



# Die effek van substituente in fosfien-ligande

**Authors:**

C. Alicia Renison<sup>1</sup>  
D. Bradley G. Williams<sup>1</sup>  
Alfred J. Muller<sup>1</sup>

**Affiliations:**

<sup>1</sup>Department of Chemistry,  
University of Johannesburg,  
South Africa

**Correspondence to:**

Bradley Williams

**Email:**

aliciarenison@yahoo.com

**Postal address:**

PO Box 6026, Tyger Valley  
7536, South Africa

**How to cite this abstract:**

Renison, C.A., D.B.G.  
Williams & A.J. Muller, 2011,  
'Die effek van substituente  
in fosfien-ligande', *Suid-Afrikaanse Tydskrif van Natuurwetenskap en Tegnologie* 30(1), Art. # 267, 1 page. <http://dx.doi.org/10.4102/satnt.v30i1.267>

**Note:**

This abstract was initially presented as a paper at the annual Natural Sciences Student Symposium, presented under the protection of the *Suid-Afrikaanse Akademie vir Wetenskap en Kuns*. The symposium was held at the University of Pretoria on 05 November 2010.

The following members formed part of the committee that was responsible for arranging the symposium: Mr. R. Pretorius (Department of Geography, University of South Africa), Dr E. Snyders (NECSA), Dr M. Landman (Department of Chemistry, University of Pretoria) and Dr W. Meyer (Department of Physics, University of Pretoria).

© 2011. The Authors.  
Licensee: AOSIS  
OpenJournals. This work  
is licensed under the  
Creative Commons  
Attribution License.

## Substituent effects in phosphine ligands

The study illustrates the use of the P-atom to evaluate steric and electronic effects in P-containing organic compounds. The work involves the synthesis of substituted triarylphosphines and their corresponding Rh Vaska complexes. High resolution X-ray crystallography, molecular modelling, <sup>31</sup>P NMR spectroscopy and IR will be used to quantify substituent effects.

Vorige studies het getoon dat die eienskappe van die P-atoom in PR<sub>3</sub>-sisteme sensitief is ten opsigte van veranderinge in sy chemiese omgewing (Miller 2010). Hierdie veranderinge word meegebring deur byvoorbeeld verandering van die substituent wat die steriese- en/of die elektroniese omgewing steur (Miller 2010). Hierdie eienskap van die P-atoom is al 'n geruime tyd bekend en het bygedra tot die vorming van konsepte soos die Tolmanhoek (Tolman 1977). Die doel van die studie is dus om die toepassing van die P-atoom te illustreer as 'n manier om die steriese en elektroniese effekte te evalueer met die klem daarop om veranderinge as gevolg van sulke variasie in die substituente vas te pen. Elektroniese effekte word gewoonlik geklassifiseer in terme van induktiewe of resonanseeffekte. Nog 'n interessante elektroniese effek is die sogenaamde veldeffekte. Dit is gewoonlik moeilik om induktiewe en veldeffekte van mekaar te skei en hulle word gevolegtlik meestal saam beskryf (Smith & March 2007). Die verwagting is dat hierdie studie sal bydra tot die bestaande insig aangaande veldeffekte.

Die werk wentel rondom die sintese van 'n verskeidenheid gesubstitueerde triariel-fosfienligande. Hierdie ligande word gesintetiseer deur middel van lithium-halogeen-uitruilingsreaksies vanaf die gebromineerde uitgangstowwe, waarna die relevante P-Cl-verbinding bygevoeg word om die fosfien te vorm. Die substituente sluit in geselekteerde elektron-donorerende en -trekkende groepe soos F, CN, COOtBu, OMe, NMe<sub>2</sub> en Me. Die P-atoom besit verskeie eienskappe wat dit moontlik maak om die elektroniese eienskappe daarvan te ondersoek met analitiese tegnieke. Hierdie analitiese tegnieke sluit in <sup>31</sup>P KMR-spektroskopie, P-C- koppelingskonstantes en Rh-P-koppelingskonstantes. Daar kan ook van IR-spektroskopie gebruik gemaak word.

Verskeie van hierdie fosfienligande is ook kristallyn en leen hulself daartoe om ondersoek te word deur middel van hoëresolusie X-sdraal-diffraksie-kristallografie om die elektroniese effek te kwantifiseer. Die doel is om eksperimentele en teoretiese hoë-resolusie-elektrondigtheidskaarte saam te stel in die hoop om insig te verkry rondom substituenteffekte. Daar is ook gewys (Suresh & Koga 2002) dat die molekulêre elektrostatiese potensiaal gebruik kan word om die elektroniese effek van gesubstitueerde fosfienligande te kwantifiseer. Dus sal molekulêre modellering gebruik word as 'n manier om insig in die elektroniese eienskappe van hierdie ligande te verkry. Daar sal na verskeie eienskappe soos elektrostatiese potensiaal, elektrondigtheid, energieë, ladings en HOMO- en LUMO-orbitale vanuit die modelleringsoogpunt gekyk word. Ten slotte sal hierdie ligande gekomplekseer word aan Rh om die ooreenkomsige Vaska-komplekse te vorm. Die komplekse word gesintetiseer deur vier ekwivalente van die ooreenkomsige fosfien by 'n oplossing van [Rh( $\mu$ -Cl)(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> te voeg. Die toepassing van sulke Rh-komplekse as 'n manier om die steriese en elektroniese effekte te evalueer, is reeds uitgewys (Roodt, Otto & Steyl 2002). Hierdie komplekse is bruikbaar omdat hulle maklik is om te sintetiseer en omdat die karboniel-strekingsfrekwensie van hierdie komplekse waardevolle inligting kan verskaf rondom die elektron-donorerende/-ontrekende eienskappe van die ligande (Roodt, Otto & Steyl 2003).

## Literatuurverwysings

- Miller, S.F., 2010, *MSc dissertation*, University of Johannesburg, South Africa.
- Roodt, A., Otto, S. & Steyl, G., 2003, *Coord. Chem. Rev.*, 245, 121–137.
- Smith, M.B & March, J., 2007, *Advanced Organic Chemistry*, 6th edn, Wiley.
- Suresh, C.H & Koga, N., 2002, *Inorg. Chem.*, 41, 1573–1578.
- Tolman, C.A., 1977, *Chem. Rev.* 77(3), 313–348.