

**Die in situ
rutenium(III)chloriedkatalisatorsisteem
vir alkeenmetatiese
in 'n nywerheidsomgewing**

DW Serfontein
B.Sc. (UP), Hons. B.Sc. (PU vir CHO)



Verhandeling voorgelê vir gedeeltelike nakoming
van die vereistes vir die graad
Magister Scientiae
in
Chemie
in die Fakulteit Natuurwetenskappe
van die
Potchefstroomse Universiteit vir Christelike Hoër Onderwys.



Studieleier : Prof. H.C.M. Vosloo

Mei 2005
Potchefstroom



Potchefstroomse Universiteit
vir Christelike Hoër Onderwys

INHOUDSOPGAWE

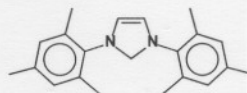
INHOUDSOPGAWE	I
LYS VAN AFKORTINGS	V
1] DOEL VAN ONDERSOEK	1
1.1 Inleiding	1
1.2 Doel van Studie	2
1.3 Literatuurverwysings	3
2] LITERAATUURSTUDIE	5
2.1 Inleiding	5
2.2 Toepassings van alkeenmetatase	9
2.3 Homogene metatasekatalisatore	12
2.3.1 Wolfram	12
2.3.2 Molibdeen	13
2.3.3 Rutenium	13
2.4 Faktore wat die reaksie met Ru-sisteme beïnvloed	15
2.5 Die meganisme van alkeenmetatase	17
2.6 Vorming van die karbeen	19
2.7 Die <i>in situ</i> -katalisatorsisteem	22
2.7.1 Inleiding	22
2.7.2 Rutenium(III)chloried	22
2.7.3 Meganisme	24
2.7.4 Newereaksies	25
2.8 Deaktivering van die metaalkarbeen	27
2.9 Literatuurverwysings	29
3] EKSPERIMENTEEL	33
3.1 Eksperimentele besonderhede	33
3.1.1 Reagense, substrate en oplosmiddels	33
3.1.2 Apparaat	33
3.2 Opmaak van voorraadoplossings	35
3.3 Eksperimentele prosedure	38
3.4 Analitiese prosedures	39
3.4.1 Gaschromatografie	39
3.4.2 KMR-studie	40
3.5 Definisies en berekeninge	42
3.6 Literatuurverwysings	43
4] RESULTATE EN BESPREKING	45
4.1 Die <i>in situ</i> RuCl ₃ ·xH ₂ O-katalisatorsisteem	45
4.2 Ondersoek na die faktore wat die <i>in situ</i> -reaksie beïnvloed	49
4.2.1 Die tipe alkyn	49
4.2.2 Die tipe fosfenligand	56

4.2.3	Die invloed van waterstof	58
4.2.4	Invloed van oplosmiddels	63
4.3	Optimisering van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem	66
4.3.1	Invloed van die reaksietemperatuur	66
4.3.2	Invloed van die $[\text{Ru}]$	69
4.3.3	Invloed van die $\text{Ru}:\text{PCy}_3$ -molverhouding	73
4.3.4	Invloed van die $\text{Ru}:\text{BDD}$ -molverhouding	77
4.4	Optimisering van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -sisteem	81
4.4.1	Invloed van die reaksietemperatuur	81
4.4.2	Invloed van die $[\text{Ru}]$	85
4.4.3	Invloed van die $\text{Ru}:\text{EP}$ -molverhouding	90
4.4.4	Invloed van die $\text{Ru}:\text{BDD}$ -molverhouding	96
4.5	Die invloed van bymiddels op die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem	99
4.5.1	Invloed van oksigenate en 1,5-heksadien	100
4.5.2	Invloed van sure	102
4.6	KMR-studie van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem	106
4.6.1	Ondersoek na die invloed van die volgorde van byvoeging van reagense.	106
4.6.2	Interaksie van BDD met 1,5-heksadien	122
4.6.3	Interaksie van BDD met PCy_3	126
4.6.4	Interaksie tussen $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH) met PCy_3 (in PhCl) alleen en PCy_3 (in PhCl) tesame met BDD (in PhCl)	126
4.6.5	Interaksie van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ met PCy_3 met en sonder H_2	126
4.6.6	Interaksie van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ met BDD en PCy_3 met en sonder 1-okteen	129
4.6.7	Interaksie van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ met BDD en PCy_3 met en sonder H_2	129
4.6.8	Die invloed van sure op die reagense	130
4.6.9	Die reaksieverloop met $\text{Ru}:\text{PCy}_3:\text{BDD} = 1:5:10$	133
4.6.10	Die reaksieverloop in gedeutereerde oplosmiddels	133
4.7	Reaksie van 'n Fischer-Tropsch-alkeensnit met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{fosfien}/\text{H}_2$ -sisteem	139
4.8	Literatuurverwysings	145
5	GEVOLGTREKKINGS	147
5.1	Ondersoek na die invloed van verskillende faktore op die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{alkyn}/\text{fosfien}/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem	147
5.1.1	Die tipe alkyn	147
5.1.2	Die tipe ligand	148
5.1.3	Typperk van waterstofvloei	149
5.1.4	Invloed van oplosmiddels	150
5.2	Optimisering van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{BDD}/\text{Ligand}/\text{H}_2$ -sisteem	150
5.2.1	Invloed van reaksietemperatuur	150
5.2.2	Invloed van $[\text{Ru}]$	153
5.2.3	Invloed van $\text{Ru}:\text{ligand}$ -molverhouding	158
5.2.4	Invloed van $\text{Ru}:\text{BDD}$ -molverhouding	164
5.2.5	Die invloed van bymiddels op die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem	166
5.2.6	Invloed van sure	168
5.3	KMR-studie van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem	168
5.3.1	Volgorde van byvoeging van reagense	168
5.3.2	Die invloed van sure	171
5.3.3	Die reaksieverloop	172

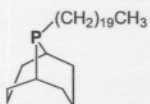
5.4 Metatese van 'n Fischer-Tropsch C7-alkeensnit.....	173
5.4.1 Die invloed van die Ru:PCy ₃ -olverhouding	173
5.5 Opsomming	175
5.6 Literatuurverwysings.....	176
OPSOMMING.....	177
SUMMARY	179
BEDANKINGS	181

LYS VAN AFKORTINGS

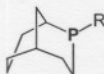
Me	metiel
Et	etiel
Pr	propiel
Bu	butiel
L	ligand
ROMP	ringopeningmetatesepolimerisasie
RSM	ringsluitingsmetatase
ADMET	asikliese diene metatase
TFA	trifluoorasynsuur
FID	vlamionisasiedetektor
PMP	primêre metateseprodukte
SMP	sekondêre metateseprodukte
PhCl	chloorbenseen
NMP	N-metielpirrolidoon
BDD	2-butyen-1,4-dioldiasetaat
COD	siklooktadien
PCy ₃	trisikloheksielfosfen
IMes	mesitiel imidasool



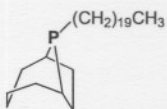
EP (3,3,1-isomeer)



VCH



EP (4,2,1-isomeer)

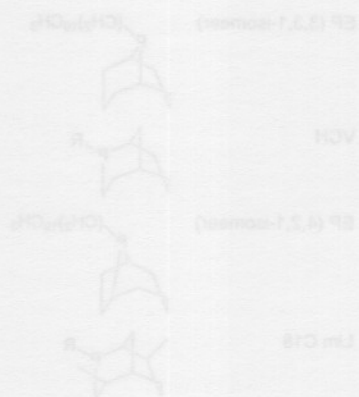


Lim C18



LYS VAN AFKORTINGS

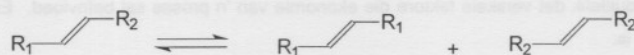
Me	metiel
Et	etiel
Pr	propiel
Bu	butiel
L	ligand
ROMP	ringopeningmetalesepolimerisasie
RSM	ringopeningmetalese
ADMET	addisie-diemetalese
TTA	trifluorietiel
FID	fluoried
MRP	metalese reaktiewe polimerisasie
MRP	metalese reaktiewe polimerisasie
PIZ	pietrasien
MRP	metalese reaktiewe polimerisasie
SOD	2-dipic-1-oksietiel
ODD	oksietiel
POY	polioksietiel
Me	metiel



1 DOEL VAN ONDERSOEK

1.1 Inleiding

Alkeenmetatese is 'n proses waarmee die dubbelbinding van alkene gebreek kan word en na uitruiling weer kan vorm om nuwe alkene bestaande uit die gedeeltes weerskante van die dubbelbinding te vorm. Die oorspronklike alkene is ook teenwoordig, en die reaksie is 'n ewewigsreaksie.¹ Skemasies kan dit soos volg voorgestel word:



Hierdie voorstelling gee slegs 'n algemene voorstelling van alkeenmetatese, en die aard van die R-groepe het 'n beduidende invloed op die effektiwiteit van die reaksie. Vir sekere gefunksionaliseerde R-groepe is die reaksie moeilik en soms (vir die huidige) onmoontlik om uit te voer.¹

Baie navorsing het egter in die afgelope paar jaar plaasgevind om die reaksies met verskeie funksionele groepe moontlik te maak, asook om stereoselektiwiteit in te bring.² Die toename in die aantal katalisatore wat intussen ontwikkel is, maak dit moontlik om baie spesifieke molekules te maak. Hierdie prosesse vind dan ook baie goeie toepassing in die farmaseutiese bedryf en die ferromoonbedryf, waar meer koste-effektiewe metodes om spesifieke molekules te maak, voortdurend gesoek word. Vir hierdie prosesse word heel dikwels van ringsluitingmetatese gebruik gemaak. Vir laasgenoemde is dit nodig om 'n diene te gebruik, waar die koolstofbrug tussen die dubbelbindings uiteindelik die ring vorm:



Hierdie sintetiese roetes is in sommige gevalle kommersiële regverdigbaar vanweë die hoë waarde van die produkte. Vir die Philips-triolefinproses is die kommersiële waarde die gemak waarmee die reaksie uitgevoer kan word; met eteen, propen en buteen is die aantal moontlike produkte beperk.

Indien die metateseproses vir langer lineêre alkene gebruik word, is daar verskeie ander faktore

wat belangrik word. Indien isomerisasie van die dubbelbinding plaasvind, word die aantal moontlike metateseprodukte aansienlik verhoog. Verder het die selfmetatase van terminale alkene 'n interne alkeen tot gevolg. Hierdie interne alkene het nie dieselfde waarde as die spesialiteitschemikalieë hierbo genoem nie. Heterogene metateseprosesse het normaalweg beduidende dubbelbindingisomerisasie tot gevolg, met die gevolg dat heterogene metatesesisteme 'n groot verskeidenheid produkte lewer.¹

Vir 'n metateseproses om in 'n industriële omgewing ekonomies regverdigbaar te wees, is dit nodig dat die netto produk meer waardevol moet wees as die grondstof. Verder moet die verskil in waarde beduidend meer wees as die proses koste om die hoër waarde produk te vorm. Dit is dus duidelik dat verskeie faktore die ekonomie van 'n proses sal beïnvloed. Enkele van die faktore is:

- Die koste van die katalisatore.
- Energiekoste.
- Selektiwiteit na die verlangde produk.
- Minimisering van onbruikbare neweprodukte.

1.2 Doel van Studie

In die Fisher-Tropsch-proses word 'n wye verskeidenheid verbindings van wisselende koolstofkettinglengtes gemaak. Gelyktydig hiermee word verskeie gefunksionaliseerde verbindings gevorm. Die belangrikste van die gefunksionaliseerde verbindings is die oksigenate. Verskeie aansprake bestaan in die literatuur dat die Grubbs-katalisatorsisteme 'n hoë weerstand toon teen hierdie verbindings.⁵⁻⁷

In Fischer-Tropsch-prosesse word voorts alkene van alle moontlike koolstofkettinglengtes gevorm tussen die kortste en langste kettings. Dit bring mee dat verbindings met gelyke sowel as ongelyke koolstofgetalle in so 'n produkreeks voorkom. Verder is nie al die alkene lineêr nie. Vanweë markneigings is daar variasie in die vraag na die verskillende verbindings, en kan daar enige tyd 'n vraag na langer en korter koolstofkettinglengteverbindinge ontstaan. Aangesien metatase 'n proses is waarmee die koolstofkettinglengte van alkene gemanipuleer kan word, gee dit aanleiding tot 'n proses waarmee die markneigings gevolg kan word deur bloot reaksiekondisies te verander. Vir so 'n proses om ekonomies regverdigbaar te wees, is dit nodig om die proses koste laer te maak as die verskil in waarde tussen die grondstof en die produk. Die koste van katalisatore is een van die komponente wat die ekonomie van so 'n proses kan bepaal.

Nubel en Hunt^{3,4} het 'n katalisatorsisteem ontwikkel waarmee 'n Ru-gebaseerde katalisator in 'n eenpotsintese *in situ* vervaardig kan word en die alkeenmetatesereaksie gelyktydig uitgevoer kan word. Met hierdie proses kan metatese potensieel goedkoper bedryf word as wat die geval met die voorafbereide katalisatore is.

Die doel van hierdie ondersoek is om te bepaal:

1. Hoe goed die voorgestelde *in situ* katalisatorsisteem met die metatese van 1-okteen na 7-tetradeseen (primêre metatesereaksie) presteer.
2. Hoe gevoelig die katalisatorsisteem is vir die verbindings waarvoor die Grubbs-katalisator ongevoelig is.
3. Watter reaksiekondisies nodig is om die katalisatorsisteem onder industriële realistiese kondisies optimaal te bedryf.
4. Hoe bruikbaar die katalisatorsisteem vir 'n werklike Fischer-Tropsch-alkeensnit is.

Hierdie aspekte is aangespreek deur die metatese van 1-okteen in die teenwoordigheid van die gepubliseerde *in situ* katalisatorsisteem te optimiseer. Die optimiseringsondersoek het aspekte van katalisatorontwikkeling ingesluit deur oplosmiddel, ligande en bymiddels te varieer. Die deaktivering van die sisteem met verskillende verbindings is ondersoek. Daarna is die resultate uitgebrei deur reaksies met 'n werklike Fischer-Tropsch-alkeensnit met 'n 7-koolstofketting-lengte uit te voer.

1.3 Literatuurverwysings

1. JC Mol, KJ Ivin, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerisation*, Academic Press, London, 1997
 2. AM Rouhi, *Chem. Eng. News*, 2002, 23 Desember, 29; AM Rouhi, *Chem. Eng. News*, 2002, 23 Desember, 34
 3. PO Nubel, CL Hunt, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, 145, 323
 4. PO Nubel, CL Hunt, DS Choi, TJ Marks, *US Patent 6 159 890*, 2000
 5. AK Chatterjee, T-L Choi, DP Sanders, RH Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(37), 11360
 6. P Schwab, RH Grubbs, JW Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 100
 7. J Louie en RH Grubbs, *Organometallics*, 2002, 21, 2153
-

2 LITERATUURSTUDIE

2.1 Inleiding

Alkeenmetatase is die proses waarmee twee dubbelbindings gebreek word en weer aanmekaar gevoeg word. Hierdie proses kan wel spontaan plaasvind,¹ maar dan is redelike drastiese kondisies nodig. Aangesien metatase in beginsel tussen enige twee dubbelbindings, beide aan dieselfde of aan verskillende molekules, kan plaasvind, skep dit die geleentheid om deel van verskeie sintetiese prosesse te wees. Metatase van komplekse molekules kan ook groot aanwending vind in prosesse wat van natuurlike verbindings gebruik maak.⁶

Schneider en Frolich¹ het in 1931 ontdek dat propene sonder 'n katalisator omgeskakel kan word na eteen en buteen by 'n temperatuur van ongeveer 725 °C, terwyl 'n reaksie wat aanvanklik as "disproporsionering" of "dismutasie" bekend gestaan het, met 'n heterogene metaaloksiedkatalisator soos $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ by 160 °C uitgevoer is. Ringopeningpolimerisasie is in dieselfde tydperk uitgevoer met Ziegler-Natta-katalisatorsisteme soos $\text{MoCl}_5/\text{Et}_3\text{Al}$ by kamertemperatuur. Banks en Bailey² het, terwyl hulle by Philips Petroleum besig was met die ontwikkeling van 'n heterogene $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ -katalisatorsisteem vir die alkilering van iso-alkene, ontdek dat metatase ook met hierdie katalisatorsisteem uitgevoer kan word. Met hierdie katalisatore kan die reaksie dus vergemaklik word na 'n reaksie wat by meer gematigde kondisies plaasvind.

Die ontdekking dat $\text{WCl}_6/\text{EtAlCl}_2/\text{EtOH}$ (1:4:1) polimerisasie van sikloökteen en sikloökta-1,5-dieen sowel as die "disproporsionering" van 2-penteen kon teweegbring, het daartoe bygedra dat ontdek is dat beide die polimerisasiereaksie en die "disproporsionering" in wese dieselfde reaksie is.⁹ Hierdie reaksie het die naam "metatase" gekry. Die uitdrukking "alkeenmetatase" is die eerste keer deur Calderon in 1967 gebruik.³ Die benaming is afgelei vanaf die Griekse woorde *meta* wat "verander" en *tithemi* wat "plek" beteken. In die geval waar 'n interne alkeen deur metatase met eteen omgeskakel word na twee terminale alkene, het die term "etenolise" later ontstaan.⁴

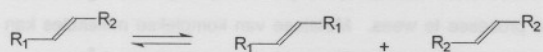
Stabiele metaalkarbene bestaande uit metaal-atome in 'n lae oksidasietoestand en 'n 18-elektronstelling, soos $\text{W}[\text{C}(\text{OMe})\text{Me}](\text{CO})_5$, is die eerste keer deur Fischer berei.⁹ Hierdie Fischer-karbene kan gewoonlik uitgeken word aan die teenwoordigheid van een of twee heteroatome (O, N of S) gebind aan die karbeenkoolstof. Verskeie sulke katalisatore is tans

bekend. Later het Schrock aangetoon dat verbindinge met die metaalatoom in 'n hoë

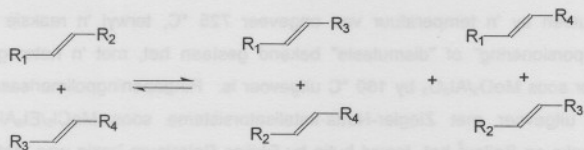
oksidasiestoestand berei kan word met minder as 18 elektrone.⁶ Schrock-karbene het normaalweg nie 'n heteroatoom anders as Si aan die karbeenkoolstof gebind nie. 'n Voorbeeld van 'n Schrock-karbeen is $\text{Cl}_2\text{H}(\text{PR}_3)\text{TaV}(\text{CHCMe}_3)$. Fischer-karbene is normaalweg metatiese-onaktief tensy hoë temperature en/of kokatalisatore gebruik word, en Schrock-karbene is aktief vir metatiese mits die regte oplosmiddels gebruik word.⁶

Alkeenmetatiese vind plaas tussen 2 dubbelbindings van dieselfde molekule of tussen die dubbelbindings van verskillende molekules. Verskillende reaksieoortikthede bestaan:

- *homometatiese of selfmetatiese*



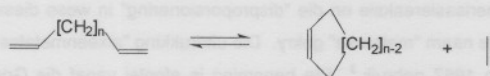
- *kruismetatiese*



- *ringopeningsmetatiese polimerisasie (ROMP)*



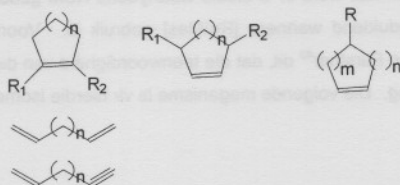
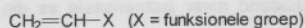
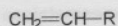
- *ringsluitingsmetatiese (RSM)*



- *asikliese dieenmetatiese (ADMET)*

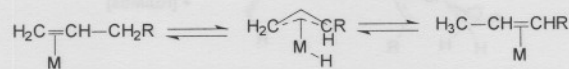


Metatese kan op 'n verskeidenheid alkeensubstrate uitgevoer word. Die keuse van die substraat bepaal die eindproduk, en tipiese voorbeelde is:

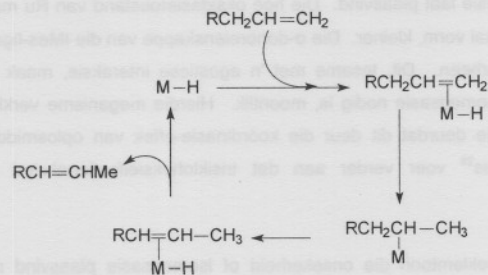


Isomerisasie van alkene in die teenwoordigheid van ruteniumkomplekse is 'n bekende verskynsel.^{26,27,44} Alhoewel Taylor isomerisasie met Ru tydens metatese toegeskryf het aan residuele suur in die oplosmiddel,⁵⁴ het Bourgeois²⁵ en ander die teorie verwerp aangesien die byvoeging van NaHCO_3 nie die isomerisasie onderdruk het nie. Herrmann *et al.*⁵³ gee die onderstaande meganismes vir isomerisasie met oorgangsmetale:

- *Alliëlmeganisme (1,3-H-verskuiwing)*



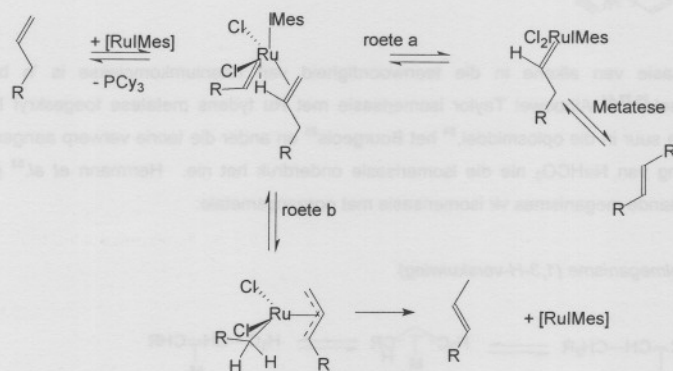
- *Metaalhidriedmeganisme (1,2-H-verskuiwing)*



Die onderskeid tussen die twee meganismes kan gewoonlik slegs met deuteriumstudies

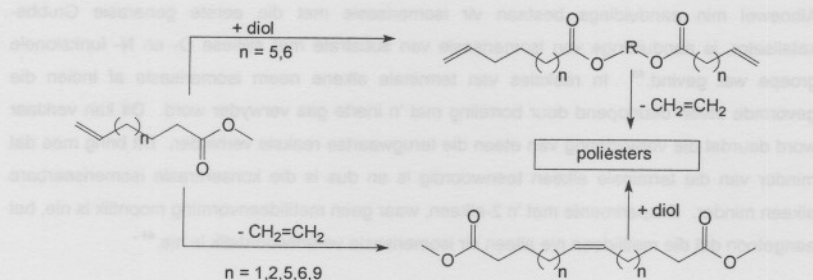
vasgestel word.

Alhoewel isomerisasie 'n bekende verskynsel by alkeenmetatese is, vind dit nie tot dieselfde mate plaas met verskillende katalisatore nie. So byvoorbeeld lei alkeenmetatese in die teenwoordigheid van 'n [RuIMes]-kompleks tot beduidend meer isomerisasie as die eerste generasie Grubbs-katalisator, soos gesien kan word in 'n studie waartydens RSM gedoen is.²⁵ Die effek van isomerisasie was net beduidend wanneer [RuIMes] gebruik is. Voorts voer Bourgeois²⁵ aan, en bevestig die werk van Fürstner⁴² dit, dat die teenwoordigheid van die IMes-ligand die neiging tot isomerisasie verhoog. Die volgende meganisme is vir hierdie isomerisasie voorgestel:²⁵



Volgens hierdie meganisme, langs *roete a* word die aktiewe metatesekatalisator via die metallasiklobutaantussenprodukt gevorm. Hierdie reaksie is egter in kompetisie met *roete b*, wat via 'n π -allielmeganisme isomerisasie laat plaasvind. Die hoë oksidasietoestand van Ru maak die waarskynlikheid dat 'n hidried sal vorm, kleiner. Die σ -donoreienskappe van die IMes-ligand verhoog die basisiteit van die karbeen. Dit, tesame met 'n agostiese interaksie, maak die migrasie van die proton wat vir isomerisasie nodig is, moontlik. Hierdie meganisme verklaar oplosmiddeleffekte vir isomerisasie deurdat dit deur die koördinasie-effek van oplosmiddels gerasionaliseer word. Bourgeois²⁵ voer verder aan dat trisikloheksielfosfenoksied die isomerisasie onderdruk.

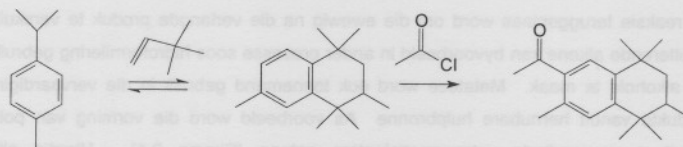
Die werk van Lehman *et al.*⁴⁴ beklemtoon die onsekerheid of isomerisasie plaasvind met dieselfde kompleks as metatese, en of die ontbindingsprodukt vir die isomerisasie verantwoordelik is. Fürstner *et al.*⁴⁵ het 'n ruteniumdihidriedkompleks RuCl₂(PCy₃)₂(H)₂ geïsoleer wat



Skema 2.1 Polimeervorming vanuit 'n hernubare bron.

Die ongewenste 2-metielpropeen word met 'n dimerisasieproses na 2,4,4-trimetiel-pent-2- een en 2,4,4-trimetiel-pent-1- een omgeskakel. Laasgenoemde word na 2,4,4-trimetiel-pent-2- een geïsoomereer, wat weer die uitgangstof vorm. Geen netto nuwe produkte word dus gevorm nie.

In die volgende stap word die 3,3-dimetiel-but-1- een met p-simeen gereageer om 7-asetiel-1,1,3,4,4,6- heksametiel-tetralien te vorm:



Die bisikliese produk is 'n muskus, wat in parfuim gebruik kan word. Die sintetiese muskus se waarde lê in die lae produksiekoste, kleurloosheid en stabiliteit teenoor alkalieë en lig wat gesogte eienskappe in die parfuumbedryf is. Verskeie ander prosesse is bekend waarvoor metatiese 'n tussenstap is.⁵⁶⁻⁵⁸

b. Ringsluiting

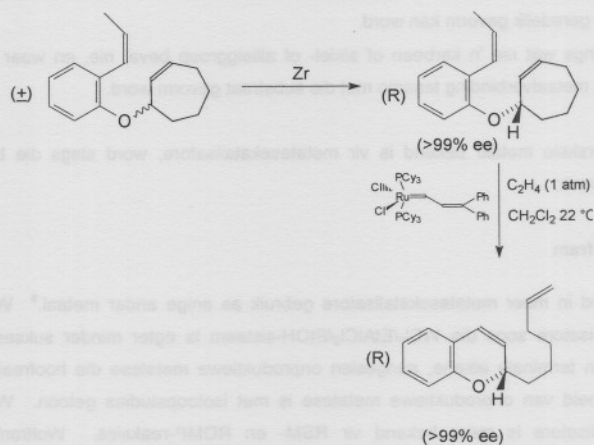
In gevalle waar meer as een dubbelbinding in 'n alkeen voorkom, kan onder sekere kondisies en voorwaardes ringsluiting bewerk word. Die entropie van die ringverbindings verskaf die energetiese dryfkrag vir ringsluiting bo kruismetatiese.⁷ Ringsluiting word

dikwels in die farmaseutiese bedryf gebruik om gefunksionaliseerde ringverbindings vanuit byvoorbeeld amiene en alkohole te verkry.

'n Interessante voorbeeld van ringsluitingmetatase is die sintese van 'n 2-gesubstitueerde chromeen, waar die metatase 'n 7-lidring open en 'n 6-lidring in die plek daarvan sluit (Skema 2.2).⁵⁵ Die reaksie werk net met 'n 7- of 8-lidring, maar nie met 'n 5- of 6-lidring nie. Die teenwoordigheid van eteen voorkom intermolekulêre metatase, wat tot 'n "dimeer" aanleiding sal gee. Chromeene vorm tussenverbindings vir 'n verskeidenheid farmaseutiese middels.⁵⁹

c. Ringopening

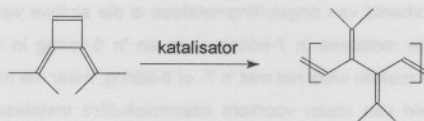
Waar ringverbindings dubbelbindings in die ring bevat, is dit onder sekere voorwaardes moontlik om hierdie ringe deur kruismetatase oop te maak. In die meeste gevalle vind hierdie proses tesame met polimerisasie plaas, aangesien die geopende ring twee dubbelbindings op terminale posisies bevat, wat kruismetatase met naasliggende geopende ringe kan ondergaan. Die verlaging in entalpie as gevolg van die verligting van ringspanning gee aanleiding tot die vorming van polimere.⁷



Skema 2.2 Sintese van 2-gesubstitueerde chromeen met RSM.

Hierdie proses staan dan ook in die algemeen as ROMP (ringopeningmetatese-

polimerisasie) bekend en word aan die hand van die volgende voorbeeld geïllustreer:



Die reaksie word in die teenwoordigheid van $[Ti(=CH_2)Cp_2]$ -bronne as katalisator of met $WOCl_4/EtAlCl_2$ in PhCl by $-78^\circ C$ en die monomeer in die gasfase uitgevoer. Die gevormde polimeer is deurskynend, oplosbaar en kan geleidend gemaak word deur dit met jodium te reageer.

2.3 Homogene metatesekatalisatore

Verskeie homogene metatesekatalisatore is bekend, waarvan op enkele uitsonderings na almal 'n oorgangsmetaal bevat. Metatesekatalisatorsisteme bestaan soms uit enkelkomplekse plus die alkeensubstraat, maar sisteme met twee of meer komponente is meer algemeen.⁶ Die katalisatorvoorlopers kan in drie groepe ingedeel word:

- Verbindings wat 'n karbeen bevat.
- Verbindings wat 'n alkiel- of allielgroep en 'n kokatalisator bevat, soos $EtAlCl_2$, waaruit die karbeen gereedelik gevorm kan word.
- Verbindings wat nie 'n karbeen of alkiel- of allielgroep bevat nie, en waar die karbeen vanuit 'n metaalverbinding tesame met die substraat gevorm word.

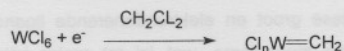
Alhoewel verskeie metale bekend is vir metatesekatalisatore, word slegs die belangrikstes kortliks bespreek.

2.3.1 Wolfram

Wolfram word in meer metatesekatalisatore gebruik as enige ander metaal.⁶ Wolframgebaseerde katalisatore soos die $WCl_6/EtAlCl_2/EtOH$ -sisteem is egter minder suksesvol vir self-metatese van terminale alkene, aangesien onproduktiewe metatese die hoofreaksie is. Die teenwoordigheid van onproduktiewe metatese is met isotoopstudies getoon. Wolframgebaseerde katalisatore is meer bekend vir RSM- en ROMP-reaksies. Wolframgebaseerde katalisatore vind onder andere groot toepassing in stereospesifieke reaksies, soos byvoorbeeld wanneer $W(=CPh_2)(CO)_5$ of $WF_6/RAICl_2$ met 'n metaalalliel as kokatalisator en bymiddels soos etielakrilaat, 2-t-butielkresol of divinielsilaan reageer, word die cis-dubbelbinding by voorkeur

gevorm.

Voorbeelde is bekend waar wolframgebaseerde metatesekatalisatore *in situ* gevorm word, soos byvoorbeeld die reduksie van WCl_6 of $MoCl_5$ in CH_2Cl_2 met 'n Al-elektrode:

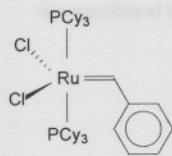


2.3.2 Molibdeen

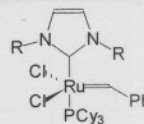
Die eerste metatase-aktiewe stabiele karbeenkompleks wat ontdek is, was die $(CO)_5Mo=C(Ph)ONBu_4$ -kompleks. Die afgeleide $(CO)_5Mo(=CHCMe_3)$ -kompleks is ook baie aktief vir metatase en kan *in situ* berei word deur die stabiele $Mo(=NAr)(=NCMe_3)(CH_2CMe_3)$ -kompleks met EtOH in die teenwoordigheid van 'n alkeensubstraat te reageer. Verskeie ander Mo-komplekse kan gebruik word as katalisatorvoorlopers om aktiewe katalisatore te berei.⁶

2.3.3 Rutenium

Die ontdekking van die Ru-bensilideen-bis-fosfienkompleks van Grubbs(1) het 'n groot impak op die ontwikkeling van alkeenmetatase gehad.³⁸ Grubbs se katalisatorsisteme is een van die mees aktiewe sisteme vir RSM en ROMP van veral gefunksionaliseerde sisteme,^{10,11} maar nie veel navorsing is op lineêre alkene gedoen nie. Eerste generasie Grubbs- (1) en tweede generasie Grubbs-katalisatore(2) met die aangeduide PCy_3 -ligand as die bekendste voorbeeld, is veral bekend vir funksionele groep-toleransie in homogene sisteme, asook stabiliteit teenoor lug en water.^{6,8} Die teenwoordigheid van steriese groot elektronskenkende ligande vorm die geskikste metatesekatalisatorsisteme.³⁴



(1)



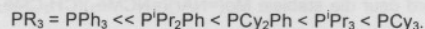
(2)

Die eerste generasie Grubbs-katalisator (1) bestaan uit 'n Ru-kern met twee trisikloheksielfosfienligande en twee chloriede. Die karbeenligand heet 'n bensilideen. Die molekule

het die vorm van 'n vervormde vierkantig-piramidale struktuur met die twee *trans*-chloried-

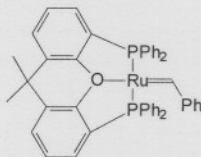
ligande en die twee *trans*-fosfenligande as die basis van die piramide met die karbeengedeelte aan die bopunt.¹²

Die aard van die karbeengedeelte beïnvloed die inisiëring sowel as propagering van die katalitiese reaksie.⁵⁰ Steriese groot en elektrondonerende ligande stabiliseer die metallasiklobutaanintermediër in die meganisme, wat lei tot groter katalitiese aktiwiteit.^{12,49} Die katalisator toon slegs beperkte stabiliteit, onder andere as gevolg van die bimolekulêre ontbindingsmeganisme.^{3,12} Van die tersiêre fosfiene van die PR₃-tipe lewer trisikloheksielfosfiene die beste resultate. Trifenielfosfiene en trisikloëksielfosfiene gee aanleiding tot minder aktiewe metatesekatalisatore.^{31,49} Die orde van aktiwiteit is



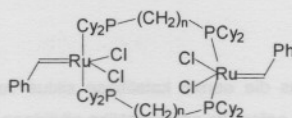
Nukleofiele imidasool-2-iiideenligande is neutrale, twee-elektronskenkende ligande wat as alternatiewe tot die fosfiene gebruik is om die tweede generasie Grubbs-katalisator (2) te vorm.⁴⁸ Hierdie katalisator is veral aktief indien slegs een van die twee fosfenligande hiermee vervang word.^{3,10,12,24,41} Daar moet deurlopend gewaak word om nie dubbelsinnigheid in hierdie terme in te bou nie, aangesien dit na 'n groep verbindings en nie werklik na een enkele verbinding verwys nie.

Wisselende sukses is behaal in pogings om die katalisator te verander deur bidentate difosfiene te gebruik. Mol *et al.*³⁸ het xantfos (9,9-dimetiel-4,5-bis-(difenielfosfino)xanteen) en dppf (1,1'-bis-(difenielfosfino)ferroseen) as difosfiene gebruik. Die Ru-verbinding met xantfos as ligand het geen metatese-aktiwiteit op *trans*-4-deseen getoon nie, en dié met dppf het slegs geringe aktiwiteit getoon. Die verduideliking vir die nie-aktiwiteit van die Ru-xantfos katalisator is dat daar 'n interaksie met die suurstof is, sodat die ligand tridentaat is. Hierdie kompleks is dan 6-koördinatief, met geen koördinasiepunt vir die alkeenmetatese beskikbaar nie:



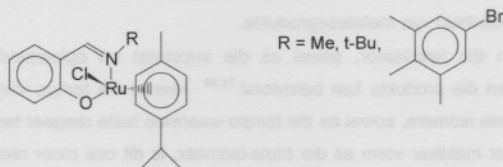
'n Verdere poging is deur Van Leeuwen *et al.*³⁸ uitgevoer om *trans*-koördinasie van twee fosfiene wat met 'n alkielgroep gebrug is, met een Ru-kern te verkry deur twee bisikloheksiel-

fosfiene in te bind met 'n pentielgroep. Die reaksie wat verkry is, was dimerisasie via die fosfiene (die "vry" gedeelte van die fosfiene het met 'n naasliggende ruteniumkern gekoördineer) om die onderstaande struktuur te vorm:



'n Metielgroep tussen die twee fosfiene het gelei tot 'n verbinding wat nie metatiese-aktief was nie. Laasgenoemde het waarskynlik 'n te rigiede ruggraat gehad, sodat die dissosieërende fosfiene die alkeen steries verhinder het om met die metaalkern te koördineer. Fogg *et al.*³⁰ het egter wel sukses gehad indien 'n butielgroep gebruik is om die fosfiene te verbind, maar die verbinding tussen die Ru-kerne was by wyse van chloorgebrugde dimere. Pogings om die fosfiene *trans* te verbind het almal misluk.

Ru-gebaseerde verbindings met bidentate ligande, waarvan sisteme met Schiff-basisse as ligand 'n voorbeeld is, word toenemend as metatesekatalisatore ondersoek.^{17,35,46} 'n Voorbeeld van so 'n Schiff-basiskatalisator word hieronder getoon:



Reaksies met hierdie katalisator is stadiger as dié van sisteme met monodentate ligande. Die *in situ*-bereiding van Ru-gebaseerde metatesekatalisatore is deur verskillende groepe ondersoek.^{14,18,19,20} Die sisteem soos deur Nubel en Hunt¹⁴ beskryf sal later meer breedvoerig bespreek word.

2.4 Faktore wat die reaksie met Ru-sisteme beïnvloed

Die ligand het 'n beduidende invloed op die Ru-sisteme. Die Grubbs-tipe katalisator met PPh_3 as ligand is nie so aktief soos die sisteem met PCy_3 as ligand (1) nie.⁴⁹ Verder is die een fosfienligand ook met groot sukses vervang met 'n N-heterosikliese ligand (2). Die keuse van

ligand het nie alleen 'n invloed op die aktiwiteit van die sisteem nie, maar ook op die

selektiwiteit. Die katalisator met die N-heterosikliese ligand is meer bestand teen funksionele groepe, maar gee ook aanleiding tot meer isomerisasie, met gevolglik meer sekondêre metateseprodukte.²⁵ Bourgeois *et al.*²⁵ het gevind dat die teenwoordigheid van $OPCy_3$ die isomerisasie kan onderdruk.

Alhoewel die alkilideen tydens die eerste katalitiese siklus vervang word met 'n alkilideen afkomstig vanaf die substraat, oefen die oorspronklike alkilideen wel 'n invloed op die aktiwiteit van die katalisator uit.⁵⁰ Die hoeveelheid van die oorspronklike alkilideen sal na verwagting in verhouding wees met die verhouding van die vrygestelde alkilideen met die substraat. Hierdie konsentrasie sal na verwagting weglaatbaar klein wees in die katalitiese siklus. Indien die alkilideen steries groot is, is inisiëring vinniger as propagering. Indien die alkilideen steries ooreenstem met die substraatmolekules, het die alkilideen geen invloed op metatese nie. Die alkilideen is wel belangrik in die sintese en stoor van die katalisator.

Studies op lineêre, gefunksionaliseerde sowel as interne alkene het aangetoon dat:

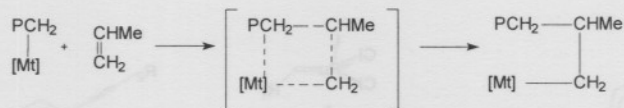
- Interne alkene neig om stadiger te reageer as terminale alkene.¹¹
- Isomerisasie vanaf meer interne na minder interne posisies van die dubbelbinding nie gereedlik plaasvind nie.¹¹ Die verskynsel kan maklik met 'n gaschromatografiese analise vasgestel word, aangesien dubbelbindingisomerisasie aanleiding sal gee tot die vorming van 'n verskeidenheid van metateseprodukte.
- Die aard van die katalisator, sowel as die substraat en oplosmiddels die *cis/trans*-verhouding van die produkte kan beïnvloed.^{11,38} Hier is die tempo van vorming van die twee onderskeie isomere, sowel as die tempo waarmee hulle reageer ter sprake: alhoewel die *cis*-isomeer makliker vorm as die *trans*-isomeer, is dit ook meer reaktief as die *trans*-isomeer. Onproduktiewe selfmetatese van die simmetriese interne alkeen lei in sommige gevalle tot 'n groter verhouding van die *trans*-isomeer (met ander woorde, *cis/trans*-isomerisasie kan teweeggebring word deur die verskil in reaksietempos). Die verskil in reaksietempos is as gevolg van steriese effekte.¹¹
- Die steriese grootte van die substraat kan die reaksietempo beïnvloed.¹¹ Indien die dubbelbinding steries verhinder word om met die metaalkern te koördineer, sal geen reaksie plaasvind nie. Hoe minder die steriese verhindering, hoe makliker sal die dubbelbinding koördineer en hoe vinniger behoort die reaksie te verloop. Hierdie verhindering sal 'n funksie wees van sowel die ligandgrootte as die substraatgeometrie. Indien 'n mengsel van meer en minder verhinderde substrate dus gebruik word, sal die metatese van die minder verhinderde substraat vinniger verloop.¹¹

2.5 Die meganisme van alkeenmetatese

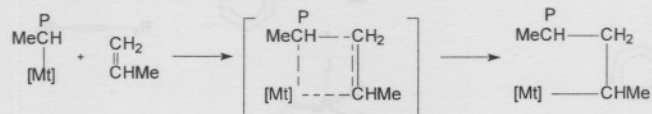
Daar bestaan 'n ooreenkoms tussen Ziegler-Natta-polimerisasie en metatese, deurdat in verskillende gevalle van dieselfde substraat gebruik gemaak kan word. In verskeie gevalle is daar al voorbeelde gemeld waar reaksies met tipiese Ziegler-Natta-katalisatore aanleiding kan gee tot ROMP sowel as Ziegler-Natta-polimerisasie, afhangende van die oplosmiddels en reaksiekondisies.⁶ Een voorbeeld hiervan is die polimerisasie van norborneen met $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{py})/\text{EtAlCl}_2/\text{R}_4\text{NCl}$ as katalisatorsisteem, waar 100% ROMP-produk gevorm word by 26 °C, teenoor 31% ROMP-produk by 110 °C. Die hoër temperatuur verander dus die reaksiemeganisme vanaf 'n metatesemeganisme na 'n Ziegler-Natta-polimerisasiemeganisme.

Die Ziegler-Natta-polimerisasiemeganisme is 'n metallasiklobutaanmeganisme wat ook as die Cossee-Arlman-meganisme bekend staan:

a. Primêre invoeging



b. Sekondêre invoeging

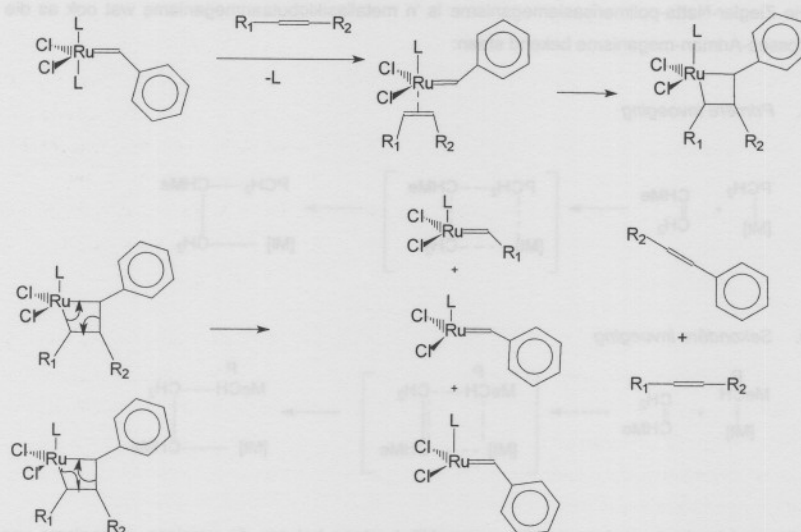


Alhoewel heelwat meningsverskille aanvanklik bestaan het oor die presiese meganisme van alkeenmetatese, is die meganisme tans baie goed uitgeklaar.^{1,3,5,22,49} Die meganisme soos oorspronklik deur Hérrison en Chauvin^{6,52} voorgestel word tans aanvaar. Hierdie meganisme is deur verskeie navorsers bevestig met veral deuteriumstudies waartydens die posisie en beweging van die waterstofatome gevolg is.^{6,9}

Die metaalkarbeenmeganisme met die Grubbs-katalisatorsisteem word in Skema 2.3 geïllustreer. Volgens hierdie meganisme vorm 'n metallasiklobutaanverbinding nadat een ligand gedissosieer en die alkeen gekoördineer het.⁴⁰ Die metallasiklobutaan kan dan op een van twee maniere ontbind. Die siklus kan voortgesit word deur koördinering aan die bensilideen of die gevormde alkilideen, wat aanleiding gee tot die ontstaan van die onderskeie metatese-

produkte. Al die stappe in die metateseproses is ewewigstappe, sodat in 'n geslote sisteem die

finale produkverdeling bepaal word deur die termodinamiese ewewigposisies, wat dan ook 'n funksie is van die onderskeie reaksietempos van die onderskeie voorwaarde en terugwaarde reaksies. Die reaksie met die alkilideen sal verder bevorder word vanweë die groter konsentrasie van die alkeen in die reaksiemengsel. Die ewewigposisie kan deur die manipulering van die reaksiekondisies beïnvloed word. In die geval van die selfmetatese van nie-simmitiese verbindings is dit soms moontlik om die ewewig te verskuif deur kontinu een van die produkte uit die reaksiemengsel te verwyder (byvoorbeeld eteen in die geval van terminale alkeenmetatese).



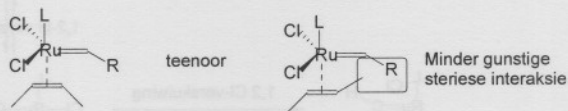
Skema 2.3 Die alkeenmetatesemeganisme met die Grubbs-katalisator.

Grubbs *et al.*^{22,49} het bevind dat die reaksie volgens 'n dissosiatiewe meganisme plaasvind; die ligand dissosieer eers om 'n reaktiewe 14-elektronspesie te vorm. Hierdie spesie koördineer met die alkeen en vorm dan 'n metallasiklobutaanverbinding deur 'n α,β -waterstofmigrasie. Verder is aangetoon dat die tempo waarteen metatese plaasvind 'n omgekeerde korrelasie toon met die tempo waarteen die fosfenligand heropgeneem word om weer die rustende toestand van die katalisator te vorm. Hierdie omgekeerde verband kan soos volg verduidelik word.

Indien die ligand vinnig dissosieer, maar weer vinnig opgeneem word, kan die 14-elektronspesie slegs deur enkele katalitiese siklusse gaan voordat die fosfen heropgeneem word en die rustende (onaktiewe) toestand van die katalisator vorm. Indien die fosfenligand stadig koördineer, kan die 14-elektronspesie deur 'n groter aantal siklusse gaan voordat die katalisator na die rustende toestand terugkeer. Die totale sisteem verkeer dus langer in die katalitiese aktiewe toestand, en die oorkoepelende reaksietempo is groter. Verder is gevind dat ROMP onderdruk word indien vry PCy_3 by die Grubbs-katalisator gevoeg word.³³ Hierdie onderdrukking van die tempo ondersteun die teorie van 'n dissosiatiewe meganisme. Die verhoging in konsentrasie van koördinerende verbindings sal die dissosiasie van die ligand vertraag, selfs al is die verbinding swakker koördinerend as die oorspronklike ligand. 'n Geringe mate van koördinerend sonder fosfiendissosiasie kan wel plaasvind.⁴⁹ Deur die ligand te varieer, kan die selektiwiteit, stereoselektiwiteit en funksionele groep-toleransie gevarieer word.³⁶

Die tempo van metatese is afhanklik van die steriese omgewing van die dubbelbinding. In lineêre alkene sal ongesubstitueerde terminale alkene die vinnigste reageer, en alkene met groepe direk langs die dubbelbinding (bv 2-metil-1-alkene) sal bykans glad nie reageer nie.³⁴ Die steriese grootte van die eindgroep op die alkilideen beïnvloed inisiëring, groter groepe bevorder fosfiendissosiasie en lei tot vinniger inisiëring. Die metilideen wat vorm tydens selfmetatese van terminale alkene sal dus beduidend stadiger as die alkilidene reageer. Die spesie wat dus die meeste sigbaar in KMR-spektra sal wees, is die metilideen.

Interne *cis*-alkene reageer vinniger as interne *trans*-alkene. Met die Grubbs-katalisator (1) is die tempo ongeveer twee keer so vinnig vir die *cis*-alkene as vir die *trans*-alkene.³⁴ Hierdie effek word direk aan steriese effekte toegeskryf: die *cis*-alkene sal aan die metaal koördineer met beide groepe van die koolstofketting weg van die alkilideen. Met die *trans*-alkene is die steriese effek groter, aangesien een van die bene minder gunstig kan koördineer:

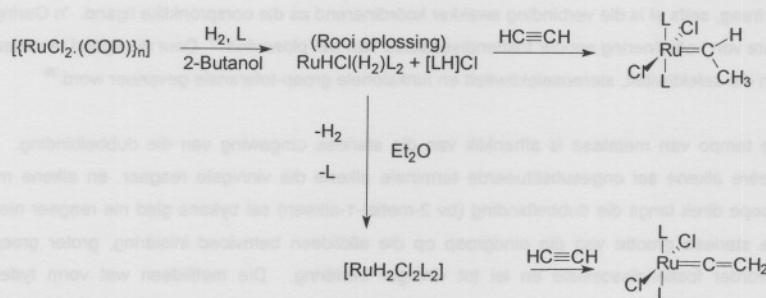


2.6 Vorming van die karbeen

In die *in situ*-katalisatorsisteem, wat later in groter detail bespreek word, word van 'n metaalsout en organiese en organofosfaatverbinding gebruik gemaak, terwyl die meganisme vir alkeenmetatese 'n karbeenmeganisme is. Die vorming van 'n karbeen onder verskillende

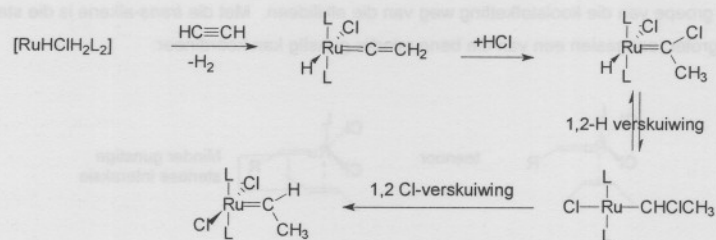
kondisies word dus kortliks bespreek.

Werner *et al.*¹⁷⁻¹⁹ het aangetoon dat ruteniumhidriedkomplekse met terminale alkyne kan reageer om karbene te vorm. In 'n reaksie (Skema 2.3) is $[\text{RuCl}_2(\text{COD})_n]$ in 2-butanol by 80 °C in teenwoordigheid van H_2 en diisopropielfosfaan gereageer om 'n donkerrooi oplossing van die hidried te vorm. Indien terminale alkyne by hierdie oplossing by 25 °C gevoeg word, vorm die karbeenkompleks $[\text{RuCl}_2(\text{=CR})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ met goeie opbrengs. Die hidried kan geïsoleer word deur dit met diëtleter op te werk, waarna reaksie met die alkyne 'n vinilideenkompleks lewer.



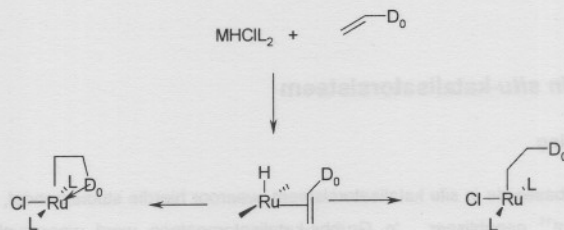
Skema 2.4 Die vorming van die karbeen vanuit 'n geïsoleerde tussenproduk.

Die meganisme van hierdie reaksie kan soos volg geïllustreer word:¹⁶



Volgens hierdie meganisme vorm die vinilideenkompleks, waarna HCl oor die dubbelbinding addeer om die chlorokarbeenkompleks te vorm. Invoeging van die karbeen in die Ru-H binding gee die 14-elektronspesie, wat herrangskik om die karbeen te vorm. Hierdie meganisme word ondersteun deur werk deur Grubbs gedoen, sowel as KMR studies met DCI.

Ondersoeke na die dehidrohalogenering van 'n $\text{Ru}(\text{H})_2\text{Cl}_2\text{L}_2$ -kompleks met 'n sterk basis om 'n verbinding met empiriese formule RuHClL_2 te vorm, toon dat die samestelling van die alkeen wat vir karbeenvorming gebruik word, belangrik is. Indien die alkeen 'n lineêre, terminale alkeen is, toon DFT-berekeninge sowel as eksperimentele resultate dat die isomerisasie van 'n alkeen na 'n gekoördineerde karbeen nie plaasvind nie.¹³ Die isomeriese ewewig bevoordeel 'n stabiele metallasiklobutaanverbinding (links op die onderstaande figuur):



Indien die terminale waterstof op die alkeen egter vervang word met 'n elektronskenkende groep, stabiliseer die groep die gekoördineerde sowel as die vry karbeen en verskuif die ewewig na regs. Net so stabiliseer die π -donerende eienskappe van Ru die karbeen. Indien die chloriedligand op Ru met CO vervang word, verskuif die ewewig na links as gevolg van die verminderde π -donerende effek van CO ¹³ en vorm die stabiele karbeen ook nie. Indien D_0 egter 'n OR-substituent is, vorm die karbeen wel.

Vanuit bogenoemde is dit dus duidelik dat die vorming van die metallasiklobutaan wat nodig is vir die propagering van die metatesereaksie moeilik sal plaasvind indien karbeenvorming nie deur middel van 'n tussenstap met 'n ander molekule gefasiliteer word nie. In die sisteem soos beskryf deur Nubel en Hunt¹⁴ moet die gefunksionaliseerde alkeen dus hierdie eerste karbeenvorming fasiliteer. Hierdie voorgestelde meganisme en gepaardgaande DFT-berekening verduidelik waarom BDD, 'n simmetriese gefunksionaliseerde alkeen, soveel beter vaar as verskeie van die ander alkyne wat getoets is. Die teenwoordigheid van die goeie verlatende groep, die asetaatgroep, fasiliteer die karbeenvorming. Wanneer die alkeen koördineer, migreer een van die asetaatgroepe na die metaalkern volgens die volgende meganisme:¹³



Ru word tot 'n groot mate as oorgangsmetaal in metatesekatalisatore gebruik. Os, wat direk

onder Ru in die periodieke tabel geplaas word, toon baie ooreenkomste met Ru. Indien Os as metaalkern gebruik word, veroorsaak die groter koördinasiegetal van Os dat een meer ligand aan die metaalkern kan bind. Os is dan ook geneig om eerder 'n karbyn as 'n karbeen te vorm. Die karbeen-karbynvorming is 'n ewewigsproses. In die geval van Ru is die ewewig sodanig dat die karbeen uitsluitlik gevorm word, terwyl Os die ewewig na die karbyn laat skuif vanweë die meer reduserende eienskap van osmium, soos met DFT-berekene getoon is.¹³

2.7 Die *in situ*-katalisatorsisteem

2.7.1 Inleiding

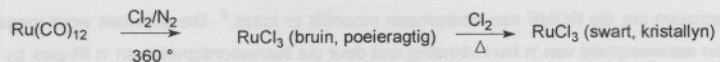
'n Ruteniumgebaseerde *in situ* katalisatorsisteem, waaroor hierdie studie handel, is eerste deur Nubel en Hunt¹⁴ gepubliseer. 'n Grubbs-katalisatoranaloog word waarskynlik in 'n eenpotsintese vanuit 'n metaalsout in teenwoordigheid van 'n fosfienligand, alkeen en alkyn berei. Wanneer die katalisator vorm, vind metatiese dadelik plaas. In die oorspronklike publikasie is gebruik gemaak van sowel α -alkene as metieloleaat as substraat. RuCl_3 en RuBr_3 is as metaalbron gebruik. Die sisteem maak verder gebruik van 'n ligand en 'n alkyn wat in oplossing in die reaksiemengsel teenwoordig moet wees. Matige temperatuur en atmosferiese druk, verkieslik in teenwoordigheid van waterstof, verskaf die kondisies waaronder die katalisator vorm en metatiese plaasvind.

Verskeie ligande is ondersoek. Vier fosfiene is gevind wat tot hoogs aktiewe metatesesisteme gelei het: PCy_3 , $\text{P}(\text{Pr})_3$, $\text{PH}(\text{tBu})_2$ en $\text{PMe}(\text{tBu})_2$. Al hierdie ligande het steriese grootte en sterk Lewis-basiseienskappe in gemeen. Trisikloheksielfosfien en triisopropielfosfien is as die mees geskikte ligande bepaal, en BDD is as mees geskikte alkyn. In 'n tipiese eksperiment is 1-okteen na 7-tetradeseen omgeskakel in die teenwoordigheid van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, PCy_3 en BDD by 80°C terwyl 'n klein hoeveelheid waterstof deur die reaksiemengsel geborrel is. Die verloop van die reaksie is met gaschromatografie gevolg. 'n Geringe mate van neweprodukte het gevorm as gevolg van die isomerisasie van 1-okteen na 2-okteen, 3-okteen en 4-okteen, met daaropvolgende kruismetatiese. Die waargenome isomerisasie was minder as 2% na 2 h. Geen hidrogenering of okteenpolimerisasie is waargeneem nie.

2.7.2 Rutenium(III)chloried

RuCl_3 kom in twee moontlike vorme voor. Reaksie van Cl_2/N_2 met $\text{Ru}(\text{CO})_{12}$ by 360°C gee die bruin, poeieragtige β -vorm, wat na die swart, kristallyne α -vorm omgeskakel word deur

verhitting in Cl_2 .⁶

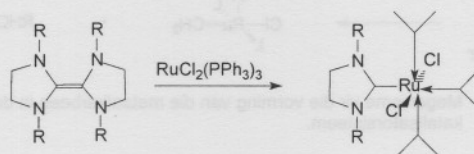


Die hoër oksidasietoestande van Ru word maklik verkry, makliker as byvoorbeeld vir yster. Daar bestaan uitgebreide chemie vir M=O-spesies. Oksidasietoestande van -II, 0, I, II, III, IV, V, VI, VII en VIII is bekend vir Ru, met die II, III, IV en VI oksidasietoestande as die algemeenste. Die oksidasietoestande is veral afhanklik van die ligande, en die laer oksidasietoestande kom net voor saam met π -bindende ligande. Verder kan verskeie verbindings omkeerbare oksidasie ondergaan sodat verbindings met dieselfde struktuur maar verskillende ladings kan ontstaan.

Die kommersiële beskikbare $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, wat vir hierdie studie gebruik is, word vervaardig deur verdamping van oplossings van RuO_4 in gekonsentreerde HCl. Die verbinding bestaan hoofsaaklik uit Ru^{IV} -komplekse. Ruteniumchloorkomplekse, waarvan die presiese aard nog onbekend is, word verkry wanneer hierdie verbindings elektrochemies of in etanol of met H_2/Pt -swart gereduseer word. Ruteniumstikstofkomplekse kom ook baie algemeen voor.

Een belangrike fosfienkompleks van Ru word gevorm deur $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ met PR_3 in alkohol te reageer om 'n hidried te vorm.⁹ Die proton word in hierdie geval van die oplosmiddel verkry. Die reaksiekondisies is belangrik. Indien 'n kort reaksietyd gebruik word vir 'n trialkilfosfen met RuCl_3 , word $\text{RuCl}_3(\text{PR}_3)_3$ gevorm. Indien 'n lang reaksietyd gebruik word, vorm $[\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{PR}_3)_6]\text{Cl}$. Die kompleks $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$ is voorts bekend as 'n baie aktiewe katalisator vir die hidrogenering van C=C-bindings. Dieselfde geld vir $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_3$. In oplossing dissosieer PPh_3 om 'n oop koördinasiepunt te skep vir substraatkoördinering en H-oordragte.

Ru vorm 'n verskeidenheid van M-M bindings waarin die Ru gebrug word deur vier ligande.^{9,38} Elektronryk alkene kan byvoorbeeld gebruik word om karbeenkomplekse te maak.¹⁵



Die ROMP van siklobuteen en 3-metielsiklobutaan kan egter plaasvind in 'n $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -

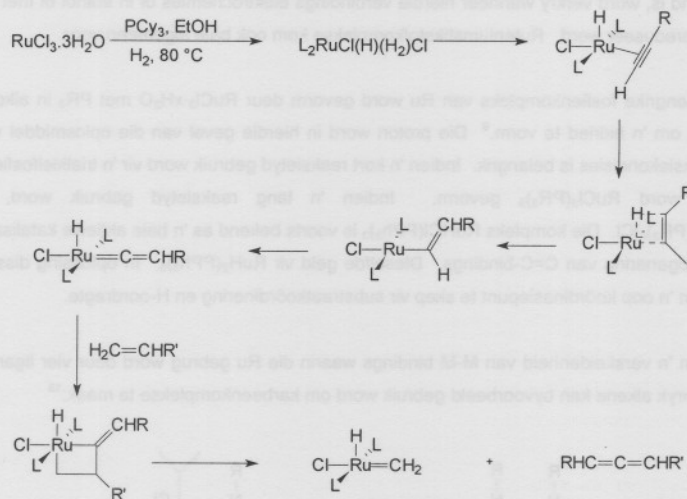
oplossing in etanol sowel as 'n emulsie in water in die afwesigheid van 'n addisionele ligand.

Indien 'n ligand soos siklooktadien bygevoeg word, verhoog die aktiwiteit van die stelsel genoegsaam om die ROMP van norborneen moontlik te maak.⁶ Die aktiwiteit word toegeskryf aan die aanwesigheid van 'n Ru-H-binding wat deur die teenwoordigheid van 'n IR-pek by 1900 – 2100 cm^{-1} bevestig word.

Verskeie ruteniumkomplekse word aktief vir ROMP deur die generering van die hidried deur waterstof deur die reaksiemengsel te borrel. Vir sommige sisteme is die teenwoordigheid van trifluoorasynsuur (TFA) as protonbron vir hidriedvorming gerapporteer.⁶ Die effektiestee voorbeeld hiervan is die $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4/\text{TFA}$ -sisteem.

2.7.3 Meganisme

Van Schalkwyk *et al.*²⁴ het die meganisme in Skema 2.5 vir die vorming van die metaalkarbeen vir die *in situ* katalisatorsisteem voorgestel.

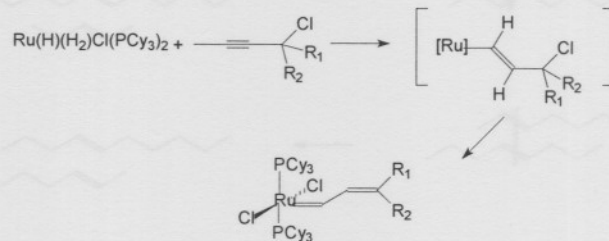


Skema 2.5 Meganisme vir die vorming van die metaalkarbeen in die *in situ* Ru-katalisatorsisteem.

Volgens hierdie meganisme, wat vir 'n terminale alkyn voorgestel word, vorm die alkyn 'n

metallasiklobuteentussenverbinding, wat dan deur middel van 'n β -waterstofoordrag 'n vinielverbinding vorm. Hierdie vinielverbinding ondergaan vervolgens onder die reaksiekondisies soos gebruik 'n α -waterstofoordrag om 'n vinilideen te vorm. Reaksie met 'n alkeen gee die nodige uitruiling om die metilideen te vorm wat verder in die reaksie deelneem en die katalitiese siklus binnegaan. Amoroso *et al.*³⁰ het 'n vinilideen wat onoplosbaar was in verskeie oplosmiddels geïsoleer en gekarakteriseer vir 'n chloorgebrugde dimeer en 3,3-dimetiel-1-butyen, met 'n bidentate ligand in die plek van die twee PCy₃-ligande. Dit ondersteun die hipotese van 'n vinilideentussenstap vir karbeenvorming.

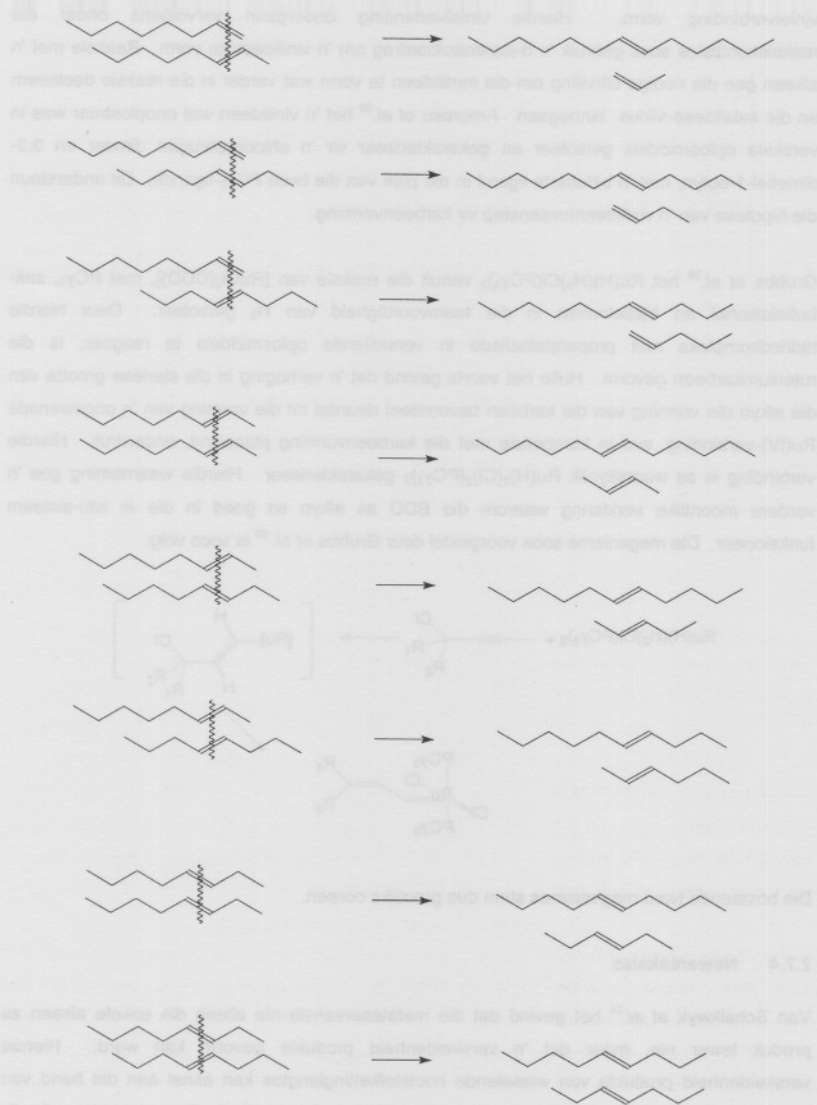
Grubbs *et al.*³⁹ het Ru(H)(H₂)Cl(PCy₃)₂ vanuit die reaksie van [RuCl₂(COD)]_x met PCy₃, sek-butiëlalkohol en triëtiëlamien in die teenwoordigheid van H₂ geïsoleer. Deur hierdie hidriedkompleks met propargielhaliede in verskillende oplosmiddels te reageer, is die ruteniumkarbeen gevorm. Hulle het voorts gevind dat 'n verhoging in die steriese grootte van die alkyen die vorming van die karbeen bevoordeel deurdat dit die vorming van 'n ongewenste Ru(IV)-verbinding, wat in kompetisie met die karbeenvorming plaasvind, onderdruk. Hierdie verbinding is as waarskynlik Ru(H)₂(Cl)₂(PCy₃)₂ gekarakteriseer. Hierdie waarneming gee 'n verdere moontlike verklaring waarom die BDD as alkyen so goed in die *in situ*-sisteem funksioneer. Die meganisme soos voorgestel deur Grubbs *et al.*³⁹ is soos volg:



Die bostaande twee meganismes stem dus grootliks ooreen.

2.7.4 Newereaksies

Van Schalkwyk *et al.*²⁴ het gevind dat die metatesereaksie nie alleen die enkele alkeen as produk lewer nie, maar dat 'n verskeidenheid produkte gevorm kan word. Hierdie verskeidenheid produkte van wisselende koolstofkettenglengtes kan almal aan die hand van isomerisasie van die alkeendubbelbinding vanaf die 1-posisie na die 2-, 3- en 4- posisies (in die geval van okteen) verduidelik word. Na isomerisasie kan elkeen van die gevormde produkte aan die metatesereaksie deelneem (Skema 2.6).



Skema 2.6 Kruismetatesereaksies van 'n aantal okteenisomere.

Indien metatiese vinniger of meer gereedlik as isomerisasie plaasvind, sal hierdie produkte slegs in klein hoeveelhede vorm, en wel om die volgende redes:

- Statisties behoort trideseen die neweproduk te wees waarvan die meeste vorm, aangesien 2-okteen by voorkeur met 1-okteen, wat in groot oormaat teenwoordig is, sal reageer.
- 'n Beduidende hoeveelheid 2-okteen moet vorm voordat 'n beduidende hoeveelheid trideseen en 3-okteen kan vorm. Indien al die 2-okteen met 1-okteen reageer om trideseen te vorm, kan geen verdere neweprodukte vorm nie.
- Na verwagting sal steriese oorwegings die reaksie met die terminale alkeen bevoordeel.

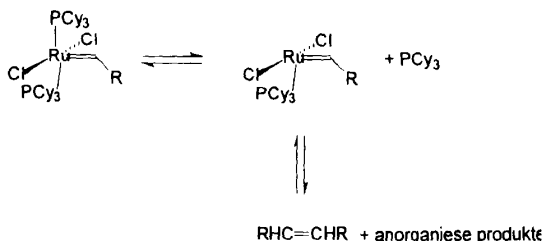
Van Schalkwyk³ het inderdaad bevind dat neweprodukte slegs in klein hoeveelhede vorm, wat daarop dui dat metatiese die voorkeurreaksie, onder die kondisies soos gebruik, in hierdie sisteem is.

Verder is gevind dat die gebruik van 'n interne alkyn as alternatief tot 'n terminale alkyn in alle gevalle moontlik was, en dat die posisie van die trippelbinding nie 'n beduidende invloed op die metatiese-aktiwiteit en -selektiwiteit uitoefen nie.

Grubbs *et al.*¹⁰ het aangetoon dat imidasool-alkilideenbevattende komplekse ook volgens 'n *in situ*-sisteem berei kan word. Vir hierdie sisteem is van 'n $[(\text{p-simeen})\text{RuCl}_2]_2$ -dimeer as metaalbron gebruik gemaak en liganduitruiling is gebruik om die imidasool-alkilideenkomplekse te vorm. Oplosmiddeleffekte sowel as die teenwoordigheid van 'n terminale alkyn was baie belangrik. Alhoewel enkele gevalle gemeld is waar metatiese plaasgevind het in die afwesigheid van die alkyn, het dit stadiger plaasgevind as in vergelykbare gevalle waar die alkyn wel teenwoordig was. Die hoër bindingsenergie van imidasoolligande vergeleke met dié van fosfenligande bring mee dat laasgenoemde die ligand is wat sal dissosieer tydens metatiese. Die elektroniese en steriese effekte van die imidasoolligand het dus 'n bepalende invloed op die metatiese-aktiwiteit van so 'n katalisatorsisteem.

2.8 Deaktivering van die metaalkarbeen

Deaktivering van die karbeen vind hoofsaaklik langs 'n monomolekulêre of bimolekulêre weg plaas.²⁸ Die bimolekulêre meganisme is die meer prominente meganisme vir alkilidene, terwyl slegs die monomolekulêre weg beduidend is in die deaktivering van die metilideen.^{22,42} Ulman en Grubbs⁴⁰ stel die volgende meganisme voor vir monomolekulêre deaktivering:



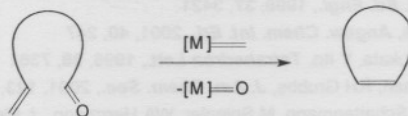
Hierdie meganisme is afgelei vanuit die teenwoordigheid van 'n dimeer in deaktiverings-eksperimente. Tydens dieselfde eksperiment met 'n metilideen is die dimeer (eteen) nie waargeneem nie. Hierdie meganisme impliseer dat die byvoeging van ekstra fosfien die deaktivering sal vertraag deur die ewewig na links te skuif. Dit is inderdaad eksperimenteel gevind. Die byvoeging van ekstra fosfien onderdruk egter ook metatiese, aangesien metatiese plaasvind in die toestand waar die fosfien gedissosieer is, en ekstra fosfien die dissosiasie onderdruk. Verder is gevind dat die toename in vry fosfien soos verwag vanuit hierdie meganisme wel waarneembaar is in die aanvanklike fase van die reaksie, maar later wyk die hoeveelheid vry fosfien af van die verwagte aangesien die vry fosfien deur die vorming van onbepaalbare (deur KMR) Ru-spesies verbruik word. 'n Ongeïdentifiseerde KMR-piek by δ 34.6 ppm is ook teenwoordig.

Met die ontbinding van die metilideen was die dimeer nie waargeneem nie, en het die byvoeging van ekstra fosfien ook nie die ontbinding vertraag nie. Dit dui daarop dat die metilideen via 'n bimolekulêre meganisme ontbind.

'n Meganisme vir dimerisasie deur chloorbrûe word deur Amoroso *et al.*³⁰ voorgestel. Hierdie meganisme lei tot die vorming van 'n katalities minder aktiewe karbeen. Amoroso *et al.* het van 'n bidentate bisfosfien gebruik gemaak. Alhoewel hierdie fosfien verskil van die triskloheksielfosfien, tref hulle wel die vergelyking met Grubbs se katalisator. Sodanige dimerisasie verklaar nie die totale verlies aan die α -waterstof deur van Schalkwyk³ waargeneem nie, maar gee wel 'n moontlike verklaring vir die drastiese afname in metatiese-aktiwiteit in die reaksie. Dit kan verder verklaar waarom stadiger metatiese-kondisies tot laer totale metatiese-opbrengs lei, deurdat dit 'n verklaring bied waarom deaktivering vinniger as metatiese kan plaasvind onder kondisies waar dimeervorming metatiese vertraag. 'n Ander deaktiverings-meganisme is egter wel ter sprake, aangesien totale deaktivering van die metatiese-katalisator reeds bewys is.³

Dit is bekend dat die metatiese van gefunksionaliseerde alkene in die teenwoordigheid van die

Grubbs-katalisator kan plaasvind.⁶⁰ Dit is ook moontlik vir metatese van geoksigeneerde alkene om plaas te vind in die teenwoordigheid van ander katalisatore. Grubbs en Fu⁶¹ het selektiewe metatese van onversadigde ketone uitgevoer ten einde ongefunktionaliseerde sikliese alkene te vorm:



Hierdie reaksie word uitgevoer in die teenwoordigheid van $[\text{Mo}(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{Nar})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2\text{Ar}=2,6\text{-}(\text{Pr})_2\text{C}_6\text{H}_3]$. Verskeie onversadigde esters ondergaan metatese in teenwoordigheid van verskeie katalisatore.⁶ Hierdie reaksies vind veral plaas in die afwesigheid van oplosmiddels, en is van groot belang in die metatese van natuurprodukte. Eters kan ook metatese ondergaan, maar net soos esters is die korrekte keuse van katalisator noodsaaklik aangesien nie alle eters metatese in die teenwoordigheid van alle katalisatore ondergaan nie. Faktore soos die koolstofkettinglengte en die afstand tussen die suurstof en die dubbelbinding bepaal of die verbindings metatese sal ondergaan. Daar is dus 'n duidelike behoefte aan 'n metatesekatalisator wat aktief sal wees vir 'n groot verskeidenheid geoksigeneerde alkene.

2.9 Literatuurverwysings

1. RJ Haines, CJ Leigh, *Chem. Soc. Rev.*, 1975, 4, 155
2. PH Wagner, *Chem. Ind.*, 1992, 330
3. C van Schalkwyk, *Die katalitiese sintese van lineêre alkene via 'n metatesereaksie*, PhD-proefskrif, PU vir CHO, 2001, pp 112.
4. CPC Bradshaw, EW Hawman, L Turner, *J. Catal.*, 1967, 7, 269
5. JM Botha, JPK Reynhardt, C van Schalkwyk, HCM Vosloo, *International Patent Application* WO 01/46096 A1, 2001
6. JC Mol, KJ Ivin, *Olefin metathesis and metathesis polymerisation*, Academic Press, London, 1997, p 41
7. AK Chatterjee, T-L Choi, DP Sanders, RH Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 11360
8. JA Love, MS Sanford, MW Day, RH Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 10103
9. FA Cotton, G Wilkinson, CA Murillo, M Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, Sesde uitgawe, John Wiley and Sons, New York, 1999, p 1005
10. J Louie en RH Grubbs, *Organometallics*, 2002, 21, 2153
11. W Buchowicz, JC Mol, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, 148, 97
12. L Jafarpour, SP Nolan, *J Organomet. Chem.*, 2001, 617-618, 17
13. KG Caulton, *J. Organomet. Chem.*, 2001, 617-618, 56
14. PO Nubel, CL Hunt, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, 145, 323

15. RH Grubbs (Ed), *Handbook of Metathesis*, Vol 1, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, 90
 16. N Dölker, G Frenking, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **617-618**, 225
 17. C Grünwald, J Wolf, P González-Herrero, H Werner, *Organometallics*, 1996, **15**, 1960
 18. J Wolf, W Stüer, C Grünwald, H Werner, P Schwab, M Schultz, *Angew. Chem.*, 1998, **100**, 1165; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1998, **37**, 1124
 19. W Stüer, J Wolf, H Werner, P Schwab, M Schultz, *Angew. Chem.*, 1998, **110**, 3603; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1998, **37**, 3421
 20. J Louie, RH Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 247
 21. M Murakami, M Ubukata, Y Ito, *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 7361
 22. MS Sanford, M Ulman, RH Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 749
 23. TS Weskamp, WC Schattenmann, M Spiegler, WA Herrmann, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, **180**, 67; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37**, 2490
 24. C van Schalkwyk, HCM Vosloo, JM Botha, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, **190**, 185
 25. D Bourgeois, A Pancrazi, SP Nolan, J Prunet, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **643-644**, 247
 26. A Salvini, F Piacenti, P Frediani, A Devescovi, A Caporali, *J. Organomet. Chem.*, 200, **1625**, 255
 27. A Salvini, F Piacenti, P Frediani, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, **159**, 185
 28. D Amoroso, GPA Yap, DE Fogg, *Can. J. Chem.*, 2001, **79**, 958
 29. M Ulman, RH Grubbs, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 7202
 30. D Amoroso, GPA Yap, DE Fogg, *Organometallics*, 2002, **21**, 3335
 31. W Stüer, J Wolf, H Werner, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **641**, 203
 32. DC Braddock, A Matsuno, *Tetrahedron Lett.*, 2002, **43**, 3305
 33. ST Nguyen, RH Grubbs, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **497**, 195
 34. M Ahmed, AGM Barrett, DC Braddock, SM Cramp, PA Procopiou, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **4**, 8657
 35. AH Hoveyda, DG Gillingham, JJ van Veldhuizen, O Kataoka, SB Garber, JS Kingsbury, JPA Harrity, *Org. Biomol. Chem.*, 2004, **2**, 8
 36. J Cossy, S BouzBouz, AH Hoveyda, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **624**, 327
 37. ST Nguyen, LK Johnson, RH Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 3974
 38. P Nieczypor, PWNM van Leeuwen, JC Mol, M Lutz, AL Spek, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **625**, 58
 39. TE Wilhelm, TR Belderrain, SN Brown, RH Grubbs, *Organometallics*, 1997, **16-18**, 3867
 40. M Ulman, RH Grubbs, *Organometallics*, 1998, **17**, 2484
 41. L Jafarpour, SP Nolan, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **617-618**, 17
 42. L Ackermann, A Fürstner, T Weskamp, FJ Kohl, WA Herrmann, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 4787
 43. TM Trnka, RH Grubbs, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 18
 44. SE Lehman, JE Schwendeman, PM O'Donnell, KB Wagener, *Inorg. Chim. Acta*, 2003, **345**, 190
 45. A Fürstner, L Ackermann, B Gabor, R Goddard, CW Lehmann, R Mynott, F Stelzer, OR Thile, *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 3236
 46. B De Clercq, F Verpoort, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, **180**, 67
 47. S Fomine, S Martínez Vargas, MA Tienkopatchev, *Organometallics*, 2003, **22**, 93
 48. T Weskamp, FJ Kohl, WA Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 1999, **582**, 362
 49. EL Dias, ST Nguyen, RH Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 3887
 50. P Schwab, RH Grubbs, JW Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 100
 51. S Warwel, F Brüse, C Demes, M Kunz, MRg Klaas, *Chemosphere*, 2001, **43**, 39
-

52. J-L Hérrison, Y Chauvin, *Makromol. Chem.*, 1971, **141**, 161
 53. B Cornils en WA Herrman, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Volume 2, VCH, Weinheim, 1996, p 980
 54. SD Edwards, T Lewis, RJK Taylor, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 4267
 55. KJ Ivin, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1998, **133**, 1
 56. U Kazmaier, S Pähler, R Endermann, D Häbich, H-P Kroll, B Riedl, *Bioorg. Med. Chem.*, 2002, **12**, 3905
 57. G Godin, E Garnier, P Compain, OR Martin, K Ikeda, N Asano, *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**, 579
 58. TVRS Sastry, B Banerji, SK Kumar, AC Kunwar, J Das, JP Nandy, J Iqbal, *Tetrahedron Lett.*, 2002, **42**, 7621
 59. R Braz-Filho, *Pure Appl. Chem.*, 1999, **71**, 1663
 60. TM Trnka, RH Grubbs, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 18
 61. GC Fu, RH Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 3800
-

32. J.J. Hämäläinen, Y. Gnanou, *Macromol. Chem.*, 1971, 141, 181
33. B. J. Cantow, Jr., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1969, 7, 1009
34. S.D. Edwards, T. Lewis, R.L.K. Taylor, *Tetrahedron Lett.*, 1959, 46, 4287
35. K. Ivin, J. Mat. Chem., 1966, 133, 1
36. U. Kasper, S. Fritze, R. Edermann, O. Hübner, H.-P. Koll, B. Ried, *Chem. Ber.*, 1962, 95, 2002
37. G. Gohr, E. Gamske, P. Compton, O.R. Martin, H. Kricheldorf, *Tetrahedron Lett.*, 2004, 45, 579
38. T. V. S. Rao, B. Banerji, S.K. Kumar, A.C. Kumar, J. Ind. Polym. J., 1962, 4, 102
39. R. Barakat, *Prog. Appl. Chem.*, 1969, 7, 1003
40. T.M. Tahir, R.H. Gnanou, *Acc. Chem. Res.*, 2001, 34, 19
41. G.C. Fu, R.H. Gnanou, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 3000

3 EKSPERIMENTEEL

3.1 Eksperimentele besonderhede

3.1.1 Reagense, substrate en oplosmiddels

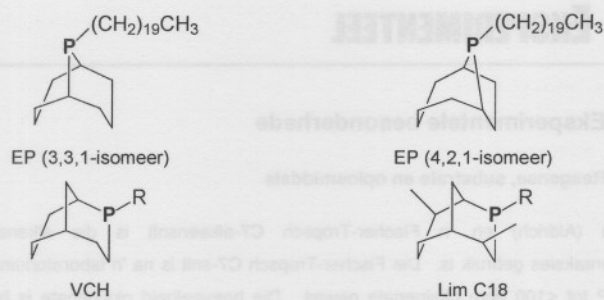
1-Okteen (Aldrich) en 'n Fischer-Tropsch C7-alkeensnit is die alkene wat in die metatesereaksies gebruik is. Die Fischer-Tropsch C7-snit is na 'n laboratoriumskaal distillasie met NMP tot <100 dpm oksigenate gewas. Die hoeveelheid oksigenate is bepaal deur die substraat met GC-MS te analiseer en die oksigenate te identifiseer volgens 'n standaard templaar wat deur Sasol opgestel is. Hierdie analise is deur Analitiese Tegnieke, Sasol Technology (Pty) Ltd uitgevoer. Beide die C7-snit en 1-okteen is met basiese alumina (Aldrich) geskud, ontgas deur dit met argon te borrel vir minstens 4 h en onder argon gestoor met die basiese alumina as residu onder in die houër.

$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 2-butyn-1,4-dioldiasetaat (BDD), N-metielpirrolidoon (NMP), oktadekaan, tersiële butielhidrosiperoksied, triskloheksielfosfien, triisobutielfosfien, etielheksielvinieler, bensokinoon, 2-oktenaal, 4-hekseen-3-oon, 1,5-heksadien, 4-tolueensulfoonsuur, metaansulfoonsuur, trifluorometaansulfoonsuur, asynsuur, soutsuur en trifluoroasynsuur (almal van Aldrich) is gebruik soos ontvang. Alle fosfiene (uitsluitend trifenielfosfien) is onder argon hanteer en gestoor. Lug, waterstof en helium is in die gaschromatograaf gebruik vir analises, soos ontvang vanaf Afrox. Argon 5 en waterstof is direk uit 'n silinder gevoer sonder enige verdere suiwing. EP, Lim C18 en VCH - word in hidroformileringsondersoeke gebruik - is vanaf Sasol Technology (Pty) Ltd verkry en is sonder enige verdere behandeling gebruik. Die strukture van hierdie drie verbindings word in Skema 3.1 getoon.

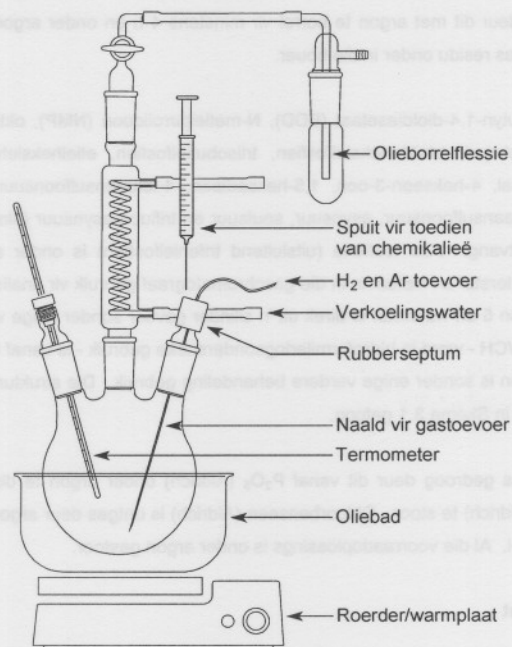
Etanol (Aldrich) is gedroog deur dit vanaf P_2O_5 (Aldrich) onder argon te distilleer en oor 4A molekule sif (Aldrich) te stoor. Chloorbenseen (Aldrich) is ontgas deur argon vir minstens 4 h daardeur te borrel. Al die voorraadoplossings is onder argon gestoor.

3.1.2 Apparaat

Metatesereaksies is in 'n refluksopstelling (Figuur 3.1) onder argon in 'n 100 mL driekneefles uitgevoer. Die glasware is deeglik met asetoon gewas en by 80 °C in 'n oond gedroog. Voor gebruik is dit in lug afgekoel. Gasse (H_2 en Ar) is deur 'n Tygon-pyp wat met 'n vlekvrystaal



Skema 3.1 Strukture van Sasol-fosfiene wat in die ondersoek gebruik is.



Figuur 3.1 Apparaatstelling vir metatesereaksies.

naald toegerus is, na die reaksiefles gevoer. Die koeler is verkoel deur water wat teen 2 °C deur 'n Lauda-verkoelingsbad verkoel is. Die reaksietemperature is verkry deur die oliebad-temperatuur met 'n elektroniese temperatuurbeheerder (warmplaat) te beheer. Die reaksietemperatuur is met 'n termometer in die reaksiefles te gekontroleer. Die reaksiemengsel is deur beide die gasvloei en 'n magnetiese roerder geroer.

3.2 Opmaak van voorraadoplossings

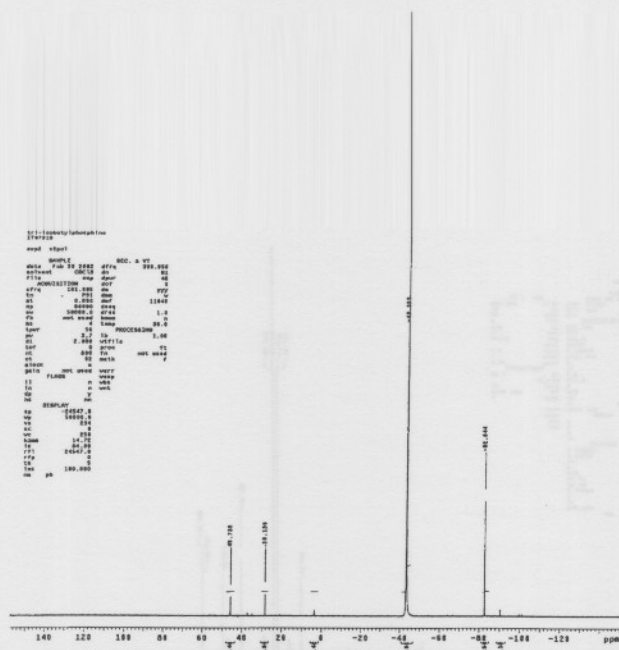
Voorraadoplossings van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ kompleks, BDD en die onderskeie fosfiene is opgemaak. Alle voorraadoplossings is in Ar voorberei en gestoor in houers wat met septa toegerus is. Behalwe waar anders vermeld, is die Ru-kompleks berei deur $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in EtOH op te los en oornag by kamertemperatuur te laat. Die onderskeie alkyne en fosfiene is in PhCl opgelos en dadelik gebruik. Die integriteit van die PCy_3 -oplossing is periodiek met ^{31}P -KMR geverifieer, en het gewissel van 80 tot 90% suiwer. Die hoofonsuiwerheid is as trisikloheksielfosfenoksied (OPCy_3) geïdentifiseer deur die oplossing in lug te laat en met herhaaldelike analyses te bepaal watter piek groei. Spektrum 3.1 toon die ^{31}P -KMR-spektrum van 'n tipiese PCy_3 -voorraadoplossing in CDCl_3 . Die spektrum bestaan uit twee hoofpeke, naamlik δ 12.3 dpm [PCy_3] en δ 51.0 dpm [OPCy_3]. Die ander klein pieke is as gevolg van onsuiverhede in die oplossing. Die ander ligande is almal binne 'n kort tyd van mekaar gebruik, en is net voordat dit die eerste keer gebruik is, geanaliseer.

Spektrum 3.2 toon die ^{31}P -KMR-spektrum van EP in CDCl_3 . Aangesien EP uit twee isomere bestaan, is twee prominente singuletpieke by δ -34.3 dpm en δ 2.0 dpm sigbaar, een vir elke isomeer. Die twee klein singuletpieke by δ 43.0 dpm en δ 70.7 dpm is die pieke van die oksiede van die onderskeie isomere.

Spektrum 3.3 toon die ^{31}P -KMR-spektrum van VCH in CDCl_3 , twee singulette by δ -44.59 dpm en δ -51.28 dpm is waargeneem.

Spektrum 3.4 toon die ^{31}P -KMR-spektrum van Lim C18 in CDCl_3 , twee doeblette by δ -29.19 en -29.30 dpm, en δ -31.29 en -31.35 dpm is waargeneem.

Spektrum 3.5 toon die ^{31}P -KMR-spektrum van $\text{P}(\text{tBu})_3$ in CDCl_3 , twee singulette by δ -43.33 dpm en δ -82.64 dpm (onbekend) is waargeneem. Die klein pieke is as gevolg van onsuiverhede in die oplossing.



Spektrum 3.5 ³¹P-KMR-spektrum van 'n P(Bu)₃-oplossing in CDCl₃.

Die konsentrasies van voorraadoplossings is bereken sodat die hoeveelhede van die voorraadoplossings realities is (0.1 – 0.9 mL voorraadoplossing per tipiese reaksie). 'n Wolf Stuer 1 mL plastiese spuit is gebruik om spesifieke volumes van die voorraadoplossings na die reaksiefles oor te dra.

3.3 Eksperimentele prosedure

In 'n tipiese metatesereaksie is die alkeen (20 mL) in die driekleef geplaas, gevolg deur oktadekaam (0.5 mL) as interne standaard vir GC-analises. Ar is deur die mengsel geborel en die apparaatopstelling is vir ongeveer 20 min met Ar gespoel. Vervolgens is die reagense in die volgende volgorde met behulp van spuite toegedien: fosfen (0.1 – 0.2 mL), alkyn (0.1 – 0.2 mL), Ru-kompleks (0.1 – 0.2 mL). Die eerste analisemonster is met 'n spuit deur die septum onttrek. Die apparaatopstelling is in die voorafverhitte oliebad laat sak en die Ar-vloei is vervang met 'n klein H₂-vloei. Die reaksietemperatuur is in alle gevalle binne die eerste 5 min bereik.

Monsters is periodiek met 'n spuit deur 'n septum uit die reaksiemengsel onttrek, verdun met toluen en met 2 - 3 druppels tersiêre butielhidroksiperoksied getermineer. Die reaksieverloop is met behulp van GC-analises as die vorming van tetradeseen, met die gepaardgaande

verbruik van 1-okteen, gevolg. Die eteen wat gevorm het, is deur die kontinue waterstofborreling uit die reaksiemengsel verwyder.

Om die verlies van 1-okteen tydens die reaksie deur massa-oordrag as gevolg van die gasvloei tot 'n minimum te beperk is die reflukskoeler by 2 °C gehou. Tydens berekeninge is die massaverlies geag as 1-okteen en ETOH, aangesien PhCl (as oplosmiddel vir die reagense gebruik) nie tydens die reaksie verlore gegaan het nie.

'n Eksperiment is gekies om periodiek te herhaal en veranderings teen te meet. Hierdie eksperiment is onder die volgende reaksiekondisies uitgevoer: Die ruteniumkonsentrasie is volgens 'n verwagte industriële aanvaarbare konsentrasie gekies. Die metaal:ligand:alkyn-molverhouding asook reaksietemperatuur uit die literatuur is gebruik.¹ 'n Katalisator-konsentrasie van 100 dpm Ru [bereken as (massa rutenium/massa alkeen)] is gekies. As interne standaard is 0.5 mL oktadekaan gebruik. Verdunning as gevolg van oplosmiddels is buite rekening gelaat. Die alkeen:fosfen:alkyn-molverhouding was Ru:PCy₃:BDD = 1:2.5:10. 'n Oliebadtemperatuur van 80 °C is deurgaans gebruik, tensy anders vermeld.

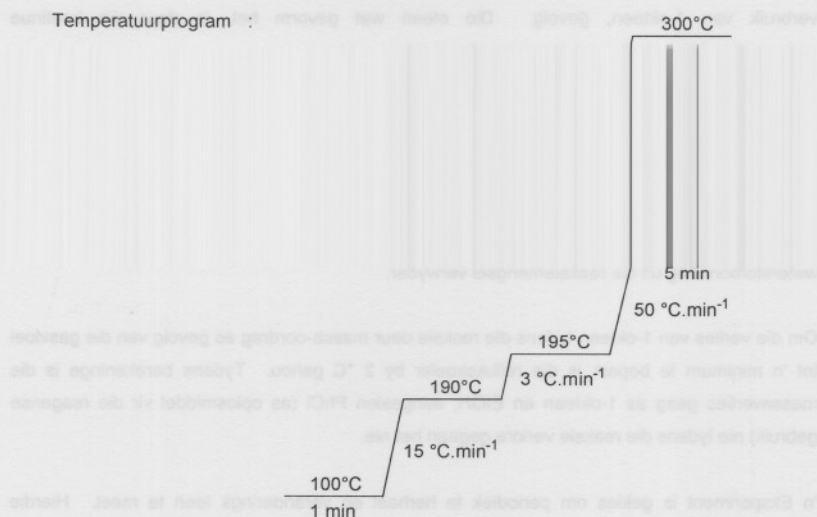
Hierdie eksperiment is minstens elke keer uitgevoer wanneer vars voorraadoplossings opgemaak is.

3.4 Analitiese prosedures

3.4.1 Gaschromatografie

Reaksiemengsels is met behulp van 'n Hewlett Packard HP 6890N gaschromatograaf geanaliseer. 'n Pona kapillêre kolom (HP-Pona metielsiloksaan, 50 m x 0.2 mm x 0.5 µm, Agilent 19091S-001). Die volgende instrumentstellings en temperatuurprogram is deurgaans vir analyses gebruik:

Inspuitvolume	: 0.2 µL
Inlaat	: 300:1 splitverhouding
Inlaattemperatuur	: 250 °C
Draergas	: He
Gasvloei	: 0.8 mL.min ⁻¹
Detektor	: FID, 300 °C
Detektorgasvloei	: 40 mL.min ⁻¹ H ₂ by 20 °C 450 mL.min ⁻¹ lug by 20 °C



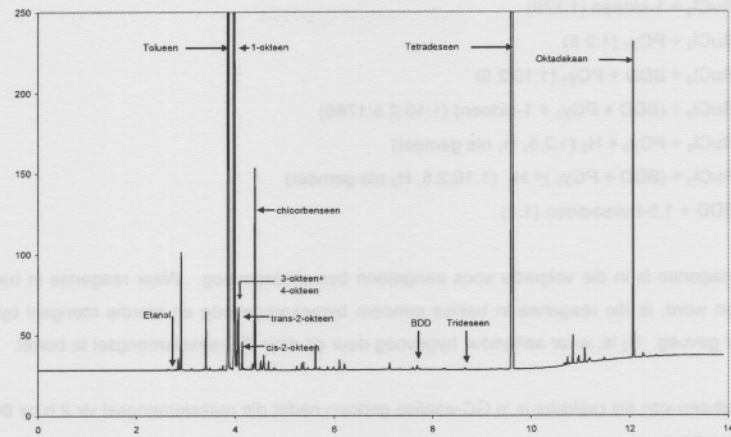
In Figuur 3.2 en 3.3 word tipiese chromatogramme na afloop van die metatesereaksies geïllustreer.

Die onderskeie pieke op die GC is met standaard bevestig. Die standaard wat gebruik is, was 1-okteen, *cis*- en *trans*-2-okteen, *cis*- en *trans*-3-okteen en *cis*- en *trans*-4-okteen. Aangesien die *cis*-isomere nie as geïsoleerde komponente vanaf die verskaffers verkry kon word nie, is mengsels van die isomere, asook die suiwer *trans*-isomere vir piekidentifikasie gebruik. Aangesien die gekose kolom met die GC-temperatuurprogram soos gebruik nie die 3-okteen, 4-okteen en oktaan kon skei nie, is hierdie verbindings gesamentlik beskou. Slegs in enkele gevalle is teenstrydighede tussen die hoeveelhede isomere verkry. Hierdie teenstrydighede is dan verder ondersoek en word by die betrokke resultate bespreek.

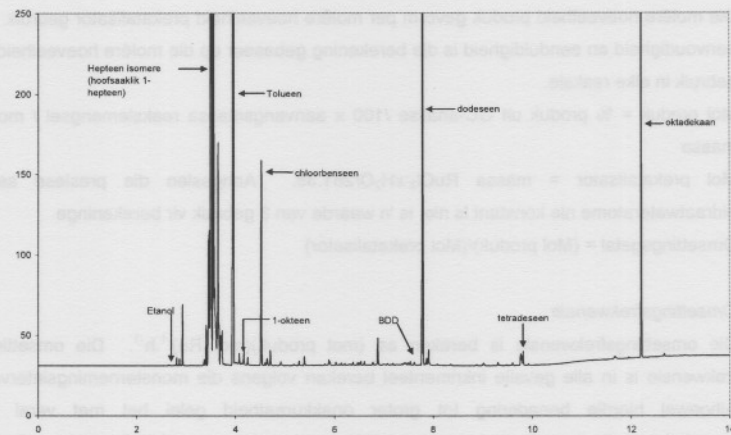
3.4.2 KMR-studie

KMR-spektra is geneem met behulp van 'n Varian Gemini-300 Breëband KMR spektrometer, met die sagtewareinstelling 6.3E vir dataverwerking, asook 'n Varian Unity Inova 400 MHz KMR spektrometer en 'n 500 MHz Bruker Avance spektrometer. 'n Waltz 16 ¹H ontkoppelvolygde is aangewend. Die spektrometers is met H₃PO₄ en TMS vir ³¹P en ¹H respektiewelik gekalibreer.

Die eerste KMR-eksperiment is uitgevoer deur die reaksiemengsels in monsterflessies onder Ar op te maak en vir 30 min te roer. 'n Porsie van hierdie reaksiemengsel is met 'n spuit verwyder en onder Ar in 'n KMR-buisie geplaas. Die resant van die reaksiemengsels is in 'n oliebad geplaas en by 80 °C vir 2 h gehou. Die reaksiemengsel is na kamertemperatuur afgekoel en weer onder Ar in 'n KMR-buisie geplaas. Die tweede analise is met die eerste vergelyk, asook met die analise van ander reaksiemengsels. Die reagense is vanuit die voorraadoplossings vir die metatese eksperimente geneem.



Figuur 3.2 Tipiese gaschromatogram van die reaksiemengsel van die metatiese van 1-okteen.



Figuur 3.3 Tipiese gaschromatogram van die reaksiemengsel van die metatiese van 'n Fischer-Tropsch C7-alkeensnit.

Die reaksiemengsels (molverhoudings) wat gebruik is, was:

- $\text{RuCl}_3 + \text{BDD}$ (1:10)
- $\text{RuCl}_3 + 1\text{-okteen}$ (1:179)
- $\text{RuCl}_3 + \text{PCy}_3$ (1:2.5)
- $\text{RuCl}_3 + \text{BDD} + \text{PCy}_3$ (1:10:2.5)
- $\text{RuCl}_3 + (\text{BDD} + \text{PCy}_3 + 1\text{-okteen})$ (1:10:2.5:1785)
- $\text{RuCl}_3 + \text{PCy}_3 + \text{H}_2$ (1:2.5, H_2 nie gemeet)
- $\text{RuCl}_3 + (\text{BDD} + \text{PCy}_3) + \text{H}_2$ (1:10:2.5, H_2 nie gemeet)
- $\text{BDD} + 1,5\text{-heksadien}$ (1:1)

Die reagense is in die volgorde soos aangetoon bymekaargevoeg. Waar reagense in hakies getoon word, is die reagense in hakies genoem bymekaargevoeg en hierdie mengsel by die ander gevoeg. H_2 is, waar aangedui, bygevoeg deur dit deur die reaksiemengsel te borrel.

Van elkeen van die reaksies is 'n GC-analise gedoen nadat die reaksiemengsel vir 2 h by 80 °C gehou was.

3.5 Definisies en berekeninge

- *Omsettingsgetal*

Die molêre hoeveelheid produk gevorm per molêre hoeveelheid prekatalisator gebruik. Vir eenvoudigheid en eenduidigheid is die berekening gebaseer op die molêre hoeveelheid Ru gebruik in elke reaksie.

$\text{Mol produk} = \% \text{ produk uit GC-analise} / 100 \times \text{aanvangsmassa reaksiemengsel} / \text{molêre massa}$

$\text{Mol prekatalisator} = \text{massa RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} / 261.35$. Aangesien die presiese aantal hidraatwateratome nie konstant is nie, is 'n waarde van 3 gebruik vir berekeninge.

$\text{Omsettingsgetal} = (\text{Mol produk}) / (\text{Mol prekatalisator})$

- *Omsettingsfrekwensie*

Die omsettingsfrekwensie is bereken as $(\text{mol produk}) / (\text{mol Ru}) \cdot \text{h}^{-1}$. Die omsettingsfrekwensie is in alle gevalle inkrimenteel bereken volgens die monsternemingsintervalle. Alhoewel hierdie benadering tot groter onakkuraatheid gelei het met veral kort monsterintervalle, het dit gelei tot meer inligting ten opsigte van inisiëring en deaktivering van die katalisator.

- *Selektiwiteit*

Primêre metateseproduk as massapersentasie van die som van 7-tetradeseen + 6-trideseen. Selektiwiteit is nie bereken vir metatese van die Fischer-Tropsch C7-alkeensnitte nie.

Standaard = % oktadekaan vanuit GC-analise x massa reaksiemengsel / 100

Standaard_{aanvang} = gemiddelde waarde van Standaard van eerste 3 analyses per reaksie

Standaard_{monster} = Standaard bepaal vir elke monster

Massa alkeen = (Standaard_{aanvang} / Standaard_{monster}) x % alkeen vanuit GC-analise x massa reaksiemengsel / 100

Selektiwiteit = (Massa 7-tetradeseen) / (Massa 7-tetradeseen + massa 6-trideseen) x 100

- *Isomerisasie*

Die somtotaal van (die massa-persentasie van al die nie-terminale isomere van die uitgangstof) as massapersentasie van die totale reaksiemengsel.

Vir 1-okteen: (% 2-okteen + % 3-okteen + % 4-okteen)

- *Reaksiemengsel*

Die somtotaal van al die produkte soos bepaal per GC analise, met die gevormde eteen wiskunding bygevoeg en genormaliseer. Een mol eteen is bygereken vir elke mol interne alkeen gevorm. Die hoeveelheid metatese-produkte is teen 'n interne standaard bereken, en die funksionaliteit van die produkte was dieselfde is as dié van die substraat, naamlik 'n mono-onversadigde koolhidraat. Die vlam-ionisasiedetektor van die gaschromatograaf sal dus dieselfde sensitiwiteit toon vir die produkte en die reagense. 'n Responsfaktor van 1 is dus deurgaans gebruik vir die berekening van die massapersentasies vanuit die piekareas van die onderskeie gaschromatogramme.

3.6 Literatuurverwysings

1. C van Schalkwyk, *Die katalitiese sintese van lineêre alkene via 'n metatesereaksie*, PhD-Proefskrif, PU vir CHO, 2001, p 73
-

4 RESULTATE EN BESPREKING

4.1 Die *in situ* RuCl₃·xH₂O-katalisatorsisteem

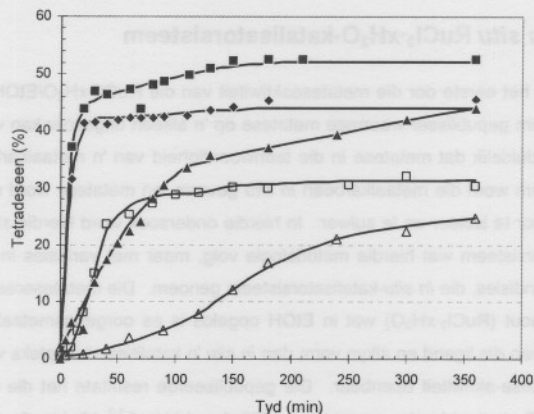
Nubel en Hunt¹ het eerste oor die metateseaktiwiteit van die RuCl₃·xH₂O/EtOH/H₂/BDD/ PCy₃-katalisatorsisteem gepubliseer waarmee metatese op 'n alkeen uitgevoer kan word. Vanuit die literatuur is dit duidelik dat metatese in die teenwoordigheid van 'n metaalkarbeen plaasvind.² In hierdie sisteem word die metaalkarbeen *in situ* gevorm, en metatese word uitgevoer sonder om die katalisator te isoleer en te suiwer. In hierdie ondersoek word hierdie sisteem, sowel as enige katalisatorsisteem wat hierdie metodologie volg, maar met variasies in die verskillende reagense en kondisies, die *in situ*-katalisatorsisteem genoem. Die metatesereaksie is uitgevoer deur 'n metaalsout (RuCl₃·xH₂O) wat in EtOH opgelos is as oorgangsmetaalbron te gebruik. Die byvoeging van die ligand en alkyn vorm dan *in situ* 'n katalitiese kompleks wat onder sekere kondisies metatese-aktiwiteit openbaar. Die gepubliseerde resultate het die optimisering van die sisteem by Ru-konsentrasie van meer as 1000 dpm beskryf.^{1,2} Vir hierdie ondersoek is laer konsentrasies gebruik ten einde tot die moontlike berekening van industriële kostes by te dra. Alhoewel die RuCl₃·xH₂O met EtOH gereageer het en nie slegs opgelos het nie, word deurgaans na die RuCl₃·xH₂O -oplossing verwys aangesien die werklike Ru-verbinding nie gekarakteriseer is nie.

Ter wille van vergelyking is 'n metatesereaksie met die Grubbs-katalisator (kyk 1) uitgevoer. Metatese van 1-okteen in die teenwoordigheid van die Grubbs-katalisator sonder enige oplosmiddels vind met gemak by kamertemperatuur sowel as hoër reaksietemperature plaas. 'n Vergelyking tussen die metatese van 1-okteen wat met die Grubbs-katalisator en die *in situ*-sisteem uitgevoer is, word in Figuur 4.1 getoon.

Die Grubbs-katalisator was beduidend meer aktief as die *in situ*-katalisatorsisteem. Met die Grubbs-katalisator is die maksimum omsetting vinniger bereik vir 'n gegewe temperatuur as wat met die *in situ*-sisteem bereik was. Verder is die omsettings wat met die Grubbs-katalisator bereik was groter as met die *in situ*-sisteem. Vir hierdie vergelyking is die katalisatorkonsentrasie vir beide gevalle as 'n massakonsentrasie bereken volgens Ru-inhoud. Die reaksies met die Grubbs-katalisator was sonder enige oplosmiddels uitgevoer. Met die *in situ*-sisteem is waterstof kontinuu deur die reaksiemengsel geborel. Ten einde die vergelyking tussen die twee sisteme so naby as moontlik aan mekaar te hou, was 'n kontinue Ar-borreling by die Grubbs-sisteem gebruik. Terwyl die H₂ in die *in situ*-sisteem aan die reaksie deelneem, help dit ook om

eteen uit die reaksiemengsel te verwyder. Ar-borreling het hierdie funksie by die reaksies met

die Grubbs-katalisator vervul.



Figuur 4.1 Primêre metateseproduk van 1-okteen in die teenwoordigheid van die Grubbs 1-katalisator en die *in situ* sisteem, $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ ($\text{Ru}:\text{PCy}_3:\text{BDD} = 1:2.5:10$, $[\text{Ru}] = 100 \text{ dpm}$).
 (\triangle *in situ* 50 °C \square *in situ* 80 °C \blacktriangle Grubbs 25 °C
 \blacklozenge Grubbs 60 °C \blacksquare Grubbs 80 °C)

Tydens die *in situ*-reaksie vind, soos met ander metatesereaksies, isomerisasie plaas met die gevolglike vorming van verskillende metateseprodukte. 'n Opsomming van die moontlike sekondêre produkte word in Tabel 4.1 getoon.³⁻⁵

Dit is bekend dat verskeie oorgangsmetaalkomplekse aktief vir alkeenisomerisasie is.^{1,6,7} Verskeie Ru-komplekse is aktief vir die isomerisasie van die dubbelbinding. Met Ru-gekataliseerde metatesereaksies word isomerisasie dus as newereaksie verwag. Aangesien isomerisasie vanaf 1-okteen na 3-okteen en 4-okteen geskied via 2-okteen, sal 3-okteen en 4-okteen slegs in beduidende hoeveelhede vorm indien beduidende hoeveelhede 2-okteen in die reaksiemengsel voorkom. Beduidende hoeveelhede 2-okteen sal slegs voorkom indien isomerisasie plaasvind sonder dat die gevormde 2-okteen deur metatese uit die reaksiemengsel verwyder word. Dit sal gebeur indien metatese ophou terwyl isomerisasie nog plaasvind, of indien isomerisasie tesame met metatese plaasvind as kompeterende reaksie en die isomeri-

Tabel 4.1 Moontlike reaksies van 1-okteen in die teenwoordigheid van metatesekatalisatore

Reaksie	Substrate	Produkte
1 Primêre metatiese ^a Homometatiese ^b	$C_7=C$	$C_7=C_7 + C=C$
2 Isomerisasie	$C_7=C$	$C_6=C_2$ $C_5=C_3$ $C_4=C_4$
3 Sekondêre metatiese ^c Homometatiese ^b Kruismetatiese ^d met isomerisasieprodukte	$C_m=C_n$ ^e $C_7=C + C_6=C_2$ $C_7=C + C_5=C_3$ $C_7=C + C_4=C_4$	$C_m=C_m + C_n=C_n$ $C_7=C_6 + C_7=C_2 +$ $C_6=C + C_2=C$ $C_7=C_5 + C_7=C_3 +$ $C_5=C + C_3=C$ $C_7=C_4 + C_4=C$
Kruismetatiese ^d van isomerisasieprodukte	$C_6=C_2 + C_5=C_3$ $C_6=C_2 + C_4=C_4$ $C_5=C_3 + C_4=C_4$	$C_2=C_3 + C_2=C_5 +$ $C_6=C_3 + C_6=C_5$ $C_2=C_4 + C_6=C_4$ $C_3=C_4 + C_5=C_4$

a. Primêre metatiese verwys na die vorming van die verlangde produkte 7-tetradeseen en eteen (PMP = primêre metateseprodukte)

b. Homometatiese verwys na die metatesereaksie waarin alkene van dieselfde tipe met mekaar reageer.

c. Sekondêre metatiese verwys na die die metatesereaksies waarin al die alkene buiten 7-tetradeseen tydens die reaksie gevorm word (SMP = sekondêre metateseprodukte).

d. Kruismetatiese verwys na die metatesereaksie waar alkene van verskillende tipes met mekaar reageer.

e. $m + n = 8$

sasiereaksie vinnig genoeg plaasvind dat die 2-okteen nie dadelik deur die metatesereaksie

verbruik word nie. Kruismetatese van 1-okteen met 2-okteen sal lei tot die vorming van beduidende hoeveelhede 6-trideseen en propeen, en selfmetatese van 2-okteen sal lei tot die vorming van 6-dodeseen en 2-buteen.

Met die *in situ*-sisteem is deurgaans lae hoeveelhede sekondêre metateseprodukte (SMP's) gevorm. Van al die moontlike SMP's het slegs trideseen tot 'n voldoende mate gevorm om met die GC-analises bepaal te kon word. In die meeste gevalle het minder as 1% trideseen gevorm, en was die selektiwiteit van die metatesereaksie na 7-tetradeseen hoër as 98%. Die vorming van trideseen en die selektiwiteit word dus slegs getoon in die enkele gevalle waar dit 'n meer beduidende invloed op die resultate gehad het.

Die gedrag van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{H}_2/\text{Alkyn}/\text{ligand}$ -katalisatorsisteem is ondersoek aan die hand van die volgende faktore:

- Die invloed van die tipe alkyn.
- Die invloed van die tipe fosfen.
- Die invloed van waterstofvloeï.
- Die invloed van die oplosmiddel gebruik vir $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, BDD en PCy_3 .

Die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{H}_2/\text{Alkyn}/\text{ligand}/\text{alkeen}$ -katalisatorsisteem is geoptimeer ten opsigte van 7-tetradeseenvorming met PCy_3 as ligand aan die hand van die volgende reaksiekondisies:

- Die invloed van reaksietemperatuur.
- Die invloed van ruteniumkonsentrasie.
- Die invloed van die Ru: PCy_3 -verhouding.
- Die invloed van die Ru:BDD-verhouding.

Die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{H}_2/\text{Alkyn}/\text{ligand}/\text{alkeen}$ -katalisatorsisteem is geoptimeer ten opsigte van 7-tetradeseenvorming met EP as ligand aan die hand van die volgende reaksiekondisies:

- Die invloed van reaksietemperatuur.
- Die invloed van ruteniumkonsentrasie.
- Die invloed van die Ru:EP-verhouding.
- Die invloed van die Ru:BDD-verhouding.

Die invloed van enkele bymiddels op die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{H}_2/\text{BDD}/\text{PCy}_3/1$ -okteen-katalisatorsisteem is bepaal ten einde enkele moontlike verbindings wat die metatesereaksie sal onderdruk te identifiseer. Aangesien verskeie oksigenate tydens Fischer-Tropsch-prosesse gevorm word en dus as onsuierhede in sodanige Fischer-Tropsch-snitte voorkom, is enkele

oksigenate as bymiddels bygevoeg ten einde te bepaal of hierdie oksigenate die katalisatorsisteem sal beïnvloed.

Volgens die gepubliseerde meganismes^{5,12-14} vorm 'n metaalhidried as die eerste stap vir karbeenvorming. Aangesien Brønsted-sure as protondonors optree, is die sure by die *in situ*-katalisatorsisteem gevoeg ten einde vas te stel of die teenwoordigheid van hierdie protone die hidriedvorming tot so 'n mate kan bevoordeel dat dit tot 'n groter metatese-aktiwiteit sal lei.

Die bymiddels wat ondersoek is, was etielheksielvinieler, bensokinoon, 2-oktenaal, water, 4-hekseen-3-oon, 1,5-heksadieen, 4-tolueensulfoonsuur, metaansulfoonsuur, asynsuur, soutsuur en trifluoroasynsuur.

Aangesien vir die meeste reaksies slegs een datapunt na meer as 500 min reaksietyd bepaal is, en hierdie datapunt in die meeste gevalle ooreengestem het met die datapunt by 500 min, is die resultate weergegee op 'n tydskaal van 0 – 500 min. In die geval van isomerisasie is die laaste datapunt beduidend, derhawe is isomerisasie op 'n tydskaal van 1 – 1400 min weergegee. In die enkele gevalle waar die laaste datapunt wel beduidend verskil het van die vorige datapunte, is hierdie uitsonderings in die teks gemeld.

4.2 Ondersoek na die faktore wat die *in situ*-reaksie beïnvloed

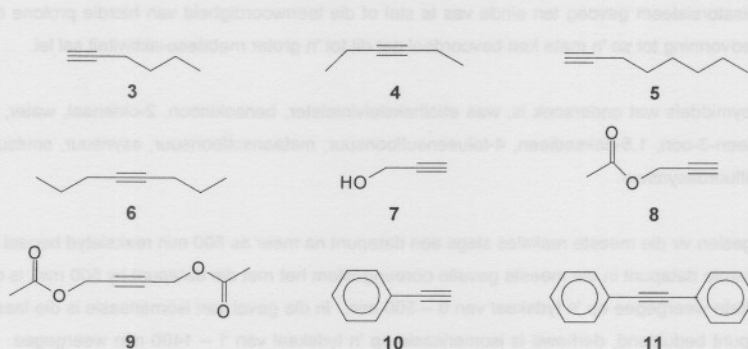
4.2.1 Die tipe alkyn

Volgens die meganisme in die literatuur beskryf,^{2,7,8} is 'n alkyn nodig vir die vorming van die karbeen wat as prekatalisator optree. Die meganisme soos beskryf toon dat 'n ongefunktionaliseerde, terminale alkyn ideaal behoort te wees vir hierdie reaksie,^{7,8} maar Nubel en Hunt¹ het gevind dat die dubbel-gefunktionaliseerde, simmetriese interne alkyn 2-butyne-1,4-dioldiasetaat (BDD) (9) die beste metatese-aktiwiteit gee. Caulton⁹ het met DFT-berekeninge die impak van die funksionalisering van die alkyn verduidelik, naamlik dat die elektronskenkende eienskappe van die funksionele groepe op die alkyn die tussenproduk stabiliseer, wat karbeenvorming aanhelp.

Ten einde die invloed van die tipe alkyn op die katalisatorsisteem te bepaal, is verskillende alkyne in metatesereaksies gebruik met PCy_3 as ligand. Die hoeveelheid Ru en PCy_3 is deurgaans konstant gehou en 'n molverhouding van Ru: PCy_3 :alkyn van 1:2.5:10 is gebruik. As ongefunktionaliseerde alkyne is 1-heksyn (3), 3-heksyn (4), 1-oktyn (5) en 4-oktyn (6) gekies. Alkyne met korter kettinglengtes is nie gebruik nie as gevolg van die lae kookpunte van hierdie alkyne. Die gefunktionaliseerde alkyne is sodanig gekies dat 'n interne alkyn gebruik is en 'n

terminale alkyne met 'n korter kettinglengte daarmee vergelyk is. Propargielalkohol is ook

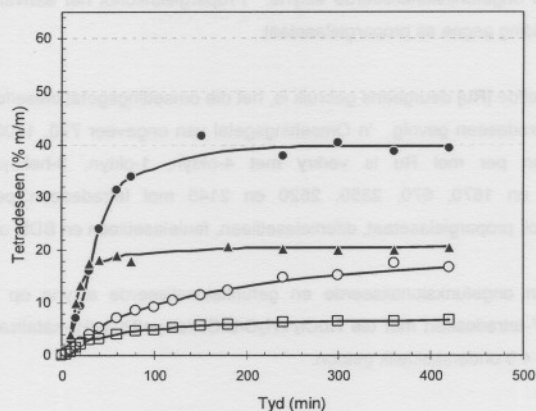
gebruik aangesien dit die alkohol is waaruit propargielasetaat berei is. Die gefunksionaliseerde alkyne wat gebruik is, was propargielalkohol (7), propargielasetaat (8), BDD (9), fenielasetileen (10), difenielasetileen (11).



Die invloed van ongefunksionaliseerde en gefunksionaliseerde alkyne op die vorming van 7-tetradeseen met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{alkyn}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem word in Figuur 4.2 en 4.3 onderskeidelik getoon.

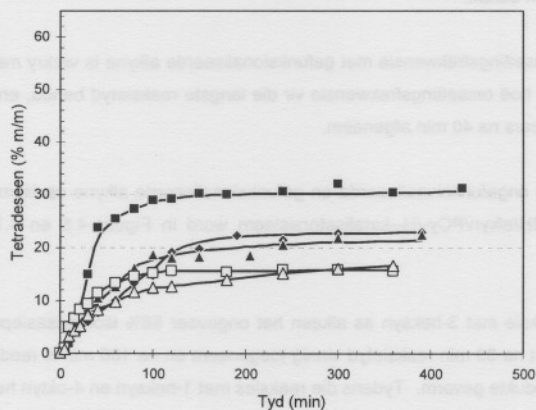
In die geval van ongefunksionaliseerde alkyne is die beste opbrengs van 7-tetradeseen met 1-heksyn verkry, gevolg deur 3-heksyn, 1-oktyn en 4-oktyn. Van al die alkyne wat getoets is het BDD die tweede beste opbrengs van 7-tetradeseen gelewer. BDD is wel deurgaans as alkyne gebruik, behalwe wanneer anders vermeld. In die geval van gefunksionaliseerde alkyne is die beste opbrengs van 7-tetradeseen met BDD verkry, gevolg deur fenielasetileen, difenielasetileen, propargielalkohol en propargielasetaat. Met BDD was die opbrengs van 7-tetradeseen bykans 10% hoër as met die ander gefunksionaliseerde alkyne. Verder het fenielasetileen en difenielasetileen bykans dieselfde opbrengs van 7-tetradeseen gelewer. Met propargielalkohol was ook dieselfde opbrengs 7-tetradeseen as met propargielasetaat verkry. Met BDD as alkyne was die opbrengs van 7-tetradeseen, naas dié verkry met 1-heksyn, die hoogste.

Die verskil tussen terminale en interne alkyne was groter vir die ongefunksionaliseerde alkyne as wat die geval was vir die gefunksionaliseerde alkyne. Die tipe funksionele groep het 'n beduidende invloed op die vorming van 7-tetradeseen gehad. Deur van verskillende



Figuur 4.2 Die invloed van ongefunktionaliseerde alkyne op die metase van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{alkyn}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem ($\text{Ru}:\text{PCy}_3:\text{alkyn} = 1:2.5:10$, $[\text{Ru}] = 100$ dpm, $T = 80$ °C).

(● 1-heksyn ▲ 3-heksyn ○ 1-oktyn □ 4-oktyn)



Figuur 4.3 Die invloed van gefunktionaliseerde alkyne op die metase van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{alkyn}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem ($\text{Ru}:\text{PCy}_3:\text{alkyn} = 1:2.5:10$, $[\text{Ru}] = 100$ dpm, $T = 80$ °C).

(■ BDD ◆ fenielaasetileen ▲ difenielaasetileen
□ propargielalkohol △ propargielasetaat)

gefunksionaliseerde alkyne gebruik te maak, is opbrengste verkry wat gewissel het van swakker

tot beter as die ongefunsionaliseerde alkyne. Propargielalkohol het aanvanklik tot vinniger metatiese aanleiding gegee as propargielasetaat.

Aangesien dieselfde [Ru] deurgaans gebruik is, het die omsettingsgetal dieselfde neiging as die vorming van tetradeseen gevolg. 'n Omsettingsgetal van ongeveer 770, 1800, 2200 en 4340 mol tetradeseen per mol Ru is verkry met 4-oktyn, 1-oktyn, 3-heksyn en 1-heksyn onderskeidelik, en 1670, 670, 2350, 2520 en 2145 mol tetradeseen per mol Ru met propargielalkohol, propargielasetaat, difenielasetileen, fenielasetileen en BDD onderskeidelik.

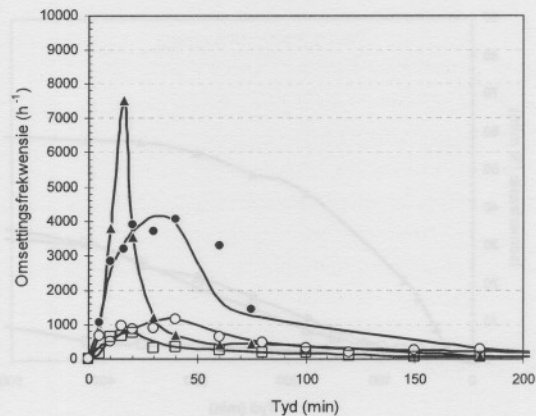
Die invloed van ongefunsionaliseerde en gefunsionaliseerde alkyne op die omsettings-frekwensie na 7-tetradeseen met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{alkyn}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem word in Figuur 4.4 en 4.5 onderskeidelik getoon.

Alkeenmetatiese met 3-heksyn as alkyn het die hoogste omsettingsfrekwensie van die ongefunsionaliseerde alkyne getoon, maar die maksimum is reeds na 15 min bereik en het vinnig afgeneem. Alkeenmetatiese met 1-heksyn as alkyn het 'n laer maksimum omsettings-frekwensie bereik, maar die piek was breër en die maksimum is eers na 40 min bereik. Die ander ongefunsionaliseerde alkyne het omsettingsfrekwensies van minder as een-derde van dié van 1-heksyn bereik.

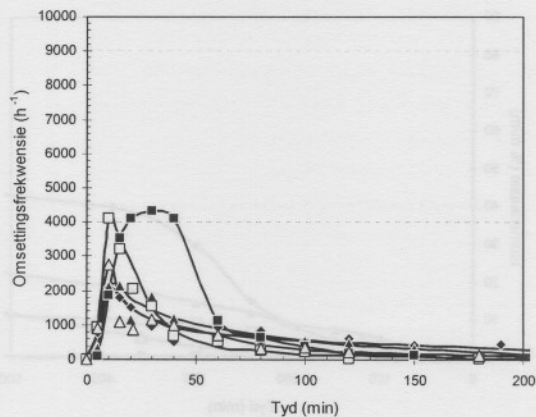
Die hoogste omsettingsfrekwensie met gefunsionaliseerde alkyne is verkry met BDD as alkyn. BDD het ook 'n hoë omsettingsfrekwensie vir die langste reaksietyd behou, en die omsettings-frekwensie het eers na 40 min afgeneem.

Die invloed van ongefunsionaliseerde en gefunsionaliseerde alkyne op isomerisasie met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{alkyn}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem word in Figuur 4.6 en 4.7 onderskeidelik getoon.

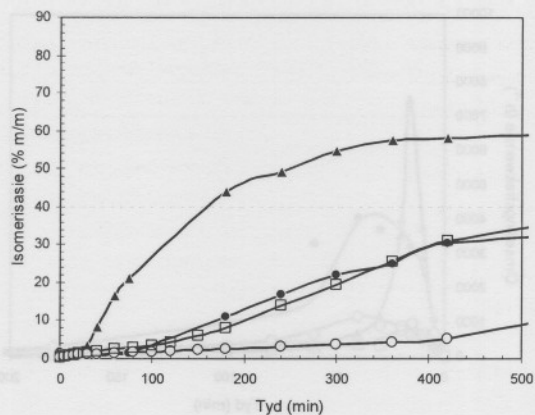
Tydens die reaksie met 3-heksyn as alkeen het ongeveer 58% isomerisasieprodukte gevorm. Isomerisasie het na 30 min reaksietyd vinnig toegeneem en na 180 min is reeds ongeveer 43% isomerisasieprodukte gevorm. Tydens die reaksies met 1-heksyn en 4-oktyn het ongeveer 30% isomerisasieprodukte gevorm. Vir die reaksie met 1-heksyn het isomerisasie na 80 min vinnig begin toeneem, terwyl dit vir die reaksie met 4-oktyn geleidelik begin toeneem het na 100 min reaksietyd. Vir die reaksie met 1-oktyn het isomerisasie bykans reglynig toegeneem vanaf ongeveer 0.9% na 10 min tot ongeveer 5.2% na 420 min.



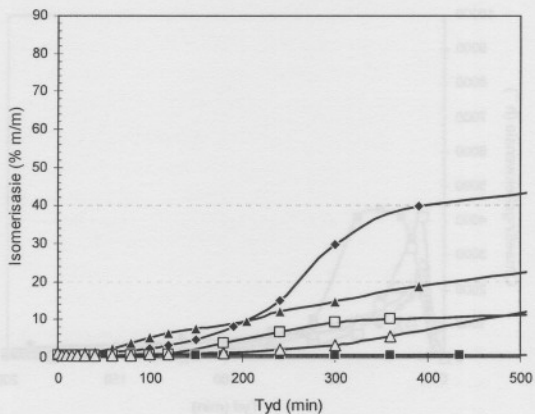
Figuur 4.4 Die invloed van die ongefunktionaliseerde alkyne op die omsettingsfrenkwensie van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{alkyn}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem (Ru:PCy₃:alkyn = 1:2.5:10, [Ru] = 100 dpm, T = 80 °C).
 (● 1-heksyn ▲ 3-heksyn ○ 1-oktyn □ 4-oktyn)



Figuur 4.5 Die invloed van die gefunktionaliseerde alkyne op die omsettingsfrenkwensie van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{alkyn}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem (Ru:PCy₃:alkyn = 1:2.5:10, [Ru] = 100 dpm, T = 80 °C).
 (■ BDD ◆ fenielaasetileen ▲ difenielaasetileen □ propargielalkohol △ propargielasetaat)



Figuur 4.6 Die invloed van die ongefunksionaliseerde alkyne op die isomerisasie van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{alkyn}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem ($\text{Ru}:\text{PCy}_3:\text{alkyn} = 1:2.5:10$, $[\text{Ru}] = 100 \text{ dpm}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$).
 (● 1-heksyn ▲ 3-heksyn ○ 1-oktyn □ 4-oktyn)



Figuur 4.7 Die invloed van die gefunksionaliseerde alkyne op die isomerisasie van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{alkyn}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem ($\text{Ru}:\text{PCy}_3:\text{alkyn} = 1:2.5:10$, $[\text{Ru}] = 100 \text{ dpm}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$).
 (■ BDD ◆ fenielasetileen ▲ difenielasetileen □ propargielalkohol △ propargielasetaat)

Tydens die reaksie met gefunksionaliseerde alkyne het ongeveer 0.5% isomerisasieprodukte binne die eerste 10 min reaksietyd gevorm. Tydens die reaksie met fenielasetileen as alkyne het ongeveer 39.8% isomerisasieprodukte gevorm en isomerisasie het geleidelik toegeneem met die reaksieverloop. Tydens die reaksie met difenielasetileen het isomerisasie bykans reglynig met tyd toegeneem vanaf ongeveer 2% na 60 min tot ongeveer 18.6% na 420 min. Reaksies met propargielalkohol en propargielasetaat as alkyne het ongeveer 10.6 en 5.4% isomerisasieprodukte onderskeidelik gevorm. Tydens die reaksie met BDD het die aanvanklike ongeveer 0.5% isomerisasieprodukte konstant gebly vir die totale verloop van die reaksie tot 420 min.

Die selektiwiteit van die metatesereaksies was hoog met al die alkyne gebruik, en het gewissel van ongeveer 97% vir 3-heksyn tot ongeveer 99.8% vir propargielalkohol, propargielasetaat en BDD. Die selektiwiteite wat gemeet is, was onderskeidelik ongeveer 99.2, 99.2, 98.5 en 97% vir 1-heksyn, 1-oktyn, 4-oktyn en 3-heksyn en ongeveer 99.8, 99.8, 98.6 en 98% vir propargielalkohol, propargielasetaat, BDD, difenielasetileen en fenielasetileen onderskeidelik.

Slegs geringe hoeveelhede trideseen is gevorm, naamlik 0.7, 0.4, 0.1 en 0.1% onderskeidelik vir die ongefunksionaliseerde alkyne 3-heksyn, 1-heksyn, 1-oktyn en 3-oktyn en ongeveer 0.5, 0.4, 0.05, 0.50 en 0.05% vir die gefunksionaliseerde alkyne difenielasetileen, fenielasetileen, propargielalkohol, propargielasetaat en BDD onderskeidelik.

Samevattend kan die tendense van die verskillende alkyne soos volg opgesom word:

- Die volgorde waarin die alkyne die vorming van tetradeseen verhoog het, was 1-heksyn > BDD > fenielasetileen > difenielasetileen = 3-heksyn = 1-oktyn > propargielalkohol = propargielasetaat > 4-oktyn.
- Die volgorde waarin die alkyne die maksimum omsettingsfrekwensies verhoog het, was 3-heksyn > BDD > propargielalkohol > 1-heksyn > propargielasetaat > fenielasetileen = difenielasetileen > 1-oktyn > 4-oktyn.
- Die volgorde waarin die alkyne die selektiwiteit van die metatesereaksie verhoog het, was propargielalkohol = BDD > propargielasetaat = 1-heksyn > fenielasetileen > 1-oktyn > 4-oktyn = 3-heksyn > difenielasetileen.
- Die volgorde waarin die alkyne die vorming van trideseen verhoog het, was 3-heksyn > difenielasetileen > fenielasetileen = 1-heksyn > 1-oktyn = 4-oktyn > propargielalkohol = propargielasetaat = BDD.

Tendense vir isomerisasie word nie hier aangetoon nie, aangesien die effek van die onderskeie alkyne op isomerisasie slegs gesien kan word deur die isomerisasieprofiel teen tyd te vergelyk

en absolute waardes min inligting bevat.

4.2.2 Die tipe fosfienligand

In die literatuur het Nubel en Hunt¹ gerapporteer dat verskillende fosfienligande ondersoek is vir die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{fosfien}/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem. Daar is bevind dat nie alle ligande ewe geskik is vir alkeenmetatase nie. Tydens hierdie studie is die ondersoek na ander fosfienligande uitgebrei deur een van die ligande wat deur Nubel en Hunt gebruik is te ondersoek en saam met PCy_3 te vergelyk met enkele ligande wat bekend is vir hoë aktiwiteit in hidroformileringsreaksies. Die ligande wat ondersoek is, was triisobutielfosfien, EP, Lim C18 en VCH. Laasgenoemde drie is tipiese hidroformileringsligande, bestaande uit bisikliese fosfienligande met alifatiese groepe wat hoër molekulêre massa aan die ligande verleen.

Die vorming van 7-tetradeseen verkry met die verskillende ligande met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{ligand}/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem by 'n Ru:Ligand-molverhouding van 1:2.5 word in Figuur 4.8 getoon.

Vir die reaksietyd soos gemeet het slegs reaksies met die EP-ligand hoeveelhede 7-tetradeseen gevorm wat vergelykbaar was met reaksies met PCy_3 as ligand. Die reaksie met triisobutielfosfien as ligand het 3% tetradeseen gevorm en vinnige deaktivering getoon. Die reaksie met LimC18 het 'n lae opbrengs van 1.4% gehad na 1400 min. 'n Addisionele reeks eksperimente met 'n Ru:L-molverhouding van 1:10 het in al die gevalle behalwe LimC18 minder 7-tetradeseen gevorm as by 'n Ru:L verhouding van 1:2.5. Die reaksie met LimC18 en 'n Ru:L-verhouding van 1:10 het 4.7% 7-tetradeseen gevorm na 1400 min, maar slegs 0.1% na 360 min. Aangesien die reaksie soveel stadiger was as reaksies met PCy_3 en EP, en die inisiëring so stadig was, is dit nie verder met LimC18 as ligand ondersoek nie. Die reaksie met EP as ligand het 'n vergelykbare hoeveelheid 7-tetradeseen gevorm as die reaksie met PCy_3 as ligand.

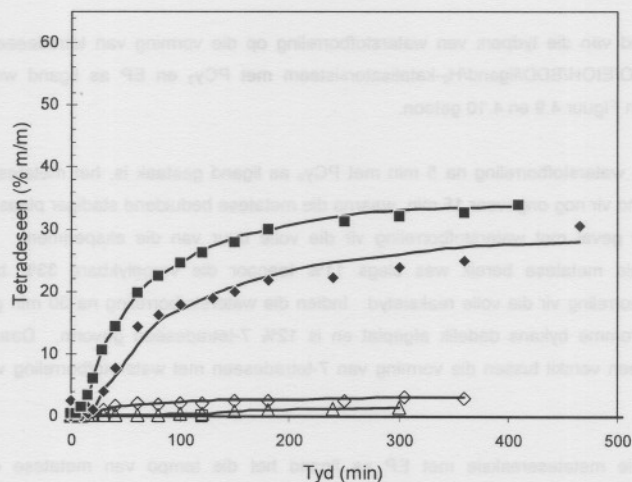
Die omsettingsgetalle en omsettingsfrekwensies was laag by die reaksies met al die ligande buiten EP en PCy_3 . Die maksimum omsettingsfrekwensie vir die reaksie met EP as ligand by 'n Ru:EP-molverhouding van 1:2.5 was ongeveer 1000 h^{-1} , en dié vir die reaksie met PiPr_3 as ligand was ongeveer 370 h^{-1} . Vir al die ander reaksies (met beide Ru:L-molverhoudings) was die maksimum omsettingsfrekwensies laer as 50 h^{-1} .

Die selektiwiteit was deurgaans hoog, behalwe in die geval waar EP as ligand gebruik is in 'n molverhouding van Ru:ligand = 1:10, waar die selektiwiteit gedaal het vanaf 99.3% na 100 min tot 88% na 1400 min. Hierdie lae selektiwiteit het gepaard gegaan met 'n lae 7-tetradeseen-

vorming (2.9%).

Minder as 0.1% trideseen het in al die gevalle gevorm. Tydens die metatesereaksie met $P(\text{Pr})_3$ as ligand in 'n Ru:ligand-molverhouding van 1:2.5 het 3.6% isomerisasieprodukte gevorm, terwyl 1.3% isomerisasieprodukte gevorm het tydens die reaksie met 'n Ru:ligand-molverhouding van 1:10. Tydens die metatesereaksie met Lim C18 in 'n Ru:ligand-molverhouding van 1:10 het 18.5% isomerisasieprodukte gevorm. Laasgenoemde isomerisasie was laag tydens die eerste 360 min van die reaksie, en het hoofsaaklik gedurende die laaste 1040 min van die reaksie plaasgevind. Vir al die ander reaksies het minder as 1% isomerisasieprodukte gevorm.

Opsommend is die volgende neigings dus waargeneem: Die hoeveelhede 7-tetradeseen gevorm, sowel as die maksimum omsettingsfrekwensies het afgeneem in die volgorde $\text{PCy}_3 > \text{EP} > \text{P}^i\text{Pr}_3 > \text{Lim C18} \approx \text{VCH}$. Die selektiwiteit was deurgaans hoog, met minder as 0.1% trideseen gevorm. Isomerisasie was laag gedurende die eerste 360 min van al die reaksies.



Figuur 4.8 Die invloed van die verskillende ligande op die metatese van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{ligand}/\text{H}_2$ -sisteem (Ru:ligand: BDD = 1:2.5:10, $[\text{Ru}] = 100 \text{ dpm}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$).
 (□ VCH ◇ $P^i\text{Bu}_3$ △ Lim C18 ◆ EP ■ PCy_3)

4.2.3 Die invloed van waterstof

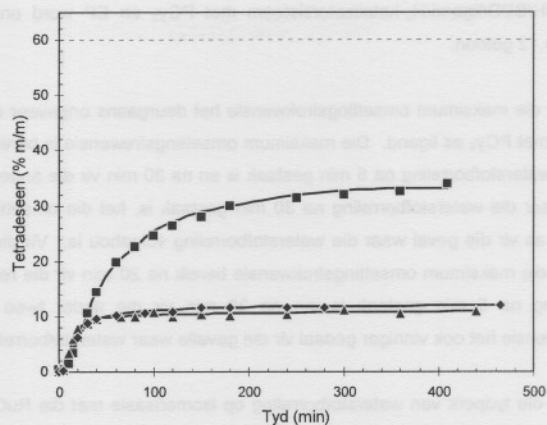
In die literatuur^{1,2} word gemeld dat waterstofgas kontinu tydens die metatesereaksie deur die reaksiemengsel geborrel is. Die rede hiervoor is dat die waterstof instrumenteel is in die vorming van die karbeen deur die vorming van 'n metaalhidried as tussenproduk te fasiliteer.^{6,8} 'n Ondersoek is gedoen om te bepaal of hierdie borreling vir die volle verloop van die reaksie nodig is. Hierdie ondersoek kan lig werp op die meganisme vir die vorming van die katalisator, sowel as die tempo waarteen die katalisator *in situ* vorm. Vanuit vergelykende reaksies is gevind dat reaksies met die Grubbs-katalisator vinniger plaasgevind het en 'n hoër omsetting bereik is as wat die geval was met die ekwivalente *in situ*-sisteem. Dit is moontlik toe te skryf daaraan dat die vorming van die karbeen die tempobepalende stap in die *in situ*-sisteem is. Indien wel, sou dit beteken dat die karbeenvorming deurlopend plaasvind tydens die verloop van die reaksie.

Ten einde die invloed van die waterstofborreling te bepaal, is drie metatesereaksies met PCy_3 as ligand en drie met EP as ligand uitgevoer. Die reaksies is onderskeidelik uitgevoer deur die waterstofborreling na 5 min te staak, na 30 min te staak en vir die volle verloop van die reaksie waterstof te borrel.

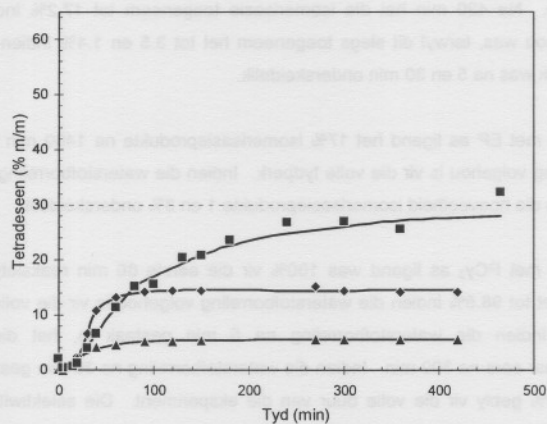
Die invloed van die tydperk van waterstofborreling op die vorming van tetradeseen met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{ligand}/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem met PCy_3 en EP as ligand word onderskeidelik in Figuur 4.9 en 4.10 getoon.

Indien die waterstofborreling na 5 min met PCy_3 as ligand gestaak is, het metatese normaal plaasgevind vir nog ongeveer 15 min, waarna die metatese beduidend stadiger plaasgevind het as vir die geval met waterstofborreling vir die volle duur van die eksperiment. Die totale hoeveelheid metatese bereik was slegs 11% teenoor die vergelykbare 33% bereik met waterstofborreling vir die volle reaksietyd. Indien die waterstofborreling na 30 min gestaak is, het die kromme bykans dadelik afgeplat en is 12% 7-tetradeseen gevorm. Daar was dus bykans geen verskil tussen die vorming van 7-tetradeseen met waterstofborreling vir 5 en 30 min nie.

Tydens die metatesereaksie met EP as ligand het die tempo van metatese onmiddellik afgeneem indien die waterstofborreling gestaak is. Indien die waterstofborreling na 5 min gestaak is, is slegs 5.5% 7-tetradeseen gevorm. Indien die waterstofborreling na 30 min gestaak was, is 14.2% 7-tetradeseen gevorm. Die effek van waterstofborreling was dus groter vir die reaksies met EP as ligand as vir die reaksies met PCy_3 as ligand.



Figuur 4.9 Die invloed van die tyd van waterstofborreling op die metatese van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem ($\text{Ru}:\text{PCy}_3:\text{BDD} = 1:2.5:10$, $[\text{Ru}] = 100$ dpm, $T = 80$ °C).
(■ volle reaksietyd ◆ 30 min ▲ 5 min)



Figuur 4.10 Die invloed van die tyd van waterstofborreling op die metatese van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -sisteem ($\text{Ru}:\text{EP}:\text{BDD} = 1:2.5:10$, $[\text{Ru}] = 100$ dpm, $T = 80$ °C).
(■ volle reaksietyd ◆ 30 min ▲ 5 min)

Die invloed van die tydperk van waterstofborreling op die omsettingsfrewensie met die

$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{ligand}/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem met PCy_3 en EP word onderskeidelik in Figuur 4.11 en 4.12 getoon.

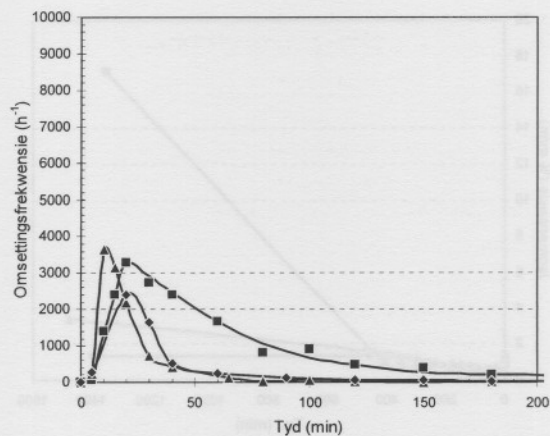
Die waarde van die maksimum omsettingsfrewensie het deurgaans ongeveer dieselfde gebly vir die reaksies met PCy_3 as ligand. Die maksimum omsettingsfrewensie is bereik na 10 min in die geval waar waterstofborreling na 5 min gestaak is en na 20 min vir die ander twee gevalle. Vir die geval waar die waterstofborreling na 30 min gestaak is, het die omsettingsfrewensie vinniger gedaal as vir die geval waar die waterstofborreling volgehou is. Vir die reaksies met EP as ligand is die maksimum omsettingsfrewensie bereik na 20 min vir die reaksie waar die waterstofborreling na 5 min gestaak is, en na 30 min vir die ander twee gevalle. Die omsettingsfrewensie het ook vinniger gedaal vir die gevalle waar waterstofborreling gestaak is.

Die invloed van die tydperk van waterstofborreling op isomerisasie met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{ligand}/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem met PCy_3 en EP word onderskeidelik in Figuur 4.13 en 4.14 getoon.

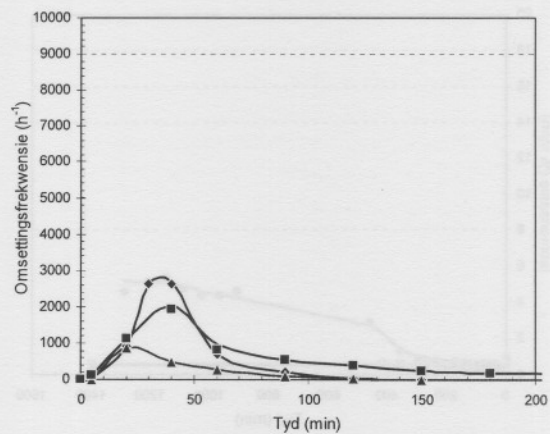
Die tydperk van waterstofborreling het min effek op isomerisasie gedurende die eerste 420 min van die reaksie met PCy_3 as ligand gehad. Die isomerisasie het ongeveer 1.3% bereik vir al drie die gevalle. Na 420 min het die isomerisasie toegeneem tot 17.2% indien waterstofborreling volgehou was, terwyl dit slegs toegeneem het tot 3.5 en 1.4% indien die waterstofborreling gestaak was na 5 en 30 min onderskeidelik.

Vir die reaksies met EP as ligand het 17% isomerisasieprodukte na 1400 min gevorm indien waterstofborreling volgehou is vir die volle tydperk. Indien die waterstofborreling gestaak is na 5 en 30 min was die hoeveelheid isomerisasieprodukte 1 en 3% onderskeidelik.

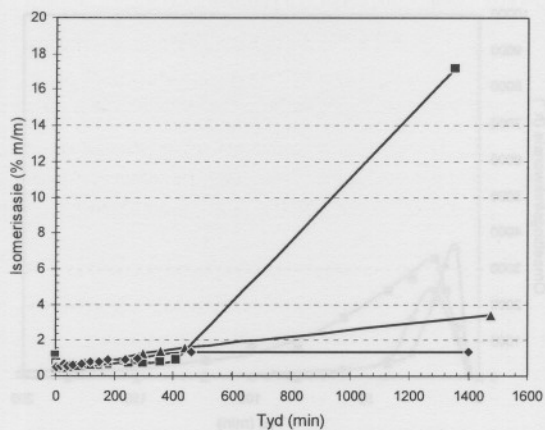
Die selektiwiteit met PCy_3 as ligand was 100% vir die eerste 60 min reaksietyd, waarna dit vinnig gedaal het tot 98.5% indien die waterstofborreling volgehou is vir die volle duur van die eksperiment. Indien die waterstofborreling na 5 min gestaak is, het dieselfde daling plaasgevind, maar eers na 300 min. Indien die waterstofborreling na 30 min gestaak is, het die selektiwiteit 100% gebly vir die volle duur van die eksperiment. Die selektiwiteit met EP as ligand was vir die eerste 90 min reaksietyd 100%, waarna dit vinnig gedaal het tot ongeveer 99.8% indien die waterstofborreling volgehou is vir 30 min of langer. Indien die waterstofborreling volgehou is vir die volle duur van die eksperiment, het die selektiwiteit verder tot 97% gedaal, terwyl dit konstant gebly het op 99.8% indien die waterstofborreling na 30 min gestaak is en 100% indien dit na 5 min gestaak is.



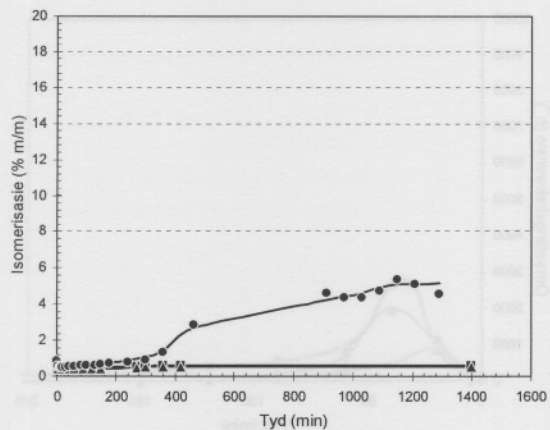
Figuur 4.11 Die invloed van die tyd van waterstofborreling op die omsettingsfrenkwensie van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem ($\text{Ru}:\text{PCy}_3:\text{BDD} = 1:2.5:10$, $[\text{Ru}] = 100 \text{ dpm}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$).
(■ volle reaksietyd ◆ 30 min ▲ 5 min)



Figuur 4.12 Die invloed van die tyd van waterstofborreling op die omsettingsfrenkwensie van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -sisteem ($\text{Ru}:\text{EP}:\text{BDD} = 1:2.5:10$, $[\text{Ru}] = 100 \text{ dpm}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$).
(■ volle reaksietyd ◆ 30 min ▲ 5 min)



Figuur 4.13 Die invloed van die tyd van waterstofborreling op die isomerisasie van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem ($\text{Ru}:\text{PCy}_3:\text{BDD} = 1:2.5:10$, $[\text{Ru}] = 100 \text{ dpm}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$).
 (■ volle reaksietyd ◆ 30 min ▲ 5 min)



Figuur 4.14 Die invloed van die tyd van waterstofborreling op die isomerisasie van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -sisteem ($\text{Ru}:\text{EP}:\text{BDD} = 1:2.5:10$, $[\text{Ru}] = 100 \text{ dpm}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$).
 (■ volle reaksietyd ◆ 30 min ▲ 5 min)

Die vorming van trideseen in reaksies met beide ligande was minder as 0.1% indien waterstofborreling nie vir die volle reaksieverloop volgehou is nie. Vir reaksies met PCy_3 as ligand is 0.1% trideseen gevorm en vir die reaksie met EP as ligand is 0.8% trideseen gevorm indien waterstofborreling vir die volle duur van die eksperiment volgehou is. In alle gevalle is minder as 0.1% trideseen gedurende die eerste 420 min van die reaksie gevorm.

Die effek van waterstofborreling op die katalisatorsisteem kan dus as volg opgesom word: Die metatiese-aktiwiteit van die sisteem het voortgeduur vir 'n beperkte tyd indien die waterstofborreling gestaak is gedurende die reaksieverloop, maar het gelei tot minder metatiese as wat die geval was met waterstofborreling gedurende die reaksieverloop. Hierdie verskynsel het ook gelei tot laer isomerisasie en hoër selektiwiteit indien die waterstofborreling gestaak was. Die grootte van die effek het verskil vir die twee ligande soos getoets.

4.2.4 Invloed van oplosmiddels

Die invloed van verskillende oplosmiddels is op die katalisatorsisteem bepaal. Uit die literatuur² is dit bekend dat die oplosmiddel vir $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 'n invloed op die alkeenmetatesereaksie uitoefen. Dit word verder voorgestel dat hierdie oplosmiddels nie alleen as oplosmiddels optree nie, maar wel met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ reageer. Vir hierdie studie is gekyk na die invloed van EtOH en MeCOOH as oplosmiddels vir $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, asook die invloed van CHCl_3 en PhCl as oplosmiddel vir BDD en PCy_3 . Die resultaat was nodig om die effek van CHCl_3 as alternatief vir PhCl op die reaksiesisteem te bepaal aangesien CDCl_3 'n geskikte oplosmiddel vir KMR-studies is. Vanuit resultate verkry met 'n verwysingsreaksie wat verskeie kere uitgevoer is, is uit die herhaalbaarheid van die reaksie met dieselfde voorraadoplossings, sowel as vars opgemaakte voorraadoplossings, gevind dat die voorraadoplossings stadig genoeg verouder het dat, alhoewel die kleur van die voorraadoplossing van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ binne die eerste 2 dae effens verander het (meer bruin geword het), veroudering van voorraadoplossings nie 'n invloed op metatiese gehad het nie. Voorraadoplossings kon oor 'n tydperk van so lank as 3 maande gebruik word. Die reaksies is uitgevoer met die onderstaande kombinasies van oplosmiddels:

- $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ opgelos in EtOH, BDD en PCy_3 opgelos in PhCl.
- $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ opgelos in EtOH, BDD en PCy_3 opgelos in CHCl_3 .
- $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ opgelos in MeCOOH, BDD en PCy_3 opgelos in PhCl.
- $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ opgelos in MeCOOH, BDD en PCy_3 opgelos in CHCl_3 .

Omdat die oplosmiddeleffekte ook ondersoek is met die oog op KMR-analises, is hierdie reaksies by 'n konsentrasie van 1250 dpm PCy_3 , wat hoog genoeg is vir sinvolle ^{31}P -KMR-analises, uitgevoer. Die reaksies is dus by 500 dpm Ru, 80 °C en 'n kontinue waterstofvloei

uitgevoer met 'n Ru:PCy₃:BDD-molverhouding van 1:2.5:10. Dieselfde konsentrasies is vir al die

oplosmiddels gebruik en geen addisionele oplosmiddel is by die reaksiemengsel gevoeg nie.

Die invloed van die verskillende oplosmiddelkombinasies op die vorming van 7-tetradeseen met die RuCl₃·xH₂O/oplosmiddel/BDD/PCy₃/H₂-katalisatorsisteem word in Figuur 4.15 getoon.

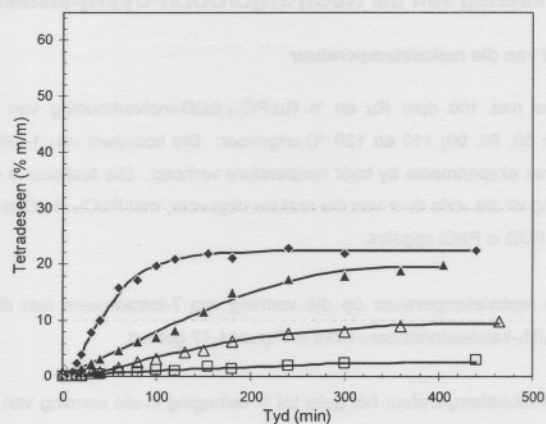
Vir hierdie eksperimente is van gesuiwerde 1-okteen vanaf 'n Fischer-Tropsch-bron gebruik gemaak. Hierdie 1-okteen was minder suiwer as die 1-okteen afkomstig vanaf eteenoligo-merisasieprosesse. Die resultate verkry met hierdie 1-okteen verskil van ooreenstemmende resultate met 1-okteen vanaf Aldrich. Die waardes verkry met hierdie "Fischer-Tropsch" 1-okteen kan dus nie direk met die ander data vergelyk word nie, maar die resultate van hierdie reeks eksperimente is wel onderling vergelykbaar. Die grootste onsuiverheid in die "Fischer-Tropsch" 1-okteen is met 'n GC as 2-okteen bepaal. Oksigenate kon moontlik ook voorkom.

Metatesereaksies met CHCl₃ as oplosmiddel vir die alkyn en ligand het aanleiding gegee tot die vorming van meer 7-tetradeseen as wat die geval was met PhCl as oplosmiddel. Metatesereaksies met MeCOOH as oplosmiddel vir RuCl₃·xH₂O was stadiger as die reaksies met EtOH as oplosmiddel vir RuCl₃·xH₂O, en minder 7-tetradeseen is gevorm.

Die invloed van die verskillende oplosmiddelkombinasies op die omsettingsfrekwensie met die RuCl₃·xH₂O/oplosmiddel/BDD/PCy₃/H₂-katalisatorsisteem word in Figuur 4.16 getoon.

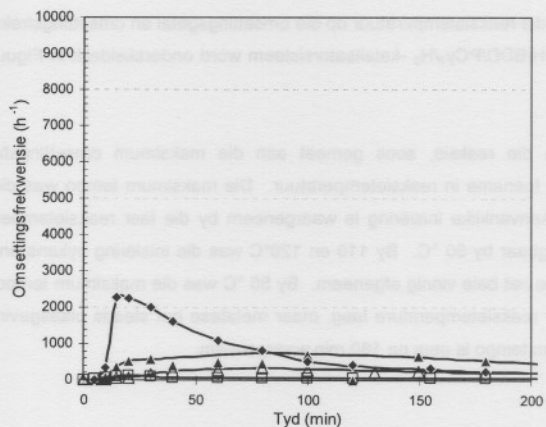
Die reaksie met RuCl₃·xH₂O opgelos in EtOH, en BDD en PCy₃ opgelos in CHCl₃ het die hoogste omsettingsfrekwensie getoon, gevolg deur die reaksie met RuCl₃·xH₂O opgelos in EtOH, en BDD en PCy₃ opgelos in PhCl. Die omsettingsfrekwensie vir die RuCl₃·xH₂O opgelos in MeCOOH, en BDD en PCy₃ opgelos in PhCl was hoër as dié vir RuCl₃·xH₂O opgelos in MeCOOH, en BDD en PCy₃ opgelos in CHCl₃. Beide hierdie omsettingsfrekwensies was laag in verhouding tot die reaksies met RuCl₃·xH₂O opgelos in EtOH.

Die verskillende oplosmiddelkombinasies het tot bykans dieselfde hoeveelheid isomerisasie met die RuCl₃·xH₂O/oplosmiddel/BDD/PCy₃/H₂-katalisatorsisteem gelei. Die selektiwiteit van al die reaksies met die onderskeie oplosmiddels was hoër as 99.3%. Trideseenvorming was in alle gevalle minder as 0.06%



Figuur 4.15 Die invloed van oplosmiddelkombinasies op die metatese van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem ($\text{Ru}:\text{PCy}_3:\text{BDD} = 1:2.5:10$, $[\text{Ru}] = 100 \text{ dpm}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$).

- ◆ RuCl_3 in etanol, PCy_3 en BDD in chloroform
- ▲ RuCl_3 in etanol, PCy_3 en BDD in chlorobenseen
- RuCl_3 in asynsuur, PCy_3 en BDD in chloroform
- △ RuCl_3 in asynsuur, PCy_3 en BDD in chlorobenseen



Figuur 4.16 Die invloed van oplosmiddelkombinasies op die omsettingsfrequentie van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem ($\text{Ru}:\text{PCy}_3:\text{BDD} = 1:2.5:10$, $[\text{Ru}] = 100 \text{ dpm}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$).

4.3 Optimisering van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem

4.3.1 Invloed van die reaksietemperatuur

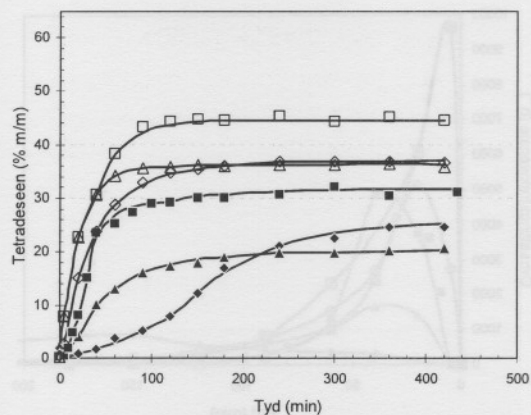
Metatesereaksies met 100 dpm Ru en 'n $\text{Ru}:\text{PCy}_3:\text{BDD}$ -molverhouding van 1:2.5:10 is by temperature van 50, 80, 90, 110 en 120 °C uitgevoer. Die kookpunt van 1-okteen (121.3 °C) het die uitvoer van eksperimente by hoër temperature verhoed. Die reaksies is deurgaans met waterstofborreling vir die volle duur van die reaksie uitgevoer, met $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in EtOH opgelos, en PCy_3 , EP en BDD in PhCl opgelos.

Die invloed van reaksietemperatuur op die vorming van 7-tetradeseen met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem word in Figuur 4.17 getoon.

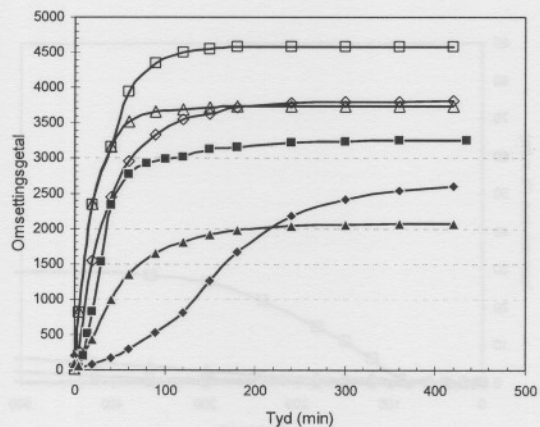
'n Verhoging in reaksietemperatuur het gelei tot 'n verhoging in die vorming van 7-tetradeseen. Die hoogste opbrengs is by 120 °C gevind. Die temperatuurgevoeligheid van die reaksie was verder in die reaksieverloop meer sigbaar. By 50 °C was die reaksieprofiel beduidend anders as by die ander temperature. Die reaksie het aanvanklik stadiger begin, maar die metatese-aktiwiteit was oor 'n langer tyd volgehou sodat die vorming van 7-tetradeseen aan die einde van die reaksie byna dieselfde was as by 80 °C. Dit het veroorsaak dat die netto metatese by 50 °C hoër was as by 70 °C. Hierdie resultaat is bevestig deurdat 'n soortgelyke resultaat verkry is vir die sisteem met EP as ligand.

Die invloed van die reaksietemperatuur op die omsettingsgetal en omsettingsfrequentie met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem word onderskeidelik in Figuur 4.18 en 4.19 getoon.

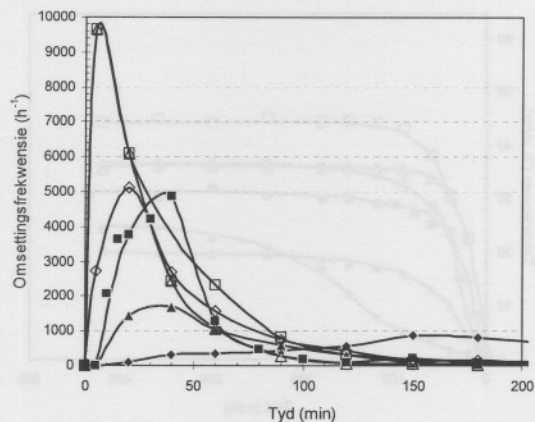
Die tempo van die reaksie, soos gemeet aan die maksimum omsettingsfrequentie, het toegeneem met toename in reaksietemperatuur. Die maksimum tempo was dieselfde vir 110 en 120 °C. 'n Aanvanklike inisiëring is waargeneem by die laer reaksietemperature, en was veral duidelik sigbaar by 50 °C. By 110 en 120 °C was die inisiëring bykans onmiddelik, maar die reaksietempo het baie vinnig afgeneem. By 50 °C was die maksimum tempo relatief tot die tempo by ander reaksietemperature laag, maar metatese het steeds plaasgevind na 250 min, en die maksimum tempo is eers na 180 min waargeneem.



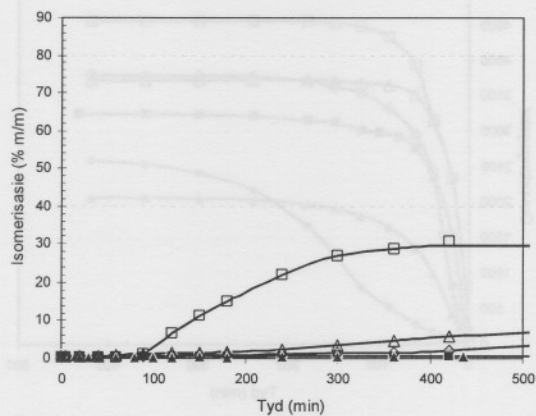
Figuur 4.17 Die invloed van die reaksietemperatuur op die metase van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem ($\text{Ru}:\text{PCy}_3:\text{BDD} = 1:2.5:10$, $[\text{Ru}] = 100 \text{ dpm}$).
 (◆ 50 °C ▲ 70 °C ■ 80 °C ◇ 90 °C △ 110 °C □ 120 °C)



Figuur 4.18 Die invloed van die reaksietemperatuur op die omsettingsgetal van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem ($\text{Ru}:\text{PCy}_3:\text{BDD} = 1:2.5:10$, $[\text{Ru}] = 100 \text{ dpm}$).
 (◆ 50 °C ▲ 70 °C ■ 80 °C ◇ 90 °C △ 110 °C □ 120 °C)



Figuur 4.19 Die invloed van die reaksietemperatuur op die omsettingsfrequentie van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem ($\text{Ru}:\text{PCy}_3:\text{BDD} = 1:2.5:10$, $[\text{Ru}] = 100 \text{ dpm}$).
 (◆ 50 °C ▲ 70 °C ■ 80 °C ◇ 90 °C △ 110 °C □ 120 °C)



Figuur 4.20 Die invloed van die reaksietemperatuur op die isomerisasie van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem ($\text{Ru}:\text{PCy}_3:\text{BDD} = 1:2.5:10$, $[\text{Ru}] = 100 \text{ dpm}$).
 (◆ 50 °C ▲ 70 °C ■ 80 °C ◇ 90 °C △ 110 °C □ 120 °C)

Die invloed van die reaksietemperatuur op isomerisasie met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem word in Figuur 4.20 getoon.

Isomerisasie was gering by reaksietemperature tot $80\text{ }^\circ\text{C}$ en ongeveer 0.5% isomerisasieprodukte is waargeneem aan die einde van die reaksie. By hoër reaksietemperature het isomerisasie sterk toegeneem, en is ongeveer 15.3% isomerisasieprodukte by 90 en $110\text{ }^\circ\text{C}$ gevorm. By $120\text{ }^\circ\text{C}$ is ongeveer 29.4% isomerisasieprodukte gevorm. Beduidende isomerisasie het veral na 60 min reaksietyd plaasgevind.

Die selektiwiteit het afgeneem met 'n toename in reaksietemperatuur en het gewissel tussen 99.5 en 100%. Die vorming van trideseen het toegeneem met 'n verhoging in reaksietemperatuur. By $120\text{ }^\circ\text{C}$ is egter slegs 0.2% trideseen gevorm, en by die ander temperature minder as 0.1% trideseen.

Die invloed van temperatuur op die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem kan as volg opgesom word. Die hoeveelheid 7-tetradeseen gevorm het toegeneem met 'n toename in reaksietemperatuur, met 'n gepaardgaande verhoging in die tempo van metatese, isomerisasie van 1-okteen en vorming van trideseen. Die tydperk waarvoor metatese waargeneem is, het afgeneem met 'n verhoging in temperatuur, terwyl die selektiwiteit min verander het met temperatuur.

4.3.2 Invloed van die [Ru]

Die invloed van [Ru] op die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem is ondersoek deur die hoeveelheid Ru te varieer met 'n konstante Ru:ligand:BDD-molverhouding van 1:2.5:10 by $80\text{ }^\circ\text{C}$. Die invloed van [Ru] op die katalisatorsisteem is ondersoek deur beide PCy_3 en EP as ligand te gebruik. Die resultate verkry met PCy_3 as ligand word eerste bespreek, gevolg deur die resultate met EP.

Die invloed van die [Ru] op die vorming van 7-tetradeseen met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem word in Figuur 4.21 getoon.

Die vorming van 7-tetradeseen het toegeneem met toename in [Ru]. Hierdie toename het verminder namate die [Ru] na meer as 200 dpm Ru verhoog is, en die 7-tetradeseen/Ru-konsentrasiekromme het meer beduidend afgeplat indien die konsentrasie verder vanaf 500 na 1380 dpm verhoog is.

Die invloed van [Ru] op die omsettingsgetal met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem word in Figuur 4.22 getoon.

Die omsettingsgetal toon die katalitiese effektiwiteit van die katalisatorsisteem in terme van effektiewe metaalgebruik. 'n Beduidend hoër effektiwiteit is bereik met 15 dpm Ru, waar 4200 mol 7-tetradeseen per mol Ru verkry is. By 1386 dpm Ru is slegs 250 mol 7-tetradeseen per mol Ru verkry. Die laer konsentrasie was dus 16 keer meer effektief in terme van ruteniummetaalverbruik.

Die invloed van [Ru] op die omsettingsfrekwensie met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem word in Figuur 4.23 getoon.

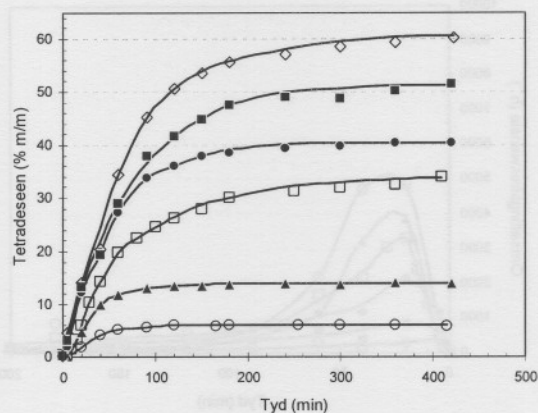
Die tempo van die metatesereaksie is ook konsentrasie-afhanklik. Die hoogste omsettingsfrekwensie is gevind by 'n lae [Ru]. Indien die konsentrasie verhoog is het die omsettingsfrekwensie afgeneem. Die maksimum omsettingsfrekwensies gemeet by 15, 50, 100, 200, 500 en 1380 dpm was onderskeidelik 5000, 4000, 3300, 2100, 845 en 400 h^{-1} .

Die invloed van [Ru] op isomerisasie met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem word in Figuur 4.24 getoon.

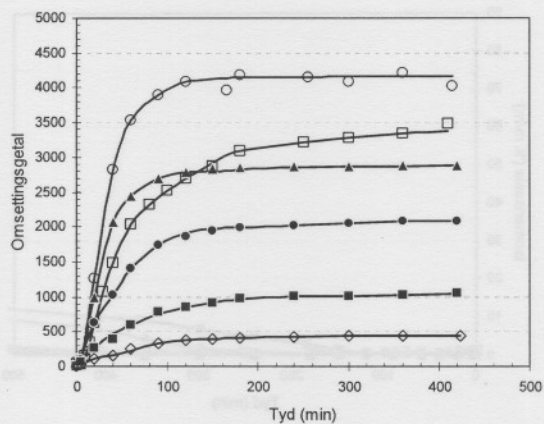
Beduidende isomerisasie het plaasgevind by [Ru] hoër as 100 dpm. Die grootste mate van isomerisasie is by 200 dpm Ru gevind. By 500 dpm Ru was die aanvanklike isomerisasie meer, maar die totale hoeveelheid isomerisasieprodukte was minder as by 200 dpm Ru. By 100 dpm Ru was die totale metatese en isomerisasie 50.7%. By 200 dpm Ru sowel as 500 dpm Ru was die totale isomerisasie en metatese 71%. By 1380 dpm Ru was die totale isomerisasie minder as by 500 dpm Ru met die totale isomerisasie en metatese 69.2%. Die totale isomerisasie en metatese het dus 'n maksimumwaarde van ongeveer 70% bereik. Indien meer metatese plaasvind het, was daar 'n ooreenstemmende verlaging in isomerisasie.

Die isomerisasie na 420 min en 1400 min was soos volg:

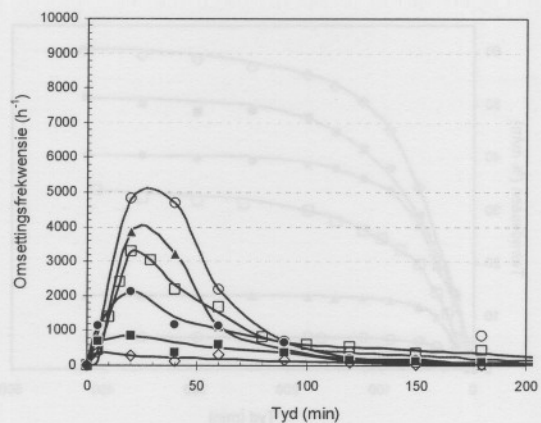
[Ru]/dpm	% na 420 min	% na 1400 min
15	0.87	1.7
50	0.55	1.1
100	0.92	17.19
200	7.19	31.5
500	9.13	21.8
1380	1.13	8.14



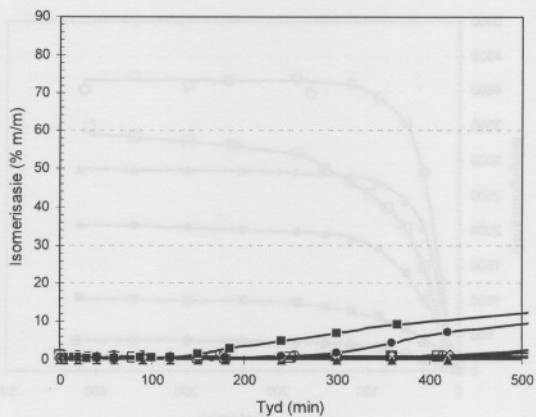
Figuur 4.21 Die invloed van die [Ru] op die metatese van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem ($\text{Ru}:\text{PCy}_3:\text{BDD} = 1:2.5:10$, $T = 80^\circ\text{C}$).
 (○ 15 dpm ▲ 50 dpm □ 100 dpm ● 200 dpm ■ 500 dpm ◇ 1380 dpm)



Figuur 4.22 Die invloed van die [Ru] op die omsettingsgetal van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem ($\text{Ru}:\text{PCy}_3:\text{BDD} = 1:2.5:10$, $T = 80^\circ\text{C}$).
 (○ 15 dpm ▲ 50 dpm □ 100 dpm ● 200 dpm ■ 500 dpm ◇ 1380 dpm)



Figuur 4.23 Die invloed van die [Ru] op die omsettingsfrequentie van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem ($\text{Ru}:\text{PCy}_3:\text{BDD} = 1:2.5:10$, $T = 80^\circ\text{C}$).
 (○ 15 dpm ▲ 50 dpm □ 100 dpm ● 200 dpm ■ 500 dpm ◇ 1380 dpm)



Figuur 4.24 Die invloed van die [Ru] op die isomerisasie van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem ($\text{Ru}:\text{PCy}_3:\text{BDD} = 1:2.5:10$, $T = 80^\circ\text{C}$).
 (○ 15 dpm ▲ 50 dpm □ 100 dpm ● 200 dpm ■ 500 dpm ◇ 1380 dpm)

Die invloed van [Ru] op die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem kan dus as volg opgesom word: Die vorming van 7-tetradeseen het toegeneem met 'n toename in [Ru], maar die toename was nie reglynig nie. Die omsettingsgetal en omsettingsfrewensie het afgeneem met 'n toename in [Ru]. Isomerisasie het ook toegeneem met 'n toename in [Ru], veral indien die [Ru] hoër as 100 dpm en die reaksietyd langer as 420 min was.

Die metatese-aktiwiteit van die reaksie het normaalweg binne 400 min opgehou. Gedurende hierdie tyd was daar min invloed van die [Ru] op selektiwiteit en was die selektiwiteit in alle gevalle hoër as 99.7%. In die geval van 200 dpm Ru het die selektiwiteit oornag tot 99.3% afgeneem.

Na 400 min reaksietyd was die hoeveelheid trideseen direk afhanklik van die [Ru]. Die grootste hoeveelheid trideseen, naamlik 0.16%, het gevorm met 1380 dpm Ru. Die vorming van trideseen by 'n konsentrasie van 200 dpm Ru het ooreengestem met die hoë mate van isomerisasie wat by hierdie konsentrasie gevind is. Die grafiek vir die vorming van trideseen teen reaksietyd het ongeveer dieselfde vorm gehad as die grafiek vir die vorming van tetradeseen teen reaksietyd (kyk Figuur 4.21).

4.3.3 Invloed van die Ru:PCy₃-molverhouding

Vir die Grubbs-katalisator (1) word die metatesekatalisator vanuit die bis-fosfienkarbeen gevorm wanneer een fosfienligand vanaf die metaalkern dissosieer^{1,2,7} om 'n beskikbare koördinasiepunt vir alkeenkoördinasie te lewer. In hierdie toestand vind deaktivering van die metatesekatalisator ook plaas deurdat 'n metatese-onaktiewe metaalverbinding vorm in plaas daarvan dat die volgende katalitiese siklus binnegegaan word.^{10,11} Deur 'n groter hoeveelheid ligand in die reaksiemengsel teenwoordig te hê, sal hierdie dissosiasie teengewerk word, maar indien te veel ligand teenwoordig is, kan die metatesereaksie sodanig vertraag word dat 'n laer opbrengs verkry word alvorens die katalisator gedeaktiveer het. Verder dui die reaksietempo van die *in situ*-sisteem relatief tot die Grubbs-katalisator daarop dat die vorming van die katalisator die tempobepalende reaksie is. Daar is dus altyd meer ligand teenoor katalisator teenwoordig as wat aangedui word deur die oorspronklike metaal:ligand-molverhouding. Die verhouding op enige gegewe tydstip van die reaksieverloop is dus onbekend, en slegs die oorkoepelende effek is waargeneem.

Die reaksies om die effek van die Ru:PCy₃-molverhouding te ondersoek is uitgevoer by 100 dpm Ru, 80 °C en met 'n vaste Ru:BDD-molverhouding van 1:10. Die Ru:PCy₃-molverhoudings ondersoek is, was 1:10, 1:6, 1:4, 1:3, 1:2.5, 1:1 en 1:0.5.

Die invloed van die Ru:PCy₃-molverhouding op die vorming van 7-tetradeseen met die RuCl₃·xH₂O/EtOH/BDD/PCy₃/H₂-katalisatorsisteem word in Figuur 4.25 getoon.

'n Verhoging in die hoeveelheid ligand relatief tot ruteniummetaal het tot 'n verhoging in die vorming van 7-tetradeseen tot by Ru:PCy₃ = 1:4 gelei. 'n Verdere verhoging in die PCy₃-inhoud het nie tot 'n verdere verhoging in die vorming van 7-tetradeseen gelei nie.

Die invloed van die Ru:PCy₃-molverhouding op die omsettingsgetal en omsettingsfrekwensie met die RuCl₃·xH₂O/EtOH/BDD/PCy₃/H₂-katalisatorsisteem word onderskeidelik in Figuur 4.26 en 4.27 getoon.

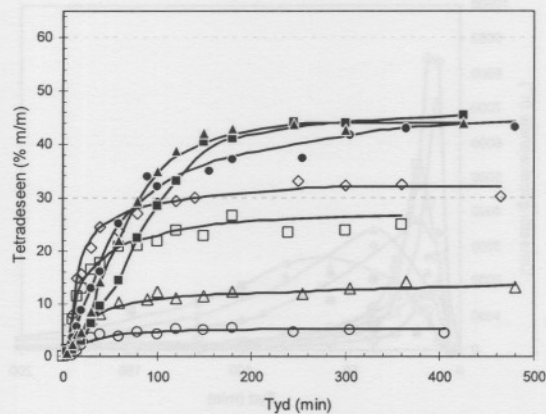
Die omsettingsfrekwensie het 'n maksimum by 'n Ru:PCy₃-molverhouding van 1:3 bereik. 'n Verdere verhoging in hierdie verhouding het gelei tot 'n afname in die maksimum frekwensie, wat egter na bereiking daarvan stadiger afgeneem het. Die maksimum omsettingsfrekwensie is reeds na ongeveer 10 min met 'n Ru:PCy₃-molverhouding van 1:2.5 bereik, terwyl dit met groter ligandhoeveelhede later in die reaksie bereik is. By 'n verhouding van 1:10 is die maksimum omsettingsfrekwensie na 40 min bereik.

Die invloed van die Ru:PCy₃-molverhouding op isomerisasie met die RuCl₃·xH₂O/EtOH/BDD/PCy₃/H₂-katalisatorsisteem word in Figuur 4.28 getoon.

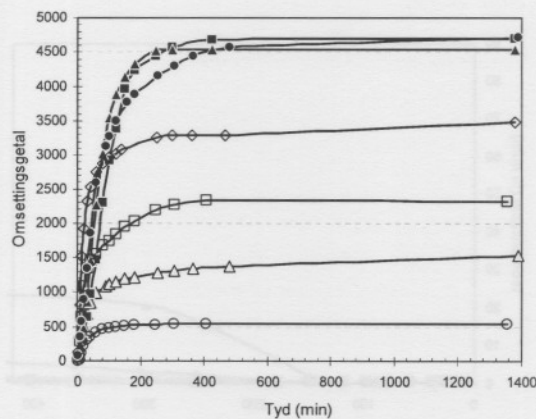
'n Toename in ligand relatief tot die metaal het tot 'n groter mate van isomerisasie van die 1-okteen na 2-okteen, 3-okteen en 4-okteen gelei. Die meeste isomerisasie het binne die eerste 420 min plaasgevind. Die hoeveelheid isomerisasie was soos volg:

Ru:PCy ₃	% na 420 min	% na 1400 min
1:0.5	0.61	0.68
1:1	0.87	1.56
1:2.5	1.38	2.46
1:3	1.13	1.68
1:4	4.57	8.41
1:6	0.59	1.81
1:10	23.4	27.4

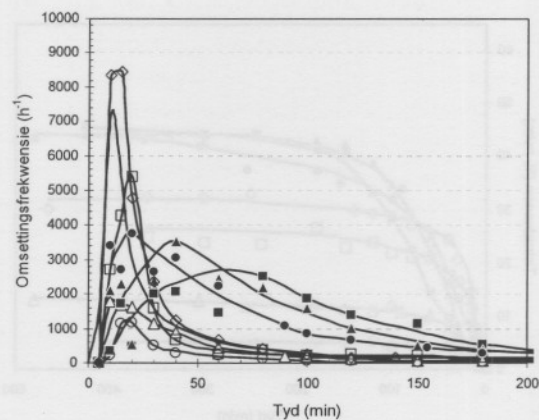
Die selektiwiteit van die reaksie het afgeneem met 'n toename in die hoeveelheid ligand. Die laagste selektiwiteit bereik was 99.7%, met 'n Ru:L-molverhouding van 1:10. Die vorming van trideseen het ooreengestem met die isomerisasie. Die hoeveelheid trideseen gevorm was laag, met 0.14% as die hoogste waarde vir 'n Ru:L-molverhouding van 1:10.



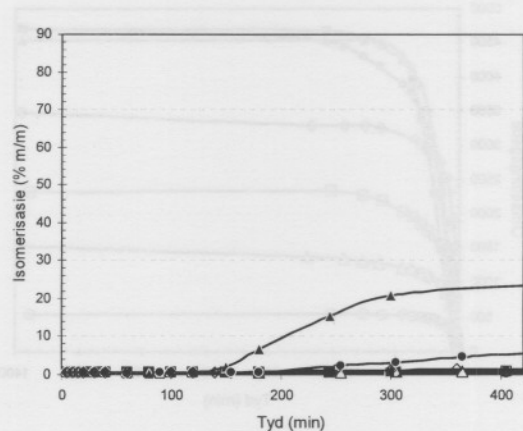
Figuur 4.25 Die invloed van die Ru:PCy₃-molverhouding op die metatese van 1-okteen in die teenwoordigheid van die RuCl₃·xH₂O/EtOH/BDD/PCy₃/H₂-sisteem (Ru:BDD = 1:10, [Ru] = 100 dpm, T = 80 °C).
(○ 1:0.5 △ 1:1 ◇ 1:2.5 □ 1:3 ● 1:4 ■ 1:6 ▲ 1:10)



Figuur 4.26 Die invloed van die Ru:PCy₃-molverhouding op die omsettingsgetal van 1-okteen in die teenwoordigheid van die RuCl₃·xH₂O/EtOH/BDD/PCy₃/H₂-sisteem (Ru:BDD = 1:10, [Ru] = 100 dpm, T = 80 °C).
(○ 1:0.5 △ 1:1 ◇ 1:2.5 □ 1:3 ● 1:4 ■ 1:6 ▲ 1:10)



Figuur 4.27 Die invloed van die Ru:PCy₃-molverhouding op die omsettingsfrequentie van 1-okteen in die teenwoordigheid van die RuCl₃·xH₂O/EtOH/BDD/PCy₃/H₂-sisteem (Ru:BDD = 1:10, [Ru] = 100 dpm, T = 80 °C).
(○ 1:0.5 △ 1:1 ◇ 1:2.5 □ 1:3 ● 1:4 ■ 1:6 ▲ 1:10)



Figuur 4.28 Die invloed van die Ru:PCy₃-molverhouding op die isomerisasie van 1-okteen in die teenwoordigheid van die RuCl₃·xH₂O/EtOH/BDD/PCy₃/H₂-sisteem (Ru:BDD = 1:10, [Ru] = 100 dpm, T = 80 °C).
(○ 1:0.5 △ 1:1 ◇ 1:2.5 □ 1:3 ● 1:4 ■ 1:6 ▲ 1:10)

Die invloed van die Ru:PCy₃-verhouding op die RuCl₃·xH₂O/EtOH/BDD/PCy₃/H₂-katalisatorsisteem kan dus as volg opgesom word: Die maksimum hoeveelheid 7-tetradeseen is by Ru:PCy₃ = 1:4 gevorm, en die maksimum omsettingsfrequentie is by Ru:PCy₃ = 1:3 na ongeveer 10 min bereik. 'n Verhoging in die hoeveelheid ligand het gelei tot 'n kleiner maksimum omsettingsfrequentie, met 'n gepaardgaande langer tydperk van metatese-aktiwiteit asook meer isomerisasie van 1-okteen. Die selektiwiteit het afgeneem met 'n toename in ligandinhoud, maar was steeds hoog.

4.3.4 Invloed van die Ru:BDD-molverhouding

Die effek van die metaal:alkynverhouding is bepaal deur die hoeveelheid alkyne (BDD) te varieer teenoor 'n vaste hoeveelheid metaal en ligand. Vanweë die gepubliseerde^{1,2} sukses van BDD as alkyne, in hierdie studie bevestig, is die metaal:alkyn-molverhouding getoets met BDD as alkyne en PCy₃ as ligand. Die Ru:BDD-molverhouding is gevarieer tussen 1:0 en 1:20, terwyl die Ru:PCy₃-molverhouding konstant gehou is op 1:2.5. Al die reaksies is uitgevoer met 100 ppm Ru en by 80 °C.

Die invloed van die Ru:BDD-molverhouding op die vorming van 7-tetradeseen met die RuCl₃·xH₂O/EtOH/BDD/PCy₃/H₂-katalisatorsisteem word in Figuur 4.29 getoon.

Die Ru:BDD-molverhouding het 'n beduidende invloed op die vorming van 7-tetradeseen gehad. Indien die Ru:BDD-molverhouding verhoog is vanaf 1:0 tot 1:5, is 'n verhoging in die vorming van 7-tetradeseen gevind. Indien die verhouding verhoog is tot 1:20 het die vorming van 7-tetradeseen verminder. Die invloed van die Ru:BDD-verhouding op die vorming van 7-tetradeseen was klein gedurende die eerste 20 min reaksie tyd, maar het 'n maksimumwaarde getoon by 'n verhouding van 1:5 na 420 min.

Die invloed van die Ru:BDD-molverhouding op die omsettingsgetal en die omsettingsfrequentie met die RuCl₃·xH₂O/EtOH/BDD/PCy₃/H₂-katalisatorsisteem word onderskeidelik in Figuur 4.30 en 4.31 getoon.

Die omsettingsfrequentie van die reaksie sonder BDD het 'n maksimumwaarde van ongeveer 3900h⁻¹ bereik na 10 min, waarna dit vinnig afgeneem het. Die maksimum omsettingsfrequenties is na 60 min vir die verhouding 1:5 bereik (ongeveer 2700 min⁻¹), en na 20 min vir verhoudings van 1:10 (ongeveer 2900) en 1:20 (ongeveer 2700) bereik. Met BDD het die frekwensies stadiger afgeneem as in die afwesigheid daarvan, en met 'n Ru:BDD-molverhouding van 1:10 het die omsettingsfrequentie die stadigste afgeneem.

Die invloed van die Ru:BDD-molverhouding op die isomerisasie met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem word in Figuur 4.32 getoon.

Die reaksie sonder BDD het die meeste isomerisasie gelewer, 67.9% van die 1-okteen is geïso-mereer. Dit het meegebring dat 78% van die 1-okteen gereageer het. Met 'n Ru:BDD-mol-verhouding van 1:5, 1:10 en 1:20 was die isomerisasie onderskeidelik 10.0, 0.4 en 1.6%.

Die invloed van die Ru:BDD-molverhouding op die metateseselektiwiteit met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem word in Figuur 4.33 getoon.

Sonder BDD was die selektiwiteit na tetradeseen 95%. Die selektiwiteite vir Ru:BDD-mol-verhoudings van 1:5, 1:10 en 1:20 was onderskeidelik 99.7, 99.8 en 99.8%.

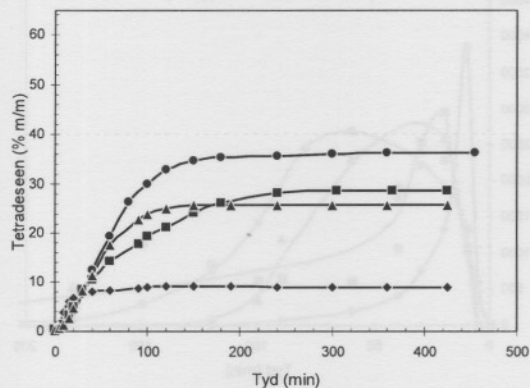
Die invloed van die Ru:BDD-molverhouding op die vorming van trideseen met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem word in Figuur 4.34 getoon.

Die vorming van trideseen het afgeneem met 'n toename in die hoeveelheid BDD in die reaksiemengsel. Die hoeveelheid trideseen gevorm by Ru:BDD-verhoudings van 1:0, 1:5, 1:10 en 1:20 was onderskeidelik 0.59, 0.13, 0.03 en 0.04%.

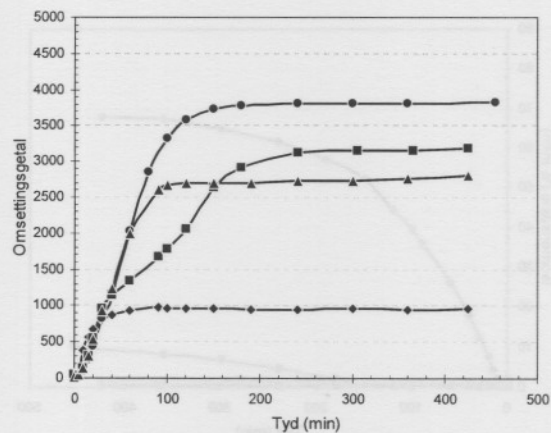
Die invloed van die Ru:BDD-molverhouding op die hoeveelheid BDD teenwoordig in die reaksiemengsel op 'n gegewe tydstep met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -katalisator-sisteem word in Figuur 4.35 getoon.

Die tempo waarmee die BDD in die reaksiemengsel minder geword het, was ongeveer dieselfde vir al die reaksies. Met 'n Ru:BDD-molverhouding van 1:5 het die hoeveelheid BDD afgeneem tot 0 na ongeveer 150 min. Met die hoër BDD-verhoudings het die hoeveelheid BDD tot aan die einde van die reaksie na 450 min nog afgeneem. Die afname in BDD het dus langer aangehou as wat die katalisatorsisteem metatese-aktief was, soos in Figuur 4.29 getoon.

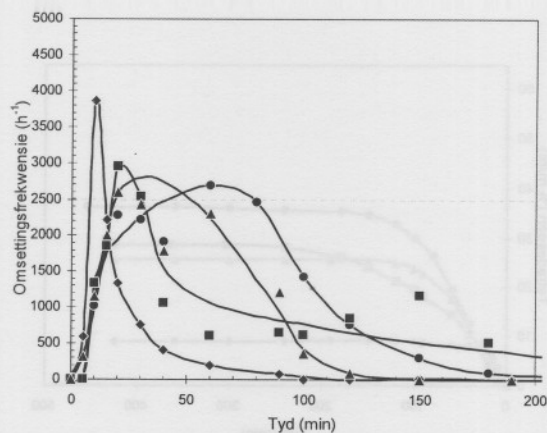
Die invloed van die Ru:BDD-molverhouding op $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -katalisator-sisteem kan dus as volg opgesom word: Die hoeveelheid 7-tetradeseen gevorm het 'n maksimum bereik by 'n Ru:BDD-verhouding van 1:5, en het effens afgeneem met 'n verdere verhoging in die hoeveelheid BDD. Die maksimum omsettingsfrenkwensies was ongeveer dieselfde vir al die Ru:BDD-verhoudings, maar is vinniger bereik met groter hoeveelhede BDD teenwoordig. 'n Toename in die hoeveelheid BDD het tot 'n verlaging in isomerisasie en trideseenvorming gelei. Die BDD is teen dieselfde tempo verbruik vir al die verhoudings soos getoets.



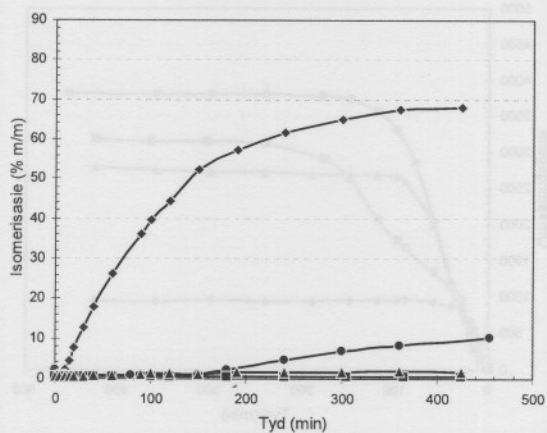
Figuur 4.29 Die invloed van die Ru:BDD-molverhouding op die metatiese van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem (Ru:PCy₃ = 1:2.5, [Ru] = 100 dpm, T = 80 °C).
(◆ 1:0 ● 1:5 ■ 1:10 ▲ 1:20)



Figuur 4.30 Die invloed van die Ru:BDD-molverhouding op die omsettingsgetal van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem (Ru:PCy₃ = 1:2.5, [Ru] = 100 dpm, T = 80 °C).
(◆ 1:0 ● 1:5 ■ 1:10 ▲ 1:20)



Figuur 4.31 Die invloed van die Ru:BDD-molverhouding op die omsettingsfrequentie van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem ($\text{Ru}:\text{PCy}_3 = 1:2.5$, $[\text{Ru}] = 100 \text{ dpm}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$).
 (◆ 1:0 ● 1:5 ■ 1:10 ▲ 1:20)



Figuur 4.32 Die invloed van die Ru:BDD-molverhouding op die isomerisasie van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem ($\text{Ru}:\text{PCy}_3 = 1:2.5$, $[\text{Ru}] = 100 \text{ dpm}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$).
 (◆ 1:0 ● 1:5 ■ 1:10 ▲ 1:20)

4.4 Optimisering van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -sisteem

4.4.1 Invloed van die reaksietemperatuur

Reaksies met 100 dpm Ru en 'n Ru:EP:BDD-molverhouding van 1:2.5:10 is by temperature van 50, 70, 80, 90 en 110 °C uitgevoer.

Die invloed van die reaksietemperatuur op die vorming van 7-tetradeseen met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem word in Figuur 4.36 getoon.

'n Verhoging in reaksietemperatuur het, net soos in die geval waar PCy_3 as ligand gebruik is, gelei tot 'n verhoging in die vorming van 7-tetradeseen. Die hoogste opbrengs van 7-tetradeseen is by 110 °C gevind. Die hoeveelheid 7-tetradeseen gevorm by die onderskeie reaksietemperature vergelyk goed met die waardes verkry met PCy_3 as ligand. Al die opbrengste van 7-tetradeseen het steeds opwaarts geneig aan die einde van die reaksieverloop, veral by temperature < 70 °C. Dit dui daarop dat 'n mate van metatese-aktiwiteit steeds aan die einde van die onderskeie reaksies teenwoordig was.

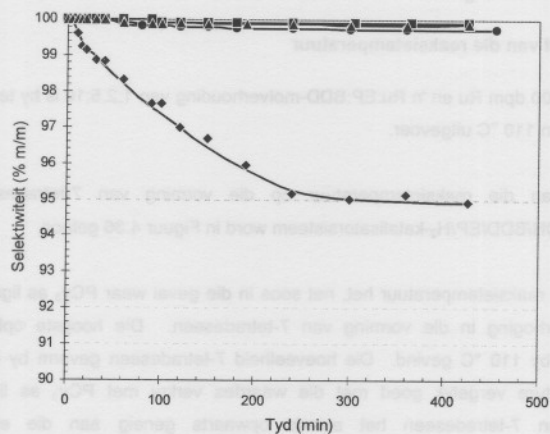
Die invloed van die reaksietemperatuur op die omsettingsfrekwensie met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem word in Figuur 4.37 getoon.

'n Lae maksimum omsettingsfrekwensie van 1000 h^{-1} is by 40 °C waargeneem. By 50 °C het hierdie waarde gestyg na 4900 h^{-1} , by 80 °C was dit 13500 h^{-1} en by 110 °C was dit 17 800 h^{-1} . Die omsettingsfrekwensie het vinniger gedaal by die hoër temperature en na 120 min was die omsettingsfrekwensie hoër by 50 °C as by 110 °C.

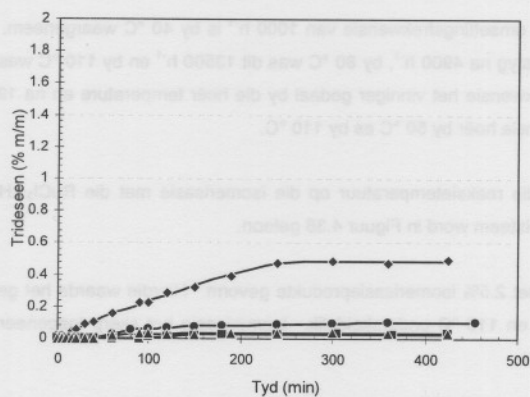
Die invloed van die reaksietemperatuur op die isomerisasie met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem word in Figuur 4.38 getoon.

Reeds by 50 °C het 2.5% isomerisasieprodukte gevorm. Hierdie waarde het gestyg na 9.1 en 31.0 % by 80 °C en 110 °C onderskeidelik. Isomerisasie het skerp toegeneem na ongeveer 180 min reaksietyd.

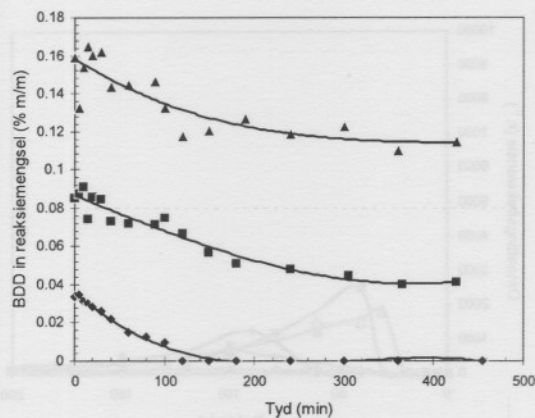
Die selektiwiteit van die reaksies het effens afgeneem met 'n toename in temperatuur. By 110 °C was die selektiwiteit steeds 98.8%. Die selektiwiteit het vinnig 'n minimumwaarde bereik en het nie verder afgeneem met verlengde reaksietye nie, maar was reeds laer as die selektiwiteit verkry met PCy_3 as ligand. Minder as 0.1% trideseen het gevorm by temperature < 80 °C. By 110 °C het meer trideseen gevorm (0.4%) as vir die vergelykende reaksie met PCy_3



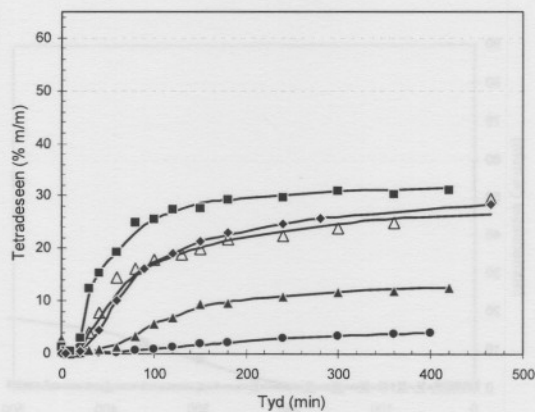
Figuur 4.33 Die invloed van die Ru:BDD-molverhouding op die metatiese-selektiwiteit van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem (Ru:PCy₃ = 1:2.5, [Ru] = 100 dpm, T = 80 °C).
(◆ 1:0 ● 1:5 ■ 1:10 ▲ 1:20)



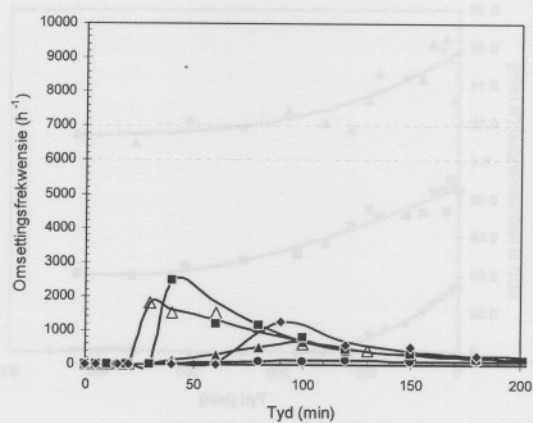
Figuur 4.34 Die invloed van die Ru:BDD-molverhouding op die vorming van trideseen vanaf 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem (Ru:PCy₃ = 1:2.5, [Ru] = 100 dpm, T = 80 °C).
(◆ 1:0 ● 1:5 ■ 1:10 ▲ 1:20)



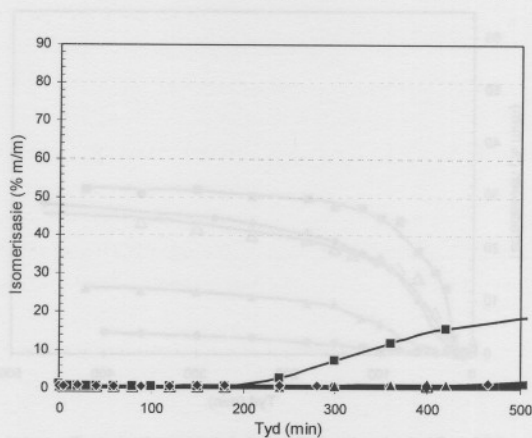
Figuur 4.35 Die afname in die [BDD] tydens die metatese van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem ($\text{Ru}:\text{PCy}_3 = 1:2.5$, $[\text{Ru}] = 100 \text{ dpm}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$).
($\text{Ru}:\text{BDD} = \blacklozenge 1:0$ $\bullet 1:5$ $\blacksquare 1:10$ $\blacktriangle 1:20$)



Figuur 4.36 Die invloed van die reaksietemperatuur op die metatese van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -sisteem ($\text{Ru}:\text{EP}:\text{BDD} = 1:2.5:10$, $[\text{Ru}] = 100 \text{ dpm}$).
($\bullet 40 \text{ }^\circ\text{C}$ $\blacktriangle 50 \text{ }^\circ\text{C}$ $\blacklozenge 70 \text{ }^\circ\text{C}$ $\triangle 80 \text{ }^\circ\text{C}$ $\blacksquare 110 \text{ }^\circ\text{C}$)



Figuur 4.37 Die invloed van die reaksietemperatuur op die omsettingsfrequentie van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -sisteem ($\text{Ru}:\text{EP}:\text{BDD} = 1:2.5:10$, $[\text{Ru}] = 100 \text{ dpm}$).
 (● 40 °C ▲ 50 °C ◆ 70 °C △ 80 °C ■ 110 °C)



Figuur 4.38 Die invloed van die reaksietemperatuur op die isomerisasie van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -sisteem ($\text{Ru}:\text{EP}:\text{BDD} = 1:2.5:10$, $[\text{Ru}] = 100 \text{ dpm}$).
 (● 40 °C ▲ 50 °C ◆ 70 °C △ 80 °C ■ 110 °C)

as ligand (0.1%). Hierdie waarde is steeds laag. Die hoër hoeveelheid trideseen wat by die hoër temperature gevorm het, het gepaard gegaan met meer metatese na 7-tetradeseen sodat die selektiwiteit steeds hoog was.

Die invloed van temperatuur op die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem kan dus as volg opgesom word: 'n Verhoging in reaksietemperatuur het gelei tot 'n verhoging in die vorming van 7-tetradeseen en trideseen, isomerisasie van 1-okteen, met 'n gepaardgaande verhoging in die maksimum omsettingsfrewensie en 'n toename in die tempo waarteen die omsettingsfrewensie gedaal het. Reeds by 50 °C het 2.5% isomerisasieprodukte gevorm. Die selektiwiteit van die reaksies het effens afgeneem met 'n toename in temperatuur, maar was by 110 °C 98.8%.

4.4.2 Invloed van die [Ru]

Aangesien beduidende metatese met EP as ligand verkry is by 50 °C, en hierdie ligand nie in die literatuur vir metatese met die *in situ*-sisteem beskryf is nie, is die effek van [Ru] vir hierdie ligand by 80 °C sowel as 50 °C ondersoek. Die effek van die [Ru] op die vorming van 7-tetradeseen is bepaal aan die hand van drie konsentrasies (100, 250 en 500 dpm Ru) by 50 °C en twee konsentrasies (100 en 500 dpm Ru) by 80 °C. Alhoewel die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem nie by hierdie kondisies geoptimeer was ten opsigte van Ru:ligand:BDD of temperatuur nie, was die invloed van [Ru] wel by hierdie kondisies ondersoek.

Die invloed van die [Ru] op die vorming van 7-tetradeseen by 80 °C met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem word in Figuur 4.39 getoon.

By 80 °C was daar 'n toename in metatese met 'n verhoging in die [Ru]. By 100 dpm Ru was die vorming van 7-tetradeseen ongeveer 23% en by 500 dpm het dit gestyg tot ongeveer 50%. Hierdie waardes stem goed ooreen met die ooreenstemmende waardes vir die PCy_3 -sisteem, naamlik ongeveer 33 en 51% onderskeidelik.

Die invloed van die [Ru] op die vorming van 7-tetradeseen by 50 °C met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem word in Figuur 4.40 getoon.

'n Verhoging in die [Ru] het gelei tot 'n verhoging in die vorming van 7-tetradeseen. Indien 'n reguitlyn deur die data gepas word, word 'n helling van 0.068 by 80 °C en 0.034 by 50 °C verkry. Die invloed van die [Ru] op die vorming van 7-tetradeseen was dus groter by die hoër temperatuur.

'n Vergelyking van die effek van die [Ru] op die vorming van 7-tetradeseen by verskillende reaksietye het getoon dat die effek van die [Ru] met tyd verander het. Indien die effek van die [Ru] gemeet word by 80 min reaksietyd, was die toename in metatase direk eweredig aan die [Ru]. Die kromming van die grafiek vir metatase na 20 min het egter getoon dat 'n hoër [Ru] tot vinniger insiëring van metatase gelei het, terwyl die grafiek vir metatase na 420 min getoon het dat daar 'n effense afplating in die vorming van 7-tetradeseen teen [Ru] was indien die [Ru] verhoog is. Dit stem ooreen met die waarneming met PCy_3 as ligand, waar 'n optimum [Ru] by ongeveer 500 dpm gevind is. Die afplating wat by die sisteem met PCy_3 as ligand gekry is, was baie minder sigbaar met EP as ligand vir die [Ru] in hierdie ondersoek.

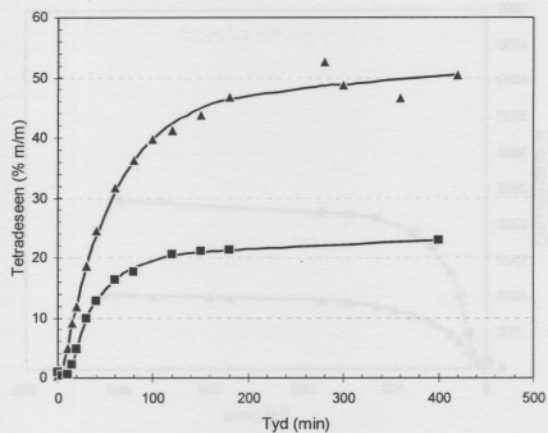
Die invloed van die [Ru] op die omsettingsgetal by 80 °C met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem word in Figuur 4.41 getoon en by 50 °C word in Figuur 4.42 getoon.

'n Toename in die [Ru] het tot 'n afname in omsettingsgetal by beide temperature gelei. By 80 °C is 16 900 mol tetradeseen gevorm per mol Ru (100 dpm Ru) en 7500 mol tetradeseen per mol Ru (500 dpm Ru). By 50 °C en 100, 250 en 500 dpm Ru is onderskeidelik 12 500, 7 500 en 4 700 mol tetradeseen gevorm per mol Ru.

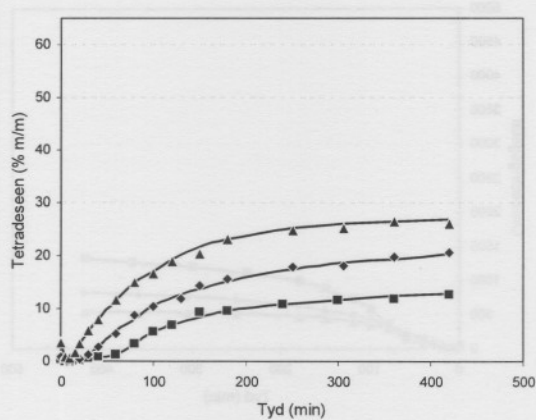
Die invloed van die [Ru] op die omsettingsfrekwensie by 80 °C met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem word in Figuur 4.43 getoon en by 50 °C in Figuur 4.44.

Die maksimum omsettingsfrekwensies gemeet by 80 °C, 100 en 500 dpm Ru was 23 500 en 7 500 h^{-1} onderskeidelik. Die maksimum omsettingsfrekwensies is na ongeveer dieselfde reaksietyd bereik. By beide konsentrasies het die frekwensie na 150 min afgeneem tot ongeveer 700 h^{-1} , waarna dit dieselfde was vir beide konsentrasies. By 50 °C was die invloed van die [Ru] groter op die reaksietyd wanneer die maksimum omsettingsfrekwensie bereik word as wat die [Ru] maksimum omsettingsfrekwensie beïnvloed het. By 50 °C en 500, 250 en 100 dpm Ru onderskeidelik het die omsettingsfrekwensie maksimumwaardes na ongeveer 20, 60 en 100 min bereik. Die omsettingsfrekwensies by hierdie konsentrasies was onderskeidelik 2800, 3500 en 5000 h^{-1} . Die katalisatorsisteem was oor 'n langer tyd aktief vir metatase, soos afgelei kon word vanuit 'n beduidende omsettingsfrekwensie wat vir 'n langer tyd gehandhaaf is, en die aktiwiteit het stadiger afgeneem as wat die geval was by die hoër temperature.

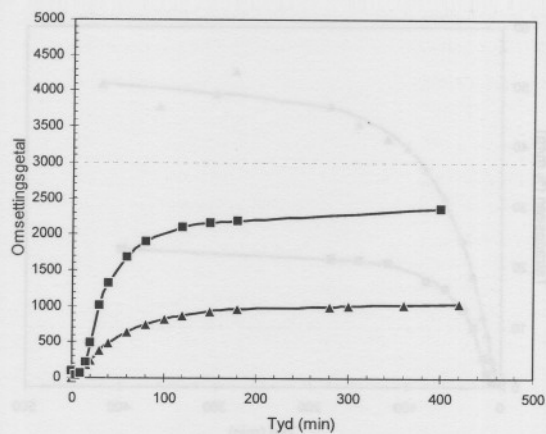
Die isomerisasie na 420 min reaksieverloop was bykans dieselfde vir beide temperature en verskillende konsentrasies. By 80 °C was die isomerisasie na 420 min ongeveer 1% by 100 sowel as 500 dpm Ru, en by 50 °C was die isomerisasie na 420 min onderskeidelik ongeveer 0,6, 0,8 en 1,2% by 100, 250 en 500 dpm Ru. Die isomerisasie by 500 dpm en 80 °C toon egter 'n beduidende toename na 420 min, wat nie die geval is by 100 dpm nie, en die



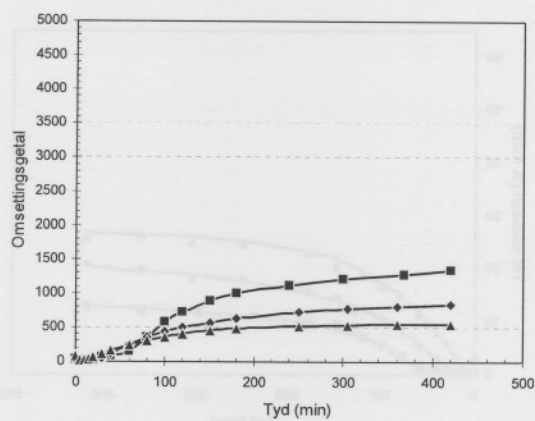
Figuur 4.39 Die invloed van die [Ru] op die metese van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -sisteem (Ru:EP:BDD = 1:2.5:10, $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$).
(■ 100 dpm ▲ 500 dpm)



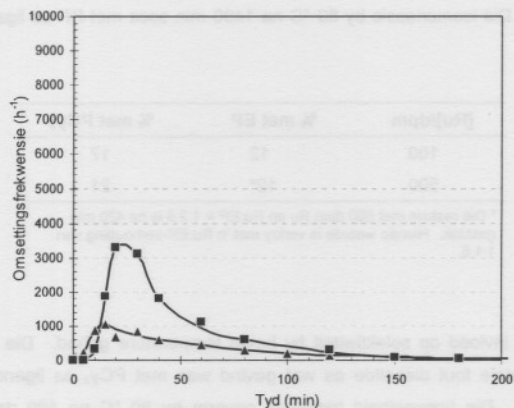
Figuur 4.40 Die invloed van die [Ru] op die metese van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -sisteem (Ru:EP:BDD = 1:2.5:10, $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$).
(■ 100 dpm ◆ 250 dpm ▲ 500 dpm)



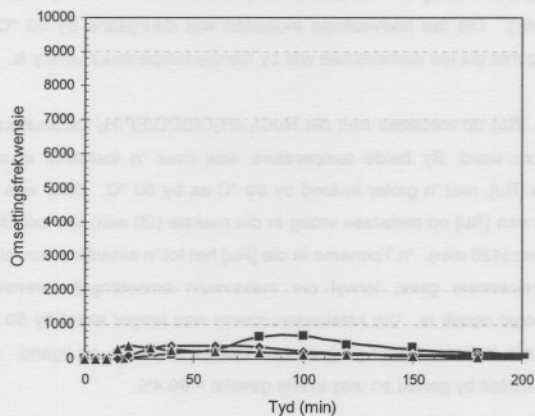
Figuur 4.41 Die invloed van die [Ru] op die omsettingsgetal van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -sisteem (Ru:EP:BDD = 1:2.5:10, $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$).
(■ 100 dpm ▲ 500 dpm)



Figuur 4.42 Die invloed van die [Ru] op die omsettingsgetal van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -sisteem (Ru:EP:BDD = 1:2.5:10, $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$).
(■ 100 dpm ◆ 250 dpm ▲ 500 dpm)



Figuur 4.43 Die invloed van die [Ru] op die omsettingsfrequentie van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -sisteem ($\text{Ru}:\text{EP}:\text{BDD} = 1:2.5:10$, $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$).
(■ 100 dpm ▲ 500 dpm)



Figuur 4.44 Die invloed van die [Ru] op die omsettingsfrequentie van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -sisteem ($\text{Ru}:\text{EP}:\text{BDD} = 1:2.5:10$, $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$).
(■ 100 dpm ◆ 250 dpm ▲ 500 dpm)

isomerisasie gemeet by 50 °C na 1400 min was onderskeidelik 0.8, 1.2 en 1.5% vir 100, 250 en 500 dpm Ru. Die isomerisasie by 80 °C na 1400 min soos met EP as ligand is laer as dié met PCy₃:

[Ru]/dpm	% met EP	% met PCy ₃
100	12	17
500	12*	21

* Die reaksie met 500 dpm Ru en Ru:EP = 1:2.5 is na 420 min gestaak. Hierdie waarde is verkry met 'n Ru:EP-verhouding van 1:1.5.

Die [Ru] het min invloed op selektiwiteit by beide temperature gehad. Die selektiwiteit was binne eksperimentele fout dieselfde as wat gevind was met PCy₃ as ligand en was in alle gevalle > 99.4%. Die hoeveelheid trideseen gevorm by 80 °C en 100 dpm Ru het goed ooreengestem met die hoeveelheid gevorm met PCy₃ as ligand (0.066% teenoor 0.065%), terwyl die waarde by 500 dpm en 80 °C effens hoër was (0.21% vir EP teenoor 0.11% vir PCy₃). Slegs klein hoeveelhede trideseen het by 50 °C gevorm. By die hoër konsentrasies het effens meer trideseen gevorm as by laer konsentrasies (0.04, 0.18 en 0.19% by 100, 250 en 500 dpm Ru onderskeidelik). Die lae hoeveelheid trideseen wat deurgaans by 50 °C verkry is, is in ooreenstemming met die lae isomerisasie wat by hierdie temperatuur verkry is.

Die invloed van [Ru] op metatese met die RuCl₃·xH₂O/BDD/EP/H₂-katalisatorsisteem kan dus as volg opgesom word: By beide temperature was daar 'n toename in metatese met 'n verhoging in die [Ru], met 'n groter invloed by 80 °C as by 50 °C. Daar was verder 'n verskil tussen die effek van [Ru] op metatese vroeg in die reaksie (20 min) teenoor die effek van [Ru] later in die reaksie (420 min). 'n Toename in die [Ru] het tot 'n afname in sowel omsettingsgetal as omsettingsfrekwensie gelei, terwyl die maksimum omsettingsfrekwensie na ongeveer dieselfde reaksietyd bereik is. Die katalisatorsisteem was langer aktief by 50 °C as by 80 °C. Isomerasie is min beïnvloed deur [Ru], en was laer as met PCy₃ as ligand. Die [Ru] het min invloed op selektiwiteit by gehad en was in alle gevalle > 99.4%.

4.4.3 Invloed van die Ru:EP-molverhouding

Vir die Grubbs-katalisator word die metatese-aktiewe spesie gevorm wanneer een ligand vanaf die metaalkern disosieer^{2,6} om 'n oop koördinasiepunt te vorm. In hierdie toestand vind een van die reaksies vir die deaktivering van die karbeen ook plaas.¹⁰ Deur 'n groter hoeveelheid ligand in die reaksiemengsel teenwoordig te hê, sal hierdie disosiasie teengewerk word, maar indien te veel ligand teenwoordig is, kan die metatesereaksie sodanig vertraag word dat 'n laer

opbrengs verkry word alvorens die katalisator gedeaktiveer het. Die optimum hoeveelheid ligand in die sisteem sal dus 'n funksie wees van sowel die koördinasiesterkte van die ligand as die steriese effekte van die gedeelte wat nie dissosieer nie. Die optimum hoeveelheid ligand is dus nie noodwendig dieselfde vir alle ligande nie. In die *in situ*-katalisatorsisteem word die metaalkompleks tydens die reaksie gevorm. Die vorming van die kompleks kan dus ook afhanklik wees van die elektroniese en steriese eienskappe van die ligand, wat 'n invloed kan hê op die optimum konsentrasie vir sowel vorming van die katalisator as metatase. Verder sal die tempo waarteen die karbeen vorm, 'n invloed hê op die hoeveelheid vry ligand wat in die reaksiemengsel beskikbaar is. Die optimum ligandinhoud van die *in situ*-katalisatorsisteem is dus ook bepaal vir EP as ligand deur die Ru:BDD-molverhouding sowel as [Ru] en temperatuur konstant te hou en die Ru:EP-molverhouding te varieer. Die Ru:EP-molverhoudings wat ondersoek is was 1:1, 1:1.5, 1:2, 1:2.5, 1:4 en 1:10. Die reaksies is by 80 °C en 100 dpm Ru uitgevoer.

'n Tweede reeks eksperimente is by 80 °C, 500 dpm Ru en Ru:EP-molverhoudings van 1:1, 1:1.5 en 1:2.5 uitgevoer. 'n Ru:BDD-molverhouding van 1:10 is in al die gevalle gebruik.

Vir enkele van die eksperimente is 'n addisionele reaksie onder identiese kondisies uitgevoer om die vorm van die isomerisasiekromme te bevestig. Die onderskeie ekstra datapunte is op die grafieke aangebring. Die herhaalbaarheid van die isomerisasie was sodanig dat hierdie punte by dié van vorige eksperimente gevoeg kon word. Die isomerisasiekromme het eers aan die einde van die reaksielopie afgeplat (na ongeveer 1200 min).

Die invloed van die Ru:EP-molverhouding op die vorming van 7-tetradeseen met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem by 100 dpm Ru word in Figuur 4.45 getoon en by 500 dpm Ru in Figuur 4.46.

Die hoeveelheid 7-tetradeseen by 100 dpm Ru gevorm, het stadig afgeneem vanaf 'n Ru:EP-molverhouding van 1:1 tot 1:2.5. Die hoeveelheid 7-tetradeseen wat by hierdie Ru-konsentrasie gevorm is, het skerp afgeneem indien die verhouding verder na 1:4 en 1:10 verhoog is. Met 'n Ru:EP-molverhouding van 1:10 het slegs 3% tetradeseen na 420 min gevorm. Die effek was veral sigbaar na 20 min, waar 16% tetradeseen gevorm het by 'n Ru:EP-molverhouding van 1:1, terwyl dieselfde hoeveelheid tetradeseen na 80 min gevorm het met 'n verhouding van 1:2.5. 'n Geringe mate van metatase-aktiwiteit is by al die verhoudings vir die tydperk 7 tot 24 h waargeneem.

Die invloed van die Ru:EP-molverhouding op die vorming van 7-tetradeseen was klein by

500 dpm Ru. Na 20 min was daar 'n reglynige omgekeerde verband tussen die EP/Ru-molverhouding en metatiese. Na 80 en 420 min was die verband nie meer reglynig nie. Die hoogste opbrengs is met 'n Ru:EP-molverhouding van 1:1 verkry, met geen verskil in opbrengs vir verhoudings van 1:1.5 en 1:2.5 nie.

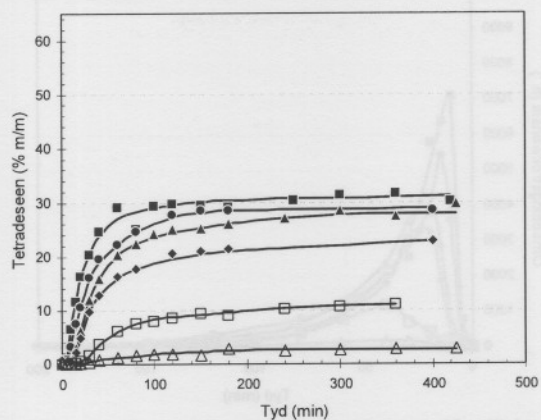
Die invloed van die Ru:EP-molverhouding op die omsettingsfrewensie met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ /EtOH/BDD/EP/ H_2 -katalisatorsisteem by 100 dpm Ru word in Figuur 4.47 getoon en by 500 dpm in Figuur 4.48.

'n Verhoging in die Ru:EP-molverhouding by 100 sowel as 500 dpm Ru het tot 'n verlaging in die maksimum omsettingsfrewensie gelei, en die reaksietyd wanneer die maksimum omsettingsfrewensie bereik is, was later by hoër Ru:EP-molverhoudings. Met 'n Ru:EP-molverhouding van 1:1 en 1:5 by 500 dpm Ru het die omsettingsfrewensie 'n aanvanklike vinnige inisiëring getoon, en is die maksimum omsettingsfrewensie reeds na 10 min bereik. Met 'n Ru:EP-molverhouding van 1:2.5 was die reaksie beduidend stadiger, en is die maksimum omsettingsfrewensie eers na 40 min bereik. Die omsettingsfrewensie het ook stadiger afgeneem by 'n Ru:EP-molverhouding van 1:2.5 as by die ander twee verhoudings.

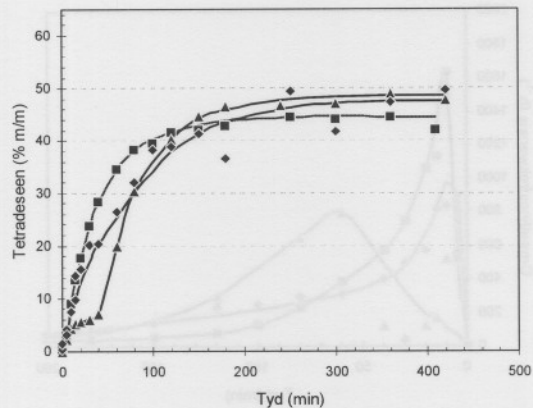
Die invloed van die Ru:EP-molverhouding op die isomerisasie met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ /EtOH/BDD/EP/ H_2 -katalisatorsisteem by 100 dpm Ru word in Figuur 4.49 getoon en by 500 dpm Ru in Figuur 4.50.

Die effek van die Ru:EP-molverhouding was meer prominent by isomerisasie as by metatiese. By 100 dpm Ru en 'n verhouding van 1:1 was die isomerisasie dieselfde as by 1:1.5. Die isomerisasie het 'n minimum bereik by 'n verhouding van 1:2 en 1:2.5 en het toegeneem indien die Ru:EP-molverhouding verder verhoog is. Die hoogste isomerisasie het by 'n verhouding van 1:10 plaasgevind. Isomerisasie het vinnig toegeneem na 60 min met 'n verhouding van 1:10, en na 80 min met 1:4. Met die ander Ru:EP-molverhoudings het isomerisasie eers beduidend na ongeveer 300 min toegeneem. By 500 dpm Ru was daar 'n sigbare verskil in isomerisasie tussen 'n Ru:EP-molverhouding van 1:1.5 en 1:2.5. Laagste isomerisasie is verkry by 'n Ru:EP-molverhouding van 1:2.5 (8.1%), en het toegeneem met 'n verlaging in die verhouding tot 21.7 (1:1.5) en 46.8% (1:1). Isomerisasie het skerp toegeneem na 300 min met 'n Ru:EP-molverhouding van 1:1 en na 420 min met Ru:EP-molverhoudings van 1:1.5 en 1:2.5.

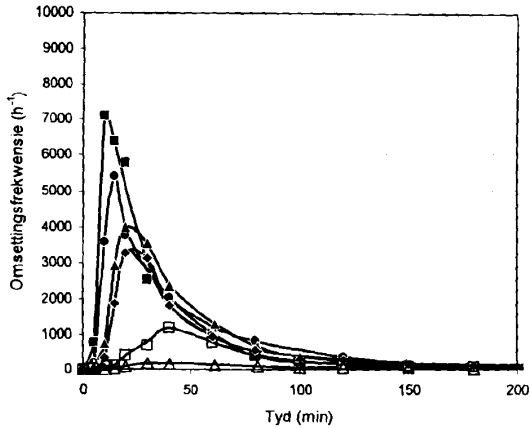
Die laagste selektiwiteit by 100 dpm Ru is gemeet met 'n Ru:EP-molverhouding van 1:10 (91.4%), gevolg deur 96.3% met 'n verhouding van 1:4. Met Ru:EP-molverhoudings van 1:1, 1:1.5, 1:2 en 1:2.5 was die selektiwiteite na 1400 min tussen 98.4 en 99.5%. In al hierdie



Figuur 4.45 Die invloed van die Ru:EP-molverhouding op die metatese van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -sisteem ($[\text{Ru}] = 100 \text{ dpm}$, $\text{Ru}:\text{BDD} = 1:10$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$).
 (■ 1:1 ● 1:1.5 ▲ 1:2 ◆ 1:2.5 □ 1:4 △ 1:10)

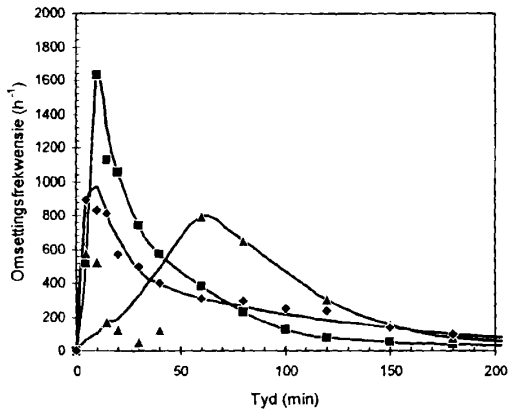


Figuur 4.46 Die invloed van die Ru:EP-molverhouding op die metatese van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -sisteem ($[\text{Ru}] = 500 \text{ dpm}$, $\text{Ru}:\text{BDD} = 1:10$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$).
 (■ 1:1 ◆ 1:1.5 ▲ 1:2.5)



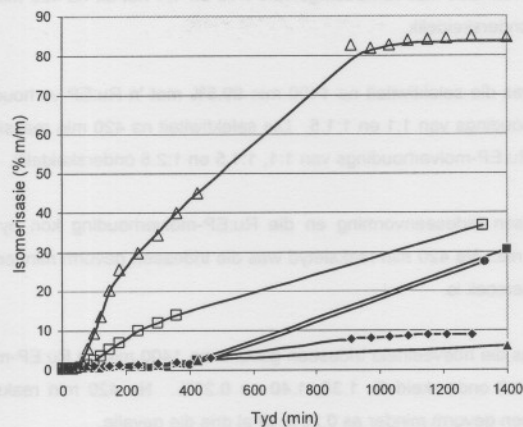
Figuur 4.47 Die invloed van die Ru:EP-molverhouding op die omsettingsfrequentie van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -sisteem ($[\text{Ru}] = 100 \text{ dpm}$, Ru:BDD = 1:10, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$).

(■ 1:1 ● 1:1.5 ▲ 1:2 ● 1:2.5 □ 1:4 △ 1:10)

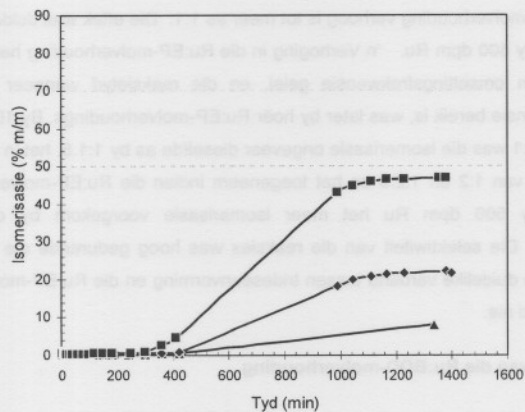


Figuur 4.48 Die invloed van die Ru:EP-molverhouding op die omsettingsfrequentie van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -sisteem ($[\text{Ru}] = 500 \text{ dpm}$, Ru:BDD = 1:10, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$).

(■ 1:1 ◆ 1:1.5 ▲ 1:2.5)



Figuur 4.49 Die invloed van die Ru:EP-molverhouding op die isomerisasie van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -sisteem ($[\text{Ru}] = 100 \text{ dpm}$, Ru:BDD = 1:10, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$).
 (■ 1:1 ● 1:1.5 ▲ 1:2 ◆ 1:2.5 □ 1:4 △ 1:10)



Figuur 4.50 Die invloed van die Ru:EP-molverhouding op die isomerisasie van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -sisteem ($[\text{Ru}] = 500 \text{ dpm}$, Ru:BDD = 1:10, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$).
 (■ 1:1 ◆ 1:1.5 ▲ 1:2.5)

reaksies was die selektiwiteit hoër as 99.6% na 420 min, en het dit eers later in die reaksies afgeneem. Vir die reaksies met verhoudings van 1:10 en 1:4 het dit na 420 min reeds gedaal tot 97.3 en 98.4% onderskeidelik.

By 500 dpm Ru was die selektiwiteit na 1400 min 99.5% met 'n Ru:EP-verhouding van 1:2.5, en 97.2% met verhoudings van 1:1 en 1:1.5. Die selektiwiteit na 420 min reaksietyd was 99.4, 99.6 en 99.7% vir Ru:EP-molverhoudings van 1:1, 1:1.5 en 1:2.5 onderskeidelik.

Geen verband tussen trideseenvorming en die Ru:EP-molverhouding kon by 100 dpm Ru waargeneem word nie. Na 420 min reaksietyd was die trideseen gevorm minder as 0.2% vir al die gevalle wat ondersoek is.

By 500 dpm Ru was die hoeveelheid trideseen gevorm na 1400 min by Ru:EP-molverhoudings van 1:1, 1:1.5 en 1:2 onderskeidelik 1.35, 1.40 en 0.23%. Na 420 min reaksietyd was die hoeveelheid trideseen gevorm minder as 0.23% vir al drie die gevalle.

Die invloed van die Ru:EP-molverhouding op die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem kan dus as volg opgesom word: Die grootste hoeveelheid metatase is met 'n Ru:EP-molverhouding van 1:1 gevind, en die hoeveelheid 7-tetradeseen gevorm het stadig afgeneem indien die Ru:EP-molverhouding verhoog is tot meer as 1:1. Die effek was duideliker sigbaar by 100 dpm Ru as by 500 dpm Ru. 'n Verhoging in die Ru:EP-molverhouding het tot 'n verlaging in die maksimum omsettingsfrequentie gelei, en die reaksietyd wanneer die maksimum omsettingsfrequentie bereik is, was later by hoër Ru:EP-molverhoudings. By 100 dpm Ru en 'n verhouding van 1:1 was die isomerisasie ongeveer dieselfde as by 1:1.5, het 'n minimum bereik by 'n verhouding van 1:2 en 1:2.5 en het toegeneem indien die Ru:EP-molverhouding verder verhoog is. By 500 dpm Ru het meer isomerisasie voorgekom by die laer Ru:EP-molverhoudings. Die selektiwiteit van die reaksies was hoog gedurende die eerste 420 min reaksietyd. Geen duidelike verband tussen trideseenvorming en die Ru:EP-molverhouding kon waargeneem word nie.

4.4.4 Invloed van die Ru:BDD-molverhouding

Die invloed van die alkyneinhoud op die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem is ondersoek deur reaksies met twee Ru:BDD-molverhoudings (1:5 en 1:10) by 'n Ru:EP-molverhouding van 1:2.5 by 80 °C uit te voer.

Die invloed van die Ru:BDD-molverhouding op die vorming van 7-tetradeseen met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem word in Figuur 4.51 getoon.

Met EP as ligand het die Ru:BDD-molverhouding bykans geen invloed op die vorming van 7-tetradeseen gedurende die eerste 300 min gehad nie. Na 300 min was die sisteem steeds aktief met 'n Ru:BDD-molverhouding van 1:10, terwyl geen verdere metatiese-aktiwiteit met 'n verhouding van 1:5 sigbaar was nie.

Die invloed van die Ru:BDD-molverhouding op die omsettingsfrewensie met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ /EtOH/BDD/EP/ H_2 -katalisatorsisteem word in Figuur 4.52 getoon.

Die verandering in die Ru:BDD-molverhouding het geen invloed op die omsettingsfrewensie gehad vir die twee verhoudings soos gemeet nie.

Die invloed van die Ru:BDD-molverhouding op die isomerisasie van 1-okteen met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ /EtOH/BDD/EP/ H_2 -katalisatorsisteem word in Figuur 4.53 getoon.

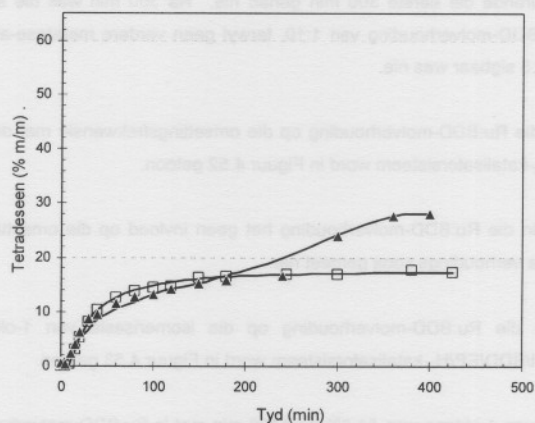
Die isomerisasie van 1-okteen was 51.8% na 1400 min met 'n Ru:BDD-molverhouding van 1:5. Met 'n Ru:BDD-molverhouding van 1:10 was dit 2% na 1400 min. Die ooreenstemmende waardes met PCy_3 as ligand was onderskeidelik 10 en 0.4%.

Die selektiwiteit na 1400 min was laer met 'n Ru:BDD-molverhouding van 1:5 as met 'n Ru:BDD-verhouding van 1:10. Na 1400 min was die selektiwiteit 96.1 en 99.7% met 'n Ru:BDD-verhouding van 1:5 en 1:10 onderskeidelik. Die selektiwiteit van die reaksie met 'n Ru:BDD-molverhouding van 1:5 het vanaf 240 min afgeneem en laer geword as die selektiwiteit van die reaksie met 'n verhouding van 1:10 in die ooreenstemmende tyd.

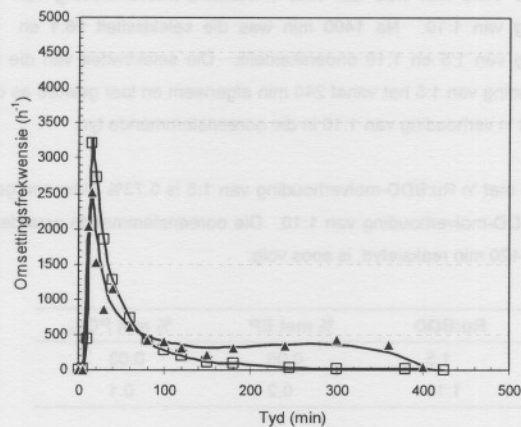
Tydens die reaksie met 'n Ru:BDD-molverhouding van 1:5 is 0.73% trideseen gevorm, teenoor 0.08% met 'n Ru:BDD-molverhouding van 1:10. Die ooreenstemmende waardes met PCy_3 as ligand, geneem na 420 min reaksietyd, is soos volg:

Ru:BDD	% met EP	% met PCy_3
1:5	0.06	0.03
1:10	0.2	0.1

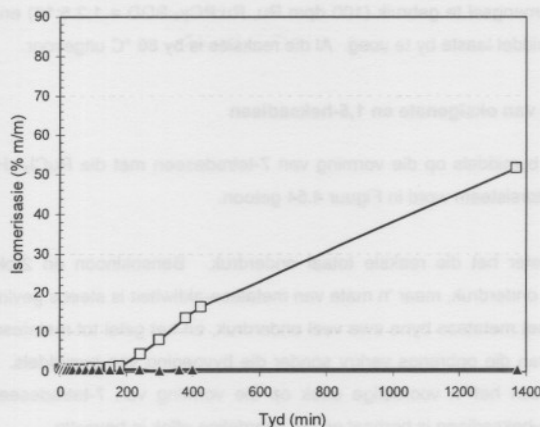
Die invloed van die Ru:BDD-molverhouding op die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ /EtOH/BDD/EP/ H_2 -katalisatorsisteem kan dus as volg opgesom word: 'n hoër Ru:BDD-verhouding het geen invloed op die hoeveelheid en tempo van metatiese gedurende die eerste 300 min gehad nie, maar het wel gelei tot 'n sisteem wat langer aktief was en het gelei tot minder isomerisasie van 1-okteen. 'n Groter hoeveelheid BDD in die reaksiesisteem het verder tot 'n hoër selektiwiteit gelei.



Figuur 4.51 Die invloed van die Ru:BDD-molverhouding op die metatese van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ /BDD/EP/ H_2 -sisteem ($[\text{Ru}] = 100 \text{ dpm}$, Ru:EP = 1:2.5, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$).
(□ 1:5 ▲ 1:10)



Figuur 4.52 Die invloed van die Ru:BDD-molverhouding op die omsettingsfrequentie van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ /BDD/EP/ H_2 -sisteem ($[\text{Ru}] = 100 \text{ dpm}$, Ru:EP = 1:2.5, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$).
(□ 1:5 ▲ 1:10)



Figuur 4.53 Die invloed van die Ru:BDD-molverhouding op die isomerisasie van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ /BDD/EP/ H_2 -sisteem ([Ru] = 100 dpm, Ru:EP = 1:2.5, T = 80 °C).
(□ 1:5 ▲ 1:10)

4.5 Die invloed van bymiddels op die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ /EtOH/BDD/ PCy_3 / H_2 -sisteem

Die invloed van verskillende bymiddels op die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ /EtOH/BDD/ PCy_3 / H_2 -katalisatorsisteem is ondersoek ten einde te bepaal watter van enkele van die verbindings wat normaalweg in 'n Fischer-Tropsch-alkeensnit gevind kan word, die katalisatorsisteem sal beïnvloed. Die metatesereaksie kan op twee maniere onderdruk word: eerstens deur die vorming van die karbeen te verhoed, en tweedens deur die katalisator te vergiftig. Aangesien slegs die vorming van 7-tetradeseen bepaal is, is tydens hierdie studie nie onderskeid tussen die twee oorsake getref nie.

Die hoofgroepe bymiddels wat ondersoek is, was oksigenate en sure. Die oksigenate wat ondersoek was, is etielheksielvinoleter, bensokinoon, 2-oktenaal, water en 4-hekseen-3-oon. As enkele koolwaterstof is 1,5-heksadien ondersoek. Die sure wat ondersoek is, was 4-tolu eensulfoonsuur, trifluormetaansulfoonsuur, metaansulfoonsuur, asynsuur, soutsuur en trifluoroasynsuur.

Ten einde die effek van die bymiddels duidelik sigbaar te maak, is 'n oormaat van 1% (m/m teenoor 1-okteen) gebruik. Daar was dus 'n beduidende moloormaat bymiddel relatief tot Ru in

die reaksiemengsel teenwoordig. Al die eksperimente met bymiddels is uitgevoer deur 'n optimum reaksiemengsel te gebruik (100 dpm Ru, Ru:PCy₃:BDD = 1:2.5:10) en die berekende hoeveelheid bymiddel laaste by te voeg. Al die reaksies is by 80 °C uitgevoer.

4.5.1 Invloed van oksigenate en 1,5-heksadiene

Die invloed van bymiddels op die vorming van 7-tetradeseen met die RuCl₃·xH₂O/EtOH/BDD/PCy₃/H₂-katalisatorsisteem word in Figuur 4.54 getoon.

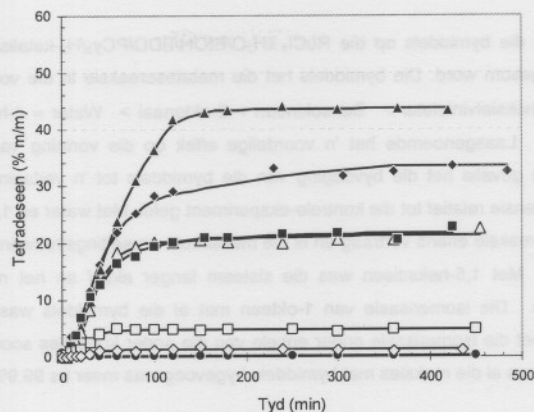
Etielheksielvinieler het die reaksie totaal onderdruk. Bensokinoon en 2-oktenaal het die reaksie grootliks onderdruk, maar 'n mate van metatese-aktiwiteit is steeds gevind. Water en 4-hekseen-3-oon het metatese byna ewe veel onderdruk, en het gelei tot metatesopbrengste van ongeveer 60% van die opbrengs verkry sonder die byvoeging van bymiddels. Die byvoeging van 1,5-heksadiene het 'n voordelige effek op die vorming van 7-tetradeseen gehad. Die resultaat met 1,5-heksadiene is herhaal en die voordelige effek is bevestig.

Die invloed van bymiddels op die omsettingsfrewensie met die RuCl₃·xH₂O/EtOH/BDD/PCy₃/H₂-katalisatorsisteem word in Figuur 4.55 getoon.

In al die gevalle het die byvoeging van die bymiddels tot 'n verlagings in maksimum omsettingsfrewensie relatief tot die kontrole-eksperiment gelei. Die maksimum omsettingsfrewensie is in al die gevalle behalwe met water en 1,5-heksadiene na ongeveer dieselfde tyd, naamlik 20 min, bereik. Met water is die aanvanklike reaksie effens vertraag en is die maksimum omsettingsfrewensie na ongeveer 40 min bereik. Met 1,5-heksadiene is die maksimum omsettingsfrewensie na 40 min bereik, maar die sisteem was langer aktief en het na 180 min nog aktiwiteit getoon. Hierdie langer aktiwiteit het aanleiding tot die vorming van meer 7-tetradeseen na die volle reaksieverloop gegee.

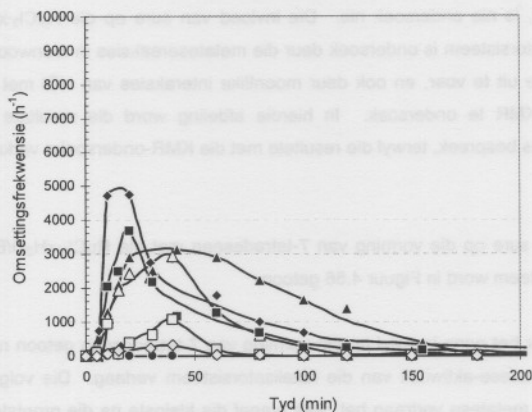
Die isomerisasie van 1-okteen met al die bymiddels behalwe water en 2-oktenaal was minder as 0.7% en het nie beduidend toegeneem met tyd nie. Met water as bymiddel het die isomerisasie 0.9% bereik. Met 2-oktenaal as bymiddel het die isomerisasie van 1-okteen met tyd ongeveer konstant toegeneem vanaf 80 min, en 'n finale waarde van 6% is bereik. Hierdie waarde is steeds laag indien dit vergelyk word met die isomerisasie onder enkele van die ander kondisies soos reeds beskryf.

Die selektiwiteit van al die reaksies met bymiddels bygevoeg was meer as 99.9%. Sleigs met 1,5-heksadiene is meer trideseen gevorm as met die kontrole-eksperiment (0.07% teenoor 0.05%). Trideseenvorming was dus in alle gevalle laag, en verduidelik waarom die selektiwiteit



Figuur 4.54 Die invloed van bymiddels op die metese van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem ($[\text{Ru}] = 100 \text{ dpm}$, $\text{Ru}:\text{PCy}_3:\text{BDD} = 1:2.5:10$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{bymiddel}] = 10\,000 \text{ dpm}$).

(\triangle H_2O ● etielheksielvinieler ■ 4-hekseen-3-oon □ 2-oktenaal
 ▲ 1,5-heksadiene ◇ bensokinoon ◆ geen bymiddel)



Figuur 4.55 Die invloed van bymiddels op die omsettingsfrewensie van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem ($[\text{Ru}] = 100 \text{ dpm}$, $\text{Ru}:\text{PCy}_3:\text{BDD} = 1:2.5:10$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{bymiddel}] = 10\,000 \text{ dpm}$).

(\triangle H_2O ● etielheksielvinieler ■ 4-hekseen-3-oon □ 2-oktenaal
 ▲ 1,5-heksadiene ◇ bensokinoon ◆ geen bymiddel)

in al die gevalle hoog was.

Die invloed van die bymiddels op die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem kan dus as volg opgesom word: Die bymiddels het die metatesereaksie in die volgende volgorde onderdruk: Etilheksielvinieler > Bensokinoon > 2-oktenaal > Water \approx 4-hekseen-3-oon > 1,5-heksadien. Laasgenoemde het 'n voordelige effek op die vorming van 7-tetradeseen gehad. In al die gevalle het die byvoeging van die bymiddels tot 'n verlaging in maksimum omsettingsfrenkwensie relatief tot die kontrole-eksperiment gelei. Met water en 1,5-heksadien is die aanvanklike reaksie effens vertraag en is die maksimum omsettingsfrenkwensie na ongeveer 40 min bereik. Met 1,5-heksadien was die sisteem langer aktief en het na 180 min nog aktiwiteit getoon. Die isomerisasie van 1-okteen met al die bymiddels was laag indien dit vergelyk word met die isomerisasie onder enkele van die ander kondisies soos reeds beskryf. Die selektiwiteit van al die reaksies met bymiddels bygevoeg was meer as 99.9%.

4.5.2 Invloed van sure

Volgens die meganisme in die literatuur beskryf,^{2,12} vorm 'n metaalhidried, waaruit die koolbeen vorm. Die H_2 wat deur die reaksiemengsel geborel word, dien as moontlike protonbron vir hierdie reaksiestap. Die moontlikheid is ondersoek dat 'n suur as protonbron kan optree om sodoende hierdie reaksiestap te bevoordeel. Die moontlikheid om die waterstofborreling met 'n suur te vervang, is nie ondersoek nie. Die invloed van sure op die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem is ondersoek deur die metatesereaksies in teenwoordigheid van die verskillende sure uit te voer, en ook deur moontlike interaksies van HCl met die verskillende reagense met KMR te ondersoek. In hierdie afdeling word die resultate verkry met die metatesereaksies bespreek, terwyl die resultate met die KMR-ondersoeke verkry later bespreek sal word.

Die invloed van sure op die vorming van 7-tetradeseen met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem word in Figuur 4.56 getoon.

Trifluoroasynsuur het geen invloed op die vorming van 7-tetradeseen getoon nie. Al die ander sure het die metatese-aktiwiteit van die katalisatorsisteem verlaag. Die volgorde waarin die onderskeie sure metatese vertraag het, was (vanaf die kleinste na die grootste vertraging, die waarde tussen hakies is die hoeveelheid 7-tetradeseen gevorm) soutsuur (22.8%), asynsuur (19.5%), metaansulfoonsuur (0.8%), trifluorometaansulfoonsuur (0.4%) en toluen-4-sulfoonsuur (0.2%).

Die invloed van sure op die omsettingsfrenkwensie na 7-tetradeseen met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/$

BDD/PCy₃/H₂-katalisatorsisteem word in Figuur 4.57 getoon.

Die maksimum omsettingsfrekwensie behaal met sousuur was dieselfde as vir die kontrole-eksperiment en is na 20 min bereik. Die reaksie met trifluoroasynsuur het reeds na 5 min 'n maksimum omsettingsfrekwensie bereik, terwyl asynsuur veroorsaak het dat die maksimum omsettingsfrekwensie eers na 60 min bereik is. Die reaksies met die ander sure as bymiddels het baie stadig verloop.

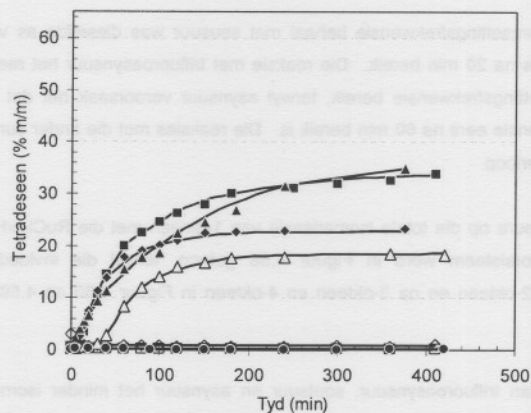
Die invloed van sure op die totale isomerisasie van 1-okteen met die RuCl₃·xH₂O/EtOH/BDD/PCy₃/H₂-katalisatorsisteem word in Figuur 4.58 getoon, terwyl die invloed van sure op isomerisasie na 2-okteen en na 3-okteen en 4-okteen in Figuur 4.60 en 4.59 onderskeidelik getoon word.

Die byvoeging van trifluoroasynsuur, sousuur en asynsuur het minder isomerisasie van 1-okteen as die kontrole-eksperiment veroorsaak, terwyl die byvoeging van sulfoonsure tot bykans volledige isomerisasie sowel as hidrogenering van die 1-okteen gelei het. Verdere ondersoek van die effek van trifluorometaansulfoonsuur op die isomerisasie van 1-okteen het aan die lig gebring dat isomerisasie gepaard gegaan het met hidrogenering na oktaan. Figuur 4.58 sluit hidrogenering in, aangesien die GC-analises nie tussen 3-okteen, 4-okteen en oktaan kon onderskei nie. Die daling in 2-okteen wat in Figuur 4.59 waargeneem word, sluit dus isomerisasie na 3-okteen en 4-okteen, sowel as hidrogenering in. Figuur 4.60 toon dat die totaal van 3-okteen en 4-okteen 'n maksimum bereik het en daarna afgeneem het wanneer trifluorometaansulfoonsuur gebruik is. Aangesien dit hoogs onwaarskynlik is dat isomerisasie terug na 2-okteen sou plaasvind, kan afgelei word dat hierdie verlaging die gevolg was van oktaanvorming.

Die selektiwiteit bereik met sousuur en asynsuur was ongeveer dieselfde as vir die kontrole eksperiment, en was ongeveer 99.7%. Met die byvoeging van trifluoroasynsuur was die selektiwiteit effens laer (99.1%). Met die byvoeging van trifluorometaansulfoonsuur was die selektiwiteit baie laer, en het gedaal tot 61%, waarna dit weer tot 83% toegeneem het. Hierdie selektiwiteit moet egter gesien word saam met die baie lae metatase (0.4%).

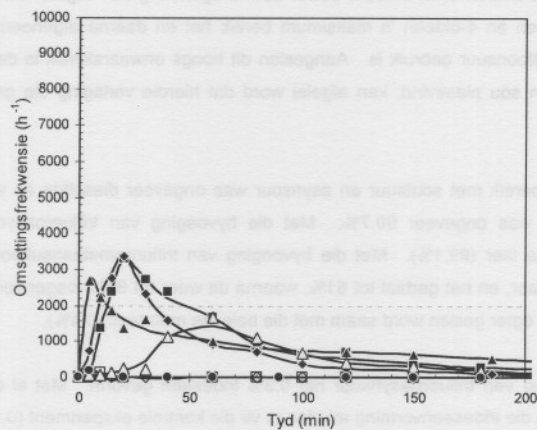
Met die byvoeging van trifluoroasynsuur het 0.3% trideseen gevorm. Met al die ander sure soos getoets was die trideseenvorming minder as vir die kontrole eksperiment (0.1%).

Die invloed van sure op die RuCl₃·xH₂O/EtOH/BDD/PCy₃/H₂-katalisatorsisteem kan dus as volg opgesom word: Die volgorde waarin die onderskeie sure metatase onderdruk sowel as vertraag

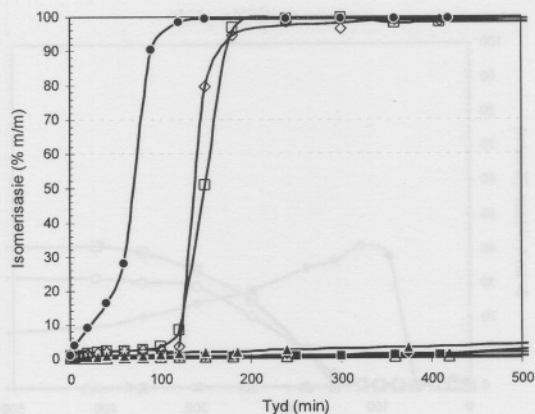


Figuur 4.56 Die invloed van sure op die metatese van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem ($[\text{Ru}] = 100 \text{ dpm}$, $\text{Ru}:\text{PCy}_3:\text{BDD} = 1:2.5:10$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{suur}] = 1 \text{ druppel}$).

(\triangle) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (\blacktriangle) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (\diamond) $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (\bullet) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$
 (\square) $4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ (\blacklozenge) $\text{HCl}(\text{aq})$ (\blacksquare) geen suur

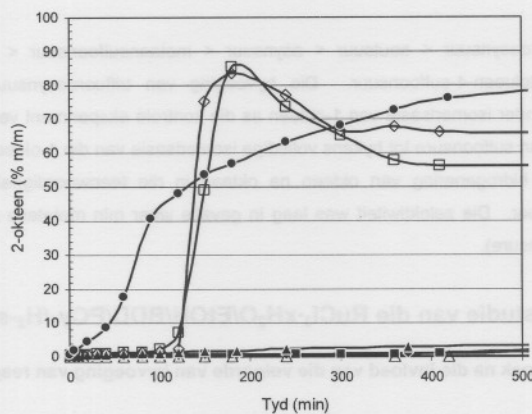


Figuur 4.57 Die invloed van sure op die omsettingsfrequentie van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem ($[\text{Ru}] = 100 \text{ dpm}$, $\text{Ru}:\text{PCy}_3:\text{BDD} = 1:2.5:10$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{suur}] = 1 \text{ druppel}$).

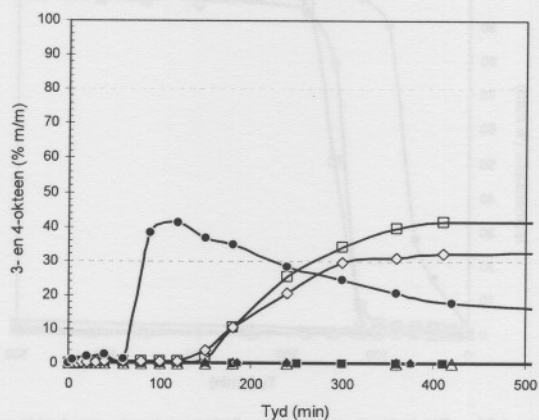


Figuur 4.58 Die invloed van sure op die isomerisasie van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem ($[\text{Ru}] = 100 \text{ dpm}$, $\text{Ru}:\text{PCy}_3:\text{BDD} = 1:2.5:10$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{suur}] = 1 \text{ druppel}$).

(\triangle) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (\blacktriangle) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (\diamond) $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (\bullet) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$
 (\square) $4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ (\blacklozenge) $\text{HCl}(\text{aq})$ (\blacksquare) geen suur



Figuur 4.59 Die invloed van sure op die isomerisasie van 1-okteen na 2-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem ($[\text{Ru}] = 100 \text{ dpm}$, $\text{Ru}:\text{PCy}_3:\text{BDD} = 1:2.5:10$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{suur}] = 1 \text{ druppel}$).



Figuur 4.60 Die invloed van sure op die isomerisasie van 1-okteen na 3- en 4-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem ($[\text{Ru}] = 100 \text{ dpm}$, $\text{Ru}:\text{PCy}_3:\text{BDD} = 1:2.5:10$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{suur}] = 1 \text{ druppel}$).
 (△ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ▲ $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ◇ $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ● $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$
 □ $4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ ◆ $\text{HCl}(\text{aq})$ ■ geen suur)

het, was trifluoroasynsuur < soutsuur < asynsuur < metaansulfoonsuur < trifluormetaansulfoonsuur < toluen-4-sulfoonsuur. Die byvoeging van trifluoroasynsuur, soutsuur en asynsuur het minder isomerisasie van 1-okteen as die kontrole eksperiment veroorsaak, terwyl die byvoeging van sulfoonsure tot bykans volledige isomerisasie van die 1-okteen gelei het, met gepaardgaande hidrogenering van okteen na oktaan in die teenwoordigheid van trifluorometaansulfoonsuur. Die selektiwiteit was laag in gevalle waar min metatese plaasgevind het (veral die sulfoonsure).

4.6 KMR-studie van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem

4.6.1 Ondersoek na die invloed van die volgorde van byvoeging van reagense.

Tydens die werk deur Van Schalkwyk² gedoen, is die reagense in 'n spesifieke volgorde bygevoeg, naamlik alkeen, fosfien, alkyn, Ru-oplossing. Hierdie volgorde is deurgaans gehandhaaf in hierdie studie. Ten einde te bepaal hoekom hierdie volgorde belangrik is, is 'n reeks KMR-eksperimente gedoen om te bepaal of daar reaksies tussen die onderskeie

komponente plaasvind. Verskillende kombinasies van die onderskeie komponente is ondersoek om vas te stel of hierdie komponente onderling reageer in afwesigheid van die ander komponente. Daar is gepoog om vanuit hierdie kombinasie eksperimente bevestiging vir die voorgestelde meganisme te kry.

Elke kombinasie is eers by kamertemperatuur vermeng en geanaliseer. Dit is daarna tot 80 °C verhit. 'n Tweede analise is gedoen en met die eerste vergelyk ten einde te bepaal of enige reaksie plaasgevind het. Daarna is gepoog om vanuit die verskille in KMR-spektra te bepaal of die reaksie in ooreenstemming kan wees met die voorgestelde meganisme. Aangesien die interaksie van die verskillende verbindings van so 'n aard is dat die tussenverbindinge nie geïsoleer kan word nie, of dat isolasie van tussenprodukte weining inligting sal gee aangaande die meganisme, is slegs gepoog om vas te stel of die bepaalde veranderings ooreenstem met die voorgestelde meganisme.

Die reaksiemengsels wat gebruik is, was

1. $\text{RuCl}_3 + \text{BDD} = 1:10$: Volgens die voorgestelde meganisme word die karbeen vanuit die hidried gevorm, wat op sy beurt vorm wanneer die Ru-oplossing by die fosfen gevoeg word. Indien die Ru-oplossing met die alkyn reageer, kan dit dui op 'n moontlike newereaksie indien dit saam met die fosfen in die oplossing teenwoordig is.
2. $\text{RuCl}_3 + 1\text{-okteen} = 1:179$: Indien 'n reaksie tussen die alkeen en die Ru-oplossing plaasvind, kan dit daarop dui dat 'n ongewenste reaksie in kompetisie met metatese plaasvind, of dit kan daarop dui dat die ander reagent nie nodig is vir metatese nie. Laasgenoemde moontlikheid word nie vir hierdie bespreking oorweeg nie op grond van die resultate met die optimisering van die reagensverhoudings.
3. $\text{RuCl}_3 + \text{PCy}_3 = 1:2.5$: Volgens die voorgestelde meganisme word hier 'n reaksie verwag, en word 'n metaalhidried van die tipe $\text{Ru(H)(H}_2\text{)(PCy}_3\text{)}_2$ gevorm. Sodanige reaksie behoort vanuit 'n chemiese verskuiwing sigbaar te wees.
4. $\text{RuCl}_3 + \text{BDD} + \text{PCy}_3 = 1:10:2.5$: 'n Reaksie word wel hier verwag. Deur die resultaat van hierdie eksperiment met die resultaat van 'n eksperiment met die alkeen teenwoordig te vergelyk, kan gesien word of die alkeen nodig is vir die vorming van die katalisator. 'n Verskil tussen hierdie reaksie en een met die alkeen teenwoordig word verwag.
5. $\text{RuCl}_3 + (\text{BDD} + \text{PCy}_3 + 1\text{-okteen}) = 1:10:2.5:1800$: Hierdie reaksie moet met die reaksie 4 vergelyk word.
6. $\text{RuCl}_3 + \text{PCy}_3 + \text{H}_2 = 1:2.5$ met borreling = $1:2.5$: Hierdie reaksie is gedoen om te bepaal of waterstofborreling 'n rol speel in die voorgestelde hidriedvorming in die afwesigheid van 'n alkeen.
7. $\text{RuCl}_3 + (\text{BDD} + \text{PCy}_3) + \text{H}_2 = 1:10:2.5$ met borreling: Hierdie reaksie sal na verwagting

dieselfde resultaat gee as 6, aangesien volgens die voorgestelde meganisme die alkyn geen rol speel met hidriedvorming nie, maar wel met karbeenvorming.

8. BDD + 1,5-heksadien = 1:1: Hierdie reaksie poog om te bepaal of 'n interaksie tussen BDD en 1,5-heksadien die rede is vir die groter metatiese-aktiwiteit van die sisteem in die teenwoordigheid van 1,5-heksadien.
9. BDD + PCy_3 = 4:1: Volgens die voorgestelde meganisme word geen reaksie tussen hierdie twee reagense verwag nie.

Die reagense is in die volgorde soos aangetoon bymekaargevoeg. Waar reagense in hakies getoon word, is die reagense in hakies genoem bymekaargevoeg en hierdie mengsel by die ander reagense gevoeg. Daarna is 'n KMR-analise so vinnig as prakties moontlik gedoen.

Van elkeen van die reaksies is 'n tweede KMR-analise gedoen nadat die reaksiemengsel vir 2h by 80 °C gehou was, om te onderskei watter van die gemete interaksies eers by die reaksietemperatuur van 80 °C, waarby die meeste van die reaksies uitgevoer is, plaasgevind het. Interaksies wat eers by 80 °C plaasvind, kan nie die volgorde waarby reagense bygevoeg word, beïnvloed nie, aangesien die reagense by kamertemperatuur bymekaargevoeg is. Reaksies wat onmiddellik plaasgevind het (d.w.s. klaar was voor die KMR-analise uitgevoer is) kan net waargeneem word deur die KMR-analise te vergelyk met 'n teoretiese analise van 'n mengsel van die reagense in die afwesigheid van 'n reaksie.

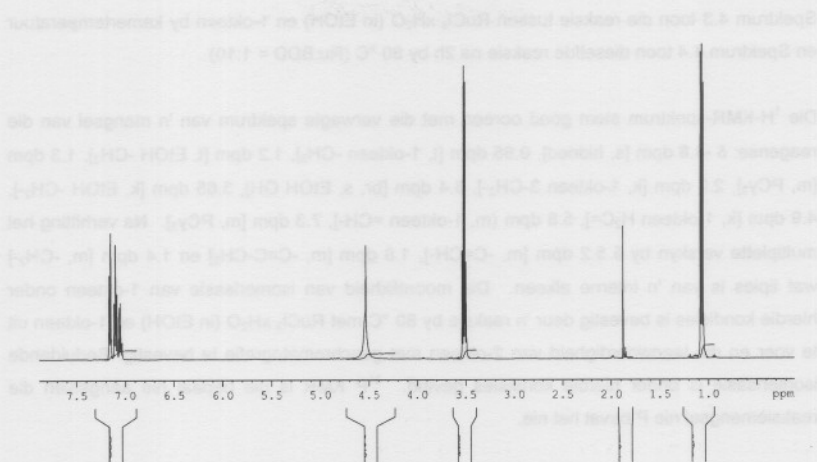
Interaksie tussen $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH) en BDD (in PhCl)

Spektrum 4.1 en toon die reaksie van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH) met BDD (in PhCl) by kamertemperatuur met Ru:BDD = 1:10, en Spektrum 4.2 toon dieselfde reaksie na 2h by 80 °C.

^1H -KMR: Die KMR-pekke is afkomstig vanaf die EtOH waarin die Ru-sout opgelos was, die chloorbenseen waarin die BDD opgelos was, die hidraatwater en die BDD protone. Gedeuteerde oplossings is nie gebruik nie, derhalwe is die spektrum van die onderskeie oplosmiddels teenwoordig. ^1H -KMR: δ 0.95 dpm [t, 3H, EtOH CH_3], 1.90 dpm [s, BDD $-\text{CH}_2$], 3.5 dpm [k, EtOH $-\text{CH}_2$], 4.5 dpm [s, oorvleuel met OH proton], 7.1 dpm [m, chloorbenseen]. Geen reaksie was sigbaar nie. 'n Piek is sigbaar by ongeveer -5 dpm, wat moontlik op die vorming van 'n ruteniumhidried dui.

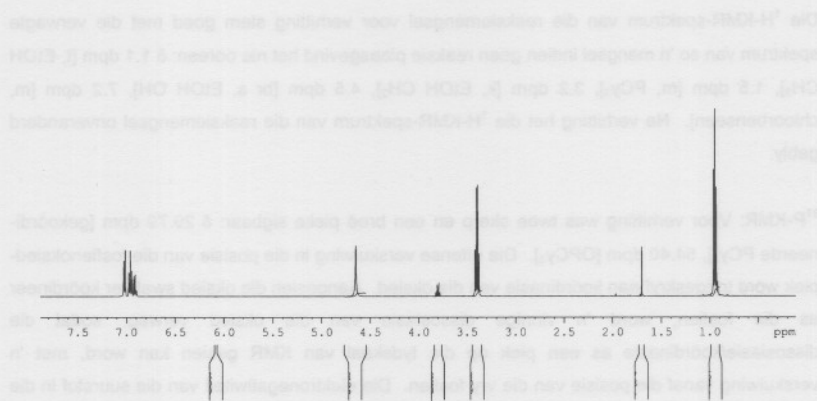
^{31}P -KMR-spektra is nie opgeneem nie aangesien die reaksie nie fosfor bevat het nie.

No1/CDC13/IT1493B/1H



Spektrum 4.1 ^1H KMR van die reaksie van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH) met BDD (in PhCl) by kamertemperatuur (Ru:BDD = 1:10).

No2_1/CDC13/IT1743B/1H



Spektrum 4.2 ^1H KMR van die reaksie van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH) met BDD (in PhCl) by 80 °C na 2h (Ru:BDD = 1:10).

Interaksie tussen $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH) en 1-okteen

Spektrum 4.3 toon die reaksie tussen $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH) en 1-okteen by kamertemperatuur en Spektrum 4.4 toon dieselfde reaksie na 2h by 80 °C (Ru:BDD = 1:10) .

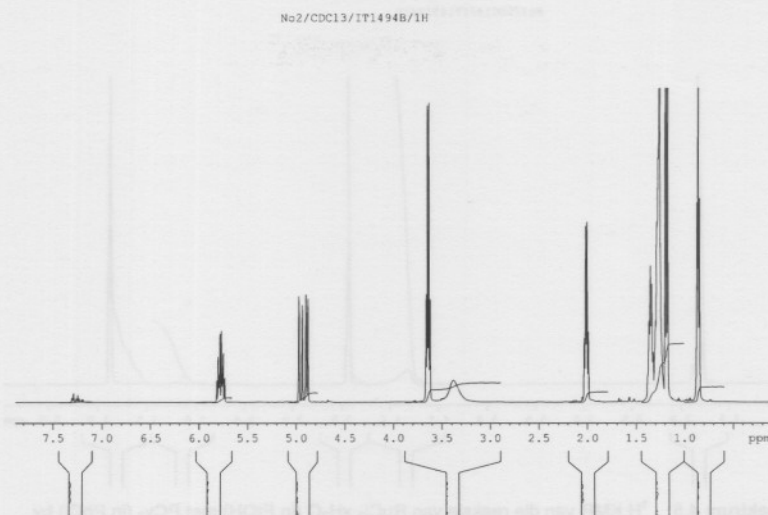
Die ^1H -KMR-spektrum stem goed ooreen met die verwagte spektrum van 'n mengsel van die reagense: δ -4.8 dpm [s, hidried], 0.85 dpm [t, 1-okteen -CH₃], 1.2 dpm [t, EtOH -CH₃], 1.3 dpm [m, PCy₃], 2.0 dpm [k, 1-okteen 3-CH₂-], 3.4 dpm [br, s, EtOH OH], 3.65 dpm [k, EtOH -CH₂-], 4.9 dpm [k, 1-okteen H₂C=], 5.8 dpm (m, 1-okteen =CH-), 7.3 dpm [m, PCy₃]. Na verhitting het multiplette verskyn by δ 5.2 dpm [m, -C=CH-], 1.8 dpm [m, -C=C-CH₂] en 1.4 dpm [m, -CH₂-] wat tipies is van 'n interne alkeen. Die moontlikheid van isomerisasie van 1-okteen onder hierdie kondisies is bevestig deur 'n reaksie by 80 °C met $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH) en 1-okteen uit te voer en die teenwoordigheid van 2-okteen met gaschromatografie te bevestig. Beduidende isomerisasie is onder hierdie kondisies gevind. ^{31}P KMR is nie bepaal nie aangesien die reaksiemengsel nie P bevat het nie.

Interaksie tussen $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH) en PCy₃ (in PhCl)

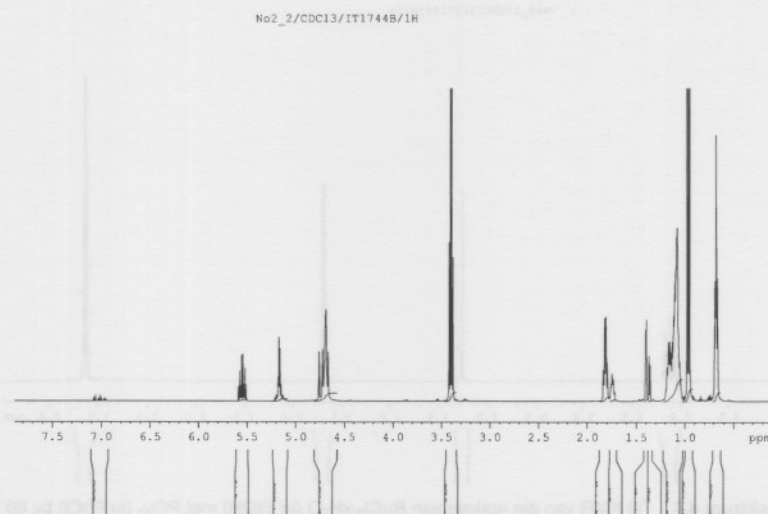
Spektrum 4.5 (^1H) en 4.7 (^{31}P) toon die reaksie van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH) met PCy₃ (in PhCl) by kamertemperatuur en Spektrum 4.6 (^1H) en 4.8 (^{31}P) toon dieselfde reaksie na 2 h by 80 °C (Ru:PCy₃ = 1:2.5).

Die ^1H -KMR-spektrum van die reaksiemengsel voor verhitting stem goed met die verwagte spektrum van so 'n mengsel indien geen reaksie plaasgevind het nie ooreen: δ 1.1 dpm [t, EtOH CH₃], 1.5 dpm [m, PCy₃], 3.2 dpm [k, EtOH CH₂], 4.5 dpm [br s, EtOH OH], 7.2 dpm [m, chloorbenseen]. Na verhitting het die ^1H -KMR-spektrum van die reaksiemengsel onveranderd gebly.

^{31}P -KMR: Voor verhitting was twee skerp en een breë pieke sigbaar: δ 29.79 dpm [gekoördineerde PCy₃], 54.40 dpm [OPCy₃]. Die effense verskuiwing in die posisie van die fosfienoksied-piek word toegeskryf aan koördinasie van die oksied. Aangesien die oksied swakker koördineer as die fosfien, word 'n vinnige dissosiasie van die oksied verwag, sodat die dissosiasie/koördinasie as een piek op die tydskaal van KMR gesien kan word, met 'n verskuiwing vanaf die posisie van die vry fosfien. Die elektronegatiwiteit van die suurstof in die oksied veroorsaak dat die verskuiwing, as gevolg van die kleiner afskerming van die elektrone, veldaf is. 'n Breë piek is by δ 32.72 dpm sigbaar.

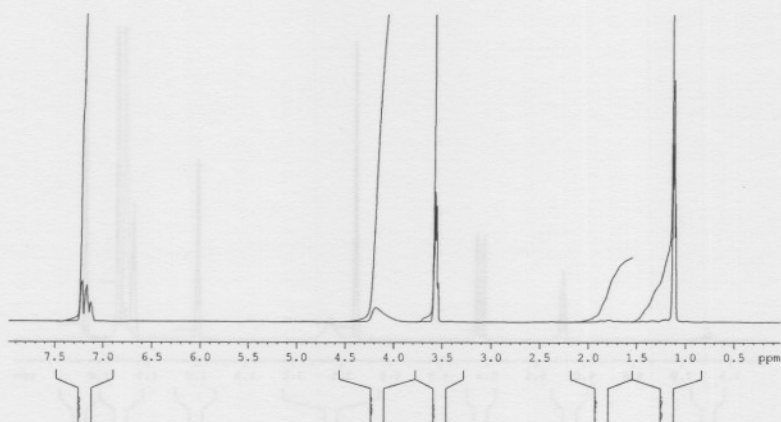


Spektrum 4.3 ¹H KMR van die reaksie van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH) met 1-okteen by kamertemperatuur (Ru:BDD = 1:10).



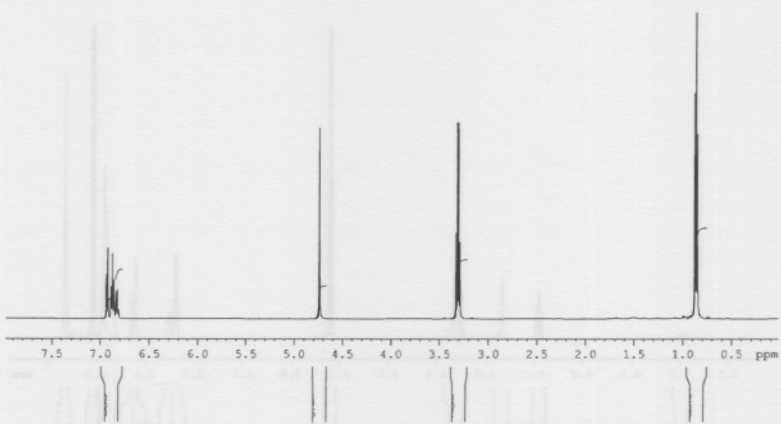
Spektrum 4.4 ¹H KMR van die reaksie van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH) met 1-okteen by 80 °C na 2h (Ru:BDD = 1:10).

No3/CDC13/IT1495B/1H

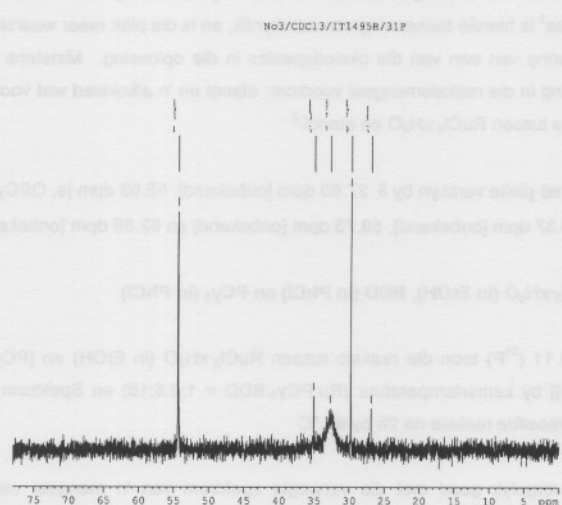


Spektrum 4.5 ^1H KMR van die reaksie van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH) met PCy_3 (in PhCl) by kamertemperatuur (Ru: PCy_3 = 1:2.5).

No2_3/CDC13/IT1745B/1H



Spektrum 4.6 ^1H KMR van die reaksie van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH) met PCy_3 (in PhCl) by $80\text{ }^\circ\text{C}$ na 2h (Ru: PCy_3 = 1:2.5).



```

Current Data Parameters
NAME      IT1495B
EXPNO    2
PROCNO   1

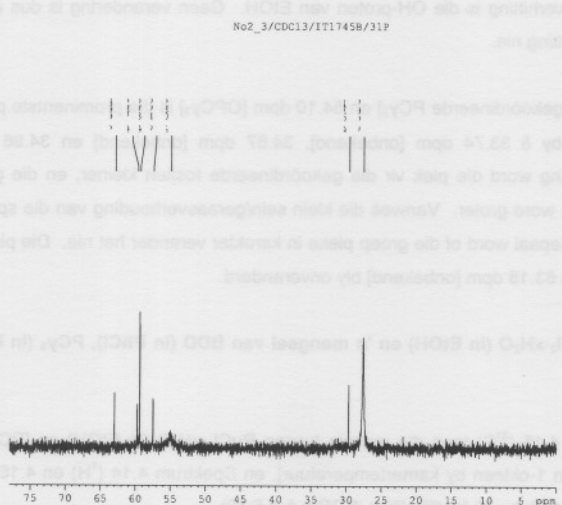
F2 - Acquisition Parameter
Date_    20020422
Time     14.12
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm QNP 1H 2-
PULPROG  zgpg30
TD        65536
SOLVENT  CDCl3
NS        213
DS        1
SWH       80645.164 Hz
FIDRES   1.230548 Hz
AQ        0.4063794 sec
RG        23170.5
DM        6.200 us
DE        6.00 us
TE        300.0 K
D1        2.00000000 sec
d11       0.03000000 sec
d12       0.00002000 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1      31P
P1        8.30 us
PL1       7.00 dB
SFO1      202.4560850 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CFDPRG2  waltz16
NUC2      1H
PCPD2    100.00 us
PL2      -2.00 dB
PL12     17.50 dB
PL13     17.50 dB
SFO2     500.1320005 MHz

F2 - Processing parameters
SI        32768
SF        202.4560850 MHz
WDW       EM
SSB       0
LB        1.00 Hz
GB        0
PC        1.40
    
```

Spektrum 4.7 ³¹P KMR van die reaksie van RuCl₃·xH₂O (in EtOH) met PCy₃ (in PhCl) by kamertemperatuur (Ru:PCy₃ = 1:2.5).



```

Current Data Parameters
NAME      IT1745B
EXPNO    2
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameter
Date_    20020422
Time     16.16
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm QNP 1H 2-
PULPROG  zgpg30
TD        65536
SOLVENT  CDCl3
NS        93
DS        1
SWH       80645.164 Hz
FIDRES   1.230548 Hz
AQ        0.4063794 sec
RG        23170.5
DM        6.200 us
DE        6.00 us
TE        300.0 K
D1        2.00000000 sec
d11       0.03000000 sec
d12       0.00002000 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1      31P
P1        8.30 us
PL1       7.00 dB
SFO1      202.4560850 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CFDPRG2  waltz16
NUC2      1H
PCPD2    100.00 us
PL2      -2.00 dB
PL12     17.50 dB
PL13     17.50 dB
SFO2     500.1320005 MHz

F2 - Processing parameters
SI        32768
SF        202.4560850 MHz
WDW       EM
SSB       0
LB        1.00 Hz
GB        0
PC        1.40
    
```

Spektrum 4.8 ³¹P KMR van die reaksie van RuCl₃·xH₂O (in EtOH) met PCy₃ (in PhCl) by 80 °C na 2h (Ru:PCy₃ = 1:2.5).

Die klein piek by δ 35.04 dpm is in die gebied waar 'n karbeenpiek verwag word. Vanuit die voorgestelde meganismes² is hierdie toekenning onwaarskynlik, en is die piek meer waarskynlik die gevolg van koördinering van een van die oksiedspesies in die oplossing. Minstens twee spesies kan na verwagting in die reaksiemengsel voorkom: etanol en 'n alkoksied wat voorkom as gevolg van die reaksie tussen $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en etanol.²

Na verhitting het twee breë pieke verskyn by δ 27.60 dpm [onbekend], 55.03 dpm [s, OPCy_3] en drie skerp pieke by δ 59.37 dpm [onbekend], 59.73 dpm [onbekend] en 62.89 dpm [onbekend].

Interaksie tussen $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH), BDD (in PhCl) en PCy_3 (in PhCl)

Spektrum 4.9 (^1H) en 4.11 (^{31}P) toon die reaksie tussen $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH) en [PCy_3 (in PhCl) en BDD (in PhCl)] by kamertemperatuur (Ru: PCy_3 :BDD = 1:2.5:10) en Spektrum 4.10 (^1H) en 4.12 (^{31}P) toon dieselfde reaksie na 2h by 80 °C

Die ^1H -KMR-spektrum vergelyk goed met die verwagte spektrum van 'n mengsel van die onderskeie reagense: δ 1.2 dpm [t, EtOH - CH_3], 2.0 dpm [s, BDD], 3.6 dpm [br, onbekend], 3.7 dpm [k, EtOH - CH_2], 4.5 dpm [s, BDD - CH_2], 7.2 dpm [m, chloorbenseen]. Die piek by δ 4.7 dpm wat sigbaar is na verhitting is die OH-proton van EtOH. Geen verandering is dus in die spektra sigbaar na verhitting nie.

^{31}P -KMR: δ 29.71 dpm [gekoördineerde PCy_3] en 54.10 dpm [OPCy_3] is die prominentste pieke. Klein pieke kom voor by δ 33.74 dpm [onbekend], 34.67 dpm [onbekend] en 34.96 dpm [onbekend]. Na verhitting word die piek vir die gekoördineerde fosfen kleiner, en die groep pieke by δ 32 – 35 dpm word groter. Vanweë die klein sein/geraasverhouding van die spektra kan nie met sekerheid bepaal word of die groep pieke in karakter verander het nie. Die piek by δ 54.10 dpm [OPCy_3] en 63.18 dpm [onbekend] bly onveranderd.

Interaksie tussen $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH) en 'n mengsel van BDD (in PhCl), PCy_3 (in PhCl) en 1-okteen

Spektrum 4.13 (^1H) en 4.15 (^{31}P) toon die reaksie tussen $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH) en [PCy_3 (in PhCl), BDD (in PhCl) en 1-okteen by kamertemperatuur], en Spektrum 4.14 (^1H) en 4.16 (^{31}P) toon dieselfde reaksie na 2h by 80 °C (Ru: PCy_3 :BDD = 1:2.5:10).

^1H -KMR: 'n Meer komplekse spektrum as enige van die spektra reeds getoon, word verkry met die insluiting van die okteenspektra: δ 1 dpm [t, EtOH - CH_3], 1.3 dpm [m, PCy_3 , oorvleuel met 1-

okteen $-\text{CH}_2-$], 2.1 dpm [k, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$], 3.7 dpm [k, EtOH $-\text{CH}_3$], 4.7 dpm [s, BDD $-\text{CH}_2-$], 5.0 dpm [k, 1-okteen $-\text{C}=\text{CH}_2$] 5.5 dpm [m, interne alkeen $-\text{CH}=\text{C}-$] 5.9 dpm [m, 1-okteen $-\text{CH}=\text{}$], en 7.3 dpm [m, PhCl]. Na verhitting kom een enkele piek by by δ 2.0 dpm [k, BDD $-\text{CH}_3$]. Hierdie piek oorvleuel voor verhitting met die okteen CH_3 -piek.

^{31}P -KMR: Die verwagte piek vir die gekoördineerde fosfen is afwesig in beide spektra. Dieselfde groep pieke by δ 32 – 35 soos beskryf tydens die interaksie tussen RuCl_3 , BDD en PCy_3 is hier ook sigbaar. Die piek by δ 53.15 dpm [s, OPCy_3] is in beide spektra sigbaar en onveranderd. Na verhitting verskyn nuwe pieke by δ 35.68 dpm [s, $\text{Ru}=\text{R}$] en 62.73 dpm [onbekend].

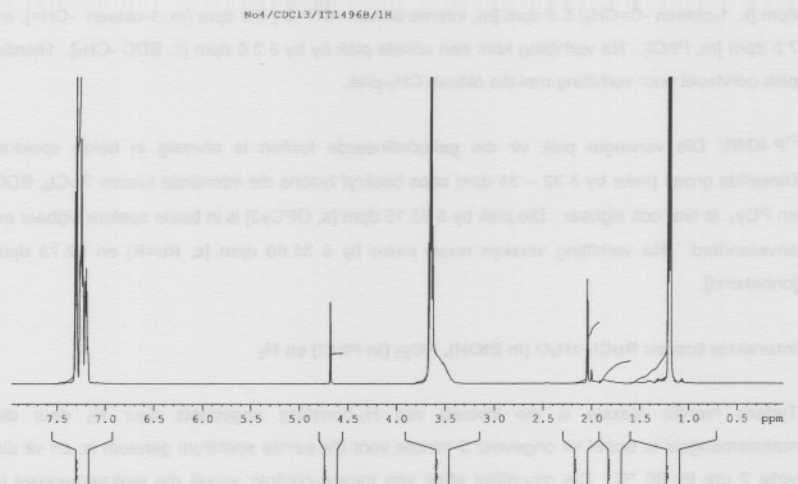
Interaksie tussen $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH), PCy_3 (in PhCl) en H_2

Tydens hierdie reaksie is die invloed van H_2 -borreling nageboots deur H_2 deur die reaksiemengsel te borrel vir ongeveer 5 minute voor die eerste spektrum geneem is, en vir die volle 2 ure by 80°C . Die maontlike effek van massa-oordrag vanuit die reaksiemengsel is vanweë eksperimentele oorwegings geïgnoreer.

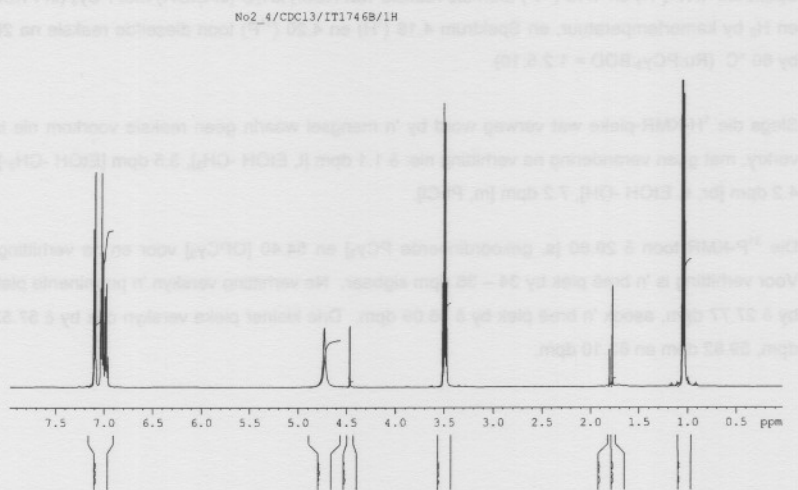
Spektrum 4.17 (^1H) en 4.19 (^{31}P) toon die reaksie van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH) met PCy_3 (in PhCl) en H_2 by kamertemperatuur, en Spektrum 4.18 (^1H) en 4.20 (^{31}P) toon dieselfde reaksie na 2h by 80°C ($\text{Ru}:\text{PCy}_3:\text{BDD} = 1:2.5:10$).

Slegs die ^1H -KMR-pieke wat verwag word by 'n mengsel waarin geen reaksie voorkom nie is verkry, met geen verandering na verhitting nie: δ 1.1 dpm [t, EtOH $-\text{CH}_3$], 3.5 dpm [EtOH $-\text{CH}_2-$], 4.2 dpm [br, s, EtOH $-\text{OH}$], 7.2 dpm [m, PhCl].

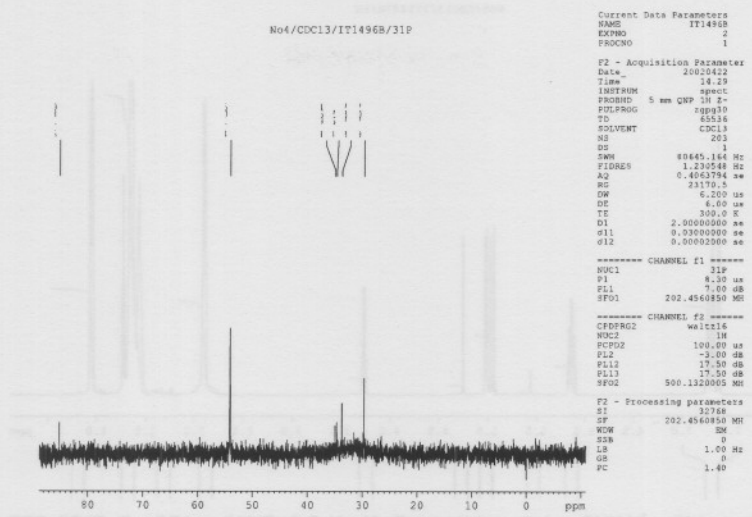
Die ^{31}P -KMR toon δ 29.80 [s, gekoördineerde PCy_3] en 54.40 [OPCy_3] voor en na verhitting. Voor verhitting is 'n breë piek by 34 – 36 dpm sigbaar. Na verhitting verskyn 'n prominente piek by δ 27.77 dpm, asook 'n breë piek by δ 56.09 dpm. Drie kleiner pieke verskyn ook by δ 57.53 dpm, 59.82 dpm en 63.10 dpm.



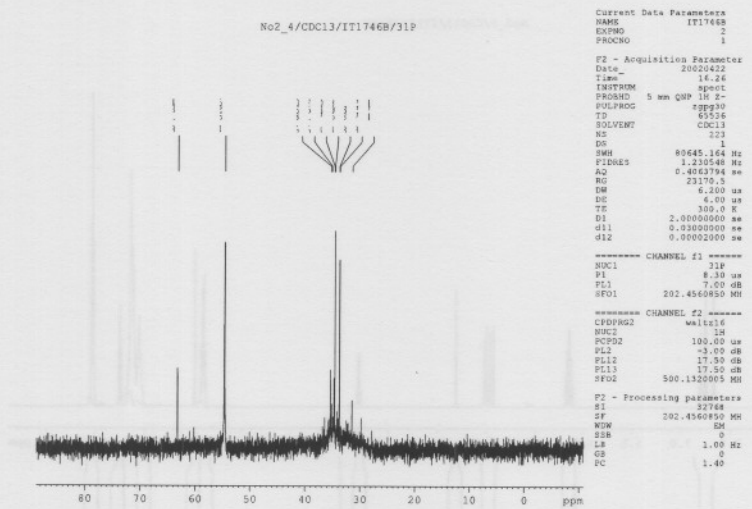
Spektrum 4.9 ^1H KMR van die reaksie van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH) met PCy_3 (in PhCl) en BDD (in PhCl) by kamertemperatuur (Ru:PCy₃:BDD = 1:2.5:10).



Spektrum 4.10 ^1H KMR van die reaksie van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH) met PCy_3 (in PhCl) en BDD (in PhCl) by 80 °C na 2h (Ru:PCy₃:BDD = 1:2.5:10).

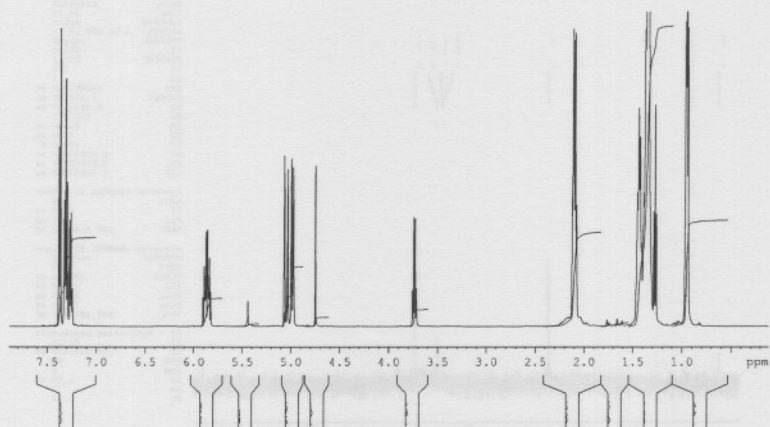


Spektrum 4.11 ³¹P KMR van die reaksie van RuCl₃·xH₂O (in EtOH) met PCy₃ (in PhCl) en BDD (in PhCl) by kamertemperatuur (Ru:PCy₃:BDD = 1:2.5:10).



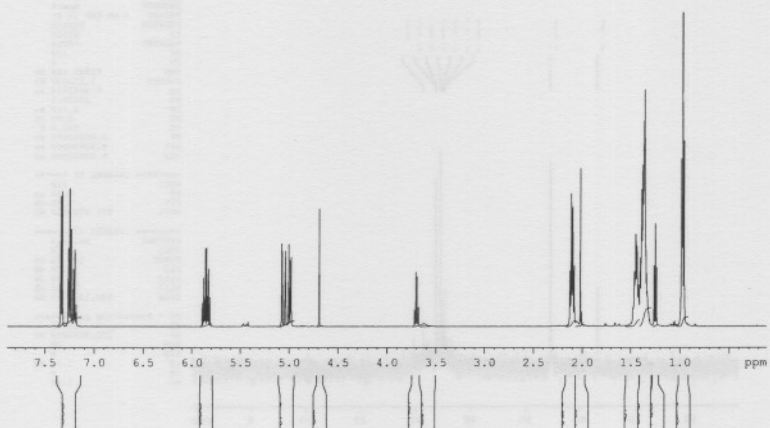
Spektrum 4.12 ³¹P KMR van die reaksie van RuCl₃·xH₂O (in EtOH) met PCy₃ (in PhCl) en BDD (in PhCl) by 80 °C na 2h (Ru:PCy₃:BDD = 1:2.5:10).

No5/CDC13/IT1497B/1H

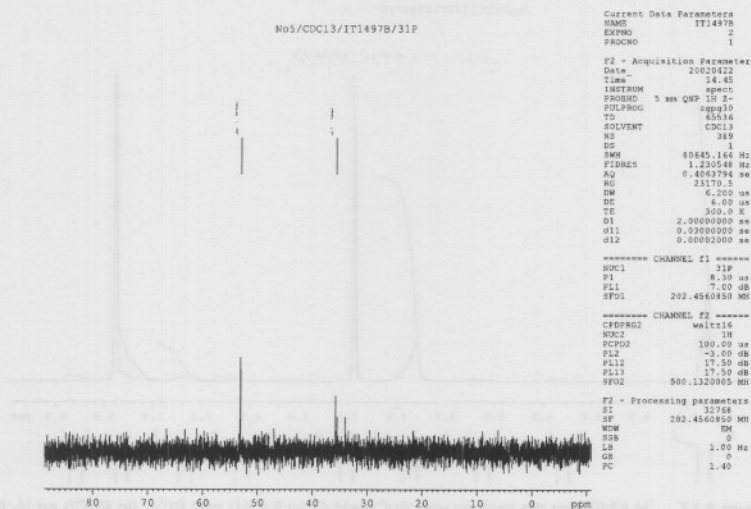


Spektrum 4.13 ¹H KMR van die reaksie van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH) met PCy_3 (in PhCl), BDD (in PhCl) en 1-okteen by kamertemperatuur (Ru:PCy₃:BDD = 1:2.5:10).

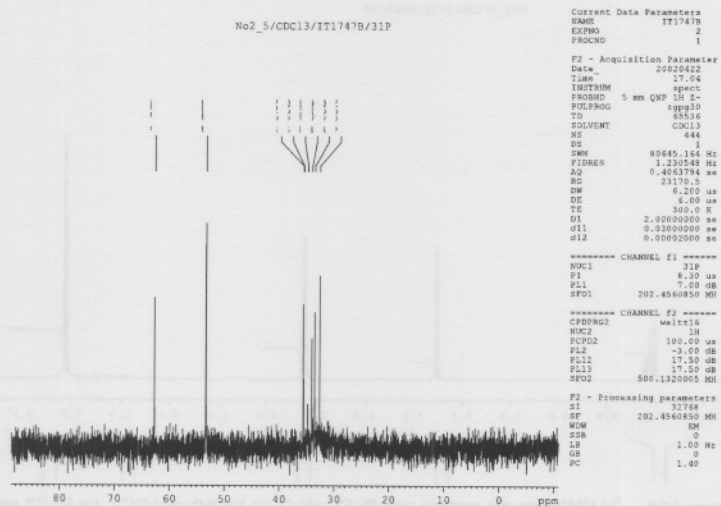
No2_5/CDC13/IT1747B/1H



Spektrum 4.14 ¹H KMR van die reaksie van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH) met PCy_3 (in PhCl), BDD (in PhCl) en 1-okteen by 80 °C na 2h (Ru:PCy₃:BDD = 1:2.5:10).

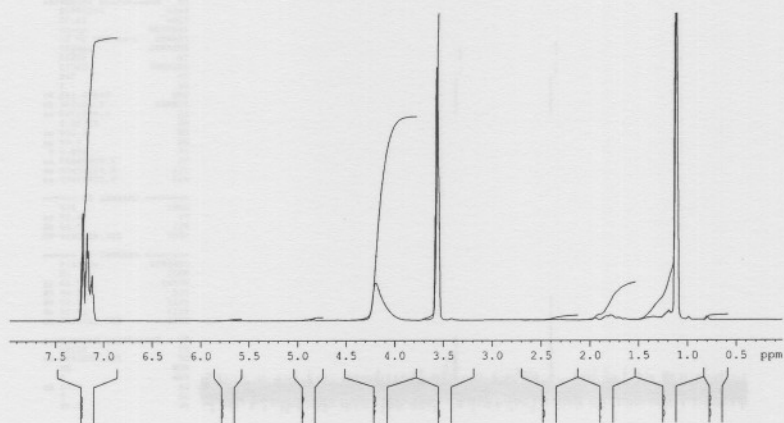


Spektrum 4.15 ^{31}P KMR van die reaksie van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH) met PCy_3 (in PhCl), BDD (in PhCl) en 1-okteen by kamertemperatuur (Ru:PCy₃:BDD = 1:2.5:10).



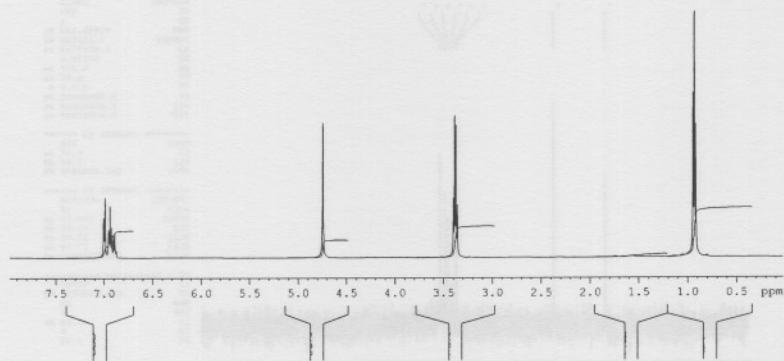
Spektrum 4.16 ^{31}P KMR van die reaksie van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH) met PCy_3 (in PhCl), BDD (in PhCl) en 1-okteen by 80 °C na 2h (Ru:PCy₃:BDD = 1:2.5:10).

No6/CDC13/IT1498B/1H

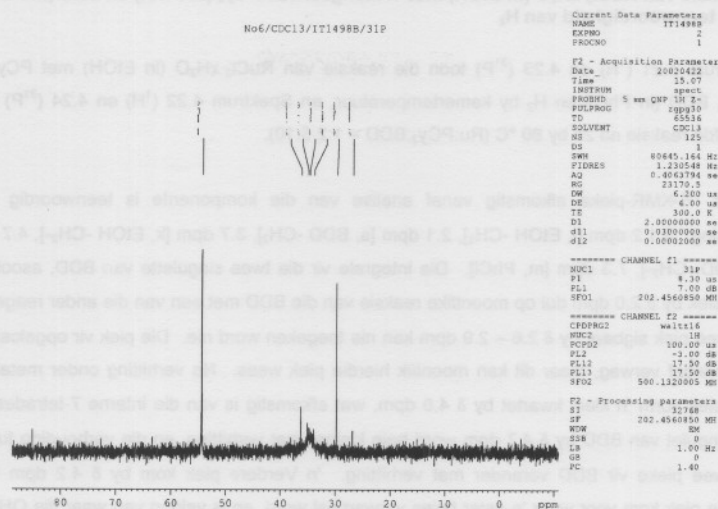


Spektrum 4.17 ^1H KMR van die reaksie van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH) met PCy_3 (in PhCl) en H_2 by kamertemperatuur ($\text{Ru}:\text{PCy}_3:\text{BDD} = 1:2.5:10$).

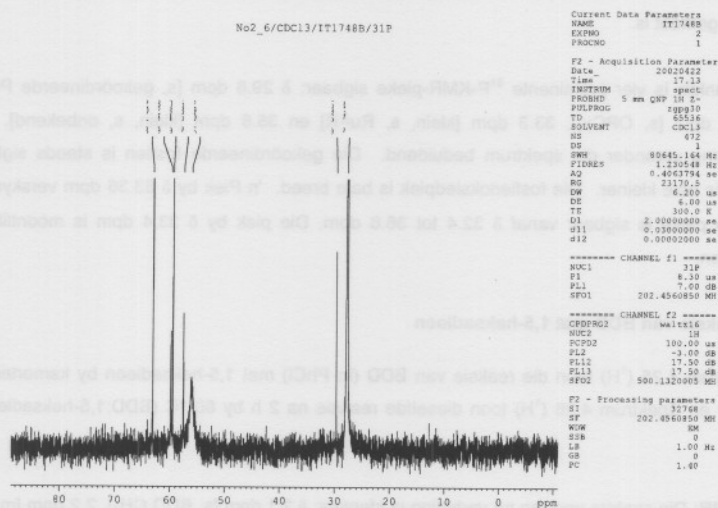
No2_6/CDC13/IT1748B/1H



Spektrum 4.18 ^1H KMR van die reaksie van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH) met PCy_3 (in PhCl) en H_2 by 80°C na 2h ($\text{Ru}:\text{PCy}_3:\text{BDD} = 1:2.5:10$).

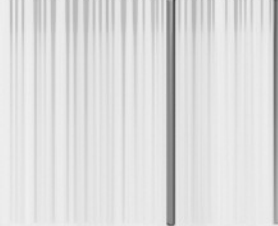


Spektrum 4.19 ^{31}P KMR van die reaksie van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH) met PCy_3 (in PhCl) en H_2 by kamertemperatuur (Ru:PCy₃:BDD = 1:2.5:10).



Spektrum 4.20 ^{31}P KMR van die reaksie van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH) met PCy_3 (in PhCl) en H_2 by 80 °C na 2h (Ru:PCy₃:BDD = 1:2.5:10).

Interaksie van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH) met 'n mengsel van PCy_3 (in PhCl) en BDD (in PhCl) in die teenwoordigheid van H_2



Spektrum 4.21 (^1H) en 4.23 (^{31}P) toon die reaksie van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH) met PCy_3 (in PhCl), BDD (in PhCl) en H_2 by kamertemperatuur, en Spektrum 4.22 (^1H) en 4.24 (^{31}P) toon dieselfde reaksie na 2h by 80°C ($\text{Ru}:\text{PCy}_3:\text{BDD} = 1:2.5:10$).

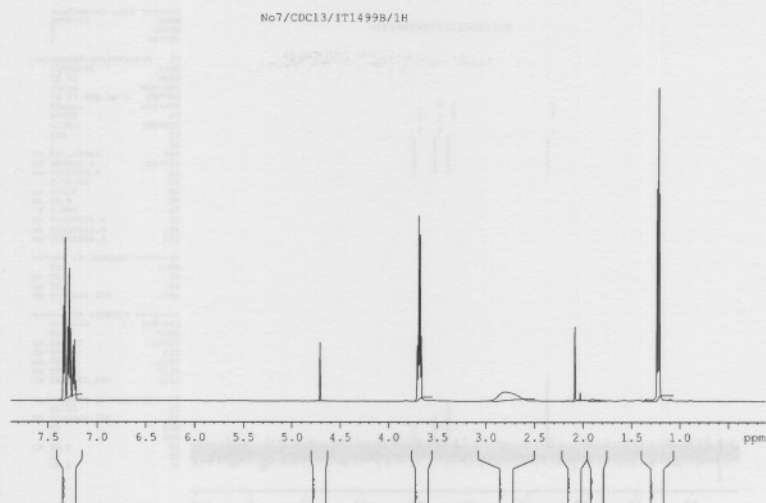
Al die ^1H -KMR-peeke afkomstig vanaf analise van die komponente is teenwoordig voor verhitting: δ 1.2 dpm [t, EtOH - CH_3], 2.1 dpm [s, BDD - CH_3], 3.7 dpm [k, EtOH - CH_2 -], 4.7 dpm [s, BDD - CH_2 -], 7.3 dpm [m, PhCl]. Die integrale vir die twee singulette van BDD, asook die klein piek by δ 2.0 dpm dui op moontlike reaksie van die BDD met een van die ander reagentse. Die breë piek sigbaar by δ 2.6 – 2.9 dpm kan nie toegeken word nie. Die piek vir opgeloste H_2 word veldaf verwag, maar dit kan moontlik hierdie piek wees. Na verhitting onder metatese-kondisies vorm 'n klein kwartet by δ 4.0 dpm, wat afkomstig is van die interne 7-tetradeseen. Die singulet van BDD by δ 4.7 dpm word baie kleiner met verhitting, en die verhouding tussen die twee peeke vir BDD verander met verhitting. 'n Verdere piek kom by δ 4.2 dpm voor. Hierdie piek kom voor waar 'n ester tipies verwag sal word, en is veldop van waar die OH-pek vir EtOH in die ander spektra verkry is. 'n Koppelingskonstante is vir hierdie piek gemeet, en 'n waarde van 6.7 Hz is verkry. Hierdie waarde stem ooreen met die koppelingskonstante wat vir EtOH gemeet is.

Aanvanklik is vier prominente ^{31}P -KMR-peeke sigbaar: δ 29.6 dpm [s, gekoördineerde PCy_3], 58.77 dpm [s, OPCy_3], 33.3 dpm [klein, s, $\text{Ru}=\text{R}$] en 35.8 dpm [klein, s, onbekend]. Na verhitting verander die spektrum beduidend. Die gekoördineerde fosfen is steeds sigbaar, maar is baie kleiner. Die fosfenoksiedpiek is baie breed. 'n Piek by δ 63.36 dpm verskyn. 'n Groep peeke is sigbaar vanaf δ 32.4 tot 36.6 dpm. Die piek by δ 33.4 dpm is moontlik die karbeen.

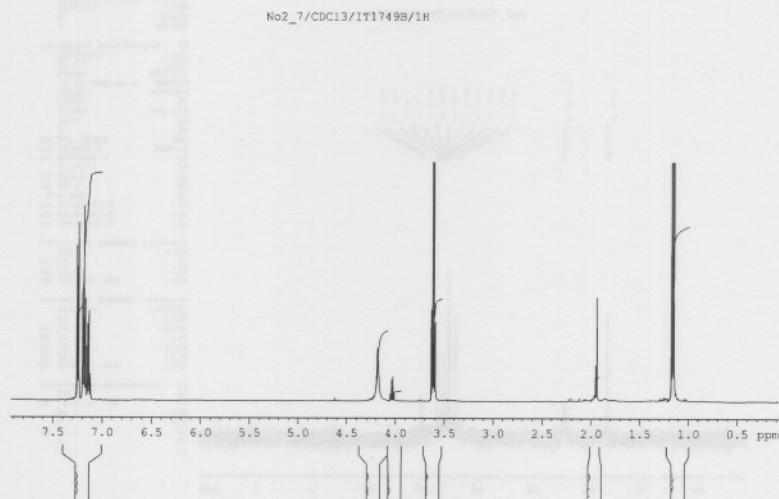
Interaksie van BDD met 1,5-heksadien

Spektrum 4.25 (^1H) toon die reaksie van BDD (in PhCl) met 1,5-heksadien by kamertemperatuur en Spektrum 4.26 (^1H) toon dieselfde reaksie na 2 h by 80°C ($\text{BDD}:\text{1,5-heksadien} = 1:1$).

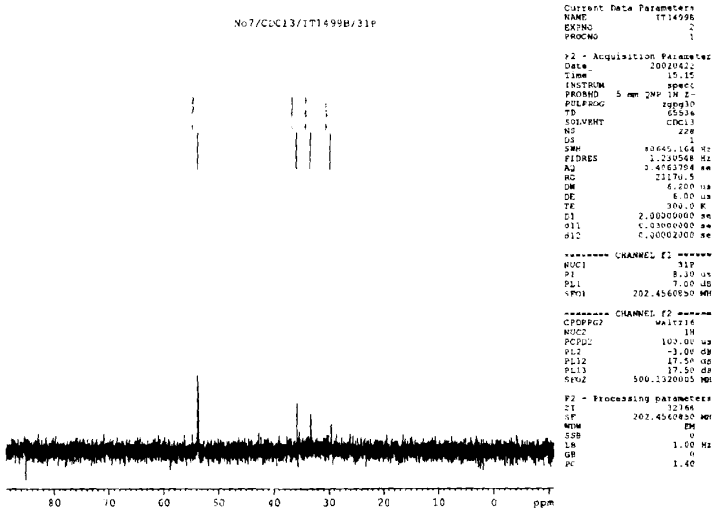
^1H KMR: Die spektra voor en na verhitting is identies: δ 2.1 dpm [s, BDD CH_3], 2.2 dpm [m, 1,5-heksadien - CH_2 -], 4.7 dpm [s, BDD - CH_2 -], 5.0 dpm [m, 1,5-heksadien = CH_2], 5.9 dpm [m, 1,5-heksadien - $\text{CH}=\text{}$], 7.3 dpm [m, PhCl]. Die ^{31}P -spektra is nie bepaal nie aangesien daar nie fosfor in die reaksiemengsel was nie.



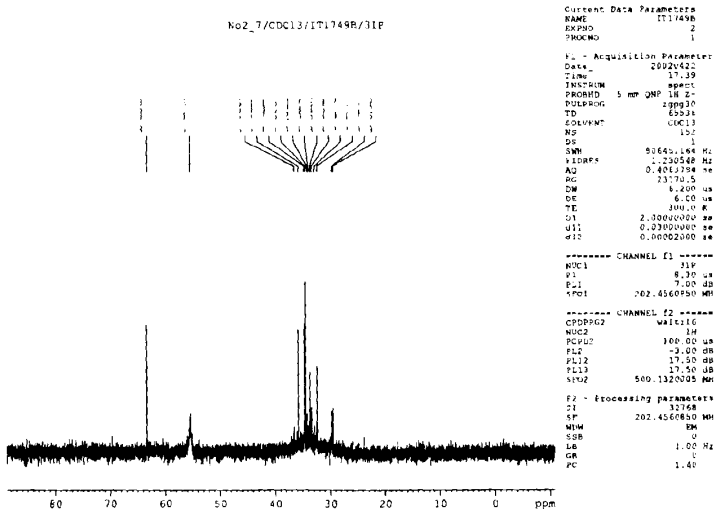
Spektrum 4.21 ¹H KMR van die reaksie van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH) met PCy_3 (in PhCl), BDD (in PhCl) en H_2 by kamertemperatuur (Ru:PCy₃:BDD = 1:2.5:10).



Spektrum 4.22 ¹H KMR van die reaksie van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH) met PCy_3 (in PhCl), BDD (in PhCl) en H_2 by 80 °C na 2h (Ru:PCy₃:BDD = 1:2.5:10).

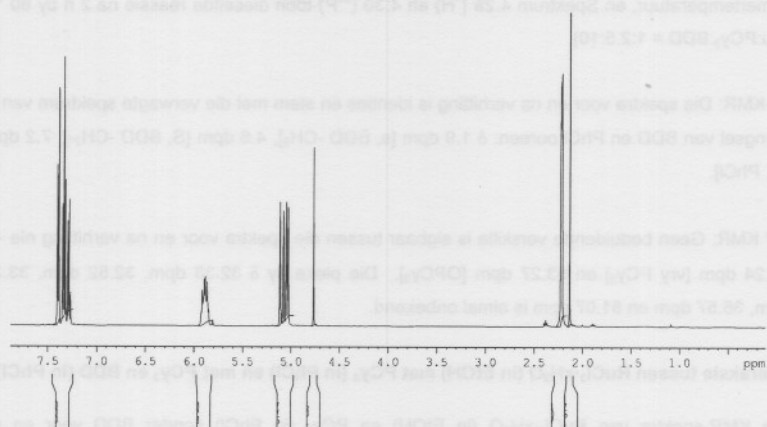


Spektrum 4.23 ^{31}P KMR van die reaksie van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH) met PCy_3 (in PhCl), BDD (in PhCl) en H_2 by kamertemperatuur (Ru:PCy₃:BDD = 1:2.5:10).



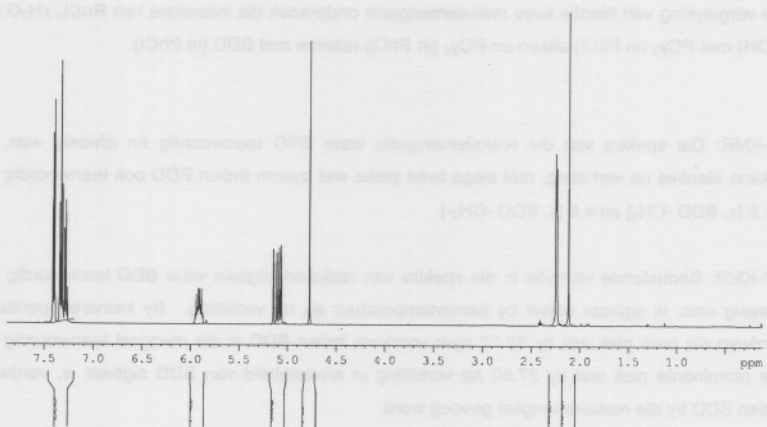
Spektrum 4.24 ^{31}P KMR van die reaksie van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH) met PCy_3 (in PhCl), BDD (in PhCl) en H_2 by 80 °C na 2h (Ru:PCy₃:BDD = 1:2.5:10).

No8/CDC13/IT1499aB/1H



Spektrum 4.25 ^1H KMR van die reaksie van BDD (in PhCl) en 1,5-heksadien by kamertemperatuur (Ru:PCy₃:BDD = 1:2.5:10).

No2_8/CDC13/IT1750B/1H



Spektrum 4.26 ^1H KMR van die reaksie van BDD (in PhCl) en 1,5-heksadien by 80 °C na 2h (Ru:PCy₃:BDD = 1:2.5:10).

Interaksie van BDD met PCy₃

Spektrum 4.27 (¹H) en 4.29 (³¹P) toon die reaksie van PCy₃ (in PhCl) met BDD (in PhCl) by kamertemperatuur, en Spektrum 4.28 (¹H) en 4.30 (³¹P) toon dieselfde reaksie na 2 h by 80 °C (Ru:PCy₃:BDD = 1:2.5:10).

¹H-KMR: Die spektra voor en na verhitting is identies en stem met die verwagte spektrum van 'n mengsel van BDD en PhCl ooreen: δ 1.9 dpm [s, BDD -CH₃], 4.6 dpm [s, BDD -CH₂], 7.2 dpm [m, PhCl].

³¹P KMR: Geen beduidende verskille is sigbaar tussen die spektra voor en na verhitting nie - δ 12.24 dpm [vry PCy₃] en 53.27 dpm [OPCy₃]. Die pieke by δ 32.38 dpm, 32.52 dpm, 33.32 dpm, 36.57 dpm en 51.07 dpm is almal onbekend.

Interaksie tussen RuCl₃·xH₂O (in EtOH) met PCy₃ (in PhCl) en met PCy₃ en BDD (in PhCl)

Die KMR-spektra van RuCl₃·xH₂O (in EtOH) en PCy₃ (in PhCl) sonder BDD voor en na verhitting word in Spektrum 4.5 tot Spektrum 4.8 getoon, en die KMR-spektra van die reaksiemengsels voor en na verhitting met BDD (in PhCl) word in Spektrum 4.9 tot Spektrum 4.12 getoon.

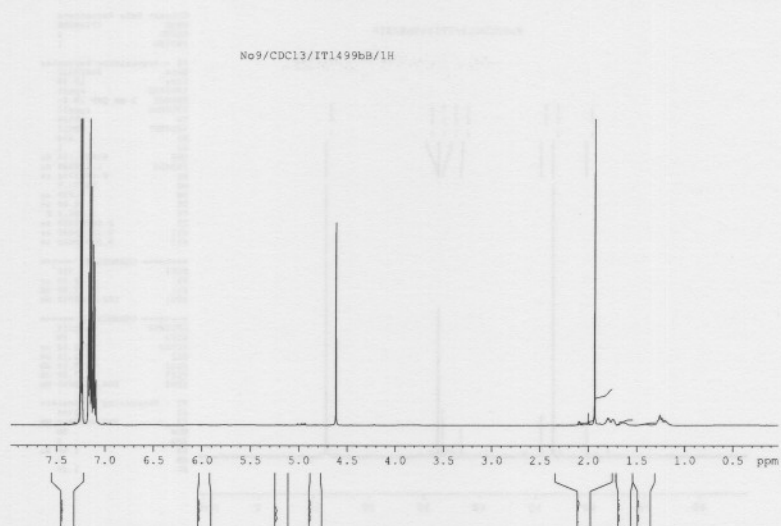
Die vergelyking van hierdie twee reaksiemengsels ondersoek die interaksie van RuCl₃·xH₂O (in EtOH) met PCy₃ (in PhCl) alleen en PCy₃ (in PhCl) tesame met BDD (in PhCl):

¹H-KMR: Die spektra van die reaksiemengsels waar BDD teenwoordig en afwesig was, is bykans identies na verhitting, met slegs twee pieke wat bykom indien BDD ook teenwoordig is: δ 1.8 [s, BDD -CH₃] en 4.5 [s, BDD -CH₂].

³¹P-KMR: Beduidende verskille in die spektra van reaksiemengsels waar BDD teenwoordig en afwesig was, is sigbaar sowel by kamertemperatuur as na verhitting. By kamertemperatuur verdwyn die breë piek wat by 32.72 dpm voorkom indien BDD in die mengsel teenwoordig is. Die prominente piek wat by 27.60 na verhitting in afwesigheid van BDD sigbaar is, verdwyn indien BDD by die reaksiemengsel gevoeg word.

Interaksie van RuCl₃·xH₂O met PCy₃ met en sonder H₂

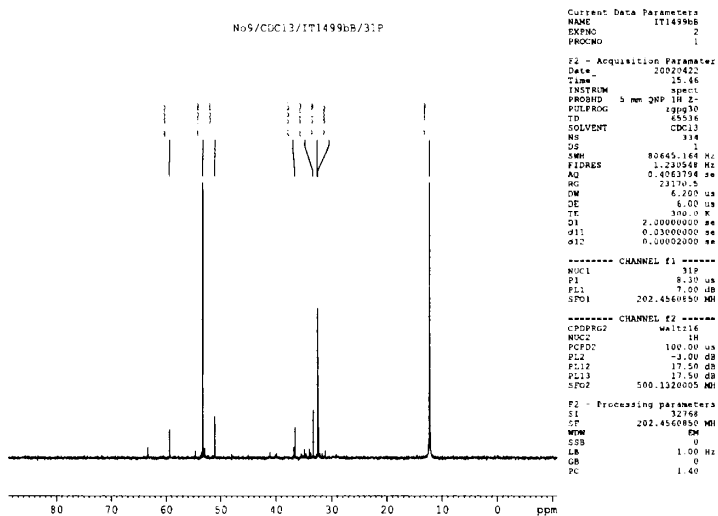
Die KMR-spektra van RuCl₃·xH₂O (in EtOH) en PCy₃ (in PhCl) sonder H₂ word in Spektrum 4.5



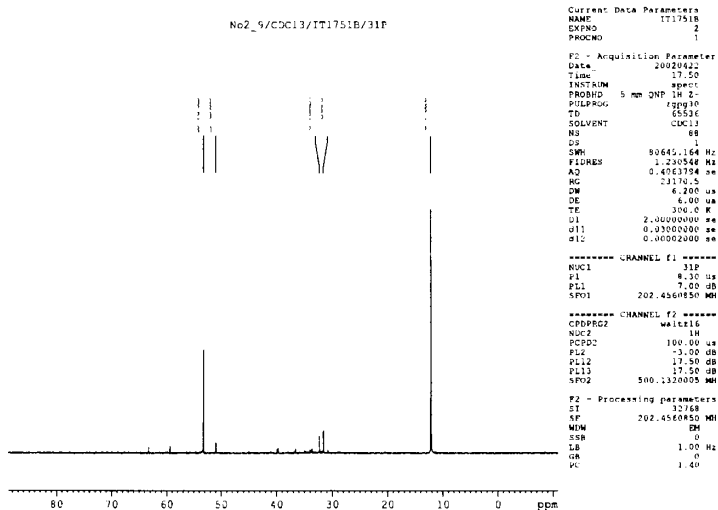
Spektrum 4.27 ^1H KMR van die reaksie van BDD (in PhCl) en PCy_3 (in PhCl) by kamertemperatuur (Ru: PCy_3 :BDD = 1:2.5:10).



Spektrum 4.28 ^1H KMR van die reaksie van BDD (in PhCl) en PCy_3 (in PhCl) by 80 °C na 2h (Ru: PCy_3 :BDD = 1:2.5:10).



Spektrum 4.29 ^{31}P KMR van die reaksie van BDD (in PhCl) en PCy_3 (in PhCl) by kamertemperatuur (Ru: PCy_3 :BDD = 1:2.5:10).



Spektrum 4.30 ^{31}P KMR van die reaksie van BDD (in PhCl) en PCy_3 (in PhCl) by 80 °C na 2h (Ru: PCy_3 :BDD = 1:2.5:10).

tot 4.8 getoon, en die KMR-spektra van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH) en PCy_3 (in PhCl) met H_2 word in Spektrum 4.17 tot 4.20 getoon.

Die vergelyking van hierdie twee groepe spektra met mekaar toon die invloed van waterstof op die interaksie tussen $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH) en PCy_3 (in PhCl). Die ^1H - en ^{31}P -KMR van reaksiemengsels van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH) en PCy_3 (in PhCl) toon dieselfde verandering voor en na verhitting ongeag of H_2 deur die reaksiemengsel geborrel is of nie.

Interaksie van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ met BDD en PCy_3 met en sonder 1-okteen

Die KMR-spektra van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH), BDD (in PhCl) en PCy_3 (in PhCl) sonder 1-okteen word in Spektrum 4.9 tot 4.12 getoon, en die KMR-spektra van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH), BDD (in PhCl) en PCy_3 (in PhCl) met 1-okteen word in Spektrum 4.13 tot 4.16 getoon.

Die vergelyking van hierdie twee groepe spektra met mekaar toon die effek van 1-okteen op die reaksie van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH), BDD (in PhCl) en PCy_3 (in PhCl), en dus die nodigheid om 1-okteen reeds aan die begin van die reaksie teenwoordig te hê.

^1H -KMR: Die spektra word meer kompleks in die teenwoordigheid van die alkeen. Die vergelyking van die spektra van die twee reaksiemengsels na verhitting toon dat dieselfde verskille tussen spektra geneem van die reaksie by kamertemperatuur en die reaksie by 80°C voorkom indien 1-okteen teenwoordig is as wat voorkom indien 1-okteen nie teenwoordig is nie.

^{31}P -KMR: Die spektra voor verhitting is dieselfde. Die verskil in grootte van die gekoördineerde fosfenpiek kan aan die verdunning as gevolg van die alkeen toegeskryf word. Na verhitting toon die spektra van die reaksiemengsel met 1-okteen 'n piek by $\delta 35.7$ dpm [s, Ru=R]. Die toekenning van hierdie piek word gedoen op grond van die KMR-resultate in § 4.6.3, waar die reaksieverloop gemonitor is.

Interaksie van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ met BDD en PCy_3 met en sonder H_2

Die KMR-spektra van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH), BDD (in PhCl) en PCy_3 (in PhCl) sonder H_2 word in Spektrum 4.9 tot 4.12 getoon, en die KMR-spektra van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (in EtOH), BDD (in PhCl) en PCy_3 (in PhCl) met H_2 word in Spektrum 4.21 tot 4.24 getoon.

Die vergelyking van hierdie twee groepe spektra met mekaar toon die effek van waterstof op die reagens in die afwesigheid van alkeen.

¹H-KMR: Die piek by δ 2.5 dpm is beduidend groter in die teenwoordigheid van waterstof (voor verhitting). Na verhitting is die spektra van die twee reaksiemengsels identies.

³¹P-KMR: Die piek van die gekoördineerde PCy₃ is kleiner by die reaksiemengsel waar waterstof teenwoordig is, en integreer na die helfte van die waarde sonder waterstof. Na verhitting verskyn 'n piek by δ 36.57 [s, Ru=R] in die geval waar waterstof tydens verhitting deur die mengsel geborel is.

4.6.2 Die invloed van sure op die reagense

Vanuit die eksperimente met verskillende bymiddels is gevind dat CHCl₃ as oplosmiddel aanleiding tot meer metatiese gegee het. Hierdie verskynsel kan moontlik aan die hand van die teenwoordigheid van spoorhoeveelhede HCl in die CHCl₃ verklaar word. Ten einde inligting in te win oor die invloed van moontlike spoorhoeveelhede HCl op metatiese, is enkele KMR-onderseke gedoen om die invloed van sure op PCy₃ te bepaal. Gekonsentreerde soutuur is by 'n oplossing van PCy₃ in CDCl₃ gevoeg en die produk is met KMR-analises ondersoek. Soutuur is gekies ten einde moontlik interaksies tussen die Cl⁻-ione afkomstig vanaf HCl, en die Cl-atome in die RuCl₃·xH₂O te verhoed.

Die ¹H KMR spektrum van PCy₃ in CDCl₃ by kamertemperatuur voordat enige suur bygevoeg is, word in Spektrum 4.31 getoon.

Voordat die suur bygevoeg is, is 'n spektrum verkry: δ 0 dpm [s, TMS], 1.5 dpm [m, PCy₃], 7 dpm [s, onbekend]. Die enkele piek sigbaar by δ 7.2 dpm is by nie een van die metatiese-eksperimente gesien nie en is waarskynlik 'n onsuiverheid in die monster. Spektrum 4.31 stem verder goed ooreen met tipiese spektra verkry vanuit metatiese-eksperimente.

Die ¹H KMR spektrum van PCy₃ in CDCl₃ by kamertemperatuur nadat soutuur bygevoeg is, word in Spektrum 4.32 getoon.

Nadat suur bygevoeg is, verander die vorm van die multipliet by δ 1.5 dpm effens, en verskyn nuwe pieke by δ 2.1 dpm en 2.5 dpm. Daar moet egter in gedagte gehou word dat pieke afkomstig vanaf die protone van die soutuur sowel as water wat daarin voorkom, ook in die spektra teenwoordig sal wees. 'n Breë piek verskyn by δ 4.7 dpm, en twee kleiner breë pieke by δ 7.2 dpm en 8.8 dpm onderskeidelik. Die piek by δ 7.3 dpm bly onveranderd.

Die ¹H KMR spektrum van PCy₃ in CDCl₃ by 55 °C nadat soutuur bygevoeg is, word in

Spektrum 4.33 getoon.

Verhitting na 55 °C het geen verandering gebring nie, behalwe dat die pieke by δ 7.2 dpm en 8.8 dpm verder verbreed en bykans verdwyn het. Dit dui daarop dat hierdie pieke 'n vinnige uitruiling verteenwoordig.

Die ^{31}P KMR spektrum van PCy_3 in CDCl_3 by kamertemperatuur voordat enige suur bygevoeg is, word in spektrum 4.34 getoon.

Voordat suur bygevoeg is, is twee prominente pieke sigbaar: δ 12.2 dpm [s, PCy_3], 51.1 dpm [s, OPCy_3], 58.4 dpm [klein, onsuiverheid].

Die ^{31}P KMR spektrum van PCy_3 in CDCl_3 by kamertemperatuur nadat soutsuur bygevoeg is, word in spektrum 4.35 getoon.

Nadat suur bygevoeg is, het die spektrum beduidend verander. Die piek by δ 12.2 dpm [s, PCy_3] skuif na 21.6 dpm. Skerp pieke is sigbaar by δ 50.7 dpm en 58.7 dpm, asook 'n groot breë piek by δ 65.4 dpm.

Die proton-gekoppelde ^{31}P KMR spektrum van PCy_3 in CDCl_3 by kamertemperatuur nadat soutsuur bygevoeg is, word in spektrum 4.36 getoon.

Deur die spektrum te vergelyk met 'n proton-gekoppelde spektrum kan vanuit die proton-splitpatroon afgelei word dat die suur met die vry fosfien gereageer het om die piek by 21.6 dpm te vorm: δ 21.6 dpm [s, HPCy_3]. Die piek by δ 50.7 dpm toon ook protonkoppeling, wat aandui dat dit die geprotoneerde fosfienoksied is: δ 50.7 dpm [s, HOPCy_3]. Die piek by δ 58.7 dpm is inert met betrekking tot suurbyvoeging en stem ooreen met wat verwag sou word van 'n onsuiverheid.

Die proton-gekoppelde ^{31}P KMR spektrum van PCy_3 in CDCl_3 by 55 °C nadat soutsuur bygevoeg is, word in spektrum 4.37 getoon.

Verhitting het geen verandering tot gevolg gehad nie, behalwe dat die piek δ by 65.4 dpm skerper word.

4.6.3 Die reaksieverloop

Die reaksieverloop is ondersoek deur 'n eksperiment uit te voer met die onderstaande verhoudings by 80 °C, en op geskikte intervalle monsters te neem en dadelik KMR-analises uit te voer. Die reagenssamestellings soos gebruik was

- 500 dpm Ru, Ru: PCy₃:BDD = 1:2.5:10
- 500 dpm Ru, Ru: PCy₃:BDD = 1:5:10.
- 500 dpm Ru, Ru: PCy₃:BDD = 1:3:10 RuCl₃ in CD₃CD₂OD en PCy₃ en BDD in CDCl₃.

Die konsentrasie van 500 dpm is gekies op grond van die resultate reeds genoem in § 4.3.2, terwyl 'n hoog genoeg fosfienkonsentrasie nodig was vir aanvaarbare ³¹P KMR. Die tweede eksperiment is gekies ten einde die P-konsentrasie in die reaksiemengsel verder te verhoog sonder om die Ru-konsentrasie te verhoog.

Die eksperimente is uitgevoer deur die reaksie monster met CDCl₃ te verdun en te skandeer. Vir die laaste paar skanderings is 'n kapillêr met H₃PO₄ in die KMR buis geplaas ten einde 'n nulpuntverwysing te kry. Eksperimente is nie in situ in die KMR uitgevoer nie, aangesien die vereiste van kontinue borreling sou inmeng met die homogeniteit van die monster, en dit ook sou inmeng met die spin van die KMR buis.

Eksperimente is nie geskandeer tot 'n ideale sein/geraasverhouding bereik is nie, maar 'n beperkte tyd is gekies vir monsterintervalle. Die sensitiwiteit van die spektra is dus minder as ideaal ten einde genoeg meetpunte vir die meer prominente pieke te bekom.

Vir eksperimente 1 en 2 is ³¹P KMR bepaal, en vir eksperiment 3 is ¹H KMR bepaal.

4.6.3.1 Die reaksieverloop met Ru:PCy₃:BDD = 1:2.5:10

Die reaksieverloop met 'n Ru: PCy₃:BDD verhouding van 1:2.5:10 by 80 °C, soos met ³¹P KMR analises op geskikte tussenposes gevolg, word in spektrum 4.38 getoon

Met spektrum 4.38 is slegs twee duidelike pieke gesien: δ -12.5 dpm [onbekend] en 52.4 dpm [OPCy₃]. Met die verdere spektra is slegs die enkele piek by δ 52.4 dpm waargeneem. By die laaste spektrum het die piek effens veldop geskuif na δ 50.0 dpm. Hierdie verskuiwing is aan verandering in oplosmiddel-eienskappe toegeskryf aangesien die EtOH waarin die RuCl₃·xH₂O opgelos was, uit die sisteem ontsnap het tydens reaksie. Hierdie tendens is by alle eksperimente waar kraanwater as verkoelingsmedium in die reflukskoeler gebruik is, waargeneem.

4.6.3.2 Die reaksieverloop met Ru:PCy₃:BDD = 1:5:10

Die reaksieverloop met 'n Ru:PCy₃:BDD-molverhouding van 1:5:10 by 80 °C, soos met ³¹P-KMR analises op geskikte tussenposes gevolg, word in Spektrum 4.39 getoon.

Met die hoër fosfienkonsentrasie is pieke waargeneem by δ 11.7 pm [br, s, PCy₃], 36.2 dpm [s, Ru=R], 52.7 dpm [OPCy₃]. Die posisie van die vry fosfienpiek wat bepaal is deur die fosfienoplossing te analiseer was δ 12.2 dpm.

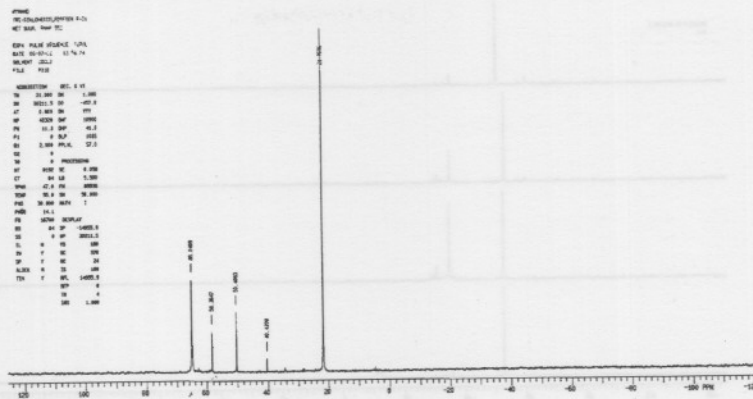
Met die verloop van die eksperiment is duidelik waargeneem dat die karbeenpiek by δ 36.2 dpm met tyd toegeneem het, en na 2.5 h begin afneem het. Na 6 h was hierdie piek byna weg. Verdere klein pieke het gevorm by δ 34.8 dpm [s, Ru=R'], 30.6 dpm [s, Ru=R''] en 29.4 dpm [Ru=R''']. Hierdie drie pieke het ook tydens die reaksieverloop verdwyn. Hierdie pieke is toegeken onder die aanname dat die heptilideen- en metilideen-ligand sal vorm volgens die gepubliseerde metatesemeganismes.²

Vanuit hierdie eksperiment is dit nie moontlik om te bepaal watter een van die alkilidene meer prominent sal wees nie. Aangesien die eteen deur die waterstofborreling uit die reaksiemengsel verwyder word, kan egter aanvaar word dat die heptilideen die meer prominente karbeen sal wees. 'n Hoeveelheid van die karbeen wat oorspronklik vanaf die alkyn gevorm het, kan ook teenwoordig wees.

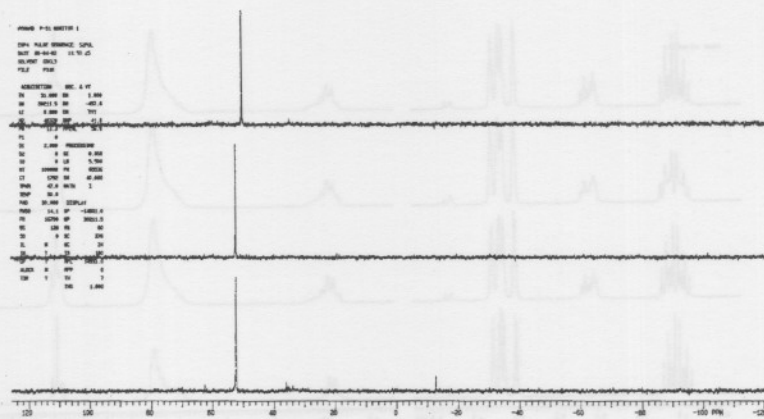
4.6.3.3 Die reaksieverloop in gedeutereerde oplosmiddels

Die reaksieverloop met 'n Ru:PCy₃:BDD-molverhouding van 1:3:10 by 80 °C en RuCl₃·xH₂O opgelos in CD₃CD₂OD, PCy₃ en BDD opgelos in CDCl₃, soos met ¹H-KMR-analises op geskikte tussenposes gevolg, word in Spektrum 4.40 getoon.

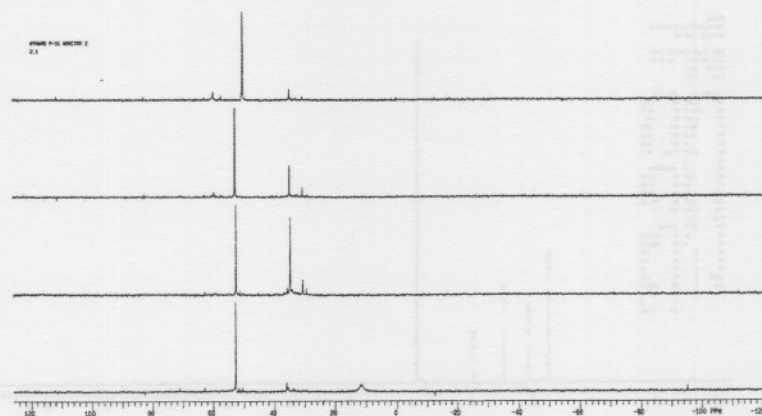
Die spektrum van die eerste monster verteenwoordig grootliks die spektrum van die reaksiemengsel voordat metatese plaasgevind het: δ 0.9 dpm [m, 1-okteen CH₃], 1.3 dpm [br, m, PCy₃], 2.0 dpm [k, 1-okteen C=C-CH-], 4.7 dpm [s, klein, BDD CH₂], 4.7 dpm [br, s, H₂ of EtOH], 4.9 dpm [m, 1-okteen H₂C=C-], 5.8 dpm [m, 1-okteen C=CH-]. Die vorming van die interne alkeen kan duidelik gesien word aan die groei van die multiplet by δ 5.4 dpm [m, 7-tetradeseen C-C=CH-].



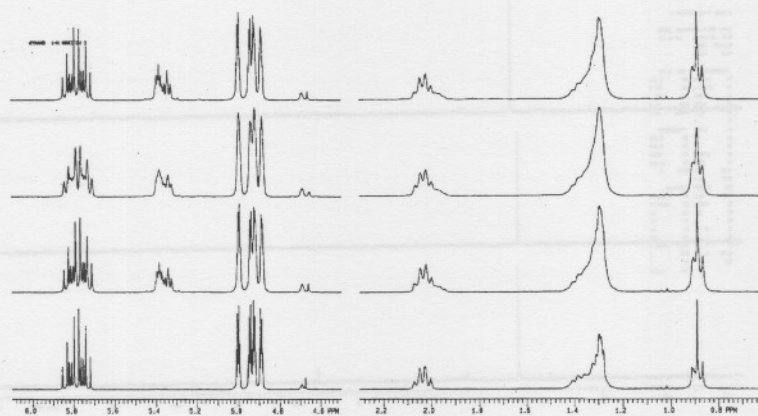
Spektrum 4.37 Proton-gekoppelde ^{31}P KMR spectrum van PCy_3 in CDCl_3 by 55°C nadat soutsuur bygevoeg is.



Spektrum 4.38 Die reaksieverloop volgens ^{31}P KMR analise (500 dpm Ru, 80°C , Ru:PCy₃:BDD = 1:2.5:10)



Spektrum 4.39 Die reaksieverloop volgens ^{31}P KMR analise (500 dpm Ru, 80 °C, Ru:PCy₃:BDD = 1:5:10).



Spektrum 4.40 ^1H KMR spektra van die reaksie by 80 °C (500 dpm Ru, Ru:PCy₃:BDD = 1:3:10) geneem op verskillende intervale.

4.7 Reaksie van 'n Fischer-Tropsch industriële C7-alkeensnit met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{fosfien}/\text{H}_2$ -sisteem

Die reaksie van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{fosfien}/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem is onder enkele gekose kondisies uitgevoer met 'n Fischer-Tropsch C7-alkeensnit. Die alkeensnit is met NMP gewas, en met GC-MS volgens 'n standaard interne metode geanaliseer. Die alkeensnit het uit 85% 1-hepteen en 'n balans bestaande uit heptaan en onsuierhede bestaan, waarvan minder as 100 dpm uit oksigenate bestaan het. Die kondisies wat gekies is, was:

- Ru:PCy₃-molverhoudings van 1:2.5, 1:4 en 1:8.
- Temperature van 50, 80 en 110 °C by 'n Ru:PCy₃:BDD-molverhouding van 1:2.5:10.
- [Ru] van 100, 250 en 500 dpm by 'n Ru:PCy₃:BDD-molverhouding van 1:2.5:10.
- Ru:EP-molverhouding van 1:1.5 en 1:2.5 by 500 dpm Ru.

Vanweë die kompleksiteit van die alkeensnit was dit nie moontlik om isomerisasie van 1-hepteen, die vorming van undeseen (SMP) en selektiwiteit vir hierdie reaksies te bepaal nie.

Die invloed van die Ru:PCy₃-molverhouding op die vorming van 6-dodeseen met 'n Fischer-Tropsch C7-alkeensnit met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem met 100 dpm Ru en by 80 °C word in Figuur 4.61 getoon.

Die vorming van 6-dodeseen was minder as die vorming van 7-tetradeseen wat onder dieselfde kondisies met suiwer 1-okteen gevind was. 'n Toename in ligandinhoud het die dodeseen-opbrengs vanaf 5.7% vir 'n Ru:PCy₃-molverhouding van 1:2.5, na 12.7 en 18.0% vir Ru:PCy₃-molverhoudings van 1:4 en 1:8 onderskeidelik verhoog.

Die invloed van die Ru:PCy₃-molverhouding op die omsettingsfrewensie na 6-dodeseen met 'n Fischer-Tropsch C7-alkeensnit met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem met 100 dpm Ru en by 80 °C word in Figuur 4.62 getoon.

Die reaksie het stadiger met die Fischer-Tropsch C7-alkeensnit verloop as met suiwer 1-okteen, en die omsettingsfrewensies was minder as 700 h⁻¹ vir al die gevalle. Vir die reaksie waar 'n Ru:PCy₃-molverhouding van 1:8 gebruik is, het die aktiwiteit eers na 150 min begin daal, en is aktiwiteit tot na 240 min gevind.

Die invloed van temperatuur by 'n Ru:PCy₃-molverhouding van 1:2.5 en 100 dpm Ru op die vorming van 6-dodeseen met 'n Fischer-Tropsch C7-alkeensnit met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem word in Figuur 4.63 getoon.

Die meeste 6-dodeseen het by 80 °C gevorm, en die tweede meeste by 50 °C. By 110 °C het slegs 1.3% dodeseen gevorm.

Die invloed van temperatuur by 'n Ru:PCy₃-verhouding van 1:2.5 en 100 dpm Ru op die omsettingsfrewensie na 6-dodeseen met 'n Fischer-Tropsch C7-alkeensnit met die RuCl₃·xH₂O/EtOH/BDD/PCy₃/H₂-sisteem word in Figuur 4.64 getoon.

Die hoogste omsettingsfrewensie van 600 h⁻¹ is by 80 °C gevind, gevolg deur 250 h⁻¹ by 50 °C en slegs 100 h⁻¹ by 110 °C.

Die invloed van die [Ru] by 'n Ru:PCy₃-molverhouding van 1:2.5 en by 80 °C op die vorming van 6-dodeseen met 'n Fischer-Tropsch C7-alkeensnit met die RuCl₃·xH₂O/EtOH/BDD/PCy₃/H₂-sisteem by 80 °C word in Figuur 4.65 getoon.

Die hoeveelheid 6-dodeseen gevorm het skerp vanaf 5.7 na 32.4% toegeneem indien die [Ru] vanaf 100 na 250 dpm verhoog was. Dit het egter bykans dieselfde gebly wanneer die [Ru] verder verhoog is tot 500 dpm.

Die laagste omsettingsgetal (687 mol 6-dodeseen per mol Ru) is by 100 dpm Ru gevind. Met 'n toename in die [Ru] vanaf 100 na 250 dpm het die omsettingsgetal vanaf 687 tot 1554 mol 6-dodeseen per mol Ru toegeneem. Met 'n verdere verhoging in [Ru] tot 500 dpm Ru het die omsettingsgetal weer tot 814 mol 6-dodeseen per mol Ru afgeneem.

Die invloed van die [Ru] by 'n Ru:PCy₃-verhouding van 1:2.5 en by 80 °C op die omsettingsfrewensie na 6-dodeseen met 'n Fischer-Tropsch C7-alkeensnit met die RuCl₃·xH₂O/EtOH/BDD/PCy₃/H₂-sisteem by 80 °C word in Figuur 4.66 getoon.

Die hoogste omsettingsfrewensie van 1114 h⁻¹ is by 250 dpm Ru gevind, gevolg deur 600 h⁻¹ by 100 dpm Ru en slegs 434 h⁻¹ by 500 dpm Ru.

Die invloed van die Ru:EP-molverhouding op die vorming van 6-dodeseen met 'n Fischer-Tropsch C7-alkeensnit met die RuCl₃·xH₂O/EtOH/BDD/EP/H₂-sisteem met [Ru] = 500 dpm en by 80 °C word in Figuur 4.67 getoon.

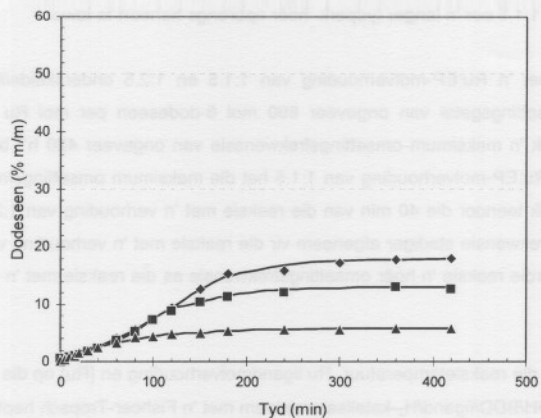
Die reaksie met 'n Ru:EP-molverhouding van 1:1.5 het aanvanklik stadiger verloop as die reaksie met 'n Ru:EP-verhouding van 1:2.5, maar die kromme van 6-dodeseen teen tyd het minder afgeplat sodat die onderskeie opbrengste na 500 min ongeveer dieselfde was. Indien

die reaksieprofiel egter geëkstrapoleer word, kom dit voor asof die reaksie met 'n Ru:EP-verhouding van 1:1.5 oor 'n langer tydperk hoër opbrengs behoort te lewer.

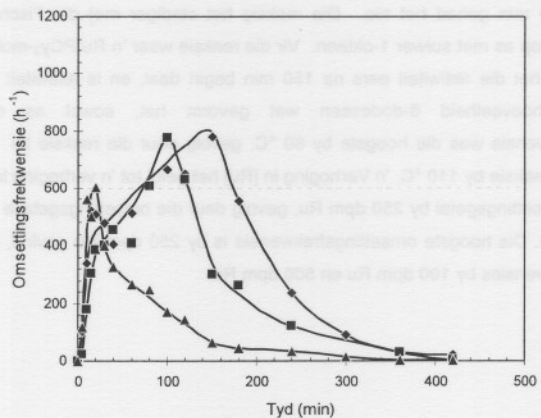
Die reaksies met 'n Ru:EP-molverhouding van 1:1.5 en 1:2.5 onderskeidelik het dieselfde maksimum omsettingsgetal van ongeveer 890 mol 6-dodeseen per mol Ru bereik. Beide reaksies het ook 'n maksimum omsettingsfrewenssie van ongeveer 420 h^{-1} bereik, maar die reaksie met 'n Ru:EP-molverhouding van 1:1.5 het die maksimum omsettingsfrewenssie reeds na 10 min bereik teenoor die 40 min van die reaksie met 'n verhouding van 1:2.5. Verder het die omsettingsfrewenssie stadiger afgeneem vir die reaksie met 'n verhouding van 1:1.5, en na 150 min het hierdie reaksie 'n hoër omsettingsfrewenssie as die reaksie met 'n verhouding van 1:2.5 gehad.

Die invloed van die reaksietemperatuur, Ru:ligandmolverhouding en [Ru] op die reaksie van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{ligand}/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem met 'n Fischer-Tropsch hepteen kan dus as volg opgesom word:

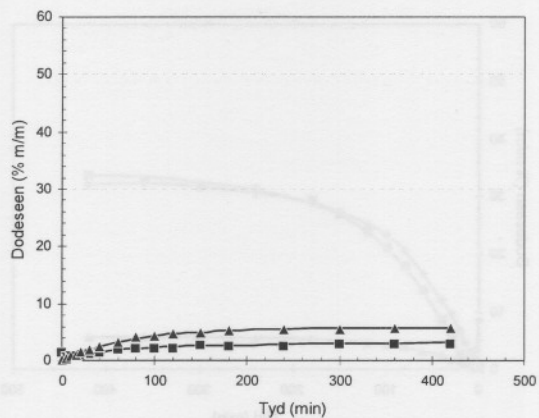
Die vorming van 6-dodeseen was minder as die vorming van 7-tetradeseen wat onder dieselfde kondisies met suiwer 1-okteen gevind was. 'n Toename in PCy_3 -inhoud het die dodeseen-opbrengs verhoog, terwyl die EP-inhoud bykans geen invloed op die hoeveelheid 6-dodeseen gevorm na 420 min gehad het nie. Die reaksie het stadiger met die Fischer-Tropsch C7-alkeensnit verloop as met suiwer 1-okteen. Vir die reaksie waar 'n Ru: PCy_3 -molverhouding van 1:8 gebruik is, het die aktiwiteit eers na 150 min begin daal, en is aktiwiteit tot na 240 min gevind. Die hoeveelheid 6-dodeseen wat gevorm het, sowel as die maksimum omsettingsfrewenssie was die hoogste by 80°C , gevolg deur die reaksie by 50°C , met die laagste vir die reaksie by 110°C . 'n Verhoging in [Ru] het gelei tot 'n verhoging in metatese, met die hoogste omsettingsgetal by 250 dpm Ru, gevolg deur die omsettingsgetalle by 500 dpm Ru en 100 dpm Ru. Die hoogste omsettingsfrewenssie is by 250 dpm Ru gevind, gevolg deur die omsettingsfrewensies by 100 dpm Ru en 500 dpm Ru.



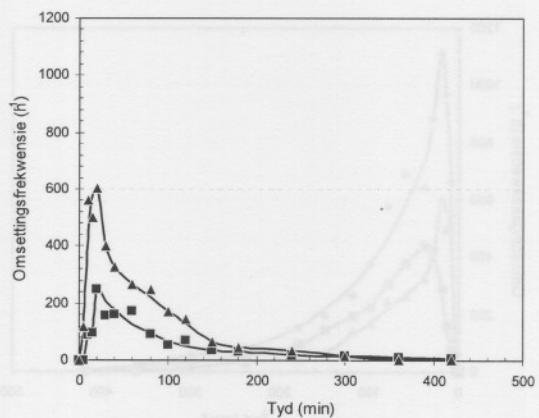
Figuur 4.61 Die invloed van die Ru:PCy₃-molverhouding) op die metatiese van 1-hepteen in 'n Fischer-Tropsch C₇-alkeensnit in die teenwoordigheid van die RuCl₃·xH₂O/BDD/PCy₃/H₂-sisteem ([Ru] = 100 dpm, Ru:BDD = 1:10, T = 80 °C).
(▲ 1:2.5 ■ 1:4 ◆ 1:8)



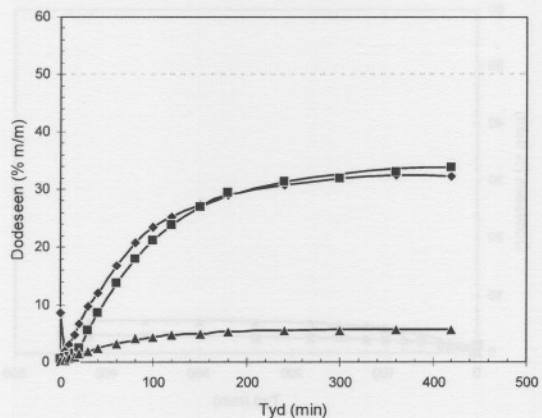
Figuur 4.62 Die invloed van die Ru:PCy₃-molverhouding op die omsettingsfrequentie van 1-hepteen in 'n Fischer-Tropsch C₇-alkeensnit in die teenwoordigheid van die RuCl₃·xH₂O/BDD/PCy₃/H₂-sisteem ([Ru] = 100 dpm, Ru:BDD = 1:10, T = 80 °C).
(▲ 1:2.5 ■ 1:4 ◆ 1:8)



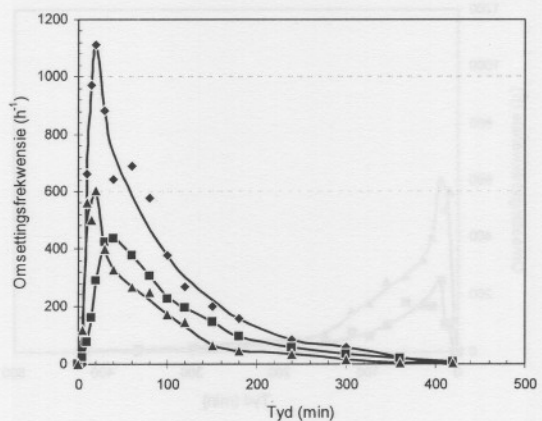
Figuur 4.63 Die invloed van die reaksietemperatuur op die metatese van 1-hepteen in 'n Fischer-Tropsch C_7 -alkeensnit in die teenwoordigheid van die $RuCl_3 \cdot xH_2O/BDD/PCy_3/H_2$ -sisteem ($[Ru] = 100 \text{ dpm}$, $Ru:PCy_3:BDD = 1:2.5:10$).
(■ 50 °C ▲ 80 °C)



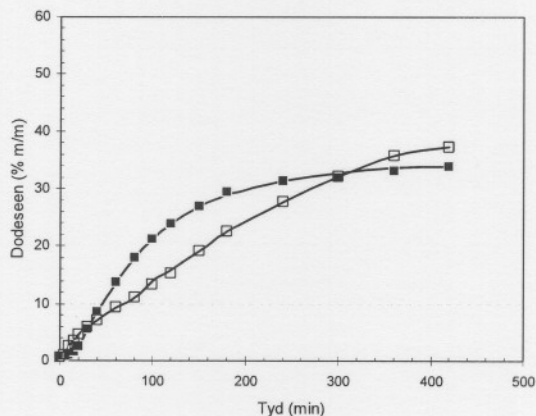
Figuur 4.64 Die invloed van die reaksietemperatuur op die omsettingsfregwensie van 1-hepteen in 'n Fischer-Tropsch C_7 -alkeensnit in die teenwoordigheid van die $RuCl_3 \cdot xH_2O/BDD/PCy_3/H_2$ -sisteem ($[Ru] = 100 \text{ dpm}$, $Ru:PCy_3:BDD = 1:2.5:10$).
(■ 50 °C ▲ 80 °C)



Figuur 4.65 Die invloed van die [Ru] op die metatese van 1-hepteen in 'n Fischer-Tropsch C_7 -alkeensnit in die teenwoordigheid van die $RuCl_3 \cdot xH_2O$ / BDD/ PCy_3/H_2 -sisteem (Ru:PCy₃:BDD = 1:2.5:10, T = 80 °C).
(◆ 100 dpm ▲ 250 dpm ■ 500 dpm)



Figuur 4.66 Die invloed van die [Ru] op die omsettingsfrekwensie van 1-hepteen in 'n Fischer-Tropsch C_7 -alkeensnit in die teenwoordigheid van die $RuCl_3 \cdot xH_2O$ /BDD/EP/ H_2 -sisteem (Ru:PCy₃:BDD = 1:2.5:10, T = 80 °C).
(◆ 100 dpm ▲ 250 dpm ■ 500 dpm)



Figuur 4.67 Die invloed van die Ru:EP-molverhouding op die metatese van 1-hepteen in 'n Fischer-Tropsch C₇-alkeensnit in die teenwoordigheid van die RuCl₃·xH₂O/BDD/EP/H₂-sisteem ([Ru] = 500 dpm, Ru: BDD = 1:10, T = 80 °C).
(□ 1:1.5 ■ 1:2.5)

4.8 Literatuurverwysings

1. PO Nubel, CL Hunt, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, **145**, 323;
2. AE Sutton, BA Seigal, DF Finnegan, ML Snapper, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 13390
3. C van Schalkwyk, *Die katalitiese sintese van lineêre alkeno via 'n metatesereaksie*, PhD-proefskrif, PU vir CHO, 2001, pp 112.
4. SE Lehman, Jr JE Schwendeman, PM O'Donnell, KB Wagener, *Inorg. Chim. Acta*, 2003, **345**, 190
5. JC Sworen, JH Pawlow, W Case, J Lever, KB Wagener, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, **194**, 69
6. C van Schalkwyk, HCM Vosloo, JM Botha, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, **190**, 185
7. MS Sanford, JA Love, RH Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 6543
8. N Dölker, G Frenking, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **617-618**, 225
9. J Louie, RH Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 247
10. KG Caulton, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **617-618**, 56
11. D Amoroso, GPA Yap, DE Fogg, *Organometallics*, 2002, **21**, 3335
12. M Ulman en RH Grubbs, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 7202
13. J Wolf, W Stüer, C Grünwald, H Werner, P Schwab, M Schultz, *Angew. Chem.*, 1998, **100**, 1165; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1998, **37**, 1124

14. C Grünwald, J Wolf, P González-Herrero, H Werner, *Organometallics*, 1996, **15**, 1960
 15. W Stüer, J Wolf, H Werner, P Schwab, M Schultz, *Angew. Chem.*, 1998, **110**, 3603;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1998, **37**, 3421
-

5 GEVOLGTREKKINGS

5.1 Ondersoek na die invloed van verskillende faktore op die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ /alkyn/fosfien/ H_2 -katalisatorsisteem

5.1.1 Die tipe alkyn

Met die alkyn gebruik in hierdie studie gee die terminale alkyn in elke geval 'n groter metatese-opbrengs as wat die geval is by die ooreenstemmende interne alkyn. Die enigste uitsondering is BDD, waar die interne alkyn tot 'n groter metatese-opbrengs lei as die terminale alkyn propargielasetaat. (Figuur 4.2 en 4.3, P 51) Die verskil tussen terminale en interne alkyn is groter vir die ongefunktionaliseerde alkyn as wat die geval is vir die gefunktionaliseerde alkyn. Verder is 'n korter koolstofkettingalkyn voordeliger as 'n langer alkyn (heksyn gee hoër metatese as oktyn). Met die gefunktionaliseerde alkyn was die koolstofkettinglengte korter vir die terminale alkyn as vir die interne alkyn (nagenoeg helfte). Hierdie neiging sou dan meebring dat die terminale alkyn op grond van koolstofkettinglengte tot groter metatese-omsettings lei. Dit was nie die geval nie, derhalwe kan afgelei word dat die effek van die tweede funksionele groep die effek van die korter koolstofkettinglengte teenwerk. So 'n teorie is in ooreenstemming met die resultate vanaf die DFT-berekening van Caulton.¹ Al die tendense stem ooreen met die resultate wat oorspronklik deur Nubel en Hunt² gepubliseer is, selfs al was daar 'n groot verskil in reaksiekondisies.

Vanuit die resultate waarin die *in situ*-sisteem met die Grubbs-sisteem vergelyk is (Figuur 4.1), asook die resultate verkry met die verandering in die tydperk van waterstofborreling (Figuur 4.9 tot 4.12), kan gesien word dat karbeenvorming die tempobepalende stap van die gekombineerde reaksie van karbeenvorming en metatese is. Verder het die katalisator 'n beperkte leeftyd, en deaktivering vind voortdurend plaas.³ Deur te aanvaar dat die karbeen slegs 'n beperkte aantal katalitiese siklusse deurgaen voordat dit deaktiveer, kan geformuleer word dat die metatese-opbrengs afhanklik is van die gemak van karbeenvorming. Uit hierdie resultate kan dus afgelei word dat karbeenvorming onderhewig is aan die volgende faktore:

- Ongefunktionaliseerde terminale alkyn vorm meer gereedlik karbene met RuCl_3 as die ekwivalente ongefunktionaliseerde interne alkyn.
- Kortere ketting ongefunktionaliseerde alkyn vorm meer gereedlik karbene as langer ketting ongefunktionaliseerde alkyn (vergelyk heksyn en oktyn). Die limiete van hierdie neiging is nie bepaal nie.

- Die tipe funksionalisering van die alkyne speel 'n rol by die gemak van karbeenvorming en beïnvloed die mate waartoe die invloed van terminale alkyne verskil van die invloed van simmetriese, interne alkyne op metatiese-opbrengs.
- Funksionalisering van die alkyne kan in minstens die geval van BDD lei tot meer geredelike karbeenvorming by die langer ketting interne alkyne (BDD) as die korter ketting terminale alkyne (propargielasetaat).

Bogenoemde afleidings is onderhewig aan die aanname dat die rede vir die verskil in metatiese-opbrengs hoofsaaklik die gevolg is van die rol van die alkyne by karbeenvorming, en nie om deaktivering van die katalitiese spesie te vertraag nie. Indien die effek van die alkyne op die vorming van 7-tetradeseen teen tyd vergelyk word (Figuur 4.4 en 4.5), word gesien dat die aanvanklike tempo van metatiese nie afhanklik is van die aanvanklike alkyne-konsentrasie nie. Indien die alkyne deaktivering teenwerk, sou verwag word dat alkyne-konsentrasie 'n groter invloed op die tempo van metatiese gedurende die eerste 60 min reaksietyd sou hê.

5.1.2 Die tipe ligand

Vanuit die literatuur^{2,4} is dit bekend dat $P(\text{Pr})_3$, PCy_3 , $\text{PCl}(\text{Bu})_2$ en $\text{PH}(\text{Bu})_2$ bruikbare ligande vir metatiese met die *in situ*-sisteem is, terwyl die sisteem met $P(\text{Bu})_3$ as ligand in hierdie studie slegs 3% tetradeseen gevorm het (Figuur 4.8). Dit dui daarop dat die aard, en veral die steriese grootte, van die R-groep op die fosfen 'n beduidende invloed op die aktiwiteit van 'n metatiese-katalisator het. Drie hidroformileringsligande is as alternatiewe ligande ondersoek (Lewis-basisse en steries groot). Hiervan het slegs die sisteem met EP as ligand gelei tot 'n metatiese-aktiewe sisteem met 'n aktiwiteit wat vergelykbaar met die sisteem met PCy_3 as ligand is.

Bourgeois⁵ het gevind dat OPCy_3 die dubbelbindingsisomerisasie van terminale alkene onderdruk. In hierdie studie is met KMR gevind dat 10-15% OPCy_3 , afkomstig vanaf die voorraadoplossing PCy_3 , deurgaans in die reaksie teenwoordig was. Isomerisasie van 1-okteen is telkens gevind, soos in Hoofstuk 4 beskryf. Die hoeveelheid isomerisasie met die *in situ*-sisteem was effens minder (4% na 200 min by 80 °C) as die isomerisasie met Grubbs-katalisator (ongeveer 7% na 200 min by 80 °C). By 110 °C is die effek baie meer sigbaar, en is ongeveer 70% isomerisasie met die Grubbs-katalisator gevind na 200 min, teenoor 15% met die *in situ*-sisteem. 'n Direkte vergelyking is egter ongeldig aangesien die meganisme van die *in situ*-sisteem beide karbeenvorming en metatiese insluit, en die newereaksies (insluitend deaktivering en isomerisasie) by beide sisteme onvolledig beskryf is.

5.1.3 Tydperk van waterstofvloeï

Tydens die *in situ*-metatesereaksies soos gepubliseer deur Nubel en Hunt² en van Schalkwyk^{6,7} is waterstof kontinuu deur die reaksiemengsel geborrel. Tydens hierdie studie is gevind dat die metatesereaksie afhanklik is van die kontinuïteit van die waterstofvloeï: die metatese-aktiwiteit van die sisteem het in alle gevalle afgeneem indien die waterstofvloeï gestaak is (Figuur 4.9 tot 4.12). Daar is 'n verskil in die effek van die waterstofvloeï vir die twee ligande, PCy₃ en EP. Aangesien die reaksie afneem indien die waterstofvloeï gestaak word voordat metatese voltooi is, kan vanuit die meganisme soos in die literatuur beskryf,^{6,7} afgelei word dat die hidriedwaterstof primêr vanaf die H₂ wat deur die mengsel geborrel word, afkomstig is.

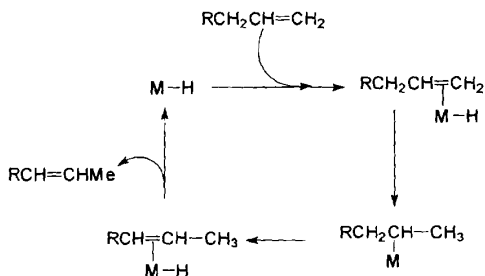
Die rede daarvoor dat die reaksie nie dadelik ophou wanneer die waterstofborreling gestaak word nie, is tweeledig:

- Die reeds gevormde karbeen neem deel aan die metatesereaksie, derhalwe sal metatese voortgaan totdat al die gevormde karbeen gedeaktiveer het.^{3,8} Die reaksieverloop word gemeet aan die vorming van tetradeseen, derhalwe kan die tempo van vorming van 'n nuwe karbeen, asook die tempo van deaktivering van die katalisator, nie direk waargeneem word nie.
- Die waterstof is in oplossing wanneer dit aan die reaksie deelneem. Nadat die waterstofborreling gestaak is, kan die reeds opgeloste waterstof voortgaan met karbeenvorming totdat al die waterstof in die reaksiemengsel opgebruik is, of totdat dit as gevolg van die argonborreling uit die reaksiemengsel verwyder is.

Beide hierdie verduidelikings verklaar waarom bykans dieselfde hoeveelheid 7-tetradeseen gevorm word in die teenwoordigheid van PCy₃ indien waterstofborreling na 5 of 30 min gestaak word, maar beduidend verskil van 'n reaksie waar waterstofborreling vir die volle reaksieverloop volgehou word. Verder is dit duidelik dat die katalisatorsisteem met verskillende ligande verskillend reageer ten opsigte van die kontinuïteit van waterstofborreling. Die resultate kan nie onderskei of die verskil in effek die gevolg is van 'n verskil in stabiliteit van die karbeen, en of dit die gevolg is van 'n verskil in gemak van karbeenvorming nie. 'n Vergelyking van die omsettingsfrekwensie met die twee ligande, sowel as die langer tyd wat die katalisatorsisteem met PCy₃ as ligand aktief was nadat waterstofborreling gestaak is, dui egter wel op die moontlikheid dat die katalisator vinniger vorm met EP as ligand, maar ook vinniger deaktiveer.

Isomerisasie van 1-okteen was afhanklik van die teenwoordigheid van H₂ vir 'n volgehoue tydperk (Figuur 4.13 en 4.14). In bykans al die reaksies wat in hierdie studie ondersoek is, is gevind dat isomerisasie van 1-okteen beduidend toeneem na meer as 400 min, terwyl metatese slegs in uitsonderlike gevalle nog na 400 min voorgekom het. Indien die waterstofborreling

gestaak is, het beduidend minder isomerisasie gedurende hierdie langer reaksietyd plaasgevind. Isomerisasie kan gekataliseer word deur 'n deaktiveringsprodukt⁹ asook deur 'n isomerisasie-aktiewe katalisator *in situ* in teenwoordigheid van die H₂ te vorm volgens die meganisme voorgestel deur Herrmann:¹⁰



Die teenwoordigheid van isomerisasie van 1-okteen vir die reaksiesisteme met ligande soos $LimC_{18}$ en VCH, waar isomerisasie plaasgevind het sonder beduidende metatiese, dui daarop dat die gedeaktiveerde metatiese-katalisator nie die enigste moontlike isomerisasiekatalisator is nie. Die teenwoordigheid van H₂ sal die vorming van 'n metaalhidried kan bevoordeel.¹¹⁻¹³ Beide reaksies vind waarskynlik in kompetisie plaas.

5.1.4 Invloed van oplosmiddels

Die $RuCl_3 \cdot xH_2O/EtOH/H_2$ /alkyn/ligand-katalisatorsisteme is gevoelig vir die invloed van oplosmiddels.² Die verskillende oplosmiddels wat in hierdie studie getoets is, het uit gechlorineerde oplosmiddels vir die alkyne en ligand, asook EtOH en MeCOOH vir die $RuCl_3 \cdot xH_2O$ bestaan (Figuur 4.15). Gechlorineerde oplosmiddels is ongewens in 'n nywerheids-omgewing as gevolg van koste en omgewingseffekte,¹⁴ maar bevoordeel die reaksie. Chloroform is 'n beter oplosmiddel vir die alkyne en ligand as chloorbenseen met betrekking tot metatiese-opbrengs. Asynsuur is 'n swakker oplosmiddel as etanol vir die $RuCl_3 \cdot xH_2O$, in teenstelling met die resulate verkry deur Van Schalkwyk.³ Die meganisme waarvolgens die oplosmiddels die reaksie beïnvloed is nie in hierdie studie bepaal nie.

5.2 Optimisering van die $RuCl_3 \cdot xH_2O/BDD/Ligand/H_2$ -sisteme

5.2.1 Invloed van reaksietemperatuur

Die invloed van reaksietemperatuur op die vorming van 7-tetradeseen met die $RuCl_3 \cdot xH_2O/EtOH/BDD/PCy_3/H_2$ -katalisatorsisteme met $Ru:PCy_3:BDD = 1:2.5:10$ en $[Ru] = 100$ dpm op die

vorming van 7-tetradeseen en met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem met $\text{Ru}:\text{EP}:\text{BDD} = 1:2.5:10$ en $[\text{Ru}] = 100 \text{ dpm}$ word in Figuur 5.1 en 5.2 onderskeidelik getoon. Die maksimum reaksietemperatuur is tot die kookpunt van 1-okteen ($122 \text{ }^\circ\text{C}$) beperk.

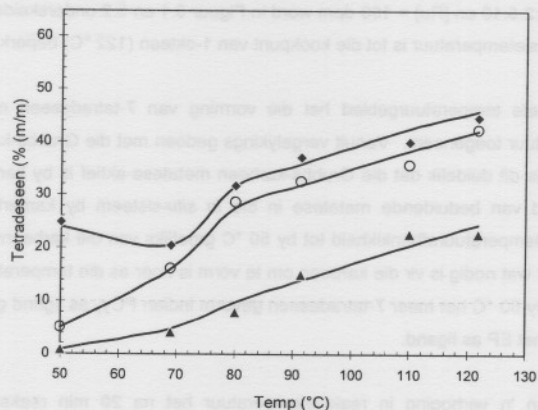
Binne die gemete temperatuurgebied het die vorming van 7-tetradeseen met toename in reaksietemperatuur toegeneem. Vanuit vergelykings gedoen met die Grubbs-katalisator en die *in situ*-sisteem is dit duidelik dat die Grubbs-karbeen metatase-aktief is by kamertemperatuur. Die afwesigheid van beduidende metatase in die *in situ*-sisteem by kamertemperatuur dui daarop dat die temperatuurafhanklikheid tot by $50 \text{ }^\circ\text{C}$ grootliks van die karbeenvorming afhang: die temperatuur wat nodig is vir die karbeen om te vorm is hoër as die temperatuur wat nodig is vir metatase. By $50 \text{ }^\circ\text{C}$ het meer 7-tetradeseen gevorm indien PCy_3 as ligand gebruik is as wat die geval was met EP as ligand.

Die invloed van 'n verhoging in reaksietemperatuur het na 20 min reaksietyd 'n bykans reglyninge verband gelewer met die vorming van 7-tetradeseen. Na 90 min of langer reaksietyd was die neiging nie meer reglynig nie, en het 'n verhoging in temperatuur vanaf 50 tot $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 'n groter invloed op metatase gehad as wat 'n verhoging in temperatuur vanaf 80 tot $120 \text{ }^\circ\text{C}$ gehad het.

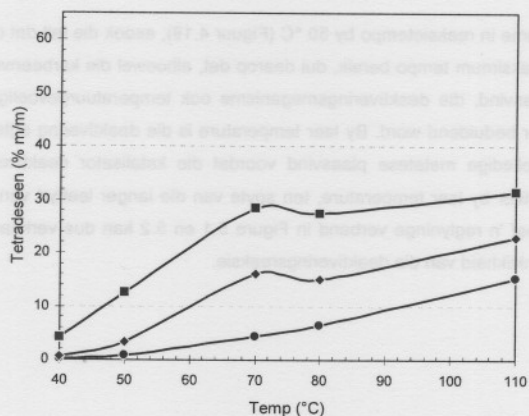
Die stadige toename in reaksietempo by $50 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figuur 4.19), asook die feit dat die reaksie eers na 180 minute maksimum tempo bereik, dui daarop dat, alhoewel die karbeenvorming stadiger as metatase plaasvind, die deaktiveringsmeganisme ook temperatuurgevoelig is en by hoër temperature meer beduidend word. By laer temperature is die deaktivering egter steeds vinnig genoeg dat onvolledige metatase plaasvind voordat die katalisator deaktiveer. Die totale opbrengs is dus laer by laer temperature, ten spyte van die langer leeftyd van die katalisator. Die afwyking vanaf 'n reglyninge verband in Figure 5.1 en 5.2 kan dus verkaar word deur die temperatuurafhanklikheid van die deaktiveringsreaksie.



Figure 5.2 The influence of the reaction temperature on the yield of 7-tetradecene in the reaction system of the $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ system ($[\text{Ru}]:[\text{EP}]:[\text{BDD}] = 1:2.5:10$ (ppm) and $[\text{Ru}] = 100 \text{ ppm}$) at 20 min. \bullet PCy_3 \circ EP



Figuur 5.1 Die invloed van die reaksietemperatuur op die metatese van 1-okteen in die teenwoordigheid van die RuCl₃·xH₂O/EtOH/BDD/PCy₃/H₂-sisteem (Ru:PCy₃:BDD = 1:2.5:10, [Ru] = 100 dpm). (▲ 20 min ○ 90 min ◆ 420 min)



Figuur 5.2 Die invloed van die reaksietemperatuur op die metatese van 1-okteen in die teenwoordigheid van die RuCl₃·xH₂O/EtOH/BDD/EP/H₂-sisteem (Ru:EP:BDD = 1:2.5:10, [Ru] = 100 dpm). (● 40 min ◆ 80 min ■ 400 min)

Die afname in die vorming van 7-tetradeseen vanaf 50 tot 70 °C met PCy₃ as ligand en vanaf 70 tot 80 °C met EP as ligand kan moontlik daaraan toegeskryf word dat by hierdie temperature die effek van temperatuur op deaktivering teenoor tempo van metatiese sigbaar word: by hoër temperature is beide deaktivering en karbeenvorming vinniger, maar die karbeenvorming neem vinniger toe as deaktivering. By temperature laer as 70 °C is deaktivering dus stadig genoeg dat beduidende metatiese plaasvind selfs met die kleiner hoeveelheid karbeen beskikbaar. By hoër temperature is deaktivering vinniger, maar die groter toename in die tempo van karbeenvorming sowel as metatiese het tot gevolg dat die totale hoeveelheid metatiese toeneem met temperatuur, ten spyte van die vinniger deaktivering. Hierdie effek is selfs meer sigbaar in van Schalkwyk^{6,7} se resultate, waar 'n afname in metatiese sigbaar word by temperature hoër as 75 °C.

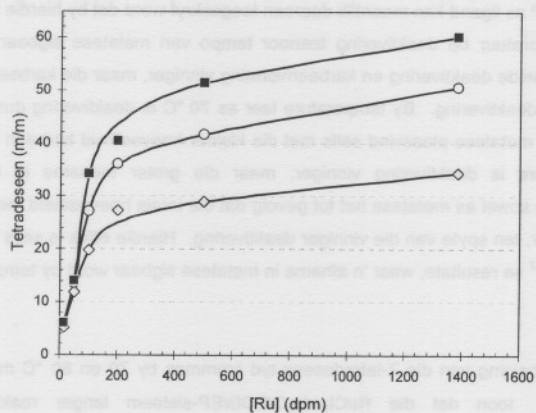
Die opwaartse neiging van die 7-tetradeseen-tyd krommes by 70 en 80 °C met EP as ligand (Figuur 4.36) toon dat die RuCl₃·xH₂O/BDD/EP-sisteem langer reaktief is as die RuCl₃·xH₂O/BDD/PCy₃-sisteem, maar steeds 'n laer opbrengs van 7-tetradeseen toon (25% vir EP teenoor 35% vir PCy₃). Die klein hoeveelheid trideseen wat tydens hierdie reaksies gevorm het, dui daarop dat selfmetatiese met die terminale alkeen bevoordeel word bo kruismetatiese tussen 'n interne alkeen en enige ander alkeen.

Die resultate hier aangetoon verskil van die resultate verkry deur van Schalkwyk⁶ deurdat laasgenoemde 'n optimum by 80 °C gevind het, waarna die vorming van 7-tetradeseen afgeneem het. Die verskil kan toegeskryf word aan verskille in eksperimentele kondisies, veral die groot verskil in die hoeveelheid chloorbenseen teenwoordig.

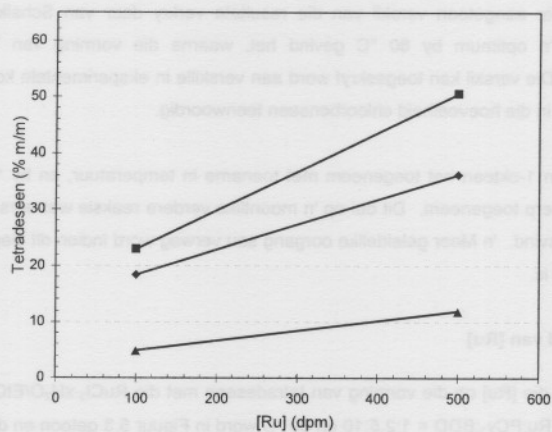
Isomerisasie van 1-okteen het toegeneem met toename in temperatuur, en by 120 °C het dit vanaf 90 min skerp toegeneem. Dit dui op 'n moontlike verdere reaksie wat eers vanaf 120 °C beduidend plaasvind. 'n Meer geleidelike oorgang sou verwag word indien dit slegs 'n toename in reaksietempo is.

5.2.2 Invloed van [Ru]

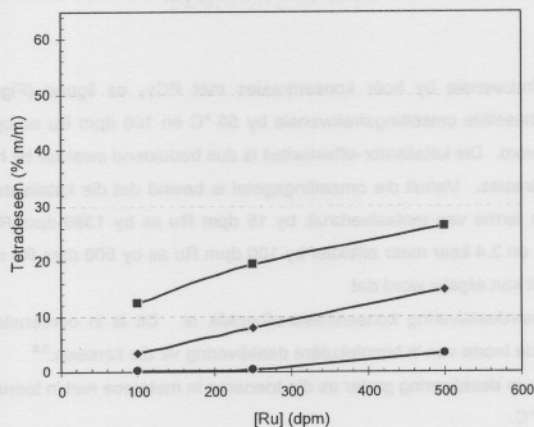
Die invloed van die [Ru] op die vorming van tetradeseen met die RuCl₃·xH₂O/EtOH/BDD/PCy₃/H₂-sisteem met Ru:PCy₃:BDD = 1:2.5:10 en 80 °C word in Figuur 5.3 getoon en die invloed van [Ru] op die vorming van tetradeseen by 80 en 50 °C met Ru:EP:BDD = 1:2.5:10 met die RuCl₃·xH₂O/EtOH/BDD/EP/H₂-sisteem word in Figuur 5.4 en 5.5 onderskeidelik getoon.



Figuur 5.3 Die invloed van die [Ru] op die metatiese van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem ($\text{Ru}:\text{PCy}_3:\text{BDD} = 1:2.5:10$, $T = 80^\circ\text{C}$).
(\diamond 60 min \circ 120 min \blacksquare 420 min)



Figuur 5.4 Die invloed van die [Ru] op die metatiese van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -sisteem ($\text{Ru}:\text{EP}:\text{BDD} = 1:2.5:10$, $T = 80^\circ\text{C}$).
(\blacktriangle 20 min \blacklozenge 80 min \blacksquare 420 min)



Figuur 5.5 Die invloed van die [Ru] op die metatiese van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -sisteem ($\text{Ru}:\text{EP}:\text{BDD} = 1:2.5:10$, $T = 50^\circ\text{C}$).
 (● 40 min ◆ 80 min ■ 400 min)

Die hoeveelheid 7-tetradeseen wat gevorm het neem toe met 'n toename in [Ru] tot by 1400 dpm Ru. Die verband tussen [Ru] en 7-tetradeseen gevorm plat af vanaf 200 dpm Ru by 80°C en met PCy_3 as ligand. Hierdie afplatting neem veral toe vanaf 500 dpm Ru. Hieruit kan twee afleidings gemaak word:

- Indien eksperimentele werk gedoen word by konsentrasies beduidend hoër as 200 dpm, en veral hoër as 500 dpm, kan sekere effekte verskans word. Voorbeelde hiervan sluit die effek van deaktiverende bymiddels op die sisteem en die effek van oplosmiddels in.
- By konsentrasies hoër as 200 dpm Ru is 'n gedeelte van die karbeen onaktief, word die vorming van die karbeen onderdruk of deaktiveer die karbeen. Laasgenoemde is veral moontlik indien 'n bimolekulêre deaktivering plaasvind, aangesien 'n hoër konsentrasie 'n bimolekulêre reaksie sal bevoordeel.³

Die afplatting van die kromme vir die vorming van 7-tetradeseen teen tyd, tesame met die laer finale opbrengs by laer konsentrasies, dui daarop dat deaktivering van die katalisatorsisteem plaasvind, en dat 'n beperkte aantal omsettings onder die gemete kondisies moontlik is. Indien die afplatting 'n suiwer ewigseffek was, sou die finale omsetting bykans dieselfde vir al die

konsentrasies gewees het. Vir die reaksies met EP as ligand en vir die reaksies by 50 °C plat die grafiek van [Ru] teenoor die vorming van 7-tetradeseen nie af nie. Dit is in ooreenstemming met 'n baie laer mate van deaktivering by hierdie temperatuur, sodat die effek van [Ru] meer direk sigbaar is.

Die omsettingsfrewensie by hoër konsentrasies met PCy₃ as ligand (Figuur 4.23) neem sodanig af dat dieselfde omsettingsfrewensie by 50 °C en 100 dpm Ru as by 80 °C en 1386 dpm Ru bereik word. Die katalisator-effektiwiteit is dus beduidend swakker by hoër temperature en hoër konsentrasies. Vanuit die omsettingsgetal is bevind dat die katalisatorsisteem 8 keer meer effektief in terme van metaalverbruik by 15 dpm Ru as by 1386 dpm Ru is vir PCy₃ as ligand by 80 °C, en 2.4 keer meer effektief by 100 dpm Ru as by 500 dpm Ru met EP as ligand by 50 °C. Hieruit kan afgelei word dat:

- Die katalisatordeaktivering konsentrasie-afhanklik is. Dit is in ooreenstemming met die gepubliseerde teorie van 'n bimolekulêre deaktivering vir die karbeen.^{3,8}
- Die toename in deaktivering groter as die toename in metatase met 'n toename in [Ru] is vir PCy₃ by 80 °C.
- Die katalitiese effektiwiteit die hoogste by lae metaalkonsentrasies is. Die konsentrasie waarby maksimum effektiwiteit bestaan, is nie bepaal nie.

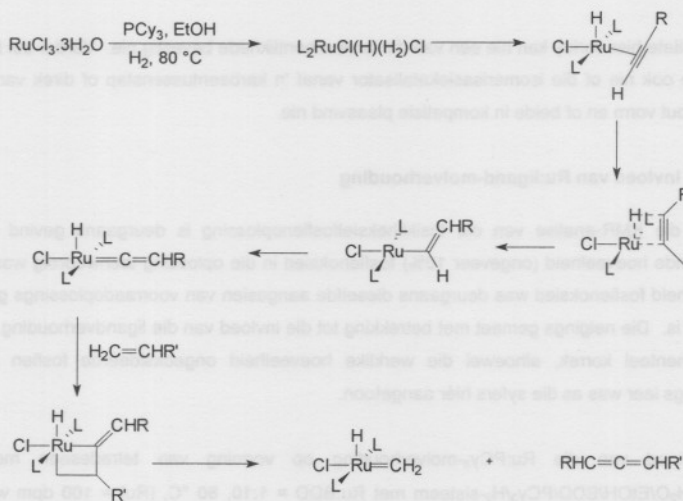
Die vinniger inisiëring by hoër [Ru] met EP as ligand en by 50 °C kan toegeskryf word daaraan dat die tempobepalende stap die karbeenvorming is. By hoër konsentrasies is daar dus vinniger voldoende karbeen om beduidende metatase te laat plaasvind. Na 5 min toon die verband tussen [Ru] en die vorming van 7-tetradeseen dat 'n toename in [Ru] metatase vinniger laat plaasvind, en dat die toename in metatase vinniger as die [Ru] toeneem. Na 5 min is deaktivering waarskynlik nog nie 'n faktor nie. Na 'n beduidende reaksieverloop (meer as 60 min) word die omgekeerde effek waargeneem, naamlik dat die toename in konsentrasie die toename in deaktivering meer bevoordeel as die toename in metatase. Hieruit kan dus afgelei word dat deaktivering wel deurlopend plaasvind, dat die deaktiveringsmeganisme 'n inisiëringstyd het, en dat die inisiëringstyd as gevolg van die hoër koördinasierkte van EP aan Ru langer is as wat die geval is vir die koördinasie van PCy₃ aan Ru.

Vanuit die bogenoemde resultate kan dus geformuleer word dat 'n moontlike sterker koördinasie van die ligand, met gepaardgaande stadiger dissosiasie, die monomolekulêre deaktivering sal vertraag, terwyl die groter konsentrasie die bimolekulêre deaktiveringsmeganisme sal bevoordeel. 'n Groter konsentrasie sal dus wel metatase bevoordeel, maar die groter effek van deaktivering sal die netto metatase per molekule Ru verlaag. Dit verduidelik ook waarom die omsettingsgetal afneem met toename in konsentrasie. Vanuit die vinniger metatase

waargeneem met die Grubbs-katalisator, kan aanvaar word dat massa-oordrageffekte nie die reaksietempo beïnvloed nie.

Die isomerisasie van 1-okteen met EP as ligand is hoër as isomerisasie van 1-okteen met PCy_3 as ligand gedurende die eerste 400 min van die reaksie, maar is laer as met PCy_3 as ligand na 1400 min reaksietyd (vergelyk Figuur 4.28, met Figuur 4.49 en 4.50). Dit, tesame met die waargenome metatase-aktiwiteit na 1400 min en die waargenome effek van H_2 (die sisteem met EP deaktiveer vinniger as die H_2 gestaak word) dui daarop dat die katalisator met EP as ligand meer aktief is (vinniger metatase), maar ook vinniger deaktiveer en stadiger vorm. Die metatase na 1400 min is dus nie die gevolg van 'n stabiele katalisator nie, maar eerder as gevolg daarvan dat karbeenvorming steeds na 1400 min plaasvind.

Indien dus aanvaar word dat die EP-ligand sterker koördineer as die PCy_3 -ligand,¹⁶ kan die stadiger karbeenvorming as volg verduidelik word:



Die sterker koördinasie van die EP-ligand sal veroorsaak dat die elektrondigtheid meer op die Ru-kern sal wees, wat weer sal veroorsaak dat die alkyn stadiger sal koördineer, H-migrasie stadiger sal wees en die vinielkarbeen stadiger sal vorm.

Vanuit die effek van konsentrasie op isomerisasie van 1-okteen (Figuur 4.24) kan gesien word dat isomerisasie beduidend toeneem by metaalkonsentrasies hoër as 100 ppm Ru en nadat

metatiese-aktiwiteit opgehou het. Die tempo van isomerisasie neem dus beduidend toe wanneer die metatiese-effektiwiteit afneem. Hierdie resultate toon dus dat die gedeaktiveerde metatiese-katalisator verantwoordelik is vir isomerisasie,⁹ maar dui ook daarop dat 'n aparte meganisme vir die vorming van nog 'n isomerisasiekatalisator verantwoordelik is.

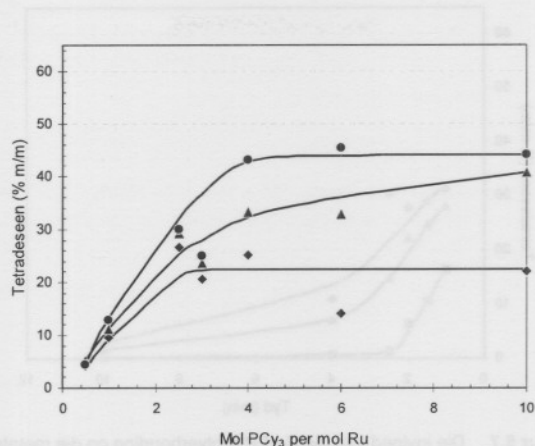
Dit kan soos volg verduidelik word: Indien die metaalkonsentrasie hoog is, vorm beide die isomerisasiekatalisator en die metatasekatalisator in kompetisie met mekaar. 'n Kleiner gedeelte van die metaal is dus beskikbaar om aan die metatesereaksie deel te neem. Die isomerisasiereaksie neem langer om te inisieer, derhalwe sal isomerisasie plaasvind nadat metatiese opgehou het. In die sisteem sal beide die gedeaktiveerde metatasekatalisator en die RuH-isomerisasiekatalisator dus teenwoordig wees. Die isomerisasiestap is dus meer konsentrasie-afhanklik as is die metatesestap. Verder is dit moontlik dat slegs 'n gedeelte van die aanvanklike Ru-hidried tydens die reaksie na die karbeen omgeskakel word. Die oorblywende hidried neem dus uitsluitlik aan isomerisasie deel. Dit sou meebring dat slegs 'n beperkte hoeveelheid karbeen kan vorm, en dat die balans groter word met 'n toename in [Ru].

Die resultate hier verkry kan nie een van die twee moontlikhede bevestig nie. Verder dui hierdie resultate ook nie of die isomerisasiekatalisator vanaf 'n karbeentussenstap of direk vanaf die metaalsout vorm en of beide in kompetisie plaasvind nie.

5.2.3 Invloed van Ru:ligand-molverhouding

Tydens die KMR-analise van die trisiklhekselfosfenoplossing is deurgaans gevind dat 'n beduidende hoeveelheid (ongeveer 10%) fosfenoksied in die oplossing teenwoordig was. Die hoeveelheid fosfenoksied was deurgaans dieselfde aangesien van voorraadoplossings gebruik gemaak is. Die neigings gemeet met betrekking tot die invloed van die ligandverhouding is dus eksperimenteel korrek, alhoewel die werklike hoeveelheid ongeoksideerde fosfen in die oplossings laer was as die syfers hiër aangetoon.

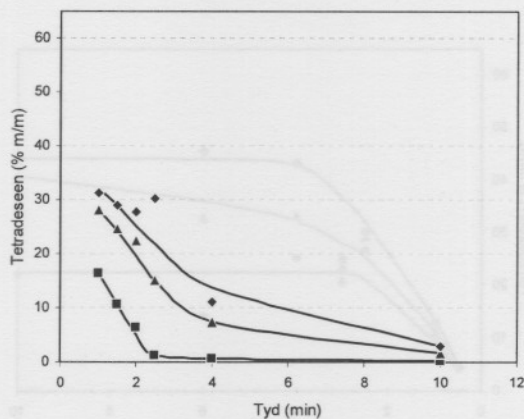
Die invloed van die Ru:PCy₃-molverhouding op vorming van tetradeseen met die RuCl₃·xH₂O/EtOH/BDD/PCy₃/H₂-sisteem met Ru:BDD = 1:10, 80 °C, [Ru] = 100 dpm word in Figuur 5.6 getoon en die invloed van die Ru:EP-verhouding op die vorming van tetradeseen met die RuCl₃·xH₂O/EtOH/BDD/EP/H₂-sisteem met Ru:BDD = 1:10, 80 °C en [Ru] = 100 dpm word in Figuur 5.7 en 5.8 getoon.



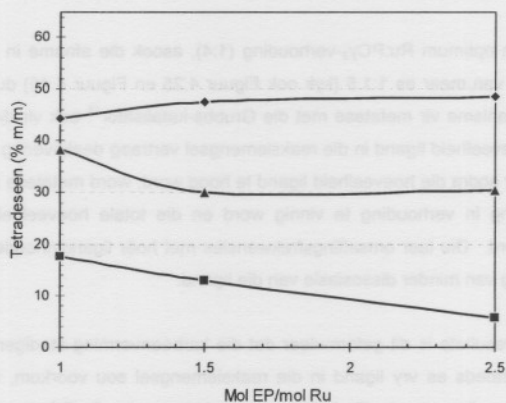
Figuur 5.6 Die invloed van die Ru:PCy₃-molverhouding op die metatiese van 1-okteen in die teenwoordigheid van die RuCl₃·xH₂O/EtOH/BDD/PCy₃/H₂-sisteem (Ru:BDD = 1:10, [Ru] = 100 dpm, T = 80 °C). (◆ Na 60 min ▲ Na 120 min ● Na 360 min)

Die bestaan van 'n optimum Ru:PCy₃-verhouding (1:4), asook die afname in metatiese met 'n Ru:EP-verhouding van meer as 1:1.5 (kyk ook Figuur 4.25 en Figuur 4.45) dui daarop dat die dissosiatiewe meganisme vir metatiese met die Grubbs-katalisator¹⁵ ook vir die *in situ*-sisteem geld. 'n Groter hoeveelheid ligand in die reaksiemengsel vertraag deaktivering deur dissosiasie te onderdruk, maar sodra die hoeveelheid ligand te hoog word, word metatiese sodanig vertraag dat die deaktivering in verhouding te vinnig word en die totale hoeveelheid 7-tetradeseen gevorm minder word. Die laer omsettingsfrekwensies met hoër ligandinhoude dui op stadiger metatiese as gevolg van minder dissosiasie van die ligand.

Vanuit die vorige resultate is dit geformuleer dat die karbeenvorming stadiger is as metatiese. Indien die ligand steeds as vry ligand in die reaksiemengsel sou voorkom, sou die werklike karbeen:ligandverhouding aansienlik hoër gewees het as die Ru:PCy₃-molverhouding wat aanvanklik gebruik is. So 'n groot verhouding sal na verwagting metatiese baie meer vertraag as wat gevind is. Die eerste stap van die meganisme^{6,7} (koördinasie van die fosfen aan Ru, en die gepaardgaande vorming van die hidried) is dus vinnig, en die tweede stap, naamlik die vorming van die karbeen vanuit die hidried, is die tempobepalende stap van die reaksie. Die werklike hoeveelheid vry fosfen in die reaksiemengsel sal dus ongeveer dieselfde wees as die



Figuur 5.7 Die invloed van die Ru:EP-molverhouding op die metatese van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -sisteem (Ru:BDD = 1:10, $[\text{Ru}] = 100 \text{ dpm}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$). (■ 20 min ▲ 80 min ◆ 420 min)



Figuur 5.8 Die invloed van die Ru:EP-molverhouding op die metatese van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -sisteem (Ru:BDD = 1:10, $[\text{Ru}] = 500 \text{ dpm}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$). (■ 20 min ▲ 80 min ◆ 420 min)

oormaat wat in die reaksie gebruik is. Hierdie verduideliking verklaar die afwesigheid van vry fosfien in die reaksiemengsel by kamertemperatuur, soos met ^{31}P -KMR bepaal (Spektrum 4.34, asook Spektrum 4.38 tot 4.40).

Daar is weinig verskil tussen die hoeveelheid 7-tetradeseen gevorm met EP as ligand indien die Ru:EP-molverhouding tussen 1:1 en 1:2 gevarieer word (Figuur 4.45), maar 'n geleidelike afname in 7-tetradeseen word gesien met 'n verdere toename in ligandinhoud. Hierdie afname neem skerp toe indien die verhouding meer as 1:2.5 word. Die sisteem toon steeds 'n mate van aktiwiteit na 7 h (vir die tydperk 7 tot 24 h).

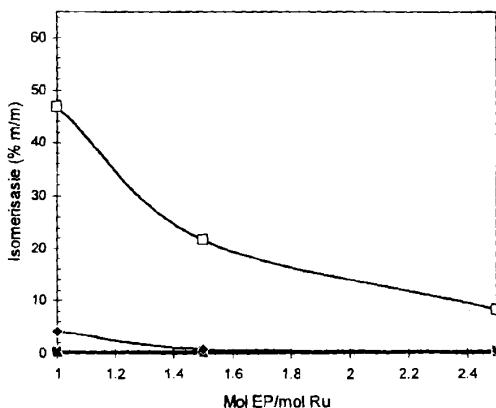
Hierdie waarneming tesame met die vorige beredenering, kan soos volg verduidelik word: Die sterker koördinasie van die EP-ligand veroorsaak dat dissosiasie van die tweede ligand moeiliker sal plaasvind. Die invloed van 'n oormaat ligand is dus duideliker sigbaar en die sisteem is minder aktief met dieselfde hoeveelheid ligand as die PCy_3 -sisteem. Indien die Ru:EP-molverhouding beduidend meer word as stoïgiometries, neem die aktiwiteit beduidend af. Die aktiwiteit van die katalisatorsisteem met EP as ligand by 'n Ru:EP-molverhouding van minder as stoïgiometries dui ook daarop dat karbeenvorming met EP stadiger is as met PCy_3 , sodat meer ongereageerde ligand in die reaksiemengsel teenwoordig is gedurende die eerste ongeveer 120 min van die reaksie. Die teenwoordigheid van vry ligand in die EP-katalisatorsisteem by lae Ru:EP-molverhoudings is egter nie met KMR-analises bevestig nie.

'n Toename in ligand met sowel PCy_3 as EP het gelei tot 'n toename in isomerisasie van 1-okteen (Figuur 4.28, asook Figuur 4.49) wat soos volg verduidelik kan word. Vir die hidriedmeganisme¹⁰ vind isomerisasie meer gereedelik plaas met 'n toename in die labiliteit van die hidriedwaterstof. Deur die ligandkonsentrasie te verhoog, word die dissosiasie van die ligand onderdruk, en word die labiliteit van die hidriedwaterstof verhoog.

Die invloed van die Ru:EP-molverhouding op isomerisasie van 1-okteen met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -sisteem met Ru:BDD = 1:10, 80 °C en 500 dpm Ru word in Figuur 5.9 getoon.

Die effek van die Ru:EP-molverhouding is meer prominent by isomerisasie as by metatiese. Isomerisasie van 1-okteen neem beduidend toe met 'n toename in ligandinhoud. Hierdie verskynsel is dieselfde as wat met PCy_3 as ligand gevind is. Dit dui daarop dat 'n oormaat ligand die dissosiasie van die ligand onderdruk met gepaardgaande verlaging in metatiese, maar die isomerisasiekatalisator word gestabiliseer deur die groter oormaat ligand. Met 'n Ru:ligand-molverhouding van 1:10 isomereer bykans al die 1-okteen wat nie deur metatiese

gereageer het nie. By laer verhoudings is na 22 h nog steeds 'n beduidende hoeveelheid 1-okteen in die reaksiemengsel aanwesig. Die teenwoordigheid van hierdie 1-okteen dui daarop dat voldoende substraat teenwoordig was vir isomerisasie van 1-okteen en die gebrek aan isomerisasie dui daarop dat daar nie voldoende isomerisasiekatalisator teenwoordig was nie. Deur hierdie waarneming in konteks te plaas met die vorige, kan dus voorgestel word dat 'n isomerisasiekatalisator inderdaad in kompetisie met die metatesekatalisator vorm. Hierdie kompleks is egter nie noodwendig die enigste moontlike isomerisasiekatalisator wat kan vorm nie en die anorganiese produkte wat met deaktivering vorm, kan moontlik ook voorlopers wees vir isomerisasiekatalisatore.



Figuur 5.9 Die invloed van die Ru:EP-molverhouding op die isomerisasie van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -sisteem (Ru:BDD = 1:10, $[\text{Ru}] = 500 \text{ dpm}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$).
 (■ 40 min ▲ 80 min ◆ 420 min □ 1400 min)

Die vorm van enkele van die isomerisasiekrommes is bepaal deur ekstra punte te bepaal met opeenvolgende eksperimente (Figuur 4.49). Die isomerisasi-aktiewe verbindings bly aktief tot aan die einde van die eksperimentele tyd. Die isomerisasiekromme vir die eksperiment met Ru:EP = 1:10, waar die residuele 1-okteen uitgeput raak, plat af, terwyl die res waar daar steeds beduidende residuele 1-okteen oor is, steeds opwaarts neig. Die een afwyking is by Ru:EP = 1:2.5, waar die kromme afplat met genoeg 1-okteen oor om te isomeriseer.

Die isomerisasi van 1-okteen bereik 'n minimum by 'n Ru:EP-molverhouding van 1:2. Dit is

ook die stoïgiometriese verhouding vir die vorming van 'n Grubbs-tipe kompleks, $\text{RuCl}_2(\text{EP})_2(=\text{R})$. Hierdie minimum kan gerasionaliseer word deur die aanname dat die verbinding stabiel is vir ten minste die tydperk totdat al die ligand met 'n metaalkern gekoördineer het. Indien minder as 2 ekwivalente ligand teenwoordig is, sal 'n gedeelte van die ruteniumsout nie komplekseer nie, en kan 'n isomerisasiekatalisator (waarskynlik RuH) moontlik vorm. Die metatesekatalisator is stabiel genoeg om dieselfde totale omsetting te gee as met 'n voldoende ligandhoeveelheid, maar teen dieselfde tempo as 'n konsentrasie eweredig aan die ligandtekort. Met presies twee ekwivalente ligand vorm die optimum hoeveelheid Grubbs-tipe kompleks. Met meer as twee ekwivalente ligand word dissosiasie van die fosfen vanaf die Grubbs-tipe kompleks sodanig verhinder dat die tempo van metatese afneem. Die relatiewe tempo van deaktivering van die kompleks neem nie tot dieselfde mate af nie, sodat minder metatese plaasvind voordat beduidende deaktivering plaasgevind het, en die totale metatese-opbrengs daal. Die teenwoordigheid van ligand deaktiveer nie die isomerisasiekatalisator nie, en isomerisasie van 1-okteen neem toe as gevolg van die groter konsentrasie 1-okteen beskikbaar wanneer die isomerisasiekatalisator gevorm het.

Die vorming van trideseen is laag, en selektiwiteit van meer as 98% ten opsigte van 7-tetradeseen word bykans deurgaans gehandhaaf. By hoër Ru:ligand-verhoudings daal die selektiwiteit. Die laer selektiwiteit by hoër verhoudings kan aan die laer totale metatese-opbrengs by hierdie verhoudings toegeskryf word, sodat die konstante hoeveelheid trideseen wat gevorm word 'n groter invloed op die selektiwiteit het by kleiner as by groter hoeveelhede 7-tetradeseen gevorm. Die minimum trideseenvorming vind plaas by 'n Ru:EP-molverhouding van 1:2. Dit is ook die verhouding waarby die minste isomerisasie van 1-okteen waargeneem word, en is dus die ideale Ru:EP-molverhouding onder hierdie reaksiekondisies.

By 'n hoër [Ru] en EP as ligand is 'n kleiner effek vir die Ru:EP-molverhouding op metatese gevind (Figuur 4.46). Hierdie kleiner effek kan daaraan toegeskryf word dat die deaktivering as gevolg van die tekort aan ligand vir verhoudings kleiner as 1:2 verskuil word deur die effek van die afplatting van die verband tussen konsentrasie en metatese-opbrengs, wat reeds by 500 dpm Ru waargeneem is. Die effek van die ligandverhouding op die isomerisasie van 1-okteen by 500 dpm Ru toon wel 'n beduidende verskil. Dit kan moontlik die gevolg wees dat die ligandtekort by hierdie konsentrasie aanleiding gee tot die vorming van beduidende hoeveelhede van 'n isomerisasiekatalisator. Die verhoging in ligandinhoud tot 1:2.5 onderdruk die effek deurdat dit lei tot 'n groter vorming van Grubbs-tipe kompleks, maar die negatiewe konsentrasie-effek onderdruk die groter metatese-opbrengs wat deur die groter karbeeninhoud verwag sou word. Die groter mate van isomerisasie van 1-okteen by 500 dpm Ru vir Ru:EP = 1:1, teenoor kleiner waardes by Ru:EP = 1:1.5 en 1:2.5 ondersteun verder hierdie moontlikheid.

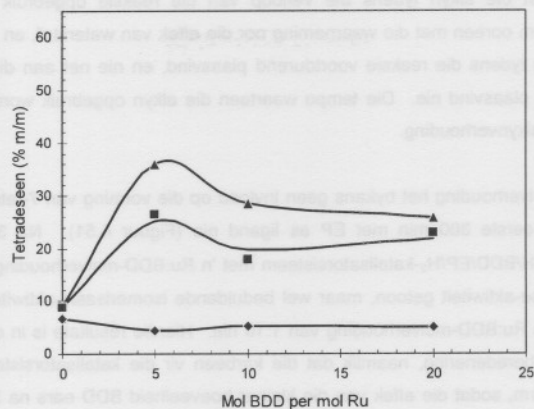
5.2.4 Invloed van Ru:BDD-molverhouding

Die invloed van die Ru:BDD-molverhouding op die vorming van tetradeseen met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem met $\text{Ru}:\text{PCy}_3 = 1:2.5$, $80\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Ru}] = 100\text{ dpm}$ word in Figuur 5.10 getoon.

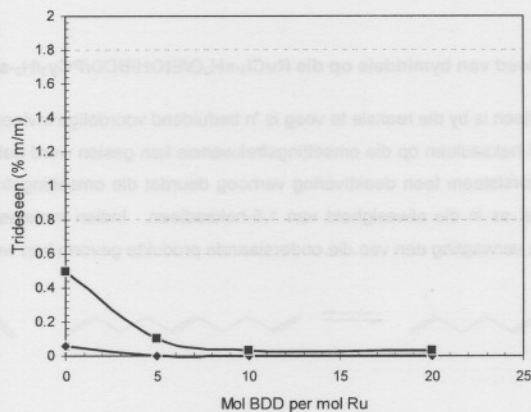
'n Oormaat alkyn is nodig vir die metatesereaksie om optimaal te verloop. Die grootste hoeveelheid 7-tetradeseen word gevorm wanneer die metaal:alkynverhouding 1:5 is. Die groter opbrengs van tetradeseen by hierdie Ru:BDD-verhouding gaan gepaard met 'n groter mate van isomerisasie van 1-okteen wat 'n groter vorming van sekondêre metateseprodukte tot gevolg het. Indien die alkyninhoud verder verhoog word, verlaag die vorming van 7-tetradeseen effens, maar die isomerisatie van 1-okteen neem af. Die optimumwaarde vir die vorming van tetradeseen met 'n hoë selektiwiteit is 1:10.

Die invloed van die Ru:BDD-molverhouding op die vorming van trideseen met die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem met $\text{Ru}:\text{PCy}_3 = 1:2.5$, $80\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Ru}] = 100\text{ dpm}$ word in Figuur 5.11 getoon.

Aangesien hidriedvorming die karbeenvorming voorafgaan,^{6,11-13} en metaalhidriede bekend is as isomerisasiekatalisatore,¹⁰ word voorgestel dat die teenwoordigheid van die oormaat alkyn karbeenvorming sodanig bevoordeel dat die hidried eerder aan karbeenvorming sal deelneem as om isomerisasie te laat plaasvind. Dit vind plaas omdat die karbeenvorming die tempobepalende stap in die reaksieskema is, en gesien in die voordelige effek wat 'n oormaat alkyn op die sisteem het, die reaksie 'n ewewigsreaksie is. Die teenwoordigheid van die alkyn sal dus die ewewig na die karbeen bevorder. Indien die alkynkonsentrasie egter laag genoeg is, sal karbeenvorming stadiger plaasvind sodat meer hidried teenwoordig is. In hierdie geval sal sekondêre metateseprodukte (trideseen) vorm, aangesien toestande gunstig is vir beide isomerisasie en metatese. Indien die metatesekatalisator deaktiveer, bly slegs die isomerisasiekatalisator oor, en kan isomerisasie voortgaan sonder verdere vorming van sekondêre metateseprodukte. Die effense afname in metatese met 'n verhoging in die Ru:BDD-molverhouding bokant 1:10 kan moontlik toegeskryf word aan 'n groter mate van kompetisie tussen alkeen- en alkynkoördinasie.



Figuur 5.10 Die invloed van die Ru:BDD-molverhouding op die metatese van 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem ($\text{Ru}:\text{PCy}_3 = 1:2.5$, $[\text{Ru}] = 100 \text{ dpm}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$).
(◆ 20 min ■ 90 min ▲ 420 min)



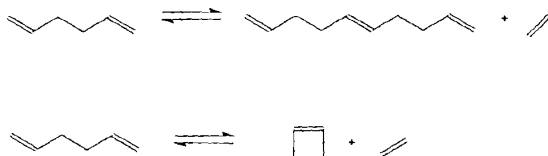
Figuur 5.11 Die invloed van die Ru:BDD-molverhouding op die vorming van trideseen vanaf 1-okteen in die teenwoordigheid van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem ($\text{Ru}:\text{PCy}_3 = 1:2.5$, $[\text{Ru}] = 100 \text{ dpm}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$).
(◆ 20 min ■ 420 min)

Indien die alkynkonsentrasie teenoor tyd in 'n metatiese-eksperiment beskou word (Figuur 4.35), word gesien dat die alkyn tydens die verloop van die reaksie opgebruik word. Hierdie waarneming stem ooreen met die waarneming oor die effek van waterstof, en bevestig dat die karbeenvorming tydens die reaksie voortdurend plaasvind, en nie net aan die begin van die reaksie volledig plaasvind nie. Die tempo waarteen die alkyn opgebruik word, is onafhanklik van die metaal:alkynverhouding.

Die Ru:BDD-molverhouding het bykans geen invloed op die vorming van 7-tetradeseen gehad gedurende die eerste 300 min met EP as ligand nie (Figuur 4.51). Na 300 min het die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{EP}/\text{H}_2$ -katalisatorsisteem met 'n Ru:BDD-molverhouding van 1:5 weinig verdere metatiese-aktiwiteit getoon, maar wel beduidende isomerisasie-aktiwiteit. Dit was nie die geval met 'n Ru:BDD-molverhouding van 1:10 nie. Hierdie resultate is in ooreenstemming met die vorige beredenering, naamlik dat die karbeen vir die katalisatorsisteem met EP as ligand stadig vorm, sodat die effek van die kleiner hoeveelheid BDD eers na 300 min sigbaar word. Dit stem ook ooreen met die omsettingsfrekwensies wat dieselfde was vir beide alkynverhoudings gedurende hierdie reaksietyd (Figuur 4.52). Die hoë isomerisasie van 1-okteen met 'n Ru:BDD-verhouding van 1:5 (Figuur 4.53) is die gevolg daarvan dat na 300 min te min alkyn teenwoordig is vir karbeenvorming, en die beskikbaarheid van die Ru-hidried tot isomerisasie lei.

5.2.5 Die invloed van bymiddels op die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem

Deur 1,5-heksadien is by die reaksie te voeg is 'n beduidend voordelige invloed gevind. Vanuit die effek van 1,5-heksadien op die omsettingsfrekwensie kan gesien word dat dit die stabiliteit van die katalisatorsisteem teen deaktivering verhoog deurdat die omsettingsfrekwensie langer neem om te daal as in die afwesigheid van 1,5-heksadien. Indien metatiese van die diene plaasvind, sal na verwagting een van die onderstaande produkte gevorm kan word:



Die voordelige effek van 1,5-heksadien kan tans nie verklaar word nie.

In die literatuur word melding gemaak van die bestandheid van die Grubbs- katalisatorsisteem teen oksigenate.^{17,18} Alhoewel die karbeen wat tydens die reaksie vorm analoog is aan die

karbeen verkry vanaf die Grubbs-katalisator,^{6,7} is gevind dat die *in situ*-sisteem nie 'n hoë toleransie het teen alle funksionele groepe nie. Tersiere butielhidroksieperoksied vergiftig die sisteem sodanig dat dit gebruik is om die reaksie in die GC-monstershouers te termineer voor analise. Net enkele van die oksigenate het metatase totaal onderdruk (etielheksielvinieler) of tot 'n groot mate onderdruk (bensokinoon, 2-oktenaal) (Figuur 4.54). Bensokinoon kon moontlik 'n rol gespeel het in die reduksie van Ru^{II} na Ru⁰.¹² 'n Donker neerslag is inderdaad in hierdie eksperiment gevind.

Water het slegs 'n matig onderdrukkende effek getoon. Alhoewel die studie nie omvattend genoeg was om alle oksigenate te ondersoek nie, kan hieruit afgelei word dat, by die konsentrasies wat ondersoek is, sommige oksigenate wel 'n beduidende negatiewe effek op metatase uitoefen. Verder kan uit hierdie resultate nie definitiewe tendense afgelei word ten opsigte van watter eienskappe van die oksigenate vir die effek waargeneem verantwoordelik is nie. Die effek van etanol is ook nie ondersoek nie aangesien etanol as oplosmiddel vir RuCl₃·xH₂O gebruik is.

Die oksigenate het die maksimum omsettingsfrekwensies van die onderskeie reaksies verlaag (Figuur 4.55). Die onderdrukkende effek van oksigenate kan moontlik daaraan toegeskryf word dat die oksigenate in kompetisie met die ligand koördineer. Indien die suurstofverbinding sterker as die fosfen koördineer, sal dit eerder as die fosfen koördineer en 'n kompleks vorm met een of twee suurstoffigande. So 'n kompleks kan dan minder aktief wees of glad nie aktief wees nie. Die laer isomerisasie van 1-okteen wat verkry word indien oksigenate bygevoeg word, dui daarop dat die oksigenate nie noodwendig karbeenvorming voorkom nie, maar moontlik metatase-onaktiewe karbene vorm. Verder kan verwag word dat swak koördinerende oplosmiddels die 14e⁻spesie wat gevorm word deur dissosiasie van die ligand sal stabiliseer deur swak aan die metaal te koördineer en tydens metatase deur die alkeen verplaas te word. In so 'n geval kan verwag word dat die koördinerende oplosmiddel die deaktivering van die karbeen sal vertraag met 'n gepaardgaande groter totale metatase-opbrengs. Hierdie eienskap is nie waargeneem nie.

'n Verdere moontlikheid is dat die bymiddels 'n invloed uitoefen op die oplosbaarheid van veral die ruteniumsout. RuCl₃·xH₂O is goed oplosbaar in water, maar nie in die alkeen nie. Die byvoeging van water sou dus 'n gedeelte van die rutenium in oplossing in 'n ander vloeistoffase as die alkeen hou, sodat die totale hoeveelheid Ru nie beskikbaar is vir metatase nie. Katalise op die fase-grens val buite die spektrum van hierdie studie. Die effek van oplosbaarheid kan moontlik vir ander oksigenate ook geld. So 'n verklaring is ook geldig vir Van Schalkwyk⁸ se resultate, waar hy getoon het dat 'n klein hoeveelheid water voordelig is, maar dat die

byvoeging van meer water tot 'n verlaging in die vorming van 7-tetradeseen lei. Ten einde hierdie moontlikhede te evalueer, sou verdere KMR-analises nuttig wees.

5.2.6 Invloed van sure

Die sterk organiese sulfoonsure onderdruk metatese volledig, terwyl trifluoroasynsuur geen invloed op die opbrengs het nie (Figuur 4.56). Asynsuur het bykans dieselfde invloed op die sisteem as soutsuur, ten spyte daarvan dat soutsuur 'n baie sterker Brønsted-suur as asynsuur is. Verder toon die verskil tussen asynsuur en trifluoroasynsuur dat suursterkte nie 'n beduidende invloed op metatese-opbrengs het nie, aangesien trifluoroasynsuur 'n sterker suur is as asynsuur as gevolg van die groter elektrontrekkende eienskappe van die fluooratome. Die effek van sure op die vorming van 7-tetradeseen het dus 'n ander oorsaak as suursterkte soos gemeet in terme van protondoneringsvermoë.

Die teenwoordigheid van sekere sterk sure mag dus lei tot onderdrukking van metatese en lei tot oormatige isomerisasie en hidrogenering van die 1-okteen. Die invloed van soutsuur word aan die hand van die KMR-ondersoeke verder hieronder bespreek.

5.3 KMR-studie van die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{BDD}/\text{PCy}_3/\text{H}_2$ -sisteem

5.3.1 Volgorde van byvoeging van reagense

Die volgorde van die byvoeging van reagense is bepaal deur KMR-ondersoeke op reagenskombinasies uit te voer. Hierdie metodiek het die nadeel gehad dat onmiddellike reaksies by kamertemperatuur nie waargeneem kon word nie. Enkele aannames is wel gemaak op grond van die verskille tussen reagensmengsels en die KMR-spektrum wat verkry sou kon word deur superponering van spektra van die onderskeie reagense. Die volgende interaksies is met behulp van KMR bepaal:

- Interaksie tussen $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en BDD

Geen reaksie is uit die ^1H -KMR-resultate waargeneem met verhitting nie (Spektrum 4.1 en 4.2). Die teenwoordigheid van 'n piek by $\delta -5$ dpm dui op die moontlike vorming van 'n Ru-hidried.¹¹⁻¹³

- Interaksie tussen $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en 1-okteen

Indien $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in EtOH by 1-okteen gevoeg en verhit word, word isomerisasie van die 1-okteen gevind (Spektrum 4.4). Hierdie isomerisasie bewys dat 'n gedeaktiveerde

metatesekatalisator⁹ nie die enigste moontlike isomerisasiekatalisator vorm nie. Isomerisasie met 'n katalisator gevorm direk vanuit $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ is dus een moontlike newereaksie wat in die afwesigheid van voldoende alkyn kan plaasvind.

- Interaksie tussen $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en PCy_3

Indien $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ by PCy_3 gevoeg en verhit word, is reaksies in die ^{31}P -KMR-spektrum sigbaar (Spektrum 4.7 en 4.8). Dit stem ooreen met die voorgestelde meganisme dat die fosfenligande sal koördineer. 'n Hidriedpiek is nie soos verwag in die ^1H -KMR-spektrum sigbaar nie. Die afwesigheid van 'n hidriedpiek bewys egter nie die afwesigheid van 'n hidried nie. Die koördinasie van die fosfen vind reeds by kamertemperatuur plaas en geen vry fosfen is by kamertemperatuur sigbaar nie. Die piek wat by δ 27.60 dpm gevorm word by 80°C in die ^{31}P -KMR-spektrum, kan moontlik 'n uitruiling tussen vry fosfen (tipies δ 12.5 dpm) en gekoördineerde fosfen (tipies δ 36 dpm) verteenwoordig, veral aangesien dit 'n breë piek is.

- Interaksie tussen $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, PCy_3 en BDD

Indien $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ by PCy_3 en BDD gevoeg word, verander verhitting die relatiewe grootte van die pieke vir gekoördineerde fosfen (kleiner) en die groep pieke by ongeveer δ 34 dpm (groter) (Spektrum 4.11 en 4.12). Die fosfen neem dus verder aan die reaksie deel. Hierdie resultaat kom ooreen met die meganisme, naamlik dat die een Ru-kompleks verder reageer om 'n volgende kompleks (moontlik die karbeen) te vorm. Die afwesigheid van verskille in die ^1H -KMR-spektra met BDD voor en na verhitting, dui daarop dat die stadige stap in die meganisme die vorming van 'n metallasiklobuteen is, en dat die daaropvolgende stappe tot karbeenvorming vinnig is. Dit verklaar ook waarom dit moontlik is om die $\text{RuHCl}(\text{H}_2)\text{L}_2$ te isoleer,¹¹⁻¹³ maar nie die daaropvolgende produkte nie. Die reaksie tussen die alkeen en die ander twee reagense vind egter nie by kamertemperatuur plaas nie, derhalwe behoort dit nie die byvoegingsvolgorde te beïnvloed nie. Dit behoort wel 'n rol te speel indien die reaksiemengsel verhit sou word voordat al die reaksiekomponente bymekaar gevoeg is.

- Interaksie tussen $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -oplossing, BDD, PCy_3 en 1-okteen

Wanneer 'n $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -oplossing by 'n reaksiemengsel bestaande uit BDD, PCy_3 en 1-okteen gevoeg word, verdwyn die piek vir die gekoördineerde fosfen (Spektrum 4.15 en 4.16) in die ^{31}P -KMR. Hierdie verskynsel is ook in die KMR-spektra van die reaksieverloop gesien. 'n Moontlike verklaring hiervoor is dat die fosfen aan 'n uitruilreaksie deelneem, of dat 'n paramagnetiese tussenproduk vorm. Hierdie reaksie vind reeds by kamertempera-

tuur plaas, en kan dui op die belangrikheid van die byvoegingsvolgorde. Die piek by δ 35.68 is vanaf die karbeen afkomstig. Aangesien die piek eers na verhitting in die spektrum voorkom, dui dit daarop dat die karbeen eers na verhitting vorm, alhoewel die ligand reeds by kamertemperatuur met Ru koördineer.

- Interaksie tussen $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, PCy_3 en H_2

Die ^1H -KMR-spektrum toon geen verskil voor en na verhitting nie, en ook geen duidelike aanduiding van reaksie nie (Spektrum 4.17 en 4.18). Die ^{31}P -KMR-spektra toon wel verandering na verhitting (Spektrum 4.19 en 4.20). Dit dui daarop dat daar wel verskillende produkte vorm met verhitting. Die breë piek wat voor verhitting vorm, toon 'n resonans tipies in die gebied waar die karbeen voorkom, maar is breër as wat van die karbeenpiek verwag sou word. Die teenwoordigheid van waterstof het geen verskil aan die interaksie tussen RuCl_3 en PCy_3 gemaak nie. Daar is dus wel interaksie tussen RuCl_3 en PCy_3 by kamertemperatuur. Hierdie interaksie is een van die redes waarom die byvoegingsvolgorde belangrik is, aangesien die KMR-spektra toon dat veelvuldige produkte vorm, wat nie noodwending met 'n volgende stap almal aan karbeenvorming sal deelneem nie.

- Interaksie van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ met 'n mengsel van BDD en PCy_3 en H_2 .

Daar is sigbare interaksie sigbaar vanuit beide die ^1H -KMR en ^{31}P -KMR (Spektrum 4.21 tot 4.24), en die relatiewe integrale van die BDD-pieke in die ^1H -KMR spektra dui daarop dat BDD reageer onder hierdie kondisies. Volgens die meganisme sal die teenwoordigheid van BDD 'n rol speel in karbeenvorming. Die ^{31}P -KMR-spektra is in ooreenstemming met hierdie meganisme, en 'n mate van karbeenvorming vind plaas in die afwesigheid van die alkeen selfs by kamertemperatuur.

- Interaksie tussen BDD en 1,5-heksadieen, asook tussen BDD en PCy_3

Die KMR-analises gee geen verklaring vir die voordelige effek van 1,5-heksadieen nie (Spektrum 4.25 en 4.26). Daar is ook geen reaksie tussen BDD en PCy_3 in die afwesigheid van Ru nie (Spektrum 4.27 tot 4.30).

- Interaksie van 'n mengsel van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en PCy_3 met BDD

Die vergelyking van interaksie tussen $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en PCy_3 met en sonder BDD teenwoordig (Spektrum 4.5 tot 4.12) toon verskille in die ^{31}P -KMR-spektrum, sowel by kamertemperatuur as by 80°C , wat daarop dui dat die teenwoordigheid van BDD aanleiding gee tot die vorming van ander produkte as wat gevorm word in die afwesigheid van BDD. Volgens die voorgestelde meganisme speel BDD 'n rol tydens karbeenvorming.

Daar is dus reeds interaksie tussen BDD en die produk gevorm vanuit die interaksie tussen

$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en PCy_3 . Volgens die voorgestelde meganisme sal die BDD dus reeds aan die Ru-hidriedkompleks koördineer by kamertemperatuur, maar die metallasiklobuteen vorm eers met verhitting.

- Interaksie van 'n mengsel van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en PCy_3 met H_2

Die vergelyking van die interaksie tussen 'n mengsel van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en PCy_3 met en sonder H_2 (Spektrum 4.5 tot 4.8, asook Spektrum 4.17 tot 4.20) toon dat die H_2 geen interaksie met die ander twee reagense het nie. Hierdie resultaat is onverwags aangesien die ander resultate toon dat die waterstof vir die vorming van die Ru-hidried van die H_2 afkomstig is. Die afwesigheid van 'n hidriedpiek in die KMR-spektrum bewys egter nie die afwesigheid 'n hidried nie, derhalwe kan hierdie resultaat nie die voorgestelde meganisme^{6,7} as ongedig bewys nie.

- Interaksie van 'n mengsel van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, BDD en PCy_3 met H_2

Die teenwoordigheid van H_2 in 'n mengsel van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, BDD en PCy_3 by 80°C (Spektrum 4.9 tot 4.12, asook Spektrum 4.21 tot 4.24) toon karbeenvorming, selfs in die afwesigheid van die alkeen. Hierdie resultaat is weer in ooreenstemming met die voorgestelde meganisme.^{6,7} Dit toon dus dat die alkyn (BDD) nodig vir karbeenvorming in die afwesigheid van substraat is.

- Interaksie van 'n mengsel van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, BDD en PCy_3 met 1-okteen

Die vergelyking van die reaksie van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, BDD en PCy_3 in die teenwoordigheid of afwesigheid van 1-okteen (Spektrum 4.9 tot 4.12, asook Spektrum 4.13 tot 4.16) dui daarop dat, alhoewel die karbeen kan vorm in afwesigheid van die alkeen, die teenwoordigheid van die alkeen bydra tot makliker karbeenvorming. Dit is moontlik volgens die meganisme,^{6,7} aangesien die alkeen ook 'n karbeen kan vorm. Die oormaat alkeen het dus die uitwerking dat dit volgens Le Chatelier se beginsel 'n dryfkrag vir die reaksie kan verskaf.

5.3.2 Die invloed van sure

HCl reageer met beide PCy_3 en OPCy_3 om geprotoneerde ligande te vorm (Spektrum 4.31 tot 4.37). Die geprotoneerde ligande vorm steeds 'n metatiese-aktiewe katalisator, alhoewel dit die sisteem minder aktief maak in terme van 7-tetradeseenvorming. Ander sure soos sulfoonsure

het 'n sterk deaktiverende invloed, en 4-tolueensulfoonsuur en metaansulfoonsuur skep gunstige kondisies vir hidrogenering van die dubbelbinding (Figuur 4.56 tot 4.60). Die meganisme vir hidrogenering is nie ondersoek nie.

5.3.3 Die reaksieverloop

Vanuit die eksperiment met die hoër fosfienkonsentrasie ($\text{Ru:PCy}_3\text{:BDD} = 1:5:10$), kan die volgende afleidings gemaak word (Spektrum 4.39): Die reaksie tussen die vry fosfien en die Ru begin reeds by kamertemperatuur plaasvind, aangesien die vorm van die fosfienpiek verander. Hierdie waarneming stem ooreen met dié gekry toe die interaksies van die onderskeie komponente ondersoek is. Die breedte van die piek dui op 'n vinnige uitruiling. Dit verklaar waarom die piek nie by die eksperiment met 'n laer fosfienkonsentrasie sigbaar is nie. Die konsentrasie is so klein en die uitruiling so vinnig dat die piek in die basislyngeraas wegraak. Met die eerste eksperiment (Spektrum 4.38) is die karbeenpiek slegs in die derde spektrum sigbaar wanneer die karbeenkonsentrasie 'n maksimum bereik. Die intervale is te groot om te bepaal wanneer die karbeenpiek 'n maksimum bereik het.

Die verandering in grootte van die karbeenpieke toon duidelik dat die karbeen nie stabiel is onder die reaksiekondisies nie. Die verdwyning van die karbeen toon duidelik dat die gemete metatiese-opbrengste die gevolg is van die stabiliteit van die karbeen, en nie van ewewigsfaktore nie. Aangesien dit egter reeds aangetoon is dat die karbeenvorming die tempobepalende stap is, kan die leeftyd van die karbeen nie vanuit hierdie resultate bereken word nie.

Die pieke wat sigbaar word by die laaste twee spektra is waarskynlik die vorming van nuwe spesies, wat toegeskryf kan word aan die vorming van verskeie deaktiveringsprodukte. Alhoewel geen afleidings gemaak kan word vanuit die aantal nuwe pieke nie, ondersteun dit wel die moontlikheid dat verskeie deaktiveringsmeganismes in die sisteem moontlik is.

Die $^1\text{H-KMR}$ -spektrum van 'n reaksie (Spektrum 4.40) toon die vorming van 'n interne alkeen. Hierdie interne alkeen is waarskynlik die metatieseprodukt, 7-tetradeseen, aangesien vergelykende eksperimente toon dat in dieselfde reaksietyd min isomerisasie van 1-okteen plaasvind. Aangesien die konsentrasie van die karbeen baie kleiner is as die konsentrasie van die alkeen, word die karbeen nie in die spektra waargeneem nie. Die $^1\text{H-KMR}$ -spektrum toon ook nie die vorming van 'n deaktiveringsprodukt nie.

5.4 Metatese van 'n Fischer-Tropsch C7-alkeensnit

Die metatese met die Fischer-Tropsch C7-alkeensnit het resultate gelewer wat beduidend verskil het van resultate wat met die 1-okteen verkry is. Enkele eksperimente is uitgevoer met 'n gesuiwerde 1-okteen afkomstig vanaf 'n Fischer-Tropsch-bron, en hierdie eksperimente het ook resultate gelewer wat verskil het met resultate verkry met die Aldrich 1-okteen. Die verskil in resultate word derhalwe toegeskryf aan onsuierhede in die Fischer-Tropsch C7-alkeensnit en nie aan die enkele koolstof minder in die alkeenkettinglengte nie. Die verskille was sigbaar in die swakker omsettings en laer omsettingsfrewensies

5.4.1 Die invloed van die Ru:PCy₃-molverhouding

Die invloed van die Ru:PCy₃-molverhouding op die vorming van dodeseen met die RuCl₃·xH₂O/EtOH/BDD/PCy₃/H₂-sisteem met Ru:BDD = 1:10, 80 °C, [Ru] = 100 dpm word in Figuur 5.12 getoon.

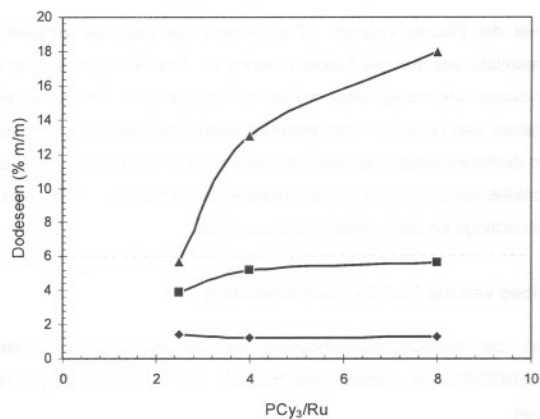
Met die Fischer-Tropsch C7-alkeensnit het 'n toename in Ru:ligand-molverhouding van 1:2.5 tot 1:8 tot 'n groter hoeveelheid gevormde 6-dodeseen gelei. Die toename in die hoeveelheid 6-dodeseen gevorm per hoeveelheid ekstra ligand bygevoeg, het kleiner geword indien die verhouding Ru:EP tot meer as 1:4 verhoog is. Hierdie waargenome afplating in die Ru:EP-verband was minder as wat met 1-okteen waargeneem is.

Die hoeveelheid 6-dodeseen wat gevorm het, was baie laag by beide temperature met PCy₃ as ligand en 'n Ru:PCy₃-molverhouding van 1:2.5. Uit hierdie resultate is dit egter nie moontlik om te bepaal of karbeenvorming onderdruk word en of die karbeen vinniger deaktiveer nie. Indien karbeenvorming onderdruk word, sal die positiewe effek van 'n groter hoeveelheid ligand op die omsettingfrewensie daarop dui dat onsuierhede in kompetisie met die ligand met die Ru koördineer. Indien die karbeen vinniger deaktiveer, dui die effek van die groter ligandinhoud op die onderdrukking van liganddissosiasie, met 'n gepaardgaande groter katalisatorstabiliteit.

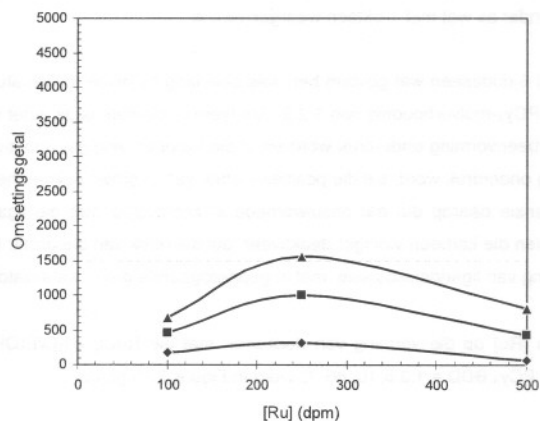
Die invloed van [Ru] op die vorming van dodeseen met die RuCl₃·xH₂O/EtOH/BDD/PCy₃/H₂-sisteem met Ru:PCy₃:BDD = 1:2.5:10, 80 °C word in Figuur 5.13 getoon.

Die afname in 6-dodeseen by die hoogste konsentrasie kan nie vanuit hierdie resultate verklaar word nie.

Die reaksie met EP as ligand dui daarop dat die katalisatorsisteem met EP as ligand meer bestand is teen onsuierhede as die katalisatorsisteem met PCy₃ as ligand. Alhoewel die



Figuur 5.12 Die invloed van die Ru:PCy₃-molverhouding op die vorming van dodeseen vanaf 1-okteen in die teenwoordigheid van die RuCl₃·xH₂O/EtOH/BDD/PCy₃/H₂-sisteem (Ru:BDD = 1:10, [Ru] = 100 dpm, T = 80 °C).
(♦ 20 min ■ 80 min ▲ 420 min)



Figuur 5.13 Die invloed van die [Ru] op die vorming van dodeseen vanaf 1-okteen in die teenwoordigheid van die RuCl₃·xH₂O/EtOH/BDD/PCy₃/H₂-sisteem (Ru:PCy₃:BDD = 1:2.5:10, [T = 80 °C).
(♦ 20 min ■ 80 min ▲ 420 min)

reaksie met 'n Ru:EP-molverhouding van 1:1.5 en 500 dpm Ru nie soveel 6-dodeseen gevorm

het as wat verwag sou word vanuit resultate met 1-okteen nie, dui dit daarop dat EP 'n beter ligand vir metatase in 'n nywerheidsomgewing is, veral waar daar van Fischer-Tropsch-alkeensnitte gebruik gemaak word. 'n Meer volledige analise van die Fischer-Tropsch alkene is egter nodig om te bepaal presies teen watter onsuiverhede die katalisatorsisteem met EP meer bestand is as die katalisatorsisteem met PCy_3 as ligand.

5.5 Opsomming

1. Die karbeen vorm deurlopend tydens die reaksieverloop, en karbeenvorming is stadiger met EP as ligand as met PCy_3 as ligand.
2. Die reaksiestap waarin die alkyn koördineer en die karbeen vorm, is tempobepalend. Die koördinerings van die ligand vind vinnig plaas, en min (geen) vry ligand is in die reaksiemengsel sigbaar indien die metaal teenwoordig is nie. Die vorming van 'n metallasiklobuteen is waarskynlik die stadigste stap in die totale proses vanaf hidriedvorming tot by metatase.
3. Die teenwoordigheid van die alkyn dryf die ewewig van die reaksie in die rigting van koördinasie van die alkyn, met gepaardgaande karbeenvorming. 'n Oormaat alkyn lewer optimale metatase en verminder isomerisasie.
4. Die proton vir die vorming van die hidried wat karbeenvorming voorafgaan, is hoofsaaklik vanaf die toegevoegde H_2 afkomstig.
5. Die katalisatorsisteme met sowel EP as PCy_3 as ligand deaktiveer onder metatesereaksie-kondisies. Die sisteem met EP as ligand deaktiveer vinniger as die sisteem met PCy_3 as ligand.
6. Isomerisasie, wat eers tot 'n beduidende mate plaasvind nadat metatase opgehou het, vind hoofsaaklik plaas met 'n hidriedmeganisme, met 'n isomerisasiekatalisator afkomstig vanaf gedeaktiveerde metatesekatalisator ook teenwoordig. Die selektiwiteit is dus hoog omdat metatase nie meer plaasvind wanneer beduidende hoeveelhede interne alkene teenwoordig is nie.
7. Met EP as ligand vind metatase by voorkeur tussen terminale alkene plaas.
8. Die katalisatorsisteem is meer stabiel by temperature $< 70^\circ\text{C}$, maar ook minder aktief. Die optimumtemperatuur is ligandafhanklik.
9. Die invloed van en bestaan van 'n optimum ligandinhoud in die katalisatorsisteem is in ooreenstemming met 'n dissosiatiewe metatesemeganisme.
10. Sommige oksigenate deaktiveer die sisteem, terwyl ander dit nie doen nie.
11. Die optimum alkyne is kortketting terminale alkyne (1-hekseen) en BDD, 'n simmetriese, interne alkyn met twee goeie verlatende groepe.
12. Sure kan met die PCy_3 -ligand reageer om geprotoneerde ligande te vorm. Suurbyvoeging

kan metatiese beduidend inhibeer.

Die resultate in hierdie studie verkry, stem goed ooreen met die meganisme vir karbeenvorming en metatiese soos gepubliseer en opgesom in Hoofstuk 2.

5.6 Literatuurverwysings

1. KG Caulton, *J. Organomet. Chem.*, 2001, 617-618, 56
2. PO Nubel, CL Hunt, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, 145, 323
3. D Amoroso, GPA Yap, DE Fogg, *Organometallics*, 2002, 21, 3335
4. PO Nubel, CL Hunt, DS Choi, TJ Marks, *VSA patent* 6,159,890, 2000
5. D Bourgeois, A Pancrazi, SP Nolan, J Prunet, *J. Organomet. Chem.*, 2002, 643-644, 247
6. C van Schalkwyk, *Die katalitiese sintese van lineêre alkene via 'n metatesereaksie*, PhD proefskrif, PU vir CHO, 2001, pp 112.
7. C van Schalkwyk, HCM Vosloo, JM Botha, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, 190, 185
8. D Amoroso, GPA Yap, DE Fogg, *Can. J. Chem.*, 2002, 79, 958
9. MB Dinger, JC Mol, *Organometallics*, 2003, 22, 1089
10. TS Weskamp, WC Schattenmann, M Spiegler, WA Herrmann, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, 180, 67; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37, 2490
11. E. Montorsi, *Pitt. Vernici Eur.*, 1992, 68, 29
12. J McMurray, *Organic Chemistry*, Brooks Cole, USA, Fifth Edition, 1999, 687

OPSOMMING

In hierdie studie is die gedrag van 'n *in situ*-bereide $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -katalisatorsisteem ondersoek. Tydens reaksies met die katalisatorsisteem word die metatiese-aktiewe karbeen *in situ* gevorm deur die reaksie van $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ opgelos in EtOH, tesame met 'n alkyn, ligand en 'n lineêre alkeen in die teenwoordigheid van 'n klein H_2 -vloeï. Die invloed van verskillende reagense op die sisteem is ondersoek aan die hand van metatesereaksies asook KMR-ondersoeke.

Enkele bymiddels wat 'n invloed op die metatesekatalisatorsisteem het, is geïdentifiseer en die aard van die invloed is vasgestel.

Die gepubliseerde meganisme vir die katalisatorsisteem is deur hierdie resultate ondersteun, en enkele bykomende faktore is geïdentifiseer. Die meganisme verloop volgens 'n hidried-na-karbeenmeganisme, en die tempobepalende stap is die vorming van 'n metallasiklobuteen waaruit die metatiese-aktiewe Ru-karbeen vorm.

Die karbeen vorm vanuit die $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, tesame met 'n reduserende oplosmiddel (EtOH), 'n ligand, alkyn en 'n lineêre alkeen. Die meganisme waarvolgens die oplosmiddel die Ru^{III} na Ru^{II} reduseer is nie ondersoek nie. Die optimum alkyn is 'n kortketting, terminale alkyn sonder funksionele groepe. BDD as alkyn is egter bevestig as 'n goeie alkyn vir die reaksie, alhoewel 1-heksyn aanleiding gegee het tot meer metatiese.

Die metatesereaksie is gevoelig vir die byvoegingsvolgorde van die reagense. Met KMR-studies is bepaal dat die fosfienligand vinnig by kamertemperatuur aan die Ru-kern koördineer. Die daaropvolgende reaksie met die alkyn om die karbeen te vorm vind eers by temperature groter as $50\text{ }^\circ\text{C}$ plaas. Indien die byvoegingsvolgorde nie gevolg word nie, vind newereaksies plaas wat karbeenvorming belemmer.

'n Reaksie met P^iBu_3 het getoon dat die steriese effek van die fosfienligand belangrik is, aangesien dit tot beduidend minder metatiese aanleiding gegee het as die steries groter P^tPr_3 . Benewens die bekende trialkielfosfiene is 'n bisikliese fosfienligand (EP) gevind wat tot metatiese-aktiwiteit aanleiding gee. Deur hierdie ligand met PCy_3 te vergelyk, is gevind dat die bisikliese ligand tot stadiger karbeenvorming aanleiding gee, maar ook tot vinniger deaktivering. Die totale hoeveelheid metatiese vir die twee ligande was in dieselfde orde. Die optimum

Ru:ligandverhouding het verskil vir die twee ligande, en met EP was die optimum hoeveelheid ligand minder as met PCy₃.

Die verloop van die metatesereaksie is met KMR gevolg. Die KMR resultate tesame met resultate van eksperimente waartydens die tydperk van H₂-vloei gevarieer is, het getoon dat die karbeen tydens die reaksie vorm, maar ook weer deaktiveer. Die presiese aard van die deaktivering kon nie vanuit hierdie resultate bepaal word nie. Die invloed van soutsuurbyvoeging is ook met KMR-analises bepaal. Indien sure by die fosfienoplossing gevoeg word, protoneer beide die fosfien en die fosfienoksied. Metatesereaksies met ander sure toon verder dat sure wel die reaksie beïnvloed, maar dat die Brønstedsuursterkte nie die enigste faktor is wat die reaksie beïnvloed nie. Die byvoeging van sommige sure lei tot 'n verhoging in isomerasie van 1-okteen, in ooreenstemming met 'n hidriedmeganisme vir isomerasie. Byvoeging van sterk sulfoonsure kan verder lei tot hidrogenering van die alkeen.

Die gebruik van gechlorineerde oplosmiddels vir die alkyn en ligand, veral chloorbenseen en chloroform, het 'n positiewe invloed op die metatesereaksies gehad. Die beste resultate is met EtOH as oplosmiddel vir RuCl₃·xH₂O gevind. Geen veroudering van die voorraadoplossings is gevind nie.

Die *in situ*-katalisatorsisteem het bestandheid teen enkele oksigenate getoon, maar ander oksigenate het die katalise verminder. Hierdie resultate het getoon dat die teenwoordigheid van 'n O-atoom nie die hoof faktor is vir deaktivering nie, en verdere studies in hierdie verband is nodig.

Metatase van 'n Fischer-Tropsch C₇ alkeensnit het minder 6-dodeseen gevorm as wat vanuit resultate met 1-okteen verwag sou word. Die reaksie het nie alleen minder produk gevorm nie, maar het ook baie stadiger plaasgevind. Indien EP as ligand in die katalisatorsisteem gebruik is, het beduidend meer metatase plaasgevind as wanneer PCy₃ as ligand gebruik is. Die metatase was egter steeds minder as wat met 1-okteen verkry is.

SUMMARY

The *in situ* ruthenium(III) chloride catalyst system for alkene metathesis in an industrial environment

In this study, the behaviour of an *in situ*-prepared $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ catalytic system, where the active catalyst is generated using $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in EtOH, together with an alkyne, a ligand and an alkene substrate in the presence of a small H_2 sparge, was investigated. The influence of different reagents on the catalytic system was investigated by looking at metathesis of linear alkenes and NMR studies.

A few additives that have an influence on the metathesis catalyst system were identified and the effects of these additives determined.

The published mechanism of the catalyst system was verified by the results reported here, and some additional findings about the reaction rate were found. The reaction occurs via a hydride-to-carbene mechanism. It was found that the formation of the hydride is a fast reaction, and the subsequent formation of the carbene is the rate-determining step. The carbene is the metathesis active species.

The carbene is formed by the reaction of $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dissolved in a reducing solvent (EtOH), in the presence of an alkyne, a ligand and a linear alkene. The reaction with which the EtOH reduces Ru^{III} to Ru^{II} was not investigated. It was found that the best alkyne is a short-chain, terminal, unfunctionalised alkyne (1-hexyne). BDD was also confirmed to be a good alkyne for the reaction, although 1-hexyne afforded the highest metathesis of the alkynes investigated.

The metathesis reaction is sensitive to the order of addition of the reagents. NMR studies showed that the phosphine ligand coordinates at room temperature to the Ru core, while the formation of the carbene only took place after heating of the reaction mixture to at least 50 °C. If the order of addition of the reagents is changed, side reactions take place that inhibits the formation of the carbene.

A reaction with P^iBu_3 as ligand showed that the steric bulk of the ligand is important, since it afforded considerably less metathesis than the more bulky P^tPr_3 . In addition to

trialkylphosphines, a bicyclic phosphine ligand (EP) was found that afforded metathesis activity in the same order than PCy_3 . By comparing this ligand with PCy_3 , it was found that the bicyclic ligand afforded slower carbene formation and faster deactivation. The overall metathesis yield was still comparable. The optimum Ru:ligand ratio was different for the two ligands, with EP reaching an optimum ratio of 1:1.5, compared to the optimum of 1:4 for PCy_3 .

The metathesis reaction was followed using NMR. This, together with results found when the time of H_2 sparge was varied, showed that the carbene forms continuously during the reaction, but also deactivates continuously. The exact nature of the deactivation process was not determined during this study. The influence of the addition of hydrochloric acid to the reaction was also determined using NMR techniques. It was found that HCl protonates the phosphine as well as the phosphine oxide. Metathesis with other acids showed that acids have an effect on the metathesis reaction. The addition of strong sulphonic acids suppressed metathesis while promoting isomerisation and, in some cases, hydrogenation. The similar results from metathesis reactions with the addition of acetic acid and trifluoro acetic acid showed that the Brønsted acid strength is not the only factor that influences the reaction. The increased isomerisation using acid addition supports a hydride isomerisation mechanism.

The use of chlorinated solvents, especially chloroform and chlorobenzene, for the ligand and alkyne increased metathesis. The best metathesis conversions were found using EtOH as solvent for the $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. No adverse effect due to ageing of the stock solutions was found, even after 3 months.

The *in situ* catalyst system showed resistance to some oxygenates, but not to all of them. This shows that the presence of an O-atom is not sufficient for catalyst deactivation. Further studies in this field will be beneficial.

Metathesis of an industrial C_7 alkene cut afforded less 6-dodecene than expected from results obtained using 1-octene. The turnover frequencies were lower using the industrially derived cut than using 1-octene. The reactions using EP as ligand afforded significantly higher yields of 6-dodecene than reactions using PCy_3 as ligand, but still less than the yields afforded by reactions using 1-octene.

BEDANKINGS

1. Sasol Technology Research and Development wat die studie moontlik gemaak het, en vir toestemming om die resultate te publiseer.
 2. Mev Megan Kirk vir die KMR analises uitgevoer te Sasol Technology en hulp met die oordra van die spektra.
 3. Mnr André Joubert by PU vir CHO vir die hulp met die KMR analises by PU vir CHO.
 4. Dr Cathy Dwyer vir hulp en ondersteuning met die uitvoer en interpreteer van resultate.
 5. Prof Manie Vosloo vir hulp en ondersteuning.
 6. Dr Charl van Schalkwyk vir praktiese wenke met die uitvoer van eksperimente.
 7. Die Homogene Katalise navorsinggroep te Sasol Technology vir ondersteuning en geduld met die tyd gespandeer aan die navorsing.
 8. Dr Thys Botha wat die projek geïnisieer het.
 9. Elsie, Rudi en Riana wat menige aand en naweek sonder eggenoot en pa moes klaarkom.
 10. God Drieëinig van Wie ek al my vermoëns gekry het.
-

