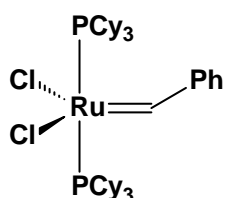


8

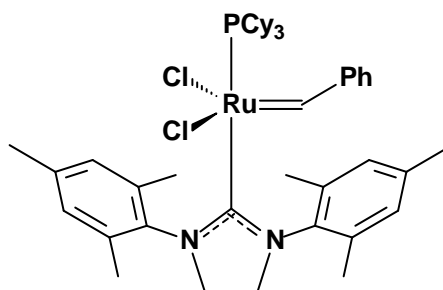
Opsomming

Sintese van geselekteerde hokalkene en hul gepoogde ringopeningsmetatesepolimerisasie met goed gedefinieerde ruteniumkatalisatore

In hierdie studie is 'n aantal hokalkene gesintetiseer en getoets vir aktiwiteit jeens ringopeningsmetatesepolimerisasie (ROMP) met die kommersieel beskikbare katalisatore **55** (Grubbs-I) en **56** (Grubbs-II).



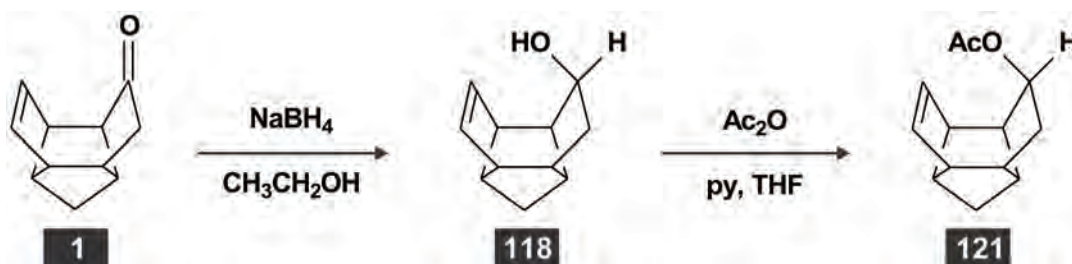
55 (Grubbs-I)



56 (Grubbs-II)

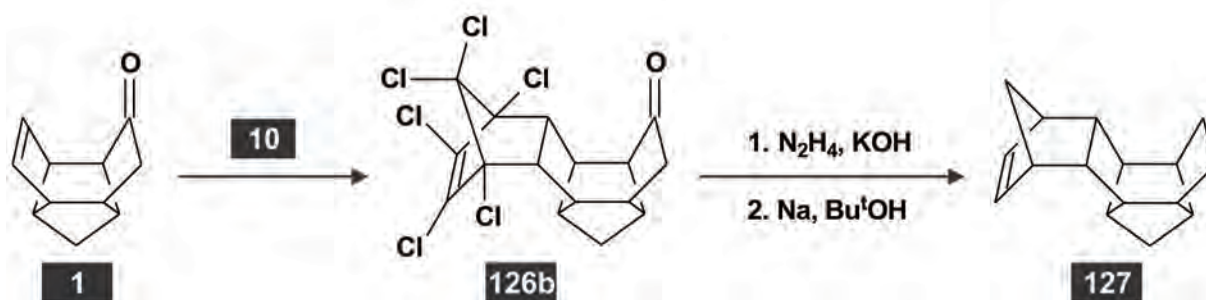
Sintese van hokmonomere

Die eerste groep monomere is afgeleides van tetrasiklo[6.3.0.0^{4,11}.0^{5,9}]undek-2-een-6-oon (**1**). Die sintese van hierdie hokalkene word opgesom in **Skema 8.1**.



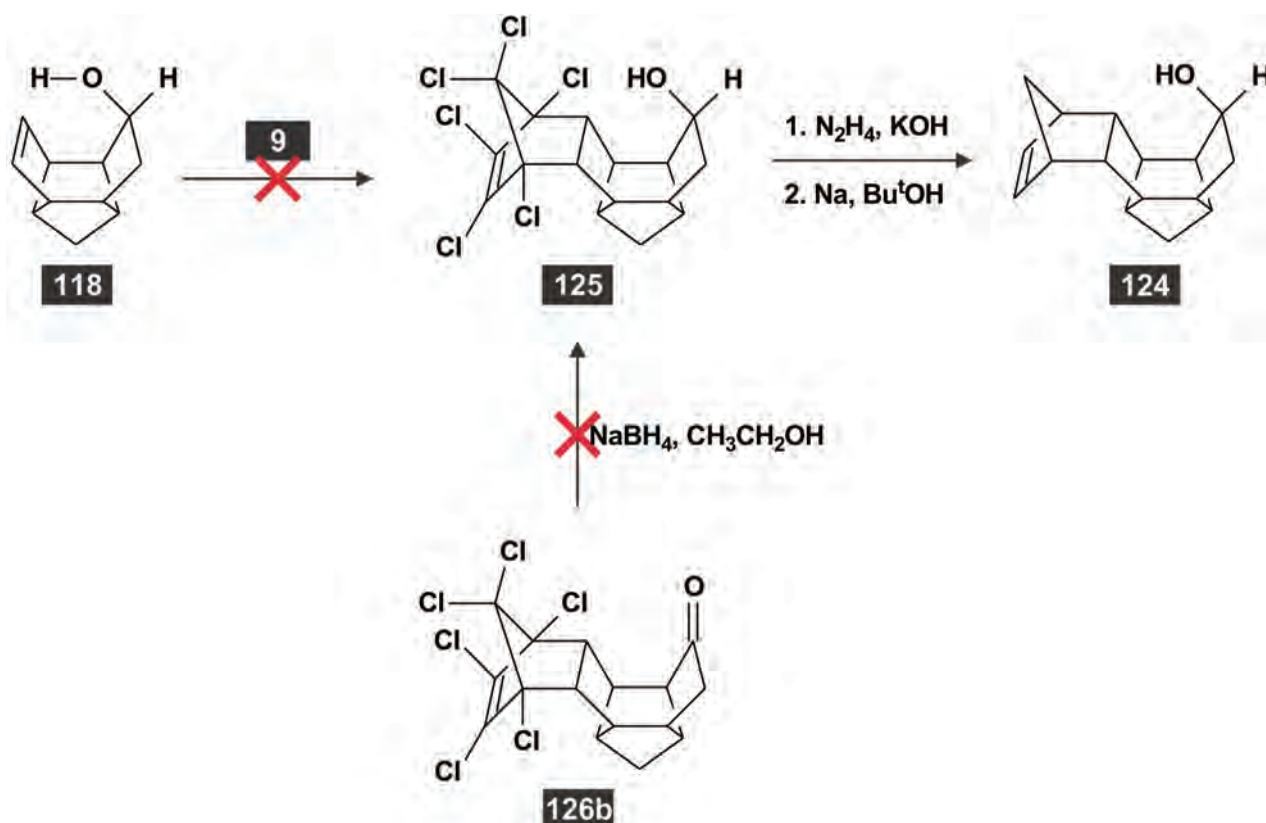
Skema 8.1: Sintese van derivate van **1**.

Die hokalken **126b** is gesintetiseer deur 'n Diels-Alderreaksie tussen **1** en heksachloorsiklopentadien (**9**, **Skema 7.2**). Die geometrie van **126b** is bepaal met behulp van XRD-data. Kennis van die geometrie van **126b** pen ook die geometrie van **127** vas, aangesien konformasieveranderinge tydens die omsetting van **126b** na **127** onwaarskynlik is.



Skema 8.2: Sintese van heksasiklo[7.6.1.0^{3,8}.0^{2,13}.0^{10,14}]heksadek-5-een (**128**).

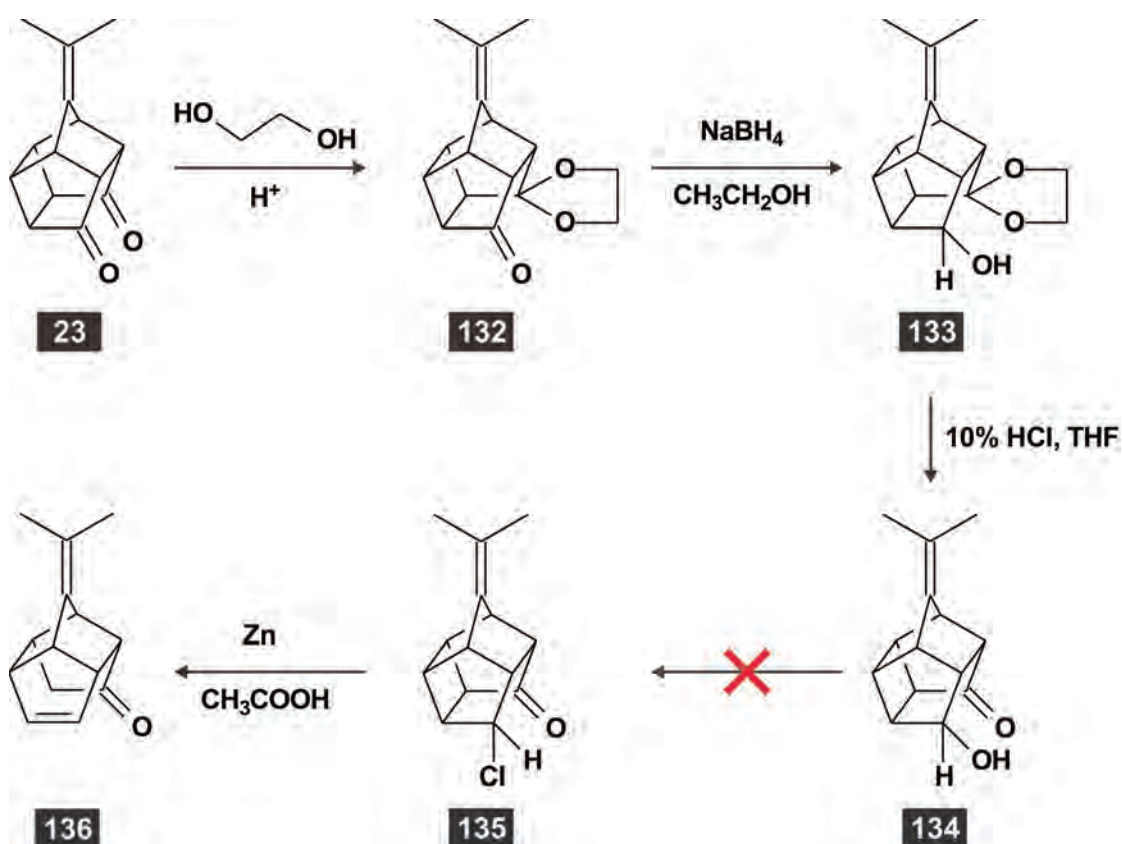
Sintese van die hokalkeen **125** deur sikloaddisie van **9** aan **118** het misluk en daarom was dit nie moontlik om *ekso*-11-hidroksi-4,5,6,7,16,16-heksachloorheksasiklo[7.6.1.0^{3,8}.0^{2,13}.0^{10,14}]heksadek-5-een (**124**) te sintetiseer nie (**Skema 8.3**). In ooreenstemming met hierdie resultaat was die sintese van **125** deur reduksie van **126b** met verskeie reduksiesisteme ook onsuksesvol. Teoretiese aspekte van hierdie reaksies is ondersoek met molekulemodellering. 'n Moontlike rede vir die onreaktiewe aard van **126b** teenoor reduksie word aangebied, maar 'n duidelike verklaring vir die gebrek aan reaktiwiteit van **118** teenoor **9** kon nie verkry word nie.



Skema 8.3: Pogings om **125** en **124** te sintetiseer.

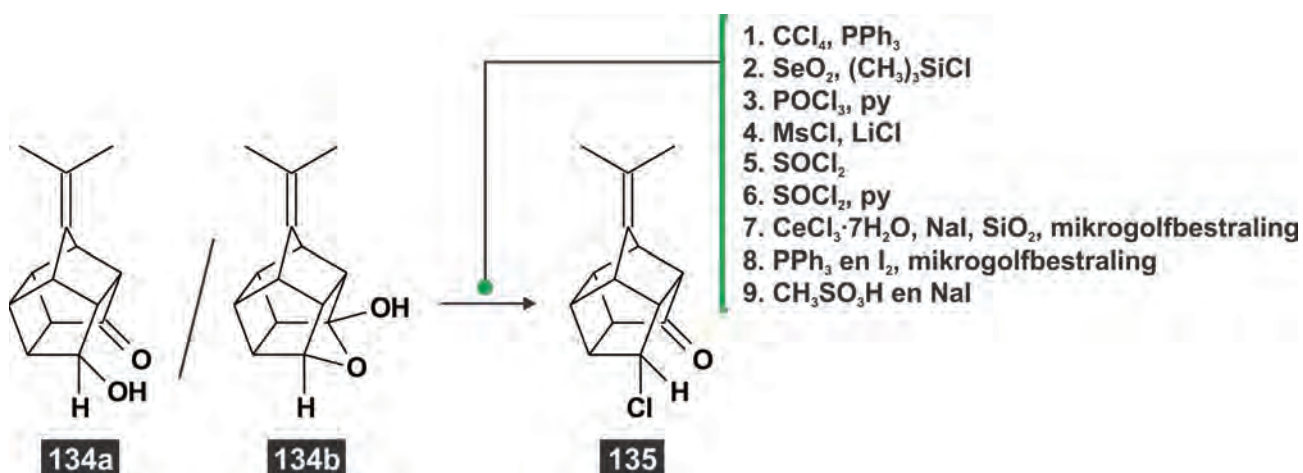
Opsomming

Pogings om hokalkene te sintetiseer vanaf 4-isopropilideenpentasiklo[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]undekaan-8,11-dioon (**23**) was minder suksesvol (**Skema 8.4**).



Skema 8.4: Sintese van 10-isopropilideentetrasiklo[6.3.0.0^{4,11}.0^{5,9}]undek-2-een-6-oon.

Verskeie sintesemetodes is aangewend in pogings om die transformasie van **134a/134b** na **135** te bewerkstellig (**Skema 8.5**).

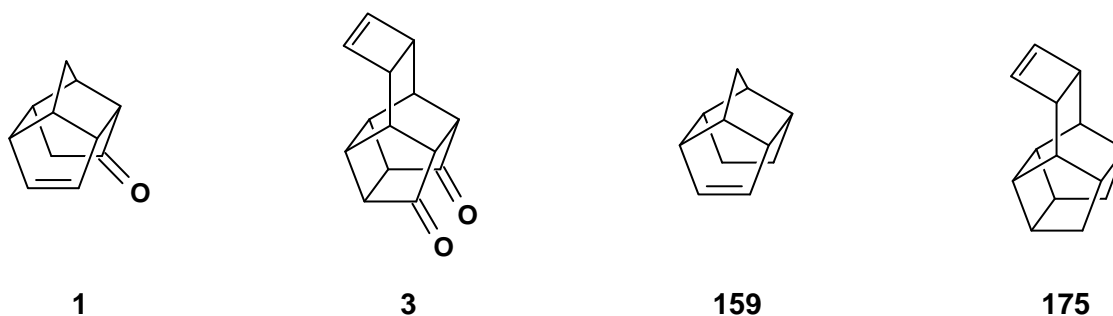


Skema 8.5: Metodes aangewend om **134a/134b** te halogeneer.

Hierdie pogings het mettertyd ontaard in 'n teoretiese ondersoek na die moontlike redes vir die waargenome reaktiwiteit. Moontlike verklarings het voortgevloei uit die waargenome ooreenkomste en verskille in die geometrie en elektroniese eienskappe van reaktiewe en onreaktiewe hokalkohole.

ROMP van hokmonomere

ROMP van hokmonomere gebaseer op **1** was hoofsaaklik onsuksesvol. Slegs die hokalken **127** het enige reaktiwiteit vertoon. Endosikliese hokmonomere met 'n tetrasikloundekaanraamwerk het geen reaktiwiteit vertoon nie. Die eksperimentele resultate is bevestig deur die resultate van NMR eksperimente. Heksasiklo[8.4.0.0^{2,9}.0^{3,13}.0^{4,7}.0^{4,12}]tetradek-5-een-11,14-dioon (**3**) het beduidende ROMP aktiwiteit vertoon. Molekuulmodellering het aangetoon dat reaktiwiteit van **1** en **3** moontlik verhoog kon word deur verwydering van die karbonielgroep vanaf hierdie verbindings. Dekarbonilering van **1** en **3** het onderskeidelik die koolwaterstowwe **159** en **175** gelewer.



ROMP-toetse het aangetoon dat **175** 'n uitstekende monomeer is, maar **159** was onreaktief. Die resultate wat in hierdie studie verkry is, kon gerasionaliseer word deur aspekte soos ringspanning, energieprofiele, steriese hindernis en die grensorbitaalteorie te oorweeg. Die begrip ringspanning is nie bruikbaar wanneer die reaktiwiteit van hokalkene jeens ROMP beskryf word nie. Daarom is die begrippe fraksionele ringspanning en fraksionele ringspanningsenergie (RSE^f) ontwikkel. 'n Moontlike verwantskap tussen RSE^f en die ROMP-reaktiwiteit van hokalkene is daargestel. Die volgende kriteria kan aangebied word vir die voorspelling van reaktiwiteit of die verduideliking van onreaktiewe van hokalkene jeens ROMP wanneer Grubbs-I of Grubbs-II gebruik word.

Die kriteria vir ROMP van hokalkene

- 1 Voldoende fraksionele ringspanningsenergie (RSE^f).
- 2 'n Haalbare energieprofiel in vergelyking met 'n verwysingsverbinding, soos byvoorbeeld siklopenteen.
- 3 Die vermoë om 'n metallasiklobutaanintermediêr te vorm met realistiese afstande tussen verskillende dele van die hokfragment.

Opsomming

4. 'n Voldoende vermoë van die polimeerfragment om 'n konformasie aan te neem wat die katalitiese setel ontbloot.
5. Voldoende grootte, vorm, oriëntasie en energie van HOMO en NHOMO by die dubbelbinding van die monomeer en van die LUMO by die katalitiese setel.

Sleutelwoorde: Hokalkene, Hokstrukture, Ring-opening metatese polimerisasie, ROMP, Ruteniumkarbeenkatalisatore, Grubbs-I, Grubbs-II