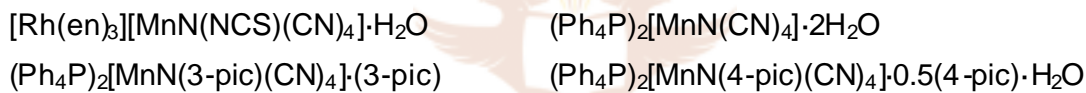
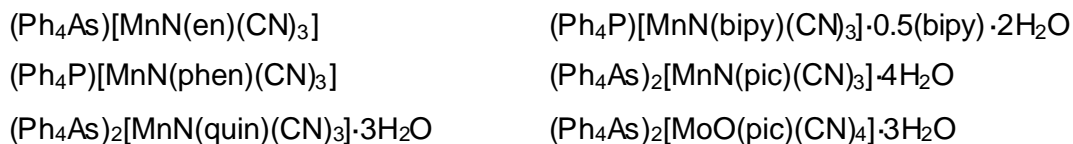

Opsomming

Die primêre doelwit van die ondersoek was die studie van modelkomplekse, bevattende sterk π -ligande, as moontlik toekomstige stikstof-, suurstof- en ligandoordragkatalisatore. Nitridosianokomplekse van groep 6 tot 8 metale is as moontlike stikstofoordragkatalisatore geselekteer. Vastetoestand en oplossingstudies, wat verskillende aspekte van die sisteme behels, is voltooi. Die kennis verkry vanuit die meganistiese studies is op verskillende modelreaksies van die 1^{ste} generasie Grubbs katalisator toegepas. Die koördinasie- en ontbindingsreaksies deur suurstof, wat beide sterk π -interaksies op die sentrale metaalatom insluit, is sodoende ondersoek.

Die volgende kristalstrukture van die monodentaatgesubstitueerde nitridotetrasiano-komplekse van mangaan(V) is gerapporteer:



Die volgende kristalstrukture van die bidentaatgesubstitueerde nitridotetrasiano-komplekse van mangaan(V) is gerapporteer:



Die monodentaatgesubstitueerde komplekse kristalliseer in die trikliniese ruimtengroep, $P\bar{1}$, behalwe $[\text{Rh}(\text{en})_3][\text{MnN}(\text{NCS})(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ wat in die ortorombiese ruimtengroep, $P2_12_12_1$, kristalliseer. Die Mn=N-bindingsafstande wat bepaal is tydens die kristallografiese studies, was baie kort [vanaf 1.507(2) tot 1.540(3) Å] en die aansienlike oktaëdriese verwringing van die anione is ook bepaal. Die *trans*-invloed van die nitridoligand is ook duidelik te bespeur aan die bindingsafstande van die *trans*-gebonde ligande. Die koördinasiepatroon van die monodentate ligande is bepaal, veral van die tiosianaatligand, wat aangetoon het dat die sentrale mangaan(V) metaalatom as 'n harde suur beskou kan word.

Die bidentaats gesubstitueerde komplekse kristalliseer in die trikliniese ruimtegroep, $\bar{P}1$, behalwe $(\text{Ph}_4\text{As})[\text{MnN}(\text{en})(\text{CN})_3]$ and $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{MnN}(\text{phen})(\text{CN})_3]$ wat in die monokliniese ruimtegroep, $P2_1/c$, kristalliseer. Kort Mn=N-bindingsafstande [vanaf 1.523(5) Å tot 1.574(3) Å] is ook vir die bidentaatsgesubstitueerde komplekse bepaal, sowel as die aansienlike oktaëdriese verwringing van die anione. Klein bythoeke [vanaf 75.3(1)° tot 77.5(1)°] en die groter *trans*-invloed van die *trans*-gebonde sianoligand op die stikstofatoom van die bidentate ligand is ook tydens die stukturbepaling van die bidentaatsgesubstitueerde komplekse gevind.

Die tempo's van die anasiereaksies van die $[\text{MnN}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_4]^{2-}$ -kompleks was te vinnig en kon selfs nie op 'n 3^{de} generasie stopvloeispektrofotometer bepaal word nie. Die stabiliteitskonstante van die $[\text{MnN}(\text{CN})_5]^{3-}$ -kompleks is as 115(5) M⁻¹ (reaksie A, Skema 1) spektrofotometries bepaal. Die monodentate substitusie van die $[\text{MnN}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_4]^{2-}$ -kompleks word deur reaksies A tot D in Skema 1 hieronder aangedui.

Slegs een reaksie is waargeneem d. m. v. UV/sigbare lig spektra vir die bidentate substitusie van die $[\text{MnN}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_4]^{2-}$ -kompleks. Die substitusiereaksies van die akwaligand deur die karboksilaatgroep van die bidentate ligande (pic⁻, 2,3-dipic²⁻, 2,4-dipic²⁻ and 2,5-dipic²⁻) kon dus nie waargeneem word nie en slegs die stadige substitusiereaksie van een van die ekwatoriaalgebonde sianoligande kon m. b. v. spektrofotometrie waargeneem word. Skema 1 is vir die substitusiereaksies van die akwa- en sianoligande in die $[\text{MnN}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_4]^{2-}$ -kompleks deur bidentate ligande voorgestel.

Weens die feit dat slegs die stadige, tweede reaksie waargeneem is, is die voorwaartse tempokonstante die produk van die ewewigskonstante (K_1) en die voorwaartse tempokonstante van die tweede, stadige reaksie (k_2) (sien reaksies C en E, Skema 1). Die vormingskonstantes van die $[\text{MnN}(\text{N}=\text{O})(\text{CN})_4]^{1-}$ -komplekse (N=O = pikolinaattipe ligande) is ook spektrofotometries bepaal. Die aktiveringsparameters vir die totale proses is ook d. m. v. die Eyring vergelyking bepaal.

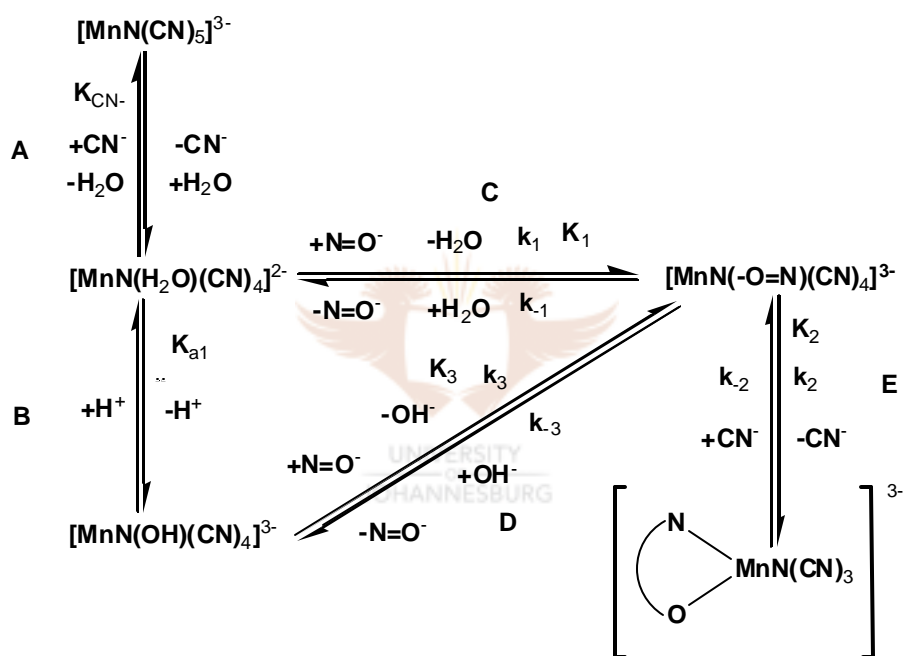
Opsomming

Die volgende tempowet kan vanaf Skema 1 afgelei word, indien lineêre grafieke van die k_{wg} teen $[LL]$ data verkry word:

$$k_{wg} = \frac{k_2 K_1 [\text{pic}^-]}{1 + K_{a1} / [\text{H}^+]} + k'_{-2} \quad 1$$

Verder, by pH-waardes waar $K_{a1} \ll [\text{H}^+]$, kan vergelyking 1 vereenvoudig word na vergelyking 2.

$$k_{wg} = k_2 K_1 [\text{pic}^-] + k'_{-2} \quad 2$$



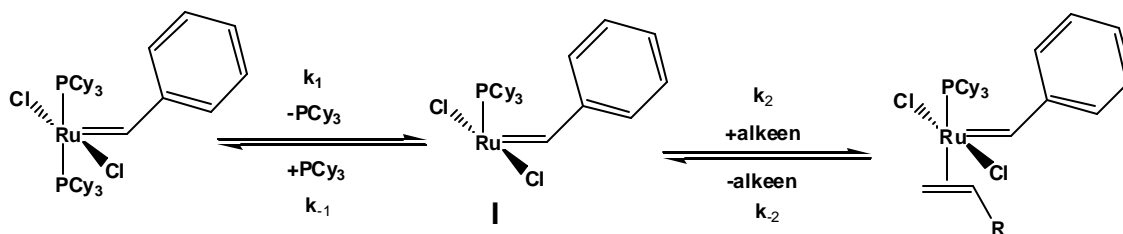
Skema 1: Skematiese voorstelling van die protonerings- en monodentate/bidentate substitusiegedrag van die $[\text{MnN}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_4]^{2-}$ -kompleks ($\text{N}=\text{O}$ = pikolinaat tipe ligande).

Korrelasies tussen bogenoemde kristallografiese en kinetiese resultate het goeie verwantskappe met die bekende analoë sisteme getoon.

'n Ondersoek is geloods na die reaktiwiteit van die 1^{ste} generasie Grubbs katalisator t. o. v. die ontbinding van die katalisatorvoorloper (termiese ontbinding and reaksie

Opsomming

met suurstof) en die inisiëring van die katalisatorvoorloper met eteengas en 1-okteen (die eerste twee stappe in die katalitiese siklus, sien Skema 2).



Skema 2: Die dissosiasie van PCy_3 en koördinasie van alkeen tydens die eerste twee stappe in die metatese siklus van 1^{ste} generasie Grubbs katalisator.

Die volgende tempowet kan vanaf Skema 2 vir die inisiëring van die katalisatorvoorloper afgelei word:

$$k_{wg} = \frac{k_1 k_2 [\text{alkeen}]}{(k_{-1} [\text{PCy}_3] + k_2 [\text{alkeen}])} \quad 3$$

Faktore wat die konsentrasie van die viergekoördineerde intermediêr (I) beïnvloed, sal ook 'n beduidende invloed die opeenvolgende stappe van die katalitiese siklus hê. Die tempo's van die ontbindingsreaksie, asook die reaksie van die katalisatorvoorloper met suurstof is bepaal en die tempo's van die reaksies is baie stadiger in vergelyking met die tempo van inisiëring, soos bepaal met eteen en 1-okteen. Die waarde van die k_2 -tempokonstante word onafhanklik van die konsentrasie van alkeen by hoë konsentrasies van die alkeen. 'n Goeie korrelasie is verkry tussen die resultate wat tydens die studie verkry is en die gepubliseerde waardes.

Soortgelyke tempowette is bepaal vir die bidentate substitusie van die $[\text{MnN}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_4]^{2-}$ -kompleks en die inisiëring van $[\text{Ru}(\text{=CHPh})\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2]$ met alkeen (sien vergelykings 1 en 3).