

Modellering en sintese van Grubbs-tipe komplekse met imienligande

Petronella Röscher
Hons. B.Sc.

12923389

Verhandeling voorgelê ter gedeeltelike nakoming van die vereistes vir die graad Magister Scientiae
in Chemie aan die Potchefstroomkampus van die Noordwes-Universiteit

Studieleier: Dr. A.M. Viljoen
Medestudieleier: Dr. C.G.C.E. van Sittert

Potchefstroom
2010

Inhoudsopgawe

i.	Lys van afkortings	iv
ii.	Opsomming	viii
iii.	Summary	x

1 Inleiding en doel van studie 1

1.1	Inleiding	1
1.2	Doel	2
1.3	Verwysings	2

2 Literatuuroorsig 3

2.1	Katalisatore	3
2.2	Metatase	4
2.2.1	Inleiding	4
2.2.2	Historiese oorsig van alkeenmetatase	5
2.3	Die ontwikkeling van ruteniumkatalisatorsisteme vir alkeenmetatase	7
2.4	Ruteniumkarbeenkomplekse met hemilabiele O,N-bidentaatlignde	10
2.4.1	Hemilabiele O,N-bidentaatlignde	10
2.4.2	Sintese van hemilabiele O,N-bidentaatlignde	11
2.4.3	Hemilabiele Grubbs-tipe katalisatore	13
2.4.4	Meganisme van alkeenmetatase	15
2.5	Karbosikliese hokstrukture	16
2.5.1	Inleiding	16
2.5.2	Karbosikliese hokstrukture in Grubbs-tipe katalisatorsisteme	17
2.5.3	Karbosikliese hokstrukture as stikstof-suurstof hemilabiele ligande	19
2.6	Modellering van O,N-hemilabiele ligande en Grubbs-tipe komplekse	22
2.6.1	Inleiding	22
2.6.2	Benaderings tot molekoolmodellering	22
2.6.3	Grensorbitaalteorie en die Fukui-funksie	24
2.6.4	Geometriese optimalisering en bepaling van oorgangstoestande	26
2.6.5	Modellering in alkeenmetatase	27
2.7	Verwysings	31

3 Eksperimenteel 36

3.1	Analiitiese apparaat	36
3.2	Sintese van ligande	36
3.2.1	Bereiding van 11-hidroksipentasiiklo-[5.4.0.0 ^{2,6} .0 ^{3,10} .0 ^{5,9}]undekaan-8-oon (3)	37
3.2.1.1	Sintese van pentasiiklo[5.4.0.0 ^{2,6} .0 ^{3,10} .0 ^{5,9}]undekaan-8,11-dioon (37)	37
3.2.1.2	Sintese van die mono-etileenasetaal van pentasiiklo[5.4.0.0 ^{2,6} .0 ^{3,10} .0 ^{5,9}]undekaan-8,11-dioon (48)	37
3.2.1.3	Sintese van die hidroksiasetaal van pentasiiklo-[5.4.0.0 ^{2,6} .0 ^{3,10} .0 ^{5,9}]undekaan-8,11-dioon (57)	38
3.2.1.4	Sintese van 11-hidroksipentasiiklo-[5.4.0.0 ^{2,6} .0 ^{3,10} .0 ^{5,9}]undekaan-8-oon (3)	38

3.2.2	Bereiding van ligande	39
3.2.2.1	Sintese van 2-((2,6-diisopropielfeniel)imino)metiel}fenol (L1)	39
3.2.2.2	Sintese van 2-((sikloheksielimino)metiel}fenol (L3)	40
3.2.2.3	Sintese van 2-((fenielimino)metiel}fenol (L4)	40
3.2.2.4	Sintese van 2-(2-((1-sikloheksielmetileen)amino}feniel)metanol (L6)	41
3.2.2.5	Sintese van 2-(2-((1-fenielmetileen)amino}feniel)metanol (L7)	42
3.2.2.6	Sintese van 11-hidroksipentasiklo[5.4.0.0 ^{2,6} .0 ^{3,10} .0 ^{5,9}]undekaan-8-imien (L14)	42
3.2.2.7	Sintese van 11-hidroksipentasiklo[5.4.0.0 ^{2,6} .0 ^{3,10} .0 ^{5,9}]undekaan-8-sikloheksielmien (L15)	43
3.2.2.8	Sintese van 11-hidroksipentasiklo[5.4.0.0 ^{2,6} .0 ^{3,10} .0 ^{5,9}]undekaan-8-bensielmien (L16)	44
3.3	Sintese van Grubbs-tipe katalisatore	44
3.3.1	Algemene prosedure vir die bereiding van litiumsoute	45
3.3.2	Algemene prosedure vir die bereiding van talliumsoute	46
3.3.3	Algemene prosedure vir die bereiding van die katalisatore	47
3.4	Karakterisering van katalisator K1	48
3.5	Algemene prosedure vir 1-okteen metatesereaksies	49
3.6	Modellering	53
3.6.1	Hardeware	53
3.6.2	Sagteware	53
3.6.3	Berekeningsmetode	53
3.6.3.1	Geometrie-optimalisering	54
3.6.3.2	Oorgangstoestandsoektog	55
3.6.3.3	Frekwensieberekeninge	55
3.6.3.4	Konformeersoektog	56
3.7	Verwysings	57

4. Resultate en bespreking: 59

4.1.	Inleiding	59
4.2.	Modelsisteme	59
4.2.1.	Bereiding en karakterisering van K1	59
4.2.2.	Metatese van 1-okteen met die katalisator K1 en Grubbs I	61
4.2.2.1	Metatese van 1-okteen met Grubbs I	61
4.2.2.2	Metatese van 1-okteen met K1	64
4.3.	Seleksie van potensiële katalisatore met molekoolmodellering	67
4.3.1.	Ligande	67
4.4.	Eksperimentele resultate	75
4.4.1.	Sintese en karakterisering van imienligande	75
4.4.1.1.	Karbosikliese hokligande	75
4.4.1.2.	Sintese van aromatiese imienligande	80
4.4.2.	Sintese en karakterisering van katalisatore	86
4.5.	Moontlike verklarings vir eksperimentele resultate met molekoolmodellering	86
4.5.1.	Teoretiese ondersoek na L1, L1-anioon en K1	87
4.5.2.	Teoretiese ondersoek na L4, L4-anioon en K4	89
4.5.3.	Teoretiese ondersoek na L7, L7-anioon en K7	92
4.5.4.	Teoretiese ondersoek na L16, L16-anioon en K16	95
4.6	Verwysings	98

Bylaag A: Spektra**100**

Infrarooi	101
Massaspektrum	113
KMR	125

Bylaag B: Molekuulmodellering**163**

Literatuurligande	164
Ligande: Reeks 1	167
Ligande: Reeks 2	168
Ligande: Reeks 3	169
Ligande: Reeks 4	170
Ligande: Reeks 5	171
Literatuurkatalisatore	172
Katalisatore: Reeks 1	178
Katalisatore: Reeks 2	180
Katalisatore: Reeks 3	182
Katalisatore: Reeks 4	184
Katalisatore: Reeks 5	186
Bedankings	188

Algemeen

^{13}C -KMR	: ^{13}C -kernmagnetiese resonans
^1H -KMR	: Proton kernmagnetiese resonans
ADMET	: Askliesedieenmetatase
ATRA	: Atoomoordragradikaaladdisie
ATRP	: Atoomoordragradikaalpolimerisasie (Atom Transfer Radical Polymerization)
CDCl_3	: Gedeutereerde chloroform
CM	: Kruismetatase
COSY	: Proton-proton chemieseverskuiwingskorrelasie
DLC	: Dunlaagchromatografie
DMSO	: Dimetieelsulfoksied
GC	: Gaschromatografie
HETCOR	: Heterokern ^{13}C - ^1H -korrelasie
HSQC	: Heterokern enkelkwantumkoherensie
IP	: Isomerisasie produk
IR	: Infraroodspektroskopies
KMR	: Kernmagnetieseresonans
MS	: Massaspektroskopies
MSD	: Massaselektiewedetektor
PMP	: Primêre metatase produk
RCM	: Ringsluitingspolimerisasie
rf	: Retensiefaktor
ROM	: Ringopeningmetatase
ROMP	: Ringopeningsmetatasespolimerisasie
SEM	: Skandeer Elektron Mikroskopies
SMP	: Sekondêre metatase produkte
THF	: Tetrahidrofuraan
TON	: Omsettingsgetalle ("Turn Over Numbers")
$\ddagger G$: Gibbsaktiveringsenergie
μG^\ddagger	: Gibbsenergie

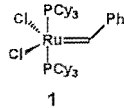
Molekulemodelering

DFT	: Digtheidsfunksionaalteorie
DNP	: Dubbel numeries gepolariseerde
EF	: Eievektor opvolging
E_t	: Totale energie
GGA	: Algemene gradiëntbenadering
HF	: Hartree-Fock-metode
HOMO	: Hoogste gevulde molekuleorbitaal
LDA	: Lokale digtheidsbenadering
LST	: Lineêre sinchroniese oorgang
LUMO	: Laagste ongepulde molekuleorbitaal

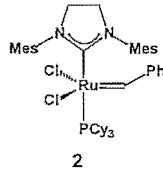
OT	: Oorgangstoestand
PES	: Potensiaal energie oppervlak
QST	: Kwadratische synchroniese oorgang
SCF	: Selfvolgehoue veld
	: Elektrondigtheid

Strukture

Grubbs I : Grubbs-eerstegenerasiekatalisator



Grubbs II : Grubbs-tweedegenerasiekatalisator



Cy : Sikloheksiel



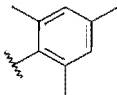
Ph : Feniel



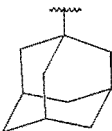
Me : Metiel



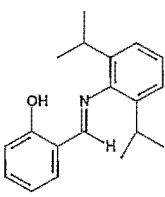
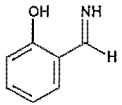
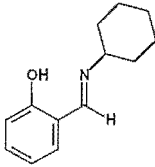
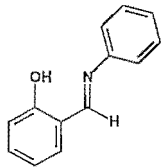
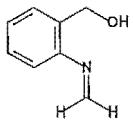
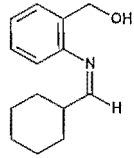
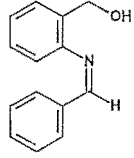
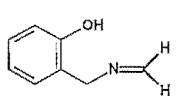
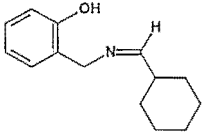
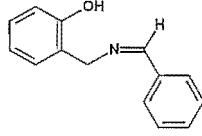
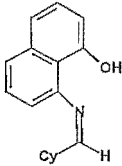
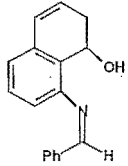
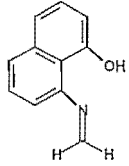
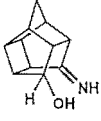
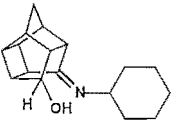
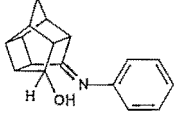
Mes : Mesetiel

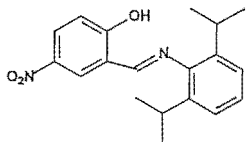


Ad : Adamantiel

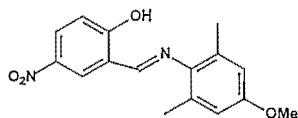


Tabel I: Opsomming van ligande

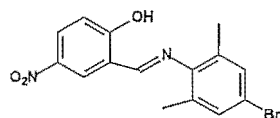
	 <p>L1</p>	
 <p>L2</p>	 <p>L3</p>	 <p>L4</p>
 <p>L5</p>	 <p>L6</p>	 <p>L7</p>
 <p>L8</p>	 <p>L9</p>	 <p>L10</p>
 <p>L11</p>	 <p>L12</p>	 <p>L13</p>
 <p>L14</p>	 <p>L15</p>	 <p>L16</p>



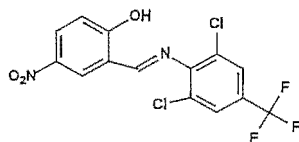
L17



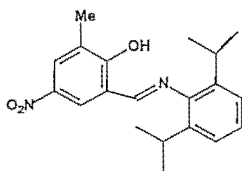
L18



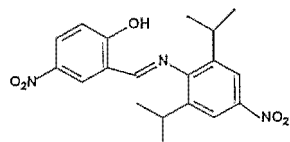
L19



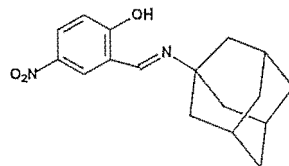
L20



L21



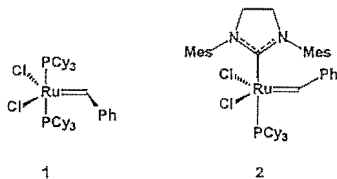
L22



L23

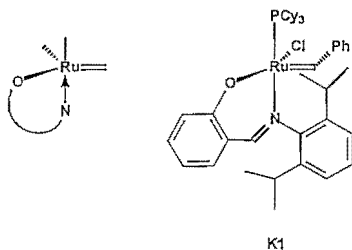
ii Opsomming

Die ontwikkeling van die goed-gedefinieerde ruteniumkarbeenkompleks 1 is ongetwyfeld een van die belangrikste bydraes tot die gebruik van die metatesereaksie in organiese sintese.



Die verbinding vertoon 'n hoë mate van selektiwiteit vir metatese van 1-alkene, maar het 'n beperkte leeftyd by hoër temperature. Hierdie probleem is deels aangespreek deur die ontwikkeling van die tweedegerasie katalisator 2. Ongelukkig toon hierdie verbinding egter 'n geneigdheid tot verminderde selektiwiteit by verhoogde temperature.

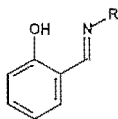
Verskeie navorsingsgroepe het gepoog om die stabiliteit en aktiwiteit van metatesekatalisatore te verhoog deur ruteniumkarbeenkomplekse met hemilabiele O,N-bidentaatligande vanaf 1 en 2 ontwikkel. Verbinding K1 is 'n voorbeeld van hierdie benadering.



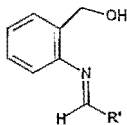
Die stikstofdentaat dissosieer vanaf die metaalsentrum in K1 om 'n vry koördinasiepunt beskikbaar te stel indien 'n geskikte kompeterende substraat teenwoordig is, maar beskerm andersins die metaalkompleks teen degradasie deur met die oop koördinasiepunt te koördineer. Die balans tussen beskikbaarheid en stabilisasie van die koördinasiepunt van die metaalkompleks kan moontlik tot die ontwikkeling van katalisatore met hoë aktiwiteit maar ook hoë stabiliteit lei.

Die aanvanklike doel van hierdie studie was om nuwe katalisatore met hemilabiele O,N-bidentaatligande vanaf 1 te sintetiseer en met 1-okteen vir metatese te toets. Geskikte ligande vir die sintese is met behulp van molekulemodellering geïdentifiseer. Die imienligande L3, L4, L6, L7,

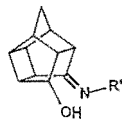
L14, L15 en L16 is deur 'n kondensasiereaksie van 'n ketoon of aldehid met 'n amien gesintetiseer.



L3. R = Cy
L4. R = Ph

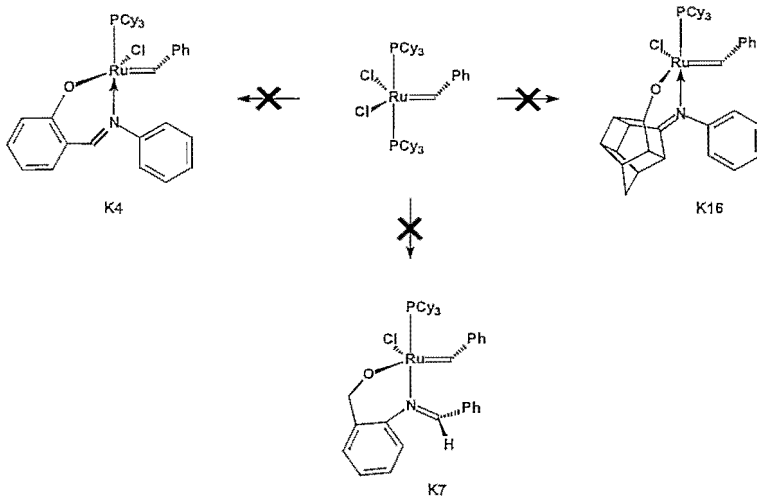


L6. R' = Cy
L7. R' = Ph



L14. R'' = H
L15. R'' = Cy
L16. R'' = Ph

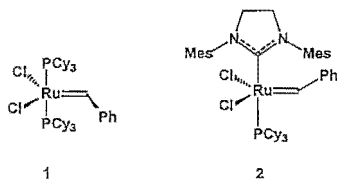
Die literatuurkatalisator K1 is suksesvol gesintetiseer en is vir metatiese-aktiwiteit met 1-okteen getoets. Op hierdie wyse is 'n verwysingspunt daar gestel waarmee die eksperimentele resultate van nuwe katalisatore vergelyk kan word. Molekuulmodellering is gebruik om die ligande vir die katalisatorsintese te identifiseer. Die fenielbevattende imienligande L4, L7 en L16 is geselekteer, maar verskeie pogings om die ooreenstemmende katalisatore K4, K7 en K16 te sintetiseer, was onsuksesvol.



Molekuulmodellering is gebruik om lig op die resultate van hierdie studie te werp. Moontlike verklarings word gegrond op waarnemings van spesifieke HOMO-LUMO-interaksies, N-O-afstande, bythoeke, HOMO-oriëntasies en die oriëntasies van sekere groepe in hierdie verbindings. Gevolgtrekkings vanuit hierdie waarnemings word onder ander gebaseer op vergelykings met die resultate vir 'n modelligand en -katalisator.

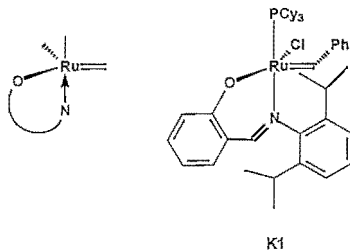
iii Summary

The development of the well-defined ruthenium carbene complex **1** is one of the most important contributions to the use of the metathesis reaction in organic synthesis.



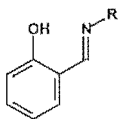
The compound exhibits a high degree of selectivity for the metathesis of 1-alkenes but tends to have a limited lifespan at elevated temperatures. This concern was partially addressed by the development of the second generation Grubbs catalyst **2**. Unfortunately this compound tends towards low selectivity at elevated temperatures.

Several research groups attempted to increase the stability and activity of these metathesis catalysts by synthesising complexes with hemilabile O,N-bidentate ligands from **1** and **2**. Complex **K1** is an example of this approach.

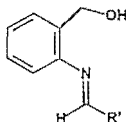


The nitrogen dentate dissociates from the metal centre of **K1** to expose a free coordination site when a suitable competing substrate is available, but prevents degradation of the complex by occupying the site otherwise. The balance between availability and stabilisation of the coordination site may show the way to the development of catalysts with high activity and stability.

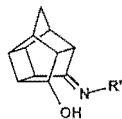
The initial aim of this study was the synthesis of new complexes with hemilabile O,N-bidentate ligands from **1** and to test these for metathesis with 1-octene. Suitable ligands for this synthesis were identified with the support of molecular modelling. The imine ligands **L3**, **L4**, **L6**, **L7**, **L14**, **L15** and **L16** were synthesised by the condensation reaction of aldehydes or ketones with amines.



L3. R = Cy
L4. R = Ph

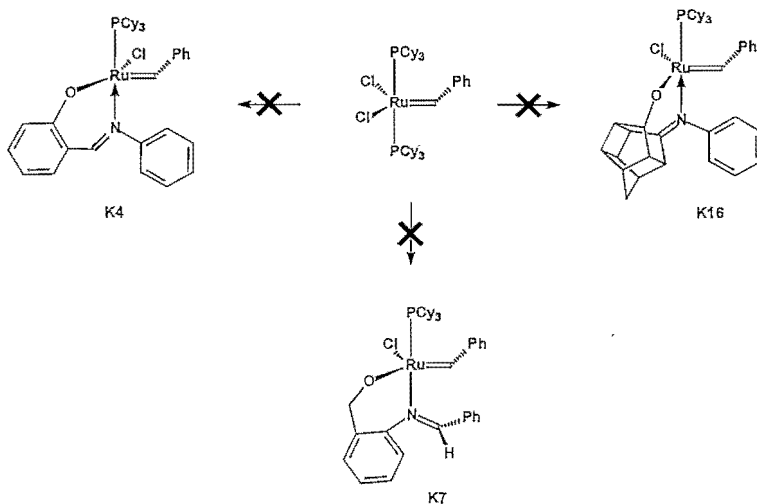


L6. R' = Cy
L7. R' = Ph



L14. R'' = H
L15. R'' = Cy
L16. R'' = Ph

The literature catalyst K1 was successfully prepared and tested for metathesis activity with 1-octene. The purpose of this was to establish a benchmark with which the experimental results of the new catalysts could be compared. Molecular modelling was used to identify ligands that could be suitable for catalyst synthesis. The phenyl substituted ligands L4, L7 and L16 were selected, but several attempts at the synthesis of the corresponding catalysts K4, K7 and K16 were unsuccessful.

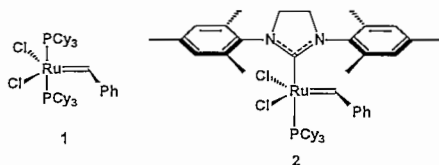


Molecular modelling was used in an attempt to shed some light on the results of this study. Possible explanations are based on the observation of specific HOMO-LUMO interactions, N-O distances, bite angles, HOMO orientations and the orientations of specific groups within these compounds. Conclusions from these observations are drawn by *inter alia* comparison with a model ligand and catalyst.

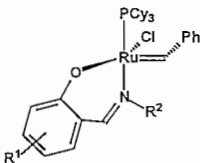
1. Inleiding en doel van studie

1.1 Inleiding

Die belangrikheid van katalisatore in die chemiese industrie word beklemtoon deur die feit dat ongeveer 75% van alle chemikalieë met behulp van katalitiese prosesse vervaardig word.¹ Katalise is een van die deurslaggewende faktore in chemiese transformasies. Katalisatore versnel nie net chemiese reaksies nie, maar beïnvloed ook die selektiwiteit daarvan. Dus kan verskillende katalisatorsisteme verskillende produkte vanuit dieselfde uitgangstowwe moontlik maak. Katalisatore neem egter ook hul regmatige plek in die sintese van organiese verbindings in. Een van die opwindende ontwikkelings in hierdie veld is die ontdekking van goed-gedefinieerde ruteniumkarbeenkomplekse soos 1² en 2³ wat 'n verskeidenheid metatesereaksies kataliseer. Metatase van alkene met gepaste substituentte bied sinteseroetes vir organiese verbindings wat andersins moeilik bereikbaar of voorheen selfs onbereikbaar sou wees.⁴

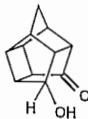


Die goed-gedefinieerde ruteniumkomplekse 1 en 2 kan ook gesien word as template waarop verstellings gemaak kan word om sodoende metatesekatalisatore met beter aktiwiteit, selektiwiteit en leeftyd te probeer vind. Een sodanige verstelling is die ontwikkeling van hidroksi-imienkatalisatore (Figuur 1.1) waarin die fosfenligand en die chlooraatoom van 1 met 'n bidentate O-N-hidroksi-imienligand vervang word.⁵



Figuur 1.1 Tipeiese hidroksi-imienkatalisatore waarvan R¹ en R² elektrononttrekkende of elektronskenkende groepe kan wees.

Daar is reeds aangetoon⁵⁻⁸ dat dié soort katalisatore maklik gesintetiseer kan word en dat dit lug- en vogstabiel is. In hierdie studie is verskeie hidroksi-imienligande, asook karbosikliese hokstrukture vanaf 3, gesintetiseer om die Grubbs I model (1) deur modifikasie te verbeter.



3

Insluiting van sodanige groot ligande kan die stabiliteit van die katalisator verbeter en dit groot genoeg maak dat dit suksesvol deur nanofiltrasie vanuit 'n homogene mengsel geskeel kan word.

1.2 Doel

Die doel van hierdie studie is om 'n aantal hidroksi-imienligande, hul Grubbs-derivate en die metatesegedrag van hierdie Grubbs-katalisatore teoreties en eksperimenteel te ondersoek.

Om die doel te bereik is die volgende doelwitte gestel:

1. Omvattende literatuurstudie oor hidroksi-imienligande en die Grubbs-derivate daarvan.
2. Molekuulmodellering van die strukture van potensiële hidroksi-imienligande en die katalitiese reaksiemeganisme van alkeenmetatese waar Grubbs-tipe metaalkarbene met hierdie ligande gebruik word.
3. Sintese van 'n reeks hidroksi-imienligande en hul Grubbs-derivate met verskillende steriese en elektroniese eienskappe.
4. Karakterisering van bogenoemde produkte met behulp van spektrometriese en ander analitiese metodes.
5. Ondersoek na die katalitiese eienskappe van hierdie gemodifiseerde Grubbs-katalisatore.

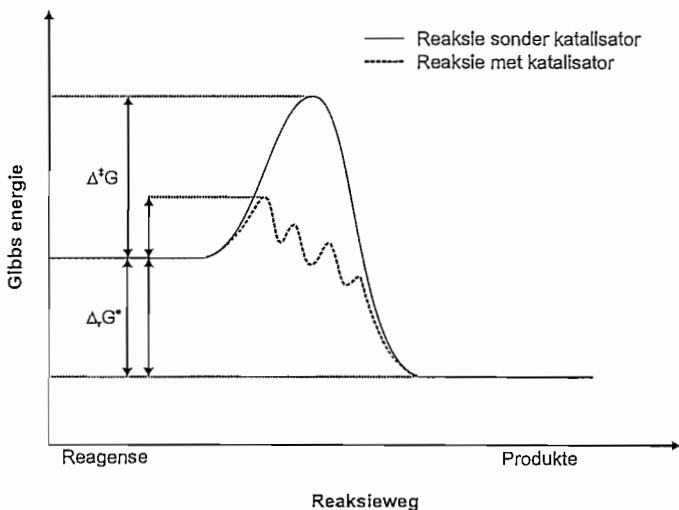
1.3 Verwysings

1. Hagen, J., 2006. *Industrial catalysis - a practical approach*, 2de uitg., Weinheim: Wiley
2. Schwab, P., Grubbs, R.H. en Ziller, J.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 100
3. Scholl, M., Ding, S., Lee, C.W. en Grubbs, R.H., *Org. Lett.*, 1999, 1, 953
4. Imamoglu, Y., 1998. *Metathesis polymerization of olefins and polymerization of alkynes*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers
5. Chang, S., II, L.J., Wang, C., Henling, L.M. en Grubbs, R.H., *Organometallics*, 1998, 17, 3460
6. de Clercq, B. en Verpoort, F., *J. Mol. Catal. A*, 2002, 180, 67
7. Drozdak, R., Allaert, B., Ledoux, N., Dragutan, I., Dragutan, V. en Verpoort, F., *Coord. Chem. Rev.*, 2005, 249, 3055
8. Drozdak, R., Allaert, B., Ledoux, N., Dragutan, I., Dragutan, V. en Verpoort, F., *Adv. Synth. Catal.*, 2005, 47, 1721

2. Literatuuroorsig

2.1 Katalisatore

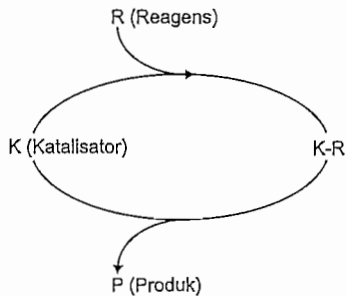
'n Katalisator verlaag die aktiveringsenergie van 'n reaksie deur 'n meer energeties-gunstige meganisme of reaksieweg vir die reaksie beskikbaar te stel.¹ In Figuur 2.1 word die relatiewe groottes van die Gibbsaktiveringsenergie ($\Delta^\ddagger G$) en die Gibbsenergie ($\Delta_r G^\ominus$) van 'n gekataliseerde en ongekataliseerde hipotetiese reaksie met mekaar vergelyk. Alhoewel die $\Delta^\ddagger G$ -waarde van die eerste elementêre stap van mekaar verskil, is $\Delta_r G^\ominus$ dieselfde vir albei. Reaksies wat termodinamies ongunstig is, kan dus nie deur 'n katalisator gunstig gemaak word nie.²



Figuur 2.1 Voorstelling van 'n gekataliseerde en ongekataliseerde hipotetiese reaksie.

Die katalitiese proses kan met 'n eenvoudige siklus soos getoon in Figuur 2.2 beskryf word. Tussenprodukte wat tydens die verloop van die siklus gevorm word, is in die meeste gevalle hoogs reaktief en moeilik isoleerbaar. Die vorming van tussenprodukte tydens metatesereaksies is byvoorbeeld met kernmagnetieseresonansspektroskopie (KMR) gemonitor^{3,4,5} en inligting oor die meganisme van die reaksie is sodoende verkry.

Alhoewel die meeste industriële prosesse tans van heterogene katalisatore gebruik maak, besit homogene katalisatore verskeie aantreklike voordele. Homogene katalisatore^{2,6} is meer selektief, beter gedefinieer en die reaksiemeganismes eenvoudiger om te bestudeer.

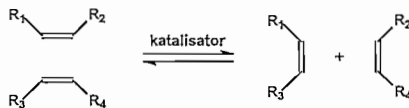


Figuur 2.2 'n Vereenvoudigde katalitiese siklus⁷.

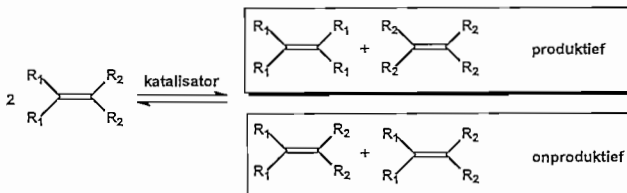
2.2 Metatese

2.2.1 Inleiding

Die woord "metatese" is afgelei van die Griekse woorde "meta" (verandering) en "titthem" (posisie). In 'n alkeenmetatesereaksie word die koolstof-koolstofdubbelbindings in 'n alkeen gesplyt en op 'n statistiese manier geherrangskik om nuwe alkeenprodukte te lewer. Indien een van die alkeenprodukte vlugtig is of maklik vanuit die reaksiemengsel verwyder kan word, kan die ewewig van die reaksie in ooreenstemming met Le Chatelier se beginsel na regs verskuif word.⁸ Metatese kan of deur kruismetatese tussen verskillende alkeensubstrate (Skema 2.1) of deur selfmetatese tussen dieselfde alkeensubstrate plaasvind (Skema 2.2).

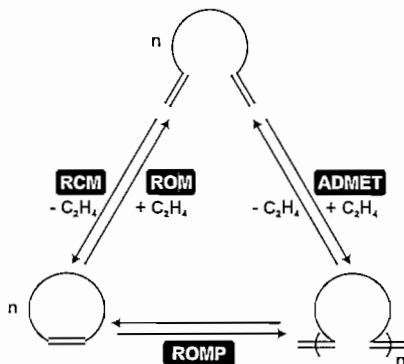


Skema 2.1 Kruismetatese.



Skema 2.2 Selfmetatese.

Behalwe asikliese kruismetatose (CM) wat in Skema 2.1 uitgebeeld word, is daar vier ander tipes metatesereaksies, naamlik ringopeningmetatesepollimerisasie (ROMP), ringsluitingsmetatose (RCM), ringopeningsmetatose (ROM) en asikliesedieenmetatose (ADMET). Skema 2.3 is 'n grafiese opsomming van die verskillende tipes alkeenmetatesereaksies.



Skema 2.3 Verskillende tipes alkeenmetatesereaksies.

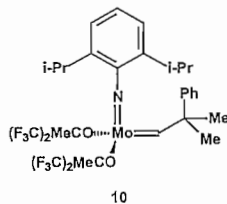
Katalisatorsisteme vir alkeenmetatose bestaan gewoonlik uit 'n oorgangsmetaalverbinding, kokatalisator en somtyds ook 'n promotor.⁹ Oksiede en chloriede van Mo, Ru, W, Re, Os, Ir, Ti, V, Cr, Co, Nb, Rh of Ta word algemeen as katalisatore gebruik. Tipesse kokatalisatore is gealkileerde verbindings van aluminium en tin, soos byvoorbeeld $Al(C_2H_5)_3$ en $Sn(C_4H_9)_4$, terwyl promotors gewoonlik suurstof in die vorm van O_2 , C_2H_5OH of C_6H_5OH bevat.

2.2.2 Historiese oorsig van alkeenmetatose

Die alkeenmetatesereaksie is aanvanklik deur chemici in die petrochemiese industrie waargeneem. Die eerste voorbeeld van alkeenmetatose dateer uit 1931 toe Schneider en Fröhlich¹⁰ die vorming van eteen en 2-buteen tydens die termiese kraging van propeen waargeneem het. In 1956 het Herbert Eleuterio¹¹ (Du Pont) 'n propeen-eteenkopolimeer vanuit propeengas en 'n $MoO_3/Al_2O_3/LiAlH_4$ -katalisatorsisteme verkry. Analise van die produk gasse het die teenwoordigheid van 'n mengsel van propeen, eteen en 1-buteen aangetoon. Hierdie katalisatorsisteme het ook 'n polimeer vanuit siklopenteen gelewer. Soortgelyke omsetting van propeen na eteen en butene is ook deur Peters en Eving¹² ($MoO_3/Al_2O_3/Al(C_4H_9)_3$ -katalisatorsisteme, Standard Oil Company) en Banks en Bailey¹³ ($Mo(CO)_6/Al_2O_3$ -katalisatorsisteme, Phillips Petroleum) gerapporteer. Hierdie interessante resultate kon nie verklaar word met die chemie van alkene wat op daardie stadium bekend was nie.

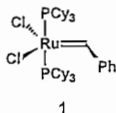
Die raaisel is in 1967 deur Calderon en medewerkers¹⁴ (Goodyear Tire and Rubber) opgelos. Hierdie navorsers het aangetoon dat die produkte die gevolg was van splyting en herkombinasie van die alkene se dubbelbindings. Tydens hierdie studie is die eerste homogene katalisatorsisteem ($\text{WCl}_6/\text{EtOH}/\text{EtAlCl}_2$) ontdek wat beide metatese- en polimerisasieprodukte gevorm het. Hieruit het dit geblyk dat ROMP en disproporsionering van asikliese alkene fundamenteel dieselfde proses is waarna die reaksie as "metatese" bekend gestaan het. Calderon en medewerkers¹⁵ het die aard van die metatesereaksie deur eksperimente met buteen en gedeutereerde 2-buteen bevestig. Dieselfde gevolgtrekkings oor die metatesereaksie is op ongeveer dieselfde tydstip deur Mol en medewerkers¹⁶ bereik deur van propreen en ¹⁴C-gemerkte propreen gebruik te maak.

Die aanvanklike industriële metatesekatalisatore was swak-gedefinieerde heterogene katalisatore. Alhoewel die potensiaal van die metatesereaksie in organiese sintese duidelik was, was daar nie effektiewe katalisatore beskikbaar wat die metatesereaksie by lae temperatuur en met die vorming van 'n minimum byprodukte kon kataliseer nie. 'n Merkbare verandering het egter vanaf 1987 ingetree nadat Schrock en medewerkers^{3,17-19} die suksesvolle sintese van 'n reeks aktiewe, goed-gedefinieerde molibdeenkatalisatore gerapporteer het. Die Schrockmolibdeenkatalisator (10, **Figuur 2.3**) is 'n voorbeeld van 'n goed-gedefinieerde molibdeenkatalisator. Alhoewel hierdie molibdeenkatalisatore uitsonderlik aktief ten opsigte van alkeenmetatese is, is dit ook uitermatig sensitief vir lug en vog. Die noodsaaklikheid van die gebruik van 'n handskoenkas vir die bereiding en hantering van hierdie katalisatore, het die grootskaalse gebruik daarvan in normale organiese sinteselaboratoriums uitgesluit.



Figuur 2.3 'n Voorbeeld van 'n goed-gedefinieerde molibdeenkatalisator.

Die ontwikkeling^{3,20,21} van die ruteniumkarbeenkompleks 1 is ongetwyfeld een van die belangrikste bydraes tot die gebruik van die metatesereaksie in organiese sintese. Die verbinding is algemeen bekend as die Grubbs I-katalisator (**Figuur 2.4**) en is veral bruikbaar uit die oogpunt van organiese sintese omdat dit 'n groot mate van stabiliteit teenoor lug, water en 'n verskeidenheid organiese funksionele groepe vertoon. Dit is die eerste goed-gedefinieerde metatesekatalisator wat algemeen in normale sinteselaboratoriums gebruik kon word.²²



Figuur 2.4 Die Grubbs I-katalisator.

2.3 Die ontwikkeling van ruteniumkatalisatorsisteme vir alkeenmetatase

Tabel 2.1 is 'n opsomming²³ van die waargenome selektiwiteite van titaan-, wolfram-, molibdeen- en ruteniumkatalisators ten opsigte van substrate met verskillende funksionele groepe.

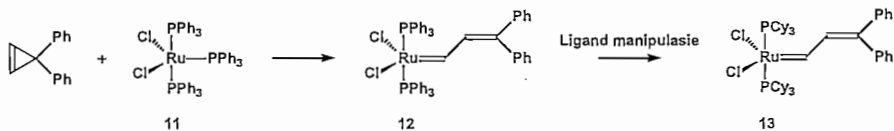
Tabel 2.1²³ Selektiwiteite van katalisatore t.o.v. verbindings met verskeie funksionele groepe

Titaan	Wolfram	Molibdeen	Rutenium
Alkohole, water	Alkohole, water	Alkohole, water	Alkene
Sure	Sure	Sure	Alkohole, water
Aldehiede	Aldehiede	Aldehiede	Sure
Ketone	Ketone	Alkene	Aldehiede
Esters, Amiede	Alkene	Ketone	Ketone
Alkene	Esters, Amiede	Esters, Amiede	Esters, Amiede
Selektiwiteit			

Uit die tabel blyk dit duidelik dat ruteniumkatalisatore die grootste mate van selektiwiteit ten opsigte van alkeenmetatase vertoon. Die waarneming kan gerasionaliseer²³ word indien in ag geneem word dat die toename in die aantal d-elektrone die sentrale metaalatoom in 'n sagter suur verander namate daar van links na regs in die periodieke tabel beweeg word. 'n Nuttige uitvloeisel van hierdie selektiwiteitspatroon is die onsensitiwiteit van ruteniumkatalisatore ten opsigte van harder basisse, soos water, alkohole, amiede, aldehiede en karboksiesure.²⁴ Die tabel lei tot die afleiding dat ruteniumverbindings 'n ideale vertrekpunt vir die ontwerp van verbeterde metatesekatalisatore kan wees.

In 1988 het Novak en Grubbs²⁵ die resultate gepubliseer van pogings om afgeleides van 7-oksananorborneen te polimeriseer. In ooreenstemming met Tabel 2.1 is daar bevind dat harde sure, soos WC16, by voorkeur met die suurstofdeel van die substraat reageer. Effektiewe polimerisasie van die suurstofbevattende norborneenafgeleides is gevolglik bewerkstellig deur van ruteniumverbindings gebruik te maak. Alhoewel 'n effektiewe ROMP-sisteem ontwikkel is, was dit steeds swak gedefinieer en kon rasonale afleidings oor struktuur-reaktieweitsverwantskappe nie gemaak word nie. Die werk het egter die weg gebaan vir die ontwikkeling van goed-gedefinieerde ruteniumgebaseerde metatesekatalisatore.

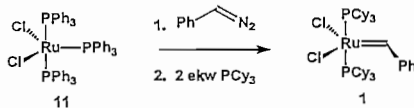
Nguyen et al.²⁶ het na verskeie pogings daarin geslaag om die lugstabile ruteniumkarbeen-kompleks 12 te berei. Die sintese van hierdie verbinding word in Skema 2.4 getoon. Ruteniumkarbeenkompleks 12 het die ROMP van norborneen gekataliseer en kon selfs in protiese oplosmiddels funksioneer. Alhoewel die sisteem nie baie aktief was nie, het dit 'n raamwerk voorsien waaraan wysigings aangebring kon word in die soeke na meer effektiewe metatesekatalisatore.



Skema 2.4 Die eerste goed-gedefinieerde ruteniumkarbeenkompleks.

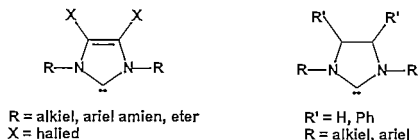
Verandering van die fosfenligande van die ruteniumkarbeenkompleks 12 het getoon²⁷ dat meer basiese fosfenligande die aktiwiteit van die katalisator vir metatese verhoog. Die aktiwiteit neem dus toe in die volgorde $\text{PPh}_3 < \text{P}(i\text{-Pr})_3 < \text{PCy}_3$. Ruteniumkarbeenkatalisator 13 was die eerste goed-gedefinieerde ruteniumkarbeen wat die metatese van gespanne sikliese sowel as asikliese alkene gekataliseer het, RCM-reaksies van gefunksionaliseerde koolwaterstowwe het ook deur die verhoogde stabiliteit van hierdie katalisator moontlik geword.

Verdere ontwikkeling van die ruteniumkarbeensisteem het gelei tot die eerstegenerasie Grubbskatalisator (1). Hierdie katalisator is kommersieel beskikbaar gestel nadat Schwab en medewerkers²⁸ 'n meer toeganklike sinteseroete (Skema 2.5) via diasoalkane ontwikkel het. Grubbs I beskik oor 'n vinnig-inisiërende bensiliedeendeel en basiese fosfenligande wat tot 'n aktiewe katalisator aanleiding gee.²⁸



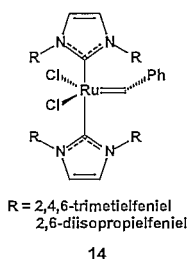
Skema 2.5 Sintese van die Grubbs eerstegenerasiekatalisator.

Die gunstige eienskappe van die ruteniumkarbeenkompleks 1 het 'n soektog na meer effektiewe afgeleides ontken. 'n Moontlike strategie was die substitusie van een of beide fosfengroepe met groepe wat meer Lewisbasies is en waarvan die eienskappe verstel kan word deur wysiging van die alkylsubstituente.²⁹ Pogings het hoofsaaklik gefokus op N-heterosikliese karbene (Figuur 2.5).



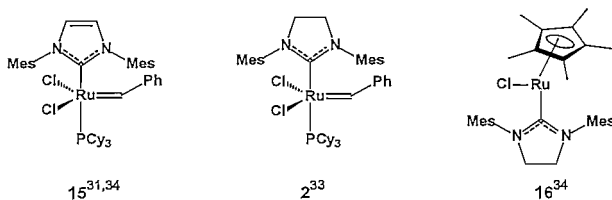
Figuur 2.5 Voorbeelde van N-heterosikliese karbeengligande.^{30,31}

Weskamp en medewerkers³² het in 1998 die sintese van 'n ruteniumkarbeenkomples 14 (Figuur 2.6) met twee N-heterosikliese karbene gerapporteer. In hierdie komples is albei fosfiengroepe van 1 met N,N-digesubstitueerde 2,3-dihidro-1H-imidazol-2-ylideenligande vervang.



Figuur 2.6 Ruteniumkomples met twee N-heterosikliese karbeengroepe.

In vergelyking met 1, het hierdie verbindings nie noemenswaardig beter gevaar in ROMP- en RCM-reaksies nie. In 1999 het verskeie navorsingsgroepe die sintese van 'n verskeidenheid mono-N-heterosikliese ruteniumkarbeenkomplesse gerapporteer. Voorbeelde van hierdie komplesse word in Figuur 2.7 getoon. Die navorsingsgroep van Grubbs het aanvanklik die ruteniumkomples 15³¹ berei. Oorweging van die moontlikheid dat die versadigde N-heterosikliese karbeen meer basies kan wees as die onversadigde weergawe, het tot die sintese van 2³³ gelei.



Figuur 2.7 Voorbeelde van mono-N-heterosikliese ruteniumkarbeenkomplesse.

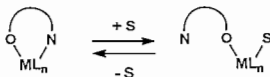
Die heterosikliese karbeensubstituent van 2 is bekend as 'n H₂Mes-groep. Hierdie groepe is aansienlik groter en het gevolglik 'n groter steriese invloed as PCy₃-groepe. Volgens Huang en

medewerkers³⁴ is die IMes-groep beter elektronskenkers as PCy₃-groep en word die aktiwiteit van die katalisator hierdeur verhoog in vergelyking met Grubbs I. Verder vertraag die grootte van die groep die degradasie van die karbeenkompleks en lei dus tot 'n meer stabiele katalisator as Grubbs I. Die versadigde ruteniumkompleks **2** staan algemeen bekend as Grubbs II en is kommersieel beskikbaar. Die versoenbaarheid met funksionele groepe van Grubbs I en Grubbs II is ongeveer dieselfde, maar ruteniumkarbeenkompleks **15** en Grubbs II het die addisionele vermoë om tetraesubstitueerde sikloalkene deur RCM te vorm.²⁹ Vervanging van die fosfiengroep van Grubbs II met 'n swakker basis, soos byvoorbeeld piridien, het die aktiwiteit van die katalisatorsisteem met 'n faktor 10⁴ ten opsigte van Grubbs I verhoog.³⁵

2.4 Ruteniumkarbeenkomplekse met hemilabiele O,N-bidentaatlignande

2.4.1 Hemilabiele O,N-bidentaatlignande

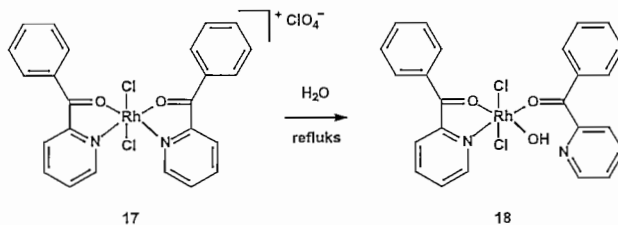
In die soeke na meer stabiele en aktiewe metatesekatalisatore, het verskeie navorsingsgroepe ruteniumkarbeenkomplekse met hemilabiele O,N-bidentaatlignande ontwikkel.³⁶⁻⁴² Die twee skenker-groepe van die bidentaatlignand oefen teenoorgestelde elektroniese effekte uit. Volgens die teorie van harde en sagte sure en basisse (HSAB-teorie)⁴³ is die alkanolaatsuurstof 'n harde skenker en die imienstikstof 'n sagte skenker wat onderskeidelik die hoër en laer oksidasietoestande van die metaalsentrum stabiliseer.^{44,45} Die term hemilabiele ligand⁴⁶ dui 'n ligand aan wat genoegsaam aan die metaalsentrum bind om geïsoleer te word, maar waarvan die harder ligandkomponent gereedlik dissosieer van die sagter metaalsentrum om 'n oop koördinasiepunt vir 'n substraatbinding beskikbaar te stel (Figuur 2.8). In die figuur verwys **M** na die metaalsentrum, **N** na die harder labiele stikstofatoom, **O** na die sagter suurstofatoom en **S** na 'n substraat of oplosmiddel.



Figuur 2.8 Voorstelling van die hemilabiliteitskonsep vir O,N-bidentaatlignande

Die eerste metaalkompleks met 'n hemilabiele O,N-bidentaatlignand is reeds in 1968 deur Osborne en McWhinnie⁴⁷ gerapporteer (Skema 2.6). Die stikstofdentaat dissosieer vanaf die metaalsentrum om 'n vry koördinasiepunt beskikbaar te stel indien 'n geskikte kompeterende substraat teenwoordig is, maar beskerm andersins die metaalkompleks teen degradasie deur met die oop koördinasiepunt te koördineer.⁴⁸ Die kombinasie van beskikbaarheid en stabilisasie van die

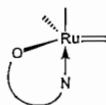
koördinasiepunt van die metaalkompleks kan moontlik tot die ontwikkeling van katalisatore met hoë aktiwiteit maar ook hoë stabiliteit lei.⁴⁹



Skema 2.6 Die eerste metaalkompleks met 'n hemilabiele O,N-bidentaalligand.

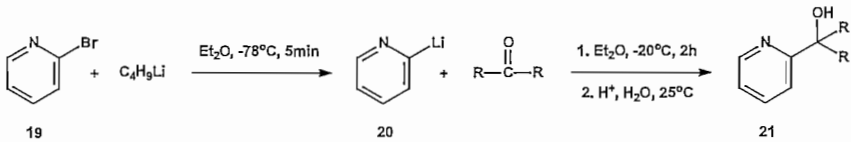
2.4.2 Sintese van hemilabiele O,N-bidentaalligande

Piridien en imiene met hidroksielgroepe in geskikte posisies is tot dusvêr mees algemeen as hemilabiele O,N-bidentaalligande vir ruteniumkarbeenkomplekse gebruik.^{42,45} Koppeling van hierdie ligande aan die ruteniumatoom word bewerkstellig deur 'n sout van die alkohol te berei. Die suurstofatoom van die alkanolaat bind kovalent aan die metaalsentrum, terwyl die stikstofatoom van die imien of piridienring 'n koördinaatkovalentebinding vorm (Figuur 2.9).⁵⁰



Figuur 2.9 Koördinasie van 'n O,N-bidentaalligand aan 'n ruteniumkarbeenkompleks.

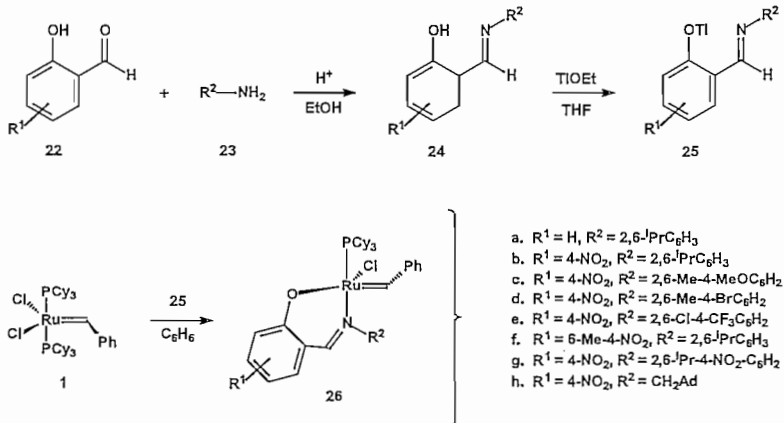
'n Algemene metode vir die sintese van piridienelalkohole vanaf 2-broompiridien (**19**) is deur Herrmann en medewerkers⁵⁰ gerapporteer (Skema 2.7). Tydens die sintese word 2-piridiniellitium (**20**) gevorm. Nukleofiele addisie van die piridinielioon aan die karbonielgroep van 'n ketoon lewer 'n litiumpiridinielalkanolaat wat na protonering die piridienelalkohol (**21**) lewer. Die elektroniese en steriese eienskappe van hierdie ligande is verander deur verskillende simmetriese ketone, soos byvoorbeeld 2-propanoon, 2,4-dimetielpentan-3-oon, sikloheksanoon en bensofenoon, in die sintese te gebruik.



Skema 2.7 Sintese van piridinielalkohole.

Imiene^{51,52} word gevorm deur die suurgekataliseerde nukleofiele addisie van ammoniak of primêre amiene aan aldehiede of ketone. Die reaksie met ammoniak is nie van sintetiese belang nie, omdat primêre imiene gewoonlik onstabiel is en polimeriseer.⁵³ Sekondêre imiene is egter meer stabiel en staan as Schiffbasisse bekend as dit resonansgestabiliseerd is.⁵⁴ Die vorming van imiene is omkeerbaar en water moet in die meeste gevalle uit die reaksiemengsel verwyder word om die opbrengs van die imien te verbeter.⁵⁴ Toepassing van die imienvormingsreaksie op hidroksielgesubstitueerde aldehiede of ketone lewer hidroksi-imien-O,N-bidentaatligande in hoë opbrengste. In hierdie ondersoek word verder gefokus op hidroksi-imien-O,N-bidentaatligande.

Chang en medewerkers³⁶ het 'n reeks Schiffbasisse (24a–h) gesintetiseer deur van verskillend-gesubstitueerde salisielaldehiede (22a–h) en amiene (23a–h) gebruik te maak (Skema 2.8). Die reaksie van die talliumsoute (25a–h) met Grubbs I (1) lewer die hemilabiele Grubbs-tipe O,N-bidentaatkomplekse (26a–h).



Skema 2.8 Sintese van die hemilabiele Grubbs-tipe O,N-bidentaatkomplekse.

Die substitusiereaksie wat 26 lewer, is met ligandsoute van verskele metale uitgevoer waaruit dit geblyk het dat talliumsoute meer effektief is.³⁶ Tydens hierdie substitusiereaksie word die fosfiengroep en chlooratoom van Grubbs I met 'n hemilabiele hidroksi-imienligand vervang. Die

effektiwiteit van die substitusiereaksie word beïnvloed deur die grootte van die substituent wat op die hidroksi-imienligand teenwoordig is. Chang en medewerkers³⁵ het byvoorbeeld bevind dat die teenwoordigheid van groot substituent (R^1 en R^2 , Skema 2.8) op die hidroksi-imien-soute tot swak opbrengste van O,N-bidentaatkomplekse lei. Hierdie waarneming is aan steriese invloede toegeskryf. Die ondersoek na hemilabiele ruteniumkarbeenkomplekse is later deur die navorsingsgroep van Verpoort^{38,55} na die Grubbs II-sisteem uitgebrei. Daar kon egter geen literatuurvoorbeelde gevind word waar alifatiese hidroksi-imien-O,N-bidentaatlignande gesintetiseer is vir koppeling aan die Grubbs I- of Grubbs II-sisteem nie.

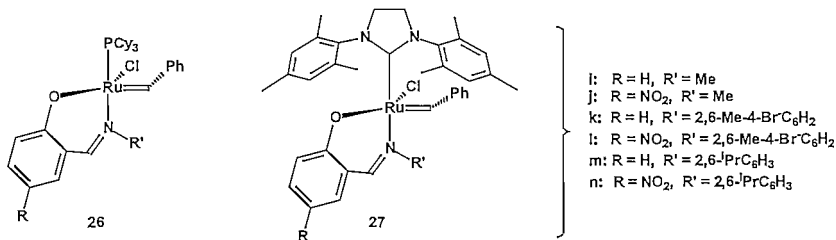
2.4.3 Hemilabiele Grubbs-tipe katalisatore

Meeste van die ruteniumkatalisatore wat met 'n O,N-bidentaatlignand gekoördineer is, is lug-, vog- en termiesstabiel en vertoon meestal slegs alkeenmetateseaktiwiteit by temperature bokant kamertemperatuur.^{36,56,57}

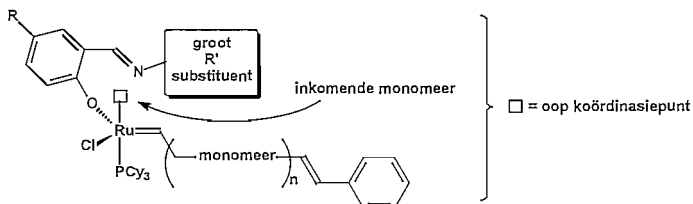
Hoë katalitiese aktiwiteit gaan gewoonlik gepaard met lae katalisatorstabilleit en omgekeerd. Grubbs-tipe-O,N-bidentaatkomplekse vertoon in die algemeen hoë stabilleit en lae aktiwiteit by kamertemperatuur. Die waargenome stabilleit en aktiwiteit kan toegeskryf word aan die stadige dissosiasie van die N-dentaat vanaf die ruteniumsentrum as gevolg van die chelaateffek.⁵⁸ Laasgenoemde effek⁵⁸ hou verband met die waarneming dat 'n chelaatkompleks meer stabiel is as 'n ooreenstemmende kompleks wat uit monodentaatlignande saamgestel is. Die stabilleit van chelaatkomplekse word deur termodinamiese sowel as kinetiese invloede veroorsaak. Termodinamies word die kompleks gestabiliseer deur die toename in entropie as die chelaat met die kompleks koördineer omdat twee ligande met een ligand verplaas word.⁵⁸ Stabilisasie is ook van kinetiese oorsprong omdat die konsentrasie van die ligand in die onmiddellike omgewing van die kompleks hoër is wanneer die tweede koördinasie van die chelaat plaasvind en die reaksietempo dienoreenkomstig verhoog.⁵⁸ Die stabilleit van chelaatkomplekse word ook beïnvloed deur die grootte van die ring wat gevorm word. Volgens Hancock^{59,60} neem die stabilleit van O,N-bidentaatkomplekse in die algemeen af wanneer die grootte van die chelaatring toeneem. Die ringgrootte van die chelaatring is 'n funksie van die oriëntasie van die skenkeratome van die chelaatlignand en die afstand tussen hierdie atome.⁶¹

Die steriese en elektroniese omgewings van die ruteniumsentrum kan gewysig word deur die keuse van 'n geskikte kombinasie van elektronskenkende en elektrononttrekkende groepe asook deur substituentte van verskillende grootte aan die imienligand te koppel.^{44,45} Die O,N-bidentaatkomplekse 26i-n (Figuur 2.10) is byvoorbeeld deur De Clercq en Verpoort⁶² gesintetiseer en met verskillende norbooneafgeleides vir ROMP getoets. Die omsettingsvolgorde

$i > j > k > l > m$ is vir hierdie katalitiese sisteem waargeneem. Die invloed van die elektrononttrekkende nitrogroep blyk duidelik wanneer die soortgelyke komplekse **26i** en **26j**, **26k** en **26l** asook **26m** en **26n** met mekaar vergelyk word. Insluiting van die nitrogroep verbeter sonder uitsondering die omsetting van die monomeer in die ROMP-reaksie. Sisteem **26** toon ook dat die mate van polimerisasie merkbaar deur die substituentgrootte (R en R', Figuur 2.10) beïnvloed word.⁶² Groot Schiffbasisligande veroorsaak steriese hindernis wat 'n beperking plaas op die lengte en oriëntasie van die alkeen wat met die metaalkompleks kan koördineer (Figuur 2.11). Die invloed van substituentgrootte op die omsetting is meer beduidend as die invloed van die elektrononttrekkende groep.



Figuur 2.10 Ondersoek na steriese en elektroniese invloede op katalisatorsisteem **26**.

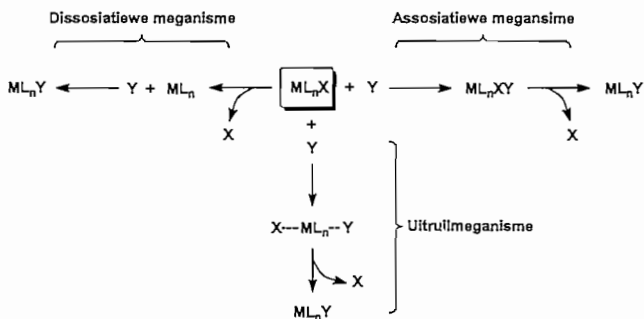


Figuur 2.11 Invloed van groot R'-substituente op die ROMP-aktiwiteit van katalisatorsisteem **26**.

De Clercq en Verpoort³⁸ het ook die Grubbs II-gebaseerde O,N-bidentaatkomplekse **27i-n** gesintetiseer en vir ROMP-aktiwiteit getoets. Soos in die geval van **26i-n**, is die omsetting van norborneenafgeleides meer beïnvloed deur die substituentgrootte (R en R', Figuur 2.10) as deur die elektrononttrekkende groep. Die waargenome omsettingsvolgorde $i > j > k > l > m > n$ toon dat groter substituentte die omsetting nadelig beïnvloed. Anders as in die geval van **26i-n**, beïnvloed die teenwoordigheid van die elektrononttrekkende groep ook die omsetting van die monomeer nadelig. 'n Vergelyking van die beste Grubbs I- en Grubbs II-gebaseerde katalisatore (**26j** en **27i**), dui daarop dat katalisatorsisteem **27** beter opbrengste as katalisatorsisteem **26** lewer.

2.4.4 Meganisme van alkeenmetatese

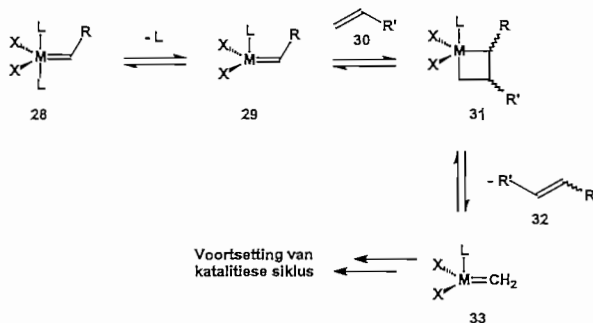
Meganismes van d-blokmetaalkomplekse kan in drie hoofklasse verdeel word (Skema 2.9).²



Skema 2.9 Klassifikasie van meganismes van d-blokmetaalkomplekse.

Assosiatiewe en dissosiatiewe meganismes vorm onderskeidelik tussengangers met hoër en laer koördinasiegetalle as die oorspronklike kompleks. 'n Uitruilmeganisme is 'n eenstappesproes wat 'n geaktiveerde kompleks vorm waarin beide die inkomende en verlatende groepe gelyktydig aan die metaaisentrum gebind is.

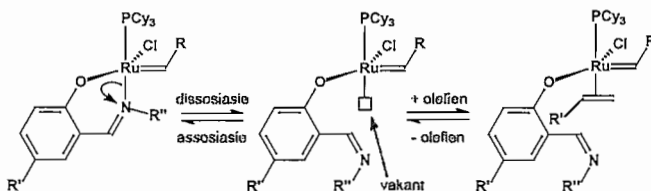
Vanaf 1968 is verskeie pogings^{15,63-65} aangewend om die meganisme van metatese vas te stel. Die algemeen aanvaarde meganisme vir die metatesereaksie is in 1971 deur Herrison en Chauvin⁶⁶ voorgestel. Die voorgestelde meganisme is veral ondersteun deur die eksperimentele resultate van Casey en Burkhardt⁶⁷ en 'n kinetiese studie oor die metatesereaksie deur Katz en McGinnis.⁶⁸ Daarvolgens verloop die meganisme deur vier stappe soos aangetoon in Skema 2.10.



Skema 2.10 Die meganisme vir metatesereaksies.

Tydens die eerste stap dissosieer ligand L vanaf kompleks **28**. Metatese vind dus volgens 'n dissosiatiewe meganisme plaas. Dissosiasie van die ligand word gevolg deur koördinerings van die alkeen **30** met die metaalsentrum van die karbeenkompleks (alkilideenkompleks) **29**, waarna 'n [2+2]-sikloaddisie tussen die alkeen en karbeenkompleks tot die metallasiklobutaanspesie **31** lei. Die metallasiklobutaanspesie fragmenteer deur 'n siklies-omkeerbare stap om 'n nuwe karbeentussenprodukt **33** en 'n nuwe alkeen **32** te lewer. Die karbeentussenprodukt propageer die katalitiese siklus.⁶⁹

De Clercq en Verpoort⁶² het op grond van eksperimentele waarnemings met katalisatorsisteem **26** 'n dissosiatiewe meganisme vir die metatese-aktiwiteit van Grubbs-tipe O,N-bidentaatkomplekse voorgestel (Skema 2.11). Die metatesemeganisme van **26** verloop dus deur die dissosiasie van die N-dentaat eerder as deur die dissosiasie van die fosfiengroep wat in die gevalle van Grubbs I en Grubbs II waargeneem is.^{3,70} Ter ondersteuning⁶² van die voorgestelde dissosiasie van die N-dentaat is daar gerapporteer dat 'n fosfienvanger (*phosphine scavenger*) geen toename in die ROMP- of RCM-aktiwiteit van katalisatorsisteem **26** veroorsaak nie. Verder is aangevoer dat die stikstofdentaat meer labiel as die suurstofdentaat is omdat dit trans ten opsigte van die nie-labele fosfienvanger gekoördineer is (transeffek). Die HSAB-teorie is gebruik om die voorkeur vir dissosiasie van die stikstofdentaat eerder as die fosfiengroep te verduidelik.⁶²

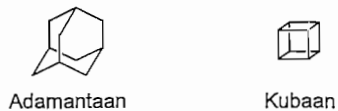


Skema 2.11 Die dissosiatiewe meganisme vir alkeenmetatese.

2.5 Karbosikliese hokstrukture

2.5.1 Inleiding

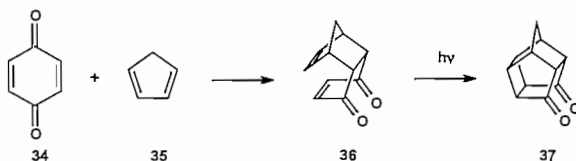
'n Karbosikliese hokstruktuur is 'n organiese molekule waarvan die koolstofatome sodanig gerangskik is dat dit 'n driedimensionele ruimte insluit. Hierdie verbindings word normaalweg gekenmerk deur 'n star koolstofskelette en bindingshoeke wat noemenswaardig afwyk van die normale.⁷¹ Adamantaan⁷² is die oudste karbosikliese hokstruktuur terwyl kubaan⁷³ waarskynlik die bekendste is.



Ander voorbeelde sluit basketaan,^{74,75} twistaan,⁷⁶ pentaprismaan⁷⁷ en pentasikloundekaan⁷⁸ in.



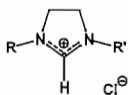
In hierdie ondersoek word slegs op afgeleides van die pentasiklo[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]undekaan-8,11-dioon (**37**) gefokus. Hierdie verbinding kan gesintetiseer word deur fotosiklisering⁷⁹ van die endo-gekonformeerde Diels-Alderadduk **36** van 1,4-bensokinoon **34** en siklopentadien **35** (Skema 2.12).



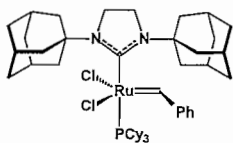
Skema 2.12 Bereiding van pentasiklo[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]undekaan-8,11-dioon (**37**)

2.5.2 Karbosikliese hokstrukture in Grubbs-tipe katalisatorsisteme

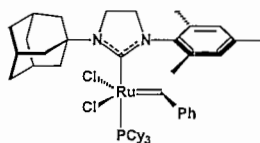
Daar is slegs enkele voorbeelde in die literatuur bekend waar hokstrukture in die sintese van ruteniumkarbeenkatalisatore gebruik is. Dinger en medewerkers⁸⁰ het aangetoon dat die ruteniumkarbeenkomples **40** deur die reaksie van die ligand **38b** met Grubbs I berei kan word. Onsuksesvolle pogings om die diadamantielkompleks **39** op soortgelyke wyse vanuit die ligand **38a** en Grubbs I te berei, is aan steriese afstoting tussen die adamantielgroepe en die bensilideengroep in Grubbs I toegeskryf. Die ruteniumkarbeenkomples **40** is 'n besonder swak metatesekatalisator⁸⁰ wat nie eenvoudige reaksies, soos die kruismetatese van 1-okteen of die ringsluitingsmetatese (RCM) van diëtiëldiallielmalonaat, kan kataliseer nie. Die kompleks het egter wel beperkte aktiwiteit vir ringopeningsmetatesepolimerisasie (ROMP) in reaksie met 2-norborneenafgeleides getoon.



38a R, R' = Ad
38b R = Mes, R' = Ad

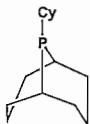


39

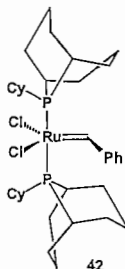


40

In 2004 rapporteer Forman en medewerkers⁸¹ die suksesvolle sintese van die ruteniumkarbeen-kompleks **42** deur die reaksie van die fosfenligand **41** met Grubbs I. Hierdie kompleks vertoon groter stabiliteit by hoër temperature, asook korter reaksietye en verbeterde selektiwiteit in vergelyking met die Grubbs I. Alhoewel die fosfenligande in **42** nie as volwaardige karbosikliese hokstrukture geklassifiseer kan word nie, laat dit vrae oor die effek van karbosikliese hokstrukture op Grubbs-tipe katalisatorsisteme ontstaan.

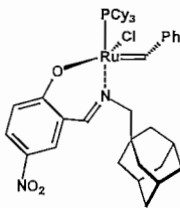


41



42

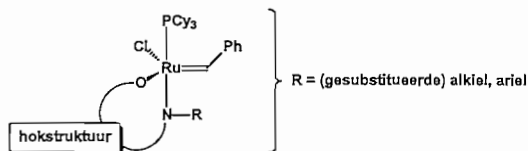
Die hemilabiele ruteniumkarbeenkompleks **26h** is deur Chang³⁶ gerapporteer. In die kompleks is die adamantielgroep 'n substituent op die imienstikstof. Daar kon egter geen literatuurvoorbeelde gevind word waar die stikstof- en suurstofatoom beide aan die karbosikliese hokstruktuur verbind is nie.



26h

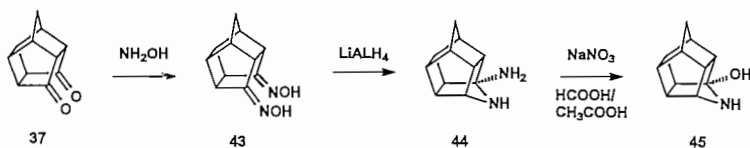
2.5.3 Karbosikliese hokstrukture as stikstof-suurstof hemilabiele ligande

Die algemeen voorgestelde struktuur van 'n hemilabiele Grubbs-tipe O,N-bidentaatkompleks wat 'n hokstruktuur insluit, word in **Figuur 2.12** getoon.



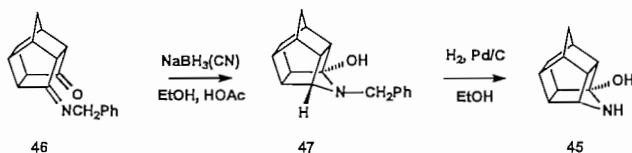
Figuur 2.12 Hemilabiele Grubbs-tipe O,N-bidentaatkompleks wat 'n hokstruktuur insluit.

Verskeie potensieële stikstof-suurstof hemilabiele hokligande kan vanaf die diketoon **37** gesintetiseer word. Sasaki en medewerkers^{82, 83} het die hidroksi-amien **45** in drie stappe vanaf die diketoon **37** berei (**Skema 2.13**). Die relatief klein interkarbonielafstand van **37** maak die diketoonstelsel vatbaar vir transannulêre reaksies soos waargeneem word wanneer verbinding **43** met LiAlH_4 behandel word. Die produk van die reduksie is gevolglik nie die verwagte endo-diamienverbinding nie, maar eerder die transannulêre amienverbinding **44**. Die reduksie van **43** is nie stereoselektief nie, aangesien die ekso-hidriedaanval op ewekansige wyse op die hidroksielmiengroepe kan plaasvind.



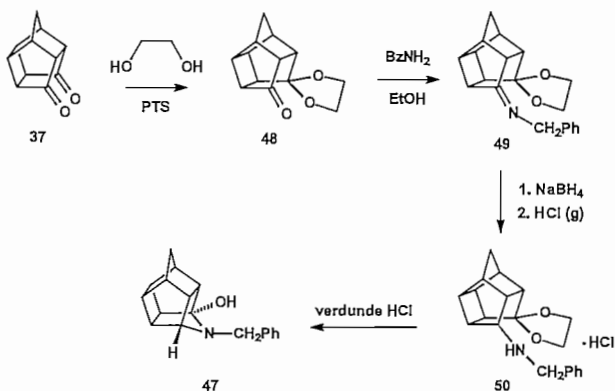
Skema 2.13 Sinteseeroete na hidroksi-amien **45**

Hierdie resultate is deur Marchand en medewerkers⁸⁴ bevestig, wat **45** deur reduksie van die imienverbinding **46** met natriumsianoboorhidried en gevolglike reduktiewe deaminering van die produk **47** (**Skema 2.14**) berei het.



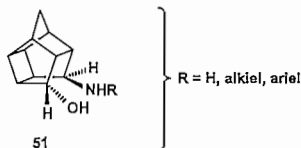
Skema 2.14 Alternatiewe sinteseeroete na hidroksi-amien **45**

'n Soortgelyke transannulêre produk word gevorm wanneer een van die karbonielgroepe van **37** beskerm word. Behandeling van die diketoon **37** met etileenglikol onder suurkondisies lewer die monoasetaal **48** as enigste produk in rasemaat. Reaksie van **48** met bensielamien in etanol lewer die imien **49** wat gevolglik tot die amien **50** gereduseer kan word. Hidrolise van verbinding **50** lewer egter nie die verwagte aminoketoon nie, maar die amienverbinding **47** (Skema 2.15).⁸⁵

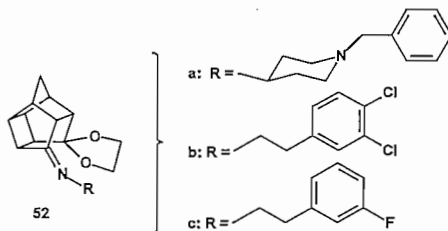


Skema 2.15 Sinteseoete na die amienverbinding **47**

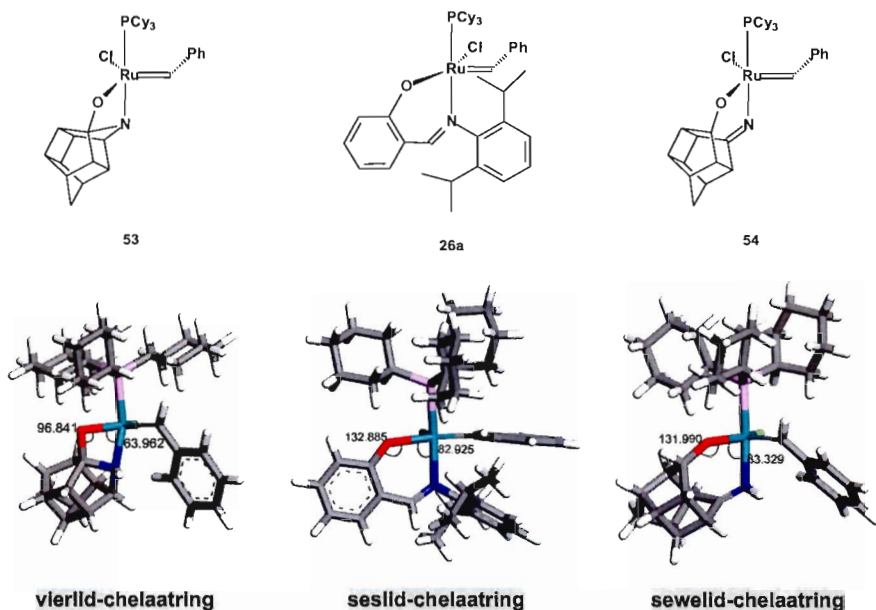
Uit die voorafgaande reaksieskemas kan die gevolgtrekking gemaak word dat reduksie van imienafgeleides van pentasiklo[5.4.0.0^{2,8}.0^{3,10}.0^{5,9}]undeka-8,11-dioon telkens die transannulêre produk lewer. Dit blyk dus onwaarskynlik om verbindings soos **51** suksesvol te sintetiseer.



Hierdie gevolgtrekking word bevestig deur die werk van Liu en medewerkers⁸⁶ wat telkens die transannulêre produk soortgelyk aan **47** verkry het wanneer imienverbindinge **52a-c** eers aan natriumboorhidriedreduksie en daarna aan suurhidrolise onderwerp is.

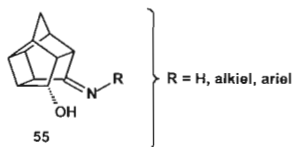


Daar bestaan twyfel of transannulêre verbindings soos **45** en **47** geskikte bidentaalligande vir koppeling aan Grubbs-tipe katalisatorsisteme sal wees. Hierdie verbindings vorm minder stabiele vierlid-chelaatringe wanneer dit met die ruteniumsentrum in **1** koördineer.⁸⁷ Molekuulmodellering van kompleks **53** (met **45** as ligand), soos in hierdie studie ondersoek, toon byvoorbeeld bindingshoeke wat beduidend afwyk van die waardes wat vir die ROMP-aktiewe katalisator **26a** bepaal is (**Figuur 2.13**).



Figuur 2.13 Vergelyking van bindingshoeke vir verskillende chelaatringgroottes.

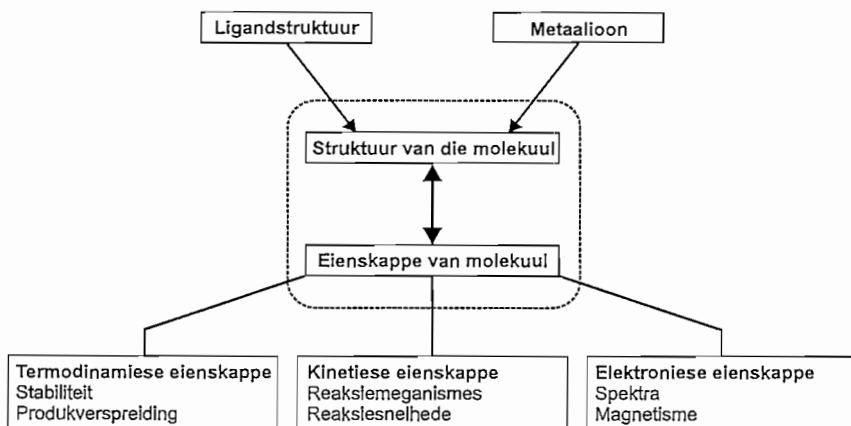
Imienverbindinge soos **55** vorm sewelid-chelaatringe wanneer dit met die ruteniumsentrum in **1** koördineer (**Figuur 2.13**). Die bindingshoeke van die kompleks **54**, wat die imienligand **55** (R = H) bevat, is vergelykbaar met die bindingshoeke van **26a**. Imienligande soos **55** is gevolglik verder ondersoek.



2.6 Modelling van O,N-hemilabiele ligande en Grubbs-tipe komplekse

2.6.1 Inleiding

Molekuulmodellering is 'n stel tegnieke wat gebruik word om chemiese probleme met 'n wiskundige modelle met behulp van 'n rekenaar te ondersoek.⁸⁸ Hierdie tegnieke kan gebruik word om geometrieë, energieë, oorgangstoestande, chemiese reaktiwiteite, spektra en fisiese eienskappe van molekule te bereken. Die waargenome verwantskap tussen die belangrikste molekuleienskappe en die molekulestruktuur vorm die basis van molekulemodellering (Figuur 2.14).⁸⁹



Figuur 2.14 Verwantskap tussen die struktuur en eienskappe van 'n molekule.⁸⁹

2.6.2 Benaderings tot molekulemodellering

Molekulemodelleringstegnieke kan in vyf breë groepe ingedeel word, naamlik molekulemeganika, *ab initio* metodes, semi-empiriese metodes, digtheidsfunksionalteorie en molekuledinamika.⁹⁰ Hierdie afdeling gee verder kortliks inligting oor die vier tegnieke wat gebruik word om "statische" molekule te bestudeer.

Molekulemeganika (MM)⁹¹ is die eenvoudigste en vinnigste molekulemodelleringstegniek. 'n Molekule word as 'n versameling balle (atome) beskou wat met vere (bindings) verbind word. Indien die normale lengte van die vere, hoeke tussen die vere en die hoeveelheid energie wat benodig word om die vere te rek en buig bekend is, kan die energie van 'n gegewe stel balle en vere (molekule) bereken word. Deur die geometrie sistematies te verander en telkens die energie

te bereken, kan die minimum energie van die molekule gevind word. Hierdie proses is bekend as geometrie-optimalisering.

Ab initio metodes is gebaseer op die Schrödingervergelyking⁹² wat die gedrag van elektrone in atome en molekule beskryf. Die metode vind benaderde oplossings vir hierdie vergelyking en lewer die energie en golffunksie van 'n molekule as oplossing. Die golffunksie is 'n wiskundige vergelyking waaruit die elektronverspreiding van die molekule bereken kan word. Die elektronverspreiding gee inligting oor die polariteit van die molekule en oor watter dele daarvan moontlik deur nukleofiele of elektrofile aangeval kan word. Die eenvoudigste *ab initio* metode is die Hartree-Fock-metode (HF-metode) wat ontwikkel is uit berekeninge vir atome wat in 1928 deur Hartree⁹³ gerapporteer is. In die HF-metode neem die berekeningstyd met die vierde mag van die aantal elektrone toe en word beduidend meer indien elektronkorrelasie ook in ag geneem word.⁹⁴ Die berekenings-intensiewe aard van *ab initio* metodes veroorsaak dat hierdie metodes langer neem as die ander molekulemodelleringstegnieke wat hier beskryf word.

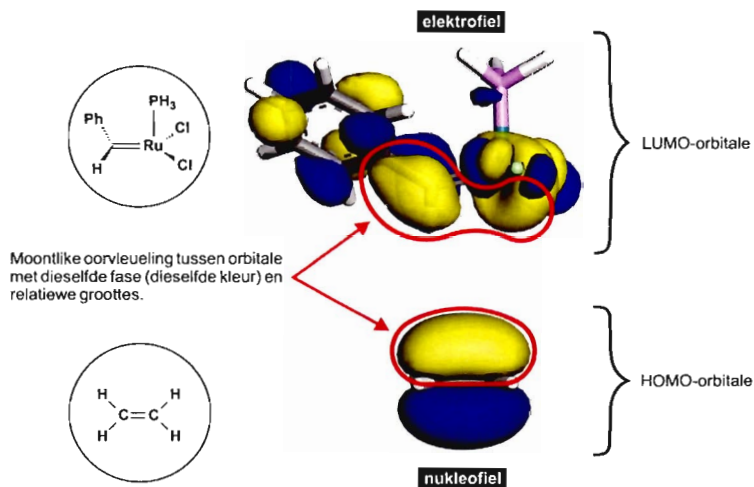
Soos in die geval van *ab initio* metodes, is semi-empiriese (SE) metodes ook op die Schrödingervergelyking gebaseer. In hierdie geval word dele van die inligting egter benader deurdat daar slegs gebruik gemaak word van die valenselektrone van elke atoom.⁹⁵ Die komplekse integrale wat as deel van die *ab initio* metode opgelos word, word nie bereken in die SE-metode nie. As alternatief word inligting gebruik vanuit 'n biblioteek van integrale wat saamgestel is deur wiskundige berekeninge van molekuleienskappe met eksperimentele of *ab initio* waardes te korreleer. Laasgenoemde proses staan bekend as parametrisering. SE-metodes is vinniger as *ab initio*, maar stadiger as MM-metodes.

Alhoewel digtheidsfunksionaalteorie (DFT)⁹⁶ ook op die Schrödingervergelyking gebaseer is, word die golffunksies nie bereken nie. Hierdie metode het ontwikkel nadat Hohenberg en Kohn⁹⁷ aangetoon het dat die energie van 'n molekule uit die elektrondigtheid of ladingdigtheid, $\rho(x,y,z)$, bepaal kan word. Die elektrondigtheid is 'n waarskynlikheid per eenheidsvolume – die waarskynlikheid om 'n elektron in die volume-element $dx dy dz$ met middelpunt x, y, z te vind, is $\rho(x,y,z) dx dy dz$. In teenstelling met die golffunksie, kan die elektrondigtheid eksperimenteel waargeneem word met tegnieke soos X-straaldiffraksie.^{98,99} Elektrondigtheid is slegs 'n funksie van die drie ruimtelike koördinate (x, y en z) terwyl die golffunksie van 'n molekule met n elektrone 'n funksie van $4n$ veranderlikes is. (Elke elektron het drie ruimtelike koördinate en een spinakoördinaat.)¹⁰⁰ 'n Molekulemodelleringstegniek wat op elektrondigtheid gebaseer is, bied dus die besondere voordeel dat die aantal veranderlikes nie vermeerder as die aantal elektrone meer word soos in die geval van *ab initio* tegnieke nie.⁹⁵ Tydsbesparing, akkuraatheid, betroubaarheid en 'n wye verskeidenheid toepassings veroorsaak dat DFT een van die gewildste

molekuulmodelleringstegnieke geword het.¹⁰¹ In teenstelling met konvensionele *ab initio* en semi-empiriese metodes, sluit die teoretiese grondslag van DFT elektronkorrelasie in wat dit besonder geskik maak vir die berekening van geometrieë en relatiewe energieë.¹⁰² Die resultate van DFT is vergelykbaar met die resultate van MP2 metodes, maar lewer hierdie resultate in 'n korter tydperk. Dit is aangetoon^{103,104} dat DFT die voorkeurmetode is wanneer geometrieë en energieë van oorgangsmetaalverbindings bereken word aangesien konvensionele *ab initio* metodes dikwels nie die gewenste resultate lewer nie. Dit is wel waar dat een van die DFT uitdrukkings vir die energie onbekend is en dit nie moontlik is om die benadering daarvan sistematies te verbeter nie. Wanneer die toepasbaarheid van DFT op oorgangsmetaalverbindings egter in ag geneem word, blyk dit die mees geskikte tegniek vir toepassing in hierdie ondersoek te wees.¹⁰⁵

2.6.3 Grensorbitalteorie en die Fukui-funksie

Molekuulmodelleringstegnieke kan gebruik word om inligting te bekom oor die elektronverspreiding van molekule. Die grensorbitalteorie^{106,107} is 'n nuttige metode om hierdie inligting te interpreteer en sodoende die reaktiwiteit van organiese verbindinge te voorspel of verklaar. Laasgenoemde teorie oorweeg slegs die belangrikste interaksies tussen molekuulorbitale, naamlik die gevulde molekuulorbitaal met hoogste energie (HOMO) van een reagens met die onge vulde molekuulorbitaal van laagste energie (LUMO) van 'n ander reagens.



Figuur 2.15 Voorstelling van HOMO's van eteen en die LUMO's van 'n vereenvoudigde Grubbs-tipe katalisator.

Figuur 2.15 toon die HOMO-orbitale van eteen en die LUMO-orbitale van 'n vereenvoudigde Grubbs-tipe katalisator. Volgens die grensorbitaalteorie sal reaksies plaasvind in die posisie en in die rigting wat maksimum oorvleueling van die HOMO en LUMO bewerkstellig.¹⁰⁷ Reaktiwiteit word ook deur die geometrie van die grensorbitale beïnvloed.¹⁰⁸ Bindingsvorming kan slegs plaasvind indien die geometrie van die grensorbitale voldoende oorvleueling van HOMO's en LUMO's moontlik maak, bv. 'n deel van die HOMO orbitaal oorvleuel met 'n deel van die LUMO orbitaal en vorm 'n binding.

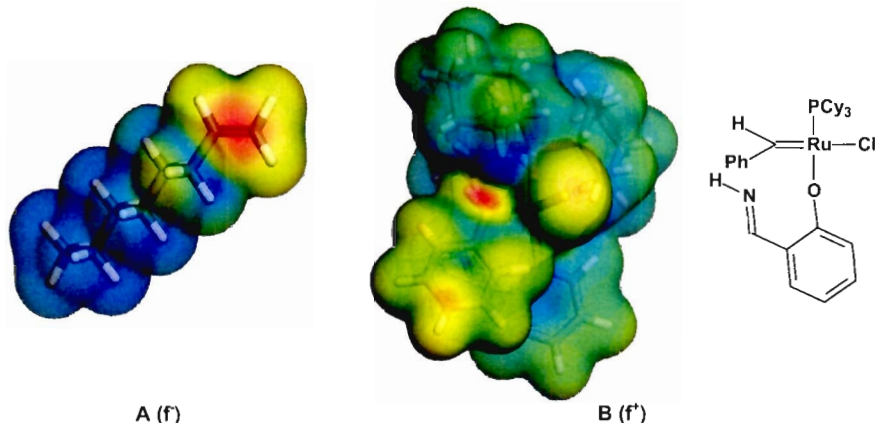
Wysigings aan die reagensgeometrieë wat die HOMO–LUMO-interaksie versterk, stabiliseer die oorgangstoestand en lei tot 'n vinniger reaksie. Nukleofiele met hoër-energie HOMO's en elektrofile met laer-energie LUMO's neig om meer reaktief te wees. Die mees energeties-gunstige oorgangstoestand vir enige reaksie is die een met die kleinste HOMO-LUMO-energiegaping.¹⁰⁶

Ontwikkeling van die Fukui-funksie is in 1984 deur Parr en Yang¹⁰⁹ gerapporteer. Hierdie funksie word vir die berekening van die reaktiwiteit van chemiese spesies gebruik.¹¹⁰ Die Fukui-funksie kan geïnterpreteer word as die sensitiwiteit van die elektrondigtheid van 'n molekule by verskillende punte vir 'n verandering in die aantal elektrone in die molekule. Hierdie sensitiwiteit van die ladingsdigtheid vir elektronwinst en elektronverlies word gemeet deur van vergelykings 2.1 en vergelyking 2.2 gebruik te maak.

$$f^+(r) = \frac{1}{\Delta N} (\rho_{N+1}(r) - \rho_N(r)) \quad 2.1$$

$$f^-(r) = \frac{1}{\Delta N} (\rho_N(r) - \rho_{N-1}(r)) \quad 2.2$$

In hierdie vergelykings stel N die aantal elektrone voor, $\rho_{N+1}(r)$, $\rho_N(r)$, en $\rho_{N-1}(r)$ is die elektrondigtheid van die negatief gelaaiete molekule, die neutrale molekule en die positief gelaaiete molekule onderskeidelik. f^+ en f^- is die nukleofiliese en elektrofiliese aanvalsreaktiwiteit. 'n Voorbeeld van 'n elektrondigtheidskaart (*electron density map*) waarop f^+ en f^- geplot is, word in Figuur 2.16 getoon. In Figuur 2.16 A dui die rooi gedeelte beskikbare elektrone aan, terwyl skets B se rooi gedeelte 'n tekort aan elektrone aandui. Dus sal die nukleofiel A aan die elektrofiel B bind waar die rooi gedeeltes die duidelikste is.

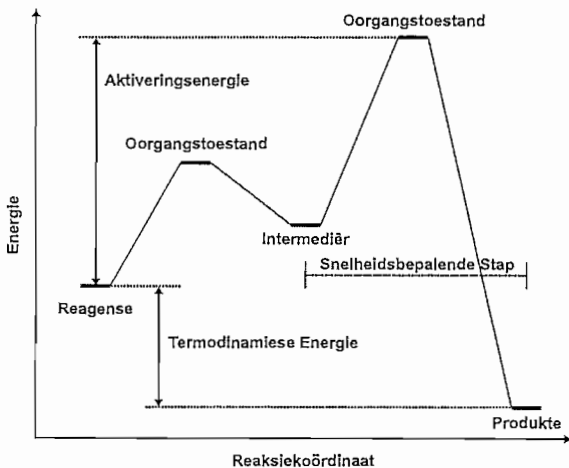


Figuur 2.16 Fukui-funksies wat die elektrofiliese en nukleofiliese aanvalsreaktiwiteit aandui.

2.6.4 Geometriese optimalisering en bepaling van oorgangstoestande

'n Potensiaalenergie-oppervlak (PES) is 'n wiskundige of grafiese voorstelling van die verwantskap tussen die geometrie en energie van 'n molekule of stelsel molekule.¹⁰² In die geval van molekule met twee of minder geometriese parameters, is die PES 'n lyn of oppervlak wat volledig voorgestel kan word. 'n Diatomiese molekule, soos H_2 , het byvoorbeeld slegs een geometriese parameter, naamlik die bindingslengte en kan deur 'n kurwe beskryf word as die energie teen die bindingslengte geplot word. Meestal het molekule egter meer as twee geometriese parameters en is meer as drie dimensies nodig om die PES voor te stel. Alhoewel hierdie PES nie volledig grafies voorgestel kan word nie, kan $E = f(q_1, q_2, q_3 \dots)$ as die verwantskap tussen energie (E) en die geometriese parameters ($q_1, q_2, q_3 \dots$) neergeskryf word. Om grafiese voorstelling moontlik te maak, word 'n snit of snitte deur die volledige PES gemaak en in drie of minder dimensies voorgestel.

Die punte met minimum energie en maksimum energie op 'n PES word stasionêre punte genoem. By 'n stasionêre punt is $\partial E / \partial q = 0$ vir alle waardes van q . Tydens geometriese optimalisering word daar gepoog om die globale minimum van die PES te vind wat ooreenstem met die laagste energie van 'n molekule. Dit kan egter gebeur dat slegs 'n lokale minimum gevind word en daarom moet die aanvanklike struktuurraaikooft goed deurdag wees. 'n Chemiese reaksie kan ook deur 'n PES voorgestel word. In hierdie geval verteenwoordig minima stabiele of metastabiele toestande, terwyl maksima met oorgangstoestande in verband gebring kan word. 'n Voorbeeld¹¹¹ van 'n PES-profiel word in **Figuur 2.17** gegee. Die konstruksie van hierdie grafiek maak dit moontlik om oorgangstoestandgeometrië en -energieë direk te verkry.



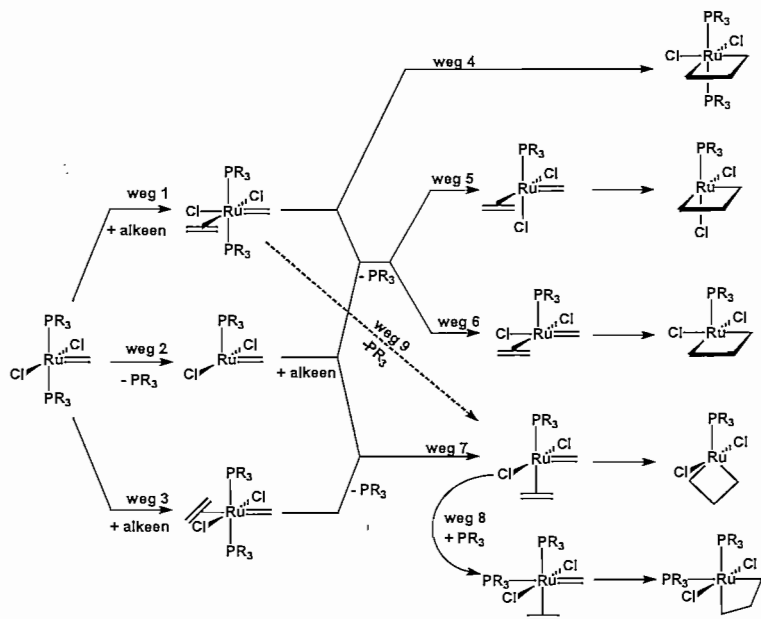
Figuur 2.17 Diagrammatiese voorstelling van 'n PES-profiel.

Die aktiveringsenergie is die minimum hoeveelheid energie wat nodig is vir die reaksie om plaas te vind. In Figuur 2.17 is die aktiveringsenergie van die algehele reaksie die verskil tussen die energie van die reagense en die oorgangstoestand met die grootste energie. Die intermediër op die grafiek verwys na 'n spesie wat vorm tydens die reaksie, maar te onstabiel is om te isoleer. Die snelheidsbepalendestap is die elementêre stap met die grootste aktiveringsenergie.

2.6.5 Modelling in alkeenmetatese

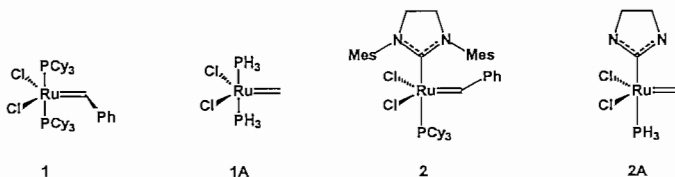
Ten spyte van algemene konsensus oor die dissosiatiewe aard^{3,70,112-114} van die metatesemeganisme van ruteniumkarbeenkomplekse, is die fyner detail deur verskeie navorsingsgroepe bestudeer. Adlhard en Chen¹¹⁵ gee 'n grafiese opsomming van die verskillende meganismes vir alkeenmetatese wat uit hierdie eksperimentele ondersoeke en modelleringstudies voortvloeit (Skema 2.16).

Die meganismes in Skema 2.16 kan as assosiatief of dissosiatief gekategoriseer word. Tydens die assosiatiewe meganisme bly beide fosfenligande gebind aan die kompleks. Die skema beeld ook verskeie dissosiatiewe meganismes waar 'n fosfenligand dissosieer voor of na assosiasie van die alkeen met die kompleks. Hierdie dissosiatiewe meganismes kan verder verdeel word op grond daarvan of die alkeen cis of trans ten opsigte van die fosfenligand koördineer.



Skema 2.16 Moontlike stappe in die meganisme vir alkeenmetatese.¹¹⁵

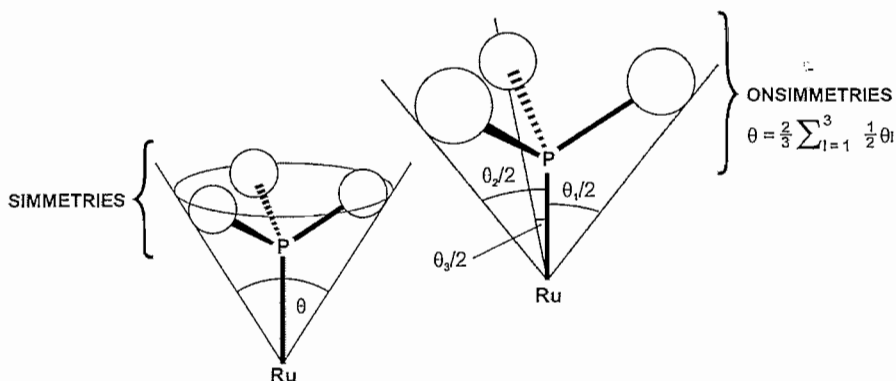
Molekuulmodelleringstegnieke is by uitnemendheid geskik om reaksiemeganismes te ondersoek omdat inligting oor onstabiele oorgangstoestande en intermediêre bekom kan word. Aanvanklik is die meerderheid modelleringstudies uitgevoer deur van vereenvoudigde modelsisteme gebruik te maak. Strukture 1A en 2A is byvoorbeeld vereenvoudigings van Grubbs I (1) en Grubbs II (2) waarin PH_3 in die plek van PCy_3 en metilideen in die plek van die bensilideen gebruik word.



Meier en medewerkers^{116,117} het byvoorbeeld DFT-vlak molekuuldinamiese studies op 1A uitgevoer om reaksieweë 1 \rightarrow 4 en 2 \rightarrow 6 (Skema 2.22) te ondersoek. Daar is bevind dat die reaktiwiteit van die 14-elektronkompleks B hoër is as vir die 16-elektronkompleks A. Die resultate het aspekte van die voorgestelde meganisme¹¹⁸, soos die dissovasie van 'n fosfenligand en die vorming van 'n metallasiklobutaanspesie, ondersteun. Vyboishchikov en medewerkers¹¹⁹ het die assosiatiewe reaksieweg 1 \rightarrow 4 asook die cis- en trans-dissoasiatiewe reaksieweë 2 \rightarrow 5 en 2 \rightarrow 7

ondersoek vir sowel die eerstegenerasie en tweedegenerasie vereenvoudigde sisteme. Die studie het 'n duidelike voorkeur vir reaksieweg $2 \rightarrow 7$, waarin die alkeen in die trans-posisie koördineer, aan die lig gebring. Hierdie voorkeur word waargeneem omdat hoër energie nodig is vir alkeenkoördinasie in ander gevalle.

Alhoewel die vereenvoudigde modelsisteme bygedra het om die alkeenmetatesemeganisme te ontsyfer, kan die modelleringsresultate nie sonder voorbehoud na werklike sisteme geëkstrapoleer word nie. Tsipis en medewerkers¹²⁰ het byvoorbeeld bevind dat die dissosiasie-energie van die PH_3 -groep in **2A** meer is as in **1A** terwyl eksperimentele resultate die omgekeerde toon. Vereenvoudigde sisteme neem nie die steriese en elektroniese invloede van die ware ligande en substrate in ag nie. Die grootte van die fosfiengroep, soos benader deur die Tolmankeëlhoek (θ , **Figuur 2.18**)¹²¹, is byvoorbeeld 170° vir die PCy_3 -groep en 87° vir die PH_3 -groep. Die elektroniese eienskappe sowel as die gemak waarmee ligande van konformasie kan verander, het 'n groot invloed op die katalisatorstabiliteit en -reaktiwiteit.^{122,123}

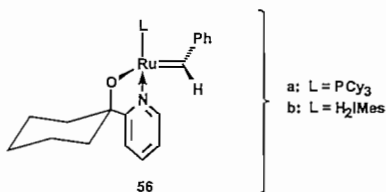


Figuur 2.18 Bepaling van die Tolmankeëlhoek.

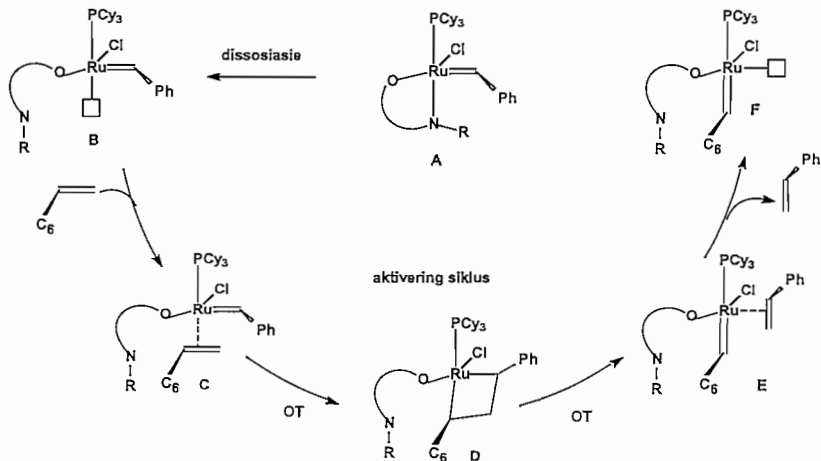
Molekuulmodellering is gebruik om die metatesemeganisme van werklike katalisators te ondersoek. Verskeie studies het slegs gefokus op die dissosiatiewe reaksieweg $2 \rightarrow 7$ ^{113,120,124} (**Skema 2.16**) of het die gevolgtrekking gemaak dat reaksieweg $2 \rightarrow 7$ meer gunstig as weg $1 \rightarrow 4$ ¹²⁵ is. Daar is selfs 'n meer energeties-gunstige reaksieweg $2 \rightarrow 7 \rightarrow 8$ voorgestel.¹²⁶ Die ligandbindingsenergie is vir Grubbs I- en Grubbs II-katalisatore bereken.¹²⁰ Anders as in die geval van die vereenvoudigde sisteem, het die resultate bevestig dat die PCy_3 sterker aan die rutenium van die Grubbs II-tipe katalisatore bind as wat in Grubbs I die geval is. Dit stem ooreen met eksperimentele waarnemings.¹²⁴ Die berekende energieë en geometrieë vir die sleuteltoegangstoestande dui daarop dat die vorming van die ruteniumsiklobutaanintermediër die snelheidsbepalende stap is. In ooreenstemming met eksperimentele waarnemings, is daar uit

modelleringstudies afgelei dat die reaksie vinnig sal wees nadat fosfiendissosiasie van die katalisator plaasgevind het.¹²⁰ Cavallo¹²⁴ het op substituerde, ligande en oplosmiddeleffekte gefokus en het aangedui dat die oplosmiddel slegs die fosfiendissosiasie fasiliteer en geen effek op die alkeenkoördinasie het nie.

DFT-studies¹²⁷ is gebruik om die moontlike metatesemeganismes van ruteniumkatalisatore met hemilabiele piridinielalkolatoiligande, soos byvoorbeeld **56**, met mekaar te vergelyk. Die studies het aangetoon dat die meganismes vir die eerste- en tweedegerasie van hierdie katalisatore moontlik verskillend is. Hierdie bevinding is deur KMR-studies¹²⁷ ondersteun.



Geen modelleringstudies oor Schiffbasiskatalisatore of imienligandkatalisatore is in die literatuur gevind nie. In die huidige studie is die dissosiasie van die stikstofligand sowel as die aktiveringsiklus van die katalisator gemodelleer, soos in die siklus van **Skema 2.17** voorgestel.



Skema 2.17 Aktiveringsiklus vir 'n O,N-hemilabiele Grubbs-tipe katalisator.

2.7 Verwysings

1. Haim, A., *J. Chem. Ed.*, 1989, **66**, 935
2. Shriver, D.F. en Atkins, P.W., 1999. *Inorganic Chemistry*, 3de. uitg., Oxford: Oxford University Press
3. Sanford, M.S. en Ulman, M.G., R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 749
4. Diver, S.T., *Coordination Chemistry Reviews* 2007, **251**, 671
5. Heaton, B., 2005. *Mechanisms in Homogeneous Catalysis- A Spectroscopic Approach*, Weinheim: Wiley-VCH
6. Augustine, R.L., 1995. *Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist*, New York: Marcel Dekker
7. Gates, B.C., in *Encyclopedia of Chemical Technology*, Catalysis, Vol. 5, p. 201, Wiley, New York, 1992
8. Adlhart, C., *Intrinsic Reactivity of Ruthenium Carbenes: A Combined Gas Phase and Computational Study*, Thesis, (Eidgenössische Technische Hochschule Zurich), Munich, Germany, 2003
9. Singh, O.M., *J. Sci. Ind. Res.*, 2006, **65**, 957
10. Schneider, V. en Frolich, P.K., *Ind. Eng. Chem.*, 1931, **23**, 1405
11. Eleuterio, H.S., *J. Mol. Catal.*, 1991, **65**, 55
12. Peters, E.F. en Everling, B.L., 1960, Catalysts and their preparation, Patent: US 2 963 447
13. Banks, R.L. en Bailey, G.C., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1964, **3**, 170
14. Calderon, N., Chen, H.Y. en Scott, K.W., *Tet. Lett.*, 1967, **8**, 3327
15. Calderon, N., Ofstead, E.A., Ward, J.P., Judy, W.A. en Scott, K.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 4133
16. Mol, J.C., Moulijn, J.A. en Boelhouwer, C., *Chem. Commun.*, 1968, 633
17. Murdzek, J.S. en Schrock, R.R., *Organometallics*, 1987, **6**, 1373
18. Schrock, R.R., Murdzek, J.S., Bazan, G.C., Robbins, J., DiMare, M. en O'Regan, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 3875
19. Teng, X., Cefalo, D.R., Schrock, R.R. en Hoveyda, A.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 10779
20. Nguyen, S.T., Johnson, L.K. en Grubbs, R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 3974
21. Grubbs, R.H., *Tetrahedron Lett.*, 2004, **60**, 7117
22. Nicolaou, K.C., Bulger, P.G. en Sarlah, D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 4490
23. Grubbs, R.H., *J. Macromol. Sci. - Pure Appl. Chem.*, 1994, **A31**, 1829
24. Tmka, T.M. en Grubbs, R.H., *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 18
25. Novak, B.M. en Grubbs, R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 960
26. Nguyen, S.T., Johnson, L.K. en Grubbs, R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 3947

27. Nguyen, S.T. en Grubbs, R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 9858
28. Schwab, P., Grubbs, R.H. en Ziller, J.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 100
29. Ackermann, L., Fürstner, A., Weskamp, T., Kohl, F.J. en Herrmann, W.A., *Tet. Lett.*, 1999, **40**, 4787
30. Huang, J., Schanz, H.-J., Stevens, E.D. en Nolan, S.P., *Organometallics*, 1999, **18**, 2370
31. Scholl, M., Trnka, T.M., Morgan, J.P. en Grubbs, R.H., *Tet. Lett.*, 1999, **40**, 2247
32. Weskamp, T., Kohl, F.J., Hleringer, W., Gleich, D. en Herrmann, W.A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, **38**, 2416
33. Scholl, M., Ding, S., Lee, C.W. en Grubbs, R.H., *Org. Lett.*, 1999, **1**, 953
34. Huang, J., Stevens, E.D., Nolan, S.P. en Petersen, J.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 2674
35. Trnka, T.M., Morgan, J.P., Sanford, M.S., Wilhelm, T.E., Scholl, M., Choi, T.L., Ding, S., Day, M.W. en Grubbs, R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 2546
36. Chang, S., II, L.J., Wang, C., Henling, L.M. en Grubbs, R.H., *Organometallics*, 1998, **17**, 3460
37. de Clercq, B. en Verpoort, F., *Tet. Lett.*, 2001, **42**, 8959
38. de Clercq, B. en Verpoort, F., *Tet. Lett.*, 2002, **43**, 9101
39. Opstal, T. en Verpoort, F., *Synlett.*, 2002, 935
40. Ledoux, N., Allaert, B., Schaubroeck, D., Monsaert, S., Drozdak, R., Voort, P.V.D. en Verpoort, F., *J. Organomet. Chem.*, 2006, **691**, 5482
41. Opstal, T. en Verpoort, F., *New J. Chem.*, 2003, **27**, 257
42. Denk, K., Fridgen, J. en Herrmann, W.A., *Adv. Synth. Catal.*, 2002, **344**, 666
43. Pearson, R.G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3533
44. Drozdak, R., Allaert, B., Ledoux, N., Dragutan, I., Dragutan, V. en Verpoort, F., *Coordination Chemistry Reviews*, 2005, **249**, 3055
45. Drozdak, R., Allaert, B., Ledoux, N., Dragutan, I., Dragutan, V. en Verpoort, F., *Adv. Synth. Catal.*, 2005, **47**, 1721
46. Jeffrey, J.C. en Rauchfuss, T.B., *Inorganic Chemistry*, 1978, **18**, 2658
47. Osborne, R.R. en McWhinnie, W.R., *J. Chem. Soc. (A)*, 1968, 2153
48. Lindner, E., *Coord. Chem. Rev.*, 1996, **155**, 145
49. Meyer, W.H., Brull, R., Raubenheimer, H.G., Thompson, C. en Kruger, G.J., *J. Organomet. Chem.*, 1998, **553**, 83
50. Herrmann, W.A., Lobmaier, G.M., Priemeier, T., Mattner, M.R. en Scharbert, B., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1997, **117**, 455
51. Adams, J.P. en Robertson, G., *Contemporary Organic Synthesis*, 1997, 183
52. Adams, J.P., *Contemporary Organic Synthesis*, 1997, 517
53. Robertson, G.M., in *Organic Functional Group Transformations*, Katritzky, A.R., Meth-Cohn, O., and Rees, C.W., Eds., Imines and their N-substituted derivatives, Vol. 3, p. 404, 1995

54. Smith, M.B. en March, J., 2007. *Advanced Organic Chemistry – Reactions, Mechanisms and Structure*, 6th ed, Hoboken, N.J.: Wiley
55. de Clercq, B. en Verpoort, F., *J. Organomet. Chem.*, 2003, **672**, 11
56. Grubbs, R.H., 2003. *Handbook of metathesis*, Weinheim, Germany: Wiley VCH
57. Jordaan, M., *Experimental and Theoretical investigation of New Grubbs-type Catalysts for the Metathesis of Alkenes*, (Noordwes-Universiteit), Potchefstroom, 2007
58. Steed, W.J. en Atwood, J.L., 2009. *Supramolecular Chemistry*, 2de uitg., New York: Wiley
59. Hancock, R.D., *Pure Appl. Chem.*, 1986, **58**, 1445
60. Hancock, R.D., *Acc. Chem. Res.*, 1990, **23**, 253
61. Burrows, A., *Science Progress*, 2002, 199
62. de Clercq, B. en Verpoort, F., *Adv. Synth. Catal.*, 2002, **344**, 639
63. Lewandos, G.S. en Pettit, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 7087
64. Grubbs, R.H. en Brunck, T.K., *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 2538
65. Biefeld, C.G., Eick, H.A. en Grubbs, R.H., *Inorg. Chem.*, 1973, **12**, 2166
66. Herrisson, J.L. en Chauvin, Y., *Makromol. Chem.*, 1971, **141**, 161
67. Casey, C.P. en Burkhardt, T.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 7808
68. Katz, T.J. en McGinnis, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 1592
69. Deshmukh, P.H. en Blechert, S., *Dalton Trans.*, 2007, 2479
70. Sanford, M.S., Love, J.A. en Grubbs, R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 6543
71. Marchand, A.P., *Chem. Rev.*, 1989, **89**, 1011
72. Schleyer, P.V.R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 3292
73. Eaton, P.E. en Cole, T.W., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **962**, 3157
74. Masamune, S., Cuts, H. en Hogben, M.G., *Tet. Lett.*, 1966, 1017
75. Dauben, W.G. en Whalen, D.L., *Tet. Lett.*, 1966, 3743
76. Adachi, K., Naemura, K. en Nakazaki, M., *Tet. Lett.*, 1968, 5467
77. Eaton, P.E., Or, Y.S. en Branca, S.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 2134
78. Eaton, P.E., Cassar, L., Hudson, R.A. en Hwang, D.R., *J. Org. Chem.*, 1976, **41**, 1445
79. Cookson, R.C., Grundwell, E., Hill, R.R. en Hudec, J., *J. Chem. Soc.*, 1964, 3062
80. Dinger, M.B., Nieczypor, P. en Moi, J.C., *Organometallics*, 2003, **22**, 5291
81. Forman, G.S., McConnell, A.E., Hanton, M.J., Slavin, A.M.Z., Tooze, R.P., Janse van Rensburg, W., Meyer, W.H., Dwyer, C., Kirk, M.M. en Serfontein, D.W., *Organometallics*, 2004, **23**, 4824
82. Sasaki, T., Eguchi, S. en Kiriyama, T., *Tet. Lett.*, 1971, **28**, 2651

2. Literatuuroorsig

83. Sasaki, T., Eguchi, S. en Kiriyama, T., *Tet. Lett.*, 1974, **30**, 2707
84. Marchand, A.P., Arney, B.E., Dave, P.R., Satyanarayana, N., Watson, W.H. en Nagl, A., *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 2644
85. Kassiou, M., Nguyen, V.H., Knott, R., Christie, M.J. en Hambley, T.W., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 1996, **6**, 595
86. Liu, X., Mattner, F., Katsifis, A., Christie, M. en Kassiou, M., *Medicinal Chemistry* 2005, 31
87. Francis, J.A., Bott, S.G. en Barron, A.R., *Dalton Trans.*, 1998, **3305**,
88. Ramachandran, K.I., Deepa, G. en Namboori, K., 2008 **Computational Chemistry and Molecular Modeling. Principles and Applications**, Berlin: Springer-Verlag, p. 1
89. Comba, P., Hambley, T.W. en Martin, B., 2009. **Molecular Modeling of Inorganic Compounds**, 3de uitg., Weinheim: Wiley-VCH
90. Young, D.C., 2001. **Computational Chemistry. A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems**, New York: Wiley
91. Zimmer, M., *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 2629
92. Schrödinger, E., *Ann. Phys.*, 1926, **79**, 361
93. Hartree, D.R., *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 1928, **24**, 89
94. Onbekend, Ab initio quantum chemistry methods. [Web]
http://en.wikipedia.org/wiki/Ab_initio_quantum_chemistry_methods#cite_note-levine-0 [Datum van gebruik: 29 September 2009]
95. Young, D.C., 2001. **Computational Chemistry. A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems**, New York: Wiley, p. 32
96. Ziegler, T., *Chem. Rev.*, 1991, **91**, 651
97. Hohenberg, P. en Kohn, W., *Physical Review*, 1964, **136**, B864
98. Smith, G.T., P. R. Mallinson, P.R., Frampton, C.S., Farrugia, L.J., Peacock, R.D. en Howard, J.A.K., *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 5028
99. Glusker, J.P., Lewis, M. en Rossi, M., 1994. **Crystal Structure and Analysis for Chemists and Biologists**, Hoboken, N.Y.: Wiley-VCH
100. Ramachandran, K.I., Deepa, G. en Namboori, K., 2008 **Computational Chemistry and Molecular Modeling. Principles and Applications**, Berlin: Springer-Verlag, p. 172
101. He, Y., Gräfenstein, J., Kraka, E. en Cremer, D., *Mol. Phys.*, 2000, **98**, 1639
102. Lewars, E., 2004. **Computational Chemistry - Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics**, New York: Kluwer Academic Publishers, p. 9
103. Frenking, G., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1997, 1653
104. Koch, W. en Holthausen, M., 2000. **A Chemist's Guide to Density Functional Theory**, New York: Wiley
105. Sosa, C., Andzheim, J., Elkin, B.C., Wimmer, E., Dobbs, K.D. en Dixon, D.A., *J. Phys. Chem.*, 1992, **96** 6630
106. Fleming, I., 1976. **Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions**, Chichester: John Wiley & Sons

107. Fukui, K., *Acc. Chem. Res.*, 1971, **4**, 57
108. Fujimoto, H., Inagaki, S. en Fukui, K., *J. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 2670
109. Parr, R.G. en Yang, W., *J. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 4049
110. Fukui, K., Yonezawa, T. en Shingu, H., *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 722
111. Janse van Rensburg, W., *Contrathermodynamic isomerisation of internal olefins by exploring the migratory aptitude of various substrates. The significance of concurring molecular modeling*, Ph.D.-proefschrift, (UOFS), 2001
112. Adlhart, C., Volland, M.A.O., Hofmann, P. en Chen, P., *Helv. Chim. Acta.*, 2000, **83**, 3306
113. Adlhart, C., Hinderling, C., Baumann, H. en Chen, P., *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 8204
114. Hinderling, C., Adlhart, C. en Chen, P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37**, 2685
115. Adlhart, C. en Chen, P., *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 3496
116. Aagaard, O.M., Meier, R.J. en Buda, F., *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 7174
117. Meier, R.J., Aagaard, O.M. en Buda, F., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, **160**, 189
118. Dias, E.L., Nguyen, S.T. en Grubbs, R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 3887
119. Vybolshchikov, S.F., Bühl, M. en Thiel, W., Prof., *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 3962
120. Tsiipis, A.C., Orpen, A.G. en Harvey, J.N., *Dalton Trans.*, 2005, 2849
121. Tolman, C.A., *Chem. Rev.*, 1977, **77**, 313
122. Dinger, M.B. en Mol, J.C., *Adv. Synth. Catal.*, 2002, **366**, 671
123. Stüer, W., Wolf, J. en Werner, H., *J. Organomet. Chem.*, 2002, **641**, 203
124. Cavallo, L., *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 8965
125. Fomine, S., Vargas, S.M. en Tlenkopatchev, M.A., *Organometallics*, 2003, **22**, 93
126. Bernardi, F., Bottoni, A. en Miscione, G.P., *Organometallics*, 2003, **22**, 940
127. Jordaan, M. en Vosloo, H.C.M., *Adv. Synth. Catal.*, 2007, **349**, 184

3. Eksperimenteel

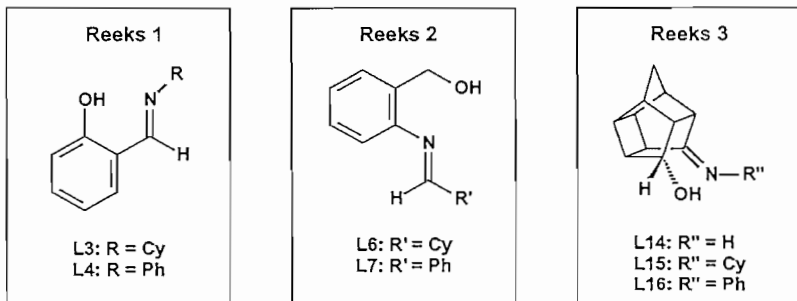
3.1 Analitiese apparaat

Opname	Apparaat
Smeltpunt	Büchi smeltpuntapparaat B-540
Infrarooi	Nicolet FTIR 550 spektrofotometer of Bruker Tensor 27 spektrofotometer
GC-MS	Agilent 6890N GC toegerus met 'n Agilent 7683 outomatiese monsternemer, ZB-1 kapillêre kolom en 'n Agilent 5973 MSD
KMR	Varian Gemini 300 MHz of Bruker Avance III Ultra Shield 600 MHz
GC	Agilent 6890N GC toegerus met 'n Agilent 7683 outomatiese monsternemer en 'n HP-5 kapillêre kolom
SEM	Skandeerelektronmikroskoop met geïntegreerde Oxford Inca 400 Insight EDS (Energiedispersiespektroskopie) FEI Quanta 200 ESEM

Spektra van verbinding word gegee in Bylaag A.

3.2 Sintese van ligande¹

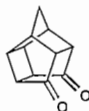
Daar is drie verskillende reekse imienligande geselekteer om te sintetiseer, soos in Figuur 3.1 aangedui. Die verbinding is gebaseer op Schiffbasisligande, soos deur Chang en medewerkers¹ vir sintese van gemodifiseerde Grubbs-tipe katalisatore gebruik.



Figuur 3.1 Verskillende imienreekse. Ligande L6, L14, L15 en L16 is nie in die literatuur bekend nie, terwyl L3², L4³ en L7⁴ reeds gesintetiseer is.

3.2.1 Bereiding van 11-hidroksipentasielo-[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}] undekaan-8-oon (3)

3.2.1.1 Sintese van pentasielo[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]undekaan-8,11-dioon⁵ (37)



37

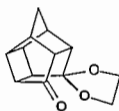
Die p-bensokinoon is gesuiwer deur dit in dichloormetaan op te los en met mangaandioksied te behandel. Dit is vir 6 ure by kamertemperatuur geroer. Daarna is dit gefiltreer en die oplosmiddel is onder vakuüm verwyder. Suiwer p-bensokinoon is verkry. Disiklopentadien is gekraak⁵ om siklopentadien te kry. Siklopentadien (5.000g, 75.643mmol) is saam met p-bensokinoon (8.177g, 75.643mmol) in 300cm³ metanol opgelos en vir 12 ure by kamertemperatuur in die donker geroer. Verwydering van die oplosmiddel teen verminderde druk het die Diels-Alderadduk laat uitkristalliseer. Die metode van Cooksen en medewerkers⁵ is gewysig deurdat die Diels-Alderadduk (12.386g, 71.102mmol) in asetoon opgelos is en met 'n mediumdrukklamp vir 3 ure bestraal is. Die asetoon is onder verminderde druk verwyder waarna suiwer dioon deur kontinue ekstraksie met heksaan as ekstraheermiddel verkry is (11.356g, 91.2%, smeltpunt 245.0°C). Die spektra vergelyk goed met die van die literatuur⁵ en die smeltpunt stem ooreen met die literatuurwaarde⁵.

IR_{Nicolet} ν_{maks} : 3443, 2992, 2931, 2868, 1754, 1725, 1190, 1059, 1041, 456cm⁻¹.

GC-MS: m/z 174 (M^+).

KMR data van 37 is identies aan 'n outentieke monster.

3.2.1.2 Sintese van die mono-etileenasetaal⁶ van pentasielo[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]undekaan-8,11-dioon (48)



48

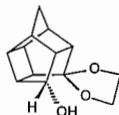
'n Mengsel van die dioon 37 (16.827g, 96.60mmol), etileenglikol (6.007g, 96.78mmol), p-tolueensulfoonsuur (0.125g, 0.73mmol) en benseen (85cm³) is vir 5 ure onder Dean-Stark-toestande gerefliks terwyl dit magneties geroer is. Die reaksiemengsel is afgekoel en stadig in 50cm³ yskoue 10% natriumkarbonaat uitgegooi. Die ru-produk is met dichloormetaan geëkstraheer waarna die oplosmiddel verwyder is. Rekrystalisasie van die ru-produk uit heksaan lewer 'n wit kristallyne produk (48) (16.868g, 80.3%, smeltpunt 73°C).

IR_{Nicolet} ν_{maks} : 3442 (OH), 2980, 2932, 2863, 1747 (C=O), 1342, 1097, 1041, 1007, 938 cm^{-1} .

GC-MS: m/z 218 (M^+).

KMR data van 48 is identies aan 'n outentieke monster.

3.2.1.3 Sintese van die hidroksiasetaal⁶ van pentasiklo-[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]undekaan-8,11-dioon (57)



57

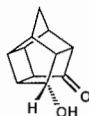
Ketaal 48 (14.308g) is opgelos in etanol (160 cm^3) waarna natriumboorhidried (4.943g, opgelos in 40 cm^3 water) stadig by 0°C (ysbad) bygevoeg is. Die reaksie is vir 2 ure in die ysbad gelaat en daarna 'n verdere 2 ure by kamertemperatuur geroer. 'n 3% HCl-oplossing (100 cm^3) is versigtig by die reaksiemengsel gevoeg. Die reaksiemengsel is met dichloormetaan geëkstraheer en oor anhidriese natriumsulfaat gedroog waarna die oplosmiddel onder verminderde druk verwyder is. Die produk is 'n kleurlose olie (kookpunt 180°C by 10.25mmHg, 13.705g, 94.9%).

IR_{Nicolet} ν_{maks} : 3456, 2964, 2864, 1452, 1345, 1297, 1276, 1115, 1094, 1037, 1010 cm^{-1} .

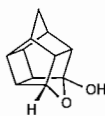
GC-MS: m/z 220 (M^+).

KMR data van 57 is identies aan 'n outentieke monster.

3.2.1.4 Sintese van 11-hidroksipentasilko-[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]undekaan-8-oon (3)⁷



3



3a

Hidroksiketaal 57 (4.829g) is in 10 cm^3 THF opgelos daarna is 50 cm^3 van 'n 10% HCl-oplossing bygevoeg en vir 1.5 uur gerefluks. Die produk 3 is met dichloormetaan geëkstraheer en oor anhidriese natriumsulfaat gedroog waarna die oplosmiddel onder verminderde druk verwyder is. Die produk het 'n wit kristallyne voorkoms (3.222g, 83.4%, smeltpunt 220.6°C).

IR_{Nicolet} ν_{maks} : 3378 (OH), 2956, 2859, 1740, 1729, 1714, 1338 cm^{-1} .

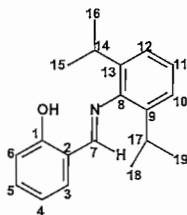
GC-MS: m/z 176 (M^+).

$^{13}\text{C-KMR}_{300\text{MHz}}$ chemiese verkuïwing vanaf TMS [CDCl_3]: δ_{C} 219.443 (C), 119.230 (C), 81.542 (CH), 72.058 (CH), 56.085 (CH), 54.821 (CH), 54.181 (CH), 49.808 (CH), 45.790 (CH), 45.155 (CH), 44.747 (CH), 44.575 (CH), 43.358 (CH_2), 43.217 (CH), 43.005 (CH), 42.016 (CH), 41.833 (CH), 41.557 (CH), 41.511 (CH), 40.550 (CH), 38.335 (CH_2), 36.804 (CH).

(Vanweë die kompleksiteit van die $^1\text{H-KMR}$, word die pieke nie hier aangetoon nie. Die protone op die twee isomere kan nie onderskeel word nie, omdat daar nie 'n Intensiteitsverskil tussen die twee isomeerpieke is nie. Die spektrum is wel aangeheg in Bylaag A.)

3.2.2 Bereiding van ligande

3.2.2.1 Sintese van 2-[[[(2,6-diisopropielfeniel)imino]metiel]fenol¹ (L1)



L1

Salisielaldehyd (0.810g, 6.63mmol) is saam met 2,6-diisopropielfenol (1.190g, 6.71mmol) in 80cm^3 etanol wat 5 druppels asynsuur bevat opgelos, waarna dit vir 3.5 ure gerefluks is terwyl dit magneties geroer is. Die oplosmiddel is grootliks (80%) onder verminderde druk verwyder, waarna die reaksiemengsel tot 0°C vir 40 minute afgekoel is. 'n Geel presipitaat het gevorm. Die geel presipitaat is filtreer en 'n ligte geel vastestof is as produk verkry (1.602g, 86%, smeltpunt $52.6 - 57.6^\circ\text{C}$).

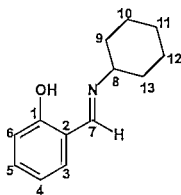
IR_{Bruker} ν_{maks} : 3064, 2963, 2871, 1627, 1579, 1494, 1463, 1438, 1387, 1279, 1175, 1149, 907, 813, 782, 752cm^{-1} .

GC-MS: m/z 281 (M^+).

$^{13}\text{C-KMR}_{600\text{MHz}}$ chemiese verkuïwing vanaf TMS [CDCl_3]: δ_{C} 166.617 (CH, C₇), 161.260 (C, C₁), 146.226 (C, C₂), 138.729 (C, C₈), 133.248 (CH, C₄), 132.235 (CH, C₆), 125.476 (CH, C₁₁), 123.280 (CH, C₁₀), 119.042 (CH, C₅), 118.725 (C, C₉), 117.366 (CH, C₃), 28.151 (CH, C₁₄, C₁₇), 23.538 (CH_3 , C₁₅, C₁₆, C₁₈, C₁₉).

$^1\text{H-KMR}_{600\text{MHz}}$ chemiese verkuïwing vanaf TMS [CDCl_3]: δ_{H} 13.118 – 12.993 (s, 1 x H, OH), 8.329 – 8.253 (s, 1 x H, H₇), 7.447 – 7.377 (d, 1 x H, H₆), 7.377 – 7.304 (t, 1 x H, H₅), 7.212 – 7.130 (m, 3 x H, H₁₀, H₁₁), 7.099 – 7.008 (d, 1 x H, H₃), 7.002 – 6.904 (t, 1 x H, H₄), 3.052 – 2.921 (hept, 2 x H, H₁₄, H₁₇), 1.208 – 1.132 (d, 12 x H, 4 x CH_3 , H₁₅, H₁₆, H₁₈, H₁₉).

3.2.2.2 Sintese van 2-[(sikloheksielimino)metiel]fenol (L3)



L3

Salisielaldehyd (5.000g, 40.94mmol) is saam met die sikloheksielamien (4.061g, 40.94mmol) in 80cm³ etanol wat 5 druppels asynsuur bevat opgelos, waarna dit geroer en vir 4 ure gerefluks is. Die reaksiemengsel is in water uitgegooi en die produk is met dichloormetaan geëkstraheer. Daarna is dit gedroog oor anhidriese natriumsulfaat en die oplosmiddel is onder verminderde druk verwyder. Die produk is 'n helder geel/oranje olie (kookpunt 172.9°C by 760mmHg, 6.906g, 83%).

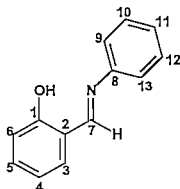
IR_{Nicolet} ν_{maks} : 3425, 2929, 2854, 1630, 1582, 1498, 1281, 755cm⁻¹.

GC-MS: m/z 203 (M⁺).

¹³C-KMR_{600MHz} chemiese verkuilwing vanaf TMS [CDCl₃]: δ_{C} 162.219 (C, C₇), 161.491 (C, C₁), 131.960 (CH, C₄), 131.050 (CH, C₆), 118.942 (C, C₂), 118.323 (CH, C₅), 117.063 (CH, C₃), 67.473 (CH, C₈), 34.310 (2 x CH₂, C₉, C₁₃), 25.532 (CH₂, C₁₁), 24.362 (2 x CH₂, C₁₀, C₁₂).

¹H-KMR_{600MHz} chemiese verkuilwing vanaf TMS [CDCl₃]: δ_{H} 13.868 – 13.636 (s, 1 x H, OH), 8.325 – 8.256 (s, 1 x H, H₇), 7.244 – 7.191 (t, 1 x H, H₄), 7.175 – 7.145 (d, 1 x H, H₆), 6.907 – 6.845 (d, 1 x H, H₃), 6.815 – 6.745 (t, 1 x H, H₅), 3.209 – 3.125 (m, 1 x H, H₈), 1.801 – 1.181 (4m, 10 x H, H₉ – H₁₃).

3.2.2.3 Sintese van 2-[(fenielimino)metiel]fenol (L4)



L4

Salisielaldehyd (5.000g, 40.94mmol) is saam met die anilien (3.813g, 40.94mmol) in 80cm³ etanol wat 5 druppels asynsuur bevat opgelos, waarna dit vir 2 ure gerefluks is terwyl dit magneties geroer is. Die reaksiemengsel is in water uitgegooi en die produk presipiteer uit. Die produk is uit petroleometer gerekristalliseer en 'n ligte geel kristallyne vastestof is as produk verkry (7.073g, 87.7%, smeltpunt 49.3 – 50.7°C).

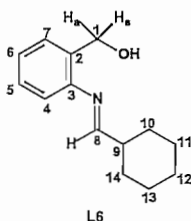
IR_{Bruker} ν_{maks} : 3433, 3055, 2926, 1617, 1590, 1572, 1484, 1455, 1400, 1277, 1186, 1150, 756 cm^{-1} .

GC-MS: m/z 197 (M^+).

$^{13}\text{C-KMR}_{600\text{MHz}}$ chemiese verkuiling vanaf TMS [CDCl_3]: δ_{C} 162.701 (C, C_7), 161.169 (C, C_1), 148.538 (C, C_8), 133.169 (CH, C_4), 132.303 (CH, C_6), 129.430 (CH_2 , C_{10}), 126.921 (CH, C_{11}), 121.197 (CH_2 , C_9), 119.238 (C, C_2), 119.083 (CH, C_5), 117.283 (CH, C_3).

$^1\text{H-KMR}_{600\text{MHz}}$ chemiese verkuiling vanaf TMS [CDCl_3]: δ_{H} 13.260 – 13.154 (s, 1 x H, OH), 8.586 – 8.478 (s, 1 x H, H_7), 7.359 – 7.323 (t, 2 x H, H_{10}), 7.321 – 7.264 (m, 2 x H, H_6 , H_4), 7.233 – 7.159 (m, 3 x H, H_{11} , H_9), 6.987 – 6.916 (d, 1 x H, H_3), 6.896 – 6.825 (t, 1 x H, H_5).

3.2.2.4 Sintese van 2-(2-[(1-sikloheksielmetileen)amino]feniel)metanol (L6)



Sikloheksaankarboksaldehyd (0.927g, 8.3mmol) is saam met 2-amino-bensielalkohol (1.008g, 8.2mmol) in 80 cm^3 etanol wat 5 druppels asynsuur bevat opgelos, waarna dit vir 2.3 ure gerefluks is terwyl dit geroer is. Die oplosmiddel is onder verminderde druk verwyder en 'n donker roomkleurige vastestof is as produk verkry (1.486g, 83.6%, smeltpunt 73.7 – 76.4 $^{\circ}\text{C}$).

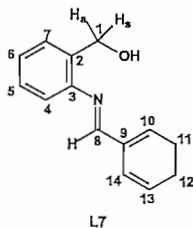
IR_{Nicolet} ν_{maks} : 3440 (OH), 3298, 2932, 2851, 1611, 1583, 1494, 1473, 1446, 1054, 938, 876, 774, 747, 723, 696, 649, 573, 508, 430 cm^{-1} .

GC-MS: m/z 217 (M^+).

$^{13}\text{C-KMR}_{600\text{MHz}}$ chemiese verkuiling vanaf TMS [CDCl_3]: δ_{C} 141.920 (C, C_3), 127.308 (CH, C_6), 124.946 (CH, C_7), 122.484 (C, C_2), 119.362 (CH, C_8), 116.997 (CH, C_4), 87.809 (CH, C_8), 67.778 (CH_2 , C_1), 42.163 (CH, C_9), 27.981 (CH_2 , C_{14}), 27.609 (CH_2 , C_{10}), 26.428 (CH_2 , C_{12}), 25.964 (CH_2 , C_{11}), 25.899 (CH_2 , C_{13}).

$^1\text{H-KMR}_{600\text{MHz}}$ chemiese verkuiling vanaf TMS [CDCl_3]: δ_{H} 7.024 – 7.069 (t, 1 x H, H_6), 6.871 – 6.906 (d, 1 x H, H_7), 6.742 – 6.784 (t, 1 x H, H_6), 6.633 – 6.669 (d, 1 x H, H_4), 4.886 – 4.934 (d, 1 x H, $J_{a,s} = 14.27$, H_1), 4.772 – 4.821 (d, 1 x H, $J_{a,s} = 14.27$, H_1), 4.296 – 4.328 (d, 1 x H, H_8), 3.608 – 4.132 (s, 1 x H, OH), 1.659 – 1.966 (3m, 5 x H op sikloheksielring), 1.557 – 1.630 (m, 1 x H, H_9), 1.107 – 1.318 (m, 5 x H op sikloheksielring).

3.2.2.5 Sintese van 2-(2-[[1-fenielmetileen]amino]feniel)metanol (L7)



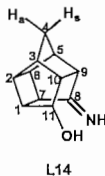
Bensaldehid (1.723g, 16.239mmol) is saam met 2-amino-bensielalkohol (2.000g, 16.239mmol) in 80cm³ etanol wat 5 druppels asynsuur bevat opgelos, waarna dit vir 48 ure gerefluks is terwyl dit geroer is. Die reaksiemengsel is tot 0°C afgekoel en die produk presipiteer uit. Die reaksiemengsel is afgefiltreer en 'n roomkleurige vastestof is as produk verkry (2.289g, 66.8%, smeltpunt 117.3 – 118°C).

IR_{Nicolet YmaKa}: 3407 (OH), 3334, 1613, 1490, 1367, 1258, 1088, 1067, 1045, 1024, 755, 743, 723, 698cm⁻¹.

GC-MS: *m/z* 211 (M⁺).

¹³C-KMR_{600MHz} chemiese verkuiwing vanaf TMS [CDCl₃]:δ_C 141.688 (C, C₃), 139.216 (C, C₉), 129.130 (CH, C₁₂), 128.702 (CH, C₁₁), 127.482 (CH, C₅), 126.572 (CH, C₁₀), 125.051 (CH, C₇), 122.242 (C, C₂), 119.851 (CH, C₆), 117.116 (CH, C₄), 85.309 (CH, C₈), 67.777 (CH₂, C₁).

¹H-KMR_{600MHz} chemiese verkuiwing vanaf TMS [CDCl₃]:δ_H 7.562 – 7.572 (d, 2 x H, H₁₀), 7.399 – 7.411 (d, 3 x H, H₁₁, H₁₂), 7.101 (t, 1 x H, H₅), 6.963 – 6.974 (d, 1 x H, H₇), 6.842 (t, 1 x H, H₆), 6.697 – 6.709 (d, 1 x H, H₄), 5.581 (s, 1 x H, H₈), 5.085 – 5.157 (d, 1 x H, J_{a,b} = 14.31, H₁), 4.908 – 4.982 (d, 1 x H, J_{a,b} = 14.31, H₁), 4.109 (s, 1 x H, OH).

3.2.2.6 Sintese van 11-hidroksipentasiiklo-[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]undekaan-8-imien (L14)

Die hidroksiketoon **3** (1.002g, 5.7mmol) is saam met 25% ammoniak (30cm³, oormaat) in 20cm³ etanol wat 5 druppels asynsuur bevat opgelos, waarby daar ook 2.000g ammoniumkarbobaat gevoeg is. Die reaksie is in die outoklaaf by 90–110°C vir 5 ure uitgevoer. Die reaksiemengsel is met dichloormetaan geëkstraheer. 'n Wit kristallyne produk is verkry nadat die oplosmiddel met 'n roteerverdamper verwyder is (0.745g, 74.8%, smeltpunt 141.2 – 150.9°C).

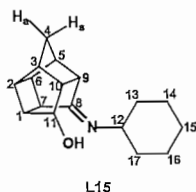
$IR_{Nicolet} \nu_{maks}$: 3387, 3317, 2960, 2860, 1621, 1373, 1006, 887, 859 cm^{-1} .

GC-MS: m/z 175 (M^+).

^{13}C -KMR_{600MHz} chemiese verkuïwing vanaf TMS [$CDCl_3$]: δ_C 106.353 (C, C₈), 83.070 (CH, C₁₁), 57.533 (CH, C₉/ C₃/ C₇), 55.191 (CH, C₁₀/ C₄/ C₆), 47.049 (CH, C₉/ C₃/ C₇), 44.940 (CH, C₁₀/ C₄/ C₆), 44.824 (CH, C₉/ C₃/ C₇), 43.519 (CH₂, C₄), 43.426 (CH, C₉/ C₂), 42.478 (CH, C₁₀/ C₄/ C₆), 41.494 (CH, C₉/ C₂).

1H -KMR_{600MHz} chemiese verkuïwing vanaf TMS [$CDCl_3$]: δ_H 4.585 (t, 1 x H, H₁₁), 2.882 – 2.700 (m, 3 x H, H₁₀, H₁₁, H₆), 2.623 – 2.545 (m, 2 x H, H₅, H₂), 2.427 – 2.327 (m, 3 x H, H₉, H₃, H₇), 2.111 (1 x OH, 1 x NH), 1.867 (d, 1 x H, J_{8,9} = 10.47, H₄), 1.508 (d, 1 x H, J_{8,9} = 10.47, H₄).

3.2.2.7 Sintese van 11-hidroksipentasiiklo-[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]undekaan-8-sikloheksielimien (L15)



Die hidroksiketoon 3 (1.422g, 8.08mmol) is saam met die sikloheksielamien (2.756g, oormaat) in 80 cm^3 etanol wat 5 druppels asynsuur bevat opgelos, waarna dit vir 48 ure gerefluks is terwyl dit gevoer is. Die reaksiemengsel is in water uitgegooi en 'n wit suspensie vorm wat met dichloormetaan geëkstraheer is. 'n Ligte geel olie wat na 'n tyd kristalyn word, is as produk verkry (1.431g, 68.9%, smeltpunt 54.4 – 58.2°C).

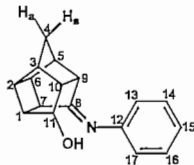
$IR_{Nicolet} \nu_{maks}$: 3385, 2963, 2919, 2852, 1740, 1725, 1629, 1447, 1361, 1332, 1146, 1009 cm^{-1} .

GC-MS: m/z 257 (M^+).

^{13}C -KMR_{600MHz} chemiese verkuïwing vanaf TMS [$DMSO$]: δ_C 109.048 (C, C₈), 80.921 (CH, C₁₁), 54.944 (CH, C₉), 53.756 (CH, C₁/ C₆/ C₁₀/ C₁₂), 51.635 (CH, C₁/ C₆/ C₁₀/ C₁₂), 44.519 (CH, C₇), 44.187 (CH, C₉/ C₃), 43.466 (CH, C₁/ C₆/ C₁₀/ C₁₂), 42.840 (CH₂, C₄), 42.530 (CH, C₃/ C₅), 41.318 (CH, C₁/ C₆/ C₁₀/ C₁₂), 40.857 (CH, C₂), 35.826 (CH₂, C₁₇), 35.565 (CH₂, C₁₄), 25.496 (CH₂, C₁₃), 25.064 (CH₂, C₁₅), 25.010 (CH₂, C₁₆).

1H -KMR_{600MHz} chemiese verkuïwing vanaf TMS [$DMSO$]: δ_H 4.443 (s, 1 x H, H₁₁), 3.328 (s, 1 x H, OH), 2.612 (m, 4 x H, H₁, H₆, H₁₀, H₁₂), 2.490 (m, 1 x H, H₂), 2.443 (m, 1 x H, H₉), 2.396 (m, 1 x H, H₇), 2.314 (m, 2 x H, H₃, H₅), 1.801 (dd, 1 x H, J = 10.26 Hz, H₄), 1.606 (m, 2 x H, H₁₃), 1.485 (m, 2 x H, H₁₄), 1.430 (dd, 1 x H, J = 10.26 Hz, H₄), 1.174 (m, 2 x H, H₁₆), 1.063 – 0.976 (m, 4 x H, H₁₇, H₆).

3.2.2.8 Sintese van 11-hidroksipentasiklo-[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}] undekaan-8-bensielimien (L16)



L16

Hidroksiketoon **3** (1.463g, 8.3mmol) is saam met anilien (1.548g, 16.6mmol) in 80cm³ etanol wat 5 druppels asynsuur bevat opgelos, waarna dit vir 44 ure geroer en gerefluks is. Die reaksiemengsel is in water uitgegooi waarna die presipitaat wat gevorm het gefiltreer is (1.481g, 71%, smeltpunt 139.1 – 141.5°C).

IR_{Nicolet} ν_{maks} : 3427, 3340, 2963, 2936, 1604, 1514, 1499, 1364, 1010, 994, 859, 698cm⁻¹.

GC-MS: m/z 251 (M⁺).

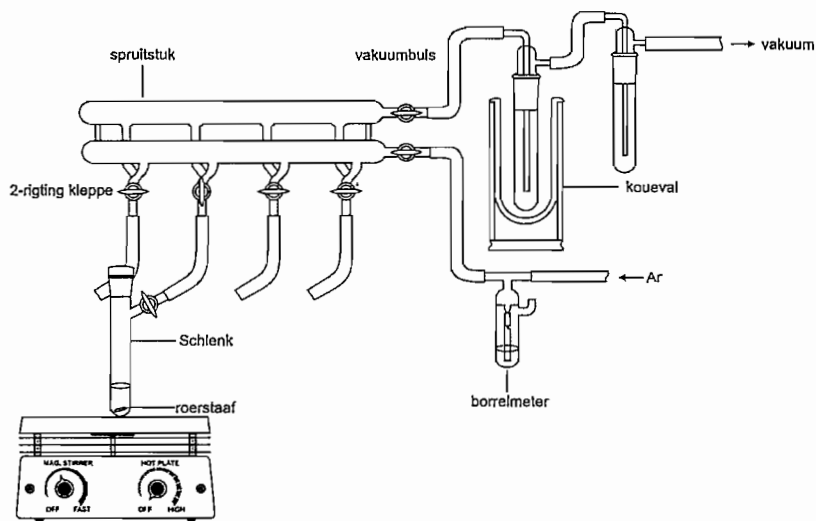
¹³C-KMR_{300MHz} chemiese verkuiling vanaf TMS [CDCl₃]: δ_{C} 144.507 (C, C₁₂), 128.804 (CH, C₁₃, C₁₇), 119.095 (CH, C₁₅), 116.494 (CH, C₁₄, C₁₆), 105.557 (C, C₈), 82.712 (CH, C₁₁), 55.949 (CH, C₁), 54.503 (CH, C₁₀), 44.876 (CH, C₃), 44.474 (CH, C₂), 44.414 (CH, C₇), 43.356 (CH₂, C₄), 42.884 (CH, C₅), 41.630 (CH, C₉), 41.478 (CH, C₆).

¹H-KMR_{300MHz} chemiese verkuiling vanaf TMS [CDCl₃]: δ_{H} 7.225 – 7.080 (m, 2 x H, H₁₃, H₁₇), 6.921 – 6.710 (m, 3 x H, H₁₄, H₁₅, H₁₆), 4.881 – 4.659 (t, 1 x H, H₁₁), 4.652 – 4.393 (s, 1 x H, OH), 3.023 – 2.759 (m, 4 x H, H₂, H₇), 2.743 – 2.554 (m, 2 x H, H₆, H₉), 2.519 – 2.344 (m, 2 x H, H₃, H₅), 1.988 – 1.834 (d, 1 x H, J_{a,s} = 14.54, H₄), 1.603 – 1.467 (d, 1 x H, J_{a,s} = 14.54, H₄).

3.3 Sintese van Grubbs-tipe katalisatore

Van die bereide ligande is daar litiumsoute en talliumsoute gemaak wat verder gebruik is om die katalisatore te sintetiseer. Al die reaksies vir die sintese van die litiumsoute, talliumsoute en die katalisatore, is onder Ar-atmosfeer uitgevoer deur van Schlenk- en vakuumentegnieke gebruik te maak. Die eksperimentele opstelling word skematies in **Figuur 3.2** voorgestel.

Die spruitstuk (*manifold*) is voorsien met tweerigtingkleppe wat dit moontlik maak om alternerend Ar en vakuum op dieselfde lyn te kan gebruik. Die vakuumllyn het 'n koueval en 'n val om oplosmiddels uit die pomp te hou. Die Ar-lyn beskik oor 'n borrelmeter met 'n eenrigtingklep wat halfgevol is met silikonolie sodat lug nie in die vloeibeheersistiem ingesuijg word nie.

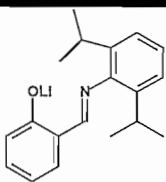
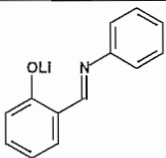
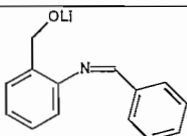
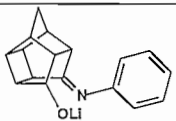


Figuur 3.2 Spruitstuk-opstelling vir sintese onder inerte atmosfeer.

3.3.1 Algemene prosedure vir die bereiding van litiumsoute

Die THF is gedroog deur dit vanaf natrium en bensofenoon te distilleer. 20cm^3 droë THF is onder Ar by 2mmol van die betrokke ligand in 'n Schlenkbuis gevoeg. Die opstelling soos in Figuur 3.2 is gebruik. 2mmol (0.9cm^3 van 2.5M in heksaan) butyllitium (BuLi) is drupsgewys onder Ar atmosfeer by hierdie reaksiemengsel gevoeg, terwyl die mengsel aanhoudend geroer is. Die reaksiemengsel is vir 'n verdere 2 ure onder Ar atmosfeer geroer. Die oplosmiddel is onder verminderde druk verwyder en onder Ar atmosfeer met $3 \times 10\text{cm}^3$ porsies pentaan gewas. Die sout is verder onder verminderde druk gedroog. Vanweë die onstabiliteit van die soute in lug en vog, is geen analises gedoen om die soute te karakteriseer nie. Die soute is dadelik gebruik vir die koppelingstap aan Grubbs I.

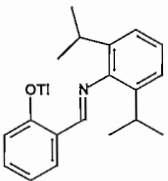
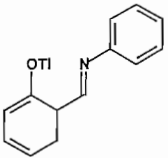
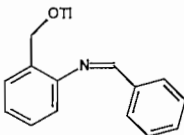
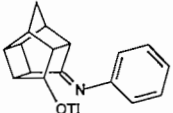
Tabel 3.1: Opsomming vir die bereiding van die litiumsoute

Sout	Massa ligand	Volume BuLi	% Opbrengs	Kleur van produk
 S1 _{Li}	0.563g	0.9cm ³ (2.5M)	83%	wit poeier
 S4 _{Li}	0.406g	0.9cm ³ (2.5M)	82%	liggeel poeier
 S7 _{Li}	0.423g	0.9cm ³ (2.5M)	95%	liggeel poeier
 S16 _{Li}	0.502g	0.9cm ³ (2.5M)	63.2%	wit poeier

3.3.2 Algemene prosedure vir die bereiding van talliumsoute¹

0.2cm³ Talliumetoksied (TIOEt) is in 5cm³ THF opgelos en drupsgewys by 'n oplossing van die imienligand (Tabel 3.2) in 10cm³ THF in 'n Schlenk by kamertemperatuur gevoeg. Die opstelling soos in Figuur 3.2 is gebruik. Daar het onmiddellik na die byvoeging 'n bruin presipitaat gevorm. Die reaksiemengsel is toegelaat om vir 2 ure by kamertemperatuur te roer, waarna die bruin presipitaat deur gebruik te maak van 'n GHP Acrodisc[®] 25 mm spuitfilter met 'n 0.45 μm GHP membraan verwyder is. Die filtraat se oplosmiddel is onder verminderde druk verwyder. Die vastestof is met 2 x 20cm³ porsies pentaan onder Ar atmosfeer gewas. Die sout is verder onder verminderde druk gedroog. Vanweë die onstabiliteit van die soute in lug en vog, is geen analises gedoen om die soute te karakteriseer nie. Die soute is dadelik gebruik vir die koppelingstap aan Grubbs I.

Tabel 3.2: Opsomming vir die bereiding van die talliumsoute

Sout	Massa ligand	Volume TIOEt	% Opbrengs	Kleur van produk
 S1 _{Ti}	0.563g	0.2cm ³	59.5%	liggeel poeier
 S4 _{Ti}	0.394g	0.2cm ³	98.67%	helder geel poeier
 S7 _{Ti}	0.846g	0.2cm ³	67.6%	dofgeel poeier
 S22 _{Ti}	0.302g	0.2cm ³	95.5%	wit poeier

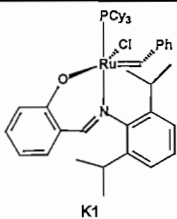
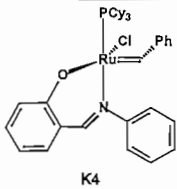
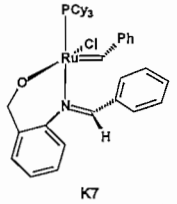
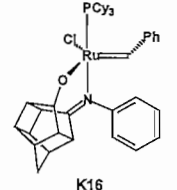
3.3.3 Algemene prosedure vir die bereiding van die katalisatore

Die betrokke ligandsout is onder Ar in 'n Schlenkbuis afgeweeë waarna die sout met Ar vir 2 minute gespoel is. Die Grubbs 1 katalisator is in lug afgeweeë en in dieselfde Schlenkbuis geplaas en met Ar gespoel. By die mengsel is 10cm³ droë THF gevoeg terwyl die oplossing voortdurend geroer is. Die reaksiemengsel is tot vir 2 dae geroer, terwyl dit met dunlaagchromatografie (DLC) gemonitor is. 'n Silikajel 60F254 dunlaagplaatjie met 'n dikte van 0.2mm is gebruik en 'n 2:1 verhouding etielasetaat tot petroleometer is as elueermiddel vir dunlaagchromatografie (DLC) gebruik. Die reaksie is gestop sodra die uitgangstofkol nie meer op DLC waarneembaar is nie. Die oplossing is gefiltreer met 'n GHP Acrodisc® 25 mm spuitfilter met 'n 0.45 µm GHP membraan om die katalisator van die TiCl₄ te skei. Die oplosmiddel is onder vakuüm verwyder en die residu is met

3. Eksperimenteel

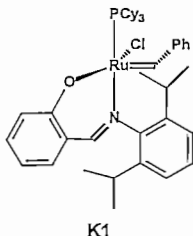
3 x 20cm³ porsies koue pentaan gewas. Die katalisator is onder verminderde druk gedroog. Slegs K1 kon suksesvol gesintetiseer word. Die analise van die produk word later beskryf.

Tabel 3.3: Opsomming vir die bereiding van die katalisatore

Katalisator	Massa TI-sout	Massa Grubbs I	% Opbrengs	Kleur van produk
 K1	0.577g	0.979g	96.2%	roesbruin
 K4	0.396g	0.804g	—	bruin
 K7	0.566g	0.824g	—	bruinswart
 K16	0.146g	0.476g	—	donkergroen

3.4 Karakterisering van katalisator K1

Die karakterisering van die katalisator is met behulp van ¹H-KMR en ³¹P-KMR gedoen. In die ¹H-KMR spektrum moet 'n karbeenpiek aanwesig wees. 'n Karbeenpiek kom gewoonlik tussen 15 en 24 dpm op die δ skaal voor. In die bereide katalisator moet daar slegs een fosforpiek in die ³¹P-KMR teenwoordig wees. Verder is die katalisator asook Grubbs I met ESEM geanaliseer. Die monsters is voorberei deurdat dit op koolstofstoke geplaas is en met palladium en goud geplaatseer is voor analise. Elektronterugverstrooiingsbeelde is van die katalisatore geneem.

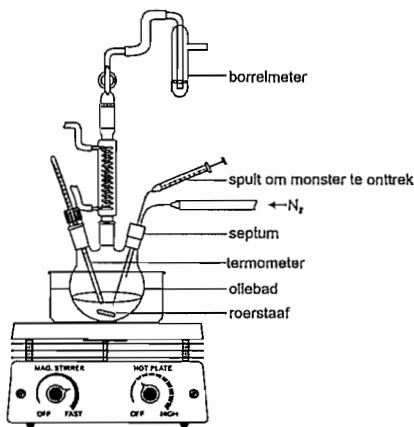


$^1\text{H-NMR}_{600\text{MHz}}$ chemiese verkuïwing vanaf TMS $[\text{CDCl}_3]$: δ_{H} 19.679 (d, $J = 3.42$ Hz, 1H), 8.084 (d, $J = 5.52$ Hz, 1H), 7.884 (d, $J = 7.62$, 2H), 7.482 (t, $J = 7.35$, 1H), 7.350 – 6.960 (m, 8H), 6.588 (t, $J = 7.32$ Hz, 1H), 3.350 (hept, $J = 6.78$ Hz, 1H), 2.499 (k, $J = 6.78$ Hz, 3H), 2.102 (hept, $J = 6.78$ Hz, 1H), 1.862 – 1.605 (m, 20H), 1.394 (d, $J = 6.78$ Hz, 3H), 1320 – 1.123 (m, 10H), 1.108 (d, $J = 6.78$ Hz, 3H), 0.7523 – 0.692 (dd, $J = 6.75\text{Hz}$, 6H).

$^{31}\text{P-NMR}_{600\text{MHz}}$ chemiese verkuïwing vanaf TMS $[\text{CDCl}_3]$: δ_{P} 51.286.

3.5 Algemene prosedure vir 1-okteen metatesereaksies

Die metatesereaksies is in 'n 100cm^3 drienekfles uitgevoer wat 'n termometer, 'n liebigkoeler en 'n septum met 'n stikstof inlaat bevat (Figuur 3.3). Die reaksiefles is vir 5 minute met 'n stikstofstroom gespoel voordat die reagense bygevoeg is.



Figuur 3.3 Metatese-opstelling.

Die reaksietemperatuur is bereik deur gebruik te maak van 'n eksterne oliebad wat op 'n warmplaat verhit is. Die temperatuur van die oliebad is deurgaans gemonitor. Die oliebad is voor die aanvang

3. Eksperimenteel

van die eksperiment tot 60°C verhit. Die ruteniumkatalisator (0.0123g, 0.015mmol) is in 'n 100cm³ drienekfles afgeweeë en in die oliebad verhit. 'n Voorafverhitte oplossing van 20cm³ 1-okteen en 1cm³ nonaan is by die ruteniumkatalisator in die reaksiefles gevoeg. Daar is 0.3cm³ monsters by verskillende tydsintervalle onttrek en in GC monsterhouers (1cm³) gespuite wat 'n oplossing van 0.3cm³ toluen en 2 druppels ters-butielwaterstofperoksied (blusmiddel) bevat. Die monsters is met behulp van GC geanaliseer. Toluen is gebruik om die volume van die monster te vergroot sodat die outomatiese monsternemer 0.2 µl alkwots met die outomatiese inspuiter kan onttrek.

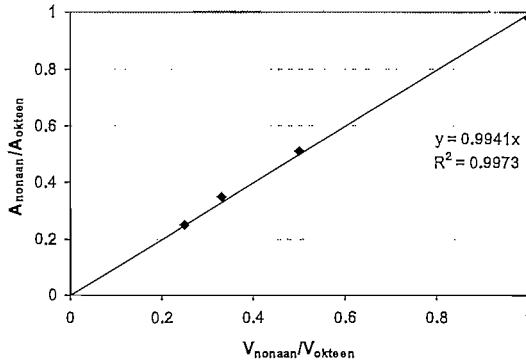
Die GC stellings is as volg:

Inlaat temperatuur	: 200°C
N ₂ -draergasvloeitempo	: 2cm ³ ·min ⁻¹ by 20°C
Inspuitingsvolume	: 0.2 µl (outomatiese inspuiting)
Splitverhouding	: 50:1
Temperatuurprogram	: 60 tot 110°C teen 25°C·min ⁻¹ 110°C vir 16min 110 tot 290°C teen 25°C·min ⁻¹ 290°C vir 10min
Detektor	: FID by 250°C
H ₂ -vloeitempo	: 40cm ³ ·min ⁻¹ by 20°C
Lugvloeitempo	: 450cm ³ ·min ⁻¹ by 20°C

Vir die metatesereaksie van 1-okteen is nonaan as interne standaard gebruik. 'n Interne standaard word gebruik sodat die molpersentasieverhoudings van reagense en produkte relatief tot die interne standaard bereken kan word. Die GC-responsfaktor (rf) is vanaf 'n kalibrasiekurve (Figuur 3.4) met $A_{\text{nonaan}}/A_{\text{okteen}}$ teen $V_{\text{nonaan}}/V_{\text{okteen}}$ bereken. Die kalibrasiekurve is getrek deur van verskillende verhoudings nonaan tot 1-okteen gebruik te maak. Die volume van die interne standaard is konstant gehou, terwyl die volumes van 1-okteen gevarieer is. 'n GC-responsfaktor van 0.99 is vanuit die helling van die kalibrasiekurve in Figuur 3.4 bereken.

Tabel 3.4: GC kalibrasie data vir 1-okteen met nonaan as interne standaard

Volumeverhouding (nonaan : 1 – Okteen)	$V_{\text{nonaan}}/V_{\text{okteen}}$	$A_{\text{nonaan}}/A_{\text{okteen}}$
0.25 : 1.00	0.25	0.25
0.25 : 0.75	0.33	0.35
0.25 : 0.50	0.50	0.51
0.25 : 0.25	1.00	0.98



Figuur 3.4 Kalibrasiekurwe om die responsfaktor te bepaal.

Vergelyking 3.1 is gebruik om die molpersentasie (mol%) omskakeling van 1-okteen na 7-tetradeseen te bereken.

$$\text{mol}\%C_8 = 100 \times rf \times \frac{V_{\text{non}}}{V_{C_8}} \times \frac{A_{C_8}}{A_{\text{non}}} \quad 3.1$$

- C_8 = 1-okteen
- rf = GC-responsfaktor
- V_{non} = Volume van nonaan by $t = 0$
- V_{C_8} = Volume van 1-okteen by $t = 0$
- A_{C_8} = Area van 1-okteen
- A_{non} = Area van nonaan

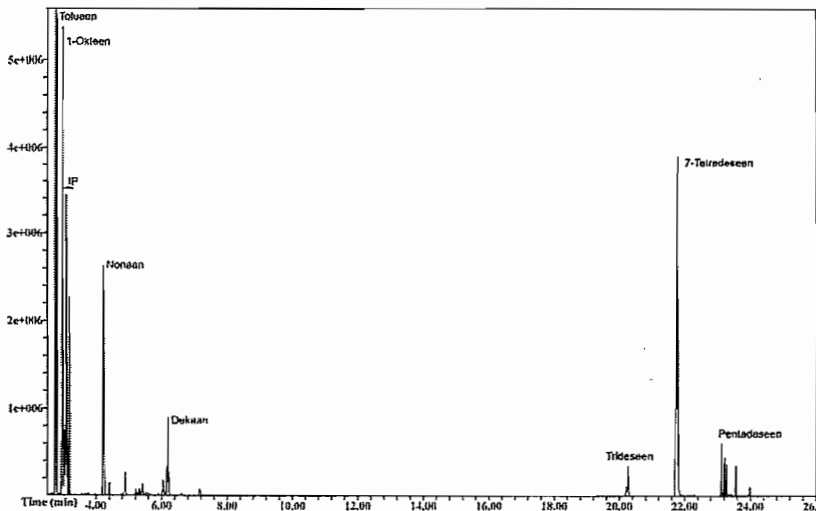
Vergelyking 3.2 is gebruik om die molpersentasie (mol%) van 7-tetradeseen en eteen (PMP) of ander alkeen wat tydens die reaksie gevorm het te bereken.

$$\text{mol}\%C_n = y \times rf \times \left(V_{\text{non}} \frac{A_{C_n}}{A_{\text{non}}} \right) \times \frac{\rho_{C_n}}{M_{C_n}} \times \left(\frac{M_{C_8}}{\rho_{C_8} \times V_{C_8}} \right) \times 100 \quad 3.2$$

- C_n = Alkeen
- rf = GC responsfaktor
- V_{non} = Volume nonaan by $t = 0$
- V_{C_8} = Volume 1-okteen by $t = 0$
- A_{C_n} = Area van die alkeen
- A_{non} = Area van nonaan
- M_{C_n} = Molekulêre massa van C_n
- M_{C_8} = Molekulêre massa van 1-okteen
- ρ_{C_n} = Digtheid van die alkeen
- ρ_{C_8} = Digtheid van 1-okteen
- y = Vir PMP is $y = 2$, vir ander C_n is $y = 1$

3. Eksperimenteel

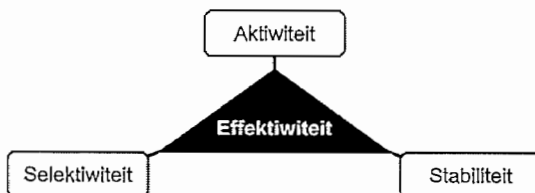
Die chromatogram in **Figuur 3.5** is 'n tipiese voorstelling van 'n metatesereaksie van 1-okteen met K1 by 60°C, wat na 22,5 ure met tersbutielwaterstofperoksied gebly is. Die produkte is geverifieer met 'n GC-MS, wat bestaan uit 'n Agilent 6890 GC wat toegerus is met 'n Agilent 7683 outomatiese monsternemer, 'n ZB-1 kapillêre kolom en 'n Agilent 5973 massa selektiewe detektor (MSD). Dieselfde temperatuurprogram soos vir die GC gespesifiseer, is vir die GC-MS opgestel. Helium is as draegas gebruik met 'n vloeitempo van 1cm³.min⁻¹ by 20°C.



Figuur 3.5 GC-MS chromatogram van die reaksiemengsel van 1-okteen in die teenwoordigheid van K1 by 60°C na 22,5 h (1-okteen:Ru = 9000:1)

Die aktiwiteit, selektiwiteit en stabiliteit van die katalisatore is belangrik vir hierdie studie. Hierdie drie parameters dra by tot die effektiwiteit van die katalisator (**Figuur 3.6**).⁸ Die aktiwiteit word aan die hand van omskakelingsgetalle (TON) gemeet. Die TON is bereken soos in vergelyking 3.3.

$$\text{TON} = \frac{n_{1\text{-okteen}}}{n_{\text{katalisator}}} \times \frac{n_{\text{PMP}}}{n_{(1\text{-okteen} + \text{IP} + \text{SMP} + \text{PMP})}} \quad 3.3$$



Figuur 3.6 Parameters wat die katalisatoreffektiwiteit beïnvloed.

Die aanvanklike reaksietempo (r_{aanv} in mol·s⁻¹) word uit die vorming van 7-tetradeseen oor tyd bereken vir die helling voordat die grafiek afplat. Die selektiwiteit verwys na die omskakeling van uitgangstof na PMP, dus hoe meer PMP voorkom en minder IP en SMP hoe meer selektief is die katalisator. Die stabiliteit van die katalisator word gemeet aan die leeftyd van die katalisator gedurende die reaksie. Die leeftyd is die tyd wat die katalisator aktief bly om nuwe alkeen na produkte om te skakel.

3.6 Modelling

3.6.1 Hardeware

52 CPU trosrekenaar:

1 x Hoofnode:	: HP DL385, 2 x 2.8 MHz AMD Opteron 64, 2 GB RAM
12 x Berekeningsnodes:	: HP DL145G2, 2 x 2.8 MHz AMD Opteron 64, 2 GB RAM
Bedryfstelsel	: Redhat Enterprise Linux 4
Trosrekenaar bestuursagteware	: HPC CMU v3.0 kluster

352 CPU trosrekenaar:

44 x Berekeningsnodes:	: 44 dual-quadcore Hewlett Packard 64-bit (x86_64) blades, met 'n CPU spoed van 3000 megahertz (3 gigahertz), 10 – 12 GB RAM per blade
Bedryfstelsel	: Scientific Linux SL release 4.5 (Beryllium) x86_64
Trosrekenaar bestuursagteware	: Rocks 4.3 klustersagteware

3.6.2 Sagteware

Die modelleringsberekeninge vir hierdie studie is gedoen deur gebruik te maak van die DMol³ DFT (Digtheid Funkisionaal Teorie) soos in Accelrys Materials Studio[®] 4.0., Accelrys Materials Studio[®] 4.2. en Accelrys Materials Studio[®] 4.3. Tydens die studie is daar van Accelrys Materials Studio[®] 4.0. na Accelrys Materials Studio[®] 4.2. opgegradeer. Sommige van die berekeninge is herhaal. Die afwyking tussen die strukture en energie was minmaal en die berekeninge is verder met Accelrys Materials Studio[®] 4.2. uitgevoer. Accelrys Materials Studio[®] 4.3. is slegs gebruik vir konformersoektogte.

3.6.3 Berekeningsmetode

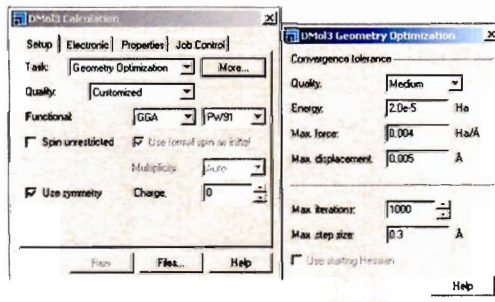
Die volgende aspekte is met molekulemodelling ondersoek:

- Geometriese optimalisering van ligande met die berekening van die HOMO, LUMO, Fukui funksie en totale elektrondigtheid vir elke ligand.
- Geometriese optimalisering van katalisatore met die berekening van die HOMO, LUMO, Fukui funksie en totale elektrondigtheid vir elke katalisator.

- Berekening van dissosiasie-energieë.
- Berekening van die aktiveringsiklus.

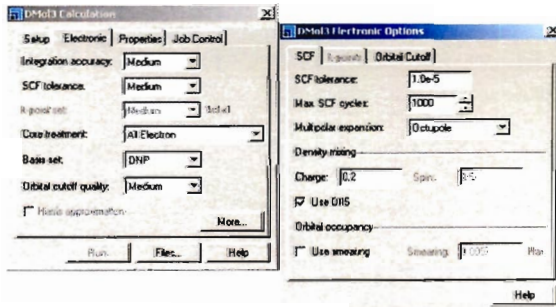
3.6.3.1 Geometrie-optimalisering

DFT is gebruik omdat dit realistiese geometrieë, energieë en vibrasiefrekwensies vir oorgangsmetaalverbindinge verskaf.⁹ Die nie-lokale algemene gradiënt benadering (GGA) funksionaal van Perdew en Wang (PW91) is vir al die geometriese optimaliserings gebruik (Figuur 3.7). Hierdie funksionaal is afgelei deur lae en hoë digtheidstreke in berekening te bring en verskeie sommasiereëls te gebruik.



Figuur 3.7 DMol³ berekening: Hoofopstelling.

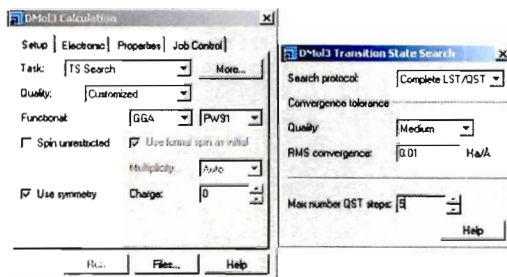
Die konvergerende kriteria vir die optimaliserings bestaan uit die minimum waardes van 2×10^{-5} Ha, 0.004 Ha/Å en 0.005 Å vir energie, maksimum krag en maksimum verplasing respektiewelik. Die maksimum iterasies is na 1000 gestel en die maksimum stap grootte is 0.3 Å. Die multiplisiteit is op outomaties en die lading op 0 gestel (Figuur 3.7). In hierdie studie is 'n dubbel numeries gepolariseerde (DNP) basisstel, wat die akkuraatste van al die basisstelle is, gebruik. 'n Minimum waarde vir die selfvolgehoue veld (SCF) toleransie van 1×10^{-5} Ha en die maksimum SCF siklusse van 1000 (Figuur 3.8) is gespesifiseer.



Figuur 3.8 DMol³ berekening: Elektroniese opstelling.

3.6.3.2 Oorgangstoestandsoektog

Vir die oorgangstoestande tussen C na D en D na E in **Skema 2.17** is oorgangstoestand-berekening uitgevoer. Die opdrag is op "TS Search" gestel en die soektog protokol is op "complete LST/QST" gestel (**Figuur 3.9**).



Figuur 3.9 DMol³ berekening: Opstelling.

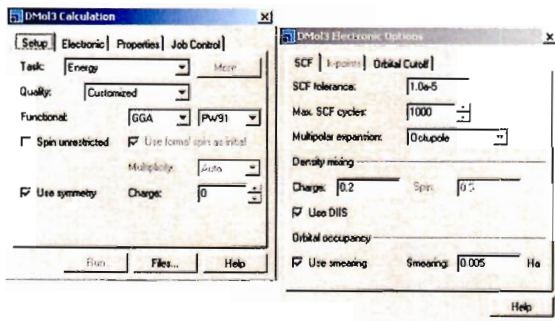
Die volledige lineêre sinchroniese oorgang/kwadratiese sinchroniese oorgang (LST/QST) begin deur 'n LST optimalisering berekening uit te voer. 'n LST of QST benadering word gebruik om nader aan die kwadratiese gebied van die oorgangstoestand te kom.¹⁰ Die oorgangstoestand (OT) wat op hierdie manier verkry word, word gebruik om 'n QST maksimalisering uit te voer. Vanaf daardie punt word nog 'n gekonjugeerde gradiënt minimalisering uitgevoer. Die siklus word herhaal totdat 'n stasionêre punt opgespoor is of totdat die aantal toegelate QST stappe uitgeput is. Hierdie soektog protokol is baie akkurrater as die ander metodes met resultate naby aan dit wat deur eievektor opvolging (EF) metodes verkry is.¹¹

3.6.3.3 Frekwensieberekening

Vanuit die suksesvolle oorgangstoestandberekening is 'n stasionêre punt verkry. As bewys dat die stasionêre punt wel ooreenstem met die oorgangstoestand, is 'n frekwensie-analise gedoen op dieselfde GGA/PW91/DNP vlak. 'n Ware oorgangstoestand het slegs een imaginêre vibrasiefrekwensie waarvan die normale modus ooreenstem met die reaksiekoördinaat, terwyl al die ander eiewaardes reël is. 'n Struktuur met twee of meer imaginêre frekwensies is nie 'n ware oorgangstoestand nie. Meeste van die oorgangstoestandgeometrië onderworpe aan vibrasie analises in hierdie studie het meer as een imaginêre frekwensie getoon. In die meeste gevalle is die hoof imaginêre frekwensie verteenwoordigend van 'n moontlike oorgangstruktuur aangesien die hoofvibrasie in die reaksiekoördinaat is.

Die eksperimentele opstelling van 'n frekwensie-berekening is in **Figuur 3.10** voorgestel. Die opdrag is gestel op "Energy". 'n Minimum waarde vir die SCF toleransie van 1×10^{-5} Ha en die

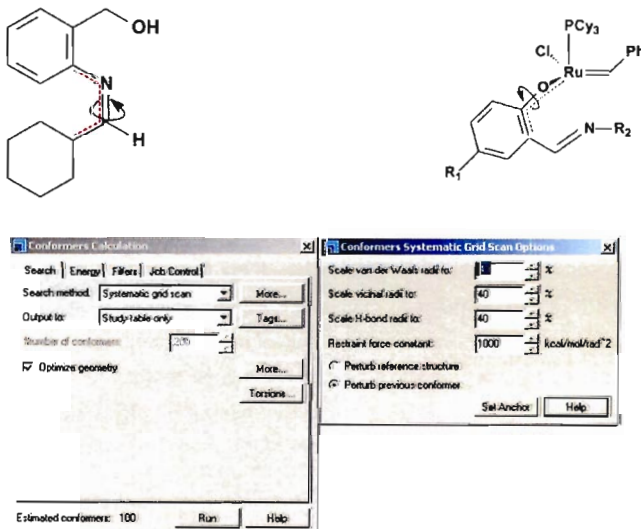
maksimum SCF siklusse van 1000 is gespesifiseer. Vir die orbitaalbesetting is die vermengingopsie gemerk, waartydens die vermenging op 0.005 Ha gestel is.



Figuur 3.10 DMol³ berekening: Organgstoestandopstelling met uitgebreide elektroniese opsie.

3.6.3.4 Konformeersoektoeg

Die konformasiesoektoegte is met die "Conformers" berekening van Accelrys Materials Studio[®] 4.3 uitgevoer. 'n Sistematiese ruiternetsoektoeg (Systematic grid scan) is uitgevoer, waar die diëderhoek van die struktuur met vaste intervalle gevarieer word. Die strukture is geoptimeer. Die parameters van die sistematiese ruiternetsoektoeg is op die verstekwaardes gelos soos in Figuur 3.11 aangedui is.



Figuur 3.11 DMol³ berekening: Konformeer berekening soektoeg opstelling.

Die Van der Waals-radiusskaal spesifiseer die persentasiehoeveelheid waarmee die Van der Waals radius van al die atome in 'n konformer geskaal word. Die "Conformers" metode laat sekere konformere nie toe indien die Van der Waals radius van enige van die atome mekaar sny nie.

Die visinale radiusskaal spesifiseer die persentasiehoeveelheid waarmee die Van der Waals radius van die visinale atome tot die variërende diëderhoeke in die invoerdokument geskaal sal word.¹¹



Figuur 3.12 DMol³ berekening: Konformer berekening energie opstelling.

Die aantal konformeerstappe is op 100 gestel wat dus 'n konformer elke 3.6° vanaf die aanvanklike struktuur se diëderhoek genereer. Die energie opsies is soos in **Figuur 3.12** gekies.

3.7 Verwysings

1. Chang, S., Il, L.J., Wang, C., Henling, L.M. en Grubbs, R.H., *Organometallics*, 1998, **17**, 3460
2. Inouye, S., *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 1967, **15**, 1540
3. Joglekar, S.J. en Samant, S.D., *J. Indian Chem. Soc.*, 1988, **65**, 110
4. Astudillo, M.E.A., Chokotho, N.C.J., Jarvis, T.C., Johnson, C.D., Lewis, C.C. en McDonnell, P.D., *Tetrahedron*, 1985, **41**, 5919
5. Cookson, R.C., Grundwell, E., Hill, R.R. en Hudec, J., *J. Chem. Soc.*, 1964, 3062
6. Eaton, P.E., Cassar, L., Hudson, R.A. en Hwang, D.R., *J. Org. Chem.*, 1976, **41**, 1445
7. Dekker, T.G. en Oliver, D.W., *S. Afr. J. Chem.*, 1979, **32**, 45
8. Ritter, T., Hejl, A., Wenzel, A.G., Funk, T.W. en Grubbs, R.H., *Organometallics*, 2006, **25**, 5740
9. Jordaan, M., *Experimental and Theoretical investigation of New Grubbs-type Catalysts for the Metathesis of Alkenes*, (Noordwes-Universiteit), Potchefstroom, 2007

10. Peng, C. en Schlegel, H.B., *Israel Journal of Chemistry*, 1993, 33, 449
11. Materials Studio[®] 4.2, Help, Accelrys, 2007

4. Resultate en bespreking

4.1. Inleiding

Verskeie hemilabiele imienkatalisatore is vanaf Grubbs I gesintetiseer^{1,2} en vir ROMP- en RCM-aktiwiteit getoets³. Geen inligting oor die selfmetatesegegedrag van die genoemde katalisatorsisteme kon egter in die literatuur opgespoor word nie. Die doel van hierdie studie was daarom om alternatiewe imienligande en hemilabiele imienkatalisatore te sintetiseer, die selfmetatese-aktiwiteite te bepaal en hierdie aktiwiteite met dié van soortgelyke sisteme te vergelyk.

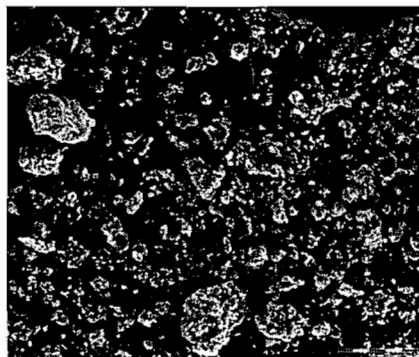
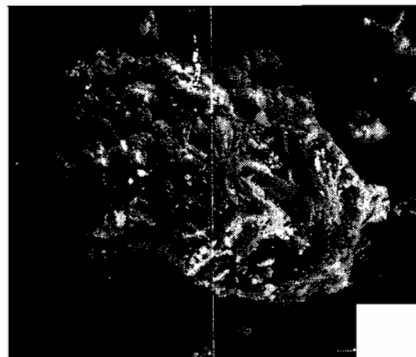
4.2. Modelsisteme

'n Modelsisteem is saamgestel deur een van die imienkatalisatore, wat in die literatuur beskryf is, te sintetiseer, te karakteriseer en die selfmetatese-aktiwiteit daarvan te bepaal. Katalisator **K1** is as modelsisteem gekies omrede die struktuur van ligand **L1** 'n mate van ooreenstemming met die strukture van ligande **L4**, **L7** en **L16** toon. **K4**, **K7** en **K16** is gekies aan die hand van 'n vorige studie⁴ waar daar gevind is dat daar vanaf fenielbevattende ligande lang leeftyd katalisatore gesintetiseer is. Die spektra en metatesedata van **K1** sou gebruik kon word as verwysingspunt waarmee die eienskappe en gedrag van die beplande imienkatalisatore **K4**, **K7** en **K16** vergelyk kon word. Die suksesvolle sintese van **K1** sou ook dien as bevestiging dat die nodige sintesetegnieke bemeester is alvorens die sintese van soortgelyke katalisatore onderneem is. Aangesien die beplande katalisatore vanuit Grubbs I gesintetiseer sou word, is die selfmetatese-aktiwiteit van hierdie sisteem ook ondersoek om te bevestig dat die vereiste laboratoriumtegnieke korrek aangewend word.

4.2.1. Bereiding en karakterisering van **K1**

Die sintese en karakterisering van **L1** word in §4.4.1.2 beskryf. **K1** is volgens die metode van Chang en medewerkers¹ gesintetiseer. Die ¹H-KMR-spektrum vir **K1** toon 'n karbeenpiek by δ_{H} 19.679 en die ³¹P-KMR-spektrum toon 'n piek by δ_{P} 51.286. Hierdie waardes stem ooreen met literatuurdata¹ vir **K1**.

'n Semi-kwantitatiewe elementalanalise van **K1** en Grubbs I met skandeerelektronmikroskopie (ESEM) bevestig die sukses van die sintese. Elektronerugverstrooiingsbeelde (Figuur 4.1) toon duidelike verskille tussen die kristalmorfologieë van die twee katalisatore. Dit is aangetoon⁵ met SEM en x-straalpoeierdiffraksie dat kristalle van Grubbs I in ten minste twee verskillende morfologieë aangetref word. Hierdie verskillende morfologieë verskil ten opsigte van termiese stabiliteit en weerstand teen deaktivering. Dit is interessant om daarop te let dat die kristalmorfologie van Grubbs I verskil na gelang van die verskaffer. Die SEM-foto's van Grubbs I (A en B) toon relatief groot kristalle met 'n staafvormige morfologie. **K1** (SEM-foto's C en D) is fyner en toon 'n polikristallyne karakter wat die eenduidige afleiding van morfologie bemoeilik.

(A) 50 μm (B) 100 μm (C) 50 μm (D) 10 μm

Figuur 4.1 'n Vergelyking tussen die kristalmorfologieë van Grubbs I (A en B) en K1 (C en D).

Die resultate van die SEM-elementalanalise word in Tabel 4.1 opgesom. In hierdie tabel word die atoomvoorkomste van die verskillende elemente in die verbindings as persentasies uitgedruk. Die analise toon dat Grubbs I uit 90.1% koolstof, 3.6% fosfor, 4.4% chloor en 1.9% rutenium bestaan.

Tabel 4.1: SEM-elementalanalise						
Katalisator	Elementpersentasies					
	C	N	O	P	Cl	Ru
Grubbs I	90.1	0	0	3.6	4.4	1.9
K1	84.3	4.3	5.3	2.5	1.9	1.6

Die aantal atome van elke tipe kan uit hierdie data bereken word, aangesien die struktuurformule van Grubbs I ($C_{43}H_{72}Cl_2P_2Ru$) bekend is en die SEM ag-en-veertig atome (waterstofatome uitgesluit) kan registreer. Vermenigvuldiging van die atoomvoorkoms (uitgedruk as 'n fraksie) met die totale aantal nie-waterstofatome in die verbinding gee benaderde waardes vir die aantal atome van elke tipe in die verbinding. Die aantal atome van elke tipe in K1 ($C_{44}H_{81}ClNOPRu$) is op soortgelyke wyse bereken met inagneming dat daar nege-en-veertig nie-waterstofatome in die verbinding is. Resultate vir Grubbs I en K1 is afgerond tot die naaste heelgetal en word in Tabel 4.2 aangetoon.

Tabel 4.2: Gekalibreerde SEM-elementalanalise						
Katalisator	Aantal atome per tipe					
	C	N	O	P	Cl	Ru
Grubbs I	43	0	0	2	2	1
K1	44	2	3	1	1	1

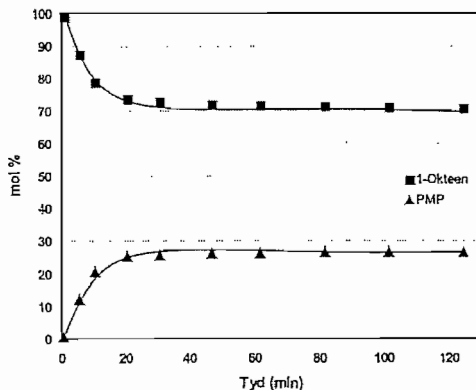
Die waargenome toename in stikstof- en suurstofatome (Tabel 4.2) relatief tot die verwagte aantal, dui daarop dat katalisatormonster K1 aan lug blootgestel is tydens die analiseproses. Die resultate toon dat die aantal chlooratome asook die aantal fosforatome van K1 die helfte minder is as vir Grubbs I. Laasgenoemde resultate ondersteun die struktuur van K1 verder.

4.2.2. Metatese van 1-okteen met die katalisator K1 en Grubbs I

Die katalitiese aktiwiteite van K1 en Grubbs I vir metatese is met 1-okteen getoets en onderling vergelyk. Die primêre metateseprodukte (PMP) is eteen en 7-tetradeseen. Om te kompenseer vir die verlies van eteen, is die molhoeveelheid van 7-tetradeseen met twee vermenigvuldig omdat dié produkte in 'n gelyke molverhouding gevorm word. Die isomerisasieprodukte (IP) is 2-okteen, 3-okteen en 4-okteen en die sekondêre metateseprodukte (SMP) is noneen, deseen, undeseen, dodeseen, trideseen, pentadeseen en heksadeseen.

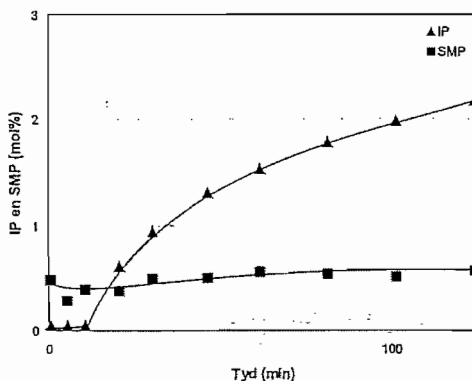
4.2.2.1 Metatese van 1-okteen met Grubbs I

'n Tipiese resultaat van 'n metatesereaksie met Grubbs I word in Figuur 4.2 aangetoon. Die metatesereaksie is by 60°C uitgevoer met 'n ruteniumkompleks-tot-1-okteenmolverhouding van 1:9000.⁴ Die molverhouding is as optimum vir 'n hemilabile katalisator verkry.⁴ Uit Figuur 4.2 is dit duidelik dat 26.5% 1-okteen na die PMP omgeskakel is. Verder toon dit ook dat die reaksie na die eerste 40 minute afplat, wat beteken dat die katalisator nie meer aktief is nie.



Figuur 4.2 Afname van 1-okteen en toename van PMP met Grubbs I.

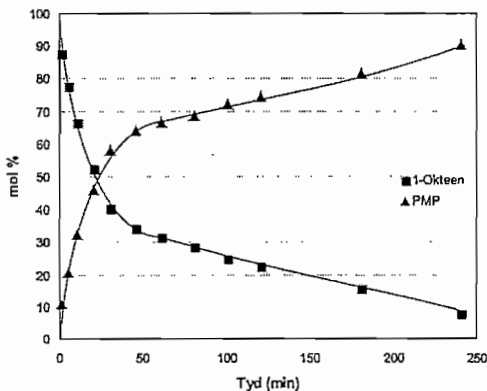
Ongeveer 2.1% isomerisasieprodukte (IP) het gevorm tydens die metatese soos aangetoon in Figuur 4.3. Die SMP bly redelik konstant op 0.5% soos wat in Figuur 4.3 aangedui word. Die metatesereaksie is 90.7% selektief by 60°C met 'n TON van 2392.



Figuur 4.3 Vorming van IP en SMP tydens metatese van 1-okteen met Grubbs I.

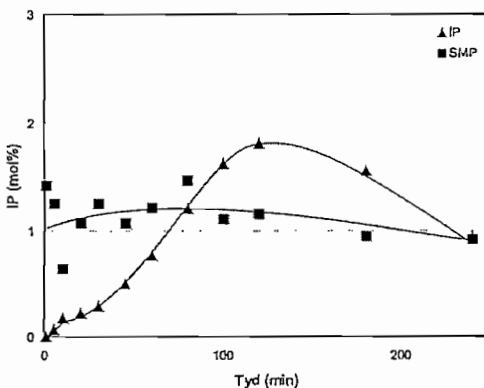
'n Interessante aspek van die metatesereaksie van Grubbs I en 1-okteen is die sensitiwiteit van die sisteem vir die presiese wyse van voorbereiding. Uit eksperimentele waarnemings is gevind dat die effektiwiteit van Grubbs I verbeter kan word deur die kristalle vir ongeveer 20 minute vooraf te roer by 60°C terwyl stikstof daarvoor geblaas word. Die resultate van die metatesereaksie met Grubbs I

wat vooraf verhit is, word in **Figuur 4.4** aangebied. Dit blyk duidelik uit hierdie figuur dat die reaksie nog nie tot voltooiing na 240 minute verloop het nie.



Figuur 4.4 Afname van 1-okteen en toename van PMP met Grubbs I (vooraf verhit).

Figuur 4.5 toon aanvanklik 'n geringe toename van IP wanneer metatiese met Grubbs I (vooraf verhit) uitgevoer word, maar hierdie tendens word mettertyd omgekeer. Vergelyking van **Figuur 4.5** met **Figuur 4.3** toon dat dieselfde tendens waargeneem word vir die vorming van IP en SMP vir die eerste 120 minute van die reaksie. Aangesien die reaksie by 60°C net tot 120 minute verloop het en nie tot 240 minute nie, kan die tweede deel in **Figuur 4.5** nie vergelyk word nie.



Figuur 4.5 Vorming van IP en SMP tydens metatiese van 1-okteen met Grubbs I (vooraf verhit).

Die effektiwiteitsparamaters van die metatesereaksie wanneer Grubbs I vooraf verhit word, is in feitlik alle opsigte beter as die van die konvensionele sisteem. Die vergelykende data word in

Tabel 4.3 opgesom. Veral die toenames in katalisatorleef tyd, omskakelingsgetal en PMP-opbrengs is merkwaardig. Die katalisatorleef tyd is ten minste ses keer langer, terwyl die TON meer as drie keer verbeter het in vergelyking met die gewone metatesereaksie van Grubbs I. Verder is die metatesereaksie met Grubbs I (vooraf verhit) meer selektief vir PMP en het die opbrengs van 26.5% na 90.3% gestyg. Die reaksie was nog onvoltooid na 240 minute en daar kan aanvaar word dat die opbrengs van PMP verder sal vermeerder indien die reaksie langer sou verloop.

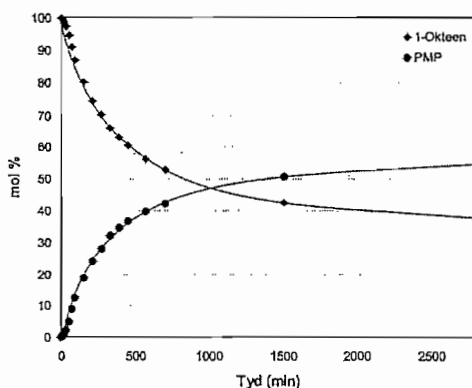
Tabel 4.3: Sensitiwiteit van Grubbs I vir voorbereiding vir metatese						
	% PMP	% SMP	Leef tyd (min)	Selektiwiteit	$r_{aanv} (mol.s^{-1})$	TON
Grubbs I gewoon	26.5	0.5	40	90.7	3.23×10^{-7}	2392
Grubbs I*	90.3	1.1	>240min	98.0	3.44×10^{-7}	8024

*Grubbs I is 20 minute vooraf verhit en geroer by 60°C.

Die metatese van 1-okteen met Grubbs I gewoon by 60°C stem redelik ooreen met die metatesereaksie vanuit literatuur waarvan die PMP 21.2% is.⁴

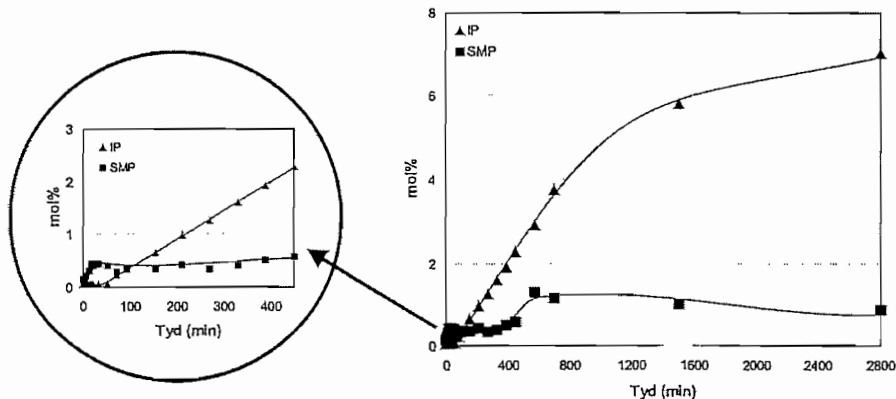
4.2.2.2 Metatese van 1-okteen met K1

Die metatesereaksie in die teenwoordigheid van K1 is by 60°C en 73°C uitgevoer met 'n ruteniumkompleks-tot-1-okteenmolverhouding van 1:9000. Die metatesereaksie in die teenwoordigheid van K1 by 60°C lewer 'n 42.2% omskakeling van 1-okteen na PMP in ongeveer 700 minute (Figuur 4.6). Die omskakeling na PMP vermeerder tot 54.8% na 2800 minute met 'n TON van 4958. Die selektiwiteit van K1 (87.4%) is vergelykbaar met dié van Grubbs I (90.7%), maar die omskakeling na PMP is meer as vir die gewone reaksie vir Grubbs I, maar minder as vir Grubbs I (vooraf verhit).



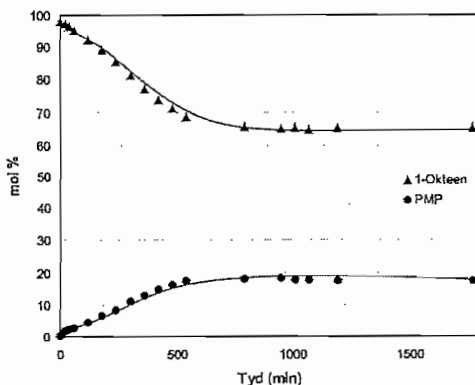
Figuur 4.6 Afname van 1-okteen en toename van PMP met K1 as katalisator by 60°C.

Figuur 4.7 toon dat die metatese van 1-okteen met K1 ongeveer dieselfde IP en SMP vorm tydens die eerste 120 minute van die reaksie. Die IP neem reglynig toe vanaf 0.1% na 52 minute tot 4.4% na 800 minute en plat daarna af.



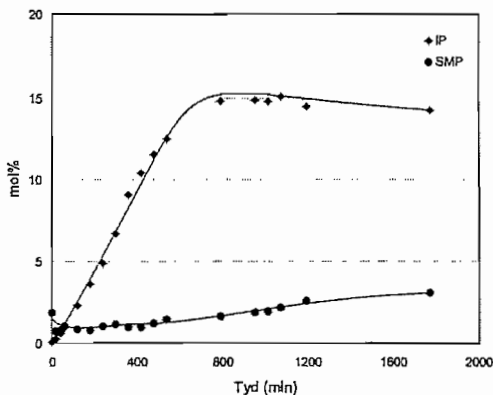
Figuur 4.7 Vorming van IP en SMP tydens metatese van 1-okteen met K1 as katalisator by 60°C.

Die reaksietyd van K1 by 60°C is baie lank en die omsetting na PMP min relatief tot die tydskuur. Op grond van hierdie resultate is besluit om die reaksie by 'n hoër temperatuur te herhaal in 'n poging om veral die reaksiesnelheid en TON te verbeter.



Figuur 4.8 Afname van 1-okteen en toename van PMP met K1 as katalisator by 73°C.

Die metatesereaksie in die teenwoordigheid van K1 by 73°C het teen die verwagting 2.44 keer stadiger geïnisieer (Figuur 4.8). Die aanvanklike reaksietempo vir die reaksie by 73°C is ongeveer $3.99 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$, terwyl dit by 60°C ongeveer $9.75 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$ is.



Figuur 4.9 Vorming van IP en SMP tydens metatiese van 1-okteen met K1 by 73°C.

Uit **Figuur 4.9** blyk dit dat die IP vir die eerste 480 minute van die reaksie lineêr toeneem tot ongeveer 14.8 mol% waarna die grafiek afplat. 'n Effense afname word na ongeveer 1600 minute waargeneem. Die SMP bly konstant op ongeveer 1.0 mol% vir die eerste 560 minute waarna dit stadig en lineêr toeneem tot 3.1 mol%. Dit wil voorkom asof daar twee keer soveel IP's by 73°C vorm as tydens die reaksie by 60°C. Die selektiwiteit vir die reaksie by 60°C is 87.4% teenoor 50.0% vir die reaksie van 1-okteen met K1 by 73°C. Die verhoging in temperatuur het tot swakker katalisatorwerkverrigting gelei. Die leeftyd van K1 is ongeveer 1200 minute (60°C) en ongeveer 700 min (73°C) en is aansienlik langer as vir Grubbs I. Die vergelykende data vir K1 by verskillende temperature word in **Tabel 4.4** opgesom.

Tabel 4.4: Sensitwiteit van K1 vir temperatuur

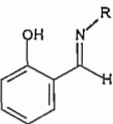
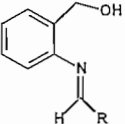
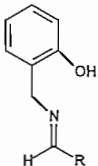
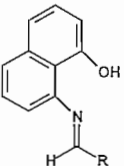
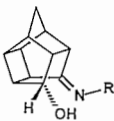
	% PMP	% SMP	Leeftyd (min)	Selektiwiteit	r_{aanv} (mol.s ⁻¹)	TON
K1 (60°C)	54.8	1.2	~1200	87.4	9.75×10^{-9}	4958
K1 (73°C)	17.8	3.1	~700min	50.0	3.99×10^{-9}	1556

Op grond van literatuurdata² vir RCM en ROMP met K1 en die huidige data vir die metatiese van 1-okteen, kan 'n relatiewe bruikbaarheidskaal vir K1 saamgestel word. Indien data vir die eerste 4 ure vergelyk word, kan die gevolgtrekking gemaak word dat die aktiwiteit van K1 vir metatiese as volg is: RCM > ROMP > selfmetatiese van 1-okteen.

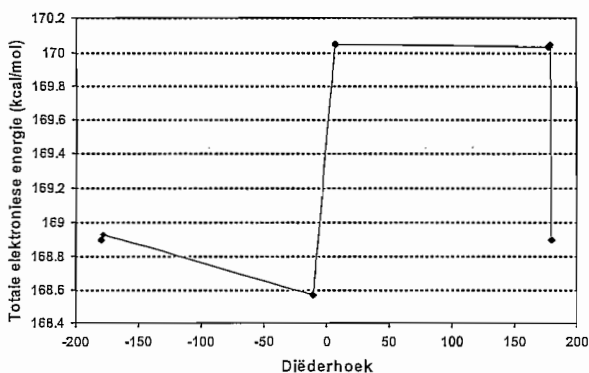
4.3. Seleksie van potensiële katalisatore met molekoolmodellering

4.3.1 Ligande

Verskeie potensiële imienligande is met molekoolmodellering ondersoek. Die ondersoek het gefokus op die ooreenkomste en verskille tussen die eienskappe van literatuurligande¹ en potensiële ligande. Die potensiële ligande L2 – L16 kan in vyf reekse verdeel word wat telkens ooreenstemmende struktuurooreenkomste het (Tabel 4.5).

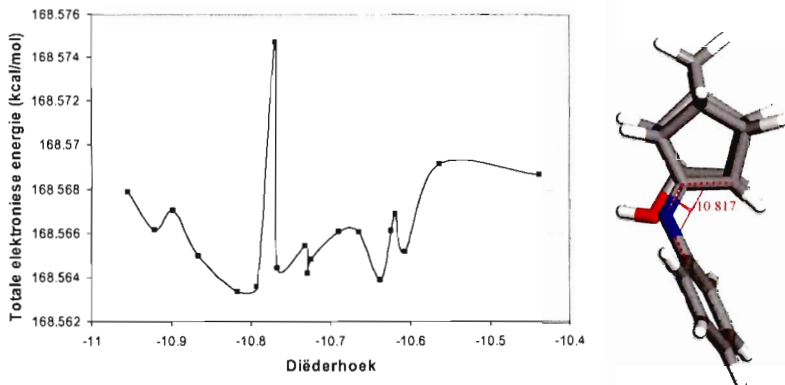
Tabel 4.5: Indeling van potensiële ligande				
Reeks 1	Reeks 2	Reeks 3	Reeks 4	Reeks 5
				
L2, R = H L3, R = Cy L4, R = Ph	L5, R = H L6, R = Cy L7, R = Ph	L8, R = H L9, R = Cy L10, R = Ph	L11, R = H L12, R = Cy L13, R = Ph	L14, R = H L15, R = Cy L16, R = Ph rasemaat

Konformasiesoektoegte is vir hierdie ligande uitgevoer om te verseker dat die energie van die ligand so laag as moontlik is. As verteenwoordigende voorbeeld word die konformeerenergie van L16 as funksie van diëderhoek in **Figuur 4.10** geplot. Die verskillende konformasies van L16 word verkry deur rotasie om die C=N-binding. Energeties-ongunstige strukture word nie in **Figuur 4.10** getoon nie.



Figuur 4.10 Grafiek van totale elektroniese energie teen diëderhoek vir L16.

Die laagste energie kom voor by 'n diëderhoek van ongeveer -10° . 'n Vergroting (Figuur 4.11) van hierdie deel van die grafiek toon dat die struktuurkonformasie met die laagste energie by 'n diëderhoek van -10.817° aangetref word. Nadat die konformeersoektoegte uitgevoer is, is die ligande geometries geoptimaliseer.

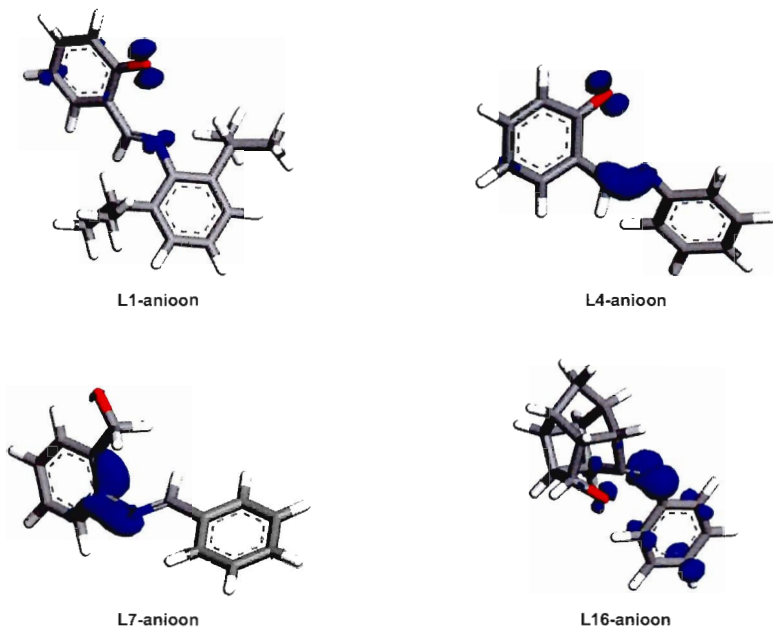


Figuur 4.11 'n Vergroting van die laagste energieë met diëderhoeke $\sim -10^\circ$ vir L16.

Interatoomafstande en bindingshoeke is vir die literatuurligande¹ en die potensiele ligande bereken (Bylaag B) om ooreenkomste en/of verskille waar te neem. Die N-O-afstande van die literatuurligande¹ wissel van 2.561 tot 2.603 Å, terwyl die potensiele ligande se N-O-afstande wissel van 2.583 tot 4.192 Å. Die C-O-H-hoeke van die literatuurligande¹ en potensiele ligande wissel onderskeidelik van 105.501° tot 106.582° en van 106.329° tot 103.614° . Die C-N-C-hoeke van die literatuurligande¹ wissel van 119.875° tot 123.672° met 'n gemiddeld van 121.795° . Die potensiele ligande se C-N-C-hoeke varieer van 116.983° tot 126.672° met 'n gemiddeld van 121.018° . Die hoeke en lengtes bereken vir literatuurligande¹ en die potensiele ligande is in dieselfde orde. Die bythoeke (N-Ru-O-hoek) wat die ligande met die ruteniumsentrums maak, is grootliks in die orde van 90° (Bylaag B). Die bythoeke van die literatuurligande op die literatuurkatalisatore wissel tussen 83.018° tot 90.144° , terwyl die bythoeke van die potensiele ligande op die potensiele katalisatore tussen 78.962° en 90.305° wissel. Daar kan dus moeilik op grond van hierdie resultate uitsluitel gegee word oor die moontlike sukses van potensiele ligande.

Molekuulmodellering is aangewend om die HOMO, LUMO en Fukui-funksies van die geometries-geoptimaliseerde ligande L1 – L23 te bepaal (Bylaag B). Hierdie ligande vertoon hoë elektrondigtheid (HOMO orbitaal) op die stikstofatoom wat beskikbaar kan wees vir koördinasie met die LUMO van die ruteniumatoom van die katalisator. Verwydering van die waterstof vanaf die hidroksielgroep tydens soutvorming laat 'n elektronryke suurstofatoom wat moontlik aan die

elektronarm ruteniumatoom kan bind. Die nukleofiele posisies in verteenwoordigende voorbeelde van ligandsoute word in **Figuur 4.12** met behulp van elektrofile Fukui-funksies voorgestel.



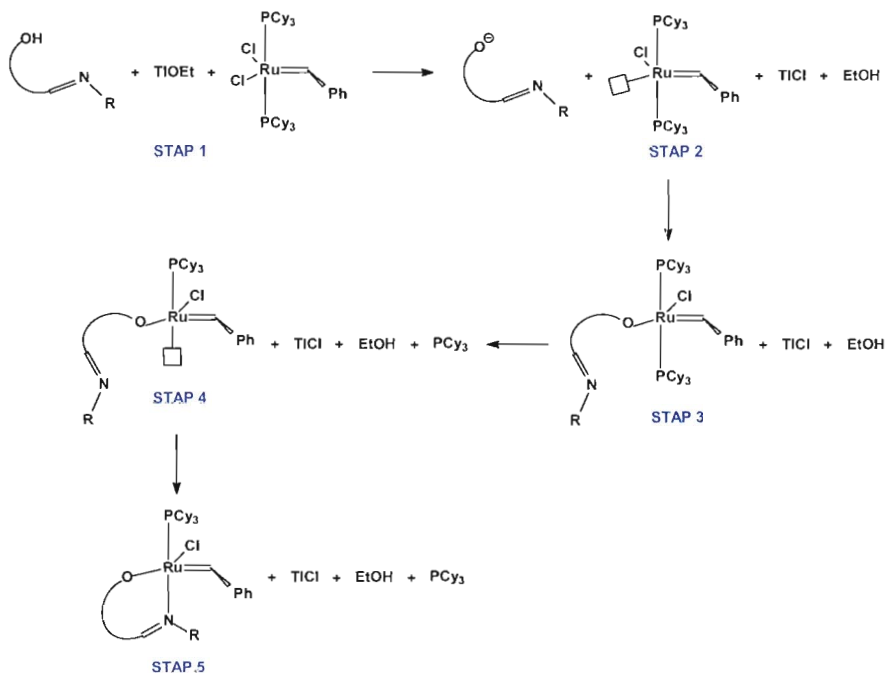
Figuur 4.12 Voorstelling van die elektrofile Fukui-funksie op geselekteerde ligande.

Die Fukui-voorstelling toon die posisies in 'n molekule waar die elektrondigtheid die hoogste is en wat as nukleofiele aanvalspunte kan dien. Dit is dus raadsaam om die Fukui-funksie saam met die HOMO en LUMO te gebruik wanneer voorspellings oor die moontlikheid van reaksies gewaag word. Aanvanklik is die HOMO-energieë van die potensieële ligande met die HOMO-energieë van die literatuurligande vergelyk (**Bylaag B**). Daar is bevind dat hierdie energieë van die potensieële ligande effens hoër is as dié van die literatuurligande. Die absolute verskil tussen die HOMO van die ligand en die LUMO van Grubbs I vir die literatuurligande wissel tussen 0.529 eV en 1.044 eV, terwyl dié verskil vir die potensieële ligande tussen 0.892 eV en 2.532 eV varieer (**Tabel 4.6**). Dus is die HOMO-LUMO energiegaping vir die literatuurligande oor die algemeen kleiner en dus kan sterker bindings vorm as wat die potensieële ligande kan vorm.

Tabel 4.6: Absolute verskil tussen die HOMO van die ligand en Grubbs I

Potensiële ligand	Verskil	Literatuur ligand	Verskil
L2	2.532	L1	0.601
L3	1.427	L17	0.643
L4	0.892	L18	0.529
L5	2.38	L19	0.904
L6	2.237	L20	1.07
L7	2.308	L21	0.607
L8	2.188	L22	1.044
L9	2.223	L23	0.489
L10	2.232		
L11	1.755		
L12	1.594		
L13	1.63		
L14	2.094		
L15	1.813		
L16	2.118		

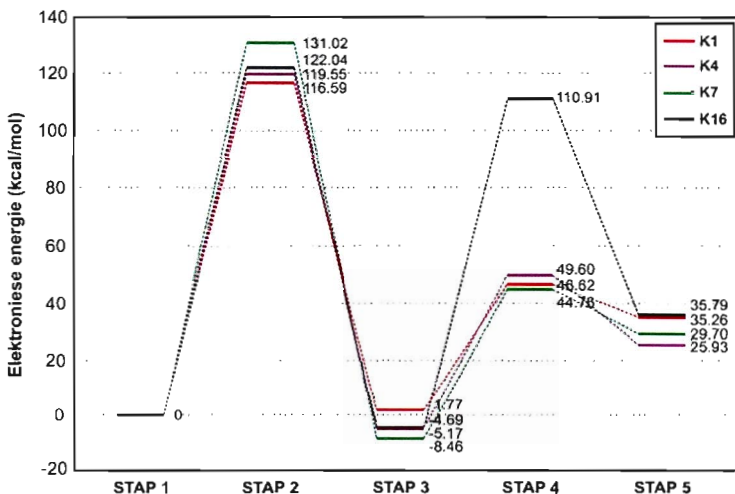
Die selfgeleide uitgebreide meganisme vir katalisatorvorming word in **Skema 4.1** aangetoon.



Skema 4.1 Uitgebreide meganisme vir katalisatorvorming.

Vorming van 'n hemilabiele O,N-chelaatkompleks vanaf Grubbs I behels eerstens dat die chloriedioon vanaf die ruteniumsentrum dissosieer (**Skema 4.1**). Die alkanolaatgroep van die imienligand kan dan aan die 14-elektron ruteniumspesie bind waarna een van die PCy₃-groepe dissosieer en die alleenpaar van die imienligand met die ruteniumkompleks kan koördineer.

Die energieprofiel (**Figuur 4.13**) vir die vorming van die katalisatore is saamgestel uit die stappe in **Skema 4.1**. Uit die energieprofiel word waargeneem dat STAP 2 vir **K7** ongeveer 10 kcal/mol hoër in energie is as die ander katalisatore. Dit kan moontlik toegeskryf word dat die struktuur van die ligand verander om die anioon te vorm om 'n ander konformasie aan te neem wat gunstig vir binding is. **K7** word verder in §4.5.3 bespreek. Die energie van **K16** in STAP 4 is ongeveer 60 kcal/mol hoër in energie as die ander katalisatore. Dit kan moontlik wees dat die vorming van **K16** deur 'n ander meganisme verloop, aangesien die ander katalisatore se energieë vergelykbaar in grootte is.

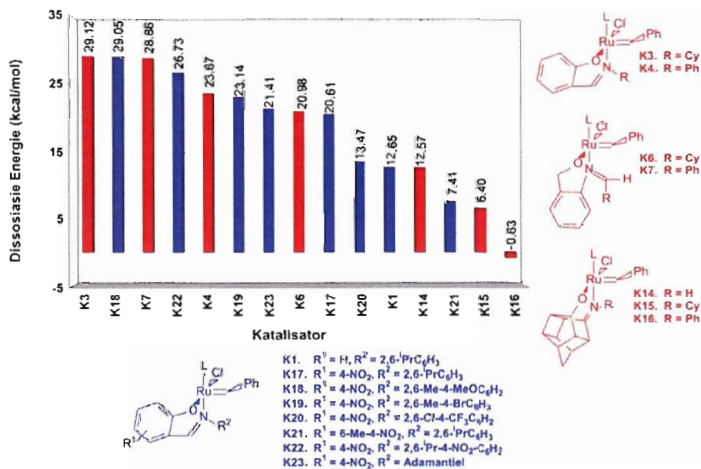


Figuur 4.13 Energieprofiel vir die vorming van **K1**, **K4**, **K7** en **K16**

Ru-P-bindingslengtes van **STAP 3** in **Skema 4.1** word in **Tabel 4.7** aangedui. Die verlatende PCy₃ groep se binding ten opsigte van die rutenium is telkens verleng. Vir **L1** is die Ru-P₂ binding die langste, wat daarop dui dat dié groep die kompleks die maklikste kan verlaat.

Tabel 4.7: Verandering in rutenium-fosfor bindingslengtes tydens ligandinvoeging			
	Ru-P ₁	Ru-P ₂	verskil
L1	2.55141	2.60636	0.055
L4	2.48606	2.49596	0.010
L7	2.48126	2.48764	0.006
L16	2.52691	2.54197	0.015

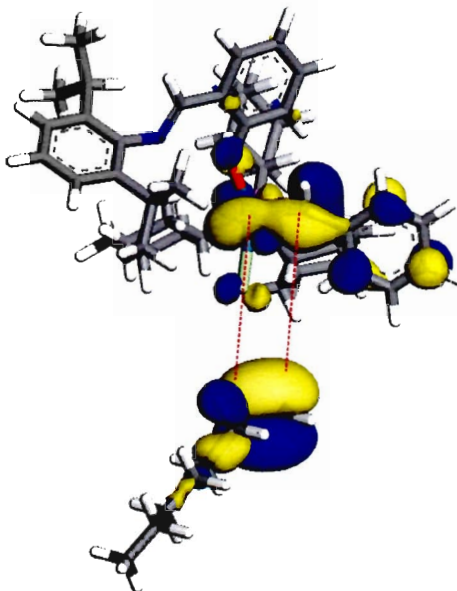
Dit is aangetoon² dat hemilabiele O,N-chelaatkatalisatorsisteme geïnisieer word deur die dissosiasie van die stikstofgroep vanaf die ruteniumatoom om 'n aktiewe 14-elektronspesie te lewer. Die hoeveelheid energie wat benodig word om die stikstofatoom vanaf die ruteniumatoom te dissosieer kan dus 'n aanduiding van die aktiwiteit van die katalisator gee. Die berekende dissosiasie-energieë van verteenwoordigende literatuurligande¹ asook die potensiele katalisatore, word in **Figuur 4.14** voorgestel.



Figuur 4.14 Dissosiasie energie van die komplekse.

Die blou stawe in die diagram toon die dissosiasie-energie van die literatuurkatalisatore,¹ terwyl die rooi stawe na die potensiele katalisatore verwys. Die dissosiasie-energieë van die literatuurkatalisatore¹ is deurgaans positief en wissel van 7.41 tot 29.05 kcal/mol. Dit blyk uit die diagram dat die dissosiasie-energieë van die potensiele katalisatore en literatuurkatalisatore in meeste gevalle soortgelyk is. Die diagram lewer dus nie uitsluitel oor die mate van sukses waarmee die potensiele katalisatore gesintetiseer kan word nie. Die enigste uitsondering kan moontlik K16 wees waarvan die dissosiasie-energie negatief is. Die negatiewe waarde dui daarop dat die kompleks meer stabiel is wanneer die stikstof nie met die rutenium gekoördineer is nie en dat die ligand eerder 'n monodentaat as 'n bidentaat vorm.

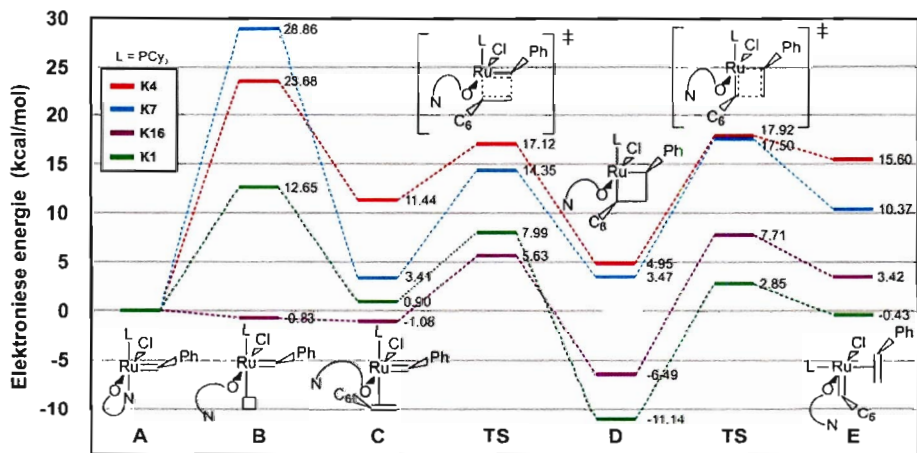
Die seleksie van potensieële katalisatore vir die metatese van 1-okteen is gegrond op die mate waartoe daar gunstige HOMO-LUMO-interaksie tussen 1-okteen en die gedissosieerde hemilabiele katalisator is. As verteenwoordigende voorbeeld word die HOMO-LUMO-interaksies tussen 1-okteen en **K1** in **Figuur 4.15** getoon. **Figuur 4.15** is saamgestel uit twee afsonderlik berekende orbitale wat met die hand gepas is om sodoende die oriëntasie van die HOMO-LUMO-interaksie uit te beeld. Die grootte en oriëntasie van die LUMO-orbitaal van **K1** is as verwysingspunt gebruik om potensieële katalisatore te selekteer aangesien **K1** reeds in hierdie studie as 'n metatesekatalisator gebruik is. Potensieële katalisatore is dus slegs oorweeg indien die LUMO-orbitaal genoegsame ooreenstemming met die LUMO-orbitaal van **K1** toon. Daar is bevind dat die potensieële katalisatore **K2** – **K16** soortgelyke HOMO-LUMO-interaksie as **K1** toon, aangesien die karbeendubbelbinding telkens soortgelyke oriëntasie aan die LUMO verskaf.



Figuur 4.15 Voorbeeld van HOMO-LUMO-interaksie tussen 1-okteen en gedissosieerde **K1**.

Daar is besluit om die metatesereaksies van die fenielbevattende imienkatalisatore **K4**, **K7** en **K16** verder te bestudeer. **K1**, wat struktuurverwant aan die potensieële katalisatore is, is as verwysingspunt vir berekeninge van die aktiveringsiklusse met 1-okteen gebruik. Die aktiveringsiklus (**Skema 2.17**) bestaan uit verskillende stappe wat vanaf die aanvaarde meganisme^{2,6} vir alkeenmetatese herlei is. In die eerste stap (**A** na **B**) dissosieer die stikstof vanaf die ruteniumatoom en word 'n oop koördinasiepunt op die ruteniumatoom agtergelaat. In die

tweede stap (B na C) begin die inkomende alkeen met die rutenium koördineer. Tussen C en D vorm 'n oorgangstoestand voordat die metallasiklobutaanring gevorm word. Tussen D en E vorm 'n volgende oorgangstoestand wat tot die vorming van die aktiewe heptilideenspesie lei. In **Figuur 4.16** is die energie van die verskillende stappe van elke katalisator tot die eerste strukturele elektroniese energie genormaliseer. Dit blyk uit **Figuur 4.16** dat die aktiveringsiklusse van K1, K4, K7 en K16 tot 'n redelike mate met die aktiveringsenergie van K1 ooreenstem. Die energie van die individuele stappe in die aktiveringsiklus van K16 is in dieselfde orde of selfs laer as die ooreenstemmende energieë van K1. Die dissosiasiestap (A → B) van K1, K4 en K7 het die grootste energiebult en is dus die snelheidsbepalende stap, terwyl die tweede oorgangstoestand die grootste energiebult het en die snelheidsbepalende stap vir K16 is. Die dissosiasiestap van K7 se energie van 28.86 kcal/mol is hoër as vir die ander katalisatore, omdat die liganddeel van strukture A en B (**Figuur 4.16**) heelwat verskil. Die energiebulte vir K1, K4, K7 en K16 is nie buitengewoon hoog nie dit is dus waarskynlik dat die metatesereaksie sal plaasvind. Die aktiveringsenergie is laag genoeg sodat die reaksie by kamertemperatuur behoort plaas te vind.⁷ Die invloed van entropie moet ook in gedagte gehou word, maar is nie in hierdie studie bereken nie.



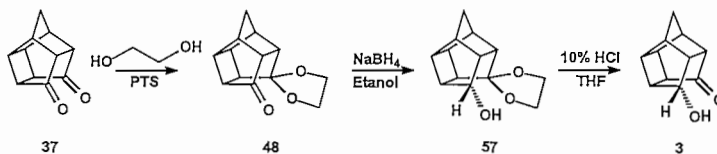
Figuur 4.16 Vergelyking tussen die berekende- en literatuur elektroniese energieprofile van die aktiveringsiklus van 1-okteen met K1, K4, K7 en K16.

4.4. Eksperimentele resultate

4.4.1. Sintese en karakterisering van imienligande

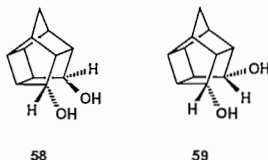
4.4.1.1. Karbosikliese hokligande

Imienligande is vanuit 11-hidroksipentasiklo[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]undekaan-8-oon **3** berei. Die sinteseroete na **3** sien soos volg daaruit (**Skema 4.2**).

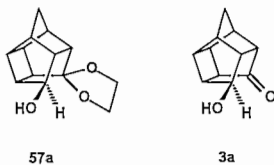


Skema 4.2 Sinteseroete na **3**

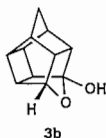
Aanvanklik het dit na 'n aantreklike moontlikheid gelyk om die hidroksiketoon **3** deur reduksie van die diketon **37** met natriumboorhidried in 'n 1:1 molverhouding te sintetiseer. Dit is egter aangetoon⁸ dat sodanige reduksie van **37** 'n mengsel van **3** en **59** lewer. Reduksie van **37** met 'n oormaat natriumboorhidried lewer weer 'n mengsel van **58** en **59** in die verhouding 4:1,⁹ terwyl littiumaluminiumhidriedreduksie slegs die endo-endo-diol **58** as produk vorm.¹⁰ Uit die voorafgaande bespreking blyk dit dat die selektiewe beskerming van een van die karbonielgroepe van **37** 'n deurslaggewende stap in die bereiding van **3** is.



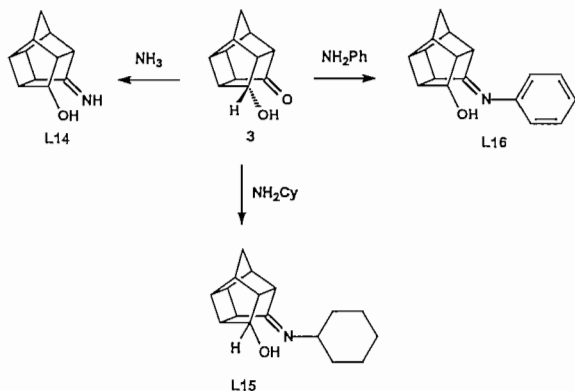
Die suurgekataliseerde reaksie van **37** met etileenglikol lewer slegs die monoasetaal **48**¹¹ as produk. Op grond van steriese oorwegings kan verwag word dat natriumboorhidried-reduksie van **48** via 'n ekso-hidriedloonaanval sal plaasvind om endo-gekonformeerde hidroksiketiaal **57** te lewer.¹² Die ¹H-KMR-spektrum van **3** ondersteun¹³ die voorgestelde endo-konformasie van die hidroksielgroep. Twee triplette, wat by δ_{H} 4.034 en δ_{H} 4.564 registreer, dui op 'n ekso-gekonformeerde waterstofatoom (**3**) wat 'n endo-gekonformeerde hidroksielgroep impliseer. In die geval van 'n endo-gekonformeerde waterstofatoom (**3a**) sou slegs 'n singlet waarneembaar wees.¹³



Suurhidrolise van **57** lewer die hidroksiketoon **3**. Die infrarooispektrum (KBr-skyf) van **3** toon sterk absorpsiebande by 3378cm^{-1} en 1729cm^{-1} wat onderskeidelik met die teenwoordigheid van 'n hidroksielgroep en karbonielgroep geassosieer word. Die massaspektrum toon 'n molekulêre ioon by m/z 176 wat die molekulêre formule $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$ ondersteun. Die protonontkoppelde ^{13}C -KMR spektrum toon twee-en-twintig koolstofseine. Vier van die seine kom by laer veld voor (δ_{C} 219.443, δ_{C} 119.230, δ_{C} 81.542 en δ_{C} 72.058). Die ^{13}C -KMR toon twee kwaternêre seine (δ_{C} 219.443 en δ_{C} 119.230) en twee metileenseine (δ_{C} 43.358 en δ_{C} 38.335). Die KMR-data dui daarop dat twee hokstrukture met dieselfde aantal koolstofatome in oplossing teenwoordig is. Hierdie waarneming kan verklaar¹⁴ word as daar aanvaar word dat die hidroksiketoon **3** in ewewig is met die hemiasetaal **3b**.



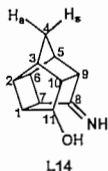
Verskeie imiene is vanuit die hidroksiketoon **3** gesintetiseer (**Skema 4.3**). In die algemeen is primêre imiene onstabiel en vind hidrolise na die ooreenstemmende karbonielverbindings geredelik plaas.¹⁵ Dit is daarom noemenswaardig dat die addisie van ammoniak aan **3** 'n stabiele, isoleerbare primêre imien **L14** gevorm het.



Skema 4.3 Sintese van karbosikliese amiene uit **3**.

Die infrarooispektrum (KBr-skyf) van L14 toon 'n sterk absorpsieband in die O-H gebied tussen 3650cm^{-1} en 3175cm^{-1} . Die teenwoordigheid van die primêre imiengroep word ondersteun deur die N-H-strekvibrasie wat by 3387cm^{-1} voorkom. Absorpsies as gevolg van die vibrasie van die koolstof-stikstofdubbelbinding van imiene registreer normaalweg in die gebied vanaf 1690cm^{-1} – 1620cm^{-1} .¹⁶ Die intensiteit van hierdie absorpsie is normaalweg swak in die geval van alifatiese imiene en medium vir gekonjugeerde en aromatiese imiene. In laasgenoemde geval kan die nabyheid van die koolstof-koolstofdubbelbinding onderskeid bemoeilik. In die algemeen kan die gevolgtrekking gemaak word dat hierdie absorpsie nie van groot belang in struktuuroplaring is nie. Die massaspektrum van L14 toon 'n molekulêre ioon by m/z 175 wat dui op die vorming van die primêre imien.

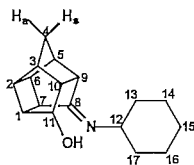
'n Uitgebreide ^1H - en ^{13}C -KMR-ondersoek het die struktuur van L14 bevestig. Die 600 MHz- ^1H -KMR-spektrum [CDCl_3] van L14 vertoon een a,s-splitspatroon wat by 'n hoër veld voorkom. Die geminale koppelingskonstantes (J-waardes) van die brughoof metileenproton van pentasiklo-undekaanderivate is in die orde van 10 Hz. Verder is ook aangetoon¹⁷⁻¹⁹ dat protone met die tipiese geometrie van H_{4a} by hoër veld as protone van die tipe H_{4a} voorkom. Die doeblet by δ_{H} 1.867 ($J_{a,s} = 10,45$) kan dus aan H_{4a} toegeken word terwyl die doeblet by δ_{H} 1.508 ($J_{a,s} = 10,45$) met H_{4s} geassosieer word. Die triplet by δ_{H} 4.585 word toegeken aan die proton op C_{11} vanweë die invloed van die hidroksielgroep wat die metienproton meer veld-af skuif.



Die protonontkoppelde ^{13}C -KMR spektrum van L14 toon elf koolstofseine, waarvan twee (δ_{C} 106.353 en δ_{C} 83.070) by laer veld voorkom. Die sein by δ_{C} 106.353 is kwaternêr en verteenwoordig C_a , terwyl die piek by δ_{C} 83.070 C_{11} verteenwoordig. Die teenwoordigheid van nege metienprotone en een metileenproton is uit 'n HSQC-eksperiment afgelei. Die protonsein by δ_{H} 2.111 is die enigste sein wat geen koppeling met enige van die koolstofseine vertoon nie. Hieruit kan afgelei word dat die protonseine van die alkohol en primêre imien in die ^1H -KMR-spektrum saamval. Die integraal van die sein by δ_{H} 2.111 bevestig hierdie afleiding.

Die suksesvolle sintese van die sekondêre imiene L15 en L16 vanuit die relatief groot hokstruktuur bevestig die veelsydigheid en wye toepasbaarheid van die imienvormingsreaksie. Die reaksie met sodanige groot ketone het egter gewoonlik 'n ongunstige ewewigskonstante sodat die ewewig verskuif moet word deur die verwydering van water uit die reaksiemengsel.²⁰ Soos verwag kan

word, ondergaan 3 'n normale kondensasiereaksie in die teenwoordigheid van sikloheksielamien en 'n katalitiese hoeveelheid asynsuur om die sekondêre imien L15 te lewer. Die Infrarootspektrum (KBr-skyf) van L15 toon die karakteristieke sterk en breë absorpsie van 'n alkohol tussen 3666cm^{-1} en 3100cm^{-1} . Die massaspektrum toon 'n molekulêre ioon by m/z 257 wat ooreenstem met 'n molekulêre formule van $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}$.

Tabel 4.8: ^1H - en ^{13}C -KMR-data^a van L15

L15

Koolstof/ proton	δ^b_{C} (dpm)	δ^b_{H} (dpm)	J (Hz)
8	109.048 (C)		
11	80.921 (CH)	4.443 (s)	
9	54.944 (CH)	2.443 (m)	
1/6/10/12	53.756 (CH)	2.612 (m)	
1/6/10/12	51.635 (CH)	2.612 (m)	
7	44.519 (CH)	2.396 (m)	
5/3	44.187 (CH)	2.314 (m)	
1/6/10/12	43.466 (CH)	2.612 (m)	
4 _b	42.840 (CH ₂)	1.801(d)	10.26
4 _a		1.430 (d)	10.26
3/5	42.530 (CH)	2.314 (m)	
1/6/10/12	41.318 (CH)	2.612 (m)	
2	40.857 (CH)	2.490 (m)	
17	35.565 (CH ₂)	1.063 – 0.977 (m)	
14/16	25.496 (CH ₂)	1.485 (m)	
13	25.496 (CH ₂)	1.063 – 0.976 (m)	
15	25.064 (CH ₂)	1.606 (m)	
15	25.010 (CH ₂)	1.174 (m)	
OH		3.328 (s)	

^a ^1H -spektrum: 600MHz, ^{13}C -spektrum: 150MHz

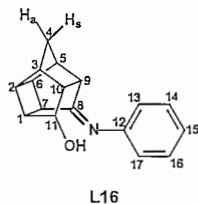
^b Oplosmiddel $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$. Kleinletters verwys na die splitspatroon. s = singlet, d = doeblet, t = triplet en m = multiplet.

Bevestiging van die struktuur van L15 is uit 'n omvattende ^1H - en ^{13}C -KMR-ondersoek verkry. Die protonontkoppelde ^{13}C -KMR-spektrum van L15 toon sewentien seine waarvan twee seine (δ_{C} 109.048 en δ_{C} 80.921) by 'n laer veld voorkom. 'n HSQC-eksperiment registreer sestien ^{13}C - ^1H -korrelasies waarvan tien seine metienprotone en ses seine metileenprotone

verteenwoordig. Die koolstofsele by δ_c 109.048 toon geen koppeling nie en kan dus aan 'n kwaternêre koolstofatoom (C_q) toegeken word. Die protonsele by δ_c 3.328 toon geen koppeling met koolstofsele nie en kan dus aan die hidroksielproton toegeken word. Die verdere struktuur is met COSY- en HSQC-eksperimente afgelei en die toekenning van resonanssele aan spesifieke kerne word in Tabel 4.8 saamgevat.

Behandeling van die hidroksiketoon 3 met aniline en 'n katalitiese hoeveelheid asynsuur lewer 'n produk L16 waarvan die massaspektrum 'n sterk molekuleêre ioon by m/z 251 vertoon. Hierdie massa is in ooreenstemming met 'n molekuleêre formule van $C_{17}H_{17}NO$. Die infraroodspektrum (KBr-skyf) vertoon die verwagte absorpsies van 'n alkohol by 3422cm^{-1} . Die swak absorpsie by 3000cm^{-1} word geassosieer met die C-H-strekwibrasie van die benseenring terwyl die meer prominente C=C-strekwibrasie by 1599cm^{-1} voorkom.

Tabel 4.9: ^1H - en ^{13}C -KMR-data^a van L16



Koolstof/ proton	δ_c^b (dpm)	δ_H^b (dpm)	J (Hz)
12	144.507 (CH)	—	
13 en 17	128.804 (2x CH)	7.225-7.080 (m)	
15	119.095 (CH)	6.921-6.710 (m)	
14 en 16	116.494 (2x CH)	6.921-6.710 (m)	
8	105.557 (C)	—	
11	82.712 (CH)	4.714 (t, 1 x H)	
1	55.948 (CH)	3.023-2.759 (m)	
10	54.503 (CH)	3.023-2.759 (m)	
3	44.876 (CH)	2.519-2.344 (m, 2 x H)	
2	44.474 (CH)	3.023-2.759 (m)	
7	44.414 (CH)	3.023-2.759 (m)	
4 _s	43.356 (CH ₂)	1.907 (d)	10.46
4 _a		1.551 (d)	10.46
5	42.884 (CH)	2.519-2.344(m, 2 x H)	
9	41.630 (CH)	2.743-2.554(m, 2 x H),	
6	41.478 (CH)	2.743-2.554(m, 2 x H),	
		4.557(s) OH	

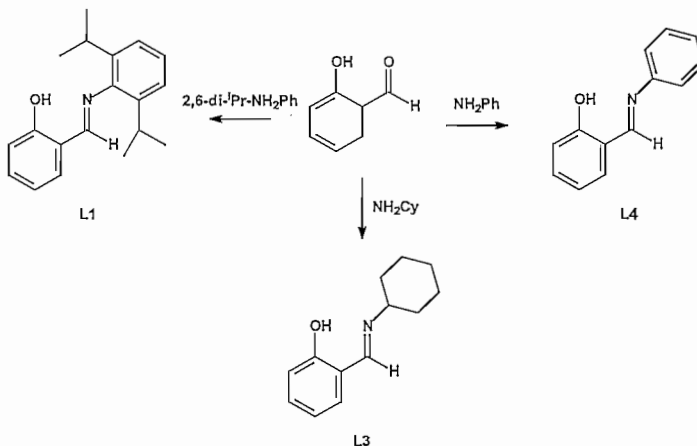
^a ^1H -spektrum: 300MHz, ^{13}C -spektrum: 75MHz

^b Oplosmiddel CDCl_3 . Kleinletters verwys na die splitspatroon. s = singlet, d = doeblet, t = triplet en m = multiplet.

Eenduidige bevestiging van die struktuur van **L16** het uit 'n omvattende ^1H - en ^{13}C -KMR-onderzoek gevolg. Die 300 MHz ^1H -KMR-spektrum van die verbinding toon duidelike aromtiese en alifatese gebiede. Die twee multiplette wat rondom δ_{H} 7,188 en δ_{H} 6,848 registreer, kan met die protone van die aromtiese ring geassosieer word. Die protonontkoppelde ^{13}C -KMR-spektrum van **L16** toon vyftien koolstofseine wat aandui dat daar vyftien verskillende tipes koolstofatome in die verbinding is. Die teenwoordigheid van twee kwaternêre koolstofatome (δ_{C} 144.507 en δ_{C} 105.557) is vanuit 'n HETCOR-eksperiment afgelei. Die volledige struktuurtoekenning vir **L16** is met die hulp van COSY- en HETCOR-eksperimente uitgevoer en word in Tabel 4.9 gegee.

4.4.1.2. Sintese van aromtiese imienligande

Aromtiese imiene (**L1**, **L3**, **L4**) is vanaf salisielaldehyd (**Skema 4.4**) en (**L6**, **L7**) 2-amino-bensielalkohol (**Skema 4.5**) gesintetiseer.

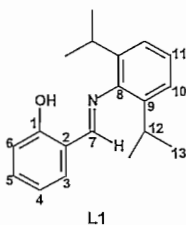


Skema 4.4 Sintese van imienligande vanaf salisielaldehyd.

Die koppelingsreaksie van salisielaldehyd met 2,6-diisopropielaniline lewer **L1** as produk. Die komplekse infrarooispektrum (KBr-skyf) word gekenmerk deur die afwesigheid van die tipiese sterk en breë absorpsie van die hidroksielgroep. Hierdie waarneming dui daarop dat sterk intramolekulêre waterstofbinding tussen die stikstofatoom en die hidroksielgroep van **L1** voorkom.²¹ Die massaspektrum toon 'n molekulêre ioon by m/z 281 wat ooreenstem met 'n molekulêre formule van $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}$.

Die ^1H -KMR van L1 toon 'n doeblet by δ_{H} 1.208 – 1.132 wat vir twaalf waterstowwe integreer. Die sein verteenwoordig dus die vier metielgroepe van die twee isopropielsubstituentte aan die benseenring. Die heptet wat by δ_{H} 3.052 – 2.921 geregistreer word, dui op 'n metienproton wat tussen 'n kwaternêre koolstof en twee metielgroepe voorkom. Die singlet by δ_{H} 8.329 – 8.253 integreer vir een proton en verteenwoordig 'n metiengroep wat nie langs waterstofdraende atome voorkom nie. Die posisie van hierdie sein dui daarop dat die metienproton naby 'n groep voorkom wat dit veld-af skuif. Die sewe metienprotone van die gesubstitueerde benseenringe registreer as multiplette tussen δ_{H} 7.447 en δ_{H} 6.904. Die singlet van die hidroksielgroep registreer by δ_{H} 13.118 – 12.993. Die protonepektrum is identies aan die van die literatuur.¹

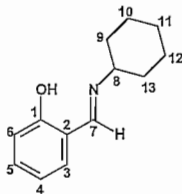
Die protonontkoppelde ^{13}C -KMR van L1 registreer slegs dertien koolstofseine waarvan elf by laer veld en twee by hoër veld voorkom. Die alifatiese metiengroep (C_{12}) en metielgroep (C_{13}) kom onderskeidelik by δ_{C} 28.151 en δ_{C} 23.538 voor. Die koolstofsein by δ_{C} 166.617 is aan die imienkoolstof (C_7) toegeken. Tien aromatiesse koolstofseine kom by die laer veld voor. Hiervan is vier kwaternêr (δ_{C} 161.260, δ_{C} 146.226, δ_{C} 138.729 en δ_{C} 118.725) terwyl ses metiengroepe is.



Kondensasie van salisielaldehyd en sikloheksielamien in teenwoordigheid van 'n katalitiese hoeveelheid asynsuur lewer die sekondêre imien L3. Soos in die geval van L1, veroorsaak intramolekulêre waterstofbinding dat die hidroksielgroep slegs as 'n swak absorpsie by 3425cm^{-1} in die infrarooispektrum geregistreer word. Die massaspektrum toon 'n sterk molekulêre ion by m/z 203 wat die molekulêre formule $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}$ ondersteun.

Die protonontkoppelde ^{13}C -KMR van L3 vertoon elf pieke, waarvan sewe pieke by 'n laer veld voorkom. Ses van hierdie seine is geassosieer met die fenielring terwyl een sein aan die imienkoolstofatoom toegeken kan word. Die teenwoordigheid van twee kwaternêre koolstofatome by δ_{C} 161.491 en δ_{C} 118.942 is uit 'n HSQC-eksperiment afgelei. Die HSQC-data toon voorts dat die koolstofsein by δ_{C} 162.219 nie met enige waterstofatome koppel nie. Volledige struktuurtoekenning lei egter tot die gevolgtrekking dat hierdie sein die metienkoolstof van die imiengroep verteenwoordig. Die koolstofseine van die sikloheksielring registreer by hoër veld.

Simmetrie veroorsaak dat slegs vier van die moontlike ses koolstofseine op die sikloheksieling in die ^{13}C -KMR-spektrum registreer. Die ontbrekende toekennings van resonansselne in die ^1H - en ^{13}C -KMR-spektra van L3, is vanuit COSY- en HSQC-eksperimente afgelei en word in Tabel 4.10 saamgevat.

Tabel 4.10: ^1H - en ^{13}C -KMR-data^a van L3

Koolstof/ proton	δ^b_{C} (dpm)	δ^b_{H} (dpm)
7	162.219 (C)	8.325 – 8.256 (s)
1	161.491 (C)	-----
4	131.960 (CH)	7.244 – 7.191 (t)
3	131.050 (CH)	7.175 – 7.145 (d)
2	118.942 (C)	-----
5	118.323 (CH)	6.815 – 6.745 (t)
6	117.063 (CH)	6.907 – 6.845 (d)
8	67.473 (CH)	3.209 – 3.125 (m)
9 en 13	34.310 (2 x CH ₂)	1.801 – 1.181 (4m)
11	25.532 (CH ₂)	1.801 – 1.181 (4m)
10 en 12	24.362 (2 x CH ₂)	1.801 – 1.181 (4m)
	-----	13.868 – 13.636 (s, OH)

^a ^1H -spektrum: 600MHz, ^{13}C -spektrum: 150MHz

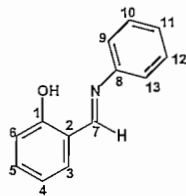
^b Oplosmiddel CDCl₃. Kleinletters verwys na die splitspatroon. s = singlet, d = doeblet, t = triplet en m = multiptet.

L4 is vanuit salisielaldehyd en anilien berei. Die infrarooispektrum word oorheers deur die aromatiese karakter van die verbinding en dit wil voorkom of die absorpsie van die hidroksielgroep by 3440cm^{-1} hierdeur onderdruk word. 'n Sterk molekulêre ioon by m/z 197 ondersteun die molekulêre formule $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}$ vir L4.

Interpretasie van die HSQC-data vir L4 toon dat drie van die elf koolstofseine aan kwaternêre koolstofatome toegeken kan word. Hierdie koolstofseine registreer by δ_{C} 161.169, 148.538 en δ_{C} 119.238. Soos in die geval van L3, dui die HSQC-data aanvanklik daarop dat die sein by δ_{C} 162.701 'n kwaternêre koolstofatoom verteenwoordig. Volledige struktuurtoekenning lei egter tot die gevolgtrekking dat hierdie sein aan die metienkoolstof van die imiengroep toegeken behoort

te word. Eenduidige toekenning van die resonansse in die ^1H - en ^{13}C -KMR-spektra van L4 is vanuit COSY- en HSQC-eksperimente sowel as die beskikbare toekennings vir die struktuurverwante verbinding L3 gedoen. 'n Opsomming van die toekennings word in Tabel 4.11 aangebied.

Tabel 4.11: ^1H - en ^{13}C -KMR-data^a van L4

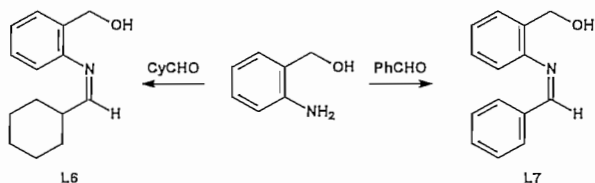


L4

Koolstof/ proton	δ^b_{C} (dpm)	δ^b_{H} (dpm)
7	162.701 (C)	8.586 – 8.478 (s)
1	161.169 (C)	-----
8	148.538 (C)	-----
3	133.169 (CH)	7.321 – 7.264 (m)
4	132.303 (CH)	7.321 – 7.264 (m)
10 en 12	129.430 (2 x CH)	7.359 – 7.323 (t)
11	126.921 (CH)	7.233 – 7.159 (m)
9 en 13	121.197 (2 x CH)	7.233 – 7.159 (m)
2	119.238 (C)	-----
5	119.083 (CH)	6.896 – 6.825 (t)
6	117.283 (CH)	6.987 – 6.916 (d)
	-----	13.260 – 13.154 (s, OH)

^a ^1H -spektrum: 600MHz, ^{13}C -spektrum: 150MHz

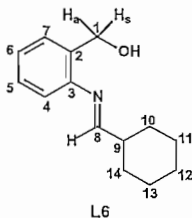
^b Oplosmiddel CDCl_3 . Kleinletters verwys na die splitspatroon. s = singlet, d = doeblet, t = triplet en m = multiplot.



Skema 4.5 Sintese van imienlgange vanaf 2-aminobensielalkohol

Die imien L6 word gevorm wanneer 2-aminobensielalkohol met sikloheksaankarbonsaldehyd reageer. Die infrarooispektrum (KBr-skyf) van L6 toon 'n breë absorpsieband by 3440cm^{-1} en 'n skerp absorpsieband by 3298cm^{-1} wat onderskeidelik met die waterstofgebinde en vry

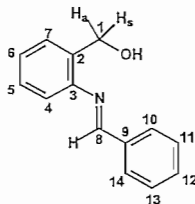
hidroksielgroep van die alkohol geassosieer word. Die massaspektrum toon 'n molekulêre ioon by m/z 217 wat die molekulêre formule $C_{14}H_{19}NO$ ondersteun.



Vier seine word in die gebied tussen δ_H 7.066 en δ_H 6.636 op die 1H -KMR-spektrum van L6 geregistreer. Die seine by δ_H 7.046 (triplet), δ_H 6.889 (doeplet), δ_H 6.764 (triplet) en δ_H 6.651 (doeplet) is op grond van die waargenome splitspatrone onderskeidelik aan H_5 , H_7 , H_6 en H_4 toegeken word. HSQC-data toon dat die metileenprotone van C_1 as 'n doebletpaar by δ_H 4.910 en δ_H 4.798 registreer. Die koppelingskonstante is 14.27 Hz. Die imienproton H_8 registreer by δ_H 4.311 as gevolg van ontskerming deur die ringstroomeffek van die koolstofstikstofdubbelbinding. Die breë sein by δ_H 3.852 is aan die hidroksielproton toegeken. Die multipliet by δ_H 1.594 is aan die metienproton op C_9 toegeken. Drie triplete in die gebied tussen δ_H 1.968 en δ_H 1.655 en die multipliet in die gebied tussen δ_H 1.318 en δ_H 1.105 verteenwoordig elk vyf waterstofatome van die sikloheksielring.

Die protonontkoppelde ^{13}C -KMR-spektrum van L6 registreer 14 seine waarvan ses by laer veld en agt by hoër veld voorkom. Die seine by δ_C 122.484 en δ_C 141.920 is onderskeidelik aan die kwatemêre koolstofatome C_2 en C_3 toegeken. Die oorblywende koolstofseine van die benseenring registreer by δ_C 127.308, δ_C 124.946, δ_C 119.362 en δ_C 116.997 en verteenwoordig C_5 , C_7 , C_6 , en C_4 onderskeidelik. Die koolstofresonansseine van C_8 (δ_C 87.809) en C_1 (δ_C 67.778) registreer by laer veld as gevolg van die nabyheid van elektronegatiewe heteroatome. Die koolstofsein by δ_C 42.163 is aan die metiengroepe van die sikloheksielring toegeken. Die vyf metiengroepe van die sikloheksielring registreer by δ_C 27.981, δ_C 27.601, δ_C 26.428, δ_C 25.964, en δ_C 25.899 op die ^{13}C -KMR-spektrum.

Die reaksie van 2-aminobensielalkohol met bensaldehid lewer die imienligand L7. Soos in die geval van L6, toon die infraroispektrum (KBr-skyf) van L7 absorpsiebande vir die intramolekulêre waterstofbinding (3407cm^{-1}) sowel as die vry hidroksielgroep (3334cm^{-1}) van die alkohol. Die aromtiese karakter van L7 blyk uit die prominente ringstrekvibrasie wat by 1490cm^{-1} registreer. Die massaspektrum toon 'n molekulêre ioon by m/z 211 wat die molekulêre formule $C_{14}H_{13}NO$ ondersteun.

Tabel 4.12: ^1H - en ^{13}C -KMR-data^a van L7

L7

Koolstof/ proton	δ^b_c (dpm)	δ^b_H (dpm)	J Hz
3	141.688 (C)	-----	
9	139.216 (C)	-----	
12	129.130 (CH)	7.399 – 7.411 (d)	
11 en 13	128.702 (2 x CH)	7.399 – 7.411 (d)	
5	127.482 (CH)	7.101 (t)	
10 en 14	126.572 (2 x CH)	7.567 (d)	
7	125.051 (CH)	6.968 (d)	
2	122.242 (C)	-----	
6	119.851 (CH)	6.842 (t)	
4	117.116 (CH)	6.703 (d)	
8	85.309 (CH)	5.581 (s)	
1_s	67.777 (CH ₂)	5.118 (d)	14.31 Hz
1_a		4.940 (d)	14.31 Hz
		4.109 (s, OH)	

^a ^1H -spektrum: 600MHz, ^{13}C -spektrum: 150MHz

^b Oplosmiddel CDCl₃. Kleinletters verwys na die splitspatroon. s = singlet, d = doeblet, t = triplet en m = multiplet.

Die ^1H -KMR-spektrum van L7 toon 'n doeblet by δ_H 7.567 wat vir twee identiese protone (H_{10} en H_{14}) integreer. Tussen δ_H 7.411 en δ_H 7.399 registreer 'n doeblet wat vir drie protone in identiese chemiese omgewings integreer. Hierdie sein is aan die metienprotone H_{11} , H_{12} en H_{13} toegeken. Die ortogesubstitueerde benseenring toon twee doeblette (H_7 en H_4) en twee triplete (H_5 en H_6) tussen δ_H 7.150 en δ_H 6.653 in die ^1H -KMR-spektrum. Proton H_8 word as 'n singlet by δ_H 5.581 waargeneem. Uit 'n HSQC-eksperiment is afgelei dat metileenprotone van C_1 as 'n doebletpaar by δ_H 5.118 en δ_H 4.940 registreer. Die koppelingskonstante is 14.31 Hz. Die hidroksielprotonsein registreer by δ_H 4.109. Die toekennings van resonansseine in die ^1H -KMR-spektrum is vanuit 'n COSY-eksperiment bevestig.

Die protonontkoppelde ^{13}C -KMR-spektrum van L7 toon twaalf koolstofseine. Aangesien die grootste deel van die struktuur gekonjugeer is, word meeste van die pieke veld-af geregistreer. 'n HSQC-eksperiment dui daarop dat die seine by δ_C 141.688, δ_C 139.216 en δ_C 122.242 aan die

kwaternêre koolstofatome C_3 , C_9 en C_2 toegeken kan word. Op soortgelyke wyse is die koolstofseine by δ_C 129.130, δ_C 128.702 en δ_C 126.572 onderskeidelik aan C_{12} , C_{11} , en C_{10} in die monogesubstitueerde benseenring toegeken. Koolstofatome C_5 , C_7 , C_6 en C_4 in die ortogesubstitueerde benseenring registreer onderskeidelik by δ_C 127.482, δ_C 125.051, δ_C 119.851 en δ_C 117.116 in die ^{13}C -KMR-spektrum. HSQC-data vir L7 toon koppeling tussen C_8 (δ_C 85.309) en H_8 (δ_H 5.581) asook tussen C_1 (δ_C 67.777) en H_1 (δ_H 5.118 en δ_H 4.940). Die data bevestig ook die toekenning van die protonseine by δ_H 4.109 aan die hidroksielgroep van L7. Die volledige struktuurtoekenning vir L7 is met die hulp van COSY- en HETCOR-eksperimente uitgevoer en word in Tabel 4.12 opgesom.

4.4.2. Sintese en karakterisering van katalisatore

Katalisatore kan gesintetiseer word deur Grubbs I met geskikte imienligandsoute te behandel. Alhoewel dit uit die literatuur^{1,2} geblyk het dat talliumsoute algemeen vir die sintese van hierdie verbindings gebruik word, is die toepasbaarheid van litiumsoute tog aanvanklik ondersoek. Hierdie ondersoek het voortgevoel uit die sukses²² wat die Katalise en Sintese navorsingsgroep aan die NWU met die sintese van litiumpiridinielalkanoate behaal het. Alhoewel die litiumsoute van L4, L7 en L16 in hoë opbrengste berei kon word, was die sintese van die ooreenstemmende katalisatore na verskeie pogings steeds onsuksesvol. Op grond van hierdie resultate is besluit om eerder die talliumsoute van ligande L4, L7 en L16 te sintetiseer. In terme van opbrengste is daar min verskil tussen die sinteses van litium- en talliumsoute van die genoemde ligande. Die litium- en talliumsoute is nie genoegsaam stabiel om analise moontlik te maak nie. Ten spyte van die gunstige modelleringsresultate, was die sintese van K4, K7 en K16 onsuksesvol. KMR-analise van die reaksiemengsels het telkens slegs die karbeenseine van die uitgangstof of glad nie 'n karbeensein opgelewer nie. Moontlike redes vir die negatiewe resultate sal in die volgende afdeling aandag kry.

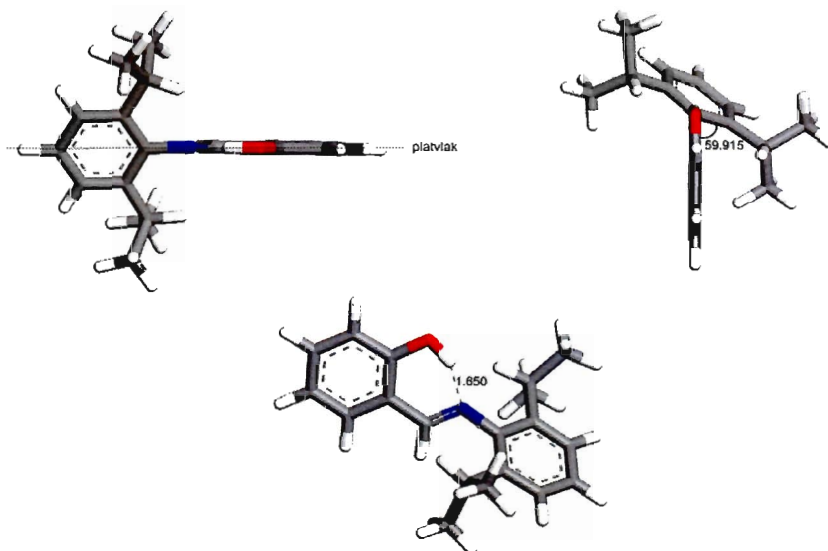
4.5. Moontlike verklarings vir eksperimentele resultate met molekulemodellering

Molekulemodellering kan moontlike verklarings gee vir die waargenome negatiewe eksperimentele resultate. Toepassing van die beginsels van die molekuleorbitaalteorie is 'n gevestigde metode om die reaktiwiteit van organiese verbindings te analiseer.^{23,24} Reaktiwiteit is 'n komplekse funksie van die relatiewe energieë en vorms van die orbitale wat betrokke is tydens die verandering van reagent na produkte. Die analise kan egter vereenvoudig word deur slegs die interaksies van die belangrikste molekuleorbitale te oorweeg. Daar is aangetoon^{25,26} dat die interaksies van die gevulde molekuleorbitaal met hoogste energie (HOMO) van een reagent met die onge vulde molekuleorbitaal van laagste energie (LUMO) van 'n ander reagent van besondere belang in die analise van reaktiwiteit is. Hierdie benadering is bekend as die grensorbitaalteorie. Hiervolgens sal

reaksies plaasvind in die posisie en in die rigting wat maksimum oorvleueling van die HOMO en LUMO bewerkstellig.²⁶ Reaktiwiteit word ook deur die geometrie van die grensorbitale beïnvloed.²⁷ Bindingsvorming kan slegs plaasvind indien die geometrie van die grensorbitale voldoende oorvleueling van HOMO's en LUMO's moontlik maak. In hierdie hoofstuk is van molekulemodellerings gebruik gemaak om die energieë en geometrieë van die grensorbitale van reagensmolekule te bepaal en moontlike verklarings vir die reaktiwiteite van ligande **L4**, **L7** en **L16** te verkry.

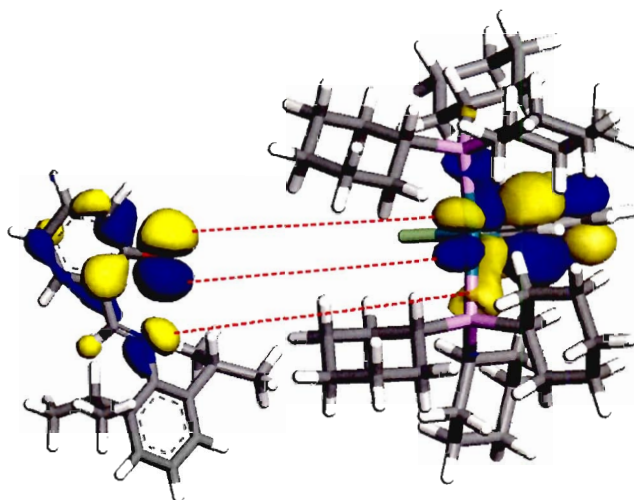
4.5.1. Teoretiese ondersoek na L1, L1-anioon en K1

Resultate van die modelleringsondersoek van ligand **L1** en die katalisator **K1** (wat daaruit gevorm kan word) dien as verwysingspunt waarmee die resultate vir ander ligande en katalisatore vergelyk kan word. **Figuur 4.17** toon dat die suurstofatoom en stikstofatoom van **L1** in dieselfde platvlak voorkom. Die isopropiel-gesubstitueerde fenielgroep is 59.915° uit die platvlak gedraai. Daar is intramolekulêre waterstofbinding (**Figuur 4.17**) tussen die hidroksielgroep en imiengroep teenwoordig (soos ook geblyk het uit die infrarooispektrum van **L1**).



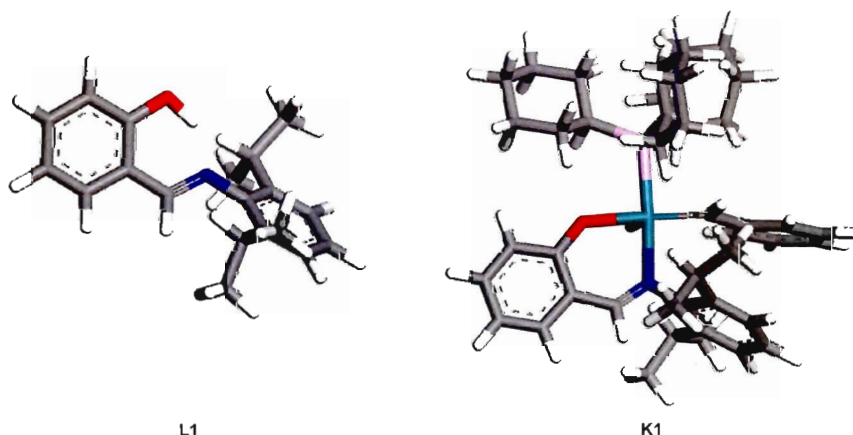
Figuur 4.17 Struktuur van **L1** dui aan dat die suurstof en stikstof in dieselfde vlak is en die benseenring uit die vlak gedraai is, asook dat waterstofbinding teenwoordig is.

Die HOMO-LUMO-interaksies tussen **L1-anioon** en die 14-elektron ruteniumspesie van Grubbs I word in **Figuur 4.18** uitgebeeld. Die figuur toon dat positiewe oorvleueling en binding waarskynlik is. Die suksesvolle sintese en karakterisering van **K1** is in §3.4 en §3.5 beskryf.



Figuur 4.18 Moontlike HOMO-LUMO-interaksies tussen L1-anioon en die 14-elektron ruteniumspesie wat vorm wanneer 'n chloriedioon vanaf Grubbs I dissosieer.

Figuur 4.19 toon dat die geometrie van die gekoppelde ligand dieselfde is as die geometrie van die geoptimaliseerde ligand. Daar word dus nie energie benodig vir geometrietransformasie van L1 wanneer die katalisator K1 gevorm word nie.



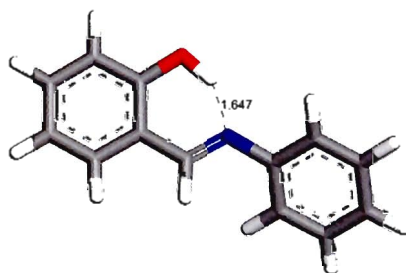
Figuur 4.19 Struktuur van K1 om die L1 sub-struktuur met L1 te vergelyk.

4.5.2. Teoretiese ondersoek na L4, L4-anioon en K4

Imiene kan teoreties as verskillende geometriese isomere voorkom (Figuur 4.20). Indien L4 as die cis-isomeer (L4A) bestaan, sal die oriëntasie van die hidroksielgroep en stikstofaleenpaar nie die koppeling van die ligand as bidentaat aan Grubbs I toelaat nie. Dit is egter bekend²⁸ dat termiese sowel as chemiese isomerisasie van imiene gereedelik plaasvind. Molekuulmodellering van L4 toon dat die stabiliteit van die trans-isomeer (L4B) verhoog word deur intramolekulêre waterstofbinding (Figuur 4.21). Modellering toon verder dat die geometrie van L4 onveranderd bly wanneer die anioon gevorm word en daarom kan afleidings oor die geometrie van L4 ook op L4-anioon toegepas word. Die anioon van L4B is dus korrek georiënteerd om aan Grubbs I te bind.



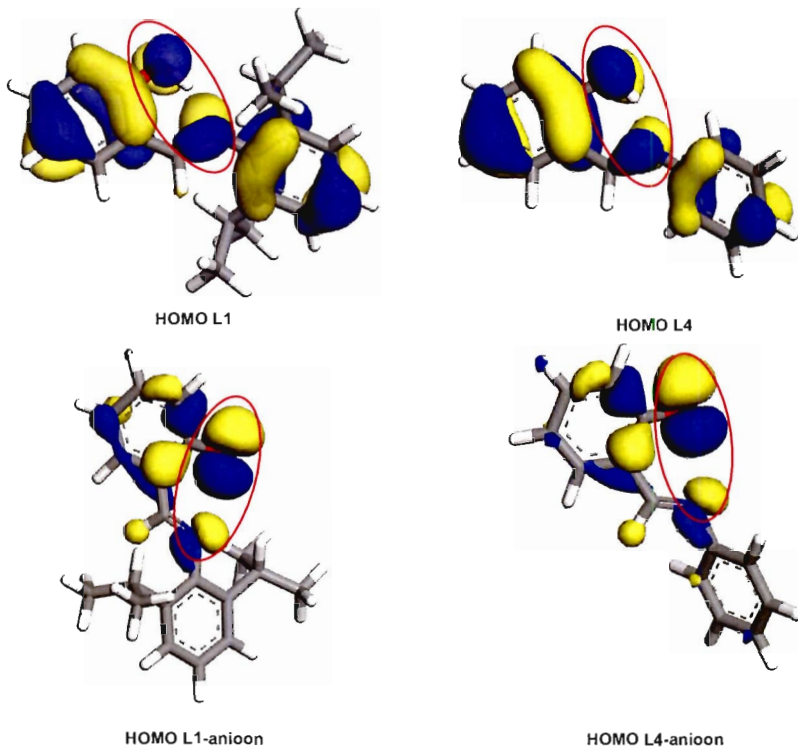
Figuur 4.20 Moontlike cis- en trans-isomere van L4.



Figuur 4.21 Waterstofbinding in ligand L4.

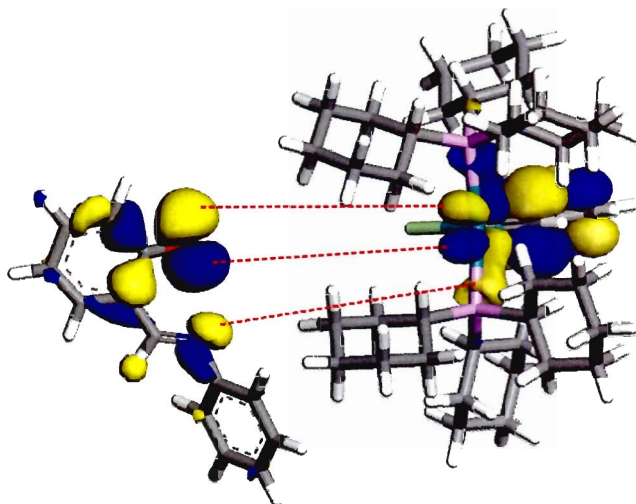
NOE-verskilspetra²⁹ (Bylaag A) is gebruik om te onderskei tussen die moontlike geometriese isomere van L4. Indien die imien in die cis-konformasie voorkom, behoort 'n NOE-effek tussen die metileenproton (H_7) van die imiengroep en die proton van die hidroksielgroep (interatomiese afstand: 1.834 Å) waargeneem te word. Verskilspetra is verkry deur bestraling van 'n proton voor opname van die spektrum. 'n Tweede spektrum sonder vooraf bestraling word afgetrek van die eerste en die proses word herhaal tot die swak verskilseine duidelik waarneembaar is. Bestraling van die metileenproton (H_7) toon 'n NOE-effek met die resonans van H_3 en H_{13} . Geen NOE-effek kon op die hidroksielproton waargeneem word nie. Hierdie waarnemings bevestig dat L4 oor 'n trans-konformasie beskik. Die gevolgtrekking oor die geometrie van L4 wat vanuit molekuulmodellering gemaak is, word deur die KMR-data ondersteun.

Figuur 4.22 toon 'n groot mate van ooreenstemming tussen die HOMO-orbitale van die ligande **L1** en **L4** asook tussen **L1-anioon** en **L4-anioon**. Die belangrike aspek wat vergelyk moet word, is die HOMO-orbitaal rondom die suurstofatoom en stikstofatoom van elke ligand. Hierdie vergelyking bied geen rede waarom **L4** nie suksesvol aan Grubbs I gekoppel kan word nie.



Figuur 4.22 Vergelyking van die HOMO-orbitale van L1, L1-anioon, L4 en L4-anioon.

Figuur 4.23 toon dat gunstige HOMO-LUMO-interaksie tussen **L4-anioon** en die 14-elektron ruteniumspesie waarskynlik is. Die HOMO-LUMO-gaping tussen laasgenoemde spesies is (3.197 eV) en is in dieselfde orde as die HOMO-LUMO-gaping wat op grond van dieselfde interaksie vir **L1-anioon** bereken is (3.144 eV).



Figuur 4.23 Moontlike HOMO-LUMO interaksies tussen **L4-anioon** en die 14-elektron ruteniumspesie wat vorm wanneer 'n chloriedioon vanaf Grubbs I dissosieer.

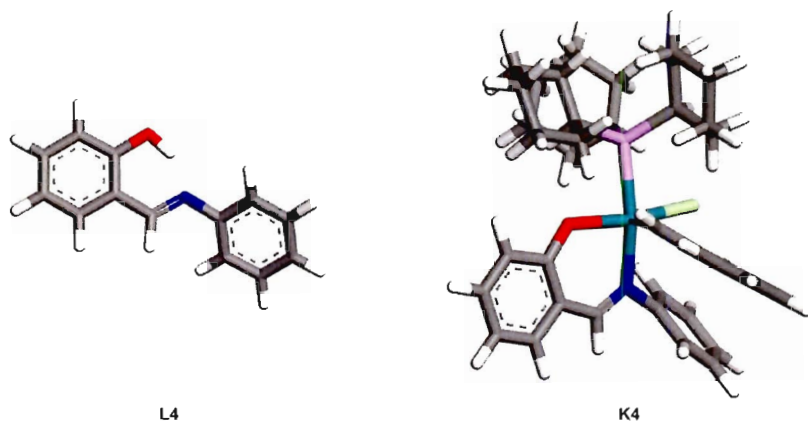
Die grootste verskil tussen **L4** en **L1** is dat die feniel in **L4** slegs 30.637° uit die platvlak gedraai is en nie 59.915° soos **L1** nie (**Figuur 4.24**). Hierdie resultaat lei tot die gevolgtrekking dat steriese afstoting tussen die fenielring van **L4** en die bensilideengroep van die katalisator moontlik die vorming van **K4** kan verhoed.



Figuur 4.24 Relatiewe hoek tussen die benseenringe in **L4**.

In **Figuur 4.25** word die geometrie van **L4** met die **L4**-substruktuur in **K4** vergelyk om vas te stel of daar verandering van die geometrie van die ligand moes plaasvind voordat koppeling aan Grubbs I kon realiseer. Die N-O-afstand van **L4** (2.583 Å) is kleiner as die ooreenstemmende N-O-afstand van **K4** (2.969 Å). Hierdie verskil is die gevolg van waterstofbinding in die ligand. Vergelyking van die N-O-afstand van **L4-anioon** (2.981 Å) met die N-O-afstand van **K4** (2.969 Å) toon 'n minimale verskil. Dit impliseer dat die struktuur tussen die stikstof en suurstof nie noemenswaardig verander

het tydens die koppeling van die ligand aan Grubbs I nie. Die P-Ru-N-hoek van **K4** en **K1** is onderskeidelik 165.367° en 174.097° . Dit wil voorkom of die fenielsubstituent op die stikstofatoom van **K4** meer ten opsigte van die ander benseenring gedraai is as wat die geval is vir die ooreenstemmende ligand **L4**. Hierdie waarneming is die gevolg van afstoting tussen die bensilideengroep en die fenielring wat tot distorsie van die P-Ru-N-hoek lei. Die ruteniumatoom in **K4** wyk dus af van die ideale trigonaalbipiramidale konformasie wat moontlik energeties-ongunstig kan wees.



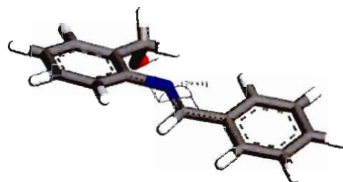
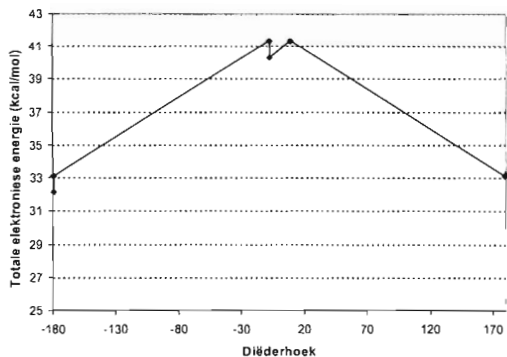
Figuur 4.25 Struktuur van **K4** om die **L4**-struktuur met **L4** te vergelyk.

4.5.3. Teoretiese ondersoek na L7, L7-anioon en K7

Figuur 4.26 toon twee moontlike geometriese isomere van **L7**. 'n Konformersoektog is uitgevoer deur rotasie om die C=N dubbelbinding van **L7** om vas te stel of die verbinding trans-georiënteer (**L7A**) of cis-georiënteer (**L7B**) is (**Figuur 4.27**).

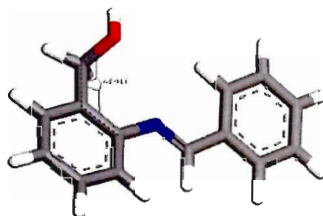
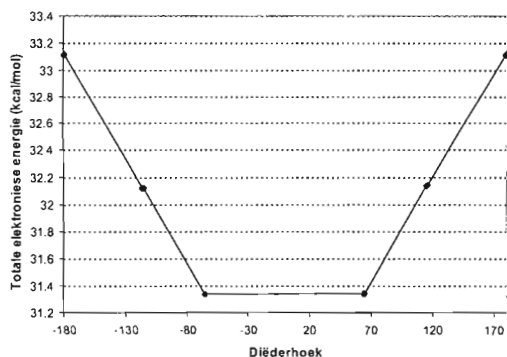


Figuur 4.26 Moontlike cis- en trans-isomere van **L7**.



Figuur 4.27 Konformeersoektoeg met rotasie om die C=N dubbelbinding van L7.

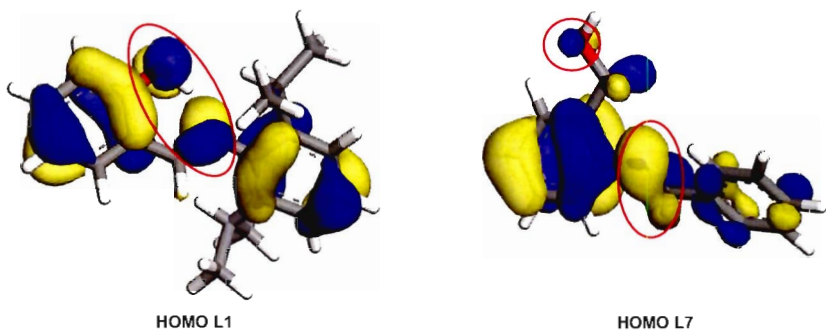
Die geometriese isomeer met die laagste energie is vanuit **Figuur 4.27** bepaal en gebruik om die oriëntasie van die metoksigroep van L7 te ondersoek. Die konformeersoektoeg is deur rotasie om die C-C binding van die metoksigroep uitgevoer (**Figuur 4.28**).



Figuur 4.28 Konformeersoektoeg met rotasie om die C-C binding van L7.

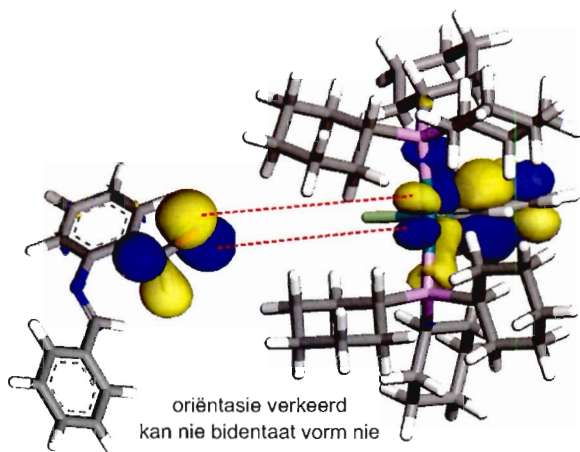
Die gesamentlike resultate van **Figuur 4.27** en **Figuur 4.28** dui daarop dat die struktuur met laagste energie struktuur **L7A** is. Hierdie waarneming kan toegeskryf word aan die meer ekstensiewe konjugasie wat in **L7A** kan plaasvind. In **L7B** kan konjugasie nie oor beide fenielringe plaasvind nie, aangesien die struktuur nie in 'n plat vlak is nie. Steriese afstoting tussen die alleenparelektrone van die stikstofatoom en die waterstofatoom van die hidroksielgroep in **L7A** veroorsaak dat die hidroksielgroep van die alleenpaar weggedraai is. Hierdie oriëntasie van die hidroksielgroep en stikstofalleenpaar is nie gunstig vir die bidentate koppeling van 'n hemilabiele ligand aan Grubbs I nie.

Die HOMO van L7 vergelyk nie goed met die HOMO van L1 nie. In L1 is die HOMO orbitaal rondom die stikstofatoom en suurstofatoom sodanig versprei dat dieselfde kleur aan dieselfde kant is (blou voor, geel agter). In die HOMO van L7 is die orbitale rondom die stikstofatoom en suurstofatoom teenoorgesteld gerangskik (geel en blou voor, geel en blou agter) soos in **Figuur 4.29** aangedui. Hierdie verskil kan moontlik verklaar waarom L7 nie as 'n ligand vir Grubbs I kan optree nie.



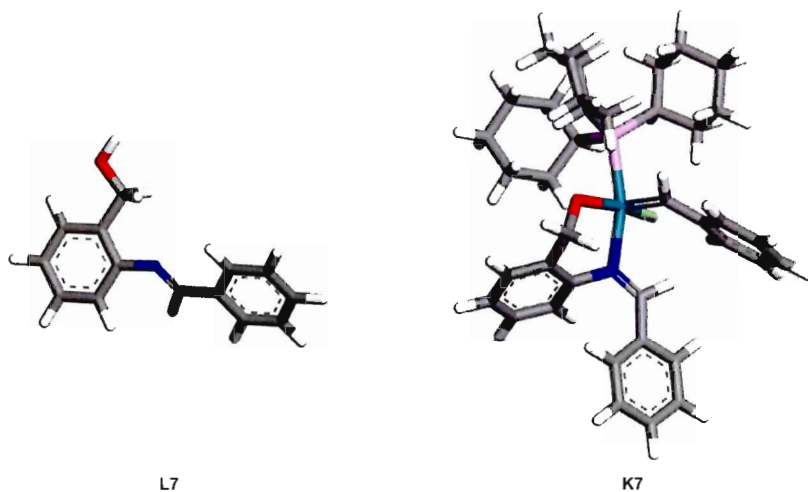
Figuur 4.29 Vergelyking tussen die HOMO van L1 en die HOMO van L7.

In **Figuur 4.30** word die HOMO van L7-anioon vergelyk met die LUMO van die 14-elektron ruteniumspesie wat vorm wanneer 'n chloriedioon vanaf Grubbs I dissosieer. Dit is duidelik dat die ligand nie oor 'n geskikte oriëntasie beskik om as 'n bidentaat op te tree nie.



Figuur 4.30 Moontlike HOMO-LUMO interaksies tussen L7-anioon en die 14-elektron ruteniumspesie wat vorm wanneer 'n chloriedioon vanaf Grubbs I dissosieer.

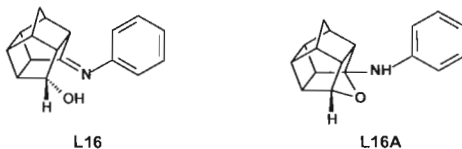
Figuur 4.31 toon dat die L7-substruktuur van K7 grootliks van die ongebonde ligand L7 verskil. Indien die koppelingsreaksie sou plaasvind, sou dit ekstra energie verg om die ligand na die regte oriëntasie te transformeer. Eerstens moet die trans-konformeer na die cis-konformeer omgeskakel word en tweedens moet die hidroksimetielgroep roteer sodat daar binding kan plaasvind. Beide is groot struktuurveranderinge wat baie energie verg.



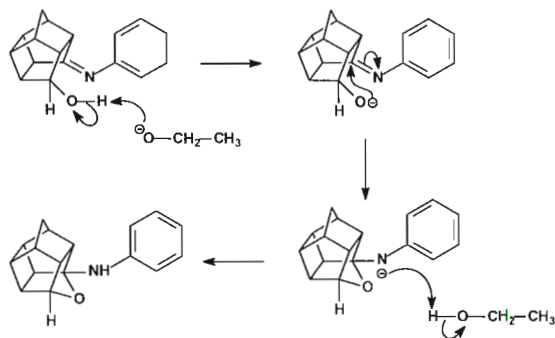
Figuur 4.31 Struktuur van K7 om die L7-substruktuur met L7 te vergelyk.

4.5.4. Teoretiese ondersoek na L16, L16-anioon en K16

Die onsuksesvolle bereiding van K16 vanuit L16 kan moontlik verklaar word deur 'n transannulêre reaksie wat plaasvind wanneer daar gepoog word om die talliumsout van die verbinding te sintetiseer. Sodanige reaksie sal lei tot die vorming van die amino-eter L16 A.

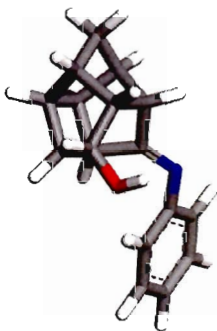


Die meganisme van die voorgestelde transannulêre reaksie word in Skema 4.6 voorgestel. Analise van die reaksiemengsel het egter slegs 'n verbinding opgelewer waarvan die massaspektrum, IR-spektrum en KMR-data ooreenstem met dié van L16. Verder het behandeling van L16 met natrium in etanol nie tot die vorming van L16A gelei nie. Hierdie waarnemings lei tot die gevolgtrekking dat die talliumsout van L16 wel gevorm kan word.



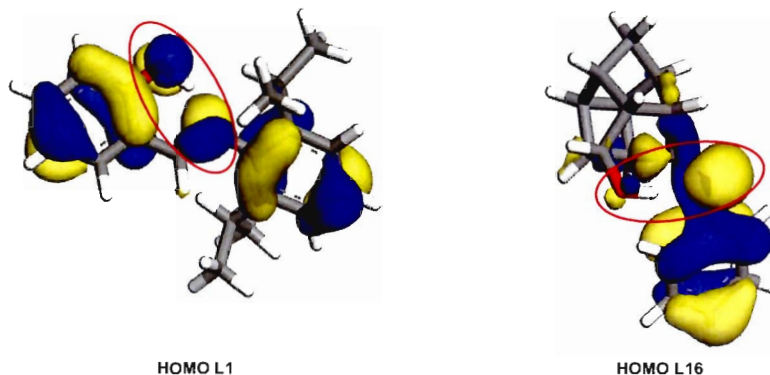
Skema 4.6 Mekanisme van die transannulêre reaksie van L16.

Figuur 4.32 toon dat dit vanweë die driedimensionele struktuur nie moontlik is om die stikstofatoom en suurstofatoom van L16 in dieselfde platvlak voor te stel nie.

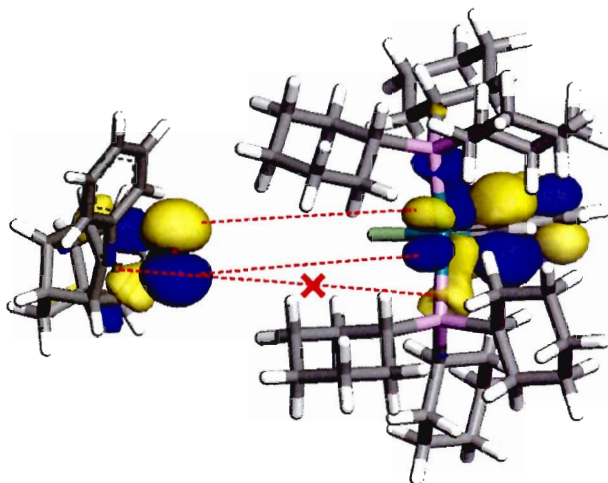


Figuur 4.32 Driedimensionele struktuur van L16.

Die HOMO van L1 verskil grootliks van die HOMO van L16 (Figuur 4.33). Rondom die suurstofatoom het L1 groot orbitale en L16 klein orbitale. Verder is die oriëntasie van die omringde gedeeltes nie dieselfde nie. Dus is daar reeds 'n kans dat L16 nie as 'n ligand vir Grubbs I kan dien nie. In Figuur 4.34 word die HOMO-LUMO interaksie tussen L16-anioon en die 14-elektron ruteniumspesie uitgebeeld. Die oriëntasie van die HOMO op die suurstofatoom van die L16-anioon is gunstig vir binding, maar die oriëntasie van die HOMO oor die stikstofatoom is nie geskik nie. Die ligand kan ten beste as 'n monodentaat aan Grubbs I koppel. Verder is dit waarskynlik energeties-ongunstig vir die relatief groot en star hokligand om naby genoeg aan Grubbs I te kom om te kan koördineer.

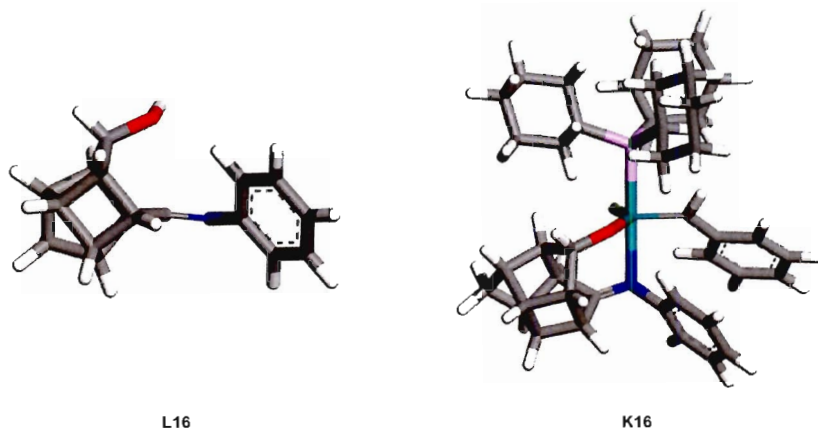


Figuur 4.33 Vergelyking tussen die HOMO van L1 en die HOMO van L16.



Figuur 4.34 Moontlike HOMO-LUMO interaksies tussen L16-anioon en die 14-elektron ruteniumspesie wat vorm wanneer 'n chloriedioon vanaf Grubbs I dissosieer.

In **Figuur 4.35** word die struktuur van L16 vergelyk met die L16-substruktuur wat deel vorm van K16. Die N-O-afstand (3.323 Å) van L16 is heelwat groter as die N-O-afstand (2.803 Å) in K16. In kontras is die N-O-afstand (2.547 Å) in L16-anioon aansienlik minder as die N-O-afstand in K16. Daar is dus 'n mate van distorsie vanaf die optimale ligandstruktuur. Slegs die fenielering van L16 kan roteer omrede die res van L16 'n star struktuur het. Indien K16 geoptimaliseer word, blyk dit dat daar nie erge verwronge hoeke is nie en dat daar 'n moontlikheid is dat die struktuur met ringspanning wel kan bestaan.



Figuur 4.35 Struktuur van **K16** om die **L16**-substruktuur met **L16** te vergelyk.

Op grond van die vorige bespreking kan die gevolgtrekking gemaak word dat die gebrek aan reaktiwiteit van die **L16** waarskynlik aan steriese invloede toegeskryf kan word wat veroorsaak dat HOMO-LUMO oorvleueling nie suksesvol kan plaasvind nie.

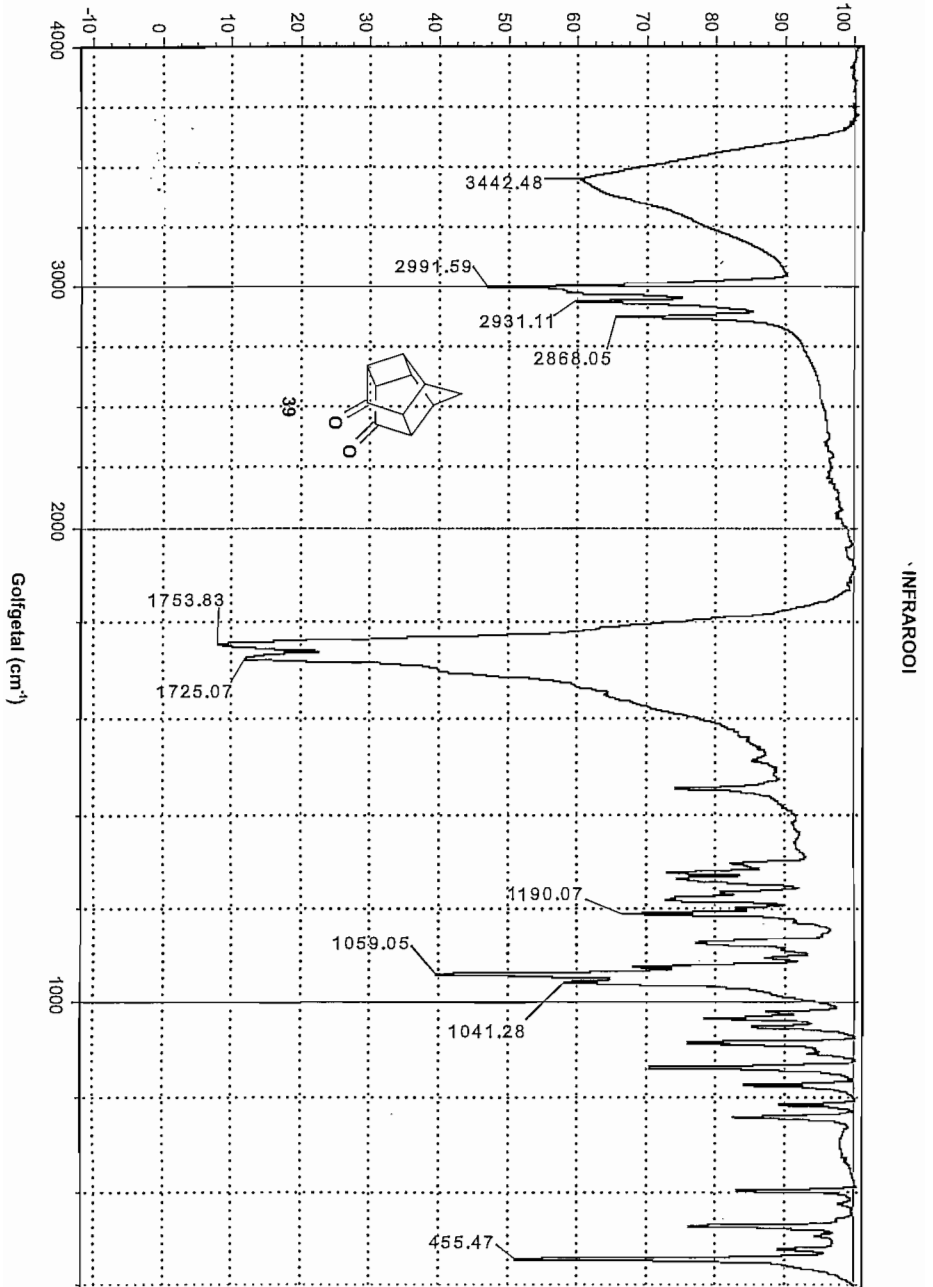
Moontlike verklarings vir die onsuksesvolle sintese van **K4**, **K7** en **K16** is in hierdie hoofstuk aangebied. Die gebruik van molekulemodellering en die beginsels van die grensorbitaalteorie is met verloop van die studie ontwikkel tot kragtige diagnostiese instrumente waarmee die reaktiwiteit van potensieële ligande ondersoek en moontlik verklaar kon word. 'n Verdere sistematiese ondersoek is nodig om die grense vas te stel waarbinne groot ligande, soos karbosikliese hokverbindings, aan die ruteniumkarbeensisteem gekoppel kan word.

4.6 Verwysings

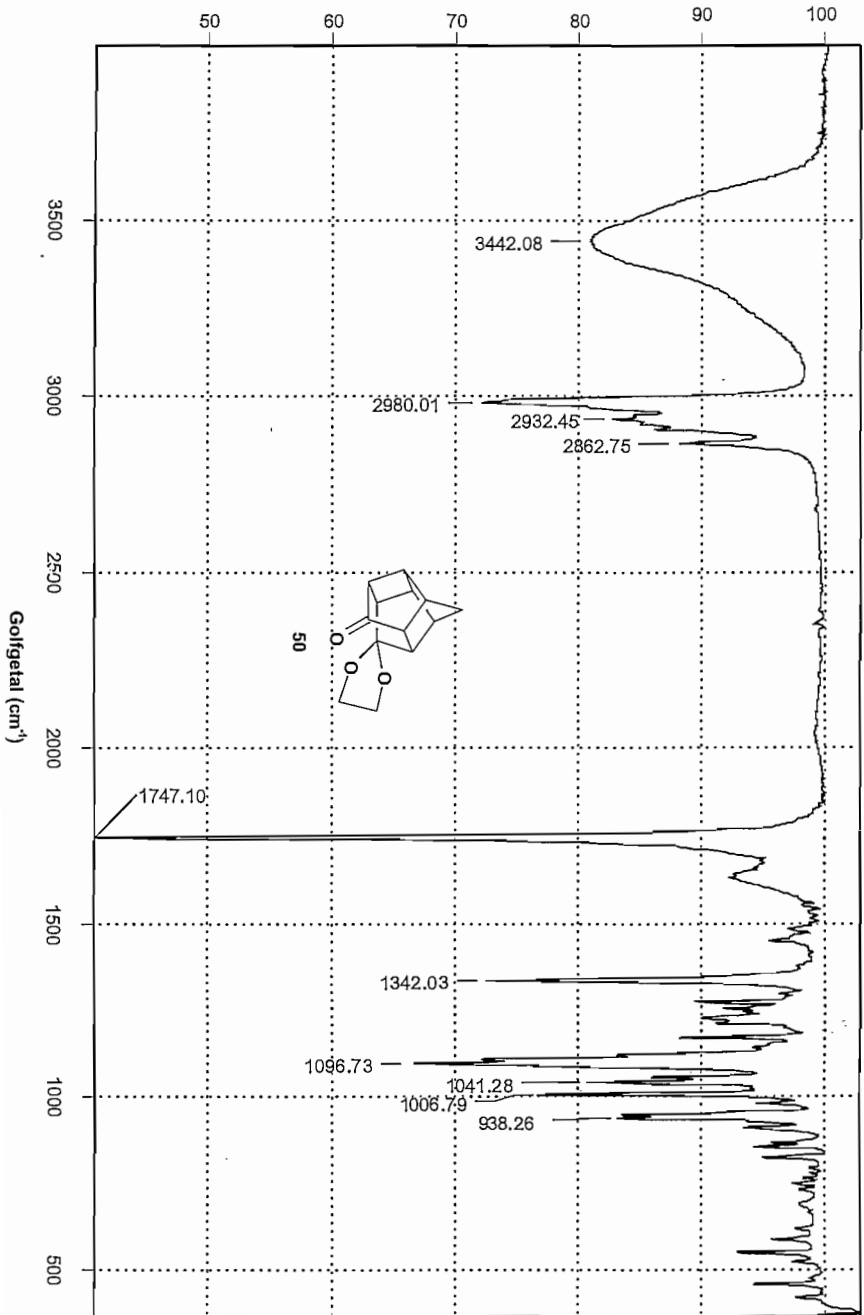
1. Chang, S., II, L.J., Wang, C., Henling, L.M. en Grubbs, R.H., *Organometallics*, 1998, **17**, 3460
2. de Clercq, B. en Verpoort, F., *Adv. Synth. Catal.*, 2002, **344**, 639
3. Ledoux, N., Allaert, B., Schaubroeck, D., Monsaert, S., Drozdak, R., Voort, P.V.D. en Verpoort, F., *J. Organomet. Chem.*, 2006, **691**, 5482
4. Jordaan, M., *Experimental and Theoretical investigation of New Grubbs-type Catalysts for the Metathesis of Alkenes*, (Noordwes-Universiteit), Potchefstroom, 2007
5. Jones, A.S., Rule, J.D., Moore, J.S., White, S.R. en Sottos, N.R., *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 1312
6. Sanford, M.S., Love, J.A. en Grubbs, R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 6543

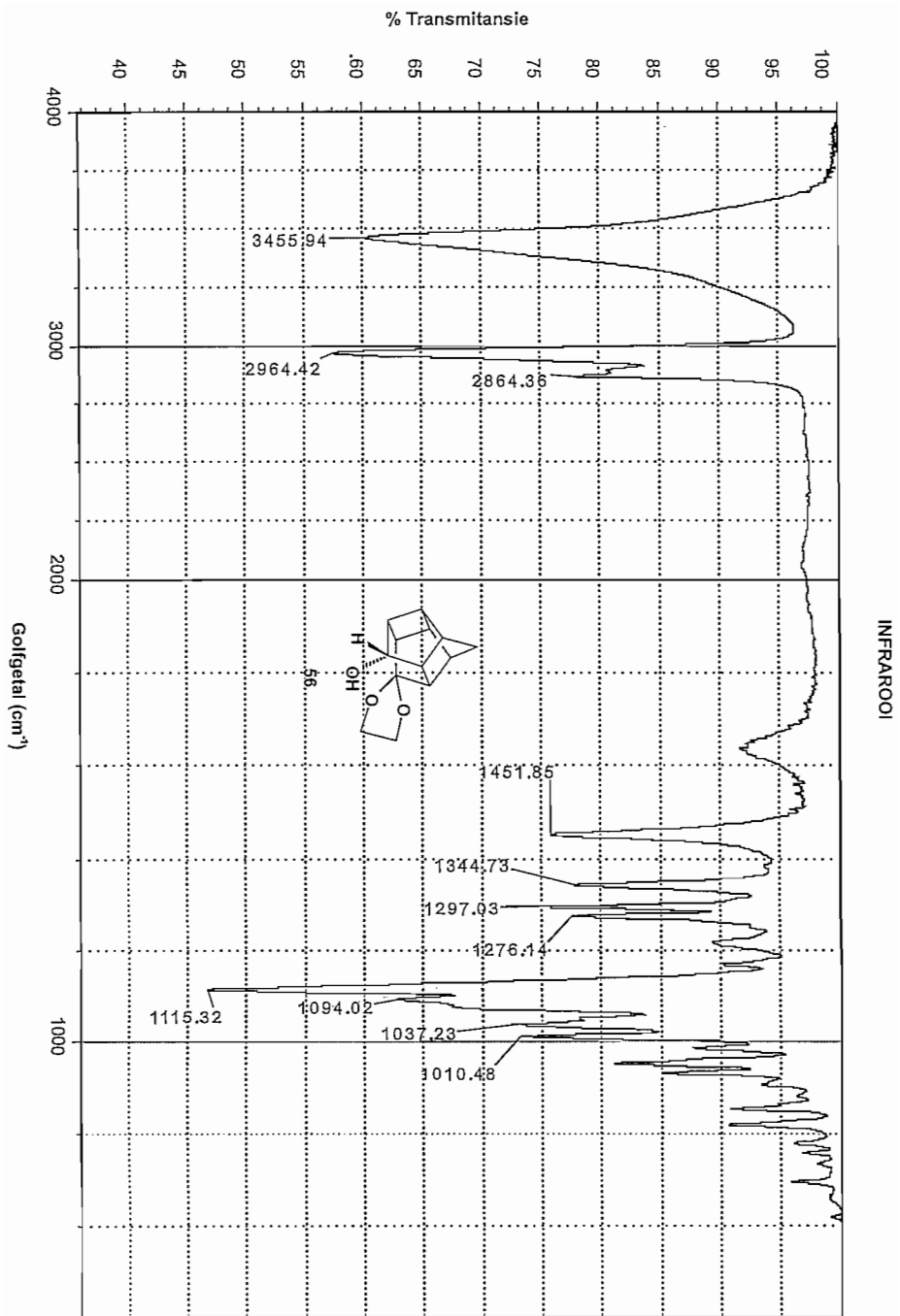
7. Hendrickson, J.B., Cram, D.J. en Hammond, G.S., 1970. *Organic chemistry*, 3de uitg., New York: McGraw-Hill
8. Venter, H.J., D.Sc.-proefskrif., (PU vir CHO. Potchefstroom), 1988
9. Cookson, R.C., Grundwell, E., Hill, R.R. en Hudec, J., *J. Chem. Soc.*, 1964, 3062
10. Sasaki, T., Eguchi, S. en Kiriyama, T., *Tet. Lett.*, 1974, **30**, 2707
11. Eaton, P.E., Cassar, L., Hudson, R.A. en Hwang, D.R., *J. Org. Chem.*, 1976, **41**, 1445
12. Wigfield, D.C. en Gowland, F.W., *J. Org. Chem.*, 1977, **42**, 1108
13. Marchand, A.P., Arney, B.E., Dave, P.R., Satyanarayana, N., Watson, W.H. en Nagl, A., *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 2644
14. Dekker, T.G. en Oliver, D.W., *S. Afr. J. Chem.*, 1979, **32**, 45
15. Robertson, G.M., in *Organic Functional Group Transformations*, Katritzky, A.R., Meth-Cohn, O., and Rees, C.W., Eds., Imines and their N-substituted derivatives, Vol. 3, p. 404, 1995
16. Socrates, G., 2001. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3de uitg., Chichester: Wiley, p. 78
17. Martins, F.J.C., Viljoen, A.M., Kruger, H.G. en Joubert, A., *Tetrahedron*, 1993, **49**, 9573
18. Martins, F.J.C., Viljoen, A.M., Kruger, H.G., Joubert, A. en Wessels, P.L., *Tetrahedron*, 1994, **50**, 10783
19. Martins, F.J.C., Viljoen, A.M., Kruger, H.G. en Wessels, P.L., *Tetrahedron*, 1993, **49**, 6577
20. Love, B.E. en Ren, J., *J. Org. Chem.*, 1993, **58**, 5556
21. Silverstein, R.M., Webster, F.X. en Kiemle, D.J., 2005. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7de uitg., New York: Wiley, p. 89
22. Jordaan, M. en Vosloo, H.C.M., *Adv. Synth. Catal.*, 2007, **349**, 184
23. Dewar, M.J.S. en Dougherty, R.C., 1975. *The PMO Theory of Organic Chemistry*, New York: Plenum Press
24. Jones, R.A.Y., 1984. *Physical and mechanistic organic chemistry*, Cambridge: Cambridge University Press
25. Fleming, I., 1976. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Chichester: John Wiley & Sons
26. Fukui, K., *Acc. Chem. Res.*, 1971, **4**, 57
27. Fujimoto, H., Inagaki, S. en Fukui, K., *J. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 2670
28. Padwa, A., *Chem. Rev.*, 1977, **77**, 37
29. Mitchell, T.N. en Costisella, B., 2007. *NMR - From Spectra to Structures - An Experimental Approach*, 2de uitg., Berlin: Springer-Verlag

% Transmittansie

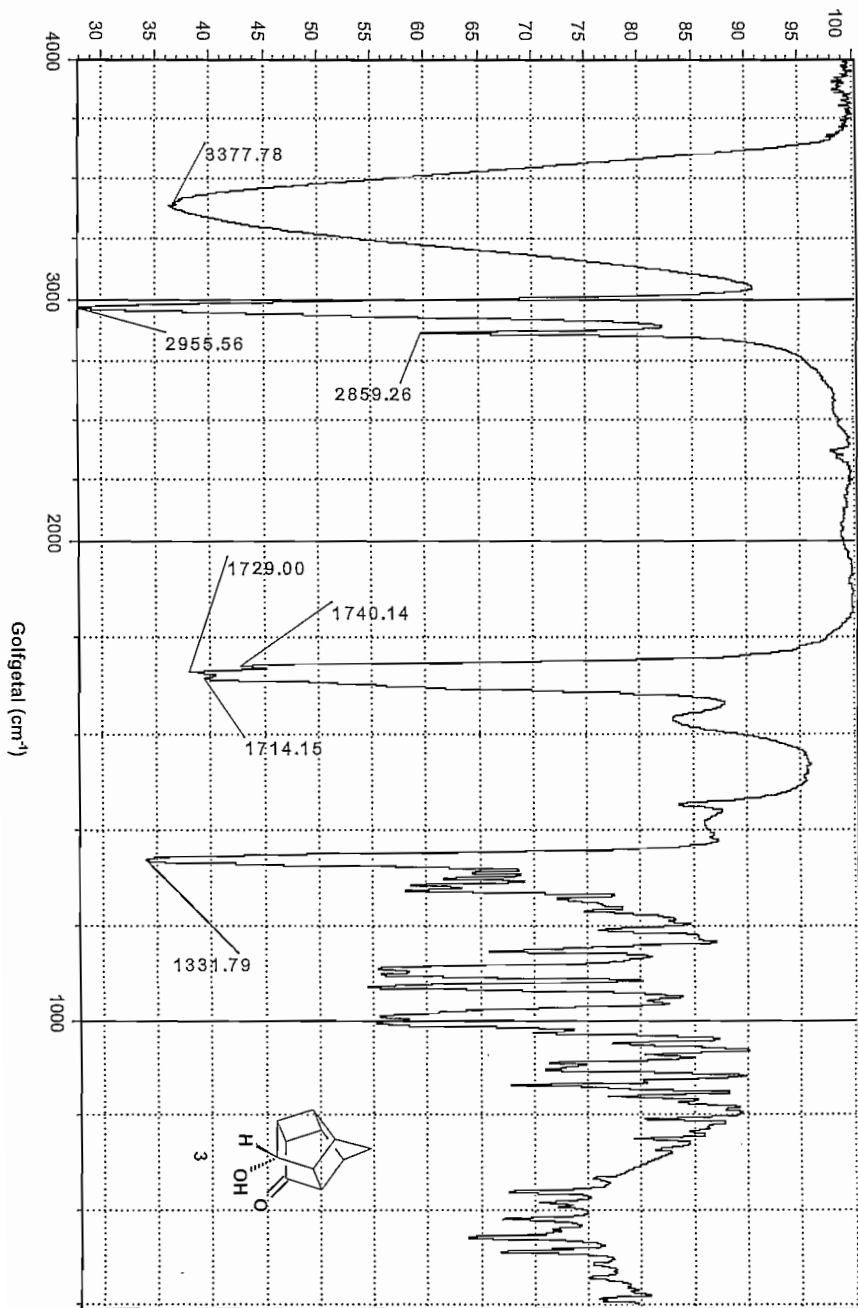


% Transmittansie

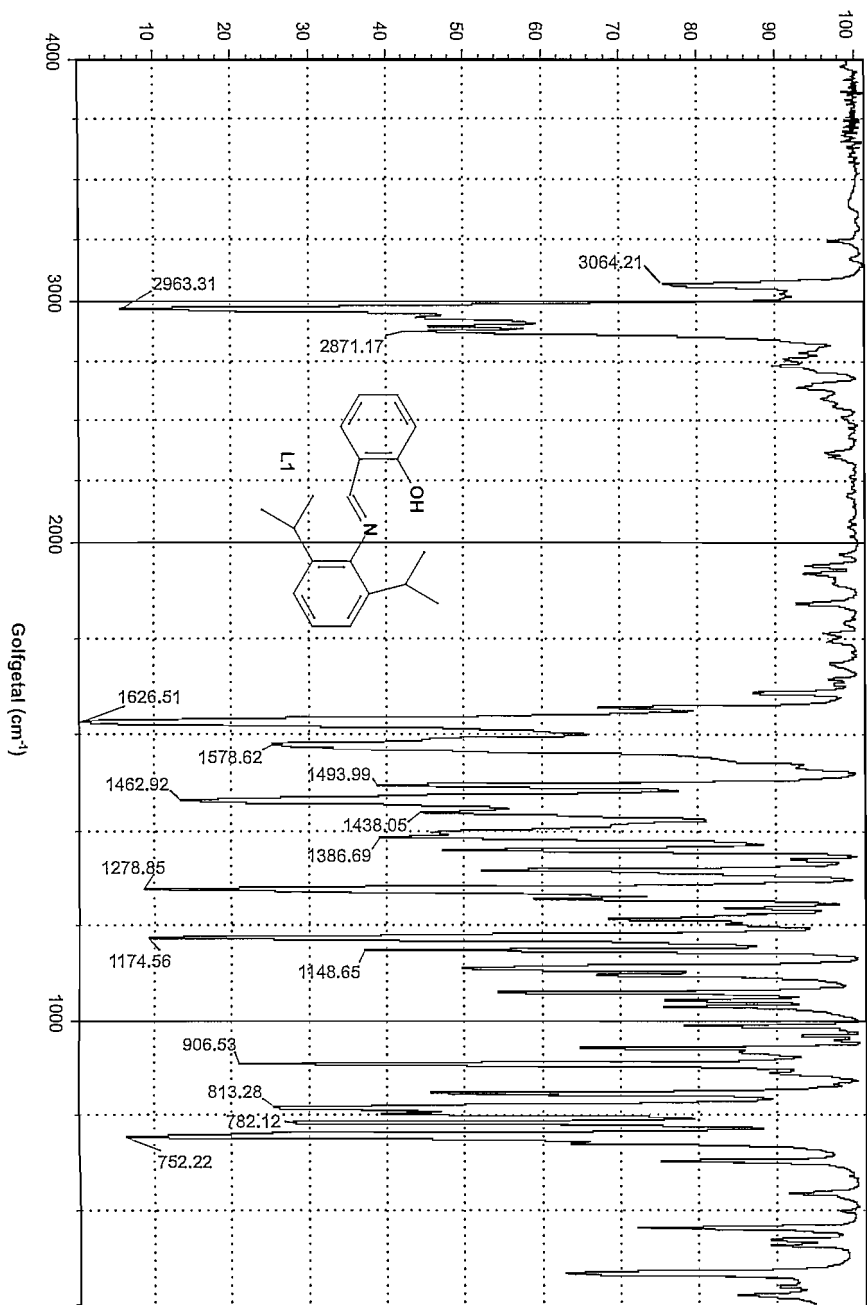




% Transmittansie

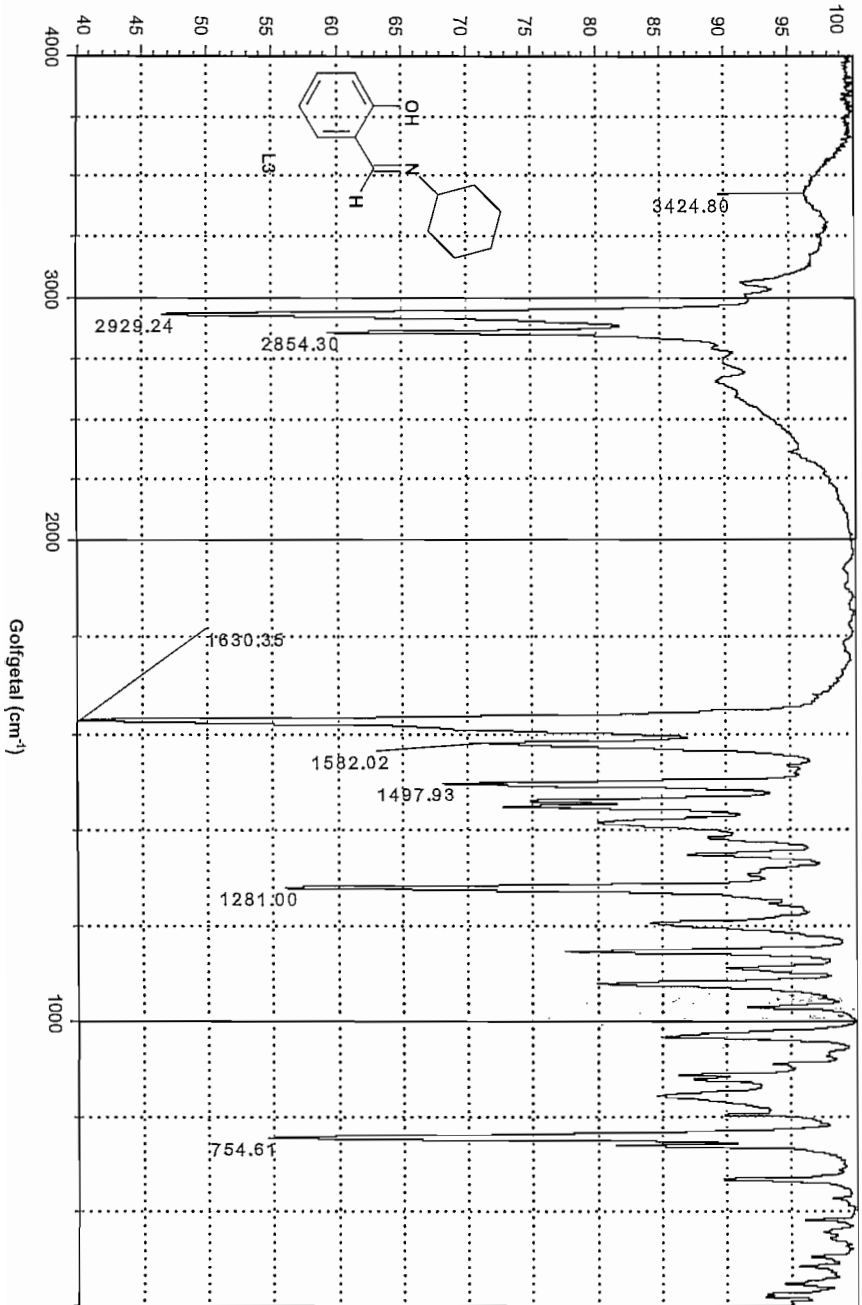


% Transmittansie



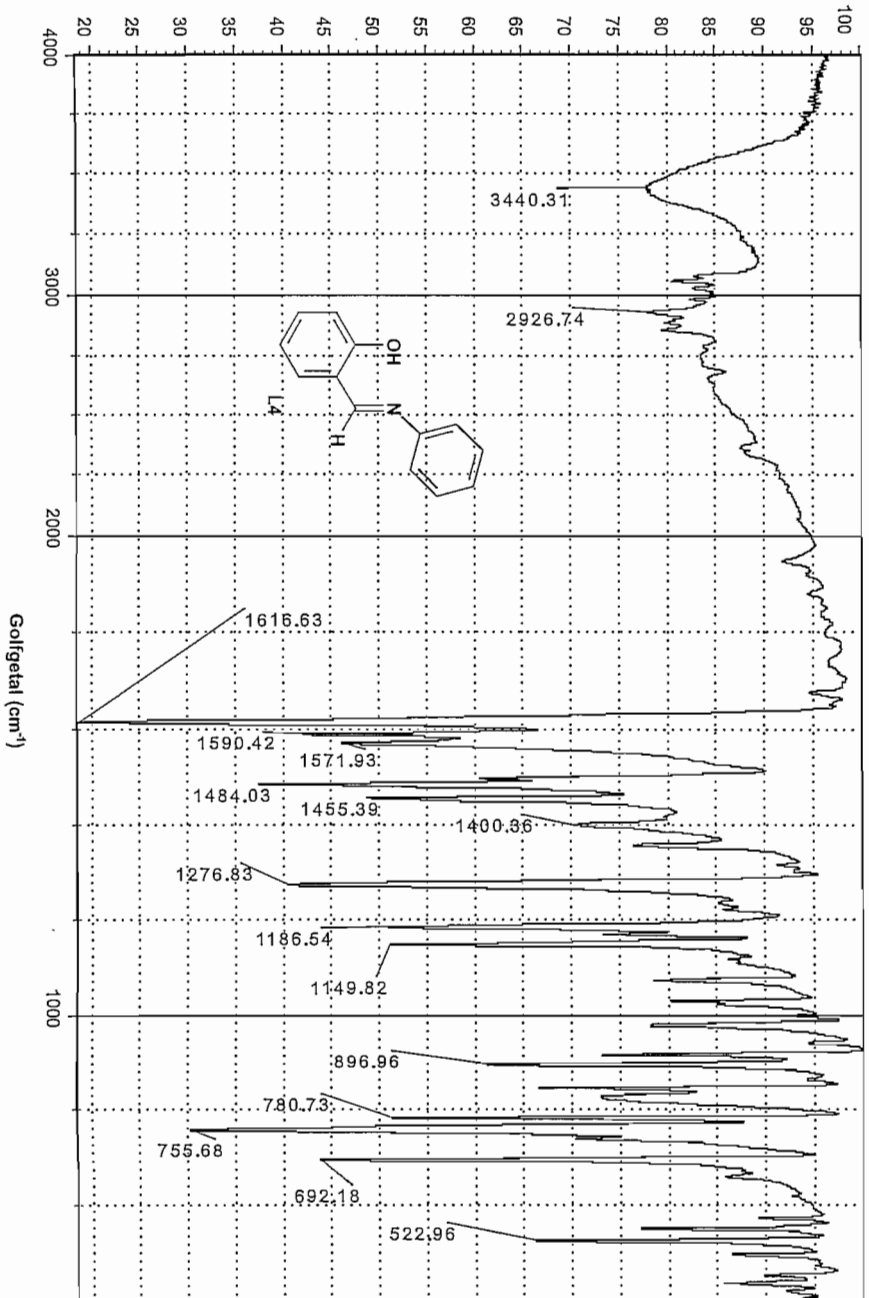
INFRAROOI

% Transmittansie

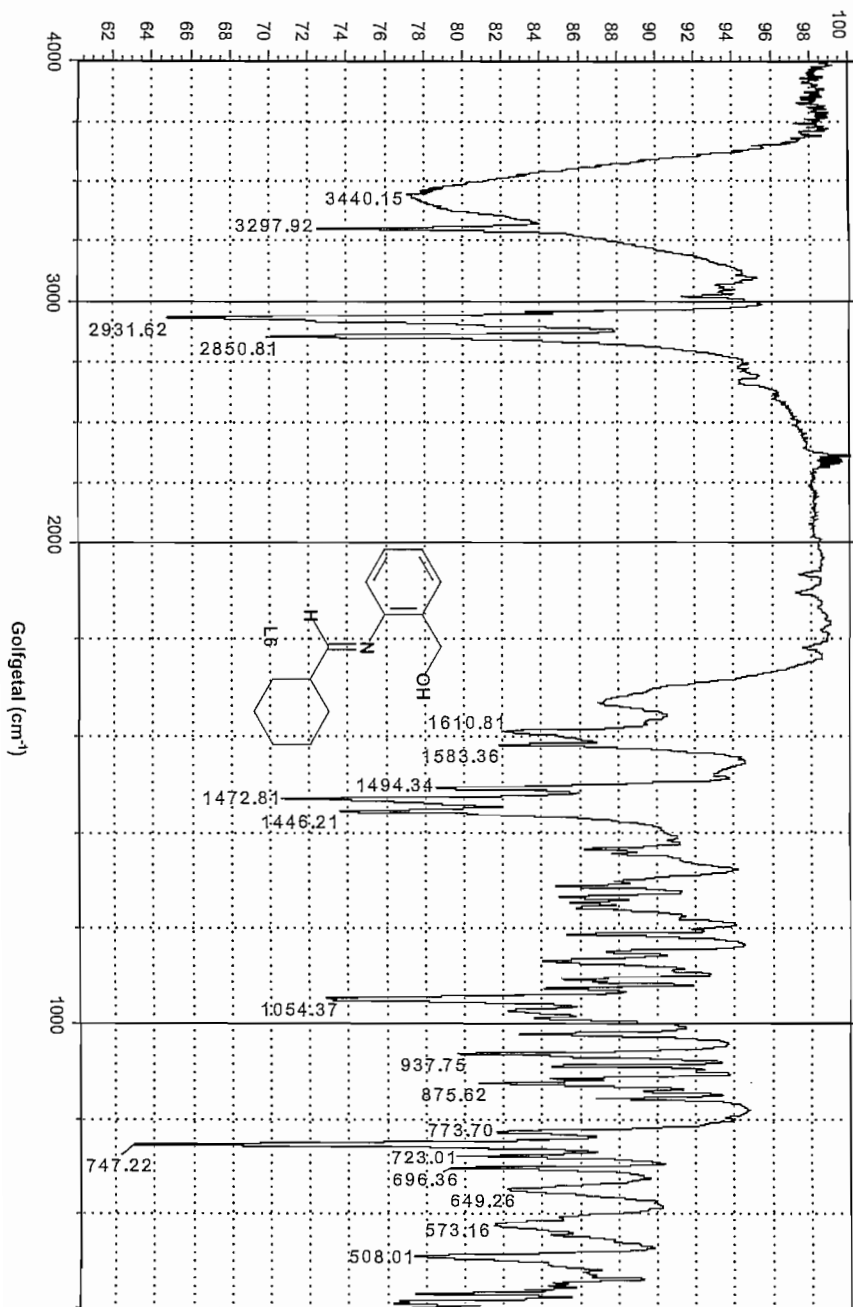


INFRAROON

% Transmittansie

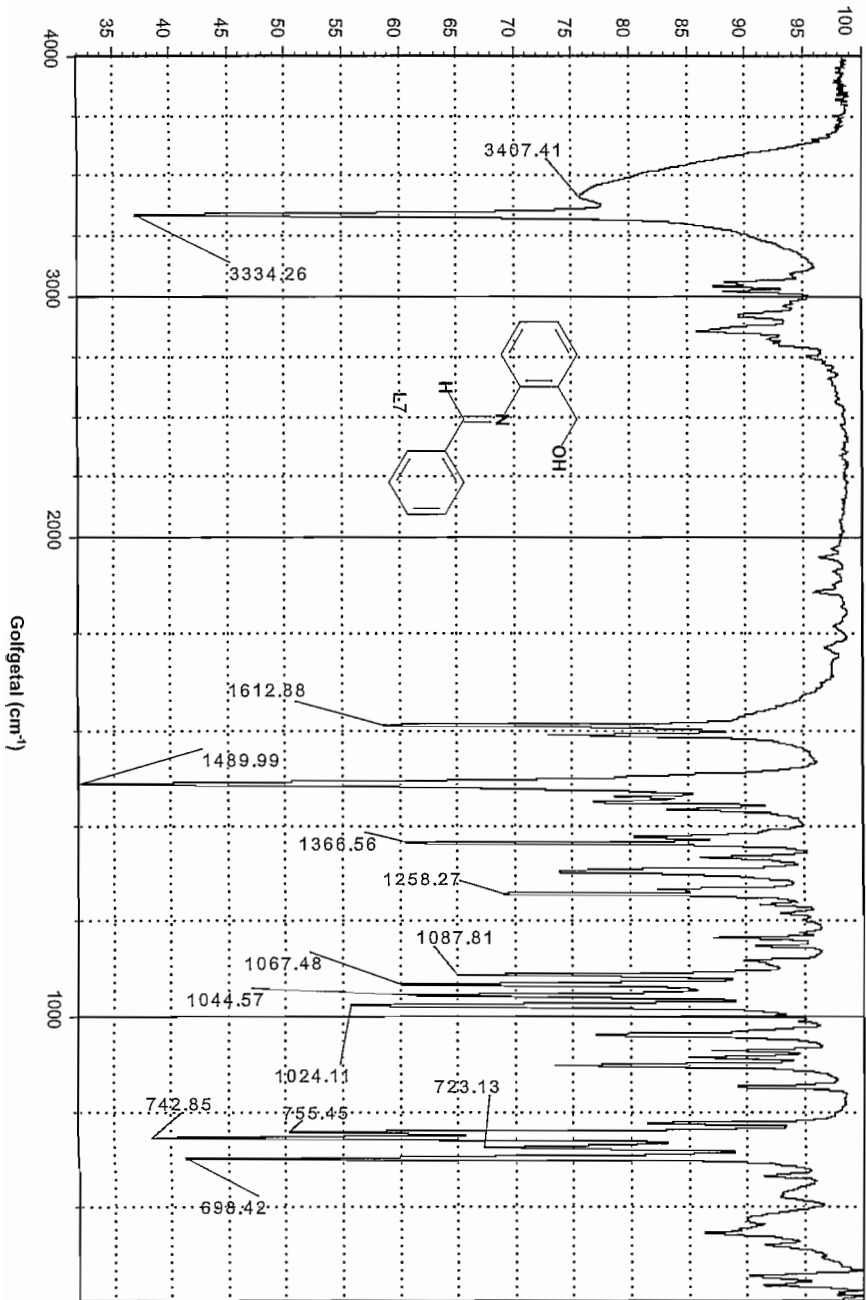


% Transmittanz



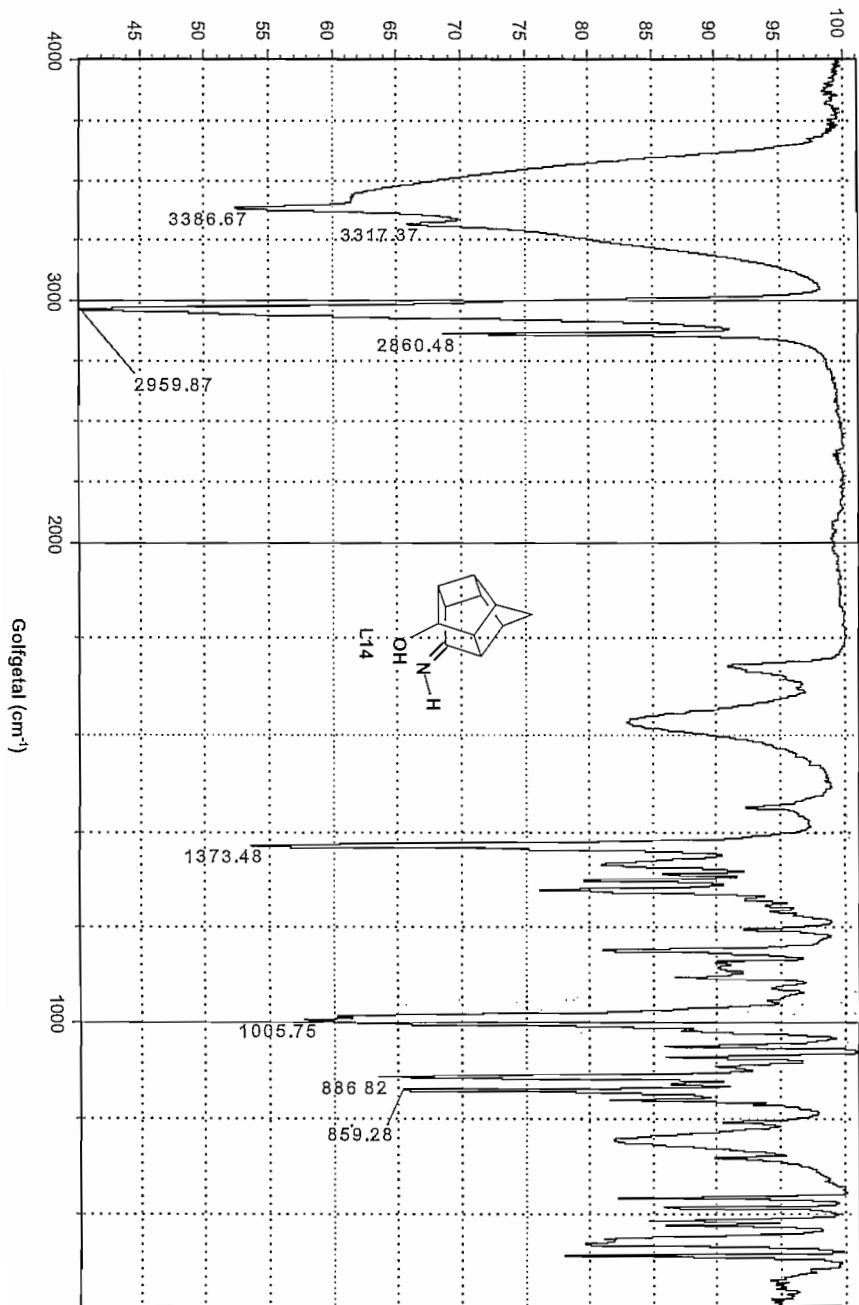
INFRAROOL

% Transmittansie



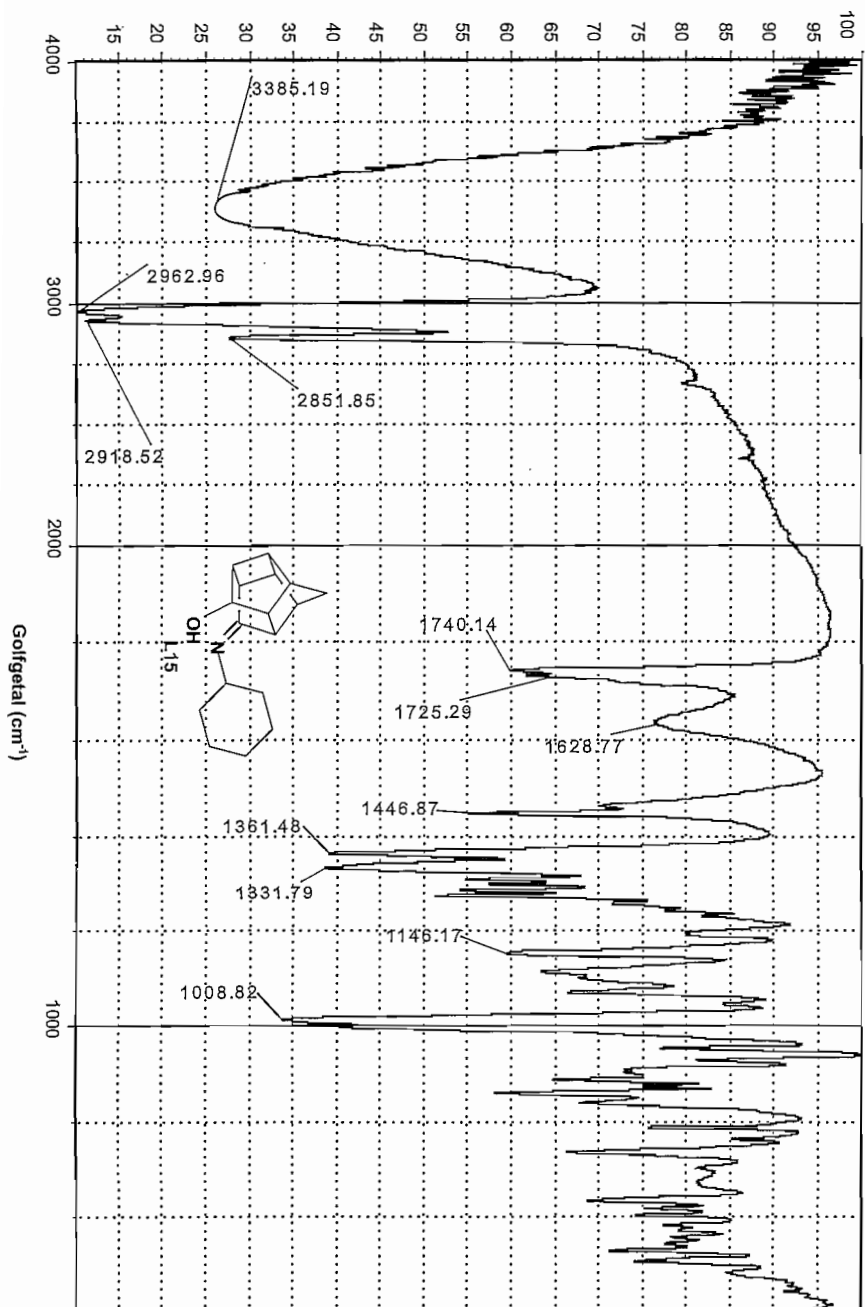
INFRAROOL

% Transmittansie

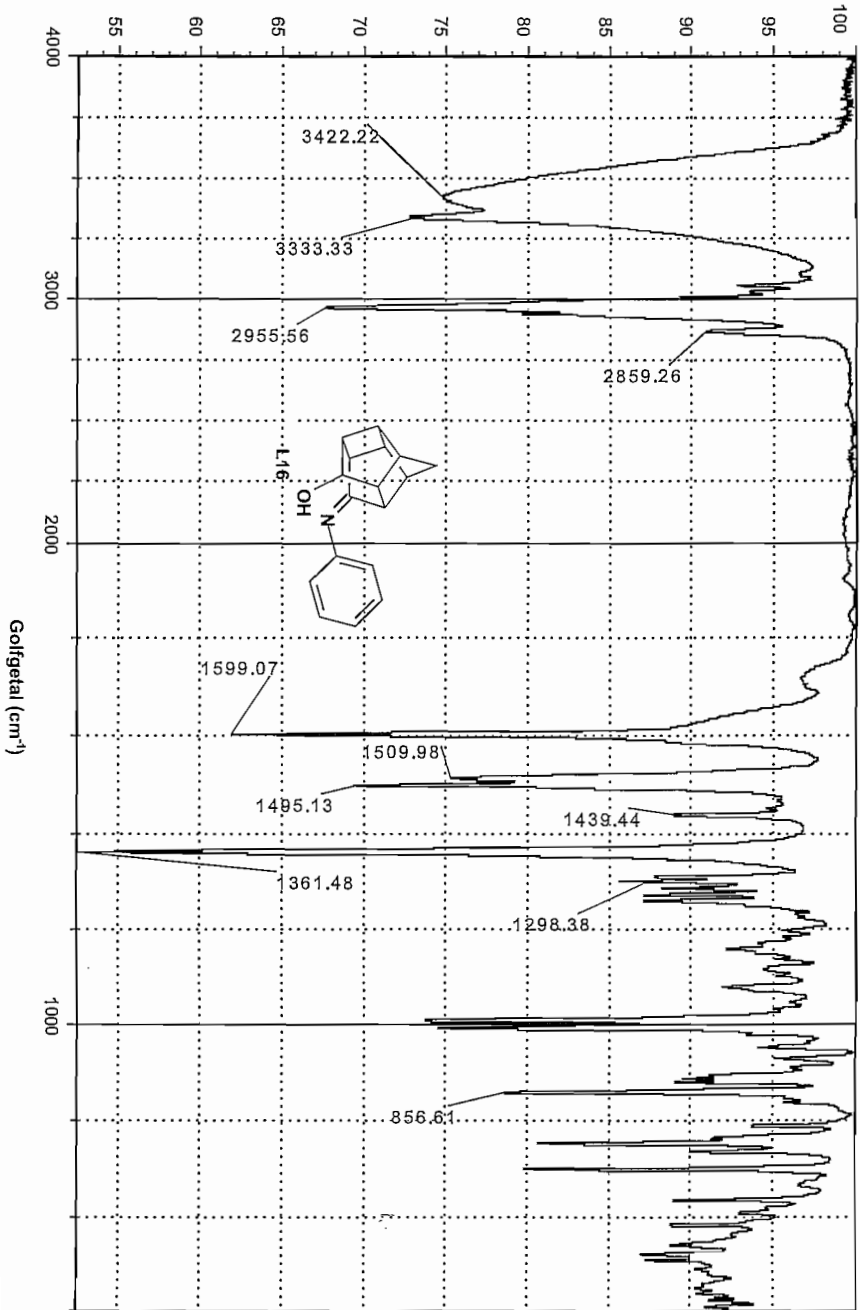


INFRAROOI

% Transmittansie

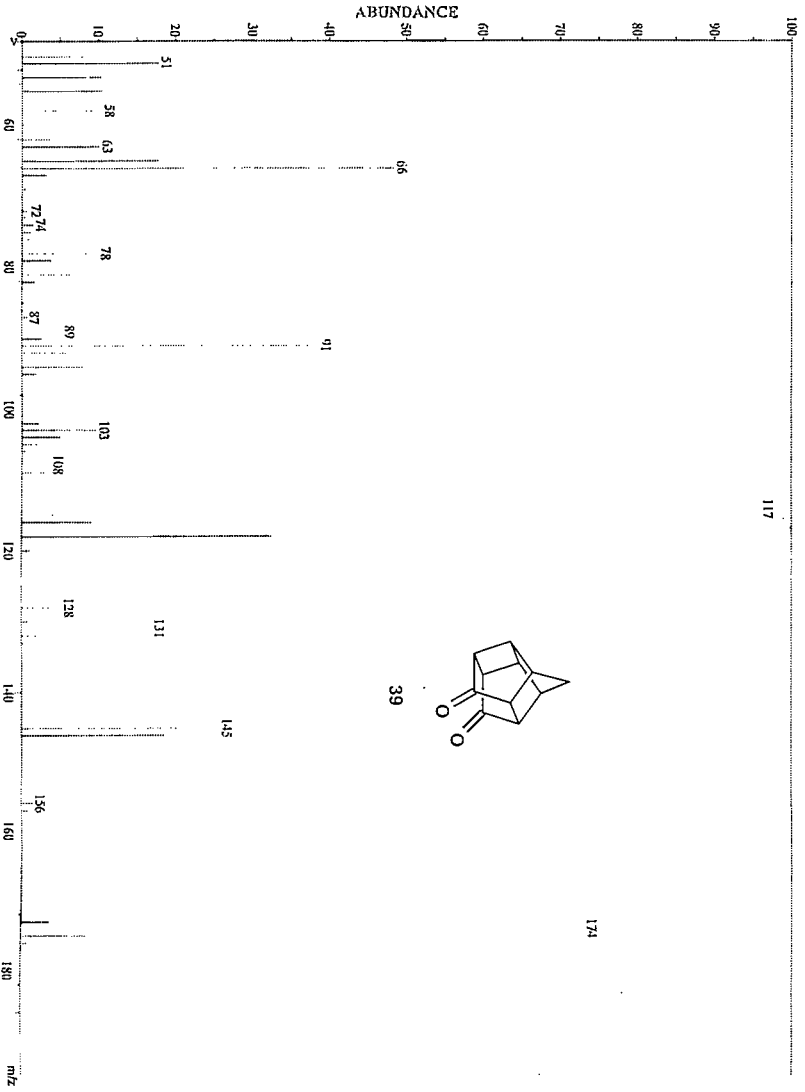


% Transmittanzie

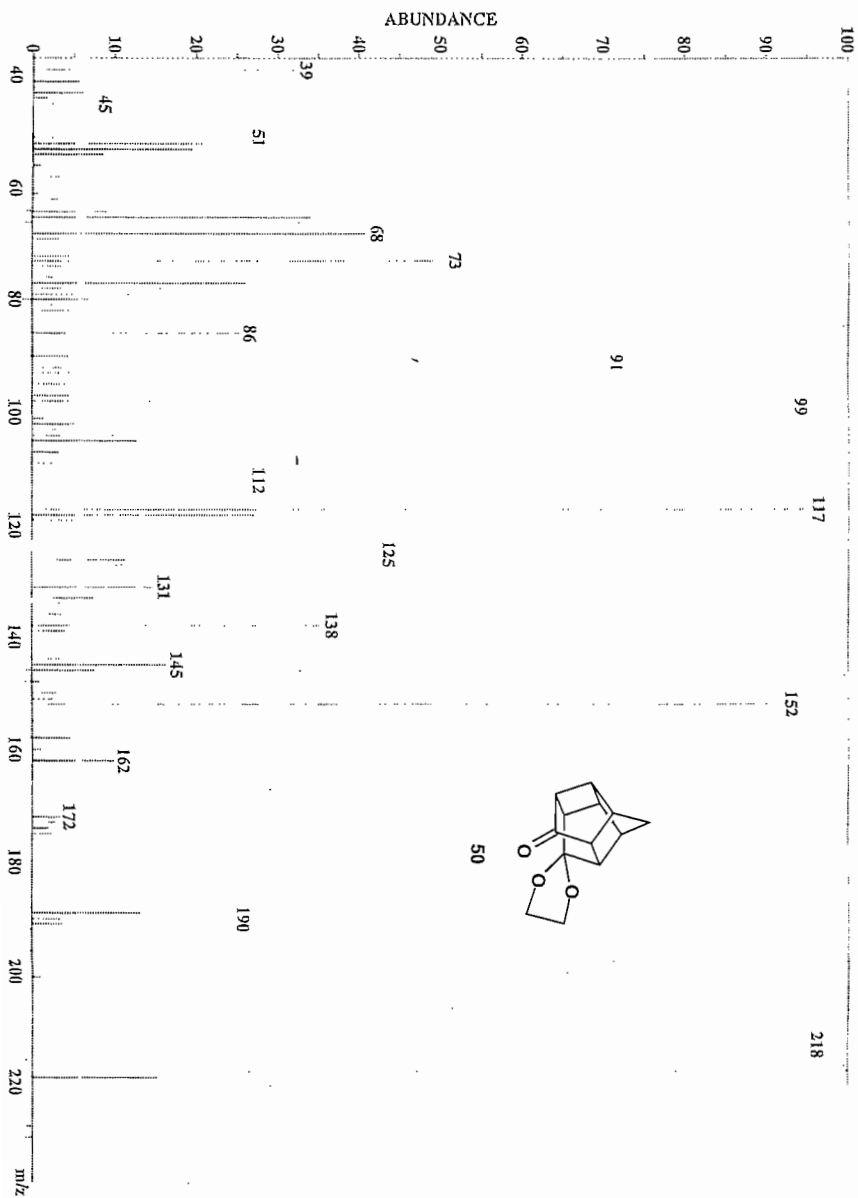


INFRAROOI

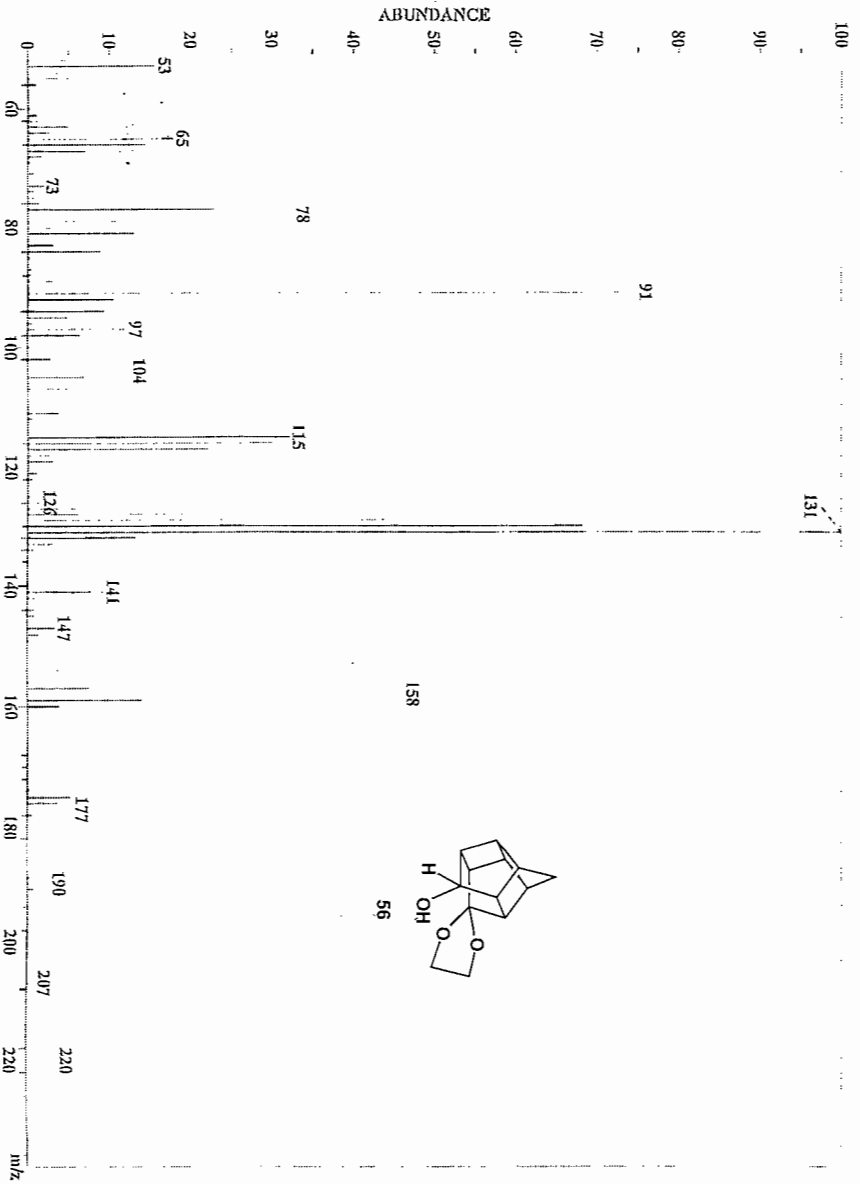
MASSAPEKTRUM VAN 39: $M^+ = 174$



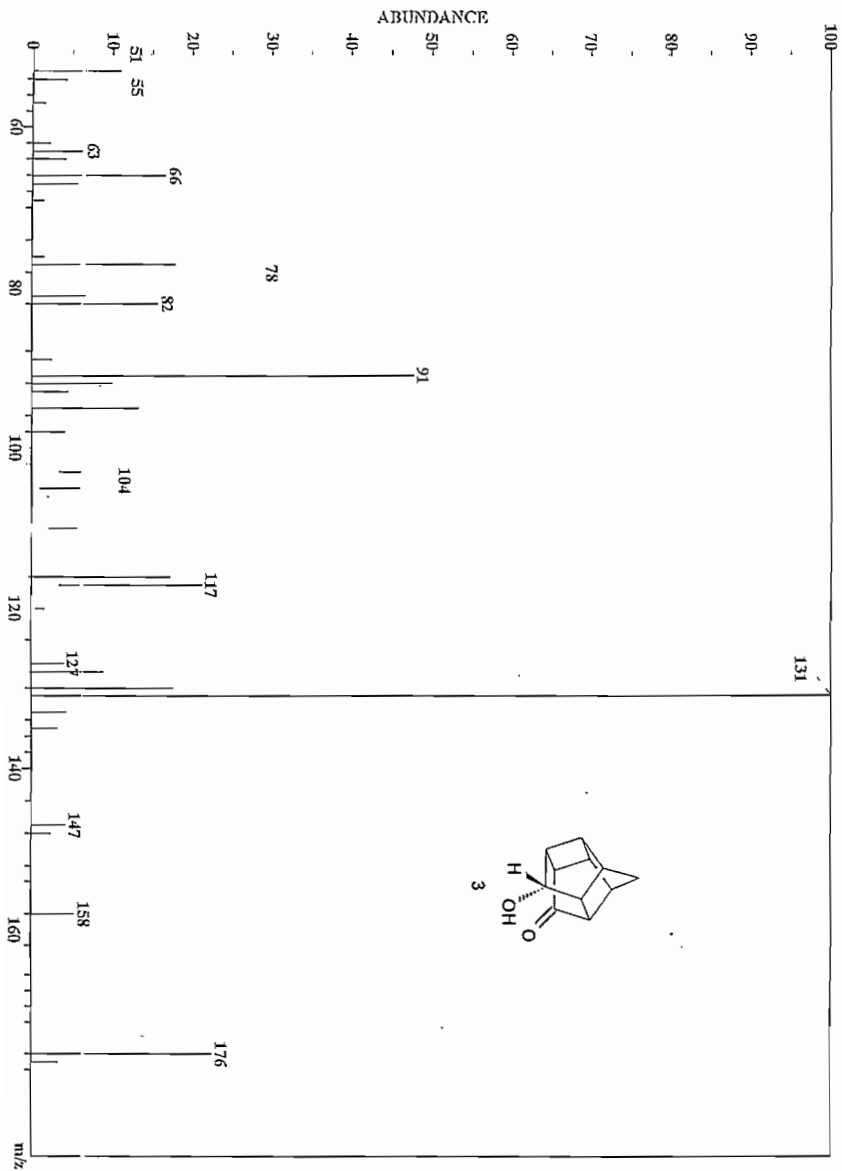
MASSPEKTRUM VAN 50: $M^+ = 218$



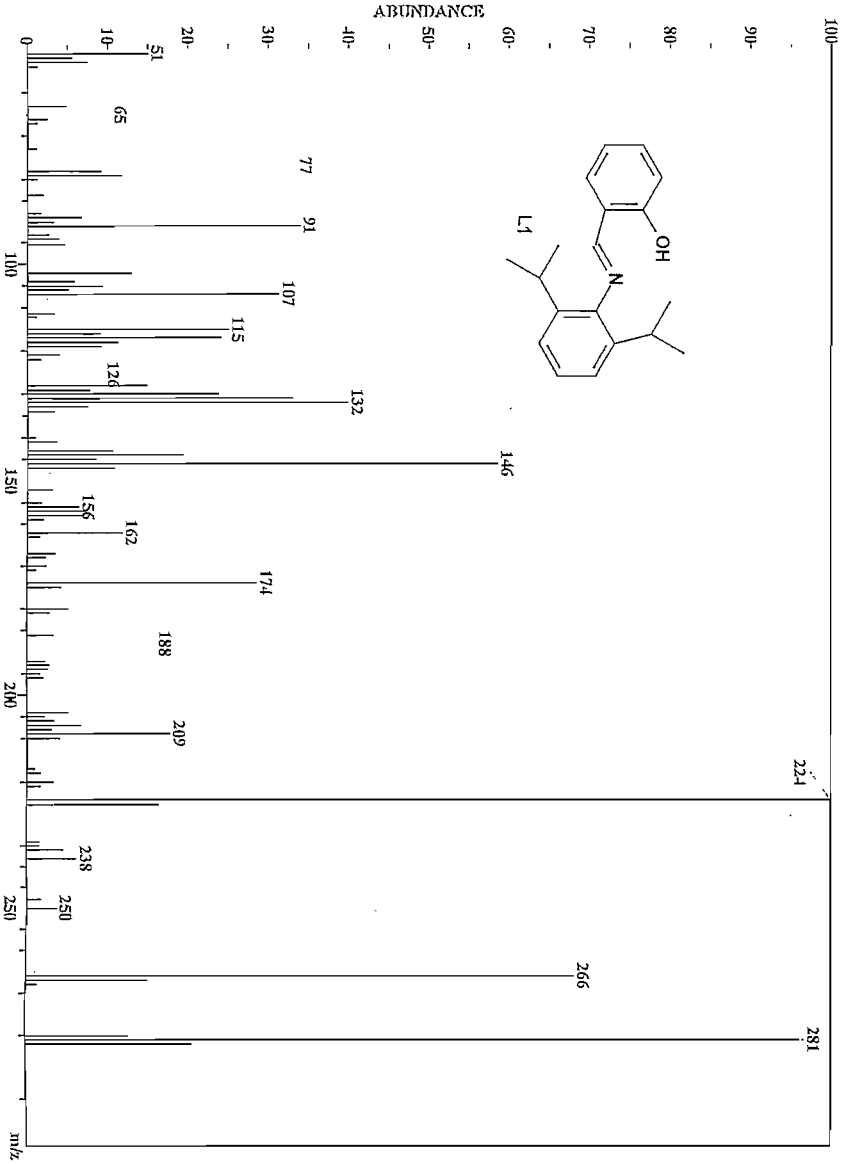
MASSASPEKTRUM VAN 54: $m^+ = 220$



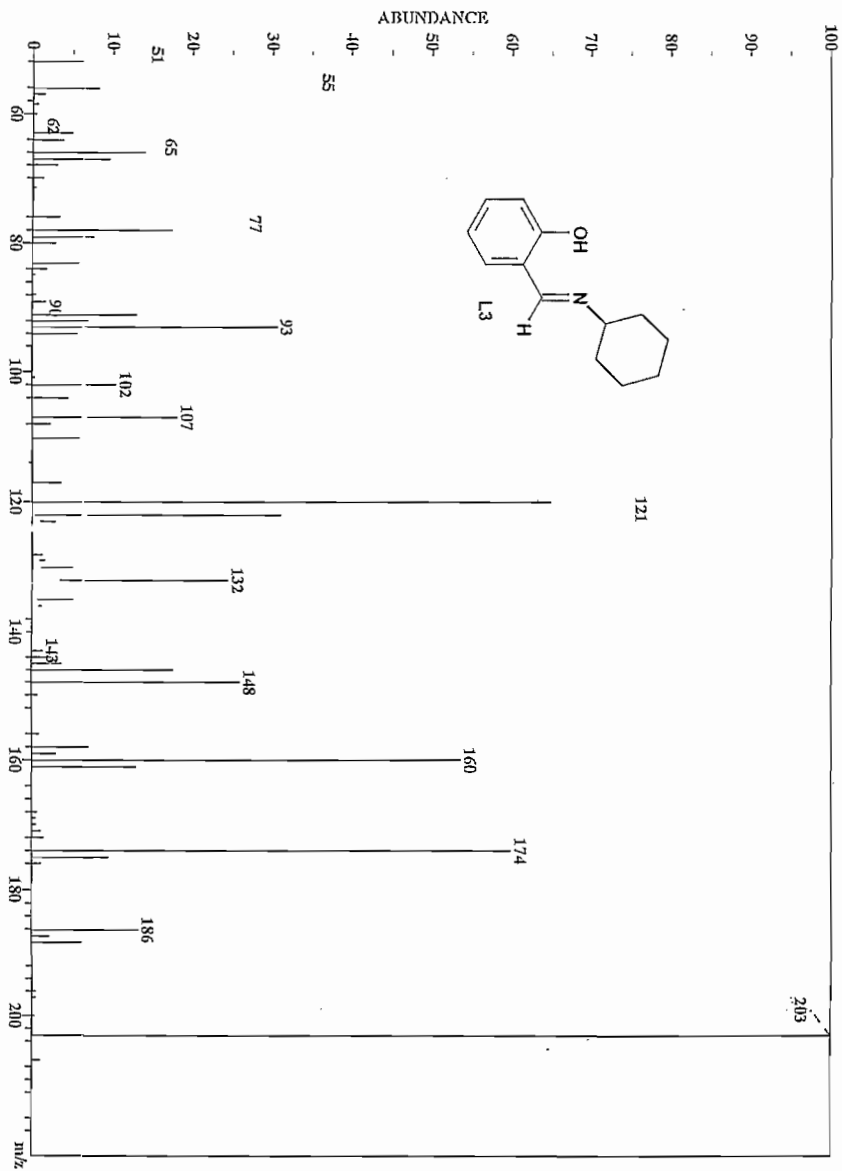
MASSASPEKTRUM VAN 55; $M^+ = 176$



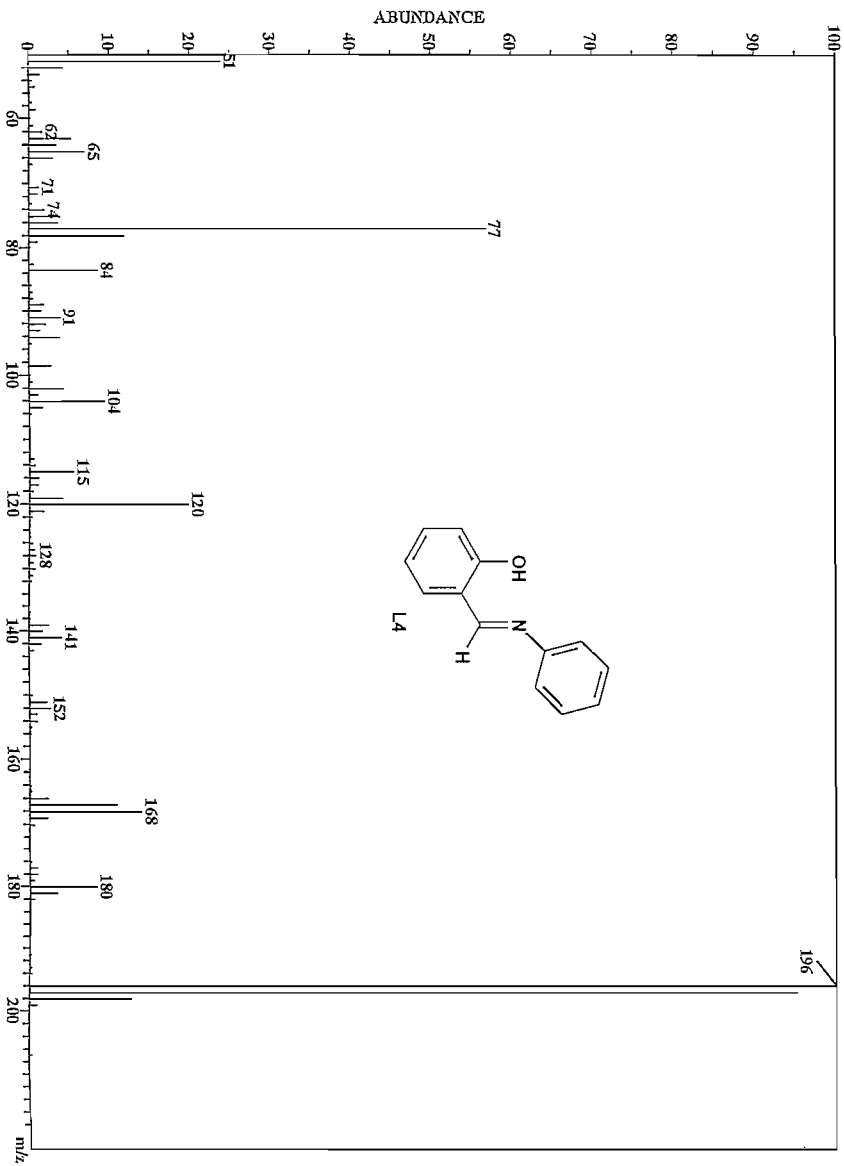
MASSASPEKTRUM VAN L1: M⁺ = 281



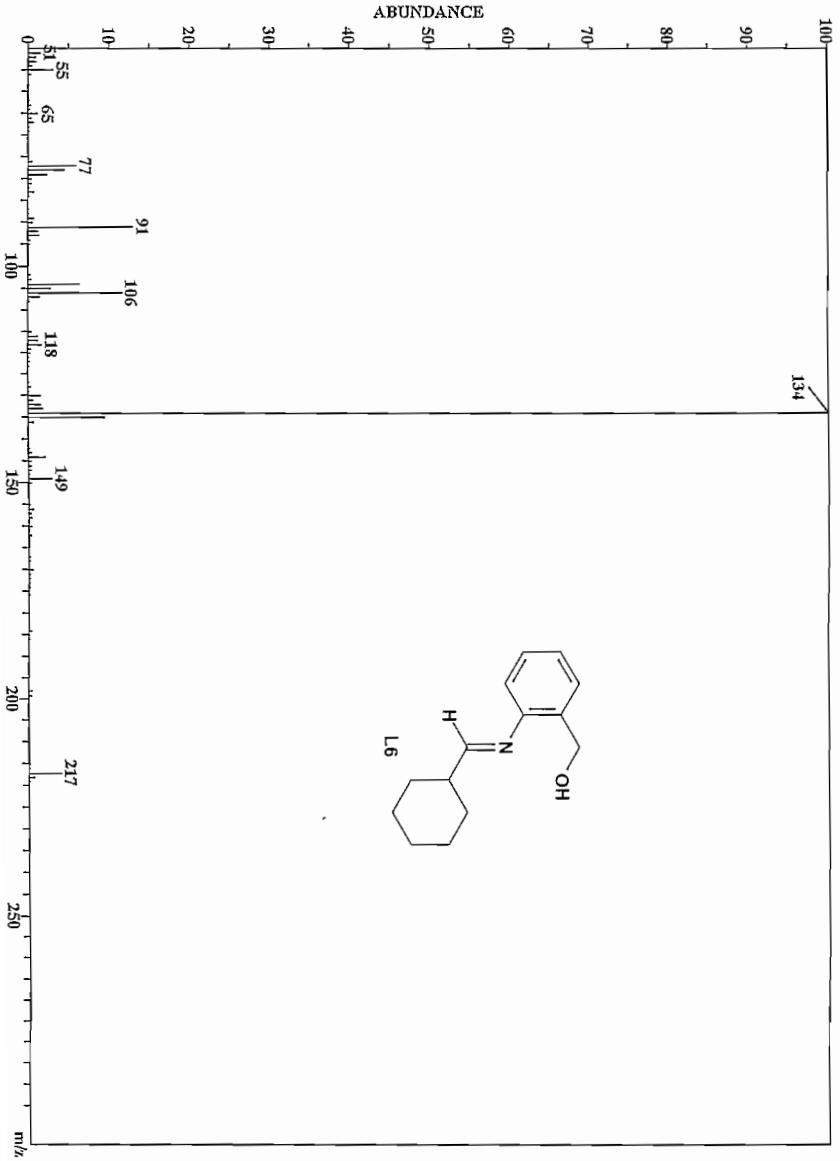
MASSASPEKTRUM VAN L.3: $M^+ = 203$



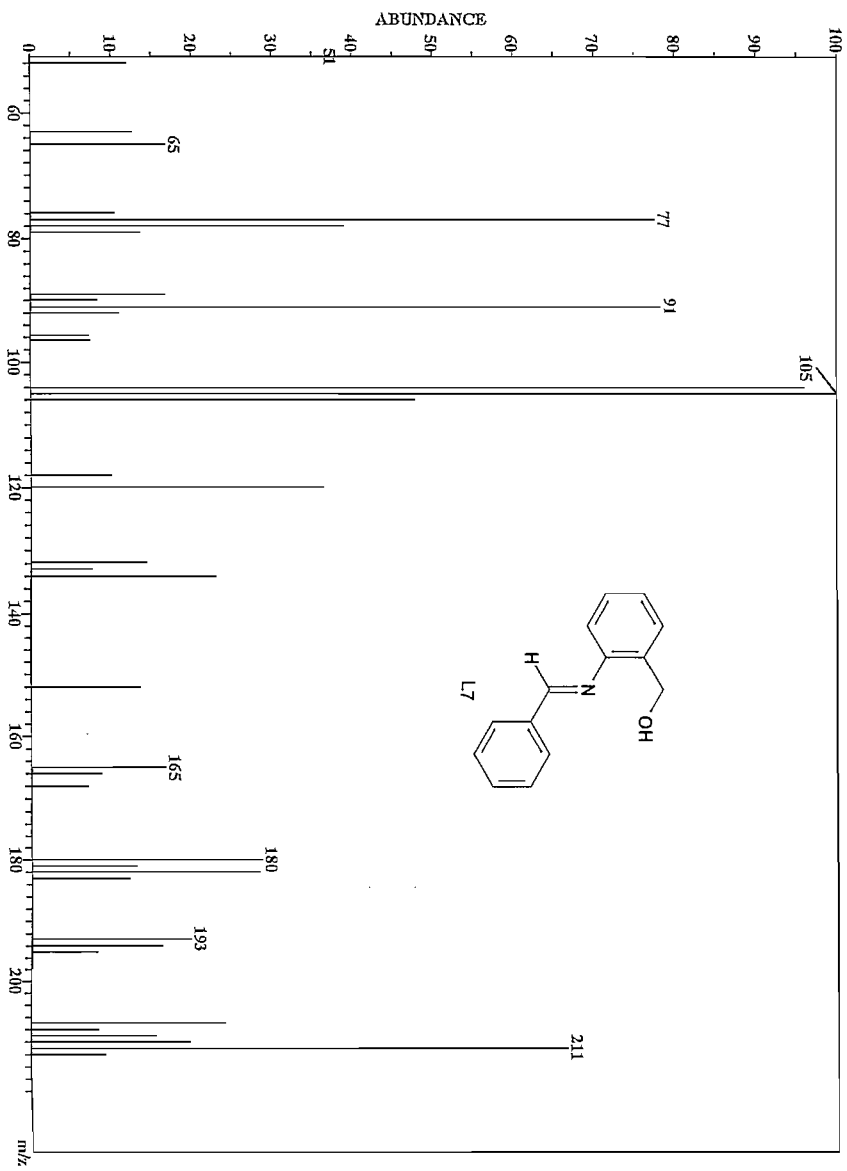
MASSSPEKTRUM VAN L4: M⁺ = 197



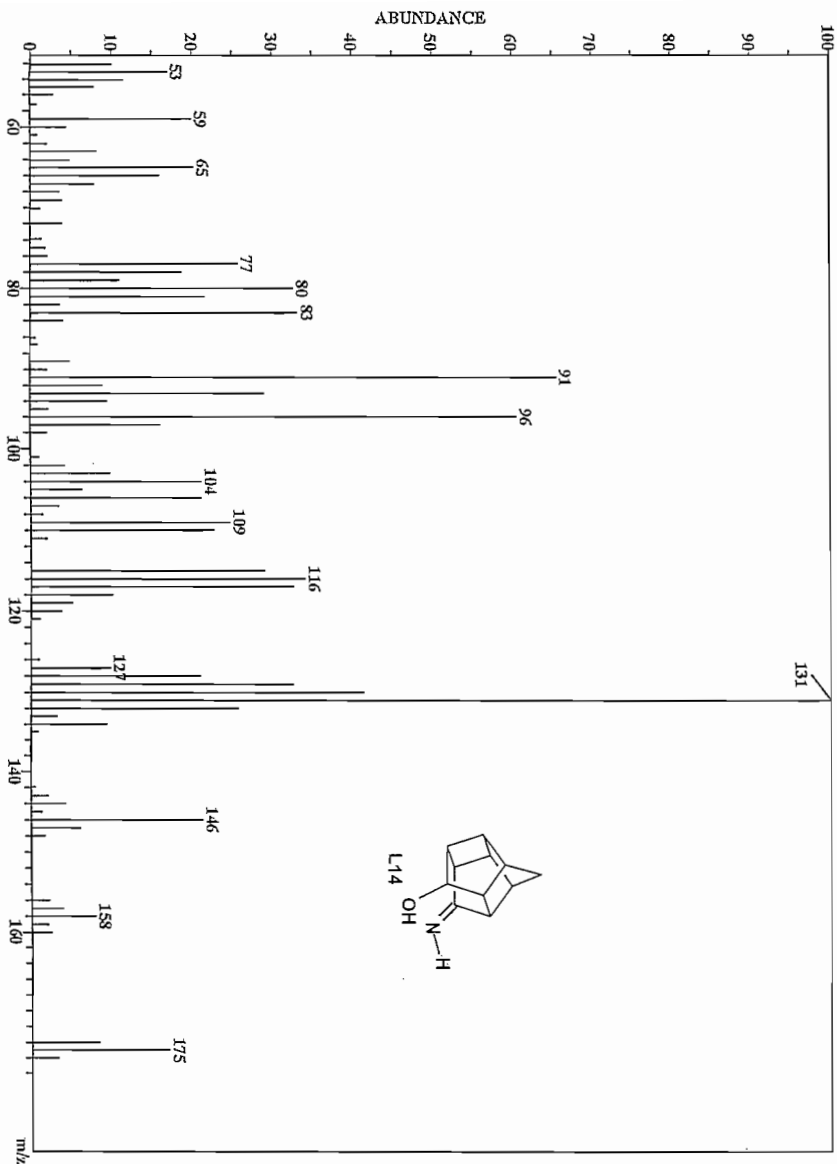
MASSSPEKTRUM VAN L6: $M^+ = 217$



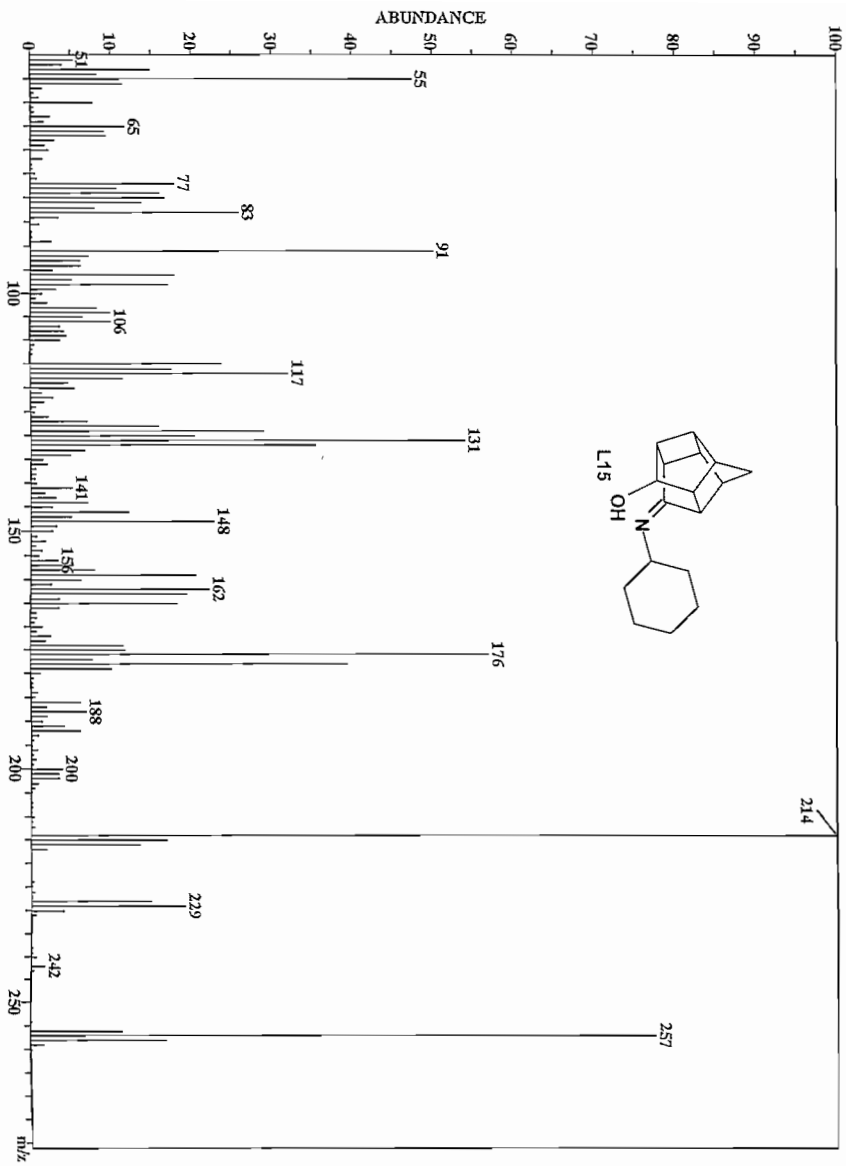
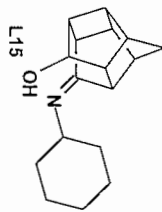
MASSASPEKTRUM VAN L7: M⁺ = 211



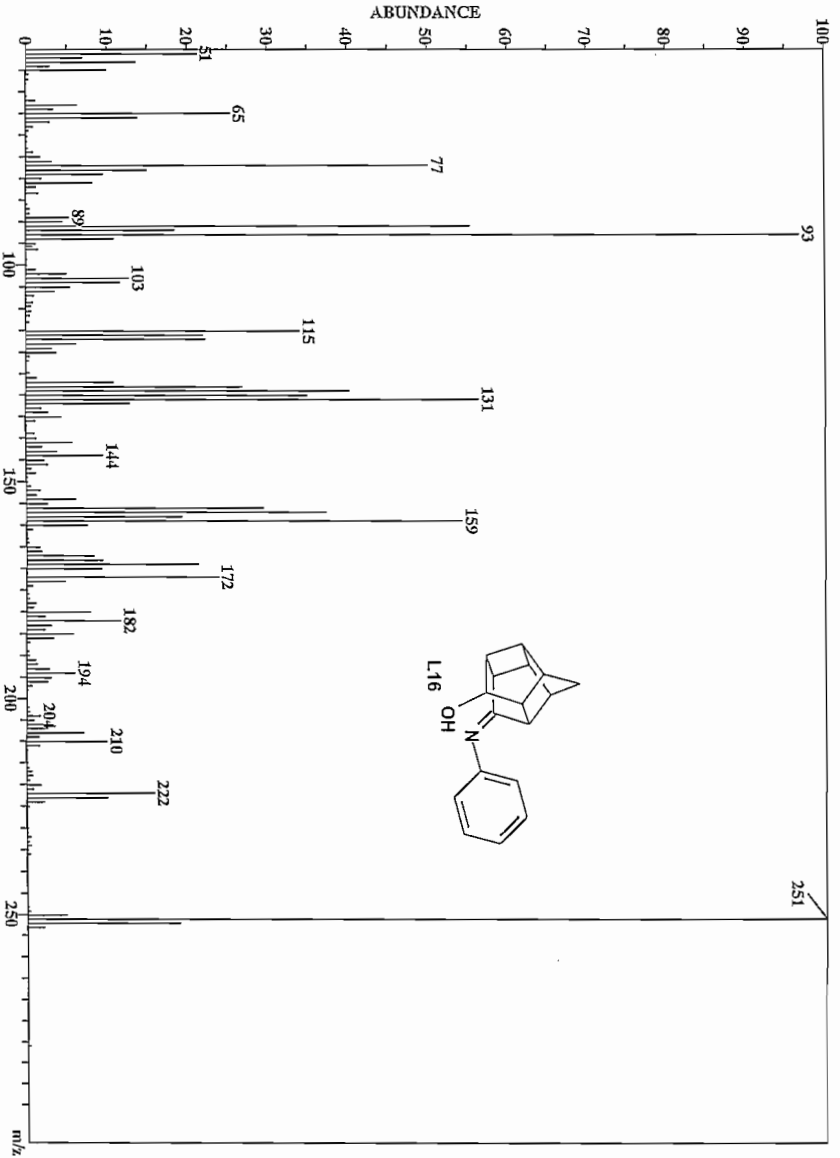
MASSASPEKTRUM VAN L14: $M^+ = 175$



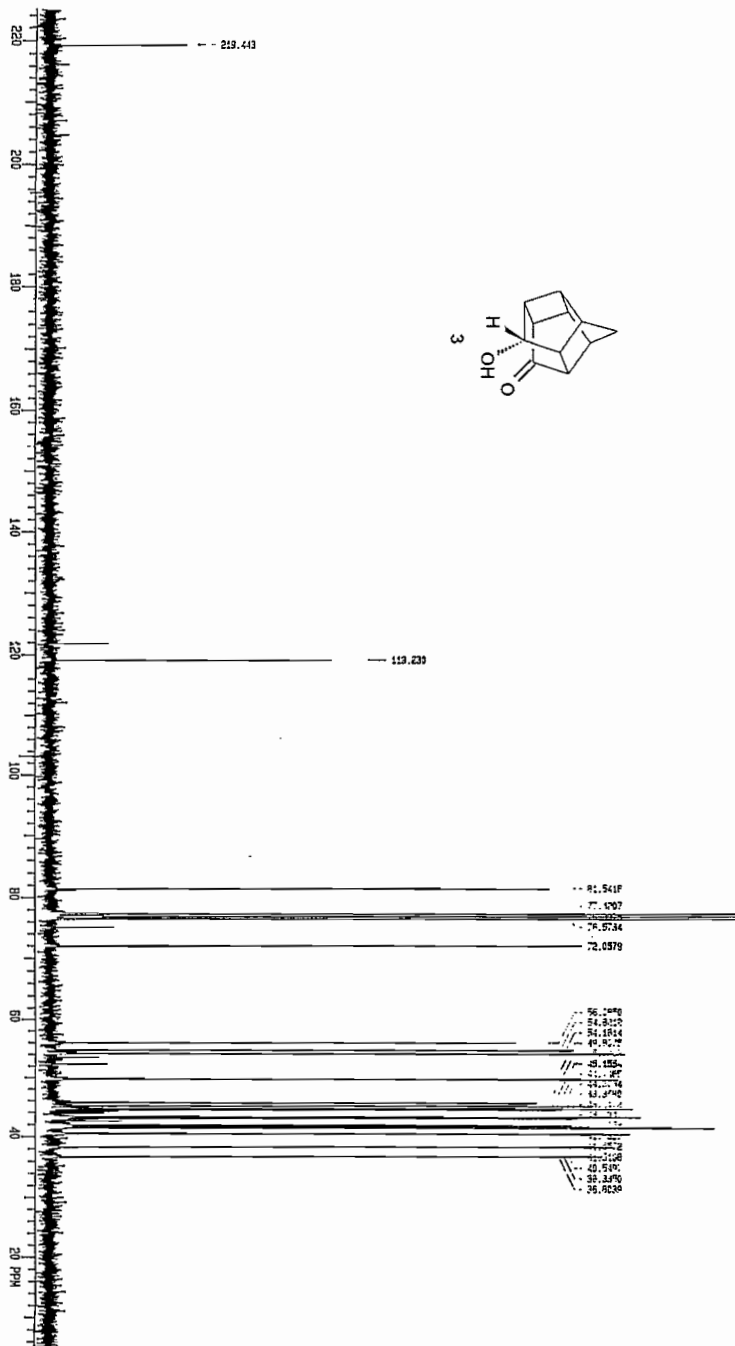
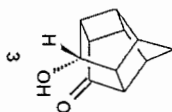
MASSASPEKTRUM VAN L15: $M^+ = 257$



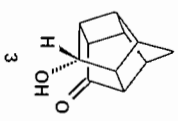
MASSASPEKTRUM VAN L16: $M^+ = 251$



¹³C NMR [CDCl₃] 75 MHz



DEPT KMIR [CDCl₃] 75 MHz



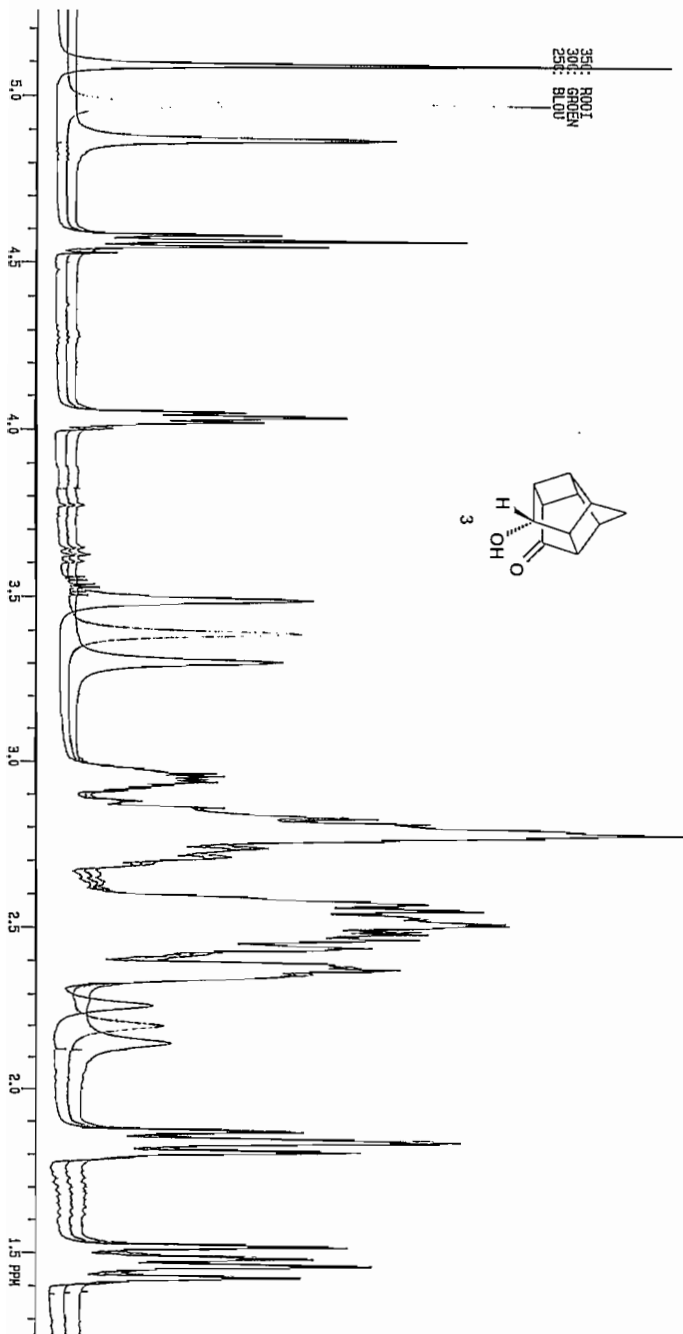
CH₂ DOWN, CH/CH₃ UP

CH CARBONS

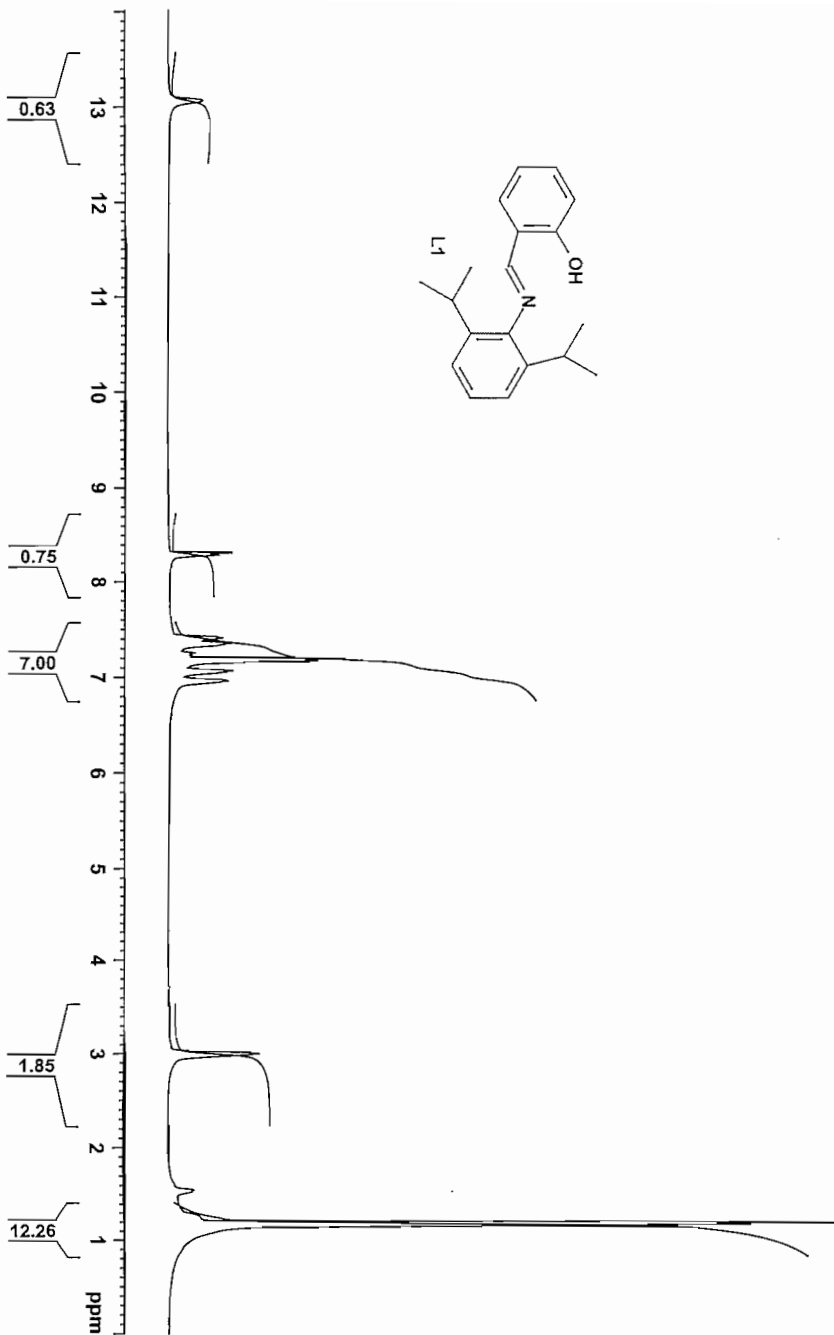
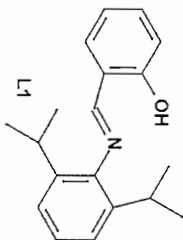
ALL PROTONATED CARBONS



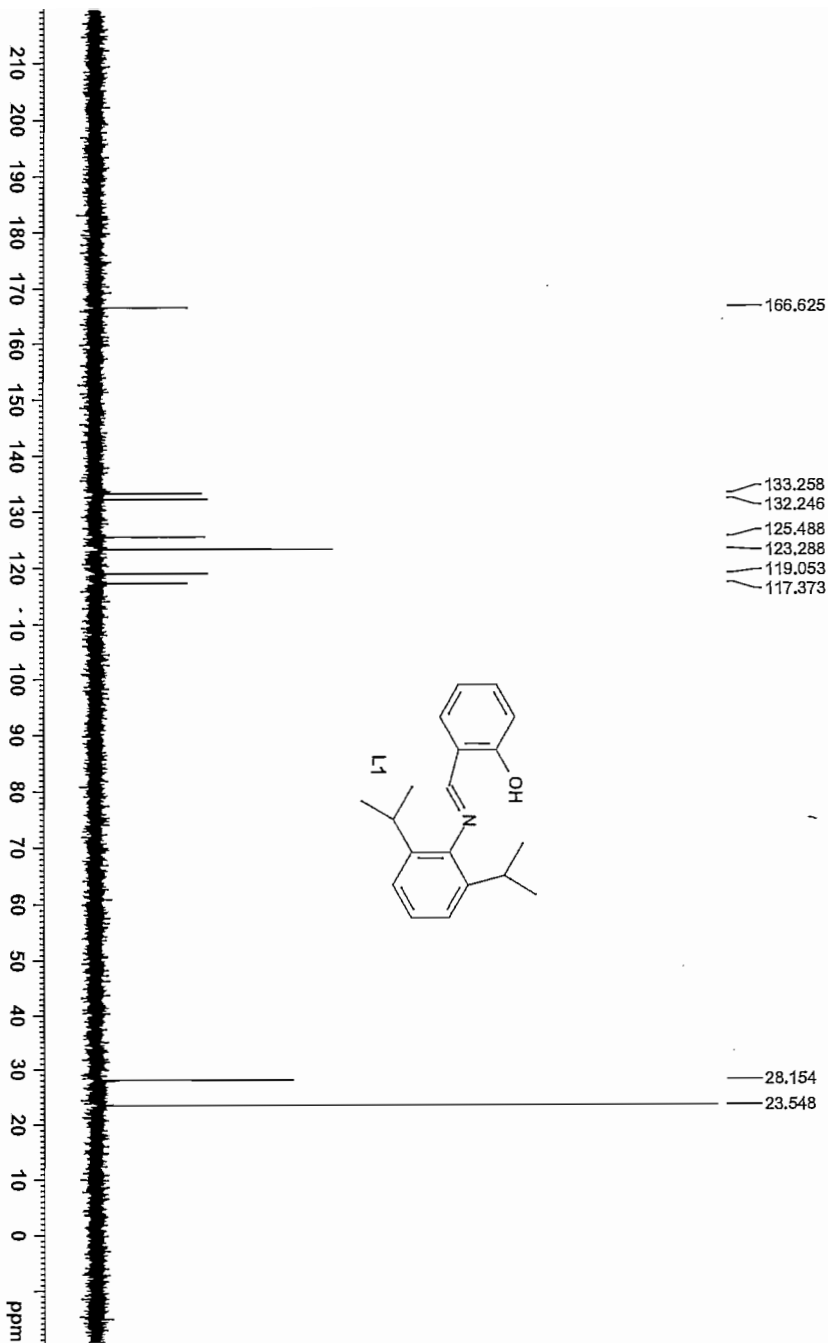
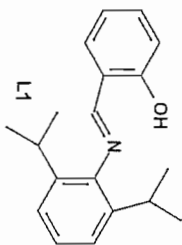
TEMP WIKKEL EKSPERIMENT [CDCl₃] 300 MHz



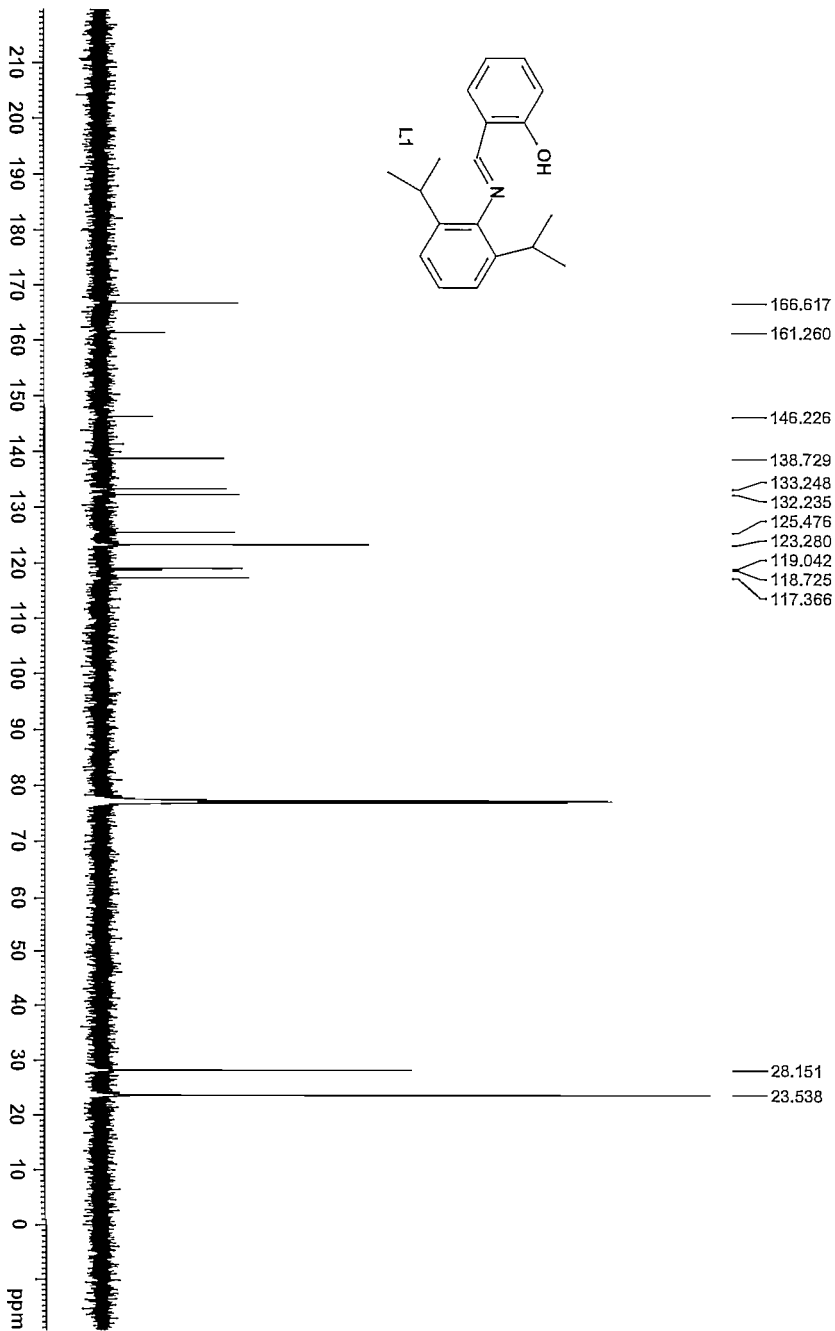
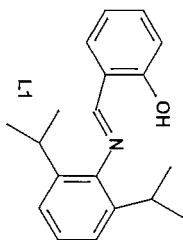
¹H NMR [CDCl₃] 600 MHz



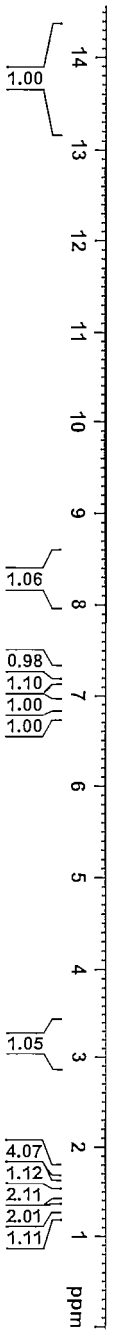
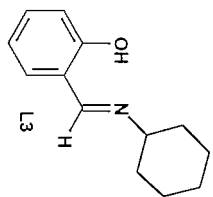
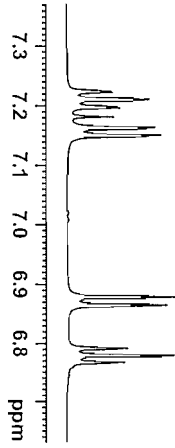
DEPT [CDCl₃] 150 MHz



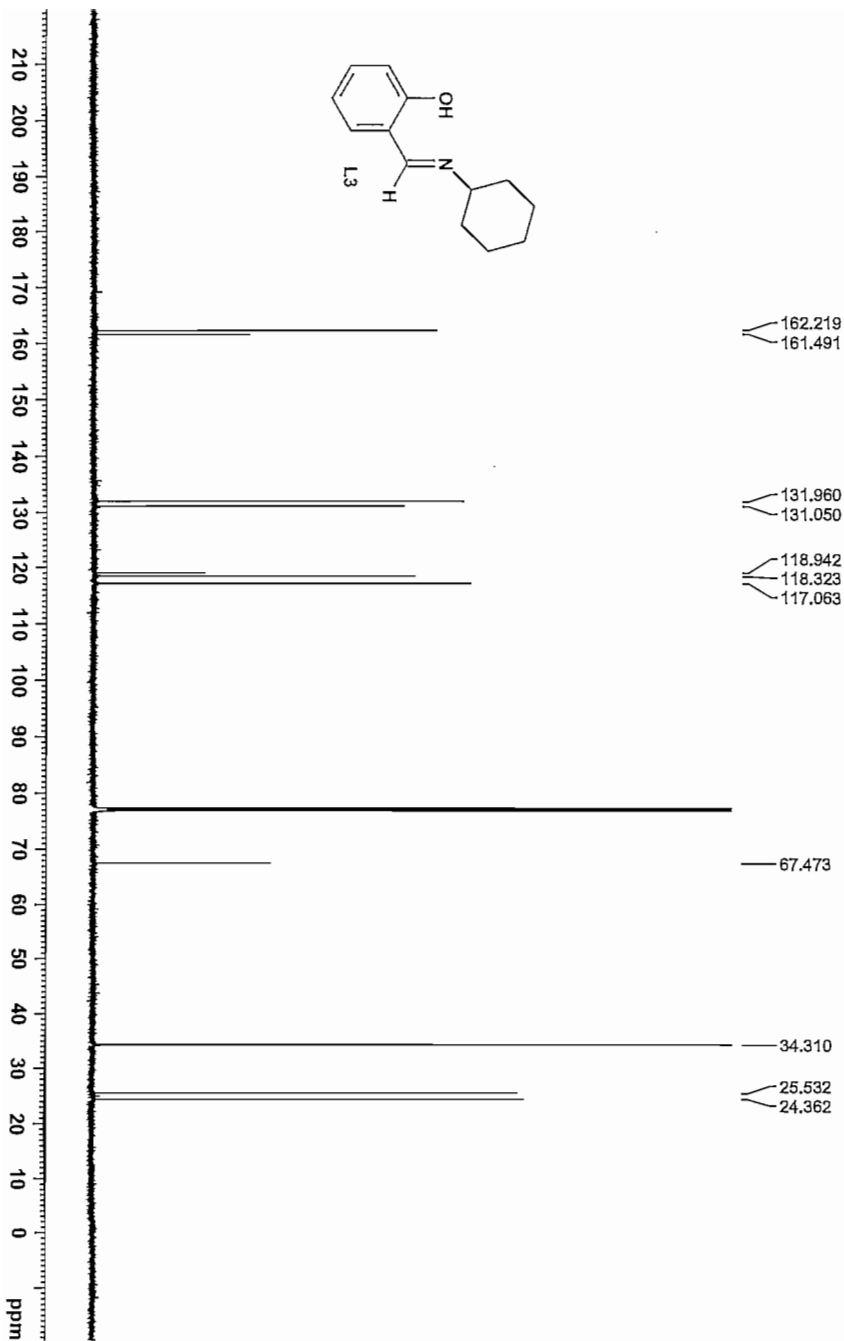
¹³C NMR [CDCl₃] 150 MHz



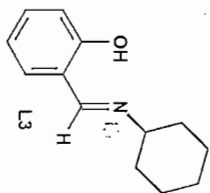
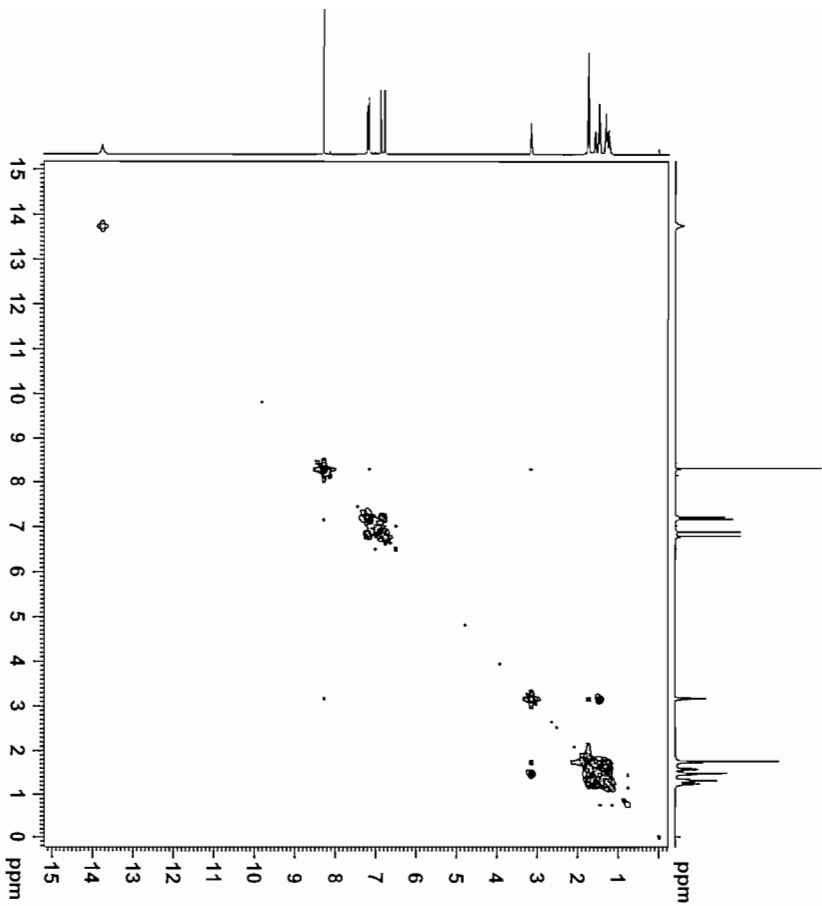
¹H NMR [CDCl₃] 600 MHz



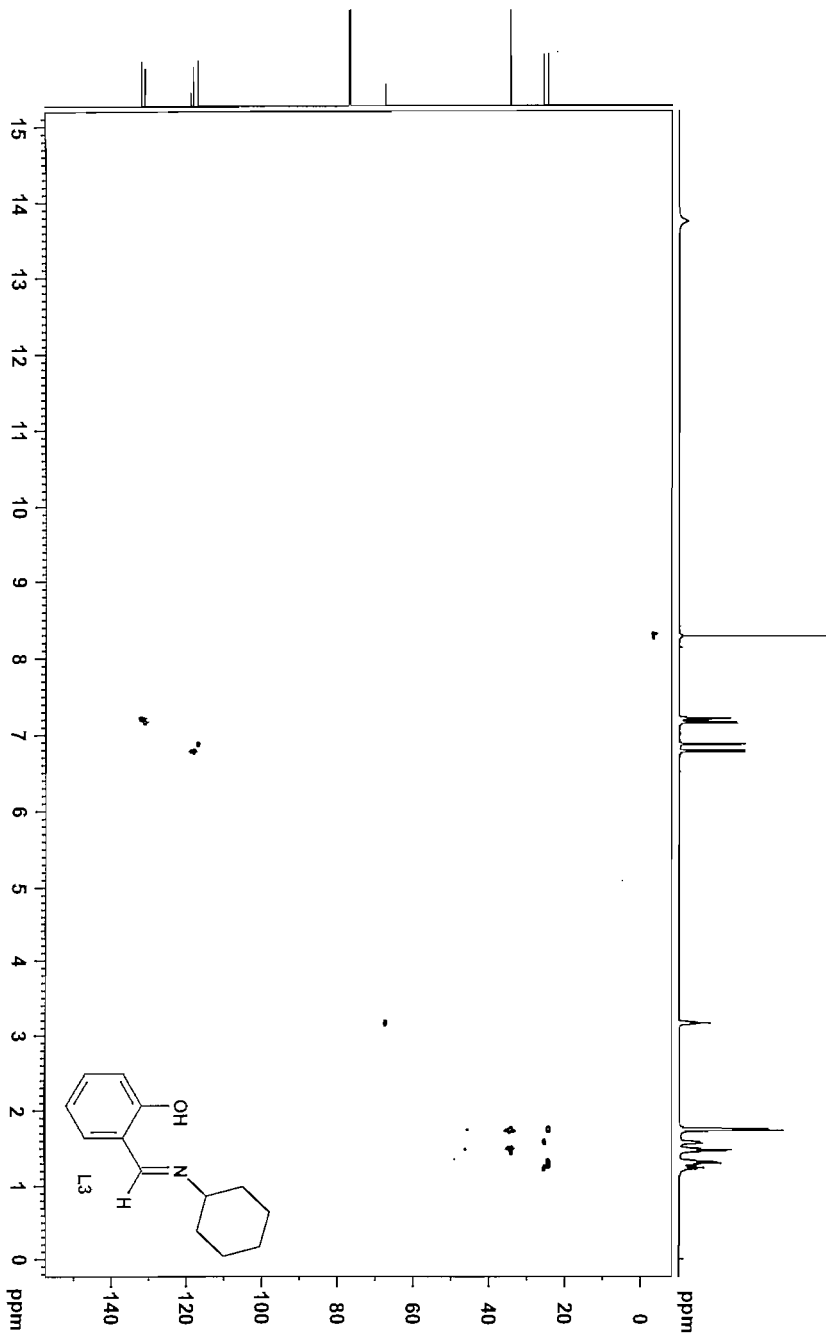
¹³C NMR [CDCl₃] 150 MHz



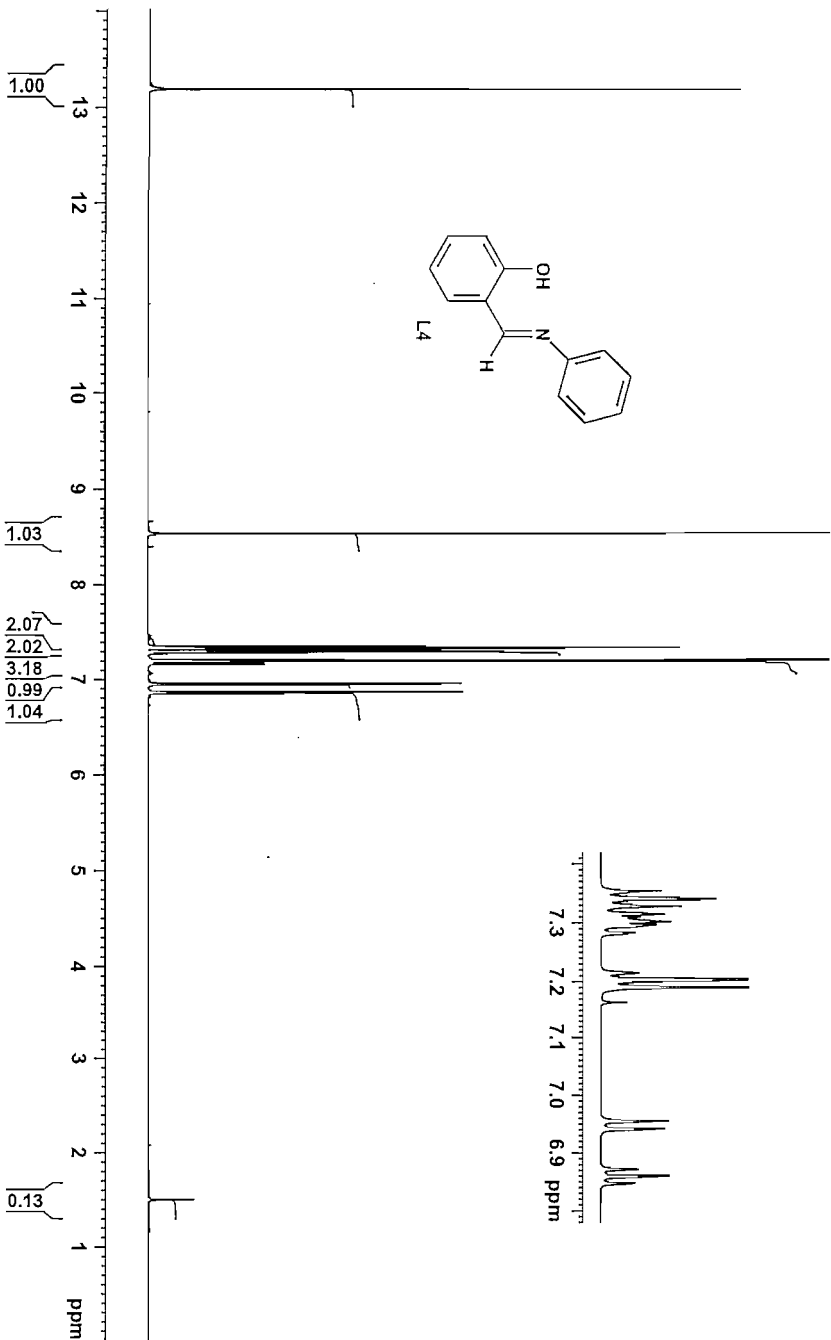
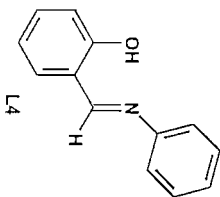
COSY [CDCl₃] F1 = 600 MHz, F2 = 600 MHz



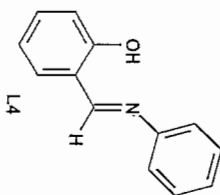
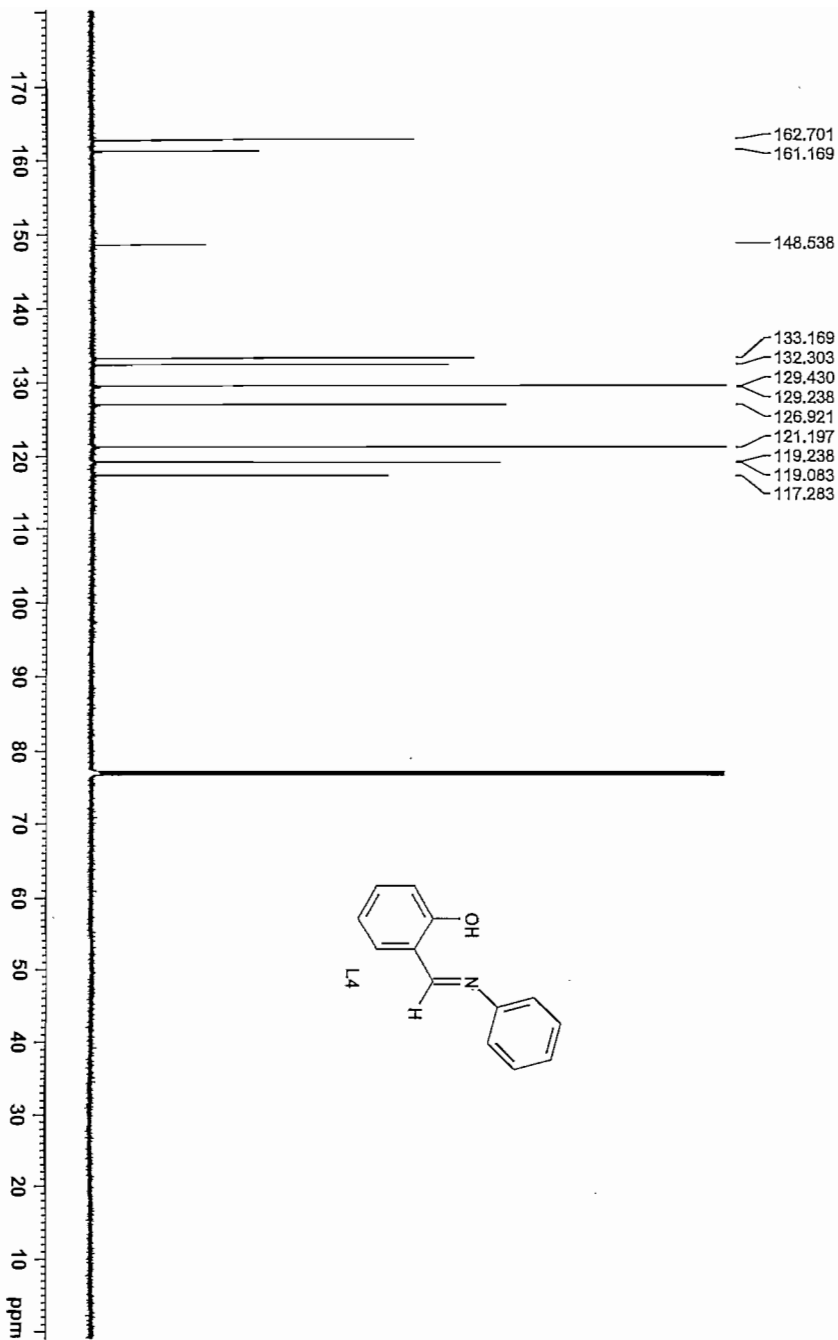
HSQC [CDCl₃] F1 = 150 MHz, F2 = 600 MHz



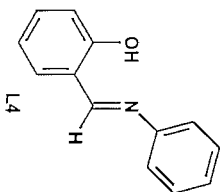
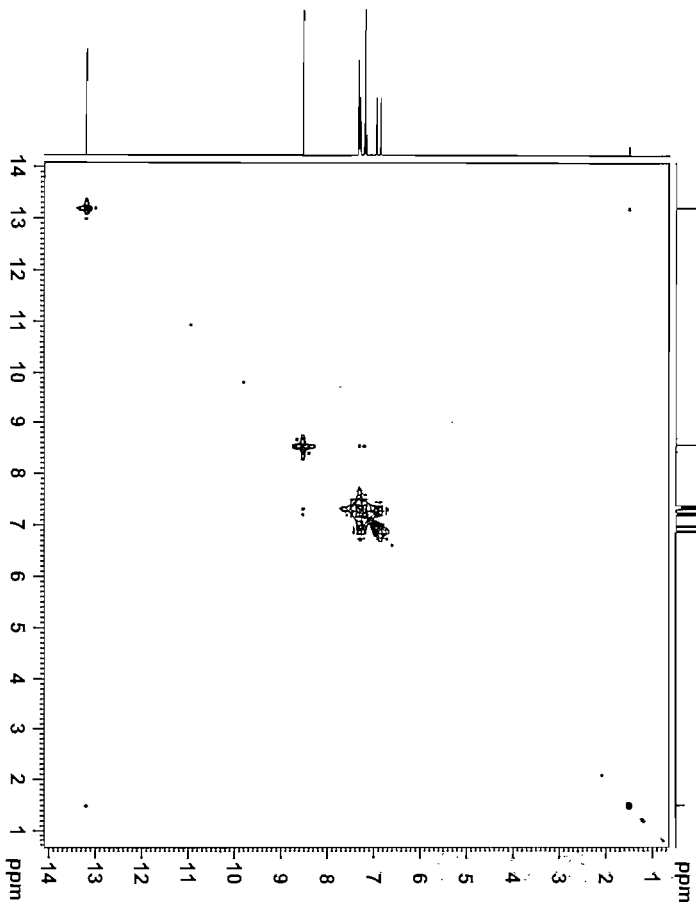
¹H NMR [CDCl₃] 600 MHz



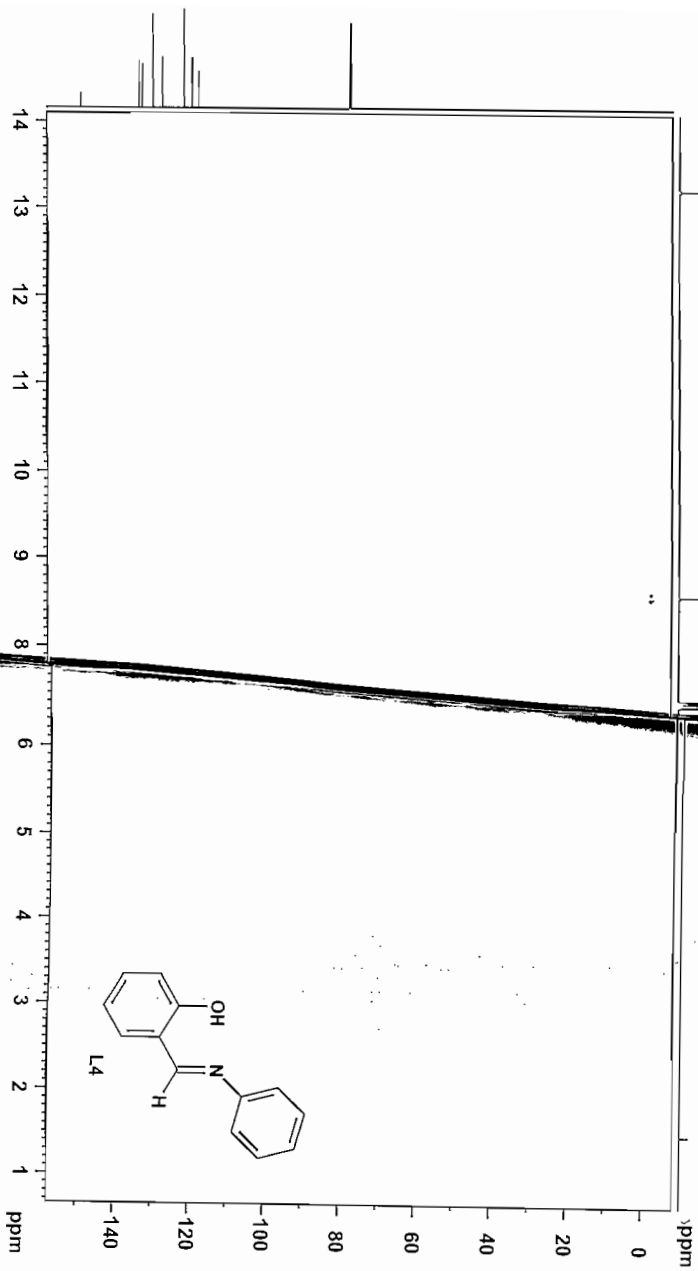
¹³C NMR [CDCl₃] 150 MHz



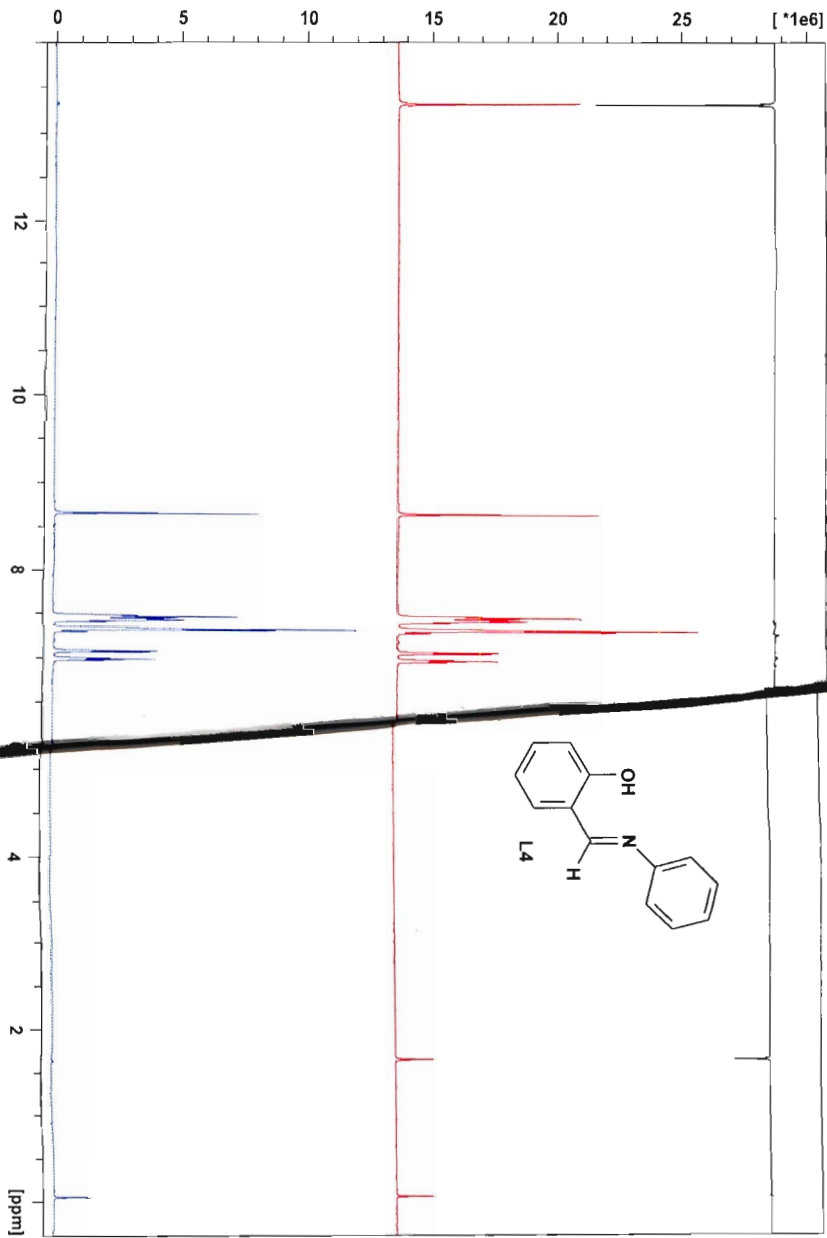
COSY [CDCl₃] F1 = 600 MHz, F2 = 600 MHz



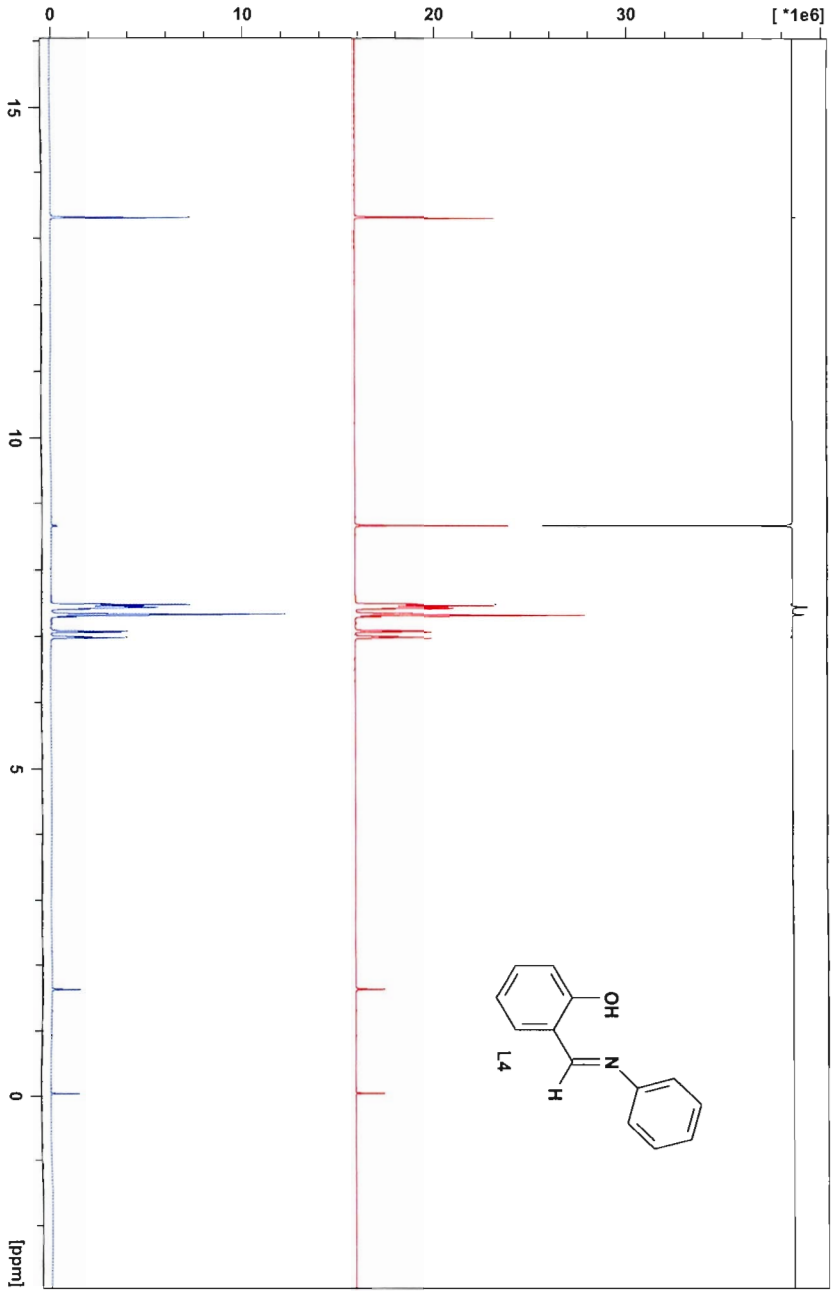
HSQC [CDCl₃] F1 = 150 M, 600 MHz



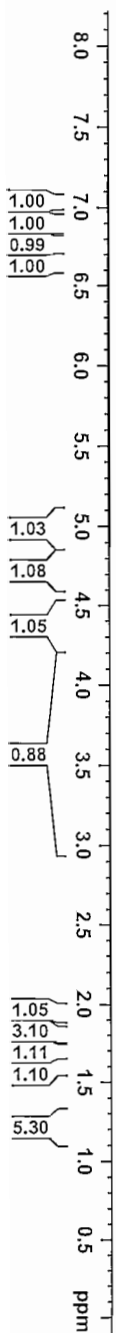
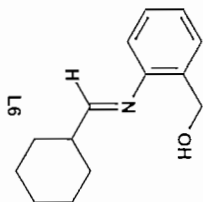
NOE-verskilt spektrum - OH-waterstof
[CDCl₃] 600 MHz



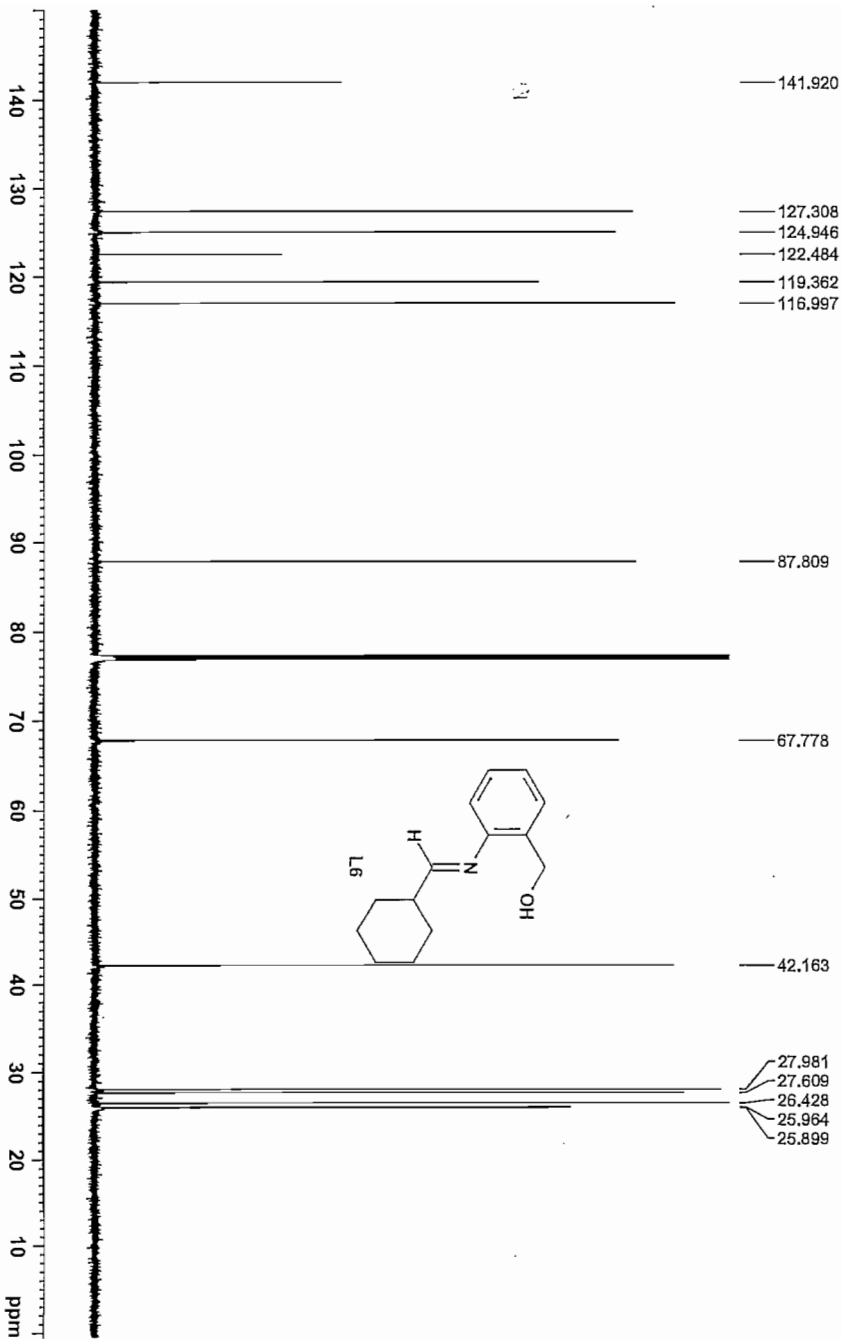
NOE-verskil spektrum - metieenwaterstof bestral, [CDCl₃] 600 MHz



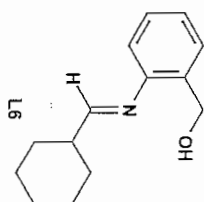
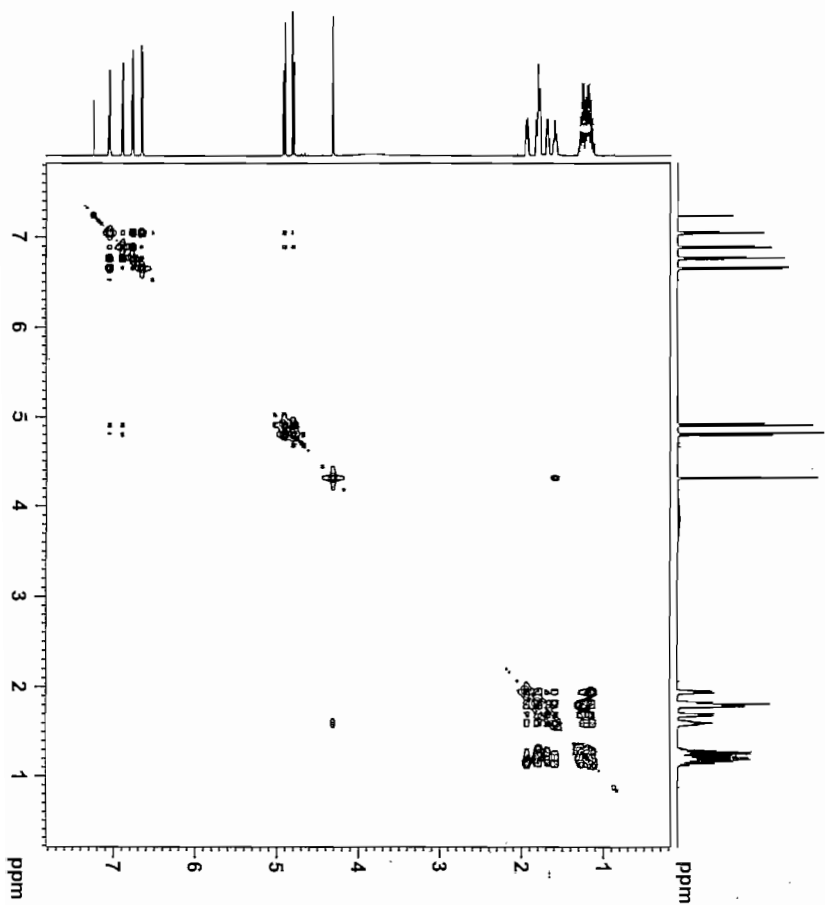
¹H NMR [CDCl₃] 600 MHz



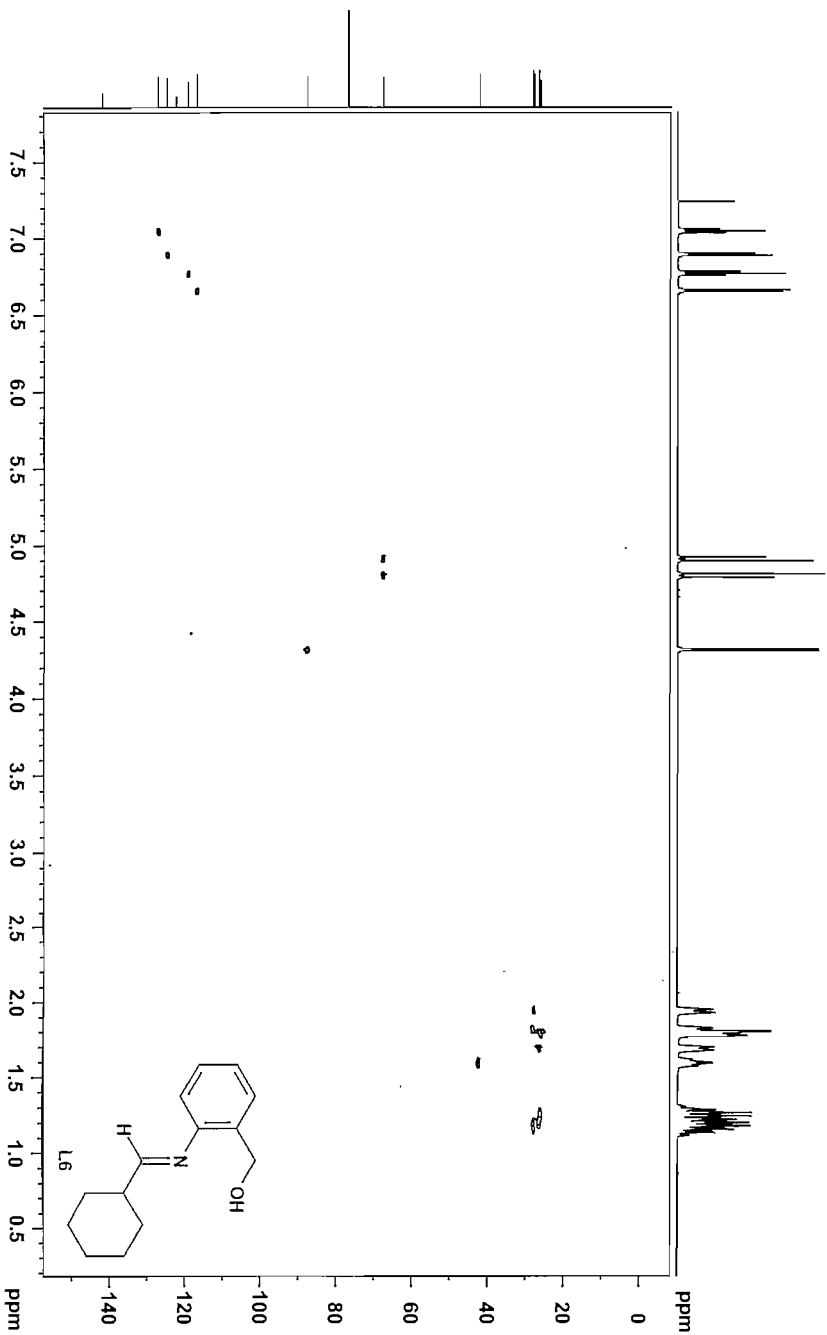
¹³C NMR [CDCl₃] 150 MHz



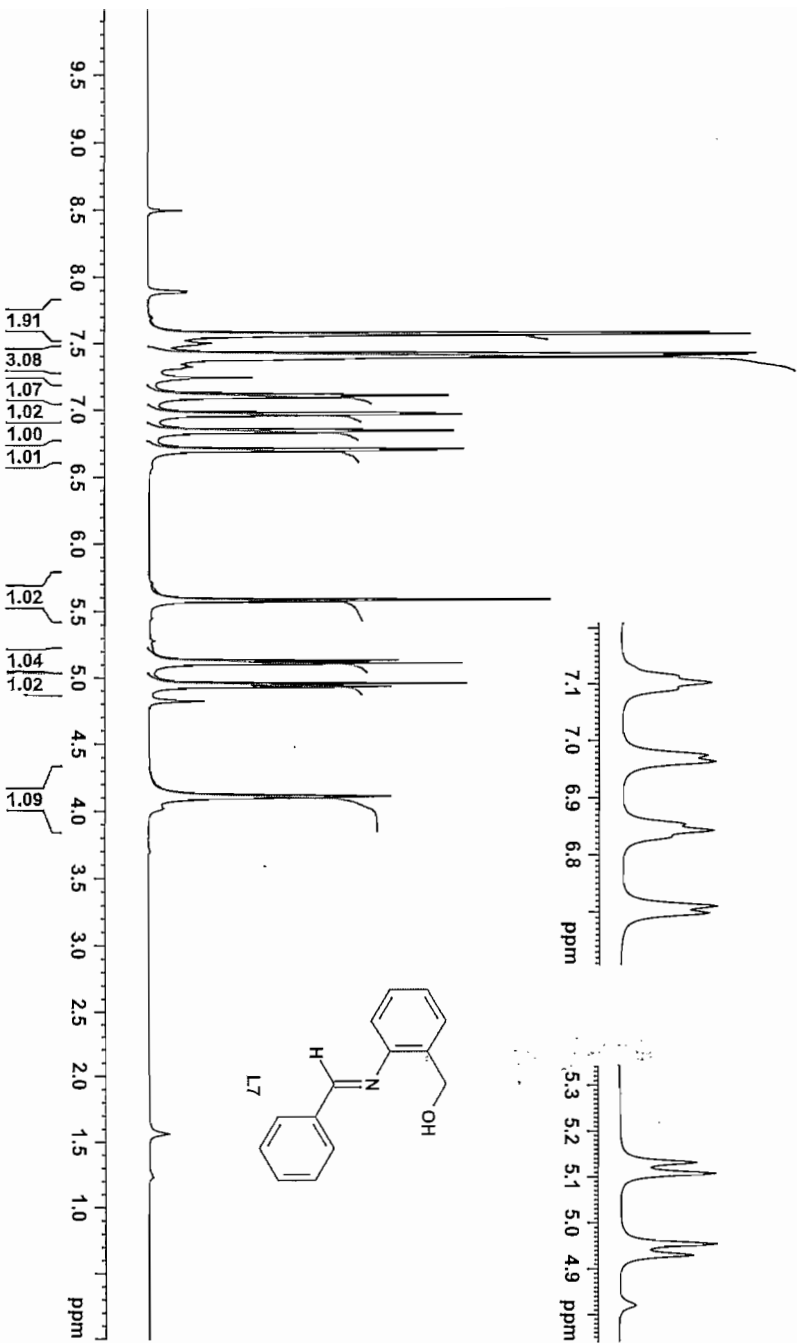
COSY [CDCl₃] F1 = 600 MHz, F2 = 600 MHz



HSQC [CDCl₃] F1 = 150 MHz, F2 = 600 MHz



¹H NMR [CDCl₃] 600 MHz

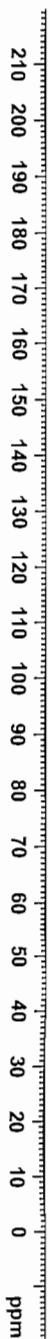
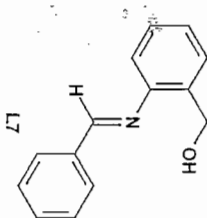


¹³C NMR [CDCl₃] 150 MHz

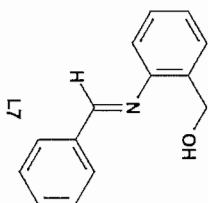
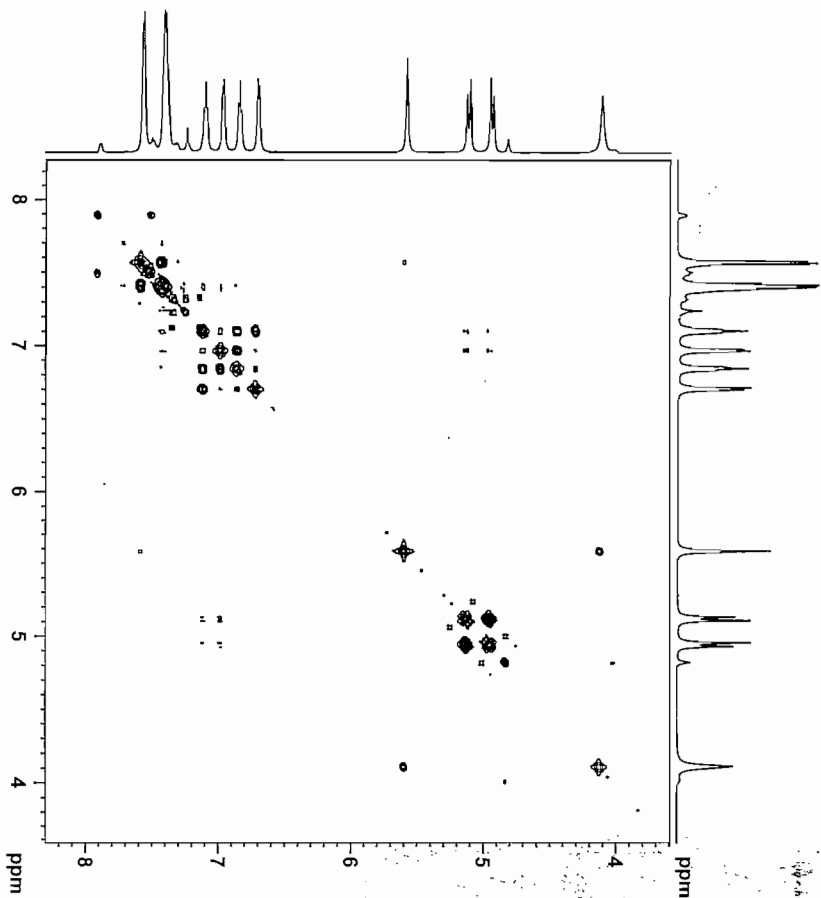
141.688
139.216
129.130
128.702
127.482
126.572
125.051
122.242
119.851
117.116

85.309

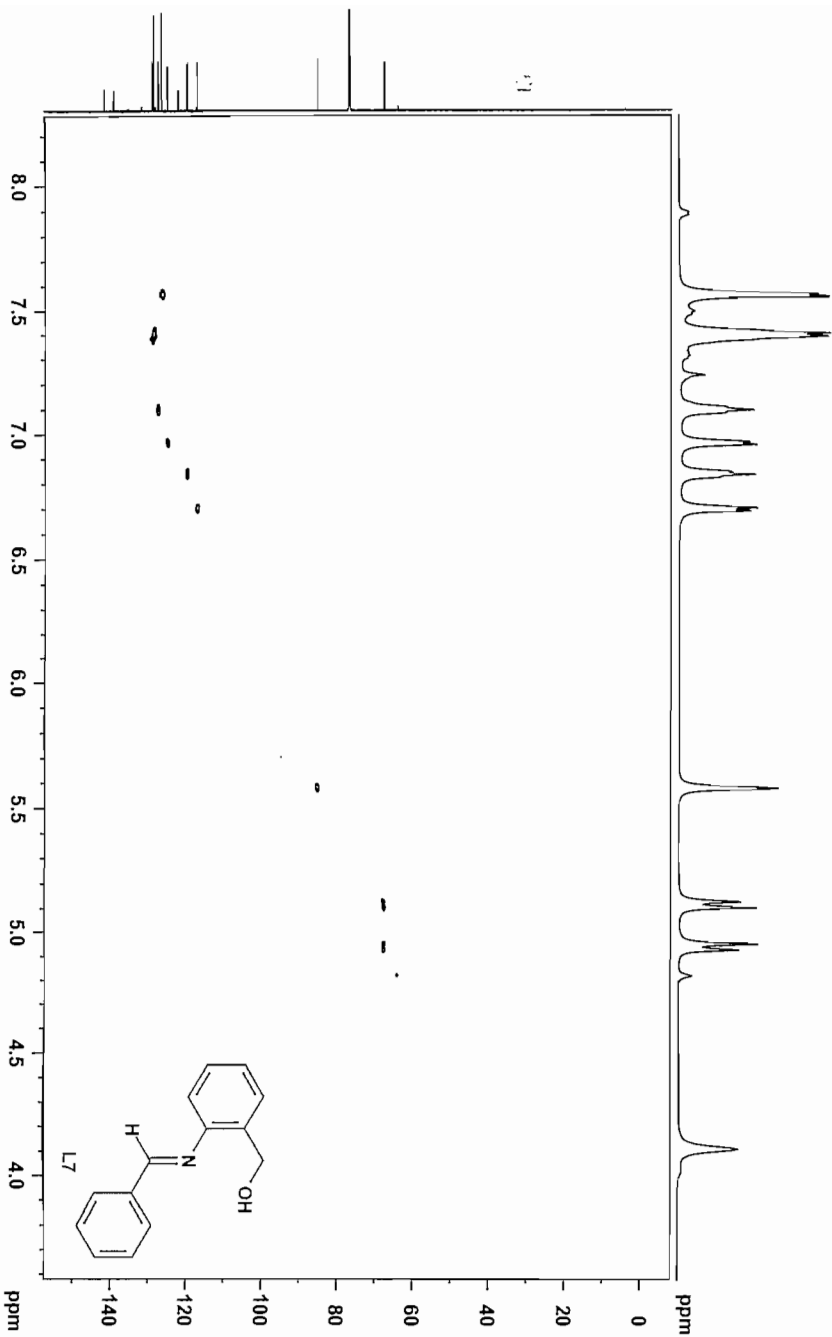
67.777



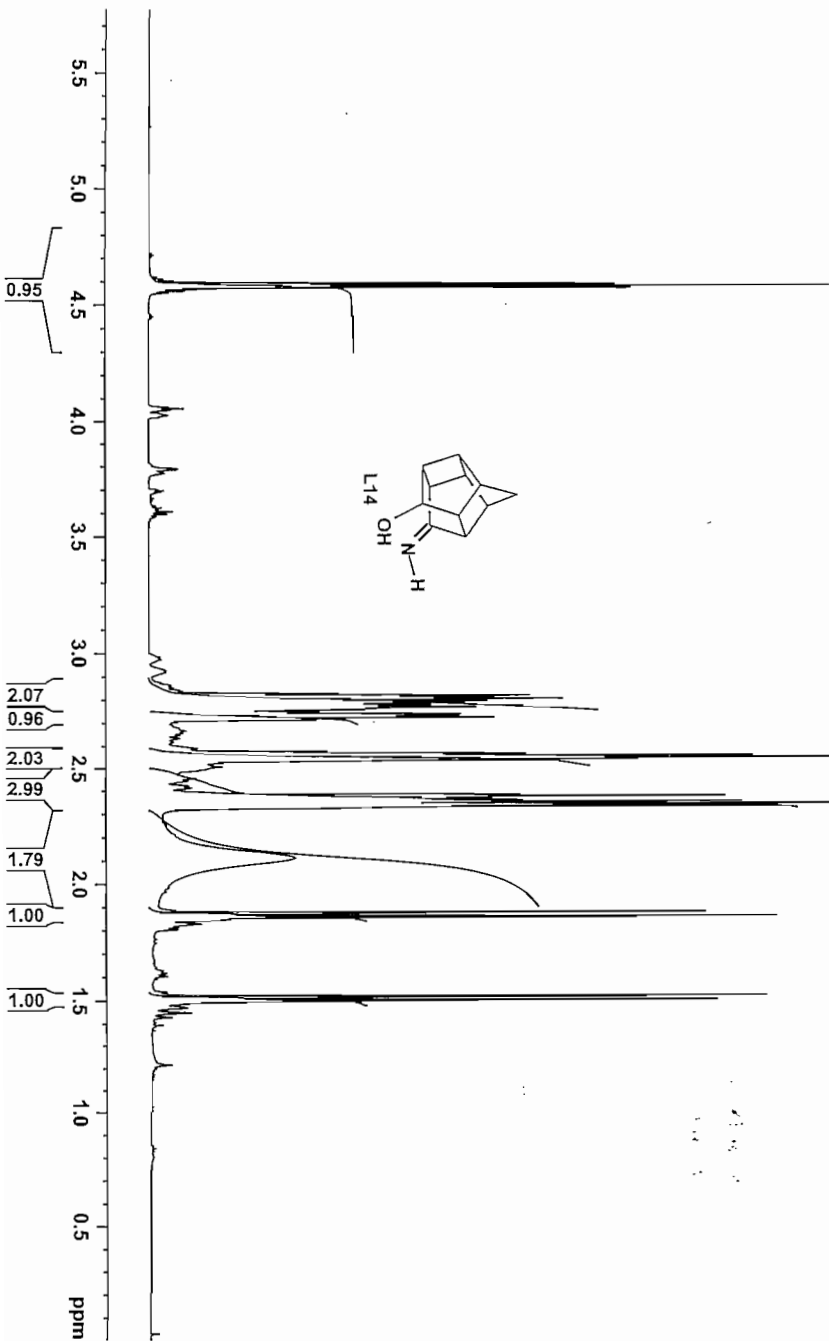
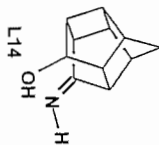
COSY [CDCl_3] F1 = 600 MHz, F2 = 600 MHz



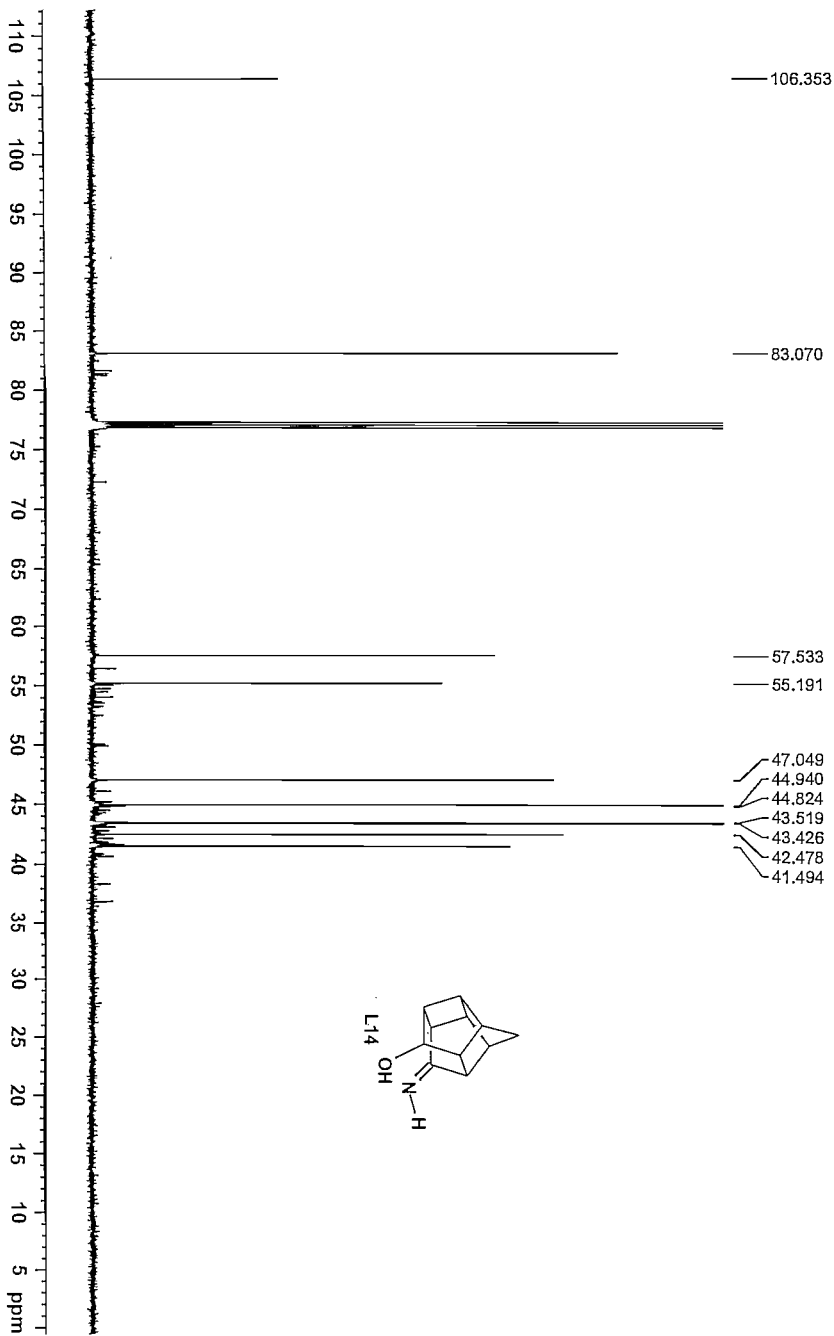
HSQC [CDCl₃] F1 = 150 MHz, F2 = 600 MHz



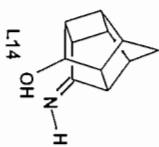
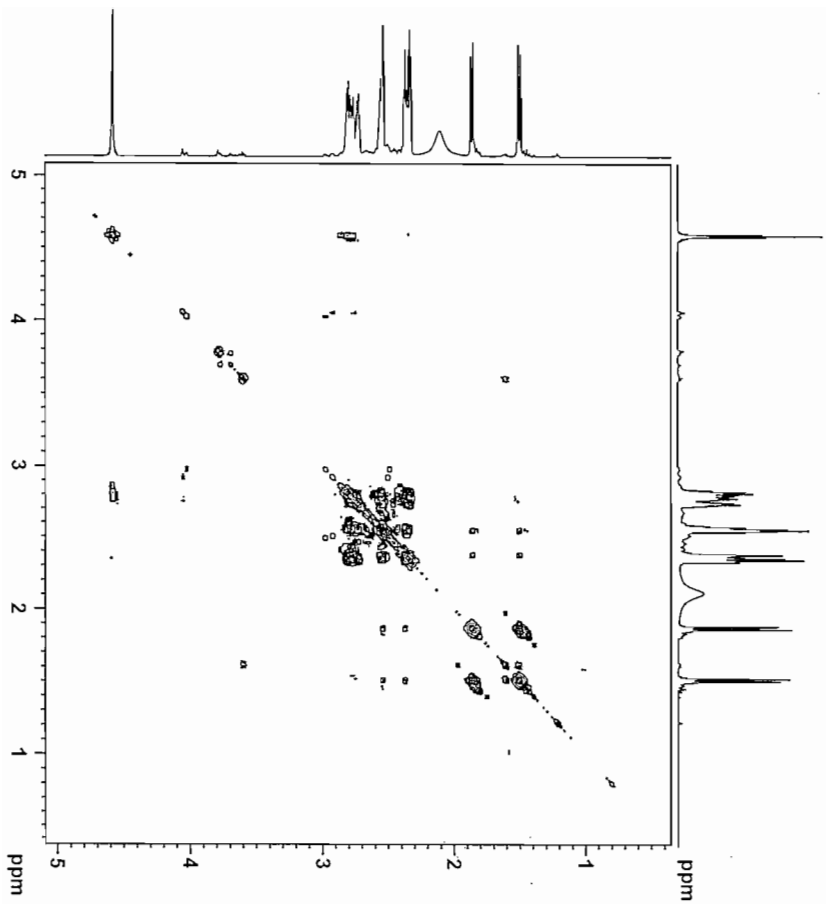
¹H NMR [CDCl₃] 600 MHz



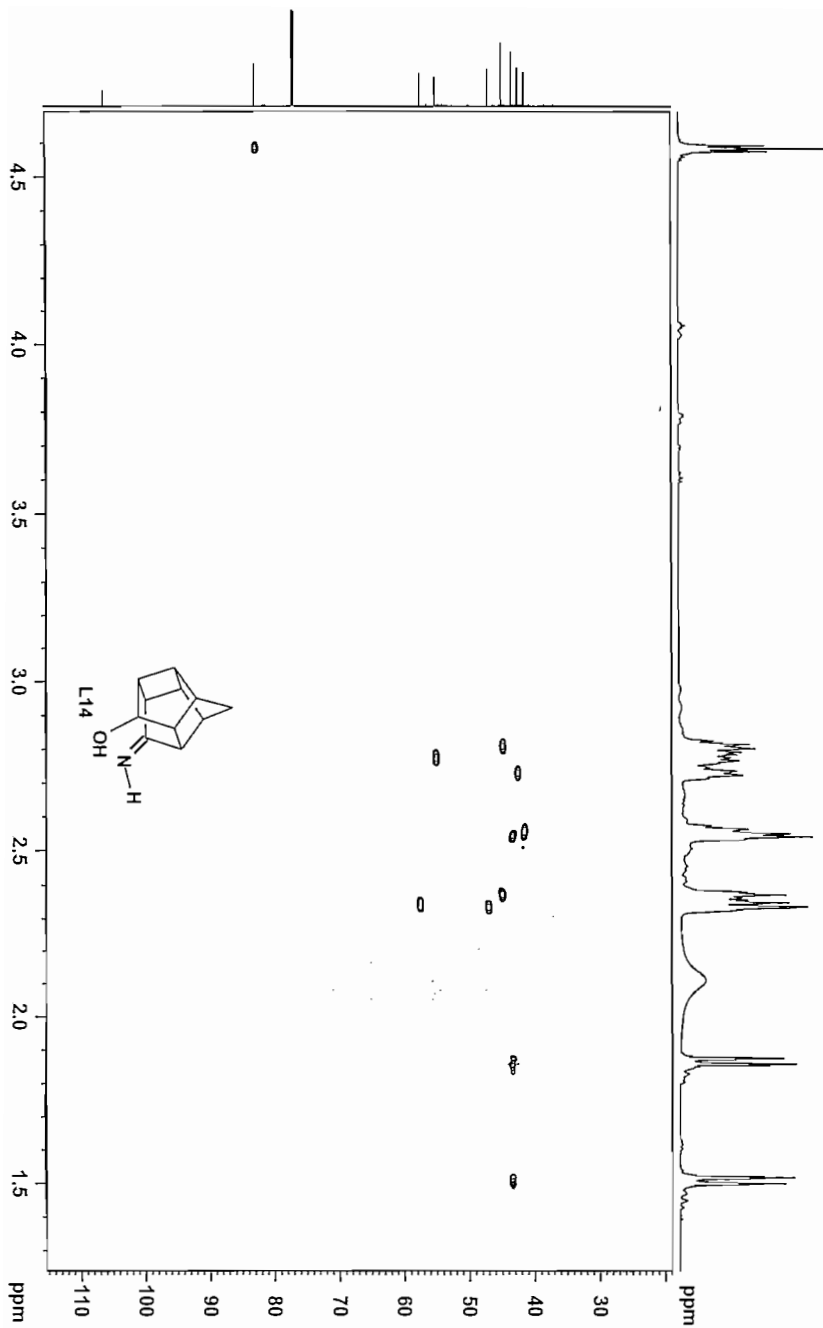
¹³C NMR [CDCl₃] 150 MHz

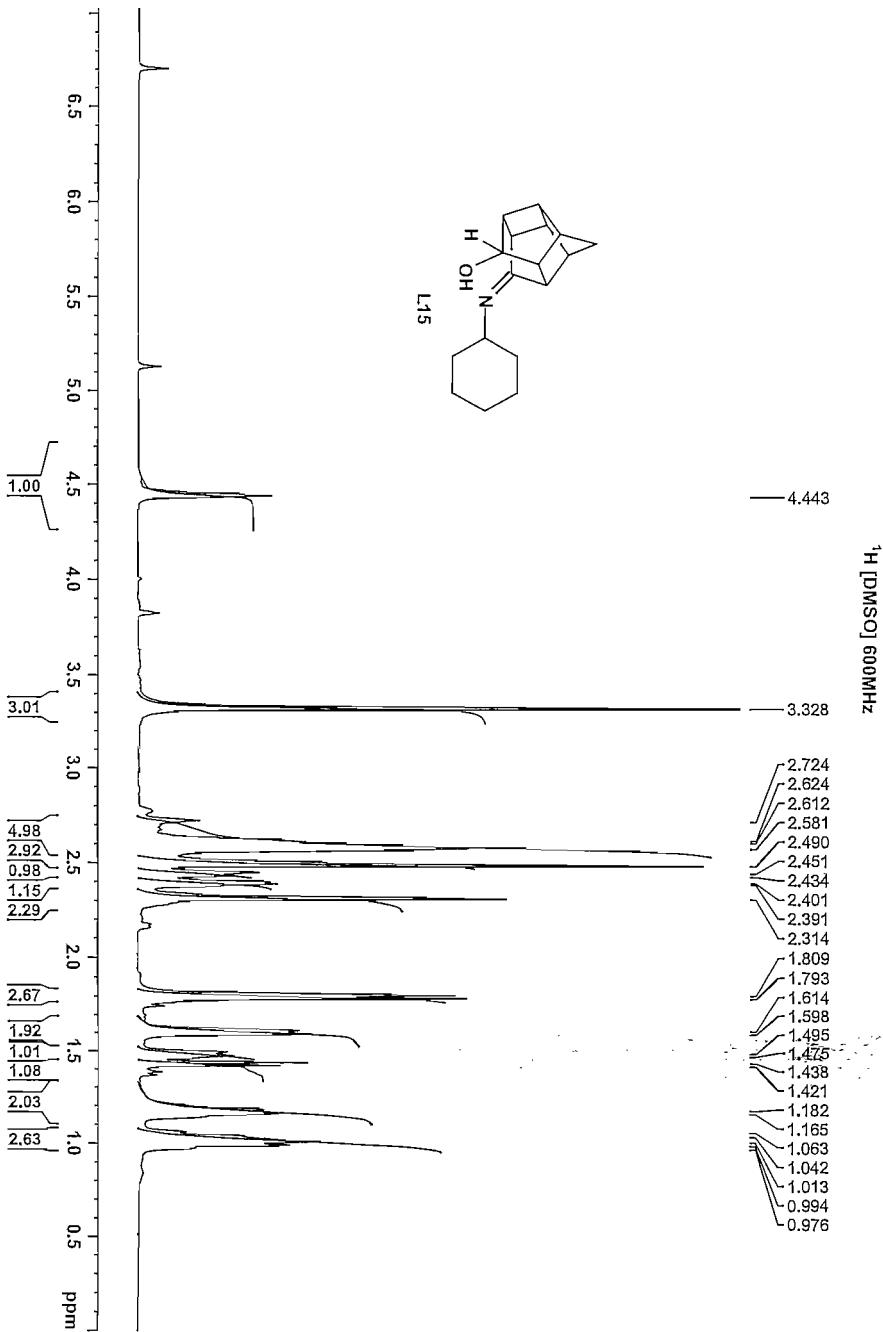


COSY [CDCl₃] F1 = 600 MHz, F2 = 600 MHz

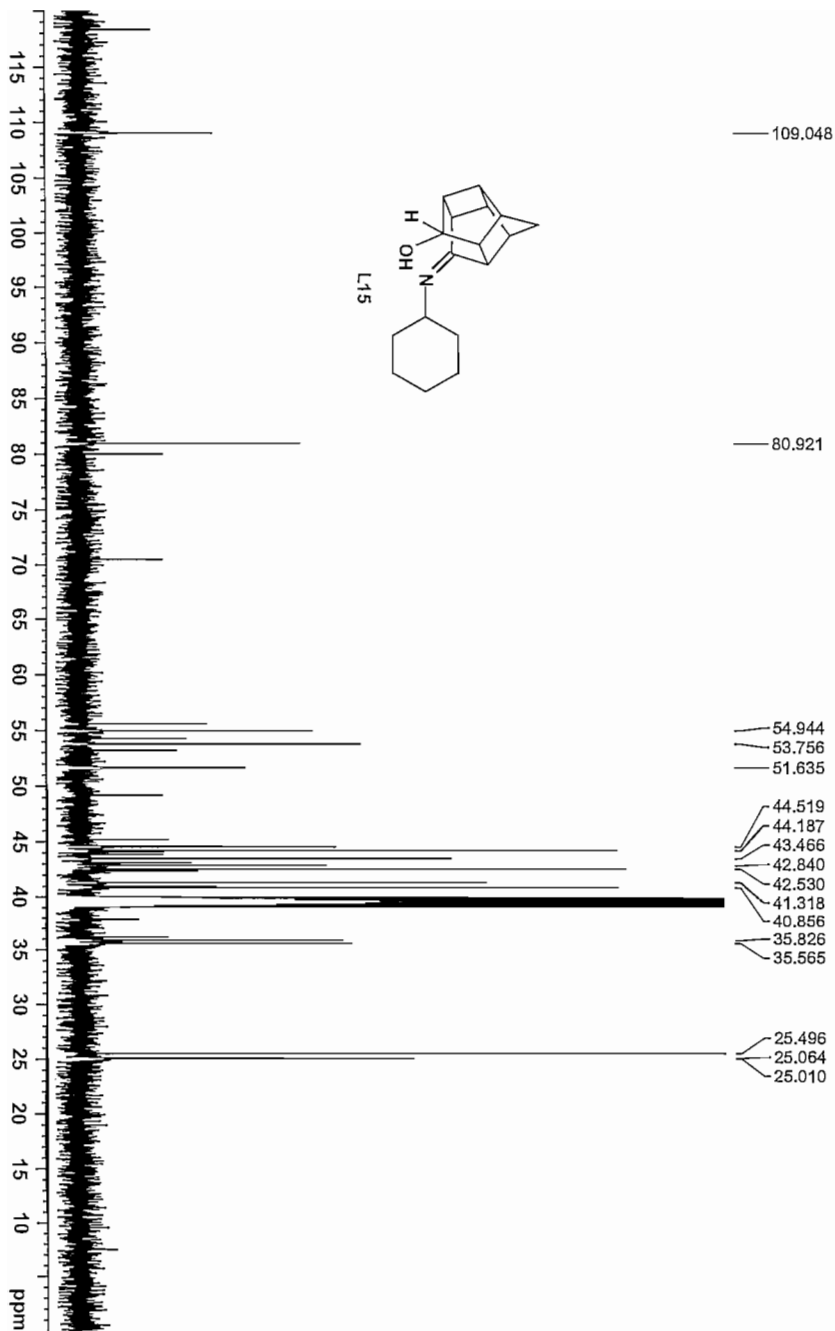


HSQC [CDCl₃] F1 = 150 MHz, F2 = 600 MHz

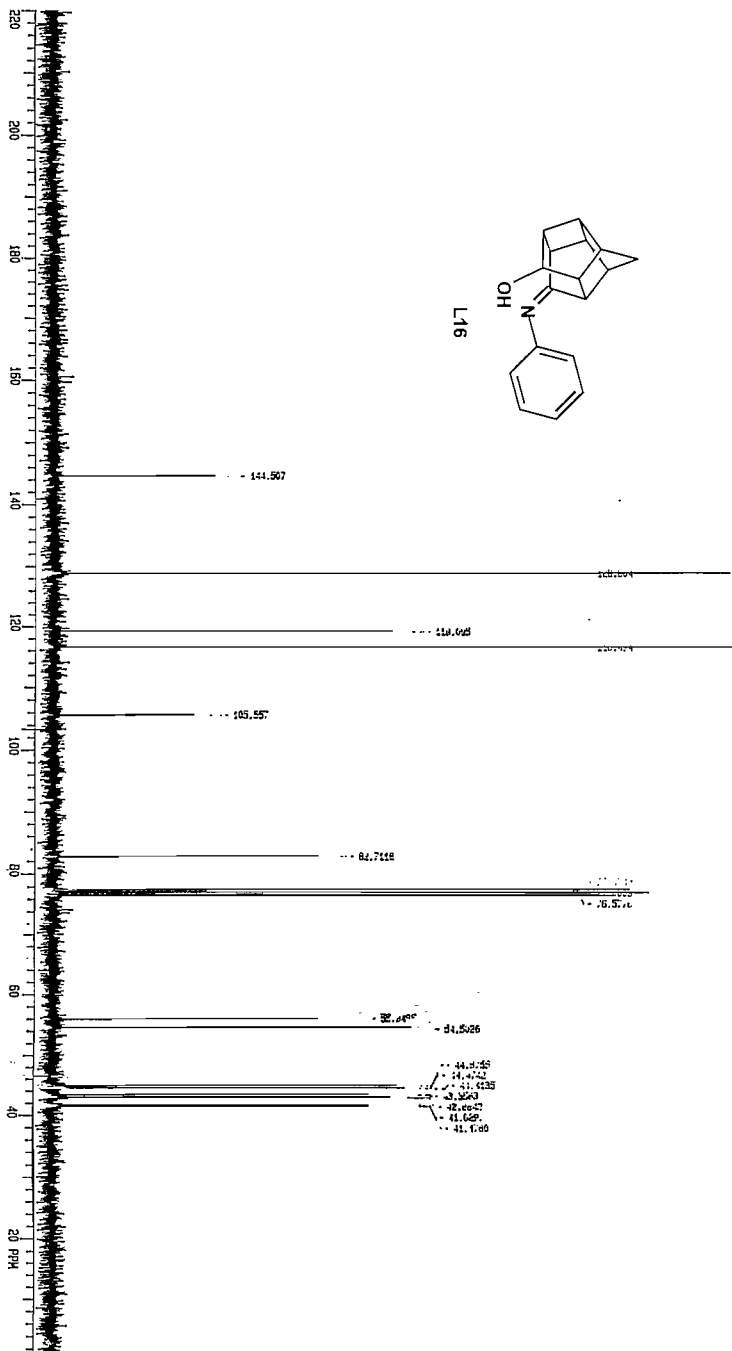
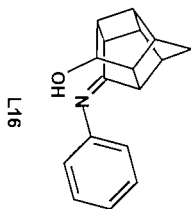




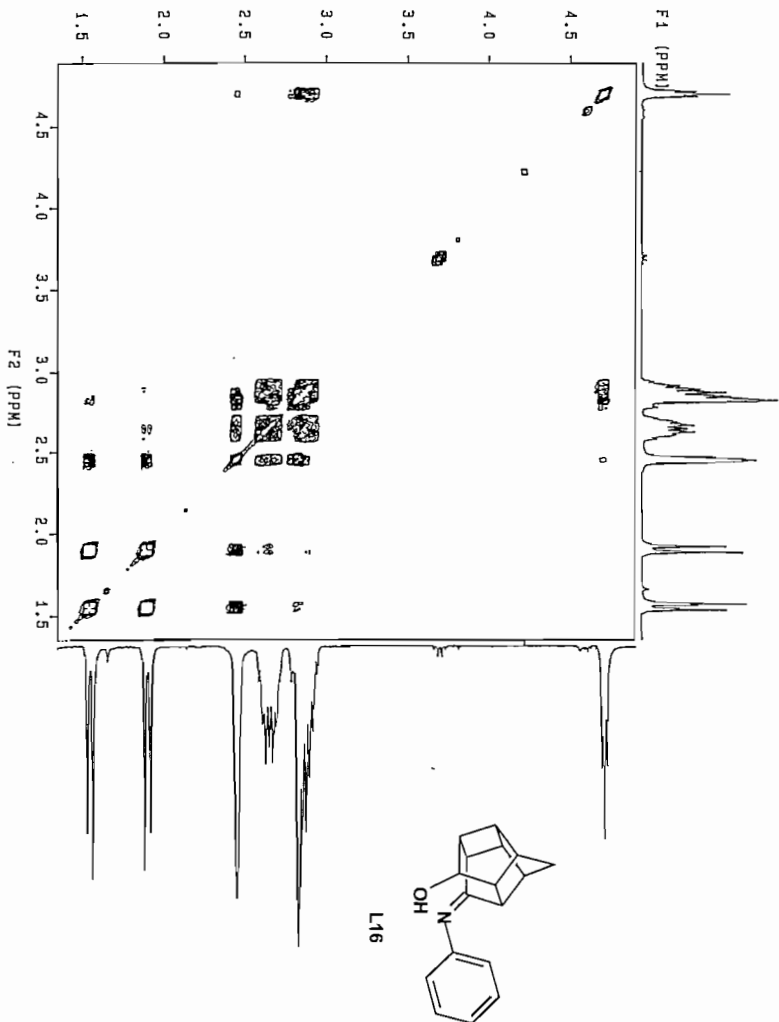
¹³C [DMSO] 150 MHz



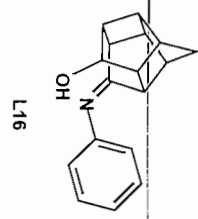
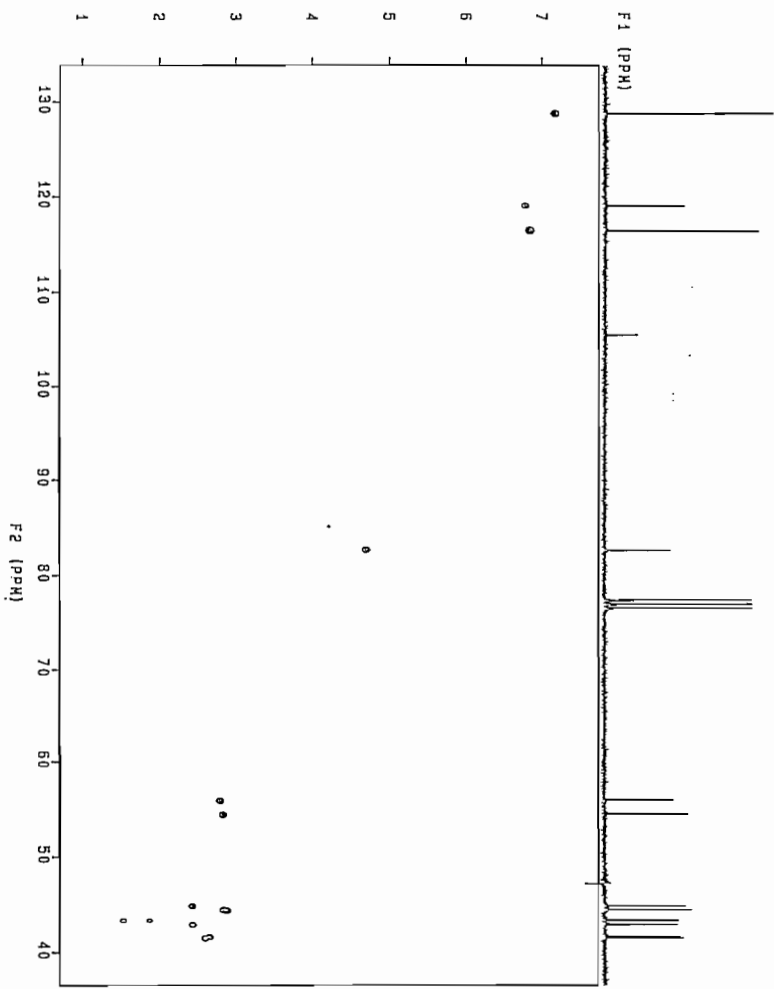
¹³C NMR [CDCl₃] 75 MHz



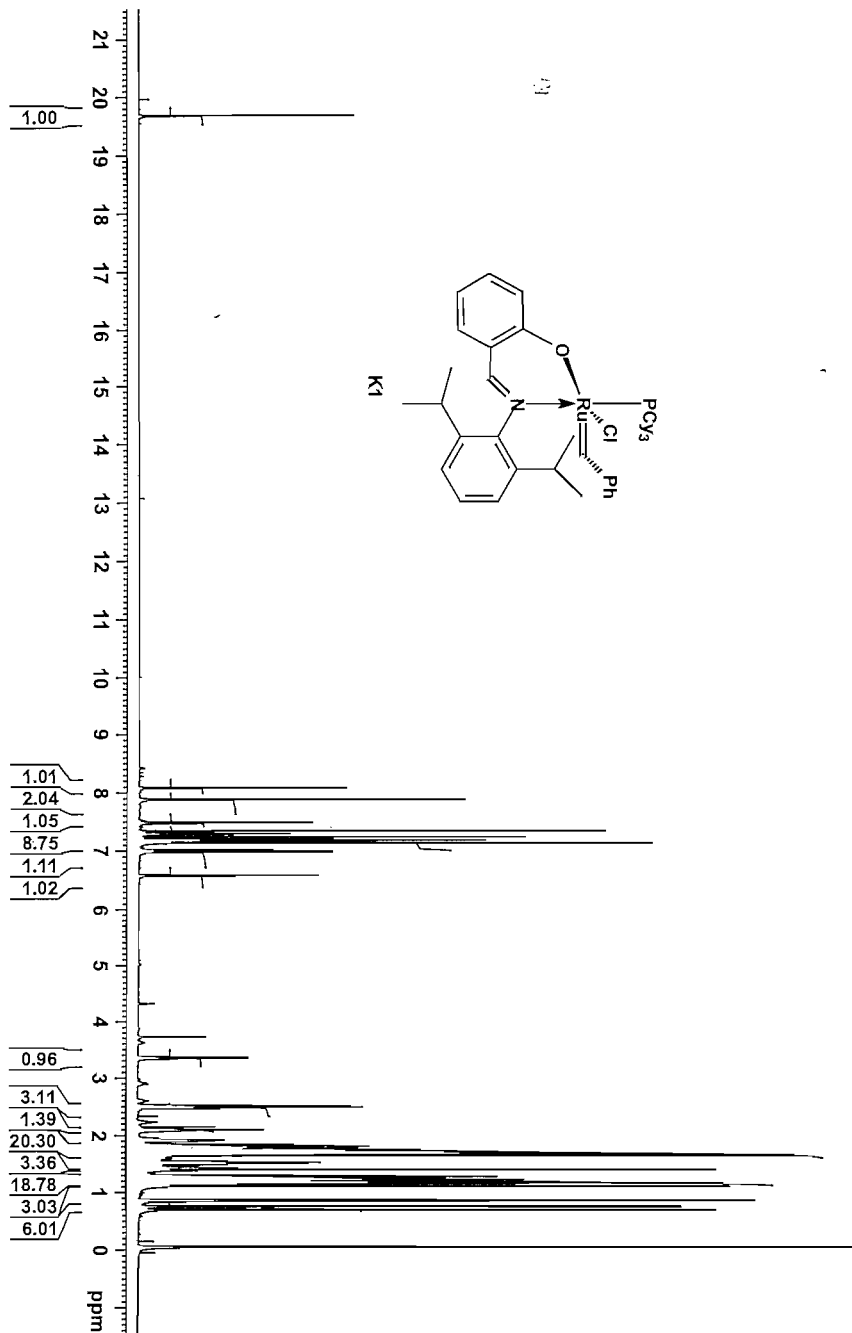
GOSY vergrößerte KMR [CDCl₃] 300 MHz



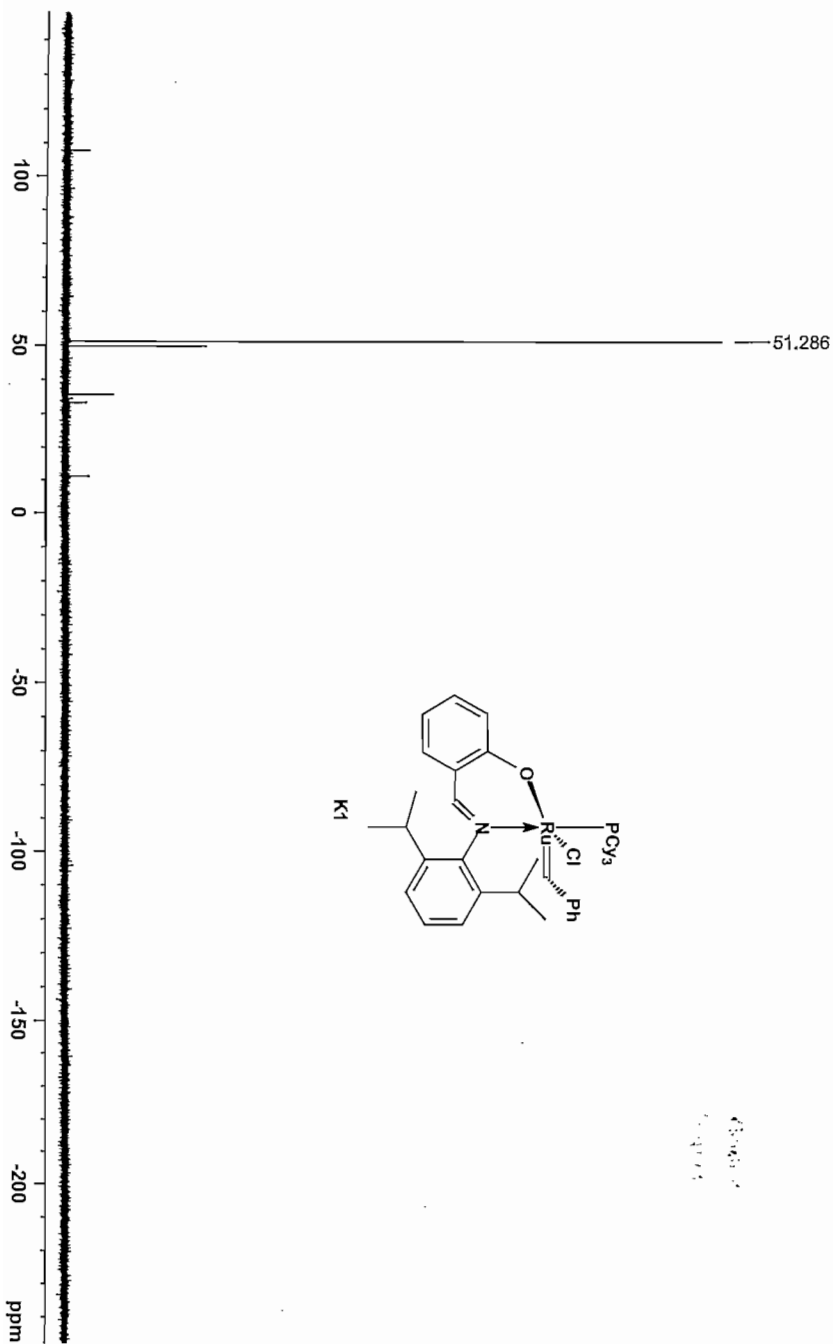
HETCOR NMR [CDCl₃] 300 MHz



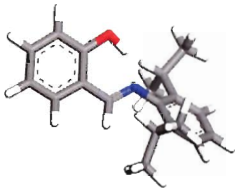


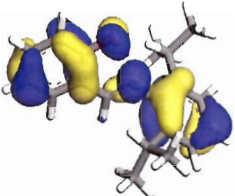
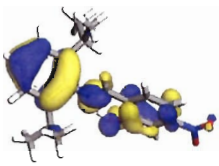
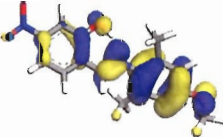
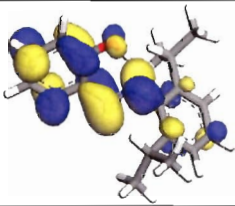
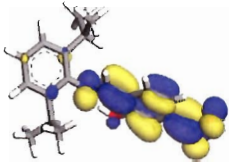
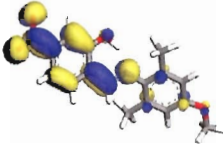
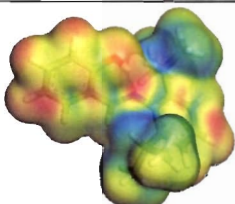
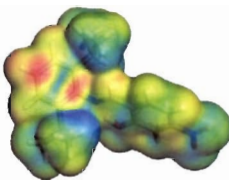
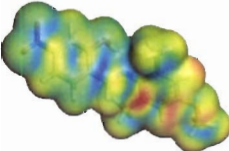
¹H NMR [CDCl₃] 600 MHz






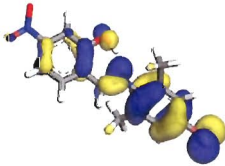
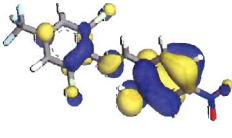

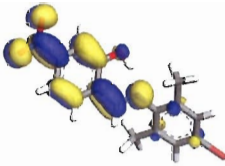
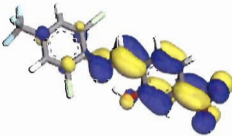
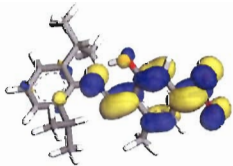
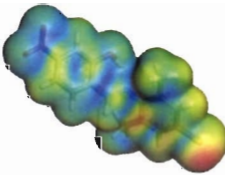
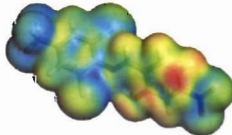
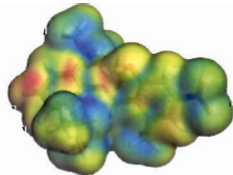
^{31}P NMR $[\text{CDCl}_3]$ 243 MHz



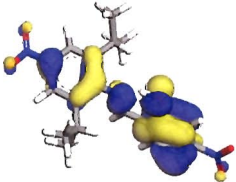
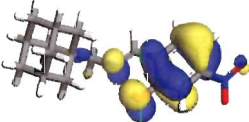
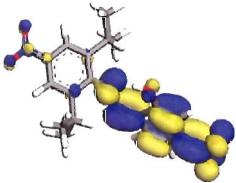
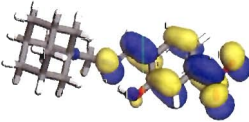
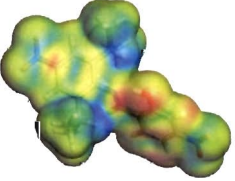
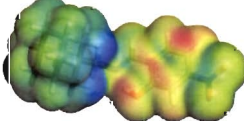





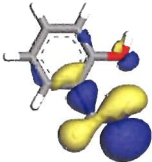
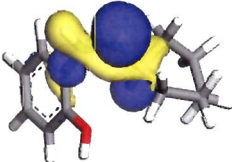
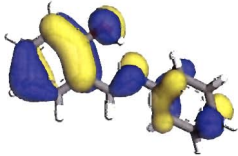
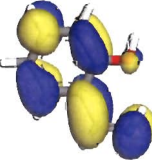
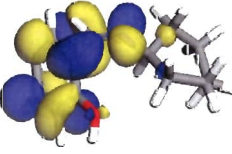
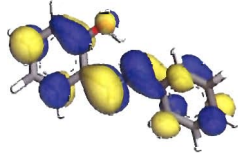
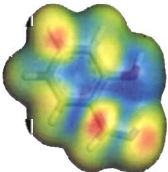
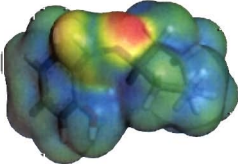
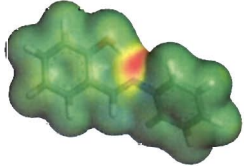
Literatuurligande

Nommer	L1	L17	L18
Struktuur			
Energie van struktuur	-867.815749 au	-1072.382713 au	-1029.693149 au
HOMO-prentjie			
HOMO-energie	-1.895 eV	-3.176 eV	-3.062 eV
LUMO-prentjie			
LUMO energie	-0.523 eV	-1.989 eV	-1.911 eV
N-O-afstand	2.585	2.587	2.572
C-O-H-hoek	105.789	105.777	105.501
C-N-C-hoek	121.361	121.877	123.672
Totale elektron-digtheid + nukleofiele Fukui			


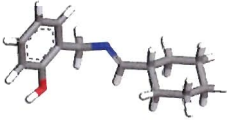

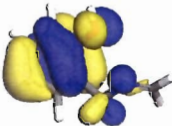
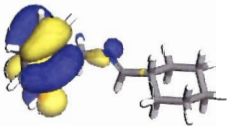
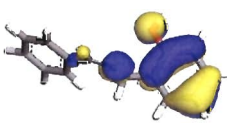
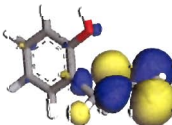
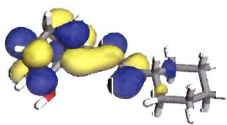
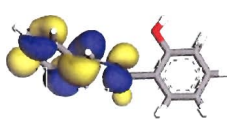
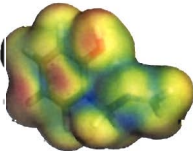
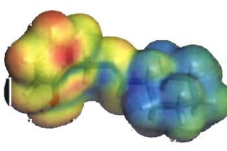
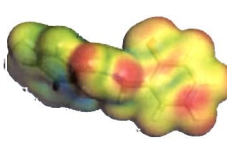
Literatuurligande


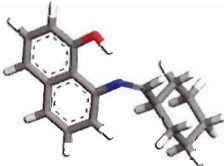

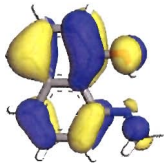
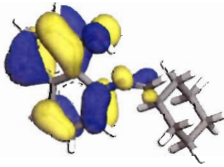
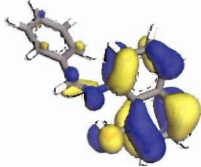
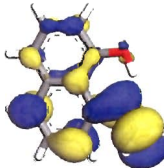
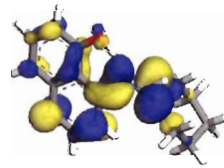
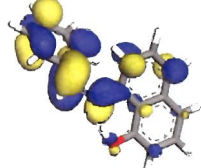
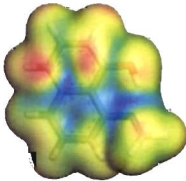
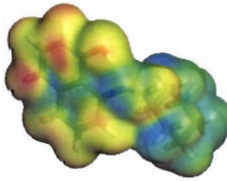
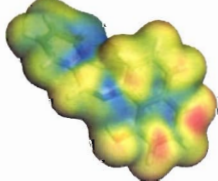
Nommer	L19	L20	L21
Struktuur			
Energie van struktuur	-3488.935011 au	-2092.890829 au	-1111.693253 au
HOMO-prentjie			
HOMO-energie	-3.437 eV	-3.603 eV	-3.140 eV
LUMO-prentjie			
LUMO energie	-2.311 eV	-2.590 eV	-1.979 eV
N-O-afstand	2.593	2.603	2.561
C-O-H-hoek	105.908	106.582	105.982
C-N-C-hoek	122.123	122.788	121.024
Totale elektron-digtheid + nukleofiele Fukui			


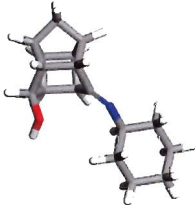
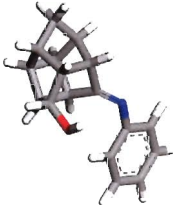
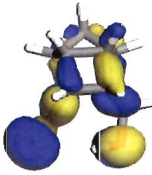
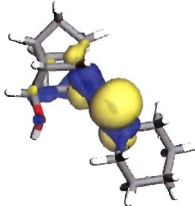
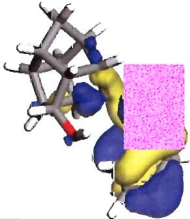
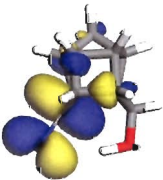
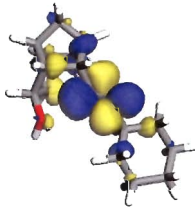
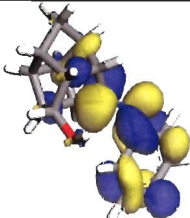
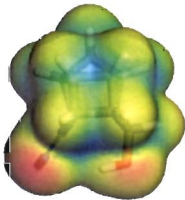
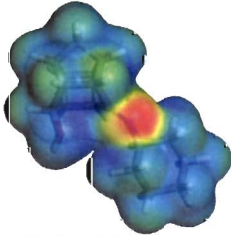
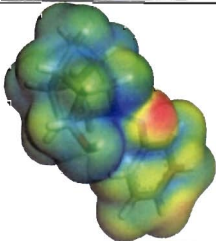
Literatuurligande		
Nommer	L22	L23
Struktuur		
Energie van struktuur	-1276.947938 au	-1034.294133 au
HOMO-prentjie		
HOMO-energie	-3.577 eV	-3.022 eV
LUMO-prentjie		
LUMO energie	-3.091 eV	-1.731 eV
N-O-afstand	2.597	2.563
C-O-H-hoek	106.227	105.666
C-N-C-hoek	121.642	119.875
Totale elektron-digtheid + nukleofiele Fukui		

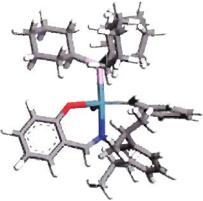
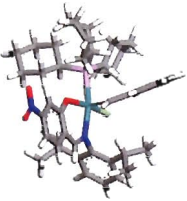
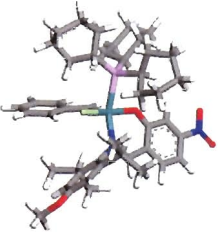
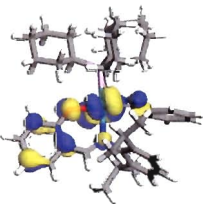
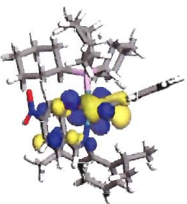
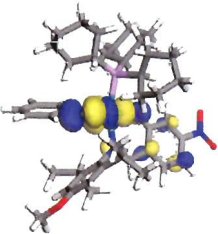
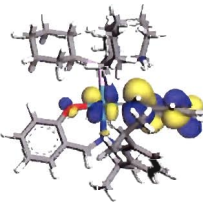
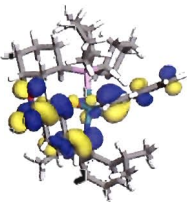
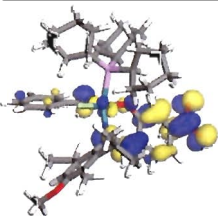
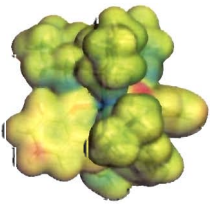
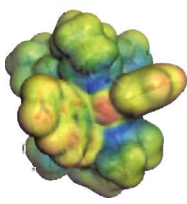
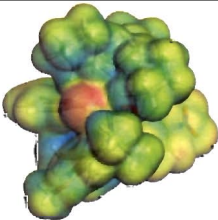
Ligande		Reeks 1		
Nommer	L2	L3	L4	
Struktuur				
Energie van Struktuur	-400.918856 au	-635.542318 au	-631.973300 au	
HOMO-prentjie				
HOMO-energie	-1.486 eV	-1.106 eV	-2.080 eV	
LUMO-prentjie				
LUMO-energie	-0.526 eV	-0.374 eV	-0.678 eV	
N-O-afstand	2.883	3.230	2.583	
C-O-H-hoek	108.576	108.084	105.794	
C-N-C-hoek	----	121.611	121.647	
Totale elektrondigtheid +nukleofiele Fukui				

Ligande			
Reeks 2			
Nommer	L5	L6	L7
Struktuur			
Energie van Struktuur	-440.203230 au	-674.859918 au	-671.251683 au
HOMO-prentjie			
HOMO-energie	-1.338 eV	-1.120 eV	-1.949 eV
LUMO-prentjie			
LUMO-energie	-0.581 eV	-0.488 eV	-0.650 eV
N-O-afstand	3.323	3.344	4.192
C-O-H-hoek	106.914	106.812	107.173
C-N-C-hoek	119.893	120.013	120.401
Totale elektrondigtheid +nukleofiele Fukui			

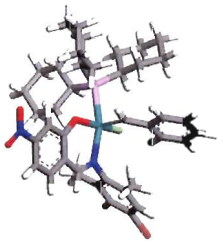
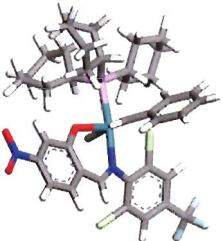
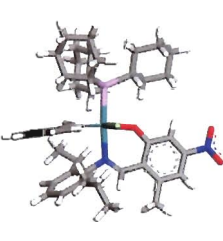
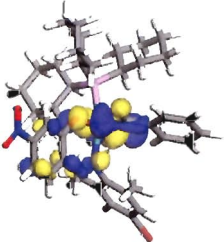
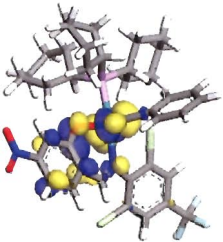
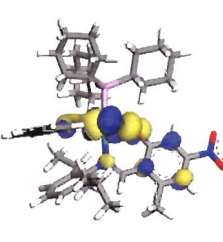
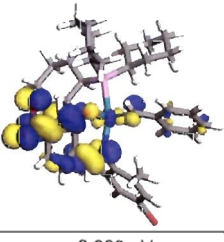
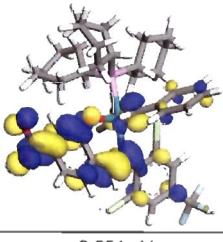
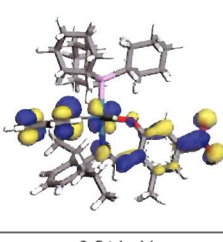
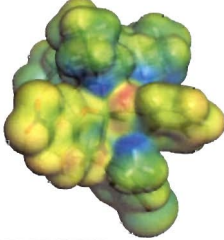
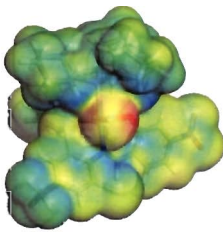
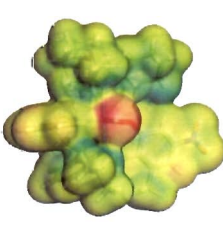
Ligande		Reeks 3		
Nommer	L8	L9	L10	
Struktuur				
Energie van Struktuur	-440.196038 au	-674.8606384 au	-671.2425136 au	
HOMO-prentjie				
HOMO-energie	-0.526 eV	-0.487 eV	-1.489 eV	
LUMO-prentjie				
LUMO-energie	-0.477 eV	-0.263 eV	-0.641 eV	
N-O-afstand	2.715	3.877	3.178	
C-O-H-hoek	107.412	107.887	108.152	
C-N-C-hoek	116.983	117.283	121.786	
Totale elektrondigtheid +nukleofiele Fukui				

Ligande			
Reeks 4			
Nommer	L11	L12	L13
Struktuur			
Energie van Struktuur	-554.5538316 au	-789.205356 au	-785.5918916 au
HOMO-prentjie			
HOMO-energie	-2.142 eV	-1.750 eV	-2.426 eV
LUMO-prentjie			
LUMO-energie	-0.766 eV	-0.628 eV	-1.058 eV
N-O-afstand	2.604	2.598	2.597
C-O-H-hoek	106.329	106.397	106.391
C-N-C-hoek	121.752	124.35	126.483
Totale elektrondigtheid +nukleofiele Fukui			

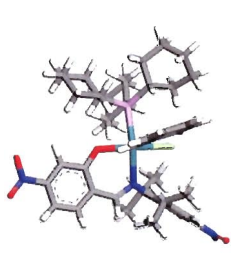
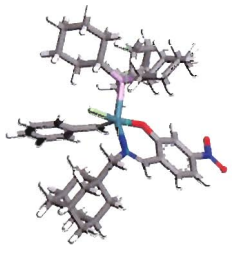
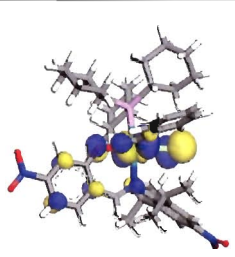
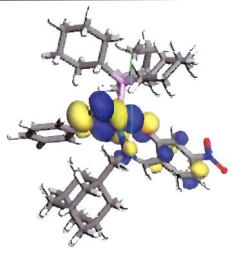
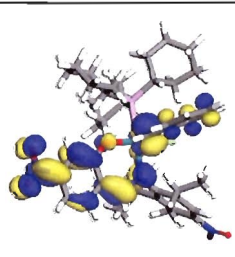
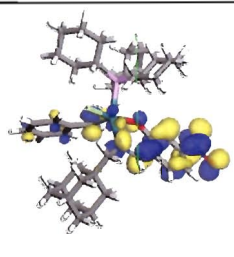
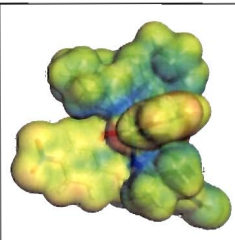
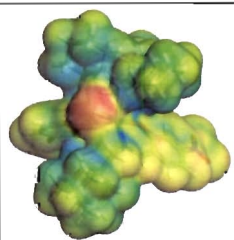
Ligande		Reeks 5		
Nommer	L14	L15	L16	
Struktuur				
Energie van Struktuur	-556.899243 au	-791.542023 au	-787.936308 au	
HOMO-prentjie				
HOMO-energie	-4.627 eV	-4.346 eV	-4.272 eV	
LUMO-prentjie				
LUMO-energie	0.080 eV	0.126 eV	-0.657 eV	
N-O-afstand	3.349	3.340	3.323	
C-O-H-hoek	107.639	107.573	108.279	
C-N-C-hoek	109.661	120.844	120.918	
Totale elektrondigtheid +nukleofiele Fukui				

Literatuurkatalisatoren			
Nommer	K1	K17	K18
Struktuur			
Struktuurenergie	-7089.104992 au	-7293.689911 au	-7250.996327 au
HOMO-prentjie			
HOMO-energie	-3.962 eV	-4.366 eV	-4.361 eV
LUMO-prentjie			
LUMO-energie	-2.726 eV	-3.301 eV	-3.197 eV
Totale elektrondigtheid + elektrofile Fukui			

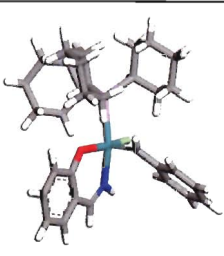
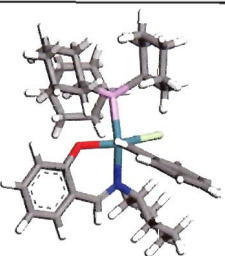
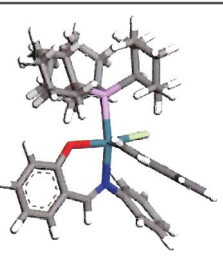
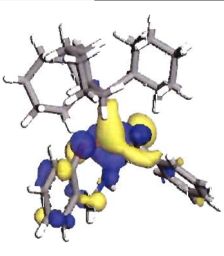
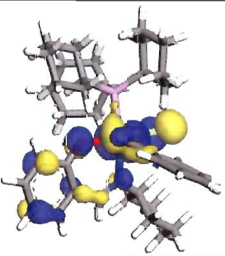
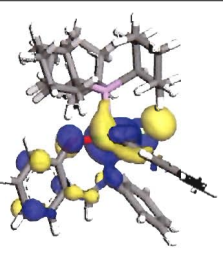
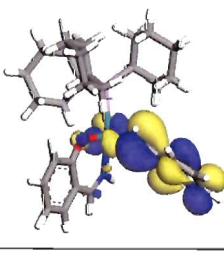
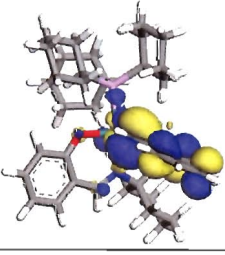
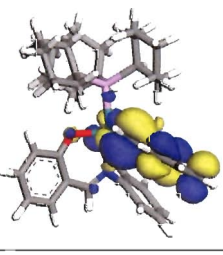
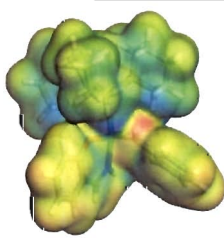
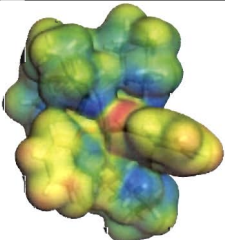
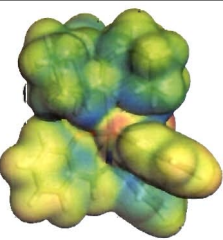
Bindingslengtes			
Ru-O-lengte	2.155	2.108	2.099
Ru-N-lengte	2.205	2.171	2.150
Ru-P-lengte	2.453	2.471	2.427
Ru-C-lengte (dubbelbinding)	1.918	1.882	1.883
Chelaatring antiklosgewys vanaf suurstof			
O-C-lengte	1.295	1.298	1.300
C-C-lengte	1.438	1.440	1.441
C-C-lengte	1.426	1.434	1.432
C-N-lengte	1.312	1.307	1.311
N-O-afstand	2.890	2.955	2.999
Chelaatringhoeke			
Ru-O-C-hoek	132.827	127.543	127.855
O-C-C-hoek	122.981	125.271	125.186
C-C-C-hoek	123.138	123.912	124.932
C-C-N-hoek	129.626	128.949	129.731
C-N-Ru-hoek	126.113	123.316	122.314
Ru-C-Ph-hoek	83.018	87.347	89.793
N-Ru-O-hoek	140.970	136.404	135.069
Torsie			
P-Ru-N-Groep	-116.400	85.458	115.027
P-Ru-O-C	168.586	-171.829	168.081
P-Ru-C-C	-107.437	-59.320	-112.412

Literatuurkatalisatoren			
Nommer	K19	K20	K21
Struktuur			
Struktuurenergie	-9710.241876 au	-8314.167143 au	-7332.9798365 au
HOMO-prentjie			
HOMO-energie	-4.501 eV	-4.627 eV	-4.275 eV
LUMO-prentjie			
LUMO-energie	-3.293 eV	-3.551 eV	-3.014 eV
Totale elektrondigtheid + elektrofile Fukui			

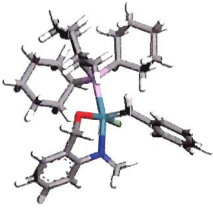
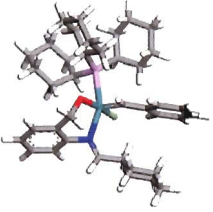
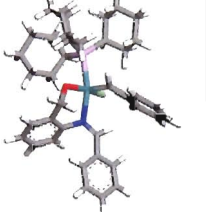
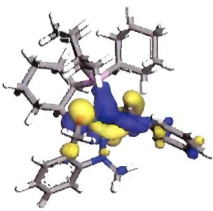
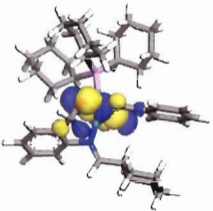
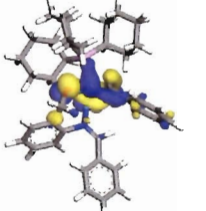
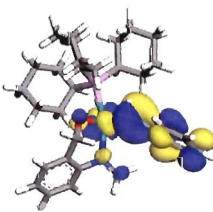
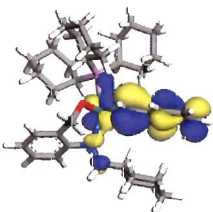
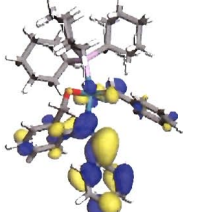
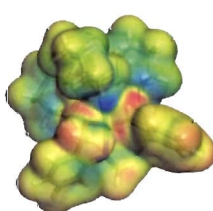
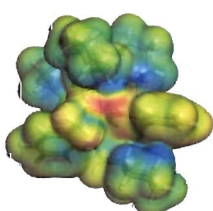
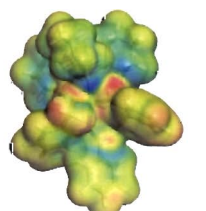
Bindingslengtes			
Ru-O-lengte	2.087	2.062	2.153
Ru-N-lengte	2.149	2.148	2.194
Ru-P-lengte	2.436	2.470	2.463
Ru-C-lengte (dubbelbinding)	1.886	1.936	1.916
Chelaatring antikloksgegewys vanaf suurstof			
O-C-lengte	1.299	1.295	1.292
C-C-lengte	1.440	1.449	1.441
C-C-lengte	1.429	1.422	1.431
C-N-lengte	1.315	1.317	1.313
N-O-afstand	2.984	2.995	2.863
Chelaatringhoeke			
Ru-O-C-hoek	128.297	124.089	133.595
O-C-C-hoek	125.281	126.484	123.376
C-C-C-hoek	124.686	125.348	121.170
C-C-N-hoek	129.470	127.439	129.709
C-N-Ru-hoek	122.645	120.388	127.145
Ru-C-Ph-hoek	90.074	89.540	81.443
N-Ru-O-hoek	135.894	135.760	141.834
Torsie			
P-Ru-N-Groep	68.383	99.831	-142.071
P-Ru-O-C	-168.670	163.597	160.813
P-Ru-C-C	-81.748	-110.502	-105.463

Literatuurkatalisatoren		
Nummer	K22	K23
Struktuur		
Struktuurenergie	-7498.263875 au	-7255.606991 au
HOMO-pretjie		
HOMO-energie	-4.549 eV	-4.323 eV
LUMO-pretjie		
LUMO-energie	-3.531 eV	-3.192 eV
Totale elektrondigtheid + elektrofile Fukui		

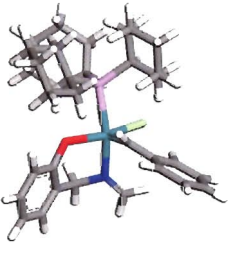
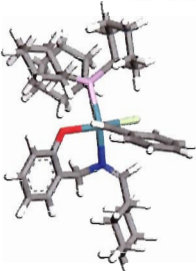
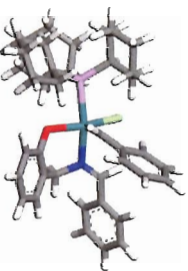
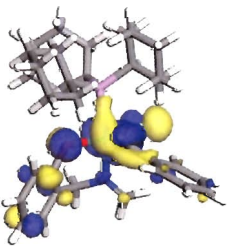
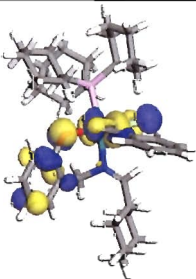
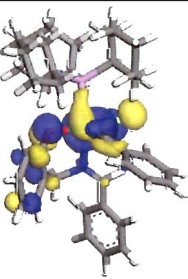
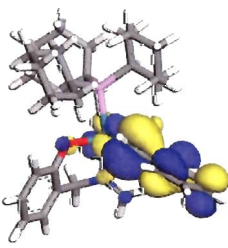
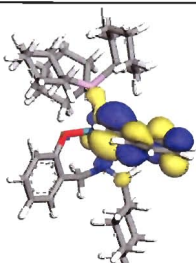
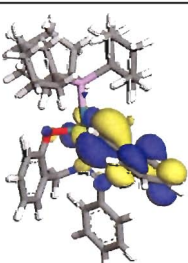
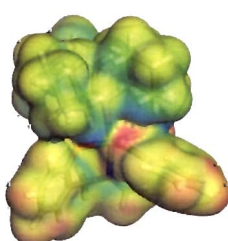
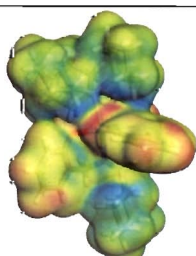
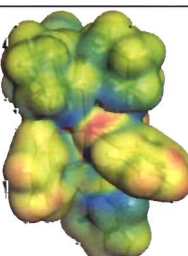
Bindingslengtes		
Ru-O-lengte	2.104	2.103
Ru-N-lengte	2.174	2.152
Ru-P-lengte	2.448	2.419
Ru-C-lengte (dubbelbinding)	1.882	1.882
Chelaatring antiklokgewys vanaf suurstof		
O-C-lengte	1.297	1.298
C-C-lengte	1.442	1.440
C-C-lengte	1.429	1.434
C-N-lengte	1.311	1.309
N-O-afstand		
	2.982	3.013
Chelaatring hoeke		
Ru-O-C-hoek	128.481	127.564
O-C-C-hoek	125.401	124.999
C-C-C-hoek	124.534	124.814
C-C-N-hoek	129.445	130.485
C-N-Ru-hoek	122.968	120.801
Ru-C-Ph-hoek		
	88.366	90.144
N-Ru-O-hoek		
	136.909	137.995
Torsie		
P-Ru-N-Groep	96.731	105.057
P-Ru-O-C	173.849	147.734
P-Ru-C-C	-77.576	-96.663

Komplekse		Reeks 1		
Nommer	K2	K3	K4	
Struktuur				
Struktuurenergie	-6622.2473490 au	-6856.8906228 au	-6853.2753580 au	
HOMO-prentjie				
HOMO-energie	-4.210 eV	-4.045 eV	-4.127 eV	
LUMO-prentjie				
LUMO-energie	-2.580 eV	-2.607 eV	-2.621 eV	
Totale elektrondigtheid + elektrofile Fukui				

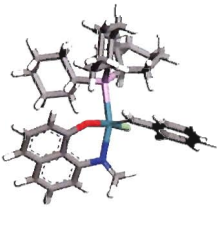
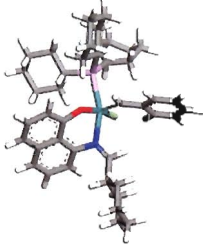
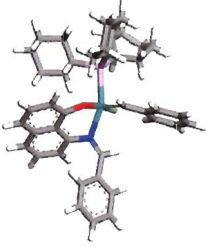
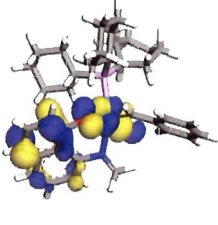
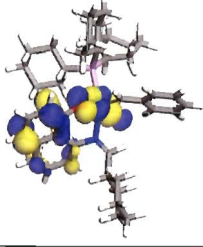
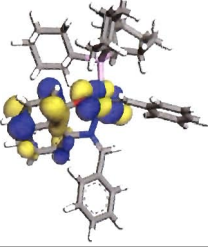
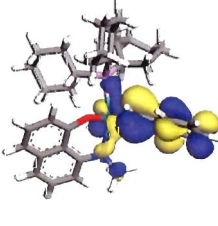
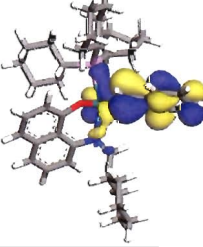
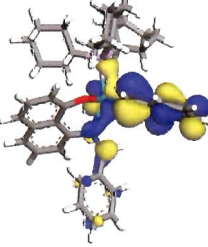
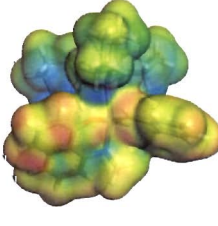
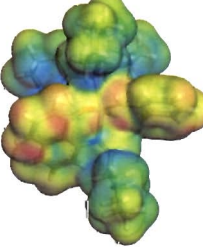
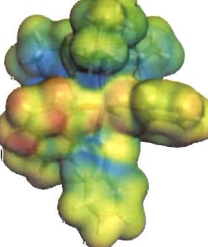
Bindingslengtes			
Ru-O-lengte	2.075	2.080	2.081
Ru-N-lengte	2.054	2.131	2.148
Ru-P-lengte	2.446	2.444	2.462
Ru=C-lengte	1.883	1.884	1.881
Chelaatring antiklokgewys vanaf suurstof			
O-C-lengte	1.312	1.306	1.306
C-C-lengte	1.442	1.438	1.437
C-C-lengte	1.432	1.433	1.427
C-N-lengte	1.305	1.307	1.315
N-O-afstand			
	2.891	2.989	2.950
Chelaatringhoeke			
Ru-O-C-hoek	126.684	126.858	127.195
O-C-C-hoek	125.805	124.825	124.861
C-C-C-hoek	123.731	124.710	124.531
C-C-N-hoek	125.909	129.675	129.405
C-N-Ru-hoek	127.825	121.787	121.690
Ru - C - Ph hoek	132.010	133.605	132.489
N - Ru - O hoek	88.915	90.302	89.185
Torsie			
P-Ru-N-Groep	82.942	86.110	91.553
P-Ru-O-C	176.101	176.794	-176.287
P-Ru-C-C	-139.511	-124.822	-129.558

Komplekse			
Reeks 2			
Nommer	K5	K6	K7
Struktuur			
Struktuurenergie	-6661.4885386 au	-6896.1610093 au	-6892.5477233 au
HOMO-prentjie			
HOMO-energie	-4.591 eV	-3.498 eV	-3.736 eV
LUMO-prentjie			
LUMO-energie	-3.163 eV	-2.555 eV	-2.571 eV
Totale elektrondigtheid + elektrofile Fukui			

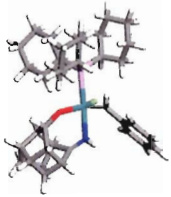
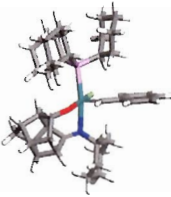

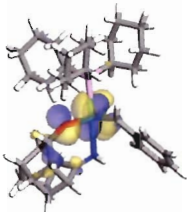
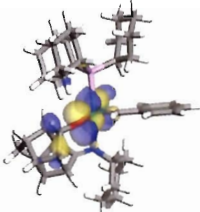
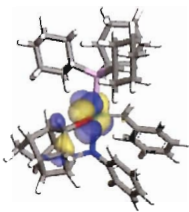
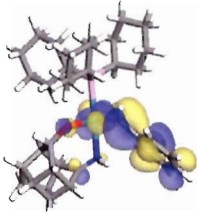
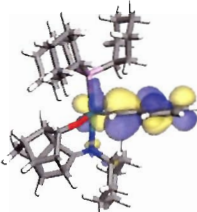
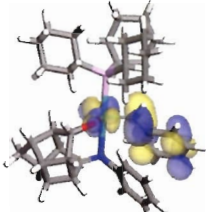
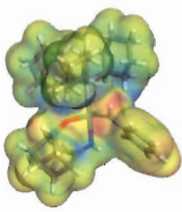
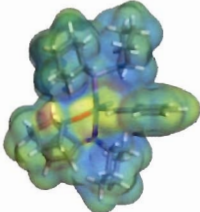
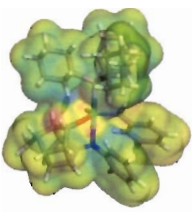
Bindingslengtes			
Ru-O-lengte	2.037	2.095	2.047
Ru-N-lengte	2.197	2.161	2.194
Ru-P-lengte	2.413	2.432	2.413
Ru=C-lengte	1.884	1.879	1.886
Chelaatring antiklosgewys vanaf suurstof			
O-C-lengte	1.409	1.401	1.410
C-C-lengte	1.510	1.516	1.509
C-C-lengte	1.409	1.409	1.410
C-N-lengte	1.431	1.434	1.426
N-O-afstand	2.953	2.996	2.955
Chelaatringhoeke			
Ru-O-C-hoek	116.954	115.671	116.694
O-C-C-hoek	111.064	112.090	110.111
C-C-C-hoek	119.668	119.468	118.967
C-C-N-hoek	118.547	118.105	118.645
C-N-Ru-hoek	115.082	108.754	113.237
Ru-C-Ph-hoek	133.493	136.690	134.443
N-Ru-O-hoek	88.382	89.439	88.294
Torsie			
P-Ru-N-Groep	133.969	142.595	139.798
P-Ru-O-C	-174.756	158.281	-177.766
P-Ru-C-C	-142.894	-99.053	-138.041

Komplekse			
Reeks 3			
Nommer	K8	K9	K10
Struktuur			
Struktuurenergie	-6661.5169470 au	-6896.1718621 au	-6892.5634212 au
HOMO-prentjie			
HOMO-energie	-4.026 eV	-3.739 eV	-3.875 eV
LUMO-prentjie			
LUMO-energie	-2.600 eV	-2.608 eV	-2.591 eV
Totale elektrondigtheid + elektrofile Fukui			

Bindingslengtes			
Ru-O-lengte	2.088	2.107	2.096
Ru-N-lengte	2.147	2.147	2.167
Ru-P-lengte	2.445	2.442	2.442
Ru=C-lengte	1.881	1.878	1.879
Chelaatring antikloksge wys vanaf suurstof			
O-C-lengte	1.334	1.328	1.335
C-C-lengte	1.419	1.424	1.420
C-C-lengte	1.501	1.505	1.501
C-N-lengte	1.478	1.474	1.478
N-O-afstand	2.954	2.996	2.990
Chelaatringhoeke			
Ru-O-C-hoek	124.602	124.016	119.829
O-C-C-hoek	122.435	123.323	121.945
C-C-C-hoek	118.856	119.854	119.014
C-C-N-hoek	111.499	112.997	111.997
C-N-Ru-hoek	110.688	111.708	113.705
Ru-C-Ph-hoek	133.748	134.029	132.660
N-Ru-O-hoek	88.450	89.524	89.017
Torsie			
P-Ru-N-Groep	131.548	128.277	113.642
P-Ru-O-C	-177.651	179.036	-159.430
P-Ru-C-C	-136.071	-120.854	-130.963

Komplekse		Reeks 4		
Nommer	K11	K12	K13	
Struktuur				
Struktuurenergie	-6775.8529360 au	-7010.5149828 au	-7006.9017182 au	
HOMO-prentjie				
HOMO-energie	-3.839 eV	-3.742 eV	-3.801 eV	
LUMO-prentjie				
LUMO-energie	-2.788 eV	-2.682 eV	-2.737 eV	
Totale elektrondigtheid + elektrofile Fukui				

Bindingslengtes			
Ru-O-lengte	2.122	2.128	2.130
Ru-N-lengte	2.111	2.116	2.107
Ru-P-lengte	2.423	2.417	2.422
Ru=C-lengte	1.878	1.878	1.879
Chelaatring antiklokgewys vanaf suurstof			
O-C-lengte	1.317	1.316	1.316
C-C-lengte	1.453	1.454	1.452
C-C-lengte	1.432	1.431	1.431
C-N-lengte	1.425	1.425	1.420
N-O-afstand			
	2.794	2.777	2.779
Chelaatring hoeke			
Ru-O-C-hoek	119.969	120.026	120.937
O-C-C-hoek	124.400	124.175	124.014
C-C-C-hoek	124.297	123.935	123.708
C-C-N-hoek	120.627	120.302	121.135
C-N-Ru-hoek	113.625	112.259	113.676
Ru-C-Ph-hoek			
	134.207	134.572	134.851
N-Ru-O-hoek			
	82.593	81.728	81.957
Torsie			
P-Ru-N-Groep	168.300	173.130	168.267
P-Ru-O-C	112.020	110.511	110.098
P-Ru-C-C	-117.992	-110.520	-108.550

Komplekse		Reeks 5		
Nummer	K14	K15		K16
Struktuur				
Struktuurenergie	-6778.1966349 au	-7012.8252344 au		-7009.2226536 au
HOMO-prentjie				
HOMO-energie	-3.954 eV	-2.599 eV		-3.759 eV
LUMO-prentjie				
LUMO-energie	-2.267 eV	-1.748 eV		-2.341 eV
Totale elektrondigtheid + elektrofile Fukui				

Bindingslengtes			
Ru-O-lengte	2.079	2.178	2.130
Ru-N-lengte	2.179	2.271	2.275
Ru-P-lengte	2.444	2.453	2.440
Ru=C-lengte	1.886	1.874	1.884
Chelaatring antikloksgewys vanaf suurstof			
O-C-lengte	1.399	1.383	1.398
C-C-lengte	1.564	1.561	1.562
C-C-lengte	1.596	1.596	1.595
C-C-lengte	1.484	1.496	1.488
C-N-lengte	1.285	1.287	1.291
Chelaatringhoeke (antikloksgewys gemeet vanaf Ru)			
Ru-O-C-hoek	131.990	123.930	119.636
O-C-C-hoek	123.366	117.932	120.155
C-C-C-hoek	115.143	114.197	114.851
C-C-C-hoek	102.359	104.402	103.068
C-C-N-hoek	125.771	134.051	127.716
C-N-Ru-hoek	119.047	105.318	107.955
Ru-C-Ph-hoek			
	130.445	135.736	130.703
N-Ru-O-hoek			
	83.329	80.234	78.962
Torsie			
P-Ru-N-Groep	66,108	157,660	64,307
P-Ru-O-C	144,935	101,769	115,582
P-Ru-C-C	-153,025	-89,298	-141,861

Bedankings

Hiermee wil ek graag die volgende persone bedank:

Dr. A.M. Viljoen en Dr. C.G.C.E. van Sittert, my studieleiers, vir al hulle hulp en ondersteuning tydens hierdie studie.

Me. L. van der Walt, Mnr A. Fouche en Dr. C Williams vir hulle moeite met apparaat en chemikalieë.

Mnr. A. Joubert, vir die KMR spektra.

Justus, vir sy hulp en vertroue in my.

Monique Loock, vir haar ondersteuning en hulp.

Frans Marx, vir sy goeie raad en bemoediging.

My ouers, vir hulle ondersteuning en belangstelling.

Die dosente en nagraadse studente van die Katalise en sintese groep vir hulle ondersteuning en bemoediging.

C*Change vir die fondse van my studie.

Aan God al die eer, sonder Hom sou niks moontlik gewees het nie.

