse naamlik A en I_a. In die geval van 'n I_a-proses is die oorganstoestand die simmetriese trigonale bipiramidale struktuur met die hoogste energie. By die A-proses is daar 'n minimum in die kurwe wat 'n simmetriese trigonale bipiramidale intermediêr voorstel, sien figuur 2.1



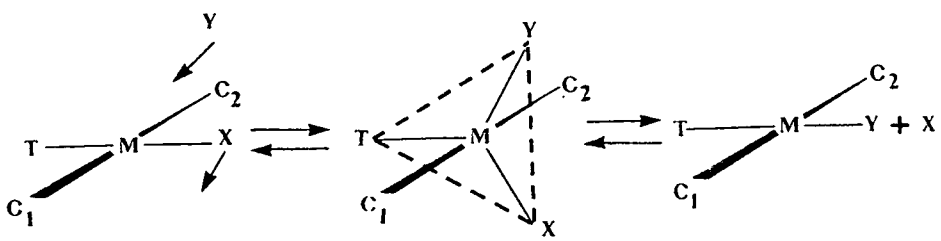
Figuur 2.1 Grafiek van vrye energie teenoor reaksiekoördinaat vir die assosiatiewe reaksie $MX_4 + {}^{*}X \rightleftharpoons MX_3{}^{*}X + X$: (a) I_a- meganisme; (b) A - meganisme.

Die isolering van 'n aantal stabiele trigonale bipiramidale d^8-komplekse[20] tesame met die beskikbare getuienis vir die voorstelling van 'n intermediêr dui op 'n A-proses.

Die trigonale bipiramidale oorganstoestand voorspel ook groot transeffekte en klein cis-effekte wat in ooreenstemming met eksperimentele resultate is. Trans- en cis-effekte alleen kan egter nie genoegsame bewys lewer van 'n I_a of A proses nie.

'n Vergelyking van die effek van die inkomende en vertrekkende groepe met dié van die transeffek is in ooreenstemming met die bestaan van 'n vyfgekoördineerde intermediêr, dit wil sê met 'n A-proses.

Die assosiatiewe meganisme in vierkantig-planêre komplekse kan as volg voorgestel word:



Volgens hierdie voorstelling is die transgroep, die inkomende ligand en die vertrekkende ligand in die trigonale vlak van die vyfgekoördineerde intermediêr. Volgens elektroniese oorwegings kan die vyfgekoördineerde intermediêr óf 'n trigonale bipiramidale- of 'n vierkantig-bipiramidale geometrie hê. Op

grond van elektroniese argumente alleen kan daar nie onderskei word tussen bogenoemde twee strukture nie. Dit word egter algemeen aanvaar dat die trigonale bipiramidale geometrie die voorkeur poliëder is vir die lae spin d^8-komplekse met goeie π-akseptor ligande.

---oooOooo---

2.2 Tempovergelyking vir vierkantig-planêre substitusiereaksies

Die substitusiereaksies van d^8-metaalkomplekse vind plaas met behoud van geometriese konfigurasie en volg 'n tweeterm tempowet met die volgende vorm:

$$\text{Tempo} = \frac{-d[\text{kompleks}]}{dt} = (k_1 + k_2[Y])[\text{Kompleks}] \quad \ldots\ldots \quad 2.5$$

k_1 is 'n eerste-orde reaksietempokonstante, k_2 'n tweede-orde reaksietempokonstante. $[Y]$ stel die konsentrasie van die inkomende ligand voor. Die "k_2 term" $(k_2[Y][\text{Kompleks}])$ is in ooreenstemming met die verwagte tweede-orde tempovergelyking volgens 'n assosiatiewe meganisme, sien vergelyking 2.3. Die teenwoordigheid van 'n eerste-orde term $(k_1[\text{Kompleks}])$ mag dui op die dubbelsinnigheid van die meganisme naamlik 'n dissosiatiewe pad. Dit mag egter ook 'n assosiatiewe meganisme wees met 'n molekuul van die oplosmiddel, S, as reaktant sodat vergelyking 2.5 geskryf kan word as:

$$\text{Tempo} = (k_s[S] + k_2[Y])[\text{Kompleks}] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 2.6$$

waar $k_1 = k_s[S]$

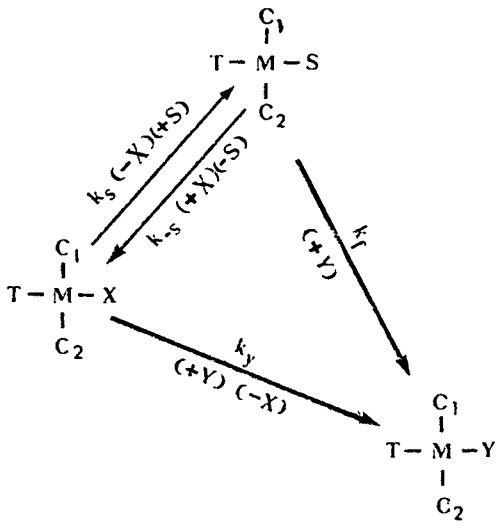
Die oplosmiddel speel 'n baie belangrike rol in vierkantig-planêre substitusiereaksies waar dit as nukleofiel optree en in die reaksiepad deur k_s voorgestel word. Die bydrae tot dié reaksiepad sal verhoog word met verhoging in die koördinasievermoë van die oplosmiddel.

Hierdie afhanklikheid van k_1 van die oplosmiddel is dus in ooreenstemming met 'n assosiatiewe meganisme.

In vergelyking 2.6 verwys k_2 na die bimolekulêre reaksie tus-

sen Y en die kompleks en k_s na die bimolekulêre reaksie tussen die oplosmiddel en die kompleks.

Hierdie twee gelyktydige reaksies kan skematies as volg voorgestel word:



Volgens die voorgestelde meganisme word die vormingsnelheid van $[MY]$ gegee deur

$$\frac{d[MY]}{dt} = k_y[MX][Y] + k_f[MS][Y] \qquad \ldots\ldots\ldots \quad 2.7$$

$(MY = MTC_1C_2Y\ ,\ MS = MTC_1C_2S \text{ en } MX = MTC_1C_2X)$

Die vloei-ewewigteorie kan toegepas word op $[MS]$.

$$\frac{d[MS]}{dt} = k_s'[MX][S] - k_{-s}[MS][X] - k_f[MS][Y] = 0$$

$$= k_s[MX] - k_{-s}[MS][X] - k_f[MS][Y] = 0 \qquad \ldots\ 2.8$$

waar $k_s = k_s'[S]$, aangesien S in 'n groot oormaat teenwoordig is.

Dus $$[MS] = \frac{k_s[MX]}{k_{-s}[X] + k_f[Y]} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 2.9$$

As die waarde van [MS] soos in vergelyking 2.9 in vergelyking 2,7 gestel word, word die volgende verkry.

$$\frac{d[MY]}{dt} = k_y[MX][Y] + k_f\frac{k_s[MX][Y]}{k_{-s}[X]+k_f[Y]} \quad \ldots \quad 2.10$$

$$= \frac{k_yk_{-s}[MX][Y][X] + k_yk_f[MX][Y]^2 + k_fk_s[MX][Y]}{k_{-s}[X] + k_f[Y]} \quad \ldots\ldots \quad 2.11$$

Indien $k_{-s}[X] << k_f[Y]$ vereenvoudig vergelyking 2.11 na:

$$\frac{d[MY]}{dt} = \frac{k_yk_f[MX][Y]^2 + k_fk_s[MX][Y]}{k_f[Y]} \quad \ldots\ldots \quad 2.12$$

$$\frac{d[MY]}{dt} = (k_s + k_y[Y])[MX] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 2.13$$

Indien $[Y] >> [MX]$ volg dit dat:

$$k_{wg} = k_s + k_y[Y] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 2.14$$

Vergelyking 2.13 is nou dieselfde as die algemene empiriese vergelyking 2.5

---oooOooo---

2.3 EFFEK VAN LIGANDE IN DIE KOMPLEKS OP DIE REAKSIETEMPO

2.3.1 Transeffek

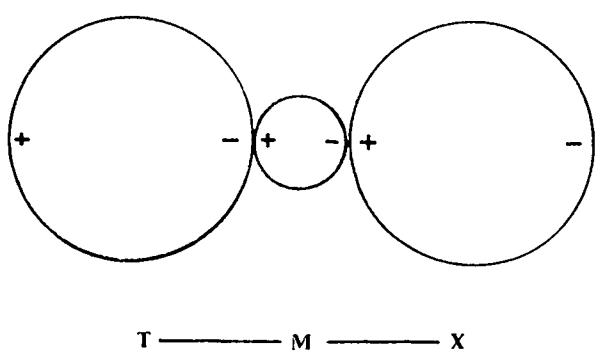
Die kinetiese transeffek in vierkantig-planêre substitusiereaksies is vir die eerste keer deur Werner[21] waargeneem. Van al die ligandeffekte het die transeffek sekerlik die grootste invloed op die reaktiwiteit van die komplekse. Die volgende voorstelling [22] gee die orde van die transeffek vir 'n aantal verskillende ligande.

$$H_2O < OH^- < Cl^- < Br^- < NCS^- \simeq I^- \simeq NO_2^- \simeq R^- < H^-$$
$$\simeq SO_3H^- \simeq R_2S \simeq PR_3 < NO \simeq CO \simeq C_2H_4 \simeq CN^-$$

2.3.1.1 Polarisasieteorie

Die basis van die teorie is dat die groot transeffek van 'n ligand T in trans - MTC_1C_2X 'n verswakking van die M - X binding tot gevolg het. Die teorie is oorspronklik deur Grindberg [23] opgestel en berus op die polariseerbaarheid van T wat 'n effek op die ladingsdistribusie het.

Dit kan as volg voorgestel word:



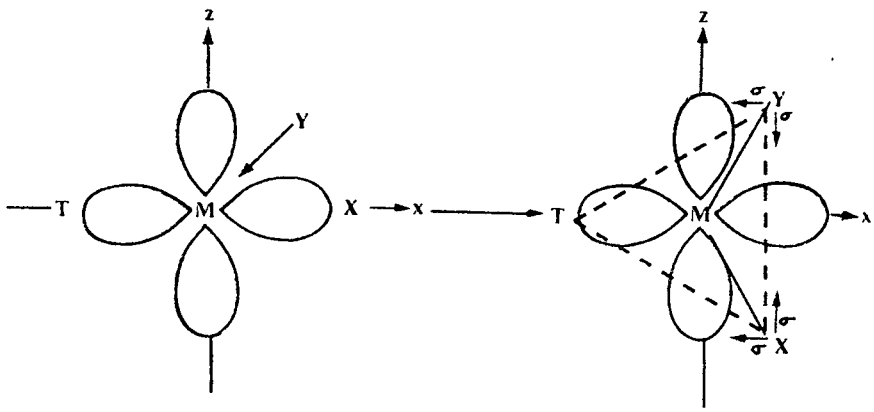
Die lading van die sentrale metaalioon induseer 'n dipool op T wat op sy beurt 'n dipool op die metaal induseer. Die oriëntasie van die tweede dipool is sodanig dat dit enige negatiewe lading van groep X afstoot. Die aantrekking tussen X en die M^+-ioon word dus verminder sodat die M-X binding langer en swakker word. Die sukses van die teorie is dat dit die verband tussen die grootte van die transeffek van T (dus die reaktiwiteit van die kompleks) en die polariseerbaarheid van T aandui byvoorbeeld $I^- > Br^- > Cl^-$.

Volgens hierdie teorie sal die transeffek ook groter wees, hoe meer polariseerbaar die sentrale metaalatoom is. Dit is in ooreenstemming met eksperimentele resultate naamlik dat die reaktiwiteit van Pt(II)-komplekse groter is (weens die relatiewe polariseerbaarheid van die trans-ligande) as in die geval van Pd(II)- en Pt(IV)- komplekse.[24)]

2.3.1.2 σ- Transeffek

Van die vier metaal-valensorbitale wat betrokke is by die σ-binding in vierkantig-planêre komplekse het slegs die p-orbitale transgerigde eienskappe. Dus moet die transligand in die vertrekkende groep dieselfde p_x-orbitaal deel. Die transgroep moet sterker σ-interaksie met die p_x-orbitaal het tot gevolg dat die binding met die vertrekkende groep relatief swakker is in die grondtoestand. Die dryfkrag is om meer p-orbitaal aan die transgroep te verskaf deurdat die vertrekkende groep uit die omgewing van sterk oorvleueling beweeg. Die beskikbare p_z-orbitaal word gebruik om beide die inkomende

en vertrekkende groepe aan die sentrale metaalatoom in die vyfgekoördineerde oorgangstoestand te bind. Omdat beide die inkomende en vertrekkende groepe die beskikbare p_z-orbitaal deel besit die transgroep meer as die helfte van die p_x-orbitaal in die oorgangstoestand. Die verskil in die energieë van die grond- en oorgangstoestand moet dus klein wees vir goeie σ-metaal donorligande. Hierdie bespreking kan skematies as volg voorgestel word:



Bogenoemde bespreking impliseer nie dat die binding tussen die metaalioon en die transgroep noodwendig sterker in die oorgangstoestand as in die grondtoestand moet wees nie. Beide die vertrekkende- en transgroep-binding mag swakker in die oorgangstoestand wees as gevolg van die teenwoordigheid van die inkomende groep.

2.3.1.3 π- Transeffek

In 'n vierkantig-planêre kompleks is daar drie d-orbitale met geskikte simmetrie vir π- interaksie, naamlik die d_{xy}-, d_{xz}- en d_{yz}-orbitale. Slegs die d_{xz}- en d_{yz}-orbitale kan met beide lede van 'n paar transgerigde ligande π-bindings vorm.

Tydens die vorming van die trigonale bipiramidale oorgangstoestand besit die d_{yz}-, d_{xz}-, d_{xy}- en $d_{x^2-y^2}$-orbitale die regte simmetrie vir π-interaksie. Al hierdie orbitale word gedeel in π-interaksie met die ligande in die trigonale vlak, dit is die trans-, inkomende- en vertrekkende ligande. In die d^8-komplekse is al die genoemde d-orbitale gevul. Die trigonale bipiramidale oorgangstoestand sal dus gestabiliseer word indien die transgroep leë redelike stabiele π-simmetrie orbitale besit, omdat 'n interaksie van leë ligand π-orbitale met die gevulde d-metaalorbitale elektroniese lading na die transligand delokaliseer en sodoende die energie van die sisteem verlaag. Die effek van 'n goeie π-akseptor transgroep is dus om die algehele aktiveringsenergie te verlaag. Die twee cis-ligande wat die aksiale posisies in die trigonale bipiramied beset, neem deel aan π-binding met slegs twee van die vier orbitale. Die cis-ligande kan dus nie tot dieselfde mate as die transligande die aktiveringsenergie verlaag deur metaal $\longrightarrow$ ligand π-bindings nie.

In teenstelling met die groot invloed van die groepe trans tot die vertrekkende groep op die reaktiwiteit van die kompleks, het die cis-groepe 'n baie klein effek. Die cis-effek volg ook nie 'n definitiewe patroon soos in die geval van die transeffekte nie.

2.3.2 Steriese effekte

Die eerste duidelike eksperimentele bewyse vir 'n assosiatiewe aktivering in vierkantig-planêre substitusiereaksies was waar

groot verskille in reaksiesnelhede verkry is deur die blokkering van die aanval posisies van die inkomende ligande bo en onder die vlak.[25] Cis-blokkering is meer effektief as trans-blokkering wat 'n direkte bewys is dat die oorgangstoestand 'n trigonale bipiramidale geometrie besit. 'n Voorbeeld hiervan is die verskil in reaksietempo van die substitusiereaksies van $Pt(dien)Cl^+$[26] en $Pt(Et_4dien)Cl^+$[27] in 'n waterige medium. Substitusiereaksies van laasgenoemde kompleks is baie stadiger as dié van eersgenoemde. By laasgenoemde kompleks blokkeer die vier etielgroepe die toegang tot die sentrale metaalatoom bo en onder die vlak. Hierdie groot steriese effekte (wat ook by ander reaksies waargeneem is[28]) is 'n direkte getuienis vir 'n assosiatiewe meganisme.

---oooOooo---

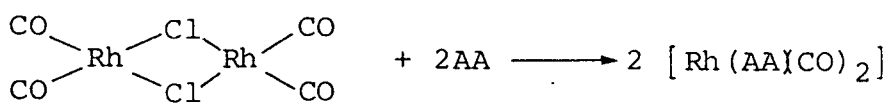
HOOFSTUK 3

DIE BEREIDING VAN RODIUM(I)-KOMPLEKSE

3,1 Inleiding

Enoliseerbare β-diketone reageer met baie metaalkarboniele met die verlies van koolstofmonoksied en op die manier is verskeie β-diketoonkomplekse van yster(III) [29], chroom(III) en molibdeen(III) [30] berei.

Bonati en Wilkinson[2] het vir die eerste keer monomeriese β-diketoonkomplekse van rodium (bv. $[Rh(asas)(CO)_2]$) berei deur die reaksie van tetrakarboniel-μμ'-dichlorodirodium(I) met verskeie β-diketone in die teenwoordigheid van baruimkarbonaat. Die tipe reaksies vind dus nie plaas deur die verlies van koolstofmonoksied nie. Die reaksie kan as volg voorgestel word.



'n Nadeel van bogenoemde sintese was dat die verbinding tetrakarboniel -μμ'-dichlorodirodium(I) geïsoleer moes word.

'n Ander bereidingsmetode is in 1965 deur Rusina en Vlček[31] voorgestel waar $RhCl_3 . 3H_2O$ in die teenwoordigheid van DMF verhit word. In oplossing is die vorm waarin rodium voorkom nie presies bekend nie, maar dit word aanvaar dat rodium in die vorm van die planêre cis-dikarbonielrodium(I) - kompleks [32,33] is. So 'n oplossing bied 'n gerieflike uitgangstof vir die sintese van 'n groot aantal verskillende rodium(I) - komplekse.

---oooOooo---

3.2 DIE BEREIDING VAN $[Rh(TROP)(CO)_2]$ EN $[Rh(DBM)(CO)_2]$

Presies een gram $RhCl_3.3H_2O$ is in ongeveer 30 cm^3 DMF opgelos en onder terugvloei verhit. Die kleur van die oplossing het oor 'n tydperk van ongeveer 30 minute van rooibruin na liggeel verander. Na afkoeling is 'n effense oormaat van die betrokke cheleringsreagens by die oplossing gevoeg. Die oplossing is goed geskud en 100 cm^3 water is stadig by die oplossing gevoeg om sodoende die gevormde produk $[Rh(AA)(CO)_2]$ te prisipiteer. Die prisipitaat is afgesentrifugeer en uit metanol herkristalliseer. Die opbrengs was 50 - 80% vir die verskillende komplekse.

Die infrarooispektra van hierdie verbindings was identies aan dié van die verbindings berei deur Bonati en Wilkinson[2].

---oooOooo---

3.3 DIE BEREIDING VAN $[Rh(Oxq)(CO)_2]$

Dieselfde prosedure as in paragraaf 3.2 is gevolg behalwe dat 0,65 g Na(Oxq) by die DMF-oplossing gevoeg is. Die gevormde produk is met ys gepresipiteer, afgesentrifugeer, gewas met water, etanol en eter en uit chloroform herkristalliseer. Die opbrengs was 62,5%.

---oooOooo---

3.4 DIE BEREIDING VAN [Rh(TROP)(CO)(AsPh$_3$)]

Ekwimolekulêre hoeveelhede van die [Rh(TROP)(CO)$_2$] en AsPh$_3$ is in die minimum hoeveelheid asetoon opgelos en toegelaat om uit te kristalliseer. Die gevormde produk is uit asetoon herkristalliseer. Die opbrengs was 67%.

Die verbinding [Rh(TROP)(CO)(AsPh$_3$)] wat op presies dieselfde manier berei is, is geïdentifiseer deur middel van 'n kristalstruktuur bepaling (sien hoofstuk 6). Met behulp van X-straal poeierfoto's is gevind dat die verbindings [Rh(TROP)(CO)(PPh$_3$)] en [Rh(TROP)(CO)(AsPh$_3$)] isomorf en dus dieselfde kristal- en molekulêre struktuur het.

---oooOooo---

HOOFSTUK 4

DIE KINETIKA VAN DIE REAKSIES VAN $AsPh_3$ met $[Rh(TROP)(CO)_2]$, $[Rh(Oxq)(CO)_2]$ en $[Rh(DBM)(CO)_2]$.

4.1 Eksperimenteel

Die rodium(I)-komplekse wat in hierdie ondersoek gebruik is, is berei soos beskryf in hoofstuk 3 en uit metanol herkristalliseer. Al die reaksies is in analities rein metanol uitgevoer.

Die reaksietempokonstantes is bepaal deur die vormingstempo van $[Rh(AA)(CO)(AsPh_3)]$ (AA = tropoloon, Oxq of DBM), met behulp van 'n Durrum Stop-vloeispektrofotometer waar te neem, sien paragraaf 1.2.6. Die reaksies is by verskillende golflengtes (waar die verskil in absorpsie van die uitgangstof en die produk die grootste is en nie noodwendig by λ_{maks} van die uitganstof nie) gevolg. Die golflengtes waarby die reaksie gevolg is tesame met λ_{maks} van die uitgangstowwe en produkte word in tabel 4.1 getabelleer.

'n Voorbeeld van die absorpsiespektra van $[Rh(TROP)(CO)_2]$ en $[Rh(TROP)(CO)(AsPh_3)]$ word in figuur 4.1 aangetoon.

Die konsentrasie van die trifenielarsien is vir al die reaksies in 'n groot oormaat met betrekking tot die konsentrasie van die rodiumkompleks geneem om sodoende pseudo-eerste-orde kondisies te verkry.

---oooOooo---

4.2 RESULTATE EN BESPREKING

Kinetiese metings is uitgevoer deur die konsentrasie van die rodiumkomplekse en van die $AsPh_3$ by verskillende temperature te wissel. Voorlopige werk het getoon dat die waargenome tempokonstantes afhanklik is van die $[Rh(AA)(CO)_2]$-konsentrasie. Om hierdie rede was dit dus noodsaaklik om die effek van die konsentrasie van die rodiumkompleks op die reaksietempo te bepaal om sodoende die eksperimentele tempowet te bepaal. Die $[AsPh_3]$ was vir al die reaksies in 'n groot oormaat teenwoordig om sodoende pseudo-eerste-orde kondisies te verseker. Die eksperimentele resultate word in tabelle 4.2, 4.3 en 4.4 aangegee.

Deur die wisseling van die konsentrasie van die rodiumkompleks is bevind dat die reaksie nie volkome eerste-orde met betrekking tot die rodiumkomplekskonsentrasie is nie, (sien tabelle 4.2, 4.3 en 4.4), alhoewel grafieke van $\log(V_\infty - V_t)$ teen tyd lineêr is. Soortgelyke resultate is verkry deur Robb en Nicholson[34] vir die reaksie tussen bis(siklookta - 1,5-dieen) - μμ′-dichlorodirodium(I) en 2,2′-bipiridiel. Uit die resultate in tabelle 4.2, 4.3 en 4.4 is dit duidelik dat die reaksie neig na tweede-orde met betrekking tot die konsentrasie van die rodiumkompleks. Omdat die reaksie egter nie heeltemal tweede-orde met betrekking tot die [rodiumkompleks] is nie, is dit duidelik (soos ook aangetoon sal word) dat daar twee gelyktydige reaksies plaasvind. Die een is eerste-orde met betrekking tot die konsentrasie van die rodiumkompleks en die ander een tweede-orde met betrekking tot die [rodiumkompleks]. Die eerste een integreer dus na

$\frac{\ln [Rh(AA)(CO)_2]_o}{[Rh(AA)(CO)_2]_t}$ = $k^1 t$ en die ander na

$\frac{1}{[Rh(AA)(CO)_2]}$ = $k^{11} t$. In die praktyk kan

$\frac{\ln [Rh(AA)(CO)_2]_o}{[Rh(AA)(CO)_2]_t}$ = $k^{111} [Rh(AA)(CO)_2]t$ in plaas

van laasgenoemde vergelyking gebruik word. Dit verklaar dus die waargenome lineêre verband tussen log $(V_\infty - V_t)$ en tyd.

Uit die resultate in tabelle 4.2, 4.3 en 4.4 blyk dit dat daar 'n lineêre verband tussen k_{wg} en $[AsPh_3]$ is. 'n Voorbeeld van hierdie lineêre verwantskap word in figuur 4.2 aangetoon. Die effek van die $[AsPh_3]$ op k_{wg} kan dus deur die volgende vergelyking voorgestel word.

$$k_{wg} = a + b[AsPh_3] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 4.1$$

Die waardes van a en b (soos grafies bepaal deur middel van vergelyking 4.1) by die verskillende temperature word in tabelle 4.5, 4.6 en 4.7 aangegee.

Uit die resultate in tabelle 4.5, 4.6 en 4.7 blyk dit dat a naastenby onafhanklik van die konsentrasie van die rodiumkompleks is. Omdat die waardes van a vanaf die afsnit van die grafiek van k_{wg} teen [AsPh] bepaal is, is die fout egter baie groot.

Uit die resultate in tabelle 4.5, 4.6 en 4.7 blyk dit dat daar 'n lineêre verband tussen b en die konsentrasie van die ro-

diumkompleks bestaan. ('n Voorbeeld word in figuur 4.3 aangetoon). Die verband tussen b en [rodiumkompleks] word dus gegee deur

$$b = m + n\,[Rh(AA)(CO)_2] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 4.2$$

Indien vergelyking 4.2 in vergelyking 4.1 gestel word, volg dit dat:

$$k_{wg} = a + m[AsPh_3] + n[Rh(AA)(CO)_2][AsPh_3]$$

Die reaksietempo word dus gegee deur:

$$\text{Tempo} = a[Rh(AA)(CO)_2] + m[Rh(AA)(CO)_2][AsPh_3] + n[Rh(AA)(CO)_2]^2[AsPh_3] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 4.3$$

Vergelyking 4.3 is dus die empiriese snelheidsvergelyking. Die waardes van a, m en n vir die verskillende reaksies word in tabel 4.8 by drie temperature aangetoon.

Omdat die waardes van a vanaf die afsnit van die grafiek van k_{wg} teen $[AsPh_3]$ en m vanaf die afsnit van die grafiek van b teen [rodiumkompleks] bepaal is, is die fout van a en m betreklik groot. Die aktiveringsparameters is dus slegs vir n bepaal soos beskryf in paragraaf 1.2.5. 'n Voorbeeld van die grafiek van $\log \frac{n}{T}$ teen $\frac{1}{T}$ word in figuur 4.4 aangetoon. Die waardes van ΔH en ΔS vir n vir die verskillende komplekse word in tabel 4.9 aangegee.

Ten einde aan die doel van die ondersoek te voldoen is dit nodig om 'n reaksiemeganisme vir die substitusiereaksie van die rodiumkomplekse met $AsPh_3$ in metanol voor te stel en aan

te toon in hoeverre die eksperimentele resultate met die teoretiese beskouing ooreenstem.

Uit die voorafgaande bespreking is dit duidelik dat daar drie gelyktydige reaksies plaasvind. Die volgende reaksie meganisme kan dus in ooreenstemming met die eksperimentele resultate voorgestel word.

$$2[Rh(AA)(CO)_2] \rightleftharpoons[K] [Rh(AA)(CO)_2]_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 4.4$$

$$[Rh(AA)(CO)_2] + S \underset{k_{-s}}{\overset{k_s}{\rightleftharpoons}} [Rh(AA)(CO)S] + CO \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 4.5$$

$$[Rh(AA)(CO)S] + AsPh_3 \xrightarrow[\text{vinnig}]{k_f} [Rh(AA)(CO)(AsPh_3)] + S \quad \ldots\ldots \quad 4.6$$

$$[Rh(AA)(CO)_2] + AsPh_3 \xrightarrow{k_y} [Rh(AA)(CO)(AsPh_3)] + CO \quad \ldots\ldots \quad 4.7$$

$$[Rh(AA)(CO)_2]_2 + AsPh_3 \xrightarrow{k_2} [(Rh(AA)(CO)_2)_2AsPh_3] \ldots\ldots \quad 4.8$$

$$[(Rh(AA)(CO)_2)_2AsPh_3] + AsPh_3 \xrightarrow[\text{vinnig}]{k_3} 2[Rh(AA)(CO)(AsPh_3)] + 2CO \quad \ldots\ldots\ldots \quad 4.9$$

Die vorming van $[Rh(AA)(CO)(AsPh_3)]$ volgens reaksies 4.5, 4.6 en 4.7 stel die normale verloop van vierkantig-planêre substitusiereaksies voor, sien paragraaf 2.2. Volgens hierdie reaksies word die vormingstempo van $[Rh(AA)(CO)(AsPh_3)]$ (soos in paragraaf 2,2 aangetoon) gegee deur

$$R = k_s[Rh(AA)(CO)_2] + k_y[Rh(AA)(CO)_2][AsPh_3].$$

Indien die ewewigskonstante, K, relatief klein is, word die vormingstempo van $[Rh(AA)(CO)(AsPh_3)]$ volgens reaksies 4.4, 4.8 en 4.9 gegee deur $R = k_2K[Rh(AA)(CO)_2]^2[AsPh_3]$. Die totale vormingstempo van $[Rh(AA)(CO)(AsPh_3)]$ word dus gegee deur:

$$R = k_s[Rh(AA)(CO)_2] + k_y[Rh(AA)(CO)_2][AsPh_3] + k_2K[Rh(AA)(CO)_2]^2 [AsPh_3] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 4.10$$

Hierdie vergelyking is dieselfde as die empiriese vergelyking 4.3 (met $a = k_s$, $m = k_y$ en $n = k_2K$). Dit toon dus dat die voorgestelde reaksiemeganisme (reaksie 4.2 - 4.9) in ooreenstemming met die eksperimentele resultate is.

---oooOooo---

TABEL 4.1

GOLFLENGTES WAARBY DIE REAKSIES GEVOLG IS TESAME MET

— λ_{maks} VAN DIE UITGANGSTOWWE EN PRODUKTE

$[Rh(AA)(CO)_2]$	λ_{eks} (nm)	λ_{maks} (nm) Uitgang-stof	ε_{maks} ($dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$)	λ_{maks} (nm) produk	ε_{maks} ($dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$)
$[Rh(TROP)(CO)_2]$	410	340	15 260	338	13 240
$[Rh(Oxq)(CO)_2]$	345	410	6 567	345	6 253
$[Rh(DBM)(CO)_2]$	410	360	10 733	352	8 067

TABEL 4.2

PSEUDO-EERSTE-ORDE REAKSIETEMPOKONSTANTES (s^{-1}) VIR DIE REAKSIE $[Rh(TROP)(CO)_2] + AsPh_3 \rightarrow [Rh(TROP)(CO)(AsPh_3)] + CO$

$[Rh(TROP)(CO)_2] \times 10^4$ (mol dm^{-3})	$[AsPh_3] \times 10^3$ (mol dm^{-3})							TEMPERATUUR (K)
	2,4	3,0	3,6	4,2	4,8	5,4	6,0	
0,5	0,614	0,912	0,998	1,09	1,25	1,29	1,32	287,2
1,0	1,12	1,24	1,15	1,29	1,38	1,34	1,42	287,2
1,5	1,21	1,59	1,54	1,69	1,78	1,84	1,99	287,2
2,0	1,46	1,61	1,65	1,88	2,11	2,30	2,17	287,2
2,5	1,68	1,83	1,97	2,12	2,27	2,41	2,56	287,2
0,5	0,992	1,09	1,20	1,30	1,41	1,51	1,61	298,1
1,0	0,944	1,15	1,21	1,31	1,52	1,74	1,84	298,1
1,5	1,980	1,66	2,21	2,58	2,72	2,95	3,13	298,1
2,0	2,03	2,30	2,67	2,76	3,04	3,22	3,40	298,1
2,5	2,40	2,67	2,95	3,32	3,59	3,89	4,05	298,1
0,5	1,58	1,84	2,07	2,30	2,44	2,73	2,84	307,1
1,0	2,23	2,49	2,76	3,04	3,13	3,30	3,45	307,1
1,5	2,53	3,15	3,53	3,84	4,15	4,30	4,68	307,1
2,0	3,22	3,61	3,92	4,30	4,61	4,99	5,22	307,1
2,5	3,84	4,22	4,68	5,07	5,45	5,53	5,68	307,1

TABEL 4.3

PSEUDO-EERSTE-ORDE REAKSIETEMPOKONSTANTES (s^{-1}) VIR DIE REAKSIE $[Rh(Oxq)(CO)_2] + AsPh_3 \rightarrow [Rh(Oxq)(CO)(AsPh_3)] + CO$

$[Rh(Oxq)(CO)_2]$ x 10^4 (mol dm^{-3})	$[AsPh_3]$ x 10^3 (mol dm^{-3})							TEMPERATUUR (K)
	2,4	3,0	3,6	4,2	4,8	5,4	6,0	
0,5	2,41	2,76	3,03	3,38	3,68	3,99	4,38	286,5
1,0	3,07	3,40	3,84	4,22	4,61	4,99	5,37	286,5
1,5	3,93	4,41	5,18	5,85	6,33	6,91	7,48	286,5
2,0	4,22	5,37	6,14	6,91	7,68	8,44	9,43	286,5
2,5	4,94	5,76	6,72	7,68	8,44	9,40	10,29	286,5
0,5	3,87	4,15	4,30	4,84	5,37	5,68	5,91	298,1
1,0	4,50	5,10	5,76	6,42	7,07	7,73	8,23	298,1
1,5	5,64	6,66	7,40	8,39	9,21	10,4	11,2	298,1
2,0	6,58	7,57	9,05	10,5	10,4	11,4	12,5	298,1
2,5	8,36	9,59	10,75	11,7	13,1	14,2	15,4	298,1
0,5	4,70	5,22	5,71	6,51	7,05	7,49	8,35	308,4
1,0	5,34	6,52	7,43	8,17	9,22	9,73	10,8	308,4
1,5	7,02	7,68	9,07	10,1	11,1	11,6	12,7	308,4
2,0	8,05	10,0	11,9	12,5	13,9	16,2	17,3	308,4
2,5	9,96	11,6	13,9	15,6	15,9	18,1	19,9	308,4

TABEL 4.4

PSEUDO-EERSTE-ORDE REAKSIETEMPOKONSTANTES (s^{-1}) VIR DIE REAKSIE $[Rh(DBM)(CO)_2] + AsPh_3 \rightarrow [Rh(DBM)(CO)(AsPh_3)] + CO$

$[Rh(DBM)(CO)_2]$ x 10^4 (mol dm^{-3})	$[AsPh_3]$ x 10^2 (mol dm^{-3})							TEMPERATUUR (K)
	0,4	1,0	1,6	2,2	3,2	3,8	4,0	
2,0	1,01	2,10	3,06	3,80	4,42	5,24	6,56	286,5
3,0	1,48	2,53	3,50	4,62	5,44	6,26	7,93	286,5
4,0	1,70	2,99	4,25	5,97	8,26	9,80	10,29	286,5
5,0	2,06	3,98	5,73	7,52	9,97	11,21	13,75	286,5
6,0	2,67	4,94	7,21	9,49	13,3	15,6	16,31	286,5
2,0	2,61	4,12	5,67	8,38	9,50	11,3	11,7	298,1
3,0	2,92	5,10	7,30	11,2	10,9	15,1	15,9	298,1
4,0	3,48	6,23	9,03	14,1	16,4	19,6	20,1	298,1
5,0	3,78	7,13	10,9	16,6	19,4	22,8	23,9	298,1
6,0	4,40	8,46	12,5	20,0	22,3	27,4	28,7	298,1
2,0	3,86	6,46	8,21	11,1	15,1	17,5	18,3	308,5
3,0	4,69	8,38	11,6	14,9	20,4	23,8	24,9	308,5
4,0	5,46	9,82	14,2	18,5	25,9	30,2	31,7	308,5
5,0	6,17	10,5	16,5	21,5	28,6	33,9	38,9	308,5
6,0	6,75	12,7	20,5	26,3	35,2	42,6	44,4	308,5

TABEL 4.5

DIE INVLOED VAN $[Rh(TROP)(CO)_2]$ OP a EN b

TEMPERATUUR (K)	$[Rh(TROP)(CO)_2]$ x 10^4 (mol dm^{-3})	b x 10^{-2} ($dm^3 mol^{-1} s^{-1}$)	a (s^{-1})
287,2	0,5	1,14	0,81
287,2	1,0	1,47	1,08
287,2	1,5	1,79	0,91
287,2	2,0	2,16	0,95
287,2	2,5	2,44	1,09
298,1	0,5	1,73	0,57
298,1	1,0	2,39	1,05
298,1	1,5	3,19	1,22
298,1	2,0	3,87	1,36
298,1	2,5	4,77	1,26
307,1	0,5	2,35	0,78
307,1	1,0	3,11	1,63
307,1	1,5	4,68	1,75
307,1	2,0	5,81	1,84
307,1	2,5	6,78	2,21

U.O.V.S. - U.O.F.S.
BLOEMFONTEIN
BIBLIOTEEK - LIBRARY

267769

TABEL 4.6

DIE INVLOED VAN DIE $[Rh(Oxq)(CO)_2]$ OP a EN b

TEMPERATUUR (K)	$[Rh(Oxq)(CO)_2]$ x 10^4 (mol dm^{-3})	b x 10^{-2} ($dm^3 mol^{-1} s^{-1}$)	a (s^{-1})
286,5	0,5	5,36	1,13
286,5	1,0	6,40	1,54
286,5	1,5	10,0	1,53
286,5	2,0	13,9	1,06
286,5	2,5	14,9	1,33
298,1	0,5	6,43	2,15
298,1	1,0	10,6	1,96
298,1	1,5	15,4	1,95
298,1	2,0	16,1	2,70
298,1	2,5	19,5	3,70
308,4	0,5	10,0	2,22
308,4	1,0	14,6	2,05
308,4	1,5	17,6	2,65
308,4	2,0	25,2	2,28
308,4	2,5	26,6	3,82

TABEL 4.7

DIE INVLOED VAN DIE $[Rh(DBM)(CO)_2]$ OP a EN b

TEMPERATUUR (K)	$[Rh(DBM)(CO)_2]$ x 10^4 (mol dm^{-3})	b x 10^{-2} ($dm^3 mol^{-1} s^{-1}$)	a (s^{-1})
286,5	2,00	1,25	0,91
286,5	3,00	1,37	1,04
286,5	4,00	2,40	0,67
286,5	5,00	2,67	1,29
286,5	6,00	3,79	1,15
298,1	2,00	2,52	1,58
298,1	3,00	3,58	1,50
298,1	4,00	4,64	1,63
298,1	5,00	5,58	1,55
298,1	6,00	6,76	1,70
308,5	2,00	4,01	2,21
308,5	3,00	5,55	2,67
308,5	4,00	7,28	2,55
308,5	5,00	8,63	2,32
308,5	6,00	10,4	2,89

TABEL 4.8

WAARDES VAN a, m EN n VIR DIE VERSKILLENDE KOMPLEKSE BY DIE VERSKILLENDE TEMPERATURE

KOMPLEKS	TEMPERATUUR (K)	a (s^{-1})	n x 10^{-5} ($dm^6 mol^{-2} s^{-1}$)	m ($dm^3 mol^{-1} s^{-1}$)
[Rh(TROP)(CO)$_2$]	287,2	0,983	6,58	80,9
	298,1	1,220	15,7	81,3
	307,1	1,710	23,1	110
[Rh(Oxq)(CO)$_2$]	286,5	1,24	53,3	212
	298,1	1,95	63,2	411
	308,4	2,27	87,6	567
[Rh(DBM)(CO)$_2$]	286,5	1,04	6,38	0
	298,1	1,58	10,6	40,5
	308,5	2,55	15,9	83,5

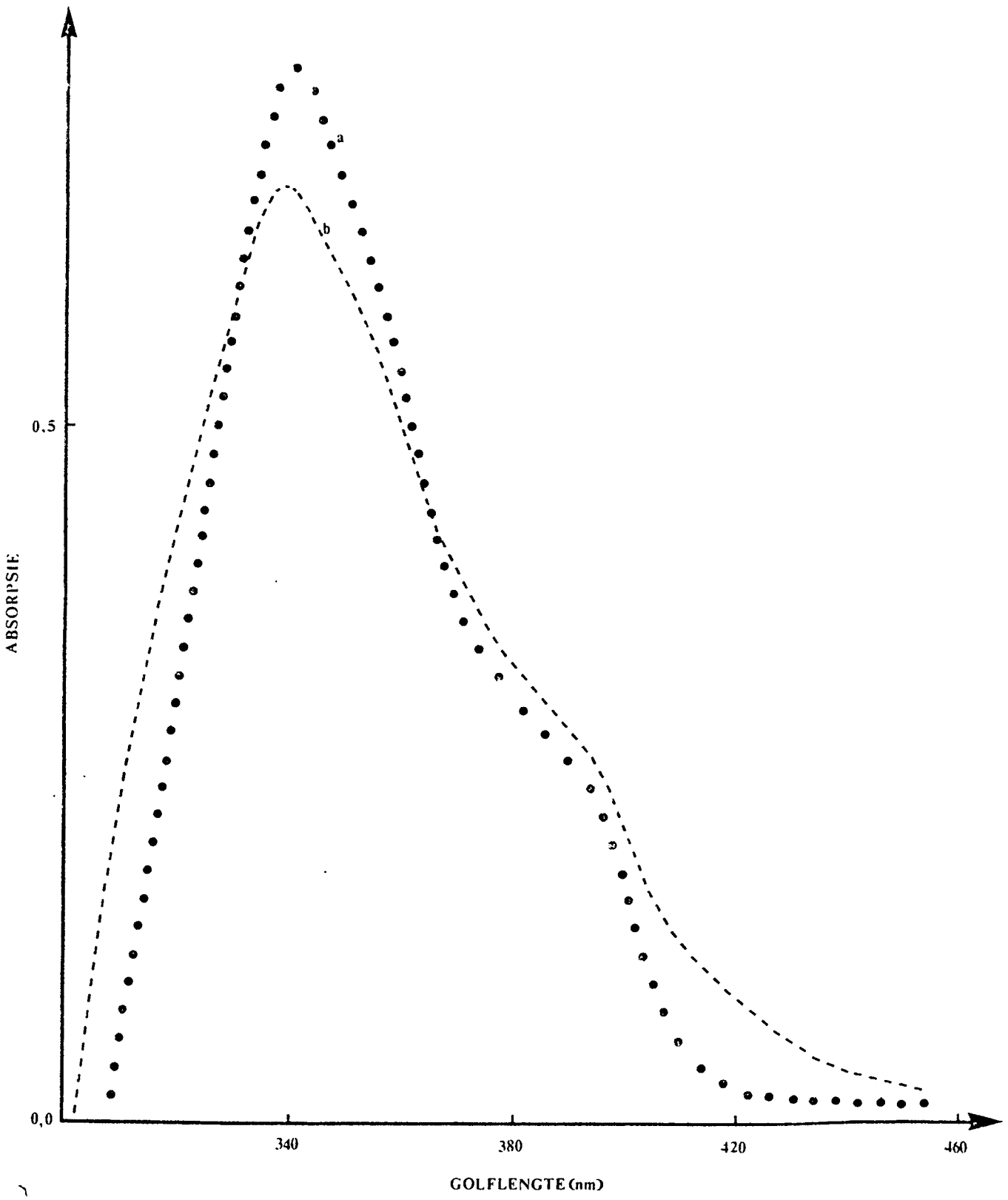
TABEL 4.9

DIE WAARDES VAN ΔH EN ΔS VIR DIE VERSKILLENDE KOMPLEKSE

KOMPLEKS	ΔH (kJ mol^{-1})	ΔS ($JK^{-1}mol^{-1}$)
$[Rh(TROP)(CO)_2]$	44,6	23,3
$[Rh(Oxq)(CO)_2]$	14,0	- 67,8
$[Rh(DBM)(CO)_2]$	28,2	- 35,0

FIGUUR 4.1

ABSORPSIESPEKTRUM VAN (a) 0,00005 mol dm^{-3} $[Rh(TROP)(CO)_2]$ EN (b) 0,00005 mol dm^{-3} $[Rh(TROP)(CO)(AsPh_3)]$

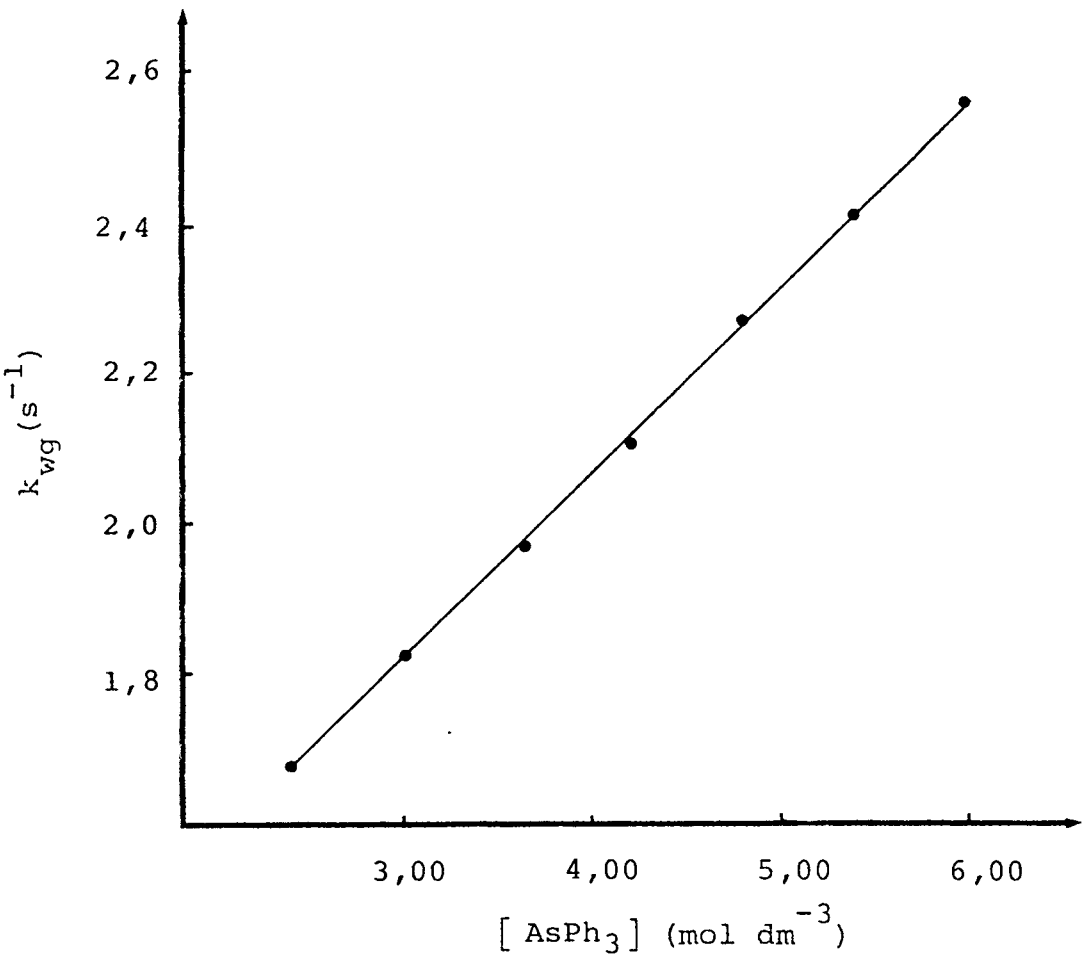


FIGUUR 4.2

GRAFIEK VAN k_{wg} TEEN $[AsPh_3]$

$[Rh(TROP)(CO)_2]$ = $2,5 \times 10^{-4}$ (mol dm^{-3})

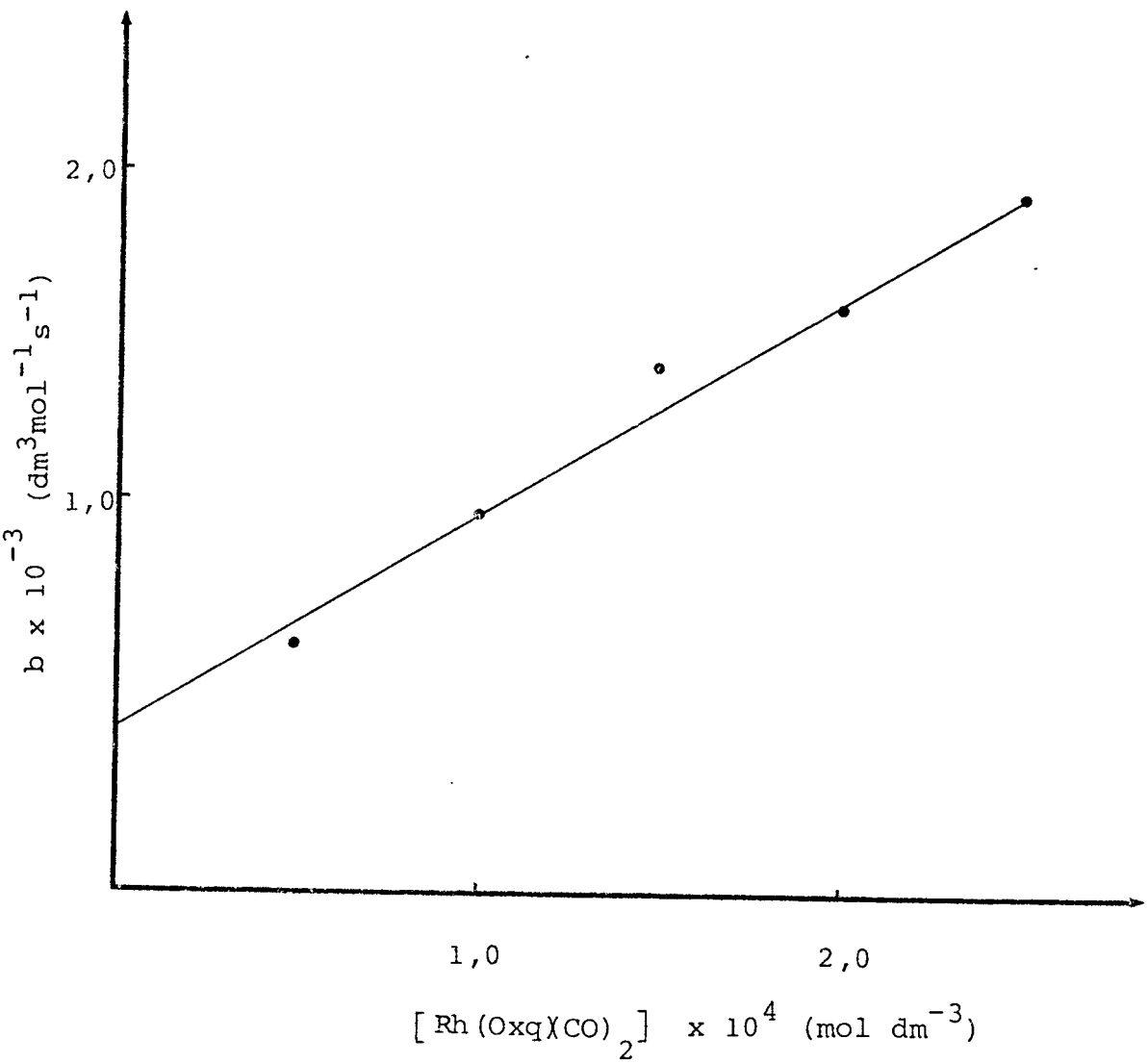
Temperatuur = 287,2(K)



FIGUUR 4.3

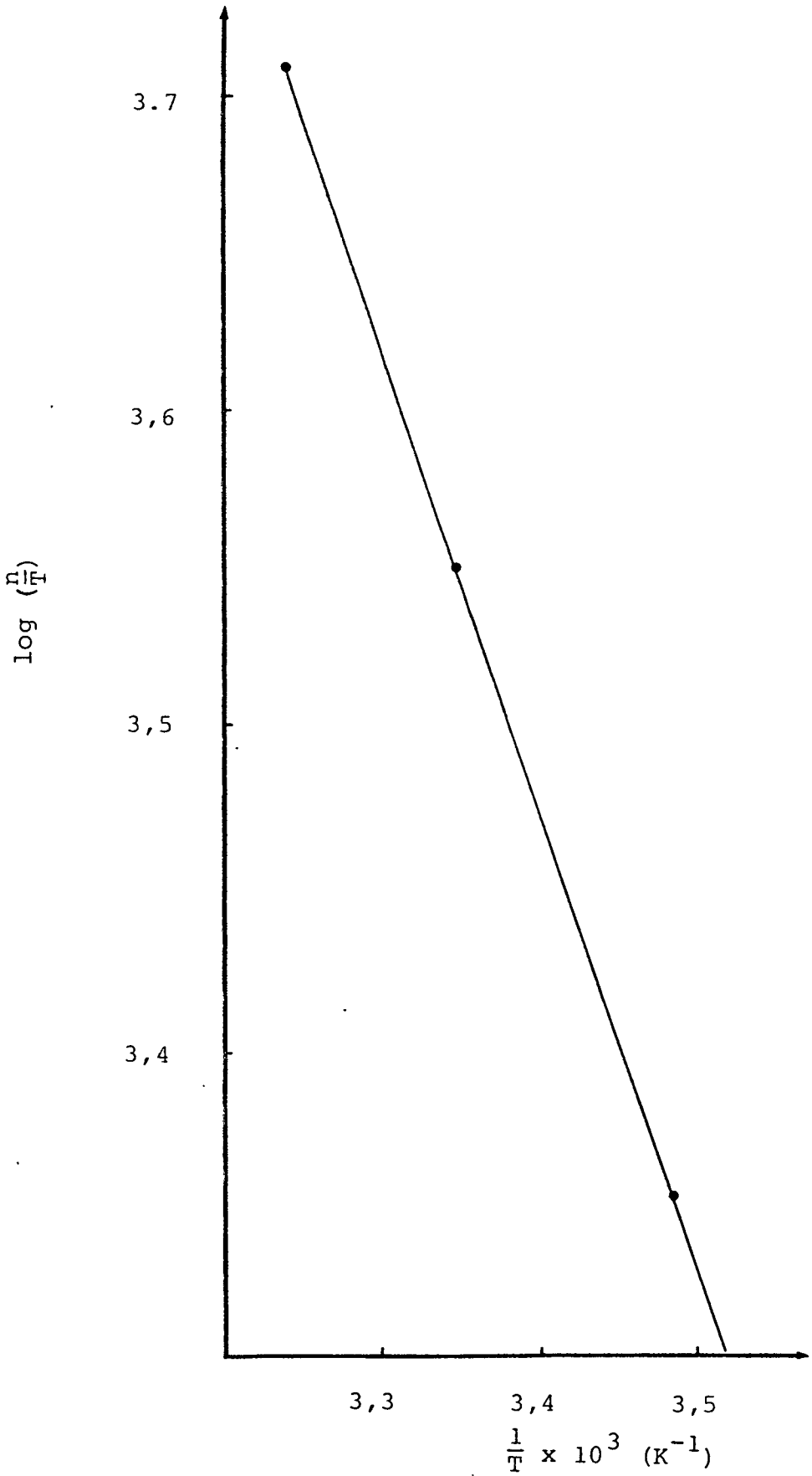
GRAFIEK VAN $[Rh(Oxq)(CO)_2]$ TEEN b

Temperatuur = 298,1 (K)



FIGUUR 4.4

GRAFIEK VAN $\log(\frac{n}{T})$ TEEN $\frac{1}{T}$ VAN $[Rh(DBM)(CO)_2]$



HOOFSTUK 5

SUBSTITUSIEREAKSIES VAN TROPOLONATOKARBONIELTRIFENIELARSIENRODIUM(I) MET TTA IN BENSEENMEDIUM

5.1 Eksperimenteel

Die verbinding $[Rh(TROP)(CO)(AsPh_3)]$ is berei soos in hoofstuk 3 beskryf en herkristalliseer uit metanol. Die ander reagense was van analitiese graad.

Die reaksie van $[Rh(TROP)(CO)(AsPh_3)]$ met TTA is 'n relatiewe stadige substitusiereaksie. Die reaksieverloop is met behulp van 'n Pye Unicam Sp 1700 dubbelstraalspektrofotometer by 428 mm gevolg. By hierdie golflengte is die verskil in die absorpsie van die uitgangstof en van die produk die grootste.

Die konsentrasie van die TTA is vir al die reaksies in 'n groot oormaat met betrekking tot die konsentrasie van die rodiumkompleks geneem om sodoende pseudo-eerste-orde kondisies te verkry.

Die spektrofotometer is met 'n deurvloeiblok toegerus waardeur 'n konstante stroom water vanaf 'n termostaatbad (Fryka Kaltetechnik KB 300) gepomp is.

---oooOooo---

5.2 RESULTATE EN BESPREKING

Om seker te maak dat die reaksie eerste-orde met betrekking tot die [rodiumkompleks] is, is kinetiese metings uitgevoer met wisselende [Rh(TROP)(CO)($AsPh_3$)]-konsentrasies by 'n konstante [TTA] en konstante temperatuur. Die TTA was in al die gevalle in 'n groot oormaat teenwoordig om sodoende pseudo-eerste-orde kondisies te verkry. Die lineêre verband tussen log ($A_\infty - A_t$) en tyd ('n voorbeeld word in figuur 5.1 aangetoon) en die feit dat k_{wg} onafhanklik van die rodiumkompleks-konsentrasie is, sien tabel 5.1, toon dat die reaksie eerste-orde met betrekking tot die [rodiumkompleks] is.

Kinetiese metings is uitgevoer met wisselende [TTA] by 'n konstante [Rh(TROP)(CO)($AsPh_3$)]-konsentrasie by verskillende temperature. Hierdie resultate word in tabel 5.2 aangegee. 'n Voorbeeld van die effek van die [TTA] op die pseudo-eerste-orde reaksietempokonstantes word in figuur 5.2 aangegee. Die resultate in tabel 5.2 (sien ook figuur 5.2) toon dat die waargenome reaksietempokonstante, k_{wg}, gegee word deur $k_{wg} = k_y[TTA]$. Hiervolgens word die empiriese tempowet gegee deur

$$\text{Tempo} = k_y[Rh(TROP)(CO)(AsPh_3)][TTA] \quad \ldots\ldots\ldots \quad 5.1$$

Die waardes van k_y soos grafies bereken met behulp van die vergelyking $k_{wg} = k_y[TTA]$ by die verskillende temperature word in tabel 5.3 aangegee. Die aktiveringsparameters is vanaf hierdie resultate bereken soos beskryf in paragraaf 1.2.5 (sien figuur 5.3). Die waardes van ΔH en ΔS is 57,6 kJ mol^{-1} en -78,8 $JK^{-1}mol^{-1}$ onderskeidelik.

Ten einde aan die doel van hierdie ondersoek te voldoen, is dit nodig om 'n reaksiemeganisme vir die substitusiereaksies van die rodiumkompleks met TTA in benseen voor te stel en aan te toon in hoeverre die eksperimentele resultate met die teoretiese beskouing ooreenstem. Die volgende reaksiemeganisme kan in ooreenstemming met die eksperimentele resultate voorgestel word:

$$[Rh(TROP)(CO)(AsPh_3)] + TTA \xrightarrow{k_y} [Rh(TTA)(CO)(AsPh_3)] + TROP \quad .. \quad 5.2$$

Die vorming van $[Rh(TTA)(CO)(AsPh_3)]$ volgens bogenoemde reaksie stel, met die uitsondering van die solveringstap, die normale verloop van vierkantig-planêre substitusiereaksies voor, sien paragraaf 2.2. Volgens hierdie meganisme word die vormingstempo van $[Rh(TTA)(CO)(AsPh_3)]$ gegee deur

$$R = k_y[Rh(TROP)(CO)(AsPh_3)][TTA] \quad ..... \quad 5.3$$

Die invloed van die oplosmiddel op die reaksietempo is dus weglaatbaar klein.

Hierdie vergelyking is dieselfde as die empiriese vergelyking 5.1. Dit toon dus dat die voorgestelde reaksiemeganisme in ooreenstemming met die eksperimentele resultate is.

Alhoewel nie aangetoon nie, vind reaksie 5.2 eintlik in twee stappe plaas aangesien twee bindings gebreek en twee bindings gevorm word. Die verloop van hierdie reaksie en die spesifieke isomeer wat gevorm word, word in hoofstuk 7 bespreek.

---oooOooo---

TABEL 5.1

DIE INVLOED VAN $[Rh(TROP)(CO)(AsPh_3)]$ OP DIE REAKSIETEMPO.

$[TTA] = 2,4 \times 10^{-2}$ (mol dm^{-3})

Temperatuur = 298,5 (K)

$[Rh(TROP)(CO)(AsPh_3)] \times 10^4$ (mol dm^{-3})	$k_{wg} \times 10^4$ (s^{-1})
6,0	9,4
5,4	9,3
4,8	9,4
4,2	9,4
2,6	9,5
3,0	9,4

TABEL 5.2

DIE INVLOED VAN DIE [TTA] OP DIE REAKSIETEMPO BY VERSKILLENDE TEMPERATURE

$[Rh(TROP)(CO)(AsPh_3)] = 3,0 \times 10^{-4}$ (mol dm^{-3})

TEMPERATUUR (K)	[TTA] x 10^2 (mol dm^{-3})	k_{wg} x 10^4 (s^{-1})	TEMPERATUUR (K)	[TTA] x 10^2 (s^{-1})	k_{wg} x 10^4 (s^{-1})
289,3	2,00	3,76	298,5	2,40	9,48
289,3	1,75	3,32	298,5	2,00	7,90
289,3	1,50	3,07	298,5	1,50	5,93
289,3	1,25	2,42	298,5	1,00	3,95
289,3	1,00	1,87	298,5	0,50	1,98
289,3	0,75	1,33	298,5	0,20	0,79
289,3	0,50	1,13	298,5	-	-
289,3	0,25	0,681	298,5	-	-
293,7	2,00	5,60	303,7	2,00	11,9
293,7	1,75	5,13	303,7	1,75	10,0
293,7	1,50	4,40	303,7	1,50	8,55
293,7	1,25	3,65	303,7	1,00	5,27
293,7	1,00	2,90	303,7	0,75	3,38
293,7	0,75	1,85	303,7	0,50	2,73
293,7	0,50	1,38	303,7	0,20	1,50
293,7	0,25	0,863	303,7	-	-

TABEL 5.3

WAARDES VAN k_y BY DIE VERSKILLENDE TEMPERATURE

TEMPERATUUR	$k_y \times 10^2 (dm^3 mol^{-1} s^{-1})$
289,3	1,76
293,7	2,87
298,5	3,95
303,7	5,91

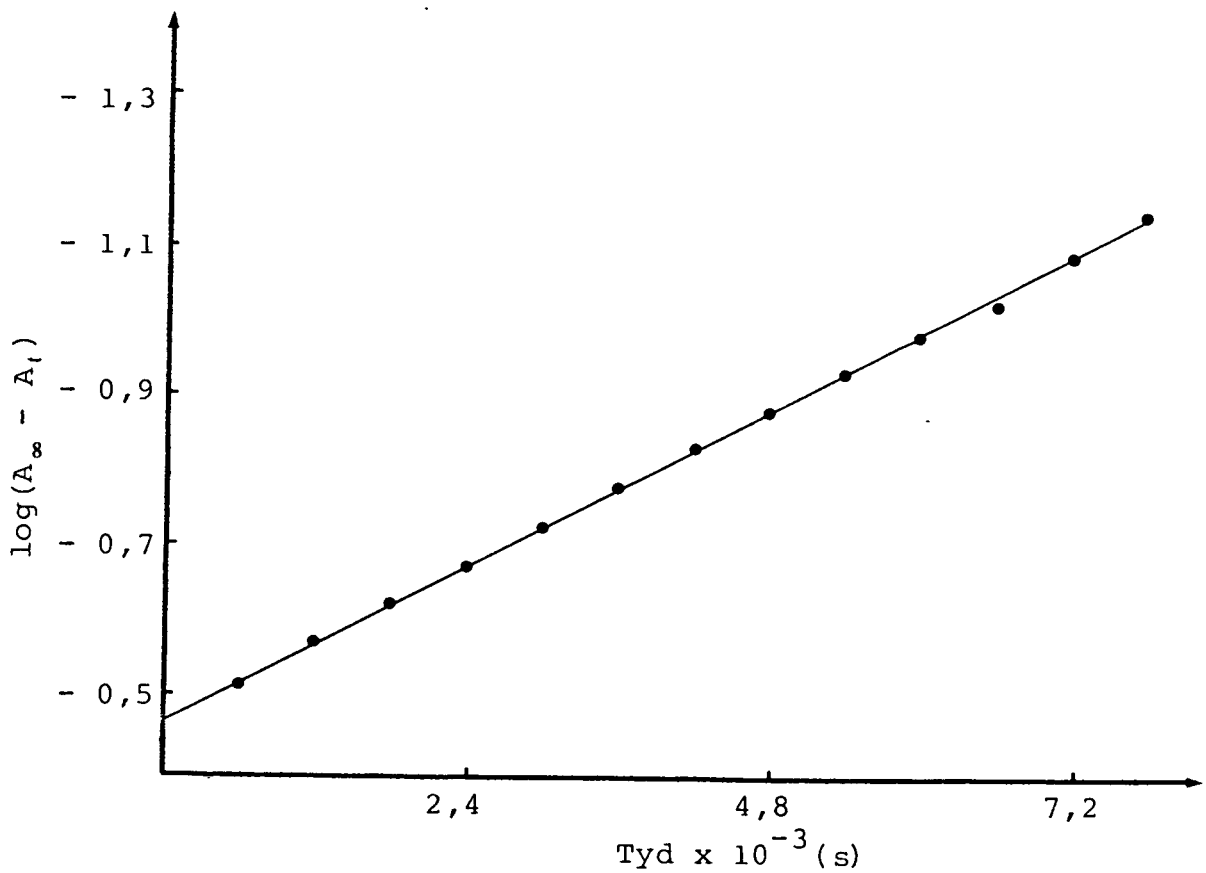
FIGUUR 5.1

GRAFIEK OM DIE LINEêRE VERBAND TUSSEN $\log(A_\infty - A_t)$ EN TYD AAN TE DUI

$[TTA] = 1,0 \times 10^{-2} (mol\ dm^{-3})$

$[Rh(TROP)(CO)(AsPh_3)] = 3,0 \times 10^{-4} (mol\ dm^{-3})$

Temperatuur = 289,3(K)

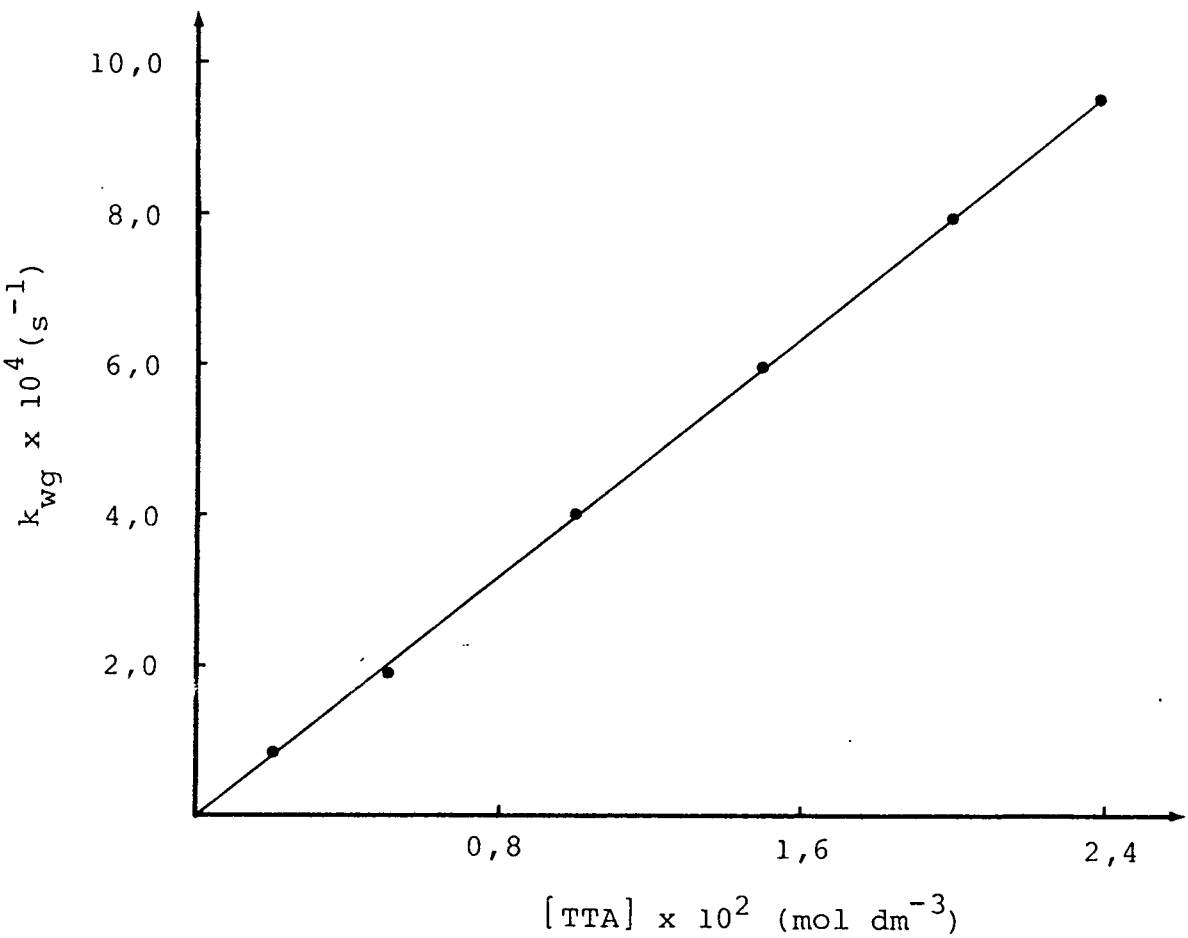


FIGUUR 5.2

GRAFIEK k_{wg} TEEN [TTA]

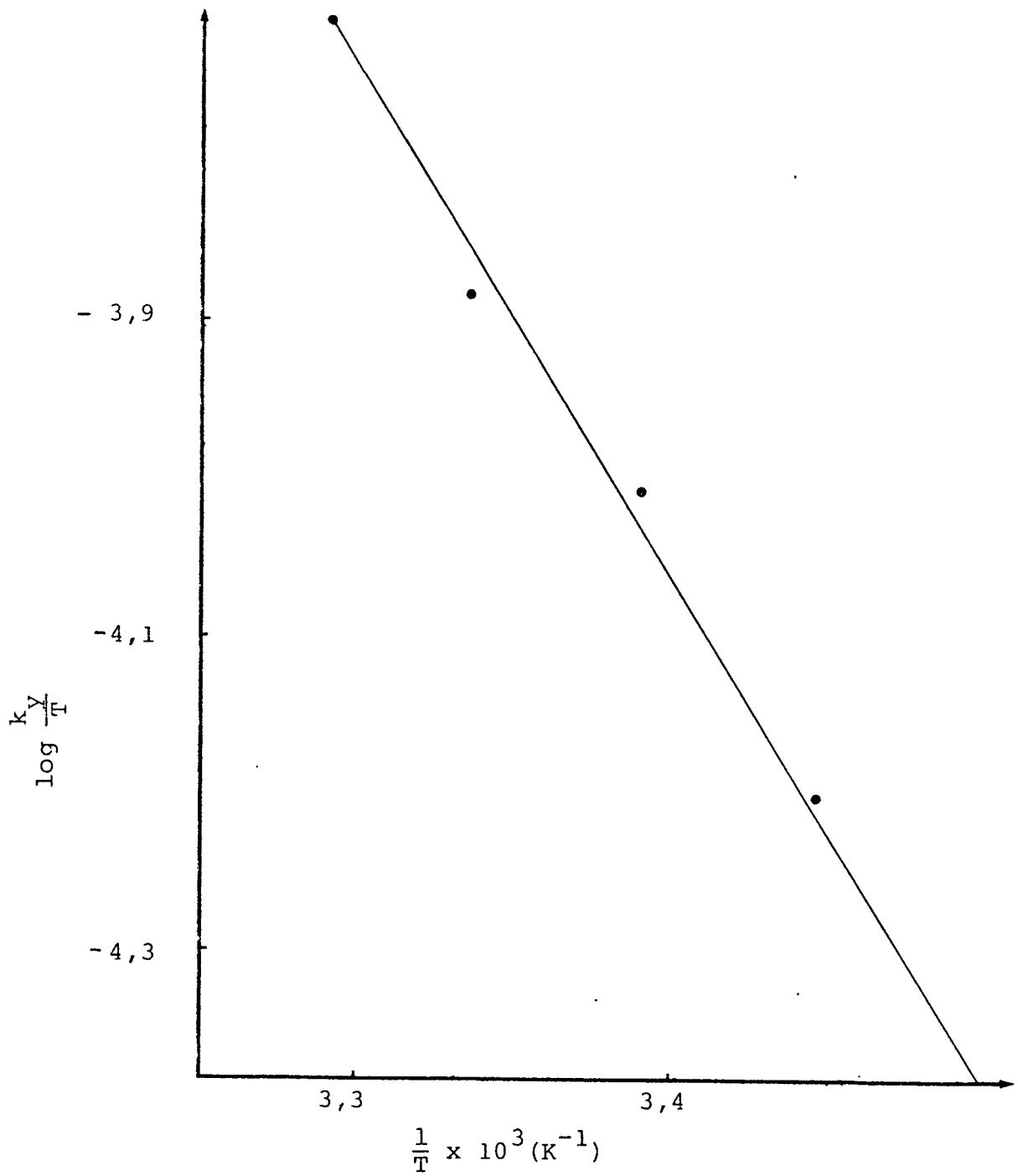
$[Rh(TROP)(CO)(AsPh_3)]$ = $3,0 \times 10^{-4}$ (mol dm^{-3})

Temperatuur = 298,5 (K)



FIGUUR 5.3

GRAFIEK VAN $\log \frac{k_y}{T}$ TEEN $\frac{1}{T}$



HOOFSTUK 6

DIE KRISTALSTUKTUUR VAN TROPOLONATOKARBONIELTRIFENIELFOSFIENRODIUM(I)

6.1 Eksperimenteel

0,2g $[Rh(TROP)(CO)_2]$, berei soos beskryf in paragraaf 3.2 is opgelos in 5 cm^3 asetoon. 0,2g PPh_3 is by die oplossing gevoeg en gelaat om in te damp. Die gevorme $[Rh(TROP)(CO)(PPh_3)]$ is herkristalliseer uit metanol. Suiwer goedgevorme oranje kristalle is verkry. Die reaksie kan as volg voorgestel word:

$$[Rh(TROP)(CO)_2] + PPh_3 \longrightarrow [Rh(TROP)(CO)(PPh_3)] + CO \quad \ldots \quad 6.1$$

Die eenheidseldimensies is bepaal met behulp van presessiefoto's met Cu(Kα)-straling. Die verbinding kristalliseer uit in die trikliniese kristalstelsel met a = 8,843 Å, b = 10,555 Å, c = 13,575 Å, α = 88,951°, β = 103,121° en γ = 96,056°. Die ruimtegroep is $P\bar{1}$ of P1. Eersgenoemde is korrek bewys deur die suksesvolle struktuuropklaring. X-Straalpoeierfoto's van

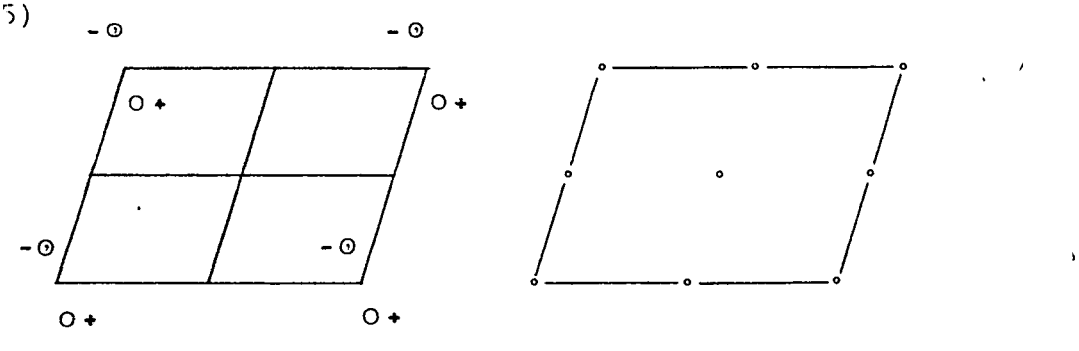
$[Rh(TROP)(CO)(PPh_3)]$ en $[Rh(TROP)(CO)(AsPh_3)]$

(laasgenoemde verbinding is op dieselfde wyse as eersgenoemde berei) het getoon dat hulle isomorf is.

Die digtheid van die betrokke kristalle is eksperimenteel met behulp van die flotasiemetode bepaal. 'n Paar kristalle van die verbinding is in 'n talliumformiaatoplossing (waarvan die digtheid hoër as dié van die kristalle was) geplaas sodat die

kristalle op die oppervlakte gedryf het. Water is drupsgewys bygevoeg totdat die kristalle net vry gedryf het. Die digtheid van die kristalle is dus dieselfde as dié van die vloeistof. Die digtheid van die vloeistof is vervolgens met behulp van 'n gestandaardiseerde 2,00 cm^3 S.G.-flessie bepaal. Die digtheid van die kristalle is as 1,473 g cm^{-3} bepaal.

Volgens die seldimensies en eksperimentele digtheid is die aantal molekule per eenheidsel bereken as n = 2, wat in ooreenstemming met die vereistes van die ruimtegroep $P\bar{1}$ is. Die volgende is 'n skematiese voorstelling van die ruimtegroep $P\bar{1}$.[25]



Die molekulêre massa, bereken volgens die formule

$$M = \frac{DN\ abc\ \sqrt{1-\cos^2\alpha\ -\cos^2\beta\ -\cos^2\gamma\ +\ 2\cos\alpha\ \cos\beta\ \cos\gamma}}{n}$$

is 544,2. Dit is in redelike ooreenstemming met die teoretiese waarde van 514,3.

Die driedimensionele intersiteitsdata is gemeet met 'n Philips P.W. 1100 viersirkel enkelkristal X-straaldiffraktometer Mo-(Kα)-straling (met 'n grafietmonochromator) is gebruik vir die intensiteitsopname. Die refleksies is gemeet vir θ-waardes tussen 3^o en 23^o. Drie refleksies is as standaard gebruik en na elke 60 refleksies weer gemeet. Geen ontbinding

van die kristal is tydens die opname bespeur nie. 'n Totaal van 3 415 onafhanklike refleksies is gemeet, waarvan 3 030 as waargeneem beskou is.

Die gemete intensiteite is gekorrigeer vir Lorentz- en polarisasie-effekte.

'n Kristal met afmetings 0,1 x 0,2 x 0,2 mm^3 is gebruik vir die intensiteitsopname.

Om te bepaal of dit nodig is om die gemete intensiteite te korrigeer vir die absorpsie van X-strale deur die kristal is dit nodig om die lineêre absorpsiekoëffisiënt vir die betrokke verbinding te bereken. Die volgende is 'n opsomming van die berekening van die lineêre absorpsiekoëffisiënt,

ELEMENT	P	$\frac{\mu}{\rho}$ cm^2g^{-1}	$P(\frac{\mu}{\rho})$ cm^2g^{-1}
C	0,6072	0,625	0,3795
H	0,0392	0,38	0,0149
O	0,0933	1,31	0,1222
Rh	0,2001	22,6	4,5223
P	0,0602	7,89	0,4750

$$\Sigma P(\frac{\mu}{\rho}) = 5,5139 \text{ cm}^2/g$$

$$\mu = d\Sigma P(\frac{\mu}{\rho})$$

$$= 1,4725 \times 5,5139$$

$$= 8,119 \text{ cm}^{-1}$$

P is die atoomfraksie van die betrokke element,

$\frac{\mu}{\rho}$ is die massa-absorpsiekoëffisiënt[36] van die betrokke element en d is die digtheid van die verbinding. Vir die betrokke kristal wat gebruik is, (gemiddelde deursnit ongeveer 0,02 cm) is

$$\mu R = 8,119 \times 0,02$$
$$= 0,162$$

Aangesien dit slegs nodig is om absorpsiekorreksies aan te bring indien μR groter is as ongeveer 0,7 [37], is geen korreksies hiervoor aangebring nie.

Die gekorrigeerde intensiteite is gebruik vir die berekening van 'n driedimensionele Pattersonfunksie, sien paragraaf 1.3.3. Die koördinate van die rodiumatoom is vanaf die Pattersonfunksie bepaal. Die posisies van al die ander nie-waterstofatome is vervolgens vanaf 'n driedimensionele Fourieranalise bepaal, (fases van F_{hkl} gebaseer op die rodiumatoom). Die koördinate en isotropiese temperatuurparameters van al die atome is vervolgens verfyn vir vier siklusse met behulp van 'n kleinste kwadrate verfyningsprogram. Die waarde van die betroubaarheidsfaktor, R,

$$(R = \frac{\Sigma||F_o|-|F_c||}{\Sigma|F_o|})$$

vir al die waargenome refleksies was in hierdie stadium 8,6%. 'n Verdere vyf siklusse van verfyning met anisotropiese temperatuurparameters vir al die atome het die waarde van R laat daal tot 5,8%. Geeneen van die posisioneleparameters het 'n verandering in posisie van meer as 0,3 maal sy standaardafwyking in die finale siklus ondervind nie. Dit toon dat die struktuur uit verfyn is. Die atoomverstrooiingsfaktore van al die

verskillende atome is verkry van die werk van Cromer en Waber [38]. Die finale berekende en eksperimentele struktuurfaktore vir al die refleksies word in tabel 6.1 aangegee. In die eerste kolom word die waarde van h aangegee, in die tweede F_o en in die derde F_c. Die fraksionele atoomkoördinate en termiese beweginsparameters tesame met hul standaardafwyking word in tabelle 6.2 en 6.3 aangegee.

---oooOooo---

6.2 Resultate en bespreking van die struktuur

Die nommeringsisteem van die atome in die molekuul word in figuur 6.1 aangetoon. Die bindingslengtes en bindingshoeke tesame met hul standaardafwyking word in tabelle 6,4 en 6,5 onderskeidelik aangegee.

Indien die tweevoudige as deur die tropoloonligand in aanmerking geneem word, kan die bindings in pare verdeel word. Hierdie pare met hul gemiddelde bindingslengtes word in tabel 6.6 aangegee.

Uit die waardes in tabel 6.6 is dit duidelik dat die C-O bindings van die tropoloonligand betrokke is in die delokalisering van die π-elektrondigtheid (oor die chelaat- en sewelidring) wat kenmerkend is van 'n aromatiese sisteem, veral ten koste van die unieke C(2) - C(3) binding (1,461Å). Hamor en Watkin [39] het daarop gewys dat hierdie binding nooit korter as 1,48Å , die voorgestelde bindingslengte vir 'n suiwer σ-binding tussen twee trigonaalverbasterde koolstofatome, behoort te wees nie.

'n Sterk metaalsuurstofbinding gaan gewoonlik gepaard met 'n verlenging van die C-O bindingslengte en met 'n effense verkorting van die C(2) - C(3) binding. Hierdie effek is duidelik waarneembaar as genoemde twee bindingslengtes in natriumtropolonaat [40,41] en in $[Rh(TROP)(CO)(PPh_3)]$ (sien tabel 6.6) vergelyk word. Vir elk van die vyf bindingstipes in die tropoloonligand is die afwyking van die individuele bindingsaf-

stande vanaf die gemiddelde waardes kleiner as die standaardafwyking. Daar is dus geen getuienis van 'n verskil in lengtes in genoemde pare (sien tabel 6.6) soos wat gevind is in die geval van bis(tropolonato)koper(II)[42] nie. Hierdie resultaat is egter in ooreenstemming met die resultate van die struktuurbepaling van $Th(TROP)_4DMF$[43].

Die C-C-C bindingshoeke van die seweledige ring varieer tussen 126^{o} en $132,5^{o}$ en volg min of meer die patroon van drie kleiner en vier groter hoeke soos waargeneem in ander tropoloonkomplekse[39,40,44]. Die som van die sewe hoeke is $899,9^{o}$ wat 'n aanduiding van die planariteit van die seweledige ring is.

Die berekening van die beste vlakke deur die seweledige ring en die vyfledige chelaatring (sien tabel 6.7) toon dat hulle planêr is binne die eksperimentele fout. Die hoek tussen genoemde vlakke (bereken soos beskryf in paragraaf 1.3.5) is $2,1^{o}$. Die twee vlakke is dus ko-planêr.

Die fosforatoom word tetrahedries omring deur die rodiumatoom en die koolstofatome van die drie fenielringe. Die gemiddelde P-C bindingslengte is 1,826Å . Dit stem baie goed ooreen met die gemiddelde waarde gevind in $[Rh(TTA)(CO)(PPh_3)]$ [45]. Die berekening van die beste vlakke deur die drie fenielringe toon dat hulle byna volkome platvlakkig is, sien tabel 6.7. Al die bindingshoeke in die fenielringe is 120^{o} binne die eksperimentele fout. Die gemiddelde C-C bindingslengte in die fenielringe is 1,401Å wat in goeie ooreenstemming is met die normale waarde van 1,394 Å vir 'n aromatiese C-C binding[46].

Die berekening van die beste vlak deur Rh, O(1), O(2), C(1) en P toon dat die koördinasiepoliëder nagenoeg platvlakkig is.

Die ligand-Rh-ligand bindingshoeke wyk egter baie af van 90^{o}, sien tabel 6.5. Hierdie verwronging kan toegeskryf word aan die klein knyphoek ($77,8^{o}$) van die vyfledige chelaatring. Die som van die vier ligand-Rh-ligand bindingshoeke is egter 360^{o} wat 'n bevestiging van die planariteit van die koördinasiepoliëder is. Die Rh-C-O binding is ongeveer lineêr ($176,2^{o}$). Die Rh-C en C-O bindingslengtes is 1,797Å en 1,151Å onderskeidelik. Dit is in goeie ooreenstemming met die Rh-C en C-O bindingslengtes in $[Rh(asas)(CO)(PPh_3)]$.[47)]

Aangesien die twee suurstofatome in die tropoloonligand chemies ekwivalent is, is dit redelik om te verwag dat die twee Rh-O bindingslengtes in 'n simmetriese molekuul soos $[Rh(TROP)(CO)_2]$ dieselfde sal wees. Dit is dan ook eksperimenteel bevind in 'n soortgelyke molekuul, naamlik $[Rh(asas)(CO)_2]$[48)] waar die twee Rh-O afstande 2,040Å en 2,044Å is. In die geval van $Th(TROP)_4DMF$[43)] is die Th-O afstand ook binne die eksperimentele fout dieselfde. Die betekenisvolle verskil in die twee Rh-O afstande in $[Rh(TROP)(CO)(PPh_3)]$ (Rh - O(1) = 2,034(7)Å en Rh - O(2) = 2,081(7)Å) is dus as gevolg van die relatiewe transeffekte van die karboniel- en die trifenielfosfiengroepe en toon dat laasgenoemde ligand 'n groter transeffek as eersgenoemde het.

Die resultate van die kristalstruktuurbepaling van

$[Rh(TTA)(CO)(PPh_3)]$ [45] het getoon dat die suurstofatoom die naaste aan die CF_3-groep die kleinste transeffek het, aangesien dit bevind is dat die CO-groep trans ten opsigte van genoemde suurstofatoom nie verplaas word in die reaksie

$$[Rh(TTA)(CO)_2] + PPh_3 \longrightarrow [Rh(TTA)(CO)(PPh_3)] + CO \quad [49]$$

nie. Dit is in ooreenstemming met die polarisasieteorie (sien paragraaf 2.3.1.1) en die σ-transeffek (sien paragraaf 2.3.1.2) aangesien die suurstofatoom die naaste aan die CF_3-groep die minste polariseerbaar en 'n swakker σ-donor sal wees weens die elektrononttrekkende vermoë van die CF_3-groep. 'n Ondersteuning vir hierdie bevinding word gevind in die vergelyking van die Rh-C afstande in

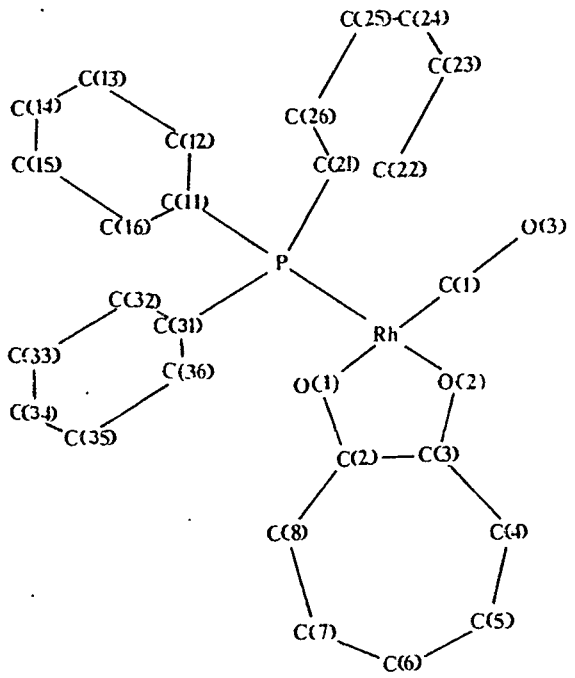
$[Rh(TTA)(CO)(PPh_3)]$ [45] en $[Rh(TROP)(CO)(PPh_3)]$.

Die Rh-C afstande in hierdie verbindings is onderskeidelik 1,780(12)Å en 1,792(12)Å. Alhoewel die verskil slegs 1,5 maal die standaardafwyking is, is dit 'n aanduiding dat die suurstofatoom die naaste aan die CF_3-groep die kleinste transeffek het. Dit kan toegeskryf word aan die feit dat die CF_3-groep elektronontrekkend is terwyl O(1) in $[Rh(TROP)(CO)(PPh_3)]$ aan 'n relatiewe elektronryke aromatiese sisteem gebind is.

---oooOooo---

FIGUUR 6,1

NOMMERINGSISTEEM VAN DIE ATOME IN DIE TROPOLONATOKARBONIEL-TRIFENIELFOSFIENRODIUM(I)-MOLEKUUL.



TABEL 6.1

FINALE BEREKENDE EN EKSPRERIMENTELE STRUKTUURFAKTORE (x 10)

H,0,0

			4	224	-234	-2	63*	73	-3	544	520	8	118	100		H,5,1			H,11,1			
			3	117	105	-3	177	-197	-2	479	-505	7	100	37								
2	666	-726	2	217	233				-1	42*	-34	6	413	-405	-9	37*	61	-4	0*	-75		
3	732	664	1	722	-712		H,-11,1		0	223	239	5	610	609	-8	147	-207	-3	54*	-43		
4	250	-255	0	95	97				1	363	-391	4	140	140	-7	111	116	-2	30*	18		
5	367	349	-1	402	391	-2	167	155	2	188	180	3	34	60	-6	377	377	-1	181	-178		
6	176	189	-2	71	-102	-1	94	66	3	203	164	2	675	680	-5	469	-462	0	191	192		
7	453	-458	-3	497	496	0	154	-180	4	267	-288	1	606	-462	-4	240	251	1	0*	21		
8	136	149	-4	322	-334	1	67*	76	5	490	491	-2	1462	-1427	-3	52*	-49					
9	101	-92	-5	61*	70	2	129	-90	6	96	-79	-3	583	545	-2	310	285		H,-11,2			
			-6	455	449	3	40*	-29	7	115	-106	-4	184	160	-1	555	581					
	H,1,0		-7	126	-113				8	194	178	-5	359	-372	0	320	-334	3	170	187		
			-8	114	54		H,-10,1					-6	322	340	1	210	-221	2	116	-128		
9	34*	-15								H,-4,1		-7	341	-360	2	462	499	1	53*	23		
8	108	-121		H,6,0		5	50*	16				-8	213	-198	3	469	-482	0	56*	13		
7	187	197				4	183	-158	9	127	100	-9	275	270	4	159	173	-1	155	-141		
6	332	-354	-8	180	-139	3	188	180	8	219	-202				5	41*	-7					
5	43*	-45	-7	312	306	2	419	-44	7	117	138		H,1,1		6	452	-441		H,-10,2			
4	269	274	-6	143	-132	1	113	-114	6	128	-107				7	160	159					
3	50*	-94	-5	258	-263	0	212	202	5	410	-411	-9	259	-276				-4	100	46		
2	322	294	-4	372	372	-1	200	-216	4	817	797	-8	97	-62		H,6,1		-3	237	231		
1	125	-19	-3	229	-228	-2	76*	45	3	617	-606	-7	453	465				-2	236	-227		
-2	30*	-48	-2	288	275	-3	226	222	2	397	-366	-6	221	-206	7	99	-98	-1	50*	69		
-3	29*	-29	-1	0*	13	-4	242	-256	1	782	774	-5	50*	62	6	310	307	0	62*	48		
-4	434	429	0	701	-729				0	108	-53	-4	107	-64	5	349	-364	1	150	-157		
-5	351	-355	1	320	326		H,-9,1		-1	46*	92	-3	455	-445	4	44*	-1	2	245	267		
-6	58*	83	2	31*	25				-2	440	410	-2	290	406	3	97	77	3	44*	-59		
-7	329	336	3	220	-236	-5	204	-199	-3	581	-602	-1	34*	154	2	378	-418	4	109	-104		
-8	384	-370	4	116	101	-4	247	254	-4	686	681	1	117	31	1	551	561	5	157	148		
-9	161	160	5	372	-378	-3	59*	14	-5	47*	1	2	223	162	0	224	-212					
			6	0*	15	-2	177	-185	-6	32*	-12	3	87	-102	-1	627	-635		H,-9,2			
	H,2,0		7	255	231	-1	178	175	-7	159	141	4	43*	-19	-2	427	446					
						0	194	-204	-8	309	-311	5	435	-438	-3	85	87	6	165	185		
-9	273	-291		H,7,0		1	257	259				6	212	181	-4	111	-117	5	75*	-96		
-8	322	313				2	233	229		H,-3,1		7	116	100	-5	210	194	4	143	116		
-7	118	82	6	220	199	3	236	-207				8	189	-184	-6	327	-306	3	39*	15		
-6	262	-263	5	160	171	4	103	97	-8	91	49	9	144	145	-7	62*	75	2	245	-260		
-5	356	359	4	217	-232	5	58*	69	-7	163	-146				-8	150	133	1	393	364		
-4	593	-623	3	0*	-3	6	74*	-23	-6	239	235		H,2,1					0	69*	-66		
-3	88	-76	2	17*	-33				-5	322	336					H,7,1		-1	163	-153		
-2	858	793	1	114	-120		H,-8,1		-4	760	-767	8	209	188				-2	126	140		
-1	1194	-1346	0	417	412				-3	421	412	7	208	-214	-8	33*	-16	-3	217	-230		
0	219	93	-1	483	-500	7	262	-228	-2	121	127	6	64*	27	-7	179	-180	-4	56*	61		
1	101	-231	-2	162	-173	6	198	204	-1	69	112	5	390	401	-6	191	198	-5	109	101		
2	759	-741	-3	162	180	5	107	-113	0	422	487	4	901	-884	-5	101	-93					
3	868	798	-4	246	-244	4	55*	-18	1	468	-433	3	384	354	-4	48*	42		H,-8,2			
4	552	-563	-5	120	130	3	315	329	2	453	-410	2	482	485	-3	251	260					
5	372	-389	-6	55*	-16	2	376	-305	3	850	824	1	1375	-1324	-2	653	-663	-6	242	240		
6	363	366	-7	205	-203	1	48*	22	4	548	-560	0	162	-13	-1	212	224	-5	45*	0		
7	129	-136	-8	177	174	0	298	290	5	111	-97	-1	447	-328	0	294	307	-4	272	-249		
8	71*	89				-1	280	-279	6	77	78	-2	68	-11	1	383	-389	-3	202	182		
9	64*	58		H,8,0		-2	267	275	7	306	-300	-3	564	585	2	168	163	-2	176	-206		
						-3	178	-156	8	167	166	-4	292	-325	3	95	-105	-1	48*	0		
	H,3,0		-7	111	68	-4	129	-153	9	45*	-26	-5	48*	29	4	215	-219	0	354	342		
			-6	67*	35	-5	315	313				-6	63*	67	5	414	401	1	557	-581		
8	25*	-60	-5	105	-82	-6	168	-159		H,-2,1		-7	227	-241	6	186	-195	2	130	129		
7	57*	15	-4	196	199							-8	351	341				3	192	195		
6	125	112	-3	122	-127		H,-7,1		9	47*	-60	-9	62*	-4		H,8,1		4	158	-188		
5	469	494	-2	191	-188				8	196	-196							5	127	121		
4	217	-218	-1	606	594	-7	99	-97	7	400	390		H,3,1		5	242	-243	6	68*	-76		
3	350	-320	0	197	-176	-6	343	332	6	199	-188				4	412	423	7	109	-133		
2	702	726	1	59*	35	-5	113	-121	5	55*	-41	-9	195	187	3	55*	-24					
1	113	-142	2	118	96	-4	49*	-79	4	200	201	-8	148	-129	2	141	-142		H,-7,2			
0	421	302	3	219	-210	-3	136	109	3	627	-629	-7	122	118	1	268	250					
-1	71	-28	4	223	233	-2	256	-258	2	340	401	-6	265	-276	0	115	-127	7	158	156		
-2	1211	-1193	5	210	185	-1	293	304	1	642	-506	-5	200	-198	-1	222	234	6	58*	-72		
-3	132	177	6	294	-304	0	123	-130	0	1089	-969	-4	580	584	-2	227	234	5	167	-165		
-4	461	453				1	320	-316	-1	376	391	-3	464	-488	-3	467	-483	4	176	169		
-5	582	-573		H,9,0		2	295	289	-2	1039	-928	-2	299	-266	-4	175	200	3	139	-139		
-6	114	101				3	283	-283	-3	162	149	-1	512	-351	-5	50*	78	2	34*	-18		
-7	159	-159	5	236	-249	4	45*	22	-4	838	855	0	617	-500	-6	72*	-99	1	227	234		
-8	117	-130	4	0*	60	5	90	87	-5	946	-946	1	767	798	-7	166	131	0	441	-456		
-9	251	236	3	316	315	6	344	-326	-6	175	173	2	281	243				-1	315	300		
			2	181	-187	7	145	131	-7	296	283	3	731	-746		H,9,1		-2	136	142		
	H,4,0		1	55*	57				-8	174	-196	4	469	467				-3	181	-184		
			0	169	197		H,-6,1		-9	113	122	5	78	80	-6	71*	93	-4	144	131		
-9	67*	-91	-1	181	-183							6	39*	25	-5	15*	-29	-5	65*	-88		
-8	59*	15	-2	425	428	8	151	-145		H,-1,1		7	238	201	-4	359	-371	-6	42*	-48		
-7	152	168	-3	70*	-81	7	73*	92				8	103	-127	-3	347	362	-7	273	259		
-6	437	-447	-4	129	-135	6	392	395	-9	178	-184				-2	0*	19					
-5	284	277	-5	140	140	5	445	-432	-8	231	229		H,4,1		-1	166	-143		H,-6,2			
-4	263	253	-6	6*	-17	4	48*	55	-7	66*	-92				0	277	292					
-3	748	-740				3	310	288	-6	401	-409	8	187	188	1	275	-276	-7	76*	-97		
-2	445	462		H,10,0		2	439	-415	-5	420	427	7	246	-247	2	82	76	-6	61*	41		
-1	219	109				1	410	406	-4	53*	-78	6	169	190	3	287	303	-5	121	122		
0	117	-162	-5	200	-201	0	299	-292	-3	50*	-50	5	133	122	4	224	-219	-4	326	-324		
1	626	628	-4	65*	55	-1	551	-511	-2	45*	60	4	373	-382	5	78*	67	-3	480	476		
2	453	-472	-3	209	233	-2	555	560	-1	1065	-951	3	878	878				-2	105	102		
3	307	305	-2	282	-299	-3	263	-252	1	348	511	2	509	-508		H,10,1		-1	745	-730		
4	278	277	-1	91	76	-4	55*	-43	2	294	-249	1	414	-410	0	473	500	0	433	428		
5	254	-247	0	624	11	-5	60*	38	3	240	221	0	473	500	3	237	-233	1	35*	-25		
6	412	407	1	209	-199	-6	320	-312	4	38*	34	-1	34*	10	2	155	151	2	246	-243		
7	123	-108	2	252	242	-7	308	314	5	229	-218	-2	22*	30	1	140	108	3	425	424		
8	148	-116	3	0*	-91				6	497	489	-3	46*	26	0	245	-240	4	357	-340		
							H,-5,1		7	233	-237	-4	504	-528	-1	106	93	5	32*	-16		
	H,5,0			H,11,0					8	57*	-86	-5	555	542	-2	156	-142	6	298	302		
						-8	122	111	9	149	170	-6	37*	7	-3	86	-56	7	153	-147		
6	262	260	2	193	-174	-7	222	-228				-7	54*	-64	-4	304	324	8	94	59		
7	87	-101	1	270	259	-6	236	247		H,0,1		-8	103	104	-5	158	-158					
6	304	-303	0	111	-124	-5	86	-122				-9	157	-149								
5	200	196	-1	76*	-83	-4	241	-236	9	80*	-143											

TABEL 6.1 (VERVOLG)

H,-5,2

7	67*	78
6	254	-256
5	209	206
4	215	221
3	598	-585
2	252	278
1	359	-377
0	180	118
-1	426	413
-2	395	-425
-3	57*	-103
-4	420	417
-5	219	-203
-6	173	184
-7	50*	39
-8	201	-207

H,-4,2

-8	48*	-20
-7	51*	70
-6	361	-374
-5	532	533
-4	210	-197
-3	435	-429
-2	495	505
-1	42*	-38
0	78	47
1	460	456
2	763	-753
3	598	601
4	0*	16
5	249	-241
6	147	151
7	214	-227
8	73*	-81

H,-3,2

8	135	121
7	134	100
6	92	-116
5	134	139
4	336	-360
3	126	105
2	643	609
1	535	-630
0	534	411
-1	92	65
-2	333	-349
-3	599	576
-4	29*	-46
-5	546	-554
-6	361	358
-7	127	-124
-8	70*	-93
-9	59*	35

H,-2,2

-9	150	-109
-8	58*	-10
-7	447	467
-6	519	-513
-5	85	54
-4	806	812
-3	652	-650
-2	149	107
-1	277	194
0	169	-285
1	773	735
2	300	-322
3	209	-181
4	198	225
5	380	-389
6	279	273
7	130	98
8	306	-306
9	156	171

H,-1,2

9	0*	-28
8	278	271
7	398	-416
6	62*	71
5	536	517
4	256	-272
3	200	213
2	43*	-6
1	39*	-176
0	542	391
-1	38*	-184
-2	34*	-56
-3	312	313
-4	145	-190
-5	90	77
-6	55*	46
-7	391	-386

-5	205	209
-9	107	99

H,0,2

-7	36*	-9
-6	106	-112
-5	226	233
-4	227	-218
-3	197	-219
-2	228	207
-1	111	-135
0	188	202
1	62*	-64
2	134	-142
3	284	290
4	32*	-47
5	106	-106

-3	307	-258
-4	30*	21
-5	539	535
-6	387	-381
-7	140	137
-8	91	85
-9	73*	-72

H,1,2

-9	107	99
-8	328	-323
-7	184	167
-6	90	42
-5	302	-290
-4	242	261
-3	647	-651
-2	910	-942
-1	1043	951
0	845	-1029
1	934	364
2	866	454
3	332	-346
4	507	512
5	157	-171
6	224	-219
7	434	445
8	209	-195
9	22*	28

H,2,2

-9	225	229
-8	25*	-32
-7	53*	-46
-6	186	190
-5	285	-283
-4	317	337
-3	244	246
-2	736	-791
-1	1221	1161
0	419	-516
1	784	-805
2	1019	1049
3	851	-824
4	12*	-15
-6	109	133
-7	110	113
-8	261	-259

H,3,2

8	96	-106
7	40*	-28
6	205	202
5	167	-174
4	224	241
3	256	263
2	1156	-1120
1	530	557
0	99	53
-1	651	-688
-2	325	318
-3	207	-258
-4	21	

H,4,2

-9	52*	64
-8	27*	-40
-7	192	-203
-6	607	630
-5	236	-223
-4	401	-400
-3	418	413
-2	77	-75
-1	42*	-45
0	394	410
1	1017	-988

2	540	563
3	52*	120
4	246	-246
5	150	142
6	265	-295
7	59*	-41
8	319	324

H,5,2

7	166	172
6	0*	-2
5	278	-277
4	354	369
3	202	-194
2	272	-250
1	675	684
0	529	-504
-1	436	412
-2	307	309
-3	465	-465
-4	263	276
-5	91	-92
-6	274	-292
-7	345	357
-8	224	-238
-9	154	-137

H,6,2

-8	265	273
-7	211	-232
-6	90	-88
-5	149	134
-4	214	-214
-3	395	426
-2	20*	-23
-1	480	-508
0	548	541
1	173	-136
2	69	-12
3	244	244
4	426	-455
5	209	211
6	145	151
7	245	-253

H,7,2

6	172	-179
5	59*	-61
4	335	350
3	249	-242
2	0*	12
1	36*	27
0	238	-234
-1	544	555
-2	335	-343
-3	194	-206
-4	494	527
-5	192	-226
-6	109	133
-7	110	113
-8	261	-259

H,8,2

7	116	-101
6	132	-135
5	353	365
4	103	-119
3	207	-227
2	181	193
1	283	-287
0	219	226
-1	59*	23
-2	309	-315
-3	97	87

H,10,2

-5	100	96
-4	105	140
-3	134	-129
-2	129	132

-1	93	-106
0	48*	-44
1	203	207
2	153	-137
3	70*	-55

H,11,2

1	252	-255
0	180	180
-1	72*	55
-2	166	-162
-3	98	82
-4	61*	-57

H,-11,3

-1	66*	-62
0	142	121
1	132	-136
2	61*	94

H,-10,3

4	176	148
3	201	-182
2	115	104
1	127	113
0	228	-204
-1	187	169
-2	31*	-56
-3	75*	-112

H,-9,3

-5	209	195
-4	174	-163
-3	43*	-26
-2	87	49
-1	290	-293
0	228	240
1	124	-121
2	170	-156
3	155	161
4	46*	-76
5	25*	-20

H,-8,3

6	236	-237
5	136	145
4	95	-99
3	108	-83
2	219	215
1	261	-269
0	177	-174
-1	474	474
-2	315	-317
-3	39*	40
-4	41*	14
-5	179	-199
-6	209	209

H,-7,3

-7	132	123
-6	166	-145
-5	25*	25
-4	68*	48
-3	119	-108
-2	454	456
-1	321	-315
0	39*	-55
1	369	360
2	230	-236
3	51*	72
4	172	163
5	239	-223
6	212	220
7	99	-53

H,-6,3

7	57*	-78
6	107	-119
5	339	343
4	339	-344
3	65*	-77
2	405	382
1	432	-421
0	345	342
-1	55*	45
-2	439	-450
-3	533	523
-4	57*	-21
-5	64*	-23
-6	221	196
-7	170	-184

H,-5,3

-8	220	-211
-7	170	181
-6	89	-100
-5	90	91
-4	405	394
-3	564	-540
-2	38*	56
-1	438	426
0	329	-292
1	299	322
2	397	-411
3	210	-203
4	418	428
5	242	-237
6	92	-74
7	34*	34
8	186	-168

H,-4,3

8	139	142
7	128	-143
6	144	148
5	137	114
4	501	-503
3	444	454
2	106	90
1	419	-416
0	638	665
-1	340	-331
-2	219	-187
-3	319	344
-4	577	-551
-5	162	152
-6	55*	-71
-7	290	-264
-8	186	196

H,-3,3

-9	50*	27
-8	171	-146
-7	246	237
-6	77	-22
-5	554	-549
-4	360	400
-3	158	-159
-2	66	53
-1	315	367
0	800	-717
1	52*	12
2	745	751
3	396	-395
4	300	307
5	42*	-4
6	172	-175
7	301	307
8	154	-154

H,-2,3

8	0*	22
7	368	-365
6	408	408
5	61*	-54
4	227	-221
3	489	480
2	744	-733
1	357	398
0	841	945
-1	687	-595
-2	277	341
-3	122	103
-4	42*	-55
-5	560	579
-6	433	-410
-7	103	-38
-8	240	236
-9	115	-90

H,-1,3

-9	261	249
-8	118	-120
-7	148	-148
-6	391	381
-5	277	-271
-4	55*	83
-3	210	234
-2	1089	-1036
-1	308	451
0	439	-336
1	251	-213
2	722	727
3	388	-372
4	177	-161
5	475	472
6	444	-431
7	189	199
8	95	70

H,0,3

8	436	-15
7	46*	-42
6	327	320
5	545	-544
4	367	341
3	158	182
2	544	-529
1	216	-112
0	1218	-1122
-1	720	-647
-2	1815	1837
-3	1258	-1234
-4	396	-344
-5	102	146
-6	239	-238
-7	268	281
-8	41*	23
-9	197	-177

H,1,3

-9	40*	38
-8	92	85
-7	244	-245
-6	289	294
-5	237	-207
-4	199	-215
-3	1191	1150
-2	1366	-1273
-1	33*	99
0	453	515
1	342	-310
2	452	427
3	207	181
4	599	-606
5	370	365
6	102	-73
7	123	-90
8	160	154

H,2,3

8	223	-236
7	157	152
6	79	18
5	122	-112
4	390	428
3	353	-385
2	31*	-61
1	538	548
0	411	-409
-1	474	539
-2	360	413
-3	501	-523
-4	710	705
-5	78	-70
-6	264	-248
-7	261	253
-8	166	-154
-9	48*	65

H,3,3

-9	56*	-78
-8	181	208
-7	231	-218
-6	286	305
-5	462	469
-4	585	-579
-3	403	399
-2	139	127
-1	594	-559
0	773	783
1	423	-419
2	562	-556
3	377	398
4	94	-102
5	60*	-61
6	55*	-55
7	238	-248
8	292	288

H,4,3

7	204	227
6	229	-226
5	44*	4
4	83	76
3	384	-399
2	447	453
1	275	-279
0	447	-452
-1	635	681
-2	283	-292
-3	43*	-27
-4	235	245
-5	454	-449
-6	217	219
-7	177	156

-8	313	-326
-9	68*	56

H,5,3

-9	249	-245
-8	186	192
-7	51*	62
-6	565	-573
-5	265	278
-4	193	-187
-3	173	-141
-2	216	255
-1	543	-517
0	236	252
1	362	326
2	244	-275
3	422	-420
4	170	-150
5	130	-108
6	312	309
7	164	-154

H,6,3

6	178	-162
5	359	347
4	94	-79
3	220	-208
2	294	269
1	143	-163
0	196	220
-1	229	244
-2	396	-380
-3	140	162
-4	229	247
-5	179	-149
-6	159	155
-7	176	-173
-8	62*	14

H,7,3

-8	103	-75
-7	223	217
-6	219	-207
-5	227	227
-4	176	190
-3	510	-493
-2	363	373
-1	127	140
0	143	-122
1	129	132
2	224	-217
3	58*	77
4	261	266
5	299	-304
6	69*	95

H,8,3

5	172	201
4	333	-340
3	195	184
2	107	93
1	164	-148
0	32*	-38
-1	122	-109
-2	132	-151
-3	212	204
-4	230	-231
-5	0*	-35
-6	63*	51
-7	101	-69

H,9,3

-6	123	-92
-5	199	-192
-4	289	268
-3	254	-257
-2	103	57
-1	49*	79
0	394	-381
1	203	226
2	135	145
3	332	-342
4	182	194

H,10,3

3	124	120
2	149	-145
1	61*	39
0	184	176
-1	116	-128
-2	101	105
-3	34*	50
-4	143	-134
-5	210	233

TABEL 6.1 (VERVOLG)

H,11,3			-2	282	296	-1	308	-393	1	495	-463	-1	170	-144	-8	151	-140	5	259	-250
			-3	157	-154	0	106	59	0	668	645	-2	66*	70				6	94	39
-3	84	-19	-4	232	-214	1	469	-415	-1	294	-329	-3	65*	-6		H,-3,5		7	49*	78
-2	155	-130	-5	347	348	2	250	-272	-2	265	-269							8	228	-227
-1	286	274	-6	272	-262	3	553	566	-3	171	164		H,-9,5		-8	250	257			
0	146	-128	-7	28*	-20	4	541	-539	-4	119	-122				-7	148	-153		H,2,5	
1	95	-77	-8	128	96	5	103	-81	-5	87	58	-4	76*	110	-6	124	-108			
						6	245	265	-6	97	-82	-3	99	65	-5	507	508	7	182	-184
H,-11,4			H,-4,4			7	163	-169	-7	341	-350	-2	151	-159	-4	250	-229	6	50*	-58
						8	43*	67	-8	338	347	-1	285	282	-3	164	-133	5	98	78
1	87	-37	-8	0*	-24				-9	71*	-51	0	160	-182	-2	490	500	4	340	-342
0	0*	-17	-7	118	-108		H,1,4					1	108	-113	-1	435	-433	3	390	367
			-6	280	287					H,6,4		2	175	175	0	460	475	2	36*	-53
H,-10,4			-5	524	-523	8	58*	-43				3	114	-122	1	0*	13	1	437	-429
			-4	56*	47	7	156	151	-8	154	-140	4	149	106	2	437	-447	0	335	334
-3	233	-216	-3	53*	89	6	327	-339	-7	122	118				3	225	233	-1	248	-243
-2	168	147	-2	414	-430	5	403	382	-6	83	-50		H,-8,5		4	110	-122	-2	209	203
-1	46*	-22	-1	196	224	4	248	231	-5	44*	44				5	46*	78	-3	420	454
0	114	-96	0	87	31	3	550	-567	-4	297	295	5	153	-145	6	240	248	-4	718	-733
1	121	122	1	519	-533	2	348	365	-3	211	-218	4	71*	-60	7	386	-380	-5	330	349
2	187	-204	2	740	746	1	133	-111	-2	107	-118	3	103	90	8	64*	53	-6	54*	111
3	36*	27	3	274	-298	0	239	185	-1	476	476	2	43*	-21				-7	201	-198
4	156	163	4	129	-131	-1	737	688	0	334	-329	1	258	265		H,-2,5		-8	149	162
			5	308	295	-2	418	-462	1	187	181	0	68*	94				-9	65*	-69
H,-9,4			6	48*	-30	-3	228	229	2	223	215	-1	369	-359	8	129	140			
			7	74*	61	-4	486	501	3	344	-342	-2	300	305	7	59*	62		H,3,5	
5	191	163	8	44*	61	-5	555	-554	4	302	316	-3	52*	-5	6	390	-394			
4	151	-152				-6	85	75	5	54*	36	-4	66*	-28	5	222	207	-9	123	99
3	64*	71		H,-3,4		-7	105	61	6	204	-210	-5	148	135	4	81	91	-8	247	-261
2	82	46				-8	207	-201				-6	207	-192	3	263	-299	-7	131	121
1	289	-295	8	193	-220	-9	201	216		H,7,4					2	380	410	-6	55*	45
0	167	169	7	64*	61								H,-7,5		1	497	-467	-5	332	-315
-1	54*	6	6	258	246		H,2,4		5	97	-99				0	417	-371	-4	503	491
-2	212	-195	5	295	-307				4	206	-203	-6	147	126	-1	688	711	-3	388	-365
-3	206	188	4	265	247	-9	159	-141	3	419	424	-5	65*	-77	-2	380	-357	-2	202	-177
-4	202	-194	3	99	77	-8	32*	39	2	316	-321	-4	44*	19	-3	87	-70	-1	636	653
-5	65*	15	2	519	-506	-7	51*	53	1	53*	8	-3	300	307	-4	76	95	0	760	-760
			1	851	839	-6	227	-222	0	182	177	-2	455	-459	-5	353	-343	1	276	254
H,-8,4			0	428	-446	-5	384	390	-1	373	-386	-1	203	204	-6	334	333	2	285	292
			-1	67	-67	-4	173	176	-2	439	442	0	238	253	-7	65*	-19	3	363	-346
-6	105	-74	-2	272	275	-3	355	-329	-3	39*	10	1	219	-208	-8	197	-217	4	205	205
-5	139	-144	-3	126	-112	-2	499	479	-4	408	-401	2	86	56	-9	222	223	5	52*	-47
-4	235	249	-4	124	127	-1	341	-348	-5	340	332	3	94	-74				6	239	-261
-3	221	-217	-5	85	79	0	86	-30	-6	26*	-77	4	129	-111		H,-1,5		7	306	301
-2	211	180	-6	452	-456	1	532	576	-7	23*	-45	5	267	266						
-1	140	129	-7	346	343	2	473	-435	-8	139	133	6	149	-147	-2	250	-269		H,4,5	
0	379	-380	-8	65*	7	3	290	316							-8	56*	53			
1	277	266	-9	98	-72	4	165	184		H,8,4			H,-6,5		-7	267	271	7	163	-187
2	137	112				5	305	-290							-6	325	-326	6	445	449
3	192	-197		H,-2,4		6	184	167	-7	51*	19	7	0*	7	-5	268	266	5	67*	-36
4	186	184				7	143	-152	-6	157	136	6	91	-25	-4	115	99	4	166	-150
5	210	-209	-9	138	115	8	60*	7	-5	269	-265	5	208	-190	-3	419	-417	3	83	73
6	23*	19	-8	174	178				-4	64*	64	4	207	210	-2	571	562	2	137	-148
			-7	458	-486		H,3,4		-3	89	71	3	32*	-56	-1	493	-487	1	342	328
H,-7,4			-6	338	336				-2	211	-207	2	192	-176	0	747	-705	0	349	353
			-5	172	191	7	30*	8	-1	105	72	1	113	137	1	370	385	-1	680	-690
7	151	-182	-4	237	-276	6	249	-259	0	234	-229	0	192	-200	2	342	-351	-2	215	263
6	105	115	-3	452	463	5	216	216	1	127	-136	-1	135	125	3	219	224	-3	200	-166
5	172	184	-2	296	-317	4	264	-273	2	324	342	-2	231	246	4	86	103	-4	97	-122
4	241	-243	-1	45*	-57	3	191	-171	3	345	-344	-3	475	-471	5	577	-587	-5	205	196
3	215	209	0	554	564	2	403	414	4	58*	-28	-4	190	182	6	298	313	-6	372	-369
2	124	-133	1	572	-612	1	940	-922	5	138	149	-5	134	124	7	65*	80	-7	98	-106
1	91	-90	2	332	372	0	482	473				-6	191	-195	8	124	-83	-8	315	313
0	496	508	3	143	156	-1	719	672		H,9,4		-7	75*	105				-9	151	-167
-1	317	-324	4	265	-269	-2	576	-551								H,0,5				
-2	32*	39	5	409	417	-3	298	305	4	65*	69		H,-5,5						H,5,5	
-3	234	248	6	166	-166	-4	58*	-93	3	28*	59				8	124	121			
-4	252	-230	7	236	-235	-5	102	-88	2	286	-273	-8	133	109	7	51*	-45	-9	241	236
-5	199	182	8	196	196	-6	473	479	1	306	319	-7	122	-134	6	217	-206	-8	59*	-14
-6	91	-56				-7	196	-202	0	109	-105	-6	104	66	5	516	533	-7	73*	-112
-7	96	-111		H,-1,4		-8	27*	-33	-1	265	-260	-5	85	-79	4	369	-366	-6	263	278
						-9	100	71	-2	352	344	-4	386	-385	3	189	-179	-5	216	-222
H,-6,4			8	39*	-50				-3	208	-209	-3	300	289	2	238	239	-4	27*	26
			7	260	260		H,4,4		-4	14*	22	-2	44*	29	1	236	-280	-3	245	266
-7	0*	36	6	120	-119				-5	234	231	-1	331	-334	0	581	534	-2	504	-500
-6	92	106	5	241	-233	-9	78*	-106	-6	270	-269	0	338	353	-1	360	353	-1	537	535
-5	210	-213	4	347	369	-8	94	-88				1	551	-541	-2	340	-364	0	192	-182
-4	433	435	3	548	-550	-7	271	267		H,10,4		2	222	229	-3	577	554	1	361	-373
-3	61*	-85	2	236	217	-6	359	-371				3	447	455	-4	341	-336	2	369	354
-2	231	-247	1	44*	70	-5	48*	-69	-5	0*	0	4	354	-370	-5	37*	3	3	158	-149
-1	468	465	0	871	-928	-4	51*	61	-4	125	-111	5	89	80	-6	243	261	4	36*	82
0	273	-280	-1	392	336	-3	268	-253	-3	149	141	6	118	126	-7	173	-174	5	294	301
1	62*	48	-2	268	276	-2	263	280	-2	135	-139	7	124	-114	-8	86	64	6	291	-286
2	136	113	-3	740	-737	-1	33*	-5	-1	108	93				-9	91	51			
3	392	-360	-4	348	343	0	766	-734	0	201	218		H,-4,5						H,6,5	
4	229	233	-5	260	-271	1	700	727	1	162	-143					H,1,5				
5	109	72	-6	62*	-29	2	156	-146	2	97	44	7	276	262				6	35*	51
6	222	-212	-7	418	419	3	106	-94				6	32*	-33	-9	46*	30	5	312	-298
7	68*	78	-8	272	-281	4	179	194		H,11,4		5	0*	5	-8	157	-163	4	219	234
			-9	65*	60	5	191	-179				4	119	118	-7	179	202	3	55*	76
H,-5,4						6	54*	62	0	226	-222	3	313	-304	-6	334	-336	2	351	-361
				H,0,4		7	112	110	-1	69*	81	2	168	198	-5	139	-122	1	391	381
7	39*	-70							-2	140	152	1	536	549	-4	1002	993	0	133	-115
6	156	150	-9	213	-215		H,5,4		-3	178	-148	0	628	-616	-3	772	-783	-1	164	-184
5	322	-320	-8	232	232							-1	241	270	-2	142	141	-2	460	469
4	111	-108	-7	55*	-82	7	198	-186		H,-10,5		-2	251	-252	-1	253	261	-3	316	-301
3	404	503	-6	59*	54	6	188	180				-3	126	-109	0	177	-200	-4	12*	8
2	386	-390	-5	376	370	5	280	261	3	174	171	-4	381	371	1	705	678	-5	263	259
1	198	190	-4	560	-572	4	314	-314	2	222	-214	-5	319	-306	2	140	-184	-6	160	-156
0	136	114	-3	225	254	3	200	184	1	111	-111	-6	100	-100	3	364	-371	-7	107	96
-1	264	-273	-2	0*	35	2	234	209	0	170	166	-7	294	240	4	691	688			

TABEL 6.1 (VERVOLG)

H,6,5

1	68*	-103
0	112	-118
-1	466	439
-2	250	-248
-3	241	-254
-4	348	353
-5	96	-114
-6	66*	67

H,7,5

-8	133	122
-7	238	-228
-6	291	266
-5	43*	-56
-4	348	-363
-3	376	386
-2	193	-186
-1	122	-103
0	55*	65
1	304	-309
2	318	311
3	36*	-4
4	287	-312
5	165	174

H,8,5

4	184	214
3	243	-251
2	66*	-81
1	204	193
0	201	-197
-1	78	-30
-2	63*	121
-3	151	-163
-4	215	196
-5	45*	-85
-6	61*	-96
-7	173	191

H,9,5

-6	0*	-5
-5	258	244
-4	216	-228
-3	167	151
-2	50*	15
-1	139	-140
0	312	287
1	35*	-45
2	166	-172
3	238	233

H,10,5

2	139	122
1	25*	-53
0	62*	-70
-1	183	176
-2	41*	-50
-3	31*	-38
-4	75*	98
-5	122	-146

H,-10,6

-2	117	-113
-1	101	79
0	95*	76
1	292	-261
2	74*	56

H,-9,6

4	163	157
3	56*	-45
2	71*	17
1	182	167
0	172	-174
-1	57*	43
-2	110	121
-3	132	-127
-4	168	166

H,-8,6

-5	64*	59
-4	144	-118
-3	290	283
-2	99	-93
-1	151	-133
0	151	157
1	27*	42
2	55*	47
3	169	165
4	273	-256
5	178	173

H,-7,6

6	193	-190
5	40*	2
4	244	243
3	357	-353
2	208	189
1	688	-103
0	112	-118
-1	466	439
-2	250	-248
-3	241	-254
-4	348	353
-5	96	-114
-6	66*	67
-7	18*	21
-6	119	-126
-5	225	227
-4	330	-337
-3	64*	-62
-2	293	287
-1	265	-267
0	148	156
1	63*	-61
2	304	-291
3	289	293
4	146	-130
5	117	-123
6	146	150

H,-5,6

-8	68*	50
-7	150	159
-6	313	-319
-5	364	371
-4	114	108
-3	320	-330
-2	451	421
-1	263	-290
0	33*	-69
1	617	597
2	357	-367
3	147	-143
4	199	181
5	59*	11
6	171	162
7	50*	-57

H,-3,6

-7	183	-194
-6	139	-160
-5	272	274
-4	309	-311
-3	101	105
-2	202	204
-1	512	-530
0	710	694
1	50*	-38
2	270	-294
3	298	310
4	173	-162
5	96	105
6	325	330
7	366	-354
8	92	111

H,-2,6

-9	0*	-27
-8	249	-248
-7	318	327
-6	48*	-80
-5	7*	-34
-4	88	108
-3	552	-569
-2	397	414
-1	429	444
0	923	-933
1	176	145
2	178	-191
3	195	-211
4	423	406
5	290	-300
6	151	-153
7	208	183

H,-1,6

7	114	-112
6	139	132
5	96	93
4	487	-486
3	388	384
2	313	-265
1	21*	-31
0	455	471
-1	720	-690
-2	159	165
-3	399	424
-4	476	-469
-5	305	319
-6	55*	-85
-7	150	-143
-8	323	318
-9	222	-219

H,0,6

-9	217	209
-8	215	-201
-7	9*	-42
-6	41*	29
-5	418	-432
-4	857	838
-3	41*	-43
-2	333	-339
-1	231	245
0	74	20
1	298	311
2	423	439
3	491	-487
4	377	370
5	43*	34
6	52*	-41
7	161	135

H,1,6

7	135	-162
6	131	128
5	127	-106
4	135	103
3	341	352
2	738	-716
1	392	399
0	313	331
-1	100	-139
-2	391	442
-3	266	-285
-4	587	-586
-5	683	701
-6	282	-278
-7	34*	-18
-8	154	148
-9	165	-156

H,2,6

-9	140	110
-8	73*	-76
-7	106	-107
-6	336	342
-5	356	-359
-4	50*	-16
-3	258	285
-2	73	-75
-1	141	145
0	249	-259
1	484	-486
2	416	413
3	30*	-69
4	112	-118
5	123	106
6	315	-303
7	90	78

H,3,6

7	57*	93
6	301	315
5	332	-332
4	64*	66
3	58*	-49
2	52*	-64
1	518	544
0	396	-383
-1	227	-217
-2	310	328
-3	487	-481
-4	197	199
-5	97	81
-6	491	-488
-7	181	173
-8	0*	39
-9	98	-116

H,4,6

-9	121	94
-8	177	183
-7	235	-239
-6	151	150
-5	0*	9
-4	233	-241
-3	419	420
-2	325	-336
-1	384	-393
0	509	505
1	209	-205
2	0*	-10
3	113	100
4	168	-152
5	337	348
6	0*	26

H,5,6

6	139	-156
5	135	-116
4	299	319
3	192	-189
2	60*	-60
1	210	211
0	440	-443
-1	512	509
-2	198	155
-3	379	-388
-4	235	234
-5	45*	-26
-6	92	82
-7	228	223
-8	252	-244

H,6,6

-8	112	143
-7	126	-137
-6	70*	59
-5	132	115
-4	340	-341
-3	180	177
-2	290	280
-1	359	-371
0	157	161
1	104	-97
2	155	-165
3	293	289
4	130	-132
5	75*	-107

H,7,6

5	51*	50
4	41*	-36
3	308	-315
2	301	311
1	61*	-51
0	190	-194
-1	64*	79
-2	222	-245
-3	140	149
-4	161	146
-5	328	-305
-6	121	128
-7	46*	32
-8	135	-102

H,8,6

-7	57*	26
-6	131	-134
-5	260	263
-4	43*	5
-3	129	-140
-2	120	111
-1	34*	-58
0	91	72
1	275	258
2	376	-378
3	130	111
4	101	87

H,9,6

3	19*	2
2	184	180
1	305	-293
0	245	220
-1	128	118
-2	161	-134
-3	157	162
-4	106	-87
-5	70*	-92
-6	182	193

H,10,6

-4	98	80
-3	134	-120
-2	104	113
-1	42*	3
0	187	-189
1	163	152

H,-10,7

1	57*	-29
0	172	-198
-1	164	168

H,-9,7

4	63*	-27
-3	61*	-55
-2	189	187
-1	193	-198
0	52*	11
1	161	158
2	130	-135
3	194	188

H,-8,7

4	30*	-38
3	217	-202
2	254	246
1	108	-108
0	49*	47
-1	171	156
-2	307	-308
-3	71*	64
-4	99	112
-5	135	-125

H,-7,7

-6	171	-172
-5	167	161
-4	64*	86
-3	440	-438
-2	331	345
-1	111	89
0	229	-218
1	216	223
2	264	-261
3	62*	36
4	232	245
5	227	-232

H,-6,7

6	50*	-61
5	71*	85
4	190	-180
3	71*	78
2	152	180
1	253	-235
0	42*	37
-1	66*	-50
-2	135	-119
-3	310	321
-4	313	-321
-5	61*	-56
-6	240	229
-7	156	-147

H,-5,7

-7	256	250
-6	60*	-66
-5	161	-176
-4	275	283
-3	189	-188
-2	24*	10
-1	169	180
0	532	-534
1	275	280
2	120	140
3	372	-377
4	135	130
5	52*	-4
6	43*	-2

H,-4,7

3	48*	-54
2	133	160
1	75	70
0	182	-170
-1	369	357
-2	44*	-9
-3	266	-273
-4	216	232

H,-3,7

-4	281	-271
-3	71*	-53
-2	218	228
-1	135	-122
0	33*	22
1	88	64
2	367	-380
3	640	653
4	216	-241
5	44*	-62
6	223	233
7	268	-265
8	141	133
9	143	148
10	336	-326
11	177	173

H,-2,7

7	0*	12
6	139	135
5	362	-359
4	79	-71
3	343	326
2	322	-321
1	29*	25
0	113	60
-1	424	-425
-2	515	523
-3	122	-145
-4	157	-139
-5	153	143
-6	102	-163
-7	202	203
-8	140	102

H,-1,7

-9	177	177
-8	115	77
-7	238	-249
-6	149	157
-5	237	-226
-4	127	115
-3	560	569
-2	377	-399
-1	80	-43
0	309	308
1	220	-240
2	296	314
3	168	-191
4	231	-220
5	272	270
6	0*	-39
7	66*	-21

H,0,7

7	98	93
6	46*	47
5	128	-103
4	418	421
3	127	-105
2	326	-320
1	697	699
0	103	-95
-1	90	-80
-2	99	94
-3	359	-354
-4	119	116
-5	134	132
-6	268	-268
-7	146	95
-8	58*	-85
-9	51*	18

H,1,7

-9	56*	-18
-8	124	115
-7	263	-251
-6	181	173
-5	165	-183
-4	429	-423
-3	182	168
-2	18*	-16
-1	21*	-87
0	346	369
1	603	-597
2	34*	22
3	520	503
4	356	-355
5	122	116
6	65*	42
7	213	-208

H,2,7

6	130	-115
5	146	-165
4	145	159
3	381	-377
2	337	334
1	175	177
0	546	-543
-1	379	385
-2	0*	11
-3	151	-163
-4	240	245
-5	403	-384
-6	52*	52
-7	201	203
-8	169	-134
-9	60*	-2

H,3,7

-9	117	-91
-8	290	267
-7	66*	-83
-6	272	-285
-5	268	262
-4	326	-304
-3	211	201
-2	283	304
-1	798	-769
0	304	290
1	115	89
2	326	-321
3	287	265
4	152	-139
5	40*	-27
6	308	300

H,4,7

6	230	-244
5	256	258
4	0*	-3
3	215	-218
2	184	200
1	126	-147
0	43*	-49
-1	415	436
-2	653	-642
-3	119	115
-4	219	211
-5	133	-132
-6	293	290
-7	41*	-27
-8	129	-136
-9	243	235

H,5,7

-8	74*	-67
-7	101	115
-6	60*	-13
-5	193	205
-4	109	-142
-3	376	-374
-2	669	663
-1	154	-150
0	58*	-69
1	112	127
2	269	-281
3	95	107
4	237	250
5	259	-251

H,6,7

5	71*	106
4	279	-265
3	89	83
2	207	198
1	242	-255
0	188	175
-1	54*	-67
-2	263	-246
-3	417	433
-4	236	-241
-5	181	-153
-6	125	124
-7	123	-117
-8	91	52

H,7,7

-7	149	144
-6	162	-146
-5	54*	-48
-4	361	349
-3	209	-199

TABEL 6.1 (VERVOLG)

H,7,7

-3	170	-191
-4	199	190
-5	239	232
-6	198	-199
-7	107	101

H,-4,8

-8	48*	-6
-7	278	-271
-6	213	202
-5	43*	58
-4	152	-167
-3	193	184
-2	451	-458
-1	224	235
0	306	309
1	257	-256
2	34*	-28
3	46*	-50
4	51*	-78
5	277	275
6	168	-167

H,8,7

3	203	190
2	102	-125
1	220	-205
0	429	445
-1	63*	-78
-2	51*	-60
-3	63*	98
-4	182	-176
-5	210	210
-6	61*	65

H,9,7

-5	189	-185
-4	140	99
-3	117	-91
-2	65*	-55
-1	229	208
0	194	-197
1	38*	29
2	99	99

H,10,7

-1	95	90
-2	232	255
-3	303	-316
-4	157	160
-5	203	-214
-6	102	-95
-7	229	228
-8	214	-201

H,-9,8

2	67*	27
1	68*	-89
0	195	170
-1	203	-199
-2	48*	-83
-3	196	182

H,-8,8

-4	188	187
-3	255	-283
-2	53*	-51
-1	115	120
0	110	-96
1	73*	70
2	0*	-16
3	220	-228

H,-7,8

6	154	-142
5	154	167
4	163	185
3	607	-594
2	303	300
1	252	275
0	423	429
-1	368	356
-2	377	-369
-3	97	-92
-4	494	491
-5	192	-193
-6	51*	-22
-7	18*	50
-8	108	-117

H,-6,8

-6	223	225
-5	304	-303
-4	54*	80
-3	229	220
-2	62*	-84
-1	0*	34
0	59*	-52
1	46*	-54
2	210	218
3	113	-129
4	0*	5
5	71*	26

H,-5,8

6	182	212
5	232	-210
4	91	89
3	69*	-56
2	299	-301
1	360	361
0	113	-110
-1	249	-279
-2	272	271

4	49*	21
3	186	-174
2	513	514
1	500	-512
0	53*	-69
-1	351	363
-2	330	-309
-3	81	41
-4	54*	-75
-5	394	-399
-6	508	509
-7	121	-115
-8	136	-132
-9	74*	82

H,2,8

-9	151	-156
-8	55*	38
-7	282	290
-6	499	-525
-5	106	113
-4	143	145
-3	140	-157
-2	429	426
-1	213	-228
0	261	-270
1	564	576
2	189	-194
3	51*	57
4	57*	52
5	211	-201
6	213	208

H,3,8

6	115	-80
5	274	261
4	232	-243
3	45*	-4
2	104	84
1	201	-198
0	271	274
-1	83	-85
-2	299	-321
-3	424	409
-4	156	-169
-5	44*	19
-6	293	321
-7	271	-270
-8	146	152
-9	150	145

H,4,8

-8	252	-248
-7	186	185
-6	94	100
-5	55*	-15
-4	271	278
-3	362	-363
-2	107	118
-1	274	260
0	173	-170
1	36*	25
2	218	-231
3	227	-242
4	423	429
5	188	-189

H,5,8

5	56*	-3
4	259	-246
3	309	302
2	48*	7
1	79	-76
0	142	126
-1	255	-270
-2	136	115
-3	173	193
-4	423	-427
-5	169	163
-6	40*	-13
-7	147	-124
-8	69*	103

H,6,8

-8	58*	-82
-7	60*	58
-6	30*	36
-5	338	-322
-4	238	237
-3	39*	26
-2	150	-135
-1	231	228
0	214	-192
1	44*	43
2	234	228
3	236	-238

4	101	82

H,7,8

3	118	137
2	292	-279
1	146	143
0	277	287
-1	213	-221
-2	117	104
-3	51*	27
-4	42*	-1
-5	240	241
-6	144	-149
-7	41*	-25

H,8,8

-6	193	196
-5	100	-86
-4	55*	16
-3	31*	35
-2	212	-190
-1	206	199
0	95	86
1	266	-259
2	154	158

H,9,8

1	139	163
0	222	-218
-1	64*	-58
-2	150	141
-3	68*	-98
-4	71*	-55
-5	52*	-17

H,-9,9

-1	53*	47
0	0*	21

H,-8,9

2	240	-243
1	158	148
0	40*	-52
-1	38*	-45
-2	72*	37
-3	165	-167
-4	35*	-15

H,-7,9

4	185	191
3	69*	-114
2	68*	-61
1	273	283
0	220	-221
-1	54*	69
-2	116	121
-3	53*	-58
-4	302	264
-5	61*	-86
-6	73*	-99

H,-6,9

6	47*	-49
5	71*	77
4	121	-115
3	0*	17
2	48*	28
1	512	-527
0	211	251
-1	183	-197
-2	119	-109
-3	99	106
-4	459	-470
-5	104	118
-6	406	402
-7	272	-258
-8	95	115

H,-5,9

-7	172	-163
-6	0*	-23
-5	271	255
-4	64*	-75
-3	223	231
-2	89	-96
-1	281	-275
0	424	422
1	70*	-81
2	159	-147
3	131	147
4	311	-293
5	47*	35

H,-4,9

5	36*	0
4	179	172
3	123	-114

2	87	74
1	178	-175
0	248	-240
-1	408	431
-2	235	-247
-3	233	-245
-4	204	201
-5	206	-226
-6	88	72
-7	73*	70

H,-3,9

-8	81*	109
-7	70*	34
-6	112	-139
-5	90	105
-4	284	-289
-3	133	-131
-2	447	452
-1	405	-398
0	41*	39
1	204	203
2	238	-209
3	197	193
4	41*	30
5	173	-156
6	243	230

H,-2,9

6	60*	-66
5	200	201
4	174	-168
3	61*	-36
2	463	480
1	164	-183
0	58*	80
-1	277	266
-2	448	-432
-3	486	526
-4	125	131
-5	299	-279
-6	102	109
-7	65*	-87
-8	0*	9

H,-1,9

-8	7*	3
-7	129	105
-6	292	-300
-5	254	255
-4	228	227
-3	456	-454
-2	289	288
-1	0*	-14
0	190	-186
1	428	434
2	298	-279
3	116	-93
4	159	142
5	110	-103
6	72*	46

H,0,9

6	47*	-49
5	71*	77
4	121	-115
3	0*	17
2	48*	28
1	512	-527
0	211	251
-1	183	-197
-2	119	-109
-3	99	106
-4	459	-470
-5	104	118
-6	406	402
-7	272	-258
-8	95	115

H,1,9

-8	216	-203
-7	323	321
-6	140	-147
-5	273	-265
-4	100	113
-3	94	-103
-2	56*	79
-1	221	250
0	499	-492
1	114	108
2	66*	67
3	51*	-43
4	135	126
5	67*	-67
6	57*	-69

H,2,9

5	63*	55
4	135	-149
3	218	230
2	110	-83
1	193	202
0	353	359
-1	473	-500
-2	85	114
-3	156	178
-4	107	-106
-5	187	168
-6	134	-121
-7	179	-152
-8	227	222

H,3,9

-8	173	-168
-7	49*	-17
-6	287	283
-5	89	-65
-4	167	164
-3	62*	70
-2	175	-175
-1	311	303
0	43*	46
1	44*	-47
2	46*	16
3	308	-316
4	172	172
5	71*	89

H,4,9

5	271	-263
4	0*	20
3	223	220
2	341	-330
1	57*	64
0	57*	-14
-1	144	-132
-2	322	338
-3	260	-259
-4	50*	-76
-5	266	265
-6	71*	-88
-7	35*	63
-8	47*	-36

H,5,9

-8	48*	5
-7	31*	-51
-6	105	105
-5	269	-318
-4	129	-126
-3	294	312
-2	278	-293
-1	0*	46
0	48*	-9
1	238	-215
2	204	211
3	59*	14
4	168	-161

H,6,9

4	41*	-62
3	32*	-33
2	303	287
1	113	-103
0	211	-197
-1	249	279
-2	233	-210
-3	217	-214
-4	23*	-1
-5	134	127
-6	144	-112
-7	167	165
-8	100	-82
-9	57*	-39

H,7,9

-6	91	92
-5	134	127
-4	144	-112
-3	167	165
-2	100	-82
-1	57*	-39
0	353	372
1	137	-122
2	107	-67
3	126	116

H,8,9

2	66*	67
3	51*	-43
4	135	126
5	67*	-67
6	57*	-69

-4	97	88
-5	157	-159

H,9,9

-4	117	-103
-3	0*	25
-2	144	151
-1	298	-293
0	76*	58

H,-8,10

-3	61*	59
-2	50*	37
-1	134	-153
0	156	160
1	128	-101

H,-7,10

3	150	-149
2	255	243
1	49*	-10
0	164	-163
-1	204	174
-2	101	-114
-3	58*	24
-4	142	124

H,-6,10

-5	202	206
-4	34*	-1
-3	42*	-24
-2	123	141
-1	136	-129
0	130	127
1	152	160
2	233	-208
3	95	105

H,-5,10

4	105	-114
3	27*	-8
2	91	109
1	224	-222
0	155	150
-1	118	120
-2	218	-219
-3	173	167
-4	0*	28
-5	131	-81
-6	130	141

H,-4,10

-7	185	175
-6	76*	-114
-5	55*	-10
-4	118	118
-3	387	-402
-2	210	197
-1	28*	31
0	276	-253
1	101	110
2	49*	4
3	88	-87
4	133	132

H,-3,10

5	177	176
4	183	-199
3	179	191
2	34*	-28
1	107	-98
0	175	149
-1	161	-177
-2	80	-56
-3	361	332
-4	369	-359
-5	52*	49
-6	66*	45
-7	129	-97

H,-2,10

-8	98	-104
-7	25*	20
-6	46*	-13
-5	245	-234
-4	324	316
-3	121	-134
-2	54*	-10
-1	194	189
0	167	-169
1	211	228
2	169	173

TABEL 6.1 (VERVOLG)

H,-2,10

1	215	-198	
2	176	-159	
3	249	264	-7
4	270	-274	-6
			-5
H,5,10			-4
			-3
3	161	-182	-2
2	280	264	-1
1	0*	-49	0
0	245	-242	1
-1	91	80	2
-2	134	-145	3
-3	59*	-56	4
-4	306	318	
-5	351	-357	
-6	39*	-55	
-7	157	161	4
			3
H,6,10			2
			1
-7	56*	-31	0
-6	173	-195	-1
-5	286	277	-2
-4	59*	-71	-3
-3	53*	-74	-4
-2	129	140	-5
-1	189	-162	-6
0	131	134	-7
1	163	165	
2	210	-212	
3	173	157	
			-7
H,7,10			-6
			-5
2	154	147	-4
1	127	-144	-3
0	58*	66	-2
-1	218	215	-1
-2	251	-237	0
-3	84	85	1
-4	51*	31	2
-5	151	-136	3
-6	207	199	4
H,8,10			
			-5
-4	61*	28	4
-3	40*	-7	3
-2	175	-169	2
-1	287	254	1
0	206	-190	-1
			-2
H,-7,11			-3
			-4
-3	99	-89	-5
-2	11*	-4	-6
-1	66*	49	-7
0	184	-179	
1	192	196	
H,-6,11			-8
			-7
2	49*	-80	-6
1	106	-81	-5
0	263	247	-4
-1	114	-127	-3
-2	50*	45	-2
-3	35*	19	-1
-4	122	-124	0
-5	155	139	1
H,-5,11			2
			3
			4
-5	198	-191	
-4	96	96	
-3	55*	-39	
-2	62*	-101	4
-1	217	213	3
0	182	-147	2
1	93	-14	1
2	153	144	0
3	144	-125	-1
H,-4,11			-2
			-3
			-4
4	126	-112	-5
3	242	223	-6
2	203	-174	-7
1	51*	31	
0	30*	-18	
-1	218	-213	
-2	258	263	-7
-3	44*	1	-6
-4	160	-194	-5
-5	183	181	-4
-6	111	-113	-3
			-2
			-1
			0

H,-3,11

1	70*	78	
2	165	-149	
3	166	189	
4	30*	-35	
H,4,11			
3	106	-78	
2	321	320	
1	217	-225	
0	28*	6	
-1	69*	61	
-2	182	-177	
-3	196	196	
-4	18*	-13	
-5	227	-210	
-6	137	132	
-7	71*	-69	
H,5,11			
-7	218	206	
-6	199	-171	
-5	53*	40	
-4	158	151	
-3	162	-156	
-2	85	61	
-1	19*	-15	
0	74*	-78	
1	201	195	
2	159	-176	
H,6,11			
2	71*	57	
1	167	-174	
0	139	140	
-1	53*	-32	
-2	96	-89	
-3	87	120	
-4	133	-132	
-5	123	87	
-6	111	73	
H,7,11			
-5	66*	-72	
-4	60*	65	
-3	182	-166	
-2	27*	50	
-1	114	97	
0	183	-184	
H,-6,12			
-3	104	71	
-2	197	-203	
-1	159	145	
0	64*	33	
1	189	-167	
H,-5,12			
2	74*	-115	
1	179	153	
0	109	-98	
-1	68*	-56	
-2	202	205	
-3	146	-141	
-4	70*	-43	
-5	45*	11	
H,-4,12			
-5	0*	1	
-4	90	-97	
-3	270	277	
-2	71*	-76	
-1	89	-96	
0	143	120	
1	98	-107	
2	110	110	
3	95	63	
H,-3,12			
3	178	-179	
2	39*	-15	
1	36*	57	
0	121	-87	
-1	149	136	
-2	51*	-46	
-3	173	-185	
-4	275	270	
-5	66*	-56	
-6	61*	-62	
H,-2,12			
-6	22*	-11	
-5	205	208	

-4	303	-296	
-3	57*	33	
-2	30*	42	-5
-1	204	-229	-4
0	166	166	-3
1	62*	-53	-2
2	187	-193	-1
3	215	210	0
H,-1,12			
3	72*	-72	-2
2	169	158	-3
1	110	-108	
0	124	-121	
-1	278	272	
-2	134	-150	-3
-3	34*	30	-2
-4	180	183	-1
-5	302	-278	0
-6	126	126	
-7	124	87	
H,0,12			1
			0
-7	60*	73	-1
-6	252	-239	-2
-5	147	133	-3
-4	29*	56	-4
-3	71*	-67	
-2	288	271	
-1	171	-108	
0	66*	50	-5
1	183	187	-4
2	95	-49	-3
3	33*	38	-2
			-1
H,1,12			0
			1
3	69*	-8	2
2	12*	24	
1	122	-111	
0	95	102	
-1	88	76	2
-2	275	-274	1
-3	169	175	0
-4	0*	17	-1
-5	26*	-23	-2
-6	149	136	-3
-7	79*	-109	-4
			-5
H,2,12			-6
-7	138	123	
-6	105	-82	
-5	56*	6	-6
-4	117	129	-5
-3	326	-328	-4
-2	125	104	-3
-1	175	157	-2
0	197	-194	-1
1	69*	71	0
2	67*	-68	1
3	66*	-66	2
H,3,12			
3	178	155	2
2	127	116	1
1	182	-149	0
0	94	81	-1
-1	65*	-112	-2
-2	90	21	-3
-3	150	137	-4
-4	208	-188	-5
-5	43*	-2	-6
-6	115	-51	
-7	191	-113	
H,4,12			
			-6
			-5
-6	51*	24	-4
-5	155	-168	-3
-4	191	181	-2
-3	102	-42	-1
-2	113	-84	0
-1	136	116	1
0	147	-141	2
1	163	150	
2	96	99	
H,5,12			2
			1
1	25*	14	0
0	66*	106	-1
-1	135	-110	-2
-2	69*	99	-3
-3	29*	31	-4
-4	96	-85	-5
-5	243	231	-6
-6	19*	-44	

H,6,12

5	153	-171	-6
4	44*	8	-5
3	25*	-16	-4
2	102	-105	-3
1	133	128	-2
0	51*	-43	-1
			0
H,7,12			1
4	154	147	
3	103	-104	
			1
H,-5,13			0
			-1
-5	49*	52	-2
-4	76*	88	-3
-3	167	-162	-4
-2	76*	54	-5
H,-4,13			
1	67*	-80	-4
0	47*	62	-3
-1	114	128	-2
-2	158	-164	-1
-3	74*	96	0
-4	81*	127	
H,-3,13			
4	163	166	-1
3	36*	19	-2
2	124	-147	-3
1	72*	89	
0	67*	-34	
0	61*	-58	
1	123	127	-4
2	215	-208	-3
			-2
H,-2,13			-1
			0
2	108	115	
1	277	-256	
0	14*	84	
-1	42*	18	1
-2	132	-106	0
-3	121	116	-1
-4	139	-111	-2
-5	58*	-72	-3
-6	205	176	-4
			-5
H,-1,13			
6	79*	-123	
5	100	-68	-5
4	150	141	-4
3	64*	-91	-3
2	67*	75	-2
1	62*	61	-1
0	156	-140	0
1	139	158	1
2	68*	46	
H,0,13			
			1
3	69*	-59	0
2	38*	23	-1
1	234	221	-2
0	191	-179	-3
-1	51*	18	-4
-2	95	136	-5
-3	109	-99	
-4	135	120	
-5	53*	-76	
			-5
H,1,13			-4
			-3
6	103	79	-2
5	30*	-48	-1
4	164	138	0
3	125	-139	
2	74*	-96	
1	304	288	
0	203	-188	0
-1	67*	-69	-1
-2	113	100	-2
			-3
H,2,13			-4
2	122	-151	
1	62*	18	
0	63*	69	-3
-1	227	-226	-2
-2	214	207	
-3	41*	-66	
-4	132	-134	
-5	143	124	
-6	77*	-102	

H,8,12

5	153	-171	-6
4	44*	8	-5
3	25*	-16	-4
2	102	-105	-3
1	133	128	-2
0	51*	-43	-1
			0
H,7,12			1
4	154	147	
3	103	-104	
			1
H,-5,13			0
			-1
-5	49*	52	-2
-4	76*	88	-3
-3	167	-162	-4
-2	76*	54	-5
H,-4,13			
1	67*	-80	-4
0	47*	62	-3
-1	114	128	-2
-2	158	-164	-1
-3	74*	96	0
-4	81*	127	
H,-3,13			
4	163	166	-1
3	36*	19	-2
2	124	-147	-3
1	72*	89	
0	67*	-34	
0	61*	-58	
1	123	127	-4
2	215	-208	-3
			-2
H,-2,13			-1
			0
2	108	115	
1	277	-256	
0	14*	84	
-1	42*	18	1
-2	132	-106	0
-3	121	116	-1
-4	139	-111	-2
-5	58*	-72	-3
-6	205	176	-4
			-5
H,-1,13			
6	79*	-123	
5	100	-68	-5
4	150	141	-4
3	64*	-91	-3
2	67*	75	-2
1	62*	61	-1
0	156	-140	0
1	139	158	1
2	68*	46	
H,0,13			
			1
3	69*	-59	0
2	38*	23	-1
1	234	221	-2
0	191	-179	-3
-1	51*	18	-4
-2	95	136	-5
-3	109	-99	
-4	135	120	
-5	53*	-76	
			-5
H,1,13			-4
			-3
6	103	79	-2
5	30*	-48	-1
4	164	138	0
3	125	-139	
2	74*	-96	
1	304	288	
0	203	-188	0
-1	67*	-69	-1
-2	113	100	-2
			-3
H,2,13			-4
2	122	-151	
1	62*	18	
0	63*	69	-3
-1	227	-226	-2
-2	214	207	
-3	41*	-66	
-4	132	-134	
-5	143	124	
-6	77*	-102	

H,3,13

5	51*	47	
4	220	-216	
3	23*	8	
2	132	117	
1	203	-199	
0	111	88	
-1	54*	-50	
-2	63*	-59	
H,4,13			
1	194	204	
0	109	-89	
-1	42*	-46	
-2	180	177	
-3	107	-110	
-4	53*	55	
-5	81*	134	
H,5,13			
4	57*	-66	
3	105	104	
2	104	-93	
1	54*	-11	
0	212	210	
H,-3,14			
0	149	144	
-1	43*	-37	
-2	0*	38	
-3	57*	-18	
H,-2,14			
-4	64*	83	
-3	51*	64	
-2	58*	-47	
-1	131	99	
0	136	-152	
H,-1,14			
1	141	166	
0	71*	36	
-1	160	-164	
-2	137	145	
-3	55*	-27	
-4	68*	-10	
-5	125	117	
H,0,14			
-5	56*	-43	
-4	0*	-4	
-3	72*	64	
-2	240	-232	
-1	149	162	
0	60*	60	
1	119	-132	
H,1,14			
1	53*	47	
0	115	-81	
-1	36*	-35	
-2	175	203	
-3	218	-197	
-4	99	39	
-5	48*	60	
H,2,14			
-5	35*	-43	
-4	164	-165	
-3	195	193	
-2	54*	-73	
-1	60*	-57	
0	64*	41	
H,3,14			
0	122	-121	
-1	65*	49	
-2	16*	-15	
-3	101	-76	
-4	126	156	
H,4,14			
-3	0*	2	
-2	92	44	

TABEL 6.2

FRAKSIONELE ATOOMKOÖRDINATE ($\times 10^4$). DIE STANDAARDAFWYKING WORD TUSSEN HAKIES AANGEGEE

ATOOM	X	Y	Z
Rh	3 667,9(1)	4 225,8(1)	2 220,8(1)
P	2 181 (3)	2 592 (3)	1 422 (2)
O(1)	4 890 (8)	3 171 (6)	3 402 (5)
O(2)	5 136 (8)	5 619 (6)	3 209 (6)
O(3)	2 244 (12)	5 946 (8)	695 (8)
C(1)	2 751 (13)	5 261 (11)	1 323 (9)
C(2)	5 956 (13)	3 802 (11)	4 087 (8)
C(3)	6 083 (12)	5 188 (11)	3 988 (8)
C(4)	7 099 (14)	6 096 (13)	4 644 (9)
C(5)	8 253 (16)	5 846 (16)	5 527 (11)
C(6)	8 713 (18)	4 750 (19)	5 977 (11)
C(7)	8 096 (19)	3 559 (19)	5 651 (11)
C(8)	6 872 (16)	3 115 (14)	4 836 (9)
C(11)	176 (11)	2 355 (9)	1 596 (7)
C(12)	- 565 (12)	3 422 (11)	1 736 (8)
C(13)	-2 108 (13)	3 237 (13)	1 887 (10)
C(14)	-2 866 (14)	2 029 (14)	1 881 (10)
C(15)	-2 129 (15)	966 (13)	1 748 (12)
C(16)	598 (13)	1 124 (11)	1 586 (10)
C(21)	1 957 (11)	2 678 (8)	55 (7)
C(22)	3 275 (13)	3 163 (10)	- 313 (9)
C(23)	3 149 (4)	3 243 (11)	-1 351 (9)
C(24)	1 738 (16)	2 870 (11)	-2 034 (9)
C(25)	428 (14)	2 393 (12)	-1 660 (9)
C(26)	547 (12)	2 295 (10)	- 610 (8)
C(31)	2 912 (10)	1 052 (9)	1 749 (8)
C(32)	3 212 (12)	246 (9)	1 020 (9)
C(33)	3 791 (14)	- 922 (11)	1 314 (11)
C(34)	4 063 (14)	-1 285 (12)	2 322 (13)
C(35)	3 771 (15)	- 492 (12)	3 059 (11)
C(36)	3 188 (13)	692 (10)	2 770 (9)

TABEL 6.3

TERMIESE BEWEGINSPARAMETERS ($\times 10^3$). DIE STANDAARDAFWYKING WORD TUSSEN HAKIES AANGEGEE

ATOOM	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Rh	34(1)	38(1)	48(1)	- 1(0)	6(0)	- 1(0)
P	36(1)	33(1)	47(2)	0(1)	8(1)	1(1)
O(1)	53(4)	44(4)	47(4)	- 1(3)	0(4)	3(3)
O(2)	54(5)	40(4)	55(5)	- 6(3)	5(4)	0(3)
O(3)	116(8)	54(6)	88(7)	20(5)	-10(6)	14(5)
C(1)	47(7)	45(7)	67(8)	- 6(5)	- 4(6)	- 5(6)
C(2)	47(6)	61(7)	46(7)	5(5)	12(5)	2(6)
C(3)	43(6)	61(7)	48(7)	- 2(5)	17(5)	- 4(6)
C(4)	52(7)	94(10)	57(8)	-21(7)	8(6)	-23(7)
C(5)	59(8)	116(13)	62(9)	-12(8)	9(7)	-24(9)
C(6)	73(10)	120(14)	65(10)	6(10)	- 9(8)	-17(10)
C(7)	83(11)	142(16)	60(9)	35(11)	-12(8)	13(10)
C(8)	79(9)	91(10)	49(8)	8(8)	-12(7)	7(7)
C(11)	33(5)	46(6)	45(6)	- 1(4)	7(4)	- 5(5)
C(12)	38(6)	64(7)	59(7)	15(5)	20(5)	- 9(6)
C(13)	36(6)	85(9)	82(9)	53(6)	18(6)	-16(7)
C(14)	42(7)	102(11)	77(9)	- 4(7)	23(6)	-16(8)
C(15)	50(8)	76(9)	123(12)	- 2(7)	39(8)	- 8(8)
C(16)	43(7)	60(7)	96(10)	-10(6)	28(6)	0(7)
C(21)	47(6)	27(5)	47(6)	13(4)	14(5)	3(4)
C(22)	55(7)	43(6)	64(8)	8(5)	25(6)	7(5)
C(23)	61(8)	60(7)	59(8)	9(6)	18(6)	3(6)
C(24)	80(9)	57(7)	55(7)	18(6)	15(7)	10(6)
C(25)	61(8)	70(8)	59(8)	- 4(6)	4(6)	5(6)
C(26)	44(6)	47(6)	52(7)	2(5)	- 3(5)	1(5)
C(31)	24(5)	30(5)	62(7)	- 3(4)	0(4)	0(5)
C(32)	46(6)	35(6)	81(8)	8(5)	16(6)	-13(6)
C(33)	53(7)	44(7)	106(11)	13(6)	12(7)	5(7)
C(34)	55(8)	46(7)	116(12)	32(6)	33(8)	15(8)
C(35)	64(8)	52(8)	91(10)	1(6)	10(7)	12(7)
C(36)	50(7)	45(7)	77(9)	- 2(5)	13(6)	12(6)

TABEL 6.4

INTERATOOMAFSTANDE (Å) MET STANDAARDAFWYKING TUSSEN HAKIES

Rh - O(1)	2,034 (7)	C(11) - C(12)	1,398 (16)
Rh - O(2)	2,081 (7)	C(12) - C(13)	1,418 (16)
Rh - C(1)	1,797 (12)	C(13) - C(14)	1,377 (19)
Rh - P	2,232 (2)	C(14) - C(15)	1,390 (21)
P - C(11)	1,832 (10)	C(15) - C(16)	1,412 (19)
P - C(21)	1,823 (10)	C(16) - C(11)	1,401 (15)
P - C(31)	1,823 (10)	C(21) - C(22)	1,415 (16)
O(1) - C(2)	1,299 (12)	C(22) - C(23)	1,390 (17)
O(2) - C(3)	1,299 (12)	C(23) - C(24)	1,399 (16)
O(3) - C(1)	1,151 (15)	C(24) - C(25)	1,410 (19)
C(2) - C(3)	1,461 (16)	C(25) - C(26)	1,408 (17)
C(3) - C(4)	1,417 (16)	C(26) - C(21)	1,389 (13)
C(4) - C(5)	1,427 (17)	C(31) - C(32)	1,403 (16)
C(5) - C(6)	1,356 (25)	C(32) - C(33)	1,401 (16)
C(6) - C(7)	1,356 (26)	C(33) - C(34)	1,389 (22)
C(7) - C(8)	1,409 (18)	C(34) - C(35)	1,401 (22)
C(8) - C(2)	1,392 (17)	C(35) - C(36)	1,417 (17)
-	-	C(36) - C(31)	1,404 (16)

TABEL 6.5

BINDINGSHOEKE (GRADE) MET STANDAARDAFWYKING TUSSEN HAKIES

O(1) - Rh - O(2)	77,8 (3)	C(11) - C(12) - C(13)	118,7(10)
O(1) - Rh - P	96,6 (2)	C(12) - C(13) - C(14)	120,4(12)
O(2) - Rh - C(1)	97,4 (4)	C(13) - C(14) - C(15)	120,9(12)
C(1) - Rh - P	87,9 (4)	C(14) - C(15) - C(16)	119,8(12)
Rh - O(1)- C(2)	116,1 (7)	C(15) - C(16) - C(11)	119,3(12)
O(1) - C(2)- C(3)	115,9 (9)	C(16) - C(11) - C(12)	120,8(10)
C(2) - C(3)- O(2)	115,2 (9)	C(21) - C(22) - C(23)	119,2(9)
C(3) - O(2)- R	114,9 (6)	C(22) - C(23) - C(24)	121,1(12)
C(3) - C(2)- C(8)	126,0 (10)	C(23) - C(24) - C(25)	119,2(11)
C(2) - C(8)- C(7)	129,4 (14)	C(24) - C(25) - C(26)	120,1(10)
C(8) - C(7)- C(6)	132,1 (16)	C(25) - C(26) - C(21)	119,7(10)
C(7) - C(6)- C(5)	125,3 (13)	C(26) - C(21) - C(22)	120,5(10)
C(6) - C(5)- C(4)	132,5 (14)	C(31) - C(32) - C(33)	119,9(11)
C(5) - C(4)- C(3)	127,1 (13)	C(32) - C(33) - C(34)	120,1(13)
C(4) - C(3)- C(2)	127,5 (10)	C(33) - C(34) - C(35)	120,7(12)
Rh - C(1)- O(3)	176,2 (11)	C(34) - C(35) - C(36)	119,5(13)
Rh - P - C(21)	115,0 (3)	C(35) - C(36) - C(31)	119,5(12)
Rh - P - C(31)	113,9 (3)	C(36) - C(31) - C(32)	120,3(10)
C(21) - P - C(31)	103,7 (5)	-	-
C(11) - P - C(21)	104,3 (5)	-	-

TABEL 6.6

BINDINGSLENGTES IN DIE TROPOLOONLIGAND IN VERSKILLENDE KOMPLEKSE

BINDING	$Na(TROP)$ [40;41]	$Th(TROP)_4DMF$ [43]	$[Rh(TROP)(CO)(PPh_3)]$
C - O[a]	1,278 Å	1,277 Å	1,299 Å
C(2) - C(3)	1,487 Å	1,471 Å	1,461 Å
C(3) - C(4)[b]	1,426 Å	1,407 Å	1,417 Å
C(4) - C(5)[c]	1,390 Å	1,385 Å	1,427 Å
C(5) - C(6)[d]	1,388 Å	1,383 Å	1,356 Å

a gemiddeld van C(3) - O(2) en C(2) - O(1)

b gemiddeld van C(3) - C(4) en C(2) - C(8)

c gemiddeld van C(4) - C(5) en C(8) - C(7)

d gemiddeld van C(5) - C(6) en C(6) - C(7)

TABEL 6.7

BESTE VLAKKE EN AFWYKINGS VANAF VLAKKE (Å) DEUR DIE ONDERSKEIE ATOME IN DIE MOLEKUUL. DIE VERGELYKING VIR DIE BESTE VLAK WORD GEGEE DEUR ax + by + cz = d

ATOME IN VLAK	a	b	c	d	AFWYKING (Å)
1.	-0,8256	0,0270	0,5636	0,1695	
C(2)					0,0110
C(3)					-0,0185
C(4)					0,0021
C(5)					0,0129
C(6)					-0,0020
C(7)					-0,0163
C(8)					-0,0109
2.	-0,8503	0,0797	0,5203	0,1428	
Rh					0,0154
P					0,0228
O(2)					0,0272
O(1)					-0,0322
C(1)					-0,0332
3.	-0,8378	0,0556	0,5432	0,1545	
Rh					-0,0088
O(1)					0,0148
O(2)					0,0060
C(2)					-0,0135
C(3)					0,0015
4.	0,1474	-0,0561	0,9875	1,8372	
C(11)					0,0049
C(12)					-0,0019
C(13)					0,0026
C(14)					0,0062

TABEL 6.7 VERVOLG

ATOME IN VLAK	a	b	c	d	AFWYKING (Å)
C(15)					0,0090
C(16)					0,0084
5.	-0,3775	0,926	0,0084	2,0692	
C(21)					-0,0003
C(22)					0,0040
C(23)					-0,0046
C(24)					0,0015
C(25)					0,0022
C(26)					-0,0027
6.	0,8848	0,4431	0,1443	2,5200	
C(31)					-0,0001
C(32)					-0,0009
C(33)					0,0014
C(34)					-0,0010
C(35)					0,0000
C(36)					0,0005

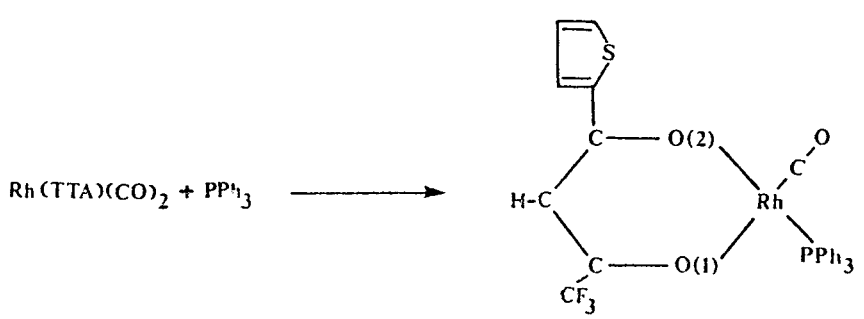
HOOFSTUK 7

BESPREKING

Die kristalstruktuurbepaling van [Rh(TROP)(CO)(PPh_3)] het getoon dat trifenielfosfien 'n groter transeffek as die CO-groep het, sien bespreking in paragraaf 6.2. Dit beteken dat die twee Rh-O bindings nie meer chemies ekwivalent (soos in die geval van die kompleks [Rh(TROP)$(CO)_2$]) is nie. Die Rh-O bindingsafstande van 2,034 Å en 2,081 Å toon dat die Rh-O binding (suurstofatoom trans ten opsigte van die PPh_3-groep) swakker is as die ander Rh-O binding.

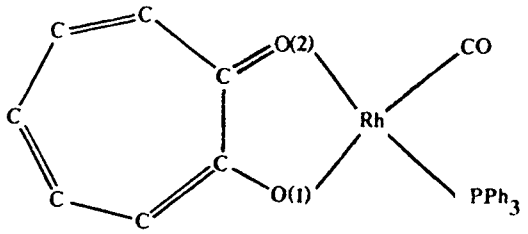
Die kristalstruktuurbepaling van [Rh(TTA)(CO)(PPh_3)] [45] (berei volgens reaksie 7.1) het getoon dat dit die karbonielgroep trans ten opsigte van die suurstofatoom naaste aan die tenoielgroep is, wat verplaas is.

Volgens hierdie resultaat het genoemde suurstofatoom die grootste transeffek. Dit is in ooreenstemming met die σ-transeffek (sien paragraaf 2.3.1.2) aangesien die suurstofatoom naaste aan CF_3-groep die swakste σ-donor sal wees en ook die minste polariseerbaar sal wees. weens die sterk elektrontrekkende vermoë van die CF_3-groep.



..... 7.1

Hierdie gevolgtrekkings omtrent die relatiewe transeffek van die CO- en PPh_3-groepe en die relatiewe transeffek van die twee suurstofatome van die β-diketoon en TTA kan getoets word deur middel van die reaksie 7.2.



+ TTA $\rightleftharpoons$ $Rh(TTA)(CO)(PPh_3) + C_7H_6O_2$ ... 7.2

Die spesifieke isomeer wat verkry sal word volgens reaksie 7.2 sal afhang van

(i) watter Rh-O binding tydens reaksie 7.2 eerste sal breek, dit wil sê die relatiewe transeffek van PPh_3 en CO, en

(ii) watter een van die twee suurstofatome van die TTA-groep eerste sal bind.

Uit bogenoemde bespreking is dit duidelik dat die Rh-O(2) binding (trans tot die PPh_3-groep) die swakste is en dus eerste sal breek en dat die suurstofatoom naaste aan die tenoïelgroep (met die groter transeffek) eerste sal bind omdat 'n ligand met 'n groot transeffek 'n goeie inkomende ligand is in vierkantig-planêre substitusiereaksies. Dus behoort die produk in reaksies 7.1 en 7.2 dieselfde isomeer te wees. Bogenoemde is bevestig deur reaksie 7.2. Ekwimolekulêre hoeveelhede van $[Rh(TROP)(CO)(PPh_3)]$ en TTA is in die minimum hoeveelheid asetoon opgelos en toegelaat om uit te kristalliseer. Die verkreë produk is herkristalliseer uit asetoon. X-straal poeierfoto's van die produkte van reaksie 7.1 en 7.2 het getoon dat dieselfde isomeer verkry is. Hierdie resultaat bevestig dus die gevolgtrekking omtrent

die relatiewe transeffek van die ligande in komplekse van die tipe $[Rh(AA)(CO)_2]$ en $[Rh(AA)(CO)(PPh_3)]$.

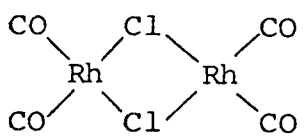
Die substitusiereaksies van $[Rh(TROP)(CO)(AsPh_3)]$ met TTA vind plaas volgens die gewone tweeterm tempowet vir vierkantig-planêre substitusiereaksies, sien paragraaf 2.2 en hoofstuk 5. Die invloed van die oplosmiddel was egter weglaatbaar klein sodat vergelyking 2.6 vereenvoudig het na

$$\text{tempo} = k_2[\text{TTA}][Rh(TROP)(CO)(AsPh_3)]$$

In teenstelling met bogenoemde reaksie, is die gewone tweeterm tempovergelyking nie verkry vir die substitusiereaksies van $[Rh(AA)(CO)_2]$ met $AsPh_3$ nie, sien paragraaf 4.2. Hierdie substitusiereaksies gehoorsaam egter die volgende tempovergelyking

$$\text{Tempo} = k_s[Rh(AA)(CO)_2] + k_y[Rh(AA)(CO)_2][AsPh_3] + k_2K[Rh(AA)(CO)_2]^2[AsPh_3]$$

Die enigste verskil tussen hierdie tempovergelyking en die normale tweeterm tempovergelyking is die term $k_2K[Rh(AA)(CO)_2]^2[AsPh_3]$. Hierdie tweede-orde afhanklikheid van $[Rh(AA)(CO)_2]$ is toegeskryf aan 'n dimerisasie, sien reaksiemeganisme in paragraaf 4.2. Dit is bekend dat rodium(I)-komplekse dikwels dimeries is,[33] byvoorbeeld



Die dimerisasie van komplekse van die tipe $[Rh(AA)(CO)_2]$ is egter eerder as gevolg van 'n oorvleueling van die π-elektrone van die pseudo-aromatiese chelaatring met die p_z-orbitaal van die rodiumatoom van 'n ander rodiumkompleks. Die kristalstruktuurbepaling van $[Rh(asas)(CO)_2]$ [48] het getoon dat die Rh-Rh afstand in die vaste toestand relatief kort is sodat so 'n interaksie moontlik is. 'n Verdere bevestiging van hierdie voorstelling is die feit dat geen afwyking van die normale tweeterm tempovergelyking vir die reaksie tussen $[Rh(TROP)(CO)(AsPh_3)]$ en TTA (sien hoofstuk 5) verkry is nie en dus geen dimerisasie van die rodiumkompleks waargeneem is nie. Dit kan verklaar word weens die steriese effek van die relatiewe groot $AsPh_3$-groep wat verhoed dat twee komplekse naby genoeg aan mekaar kom vir 'n oorvleueling van die π-orbitale van 'n chelaatring met die leë p_z-orbitaal van 'n rodiumatoom.

---oOo---

OPSOMMING

Die doel van die ondersoek was om kennis in te win aangaande die substitusiereaksies van die komplekse van die tipe $[Rh(AA)(CO)_2]$ en $[Rh(AA)(CO)(L)]$, waar AA = tropoloon, 8-hidroksikinolien en dibensoïelmetaan en L = trifenielfosfien (PPh_3) en trifenielarsien ($AsPh_3$). In die algemeen word 'n tweeterm tempowet verkry vir substitusiereaksies van vierkantig-planêre komplekse. In teenstelling hiermee is bevind dat die substitusiereaksies

$$[Rh(AA)(CO)_2] + AsPh_3 \longrightarrow [Rh(AA)(CO)(AsPh_3)] + CO$$

die volgende tempowet gehoorsaam:

$$\text{Tempo} = k_s [Rh(AA)(CO)_2] + k_y [Rh(AA)(CO)_2][AsPh_3] + k_2K [Rh(AA)(CO)_2]^2 [AsPh_3].$$

Die tweede-orde afhanklikheid met betrekking tot die konsentrasie van die rodiumkompleks

$$(k_2K [Rh(AA)(CO)_2]^2 [AsPh_3])$$

is toegeskryf aan 'n dimerisasie van $[Rh(AA)(CO)_2]$. Die dimerisasie is as gevolg van die oorvleueling van die π-elektrone van die pseudo-aromatiese chelaatring met die leë p_z-orbitaal van 'n rodiumatoom.

Die substitusiereaksie

$$[Rh(\text{TROPOLOON})(CO)(AsPh_3)] + TTA \longrightarrow [Rh(TTA)(CO)(AsPh_3)] + \text{TROPOLOON}$$

gehoorsaam die normale tweeterm tempowet vir substitusiereaksies

van vierkantig-planêre komplekse:

$$\text{Tempo} = (k_s + k_y[\text{TTA}])[\text{Rh(TROPOLOON)(CO)(AsPh}_3)]$$

met k_s baie klein.

(TTA = 1-[tenoïel-(2')]-3,3,3-trifluoroasetoon).
Daar is in hierdie geval geen dimerisasie van die rodiumkompleks moontlik nie weens die groot steriese hindernis van die relatief groot trifenielarsienligand.

Die spesifieke isomeer van die produk in laasgenoemde reaksie sal bepaal word deur die relatiewe transeffek van die $AsPh_3$- en CO-groepe, asook deur die relatiewe transeffek van die twee suurstofatome van TTA. Die kristalstruktuurbepaling van [Rh(TROPOLOON)(CO)(PPh_3)] wat isomorf is aan die trifenielarsienderivaat het getoon dat PPh_3 'n groter transeffek as die karbonielgroep het. Die Rh-O bindingsafstande is 2,081 Å en 2,034 Å . Eersgenoemde binding is trans ten opsigte van die PPh_3-groep. Die berekening van die beste vlak deur die ligande het getoon dat die koördinasiepoliëder platvlakkig is.

[Rh(TROPOLOON)(CO)(PPh_3)] kristalliseer uit in die trikliniese kristalstelsel met a = 8,843 Å , b = 10,555 Å , c = 13,575 Å , $\alpha = 88{,}951^\circ$, $\beta = 103{,}121^\circ$ en $\gamma = 96{,}056^\circ$. Daar is twee molekule per eenheidsel. 3 030 refleksies is gebruik vir die struktuurbepaling. Die finale R-waarde was 5,8%.

'n Studie van die produk van die reaksie tussen [Rh(TROPOLOON)(CO)($AsPh_3$)] en TTA het getoon dat die suurstofatoom die naaste

aan die elektrononttrekkende CF_3-groep in TTA die kleinste transeffek het. Hierdie bevinding is in ooreenstemming met die polarisasieteorie en die σ-transeffek aangesien die suurstofatoom die naaste aan die CF_3-groep die minste polariseerbaar en die swakste σ-donor sal wees weens die elektrononttrekkende vermoë van die CF_3-groep.

---oOo---

VERWYSINGS

1. C.H. Langford en H.B. Gray, Ligand Substitution Processes, W.A. Benjamin Inc., New York (1966).

2. F. Bonati en G. Wilkinson, J.Chem.Soc., 3156 (1964).

3. T.I.A. Gerber, M.Sc. verhandeling, UOVS (1977).

4. R.C. Mehrotra, R. Bohra en D.P. Gaur, Metal β-Diketonates and Allied Derivates, Academic Press, New York (1978).

5. L. Wilhelmy, Pogg Ann., (81), 413 (1850).

6. A.A. Frost en R.G. Pearson, Kinetics and Mechanisms, John Wiley and Sons, Inc., New York (1953).

7. R.G. Wilkins, The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transitional Metal Complexes, Allyn and Bacon, Inc., Boston (1974).

8. S.H. Maron en J.B. Lando, Fundamentals of Physical Chemistry, Macmillan Publishing Co., Inc., New York (1974).

9. W.J. Moore, Physical Chemistry, Lowe and Brydone, Great Britain (1972).

10. S. Arrhenuis, Z.Phys.Chem., 4, 226 (1889).

11. W.F.K. Wynne-Jones en H. Eyring, J.Chem.Phys., 3, 492 (1935).

12. F.Daniels en R.A. Alberty, Physical Chemistry, John Wiley and Sons, New York (1960).

13. M.J. Buerger, Crystal-structure Analysis, John Wiley and

Sons, New York (1960).

14. H. Lipson en W. Cochran, The Crystalline state, Vol III, The determination of Crystal Structures, Bell and Sons, London (1966).

15. J.M. Stewart, G.Kruger, H. Ammon, C.H. Dickenson en S.R. Hall, Univ. of Maryland Comput.Sci.Tech., Rep. TR-192 (1972).

16. G.N. Ramachandran en R. Srinivasan, Fourier Methods In Crystallography, Wiley Interscience, New York (1970).

17. G.H.W. Milburn, X-Ray Crystallography, Butterworths, London (1973).

18. G.H. Stout en L.H. Jensen, X-Ray Structure Determinations, Macmillan Company, New York (1968).

19. H.J. Schutte en D.J. van Rooy, Lineêre Algebra en Meetkunde, Pro Rege-Pers Bpk., Potchefstroom (1961).

20. F.A. Guthrie en E.L. King, Inorg. Chem., 3, 916 (1964).

21. A. Werner, Z.Anorg. Allgem. Chem., 3, 267 (1893).

22. J.E. Ferguson, Stereochemistry and Bonding in Inorganic Chemistry, Prentice-Hall, New Jersey (1974).

23. A.A. Grindberg, Acta Physicochim., U.S.S.R., 3, 573 (1935).

24. F.Basolo en R.G. Pearson, Mechanisms of Inorganic Reactions, 2 nd. ed., Wiley, New York (1965).

25. F. Basolo, J.Chatt, H.B. Gray, R.G. Pearson en B.L. Shaw, J.Chem. Soc., 2207 (1961).

26. H.B. Gray, J. Am. Chem.Soc., 84, 1548 (1962).

27. R. Wanguo, M.Sc. verhandeling,Northwestern University, Evanston (1965).

28. R.G. Pearson, M.M. Muir en L.M. Venanzi, J.Chem.Soc., 5521 (1965).

29. R. Gruhl en von Hessing, Annalen, 472, 238 (1929).

30. T.G. Dunne en F.A. Cotton, Inorg.Chem., 2, 263 (1963).

31. A. Rusina en A. Vlček, Nature 206, 295 (1965).

32. Y.S. Varshavskii en T.G. Cherkasova. Russ.J.Inorg.Chem., 6, 899 (1967).

33. Y.S. Varshavskii N.N. Knyazeva, T.G. Cherkasova, N.V. Ivannikova en T.I. Ionina. Russ.J.Inorg,Chem. 367,(1970).

34. W.Robb en C.G. Nicholson, S.Afr.J.Chem., 30, 213 (1977).

35. N.F.M. Henry en K. Londsdale, International Tables for X-Ray Crystallography., Vol.I (1952).

36. C.H. Macgillary en G.D. Rieck, International Tables for X-Ray Crsytallography., The Kynoch Press, Birningham, Vol. III (1962).

37. J.S. Kasper en K. Londsdale, International Tables for X-Ray Crystallography, The Kynoch Press, Birningham, Vol. II (1959).

38. D.T. Cromer en J.T. Waber, Acta.Cryst., 18, 104 (1965).

39. T.A. Hamor en D.J. Watkin, J.Chem.Soc., D, 440 (1969).

40. R.Shiono, Acta,Cryst., 14, 42 (1961).

41. Y. Sasada en I. Nitta, ibid, 9, 205 (1956).

42. W.M. Mactintyre, J.M. Robertson en R.F. Zahrobsky, Proc. Roy,Soc.Ser.A., 289, 161 (1966).

43. V.W. Day en J.L. Hoard, J.Am.Chem.Soc. 92, 3626 (1970).

44. J.J. Park, M.M. Collins en J.L. Hoard, J.Am.Chem.Soc., 92, 3637 (1970).

45. J.G. Leipoldt, L.D.C. Bok, J.S. van Vollenhoven en A.I. Pieterse, J.Inorg,Nucl.Chem., 40, 61 (1978).

46. L.E. Sutin, Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions., Supplement 1956 - 1959, 5165, London, The Chemical Society.

47. J.G. Leipoldt, L.D.C. Bok, S.S. Basson en T.I.A. Gerger, Inorg,Chim,Acta., 26, L35 (1978).

48. F.Huq en A.C. Skapski, J.Cryst,Mol.Struct., 4, 411 (1974).

---oOo---

U.O.V.S. - U.O.F.S.
BLOEMFONTEIN
BIBLIOTEEK - LIBRARY