

Sintese van amino-arielaldehyd verbindings

M Prinsloo
21142823

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

Studieleier: Prof DA Young

Medestudieleier: Dr AM Viljoen

April 2015



“Planning organic synthesis has been compared with playing chess: There are no tricks; all that’s required is a knowledge of the allowable moves and the discipline to plan ahead, carefully evaluating the consequences of each move.” - McMurry



BEDANKINGS

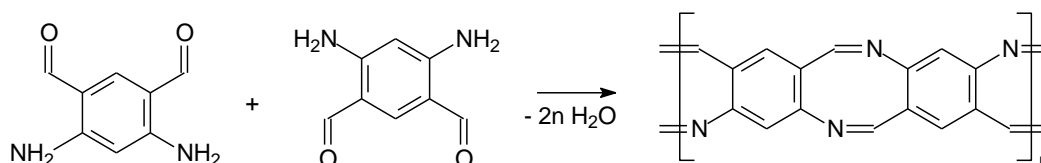
Ek wil graag die volgende persone bedank vir al hulle hulp en moeite. Sonder hulle hulp en ondersteuning sou hierdie studie nie voltooi kon word nie.

Alle eer aan God

- My studieleiers, prof. Desmond Young en dr. Attie Viljoen, vir al hulle leiding en raad met my studie.
- Dr. Cornie van Sittert vir al haar raad, leiding en motivering gedurende my studie, spesifiek ook vir die hulp met die molekulemodellering.
- Al die personeel en studente van die Katalise en Sintese-navorsingsgroep vir hulle ondersteuning.
- Mnr. André Joubert vir die KMR-analises, dr. Johan Jordaan vir die MS-analises en dr. Louwrens Tiedt vir die SEM-analises.
- Mev. Lynette van der Walt, mnr. Andrew Fouché en dr. Charles Williams vir die hulp met chemikalieë en glasware.
- Die NWU en CRB vir befondsing.
- Mev. Hestelle Stoppel vir al die administratiewe hulp en motivering.
- Aan my ouers en vriend, dankie vir al julle liefde, motivering en ondersteuning.

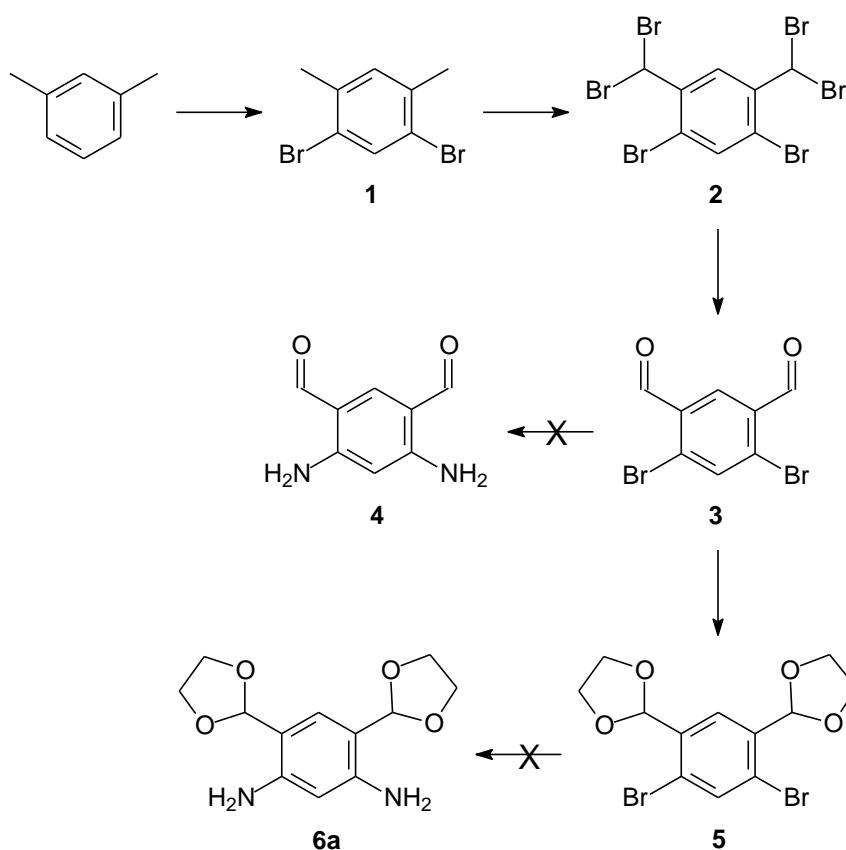
OPSOMMING

Die soeke na sterk hoë-verrigtingspolimere het gelei tot die idee om 'n volledig gekonjugeerde polimeer te ontwikkel vir moontlike gebruik in die motorindustrie. Hierdie polimeer moet soortgelyke eienskappe as dié van Kevlar besit, aangesien die beoogde polimeer vir die bakwerk van battery-aangedrewe voertuie gebruik sou kon word. Die selfpolimerisasie van 4,6-diaminobenseen-1,3-dikarbaldehyd is as die gewenste gekonjugeerde polimeer beskou.



Tydens die studie is daar gefokus op die sintese van die monomeer 4,6-diaminobenseen-1,3-dikarbaldehyd. Die sintese van monomere wat beide funksionele groepe wat aan die polimerisasie deelneem, op dieselfde molekule besit, was uitdagend, omdat hierdie monomere baie maklik selfpolimerisasie kan ondergaan. Hierdie studie het ook na groener en korter sinteseroetes om 4,6-diaminobenseen-1,3-dikarbaldehyd of derivate daarvan te sintetiseer gekyk, aangesien die sintese van 4,6-diaminobenseen-1,3-dikarbaldehyd in die verlede met baie lang sinteseroetes en gevaarlike chemikalieë uitgevoer is.

Sintese van 1,5-dibromo-2,4-dimetielbenseen (**1**), 1,5-dibromo-2,4-bis(dibromometiel)benseen (**2**), 4,6-dibromobenseen-1,3-dikarbaldehyd (**3**) en 1,3-bis([1,3]dioksolaan)-4,6-dibromobenseen (**5**) is suksesvol uitgevoer, maar tydens die koper-gekataliseerde Ullmann-tipe reaksies om 4,6-diaminobenseen-1,3-dikarbaldehyd (**4**) te sintetiseer, het slegs poeiers gevorm wat nie oplosbaar in organiese oplosmiddels is nie. Om die selfpolimerisasie moontlikhede van **4** uit te skakel is **5** gesintetiseer. 'n Poging om 1,3-bis([1,3]dioksolaan)-4,6-diaminobenseen (**6a**) vanaf **5** te sintetiseer het egter tot geen reaksie gelei nie.



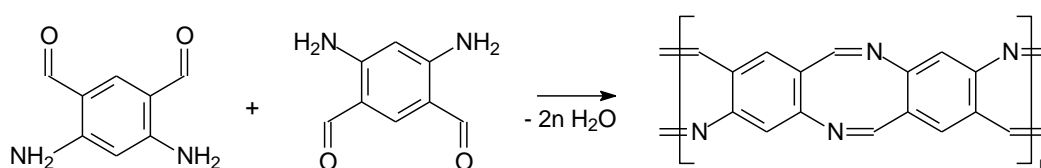
Molekuulmodellering van die Ullmann-tipe reaksies om **6a** en 4,6-dimetielbenseen-1,3-diamien te sintetiseer is gedoen om die reaksie te ondersoek. Daar is gevind dat 'n 1,3-diketoonligand wat aan die koperkatalisator bind, nodig is om die reaksie te verbeter. Vanuit die resultate van die studie is ook gevind dat 'n Ullmann-tipe reaksie nie met **5** sal plaasvind nie, aangesien dit energeties nie so voordelig is nie.

Spektroskopiese analise van die poeiers wat tydens die sintese van **4** gevorm het, bevestig dat die poeiers polimere is. Dit blyk egter dat dit nie die voorgestelde rigiede polimeer is wat gevorm het nie, maar dat dit eerder 'n amorge kinasolientipe produk is.

Sleutelwoorde: 4,6-diaminobenseen-1,3-dikarbaldehyd, bromering, aminering, kopergekataliseerd, Ullmann-tipe reaksies, poliimien

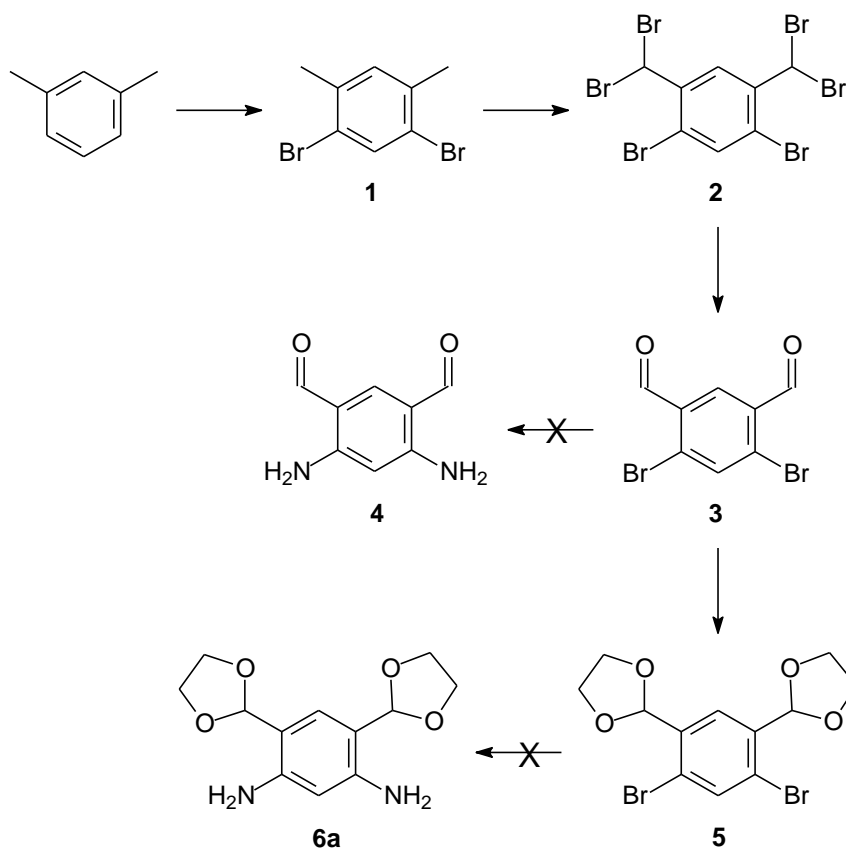
SUMMARY

The quest for strong high performance polymers led to the idea of the development of a fully conjugated polymer for possible use in the automotive industry. These polymers have similar characteristics to those of Kevlar, since the new polymer is intended for the body of battery-powered vehicles. The self-polymerisation of 4,6-diaminoisophthalaldehyde is intended as the desired conjugated polymer.



The study focused on the synthesis of the monomer, 4,6-diaminoisophthalaldehyde. The synthesis of monomers containing both functional groups reacting during polymerisation on the same molecule is challenging because these monomers easily undergo self-polymerisation. This study also investigated shorter and greener synthesis routes to synthesise 4,6-diaminoisophthalaldehyde or derivatives thereof as the synthesis of 4,6-diaminoisophthalaldehyde used long synthesis routes and dangerous chemicals in the past.

Synthesis of 1,5-dibromo-2,4-dimethylbenzene (**1**), 1,5-dibromo-2,4-bis(dibromomethyl)benzene (**2**), 4,6-dibromoisophthalaldehyde (**3**) and 1,3-bis([1,3]dioxolane)-4,6-dibromobenzene (**5**) have been successfully carried out. During the copper-catalysed Ullmann-type reactions to synthesise 4,6-diaminoisophthalaldehyde (**4**) only powders formed that do not dissolve in solvents. In order to prevent the self-polymerization of **4**, **5** was synthesised. Synthesis of 1,3-bis([1,3] dioxolane)-4,6-diaminobenzene (**6a**) from **5** yielded no results.



Molecular modelling of the Ullmann-type reactions to synthesise **6a** and 4,6-dimethylbenzene-1,3-diamine was done to investigate the reaction. It was found that a 1,3-diketone ligand bonded to the copper catalyst is needed to improve the reaction. From the results of the study it was also found that an Ullmann-type reaction with **5** will not occur because it is energetically unfavourable.

Spectroscopic analysis of the powders formed during the synthesis of **4**, confirmed that the powders are polymers. However, it seems that it is not the proposed rigid polymer that is formed, but rather an amorphous quinazoline-type product.

Keywords: 4,6-diaminoisophthalaldehyde, bromination, amination, copper-catalysed, Ullmann-type reactions, polyimine

INHOUDSOPGAWE

BEDANKINGS	iii
OPSOMMING	iv
SUMMARY	vi
INHOUDSOPGAWE	viii
LYS VAN STRUKTURE EN AFKORTINGS	xii
Lys van gesintetiseerde strukture:	xii
Afkortings:	xiv
Algemene afkortings:	xiv
Modelleringafkortings:	xiv
Chemiese afkortings:	xv
1 INLEIDING EN DOELWITTE	1
1.1 Inleiding	1
1.2 Probleemstelling	2
1.3 Doelwitte	2
1.4 Bestek van studie	3
1.5 Verwysings	4
2 LITERATUURSTUDIE	5
2.1 Inleiding	5
2.2 Poliimiene	5
2.3 Ontwikkeling van poliimiene	7
2.4 Sintese van poliimiene	9
2.4.1 Polikondensasie in oplossing	9
2.4.2 Katalitiese reaksies	11
2.4.3 Elektropolimerisasie	12
2.4.4 Smeltpolimerisasie	13
2.4.5 Chemiese-damp-deponering	13
2.4.6 "Doping"	14

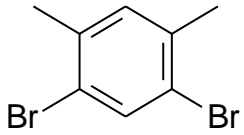
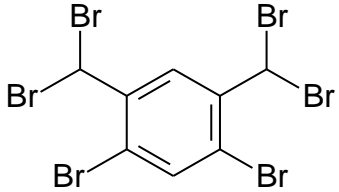
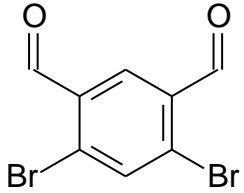
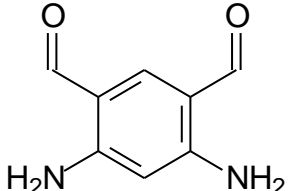
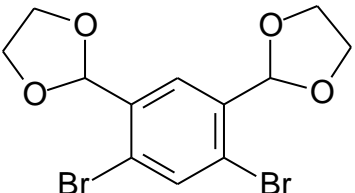
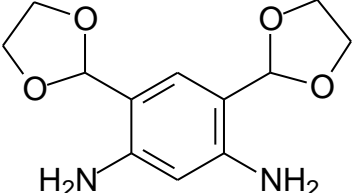
2.5	Eienskappe en toepassings van poliimiene.....	17
2.5.1	Meganiese eienskappe.....	17
2.5.2	Termiese eienskappe.....	17
2.5.3	Elektriese geleidingseienskappe.....	18
2.5.4	Optiese eienskappe.....	18
2.5.5	Ander toepassings vir poliimiene saam met metaalione.....	19
2.6	Monomeersintese.....	20
2.7	Sinteseeroetes.....	20
2.7.1	Sinteses deur bromering.....	21
2.7.2	Sinteses deur nitrering.....	22
2.8	Groen chemie.....	23
2.9	Samevatting.....	23
2.10	Verwysings.....	24
3	EKSPERIMENTEEL.....	29
3.1	Inleiding.....	29
3.2	Analitiese apparaat.....	29
3.2.1	Gaschromatografie-massaspektrometrie (GC-MS).....	29
3.2.2	Massaspektrometrie (MS).....	29
3.2.3	Infrarooispektrometrie (IR).....	30
3.2.4	Kernmagnetieseresonans-spektrometrie (KMR).....	30
3.2.5	Differensiaalskandeerkalorimetrie (DSC).....	30
3.2.6	Smeltpuntanalises.....	30
3.2.7	X-straaldiffraksiespektrometrie (XRD).....	30
3.2.8	Skandeerelektronmikroskopie (SEM).....	31
3.3	Sinteses van voorgangers van amino-arielaldehydverbindinge.....	31
3.3.1	Sintese van 1,5-dibromo-2,4-dimetielbenseen (1).....	31
3.3.2	Sintese van 1,5-dibromo-2,4-bis(dibromometiel)benseen (2).....	32
3.3.3	Sintese van 4,6-dibromobenseen-1,3-dikarbaldehyd (3).....	33
3.3.4	Sintese van 1,3-bis([1,3]dioksolaan)-4,6-dibromobenseen (5).....	35

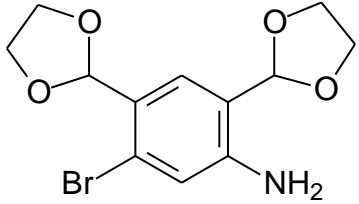
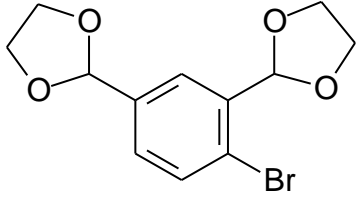
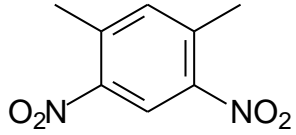
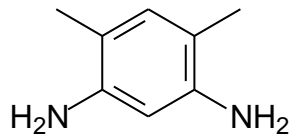
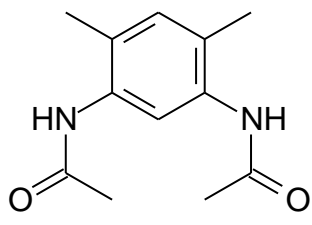
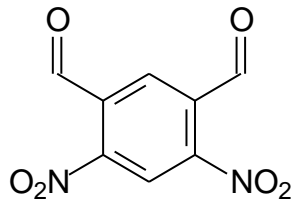
3.3.5	Sintese van 1,5-dinitro-2,4-dimetielbenseen (7)	36
3.3.6	Sintese van 4,6-dimetielbenseen-1,3-diamien (8)	37
3.3.7	Sintese van 1,3-diasetamido-4,6-dimetielbenseen (9).....	38
3.3.8	Sintese van 4,6-dinitrobenseen-1,3-dikarbaldehyd (10)	39
3.4	Amineringsreaksies met natriumasied.....	40
3.4.1	Sintese van 4,6-dimetielbenseen-1,3-diamien (8)	40
3.4.2	Sintese van 1,3-bis([1,3]dioksolaan)-4,6-diaminobenseen (6a).....	41
3.5	Amineringsreaksies met ammoniumhidroksied	41
3.5.1	Skroefpropflesreaksies	41
3.5.2	Reaksies in 'n reaktor	43
3.5.3	Reaksies in 'n Schlenk-buis.....	44
3.6	Verwysings	44
4	RESULTATE EN BESPREKING	46
4.1	Inleiding	46
4.2	Sintese en karakterisering.....	46
4.2.1	Sintese van 1,5-dibromo-2,4-dimetielbenseen (1).....	46
4.2.2	Sintese van 1,5-dibromo-2,4-bis(dibromometiel)benseen (2)	48
4.2.3	Sintese van 4,6-dibromobenseen-1,3-dikarbaldehyd (3)	49
4.2.4	Sintese van 1,3-bis([1,3]dioksolaan)-4,6-dibromobenseen (5)	50
4.2.5	Sintese van 1,5-dinitro-2,4-dimetielbenseen (7)	53
4.2.6	Sintese van 4,6-dimetielbenseen-1,3-diamien (8) deur reduksie van 7	54
4.2.7	Sintese van 4,6-dinitrobenseen-1,3-dikarbaldehyd (10)	55
4.3	Amineringsreaksies met natriumasied.....	56
4.3.1	Sintese van 4,6-dimetielbenseen-1,3-diamien (8)	56
4.3.2	Sintese van 1,3-bis([1,3]dioksolaan)-4,6-diaminobenseen (6a).....	57
4.4	Amineringsreaksies met ammoniumhidroksied	58
4.4.1	Skroefpropflesreaksies	58
4.4.2	Reaksies in 'n reaktor	60
4.4.3	Reaksies in 'n Schlenk-buis.....	61

4.5	Die geel, groen en bruin poeiers	62
4.5.1	DSC-analise van die poeiers.....	63
4.5.2	IR-analise	65
4.5.3	Mikroskoopfoto's.....	66
4.6	Samevatting.....	68
4.7	Verwysings	68
5	MODELLERING.....	71
5.1	Inleiding	71
5.2	Artikel.....	72
6	GEVOLGTREKKING	88
6.1	Samevatting en gevolgtrekkings	88
6.2	Aanbevelings	89
6.3	Verwysings	89
	BYLAAG A.....	90

LYS VAN STRUKTURE EN AFKORTINGS

Lys van gesintetiseerde strukture:

<u>Nommer</u>	<u>Naam</u>	<u>Struktuur</u>
1	1,5-dibromo-2,4-dimetielbenseen	
2	1,5-dibromo-2,4-bis(dibromometiel)benseen	
3	4,6-dibromobenseen-1,3-dikarbaldehyd	
4	4,6-diaminobenseen-1,3-dikarbaldehyd	
5	1,3-bis([1,3]dioksolaan)-4,6-dibromobenseen	
6a	1,3-bis([1,3]dioksolaan)-4,6-diaminobenseen	

6b	1,3-bis([1,3]dioksolaan)-4-bromo-6-aminobenseen	
6c	1,3-bis([1,3]dioksolaan)-4-bromobenseen	
7	1,5-dinitro-2,4-dimetiëlenseen	
8	4,6-dimetiëlenseen-1,3-diamien	
9	1,3-diasetamido-4,6-dimetiëlenseen	
10	4,6-dinitrobenseen-1,3-dikarbaldehyd	

Afkortings:**Algemene afkortings:**

APCI	Atmosferiese druk chemiese ionisasie
CVD	Chemiese-damp-deponering
DSC	Differensiaalskandeerkalorimetrie
GC/MS	Gaschromatografie-massaspektrometrie
IR	Infrarooispektrometrie
KMR	Kernmagnetieseresonans
¹³ C-KMR	Koolstofkernmagnetieseresonans
LED	Lig-uitstralende diodes
MS	Massaspektrometrie
NLO	Nie-liniêre optiese
OLED's	Organiese lig-uitstralende diodes
¹ H-KMR	Protonkernmagnetieseresonans
SEM	Skandeerelektronmikroskopie
UV	Ultraviolet
XRD	X-straaldiffraksiespektrometrie

Modelleringafkortings:

GGA	Algemene gradientbenadering
DFT	Digtheidsfunksionaalteorie
DNP	Dubbel numeries gepolariseerde
HOMO	Hoogste gevulde molekuleorbitaal
LUMO	Laagste ongepulde molekuleorbitaal
SCF	Selfvolgehoue veld elektrondigtheid

Chemiese afkortings:

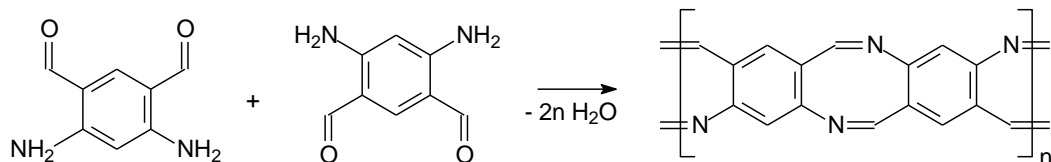
DEHEPSA	1,2-(di-2-etielheksiel)ester-4-benseensulfoonsuur
bipy	Bipidien
DMSO	Dimetielsulfoksied
EtOH	Etanol
Ph	Feniel
CDCl ₃	Gedeutereerde chloroform
HMPA	Heksametielfosforamied
DMA	N,N-dimetielaetamied
DMF	N,N-dimetielformamied
NBS	N-bromosuksienimied
NMP	N-metielpirrolidoon
THF	Tetrahidrofuraan
PPh ₃	Trifenielfosfien

1 INLEIDING EN DOELWITTE

1.1 Inleiding

Die soeke na sterk hoë-verrigtingspolimere het gelei tot die idee (**Figuur 1.1**) om 'n volledig gekonjugeerde polimeer te ontwikkel vir moontlike gebruik in die motorindustrie. Hierdie polimeer moet soortgelyke eienskappe as dié van Kevlar besit, aangesien die beoogde polimeer vir die bakwerk van battery-aangedrewe voertuie gebruik sou kon word. Die sintese van die voorgestelde polimeer moet ook van meer omgewingsvriendelike prosesse (soos die gebruik van minder sterk sure) gebruik maak.

Polimere met 'n gekonjugeerde ketting sisteem word as hoë-verrigtingspolimere gebruik. Amino-arielaldehydverbindings soos 4,6-diaminobenseen-1,3-dikarbaldehyd kan as monomere vir hoë-verrigtingspolimere, met 'n π -gekonjugeerde sisteem, gebruik word soos in **Figuur 1.1** aangedui. Die basiese struktuur van die polimeer in **Figuur 1.1** behoort aan die poliimienfamilie.



Figuur 1.1: Selfpolimerisasie van 4,6-diaminobenseen-1,3-dikarbaldehyd om 'n gekonjugeerde polimeer te vorm.

Die struktuur van 'n polimeerketting bepaal die eienskappe van die polimeer, wat dan ook die moontlike toepassings bepaal.¹ Die eienskappe van poliimiene kan verander word volgens die spesifikasies van die gewenste toepassing. Veranderinge aan die oorspronklike struktuur soos nuwe monomeereenhede, die vorming van lang buigbare sykettings of ander funksionele groepe, verbeter die vervaardiging van die polimeer asook die vorming van die gewenste eienskappe.¹ Poliimiene besit uitstekende meganiese eienskappe² wat goed met die eienskappe van Kevlar vergelyk.

1.2 Probleemstelling

In hierdie studie word daar gefokus op die sintese van 4,6-diaminobenseen-1,3-dikarbaldehyd. Die koste om hierdie molekule aan te koop is baie hoog.³ Verder is die sintese van 4,6-diaminobenseen-1,3-dikarbaldehyd in die verlede met baie lang sinteseroetes en gevaarlike chemikalieë uitgevoer.⁴⁻⁶ Monomere wat al twee funksionele groepe wat aan die polimerisasie reaksie deelneem op dieselfde molekule het se sintese is uitdagend, omdat hierdie monomere baie maklik selfpolimerisasie kan ondergaan.⁷

Volgens 'n intensiewe literatuurstudie is die sintese van benseenverbindings wat vier substituentte, waarvan twee van een tipe funksionele groep is en die ander twee van 'n ander funksionele groep is, skaars. In die meeste gevalle word die sintese van die tweede substituent bespreek, of die verbinding bevat drie substituentte. Indien 'n verbinding vier substituentte of meer bevat, is dit moontlik dat al die substituentte van dieselfde funksionele groep is.

In hierdie studie is groener en korter sinteseroetes om 4,6-diaminobenseen-1,3-dikarbaldehyd of derivate daarvan te sintetiseer ondersoek. Die sinteses moet ook oor die moontlikheid vir grootskaalse produksie van die amino-arielaldehydverbindings beskik. Verder is daar ook van molekulemodellering gebruik gemaak om die Ullmann-tipe amineringsreaksies te ondersoek wat eksperimenteel nie so suksesvol uitgevoer is nie.

1.3 Doelwitte

Om 'n korter en groener sinteseroete vir die sintese van 4,6-diaminobenseen-1,3-dikarbaldehyd te vind, is die volgende doelwitte uiteengesit:

- Literatuurstudie oor polimerisasie en eienskappe van imienverbindings
- Literatuurstudie oor moontlike sinteseprosesse van amino-arielaldehydverbindings
- Sintese van amino-arielaldehydverbindings
- Karakterisering van amino-arielaldehydverbindings met behulp van spektrometriese en ander analitiese metodes.
- Molekulemodellering van die Ullmann-tipe amineringsreaksies

1.4 Bestek van studie

Hierdie studie handel oor die sintese van amino-arielaldehydverbindings. Om die doelwitte van die studie te bereik (soos bespreek in hierdie hoofstuk, Hoofstuk 1) word hierdie verhandeling in ses hoofstukke verdeel.

'n Literatuurstudie oor poliimiene word in Hoofstuk 2 uiteengesit. Die ontwikkeling, sintese en toepassings van poliimiene word oorsigtelik in die eerste afdelings van die hoofstuk bespreek. Daarna word die literatuur sinteses van die monomeer in die volgende afdelings bespreek. Die groen chemie van die literatuur sinteses word vervolgens bespreek om uitsluitel te gee oor die keuse vir die sinteses in Hoofstuk 3.

In Hoofstuk 3 word die eksperimentele opstellings en prosedures wat tydens die studie gebruik is uiteengesit.

Hoofstuk 4 handel oor die resultate wat verkry is van die sinteses wat tydens die studie uitgevoer is. In die eerste afdeling word die sintese en karakterisering van die verbindings wat as voorgangers vir die amino-arielaldehydverbindings gesintetiseer is, bespreek. Die twee verskillende amineringsroetes wat vir aminering van hierdie verbindings gebruik is, word in die volgende twee afdelings bespreek. Die produkte wat in die amineringsreaksies gevorm het, word in die daarop volgende afdeling bespreek.

Hoofstuk 5 is in artikelformaat en handel oor die molekulemodelering en die resultate wat tydens die molekulemodelering verkry is.

Hoofstuk 6 sluit af met die gevolgtrekkings wat tydens die studie gemaak is. Verder word daar ook voorstelle vir verdere studies gegee.

1.5 Verwysings

1. Iwan, A.; Sek, D., Processible polyazomethines and polyketanils: From aerospace to light-emitting diodes and other advanced applications., *Prog. Polym. Sci.*, **2008**, *33*, 289 - 345.
2. Grigoras, M.; Catanescu, C. O., Imine oligomers and polymers., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **2004**, *C44*, 131 - 173.
3. Hindson, J. C.; Ulgut, B.; Friend, R. H.; Greenham, N. C.; Norder, B.; Kotlewski, A.; Dingemans, T. J., All-aromatic liquid crystal triphenylamine-based poly(azomethine)s as hole transport materials for opto-electronic applications., *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 937 - 944.
4. Ruggli, P.; Zimmermann, A.; Thouvay, R., Über Kondensationsprodukte aus Dinitroxylol und Aldehyden., *Helv. Chim. Acta.*, **1931**, *14*, 1250 - 1256.
5. Bracke, W., Polymers with Anthrazoline Units in the Main Chain., *Macromolecules*, **1969**, *2*, 286 - 289.
6. Jain, R.; Caldwell, S. L.; Louie, A. S.; Hicks, R. G., Synthesis and characterization of 2,7-bis(2-pyridyl)-1,8-diazaanthraquinone — A redox-active ligand designed for the construction of supramolecular grids., *Can. J. Chem.*, **2006**, *84*, 1263 - 1267.
7. Miyake, J.; Chujo, Y., Aza-Wittig polymerization: A simple method for the synthesis of regioregular poly(azomethine)s., *Macromolecules*, **2008**, *41*, 9677 - 9682.

2 LITERATUURSTUDIE

2.1 Inleiding

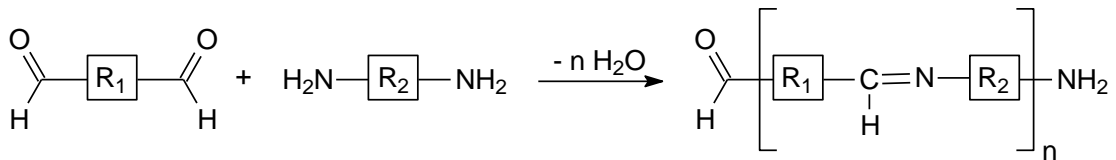
Die woord “polimeer” bestaan uit die Griekse woorde πολύ (poly) wat “baie” beteken en μέρος (meros) wat “dele” beteken. Staudinger het in 1922 gepostuleer dat polimere soos natuurlike rubber, ’n baie groot molekulêre gewig besit, omdat ’n groot aantal klein molekules (monomere) deur kovalente bindings aanmekaar verbind word. Hierdie begrip is eers in 1953 as die definisie vir polimere aanvaar.¹

In die meeste polimere bestaan die monomere uit koolstof- en waterstofverbindings (bv. eteen), alhoewel atome soos suurstof, stikstof, halogene en swael ook in die monomeer kan voorkom. Die samestelling van die monomere bepaal die fisiese en struktureienskappe van die nuwe polimeer wat vorm. Op grond van hierdie eienskappe word die polimere in sekere klasse geklassifiseer soos hoë-verrigtingspolimere, geleidende polimere, super-absorberende polimere of bio-polimere en nog vele meer.¹

Hoë-verrigtingspolimere word gebruik in toepassings waar die omstandighede baie veeleisend is, byvoorbeeld hoë temperature en drukke. Hierdie tipe polimere word vervaardig om items te kan vervaardig wat lig-gewig is in vergelyking met soortgelyke items wat voorheen eerder uit byvoorbeeld staal vervaardig was. Poliimiene is ’n polimeer wat as hoë-verrigtingspolimere gebruik word.

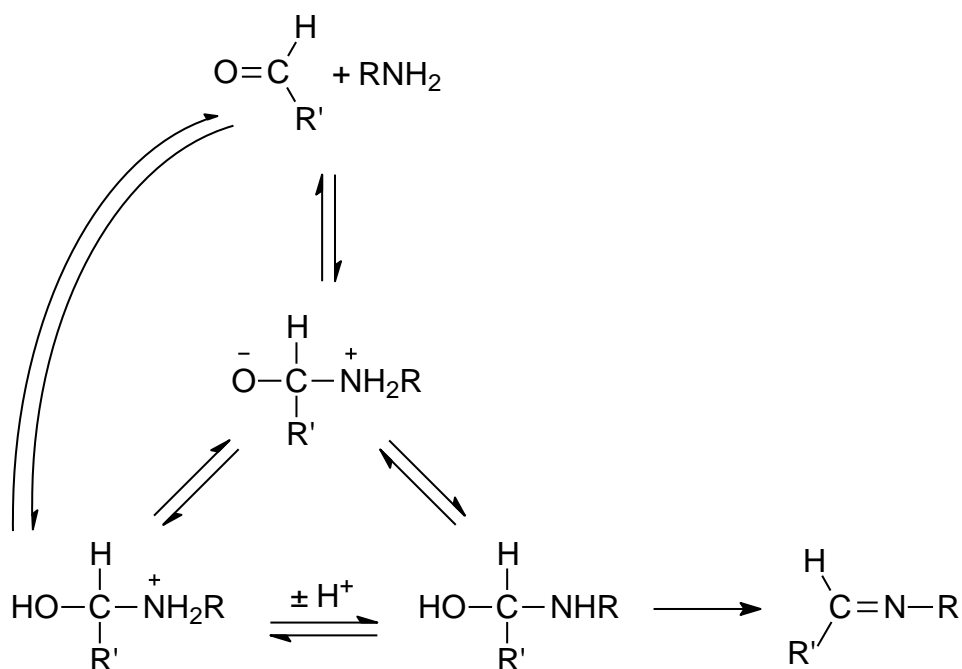
2.2 Poliimiene

Poliimiene of poli-asometien of poli(Schiff basisse)² is π -gekonjugeerde polimere wat vorm wanneer die aldehyd- en die amiengroepe van aromatiese dialdehiede en diamiene in ’n polikondensasiereaksie reageer. Dit vorm ’n polimeer met aldehyd- en amieneindgroepe en aldimien (C=N)-skakels tussen die aromatiese ringe. Deur ’n water molekule wat afgegee word, word ’n C=N-skakel gevorm soos aangetoon in **Figuur 1.2**.³



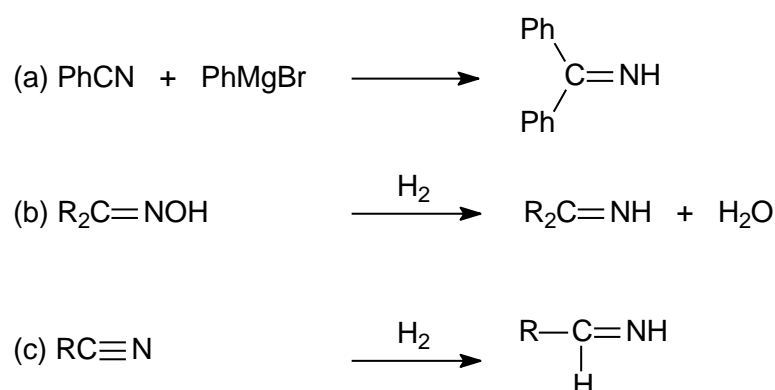
Figuur 2.1: Die vorming van poliimiene

Die eerste stap in die reaksie van diamien met dikarbonielverbindings, is die nukleofiliese aanval van die vry paar elektrone van die amiengroep op die karbonielkoolstofatoom. Dit word gevolg deur die dehidrasie van die tetraëdrale intermediêr. Die nukleofilisiteit van die diamien en die elektrofilisiteit van die dikarbonielverbinding bepaal dus die reaksietempo.⁴ Volgens Rossi en medewerkers⁵ vind die reaksie van stikstofnukleofiele met karbonielverbindings in twee algemene fases plaas: 'n karbinolamien-addisie-intermediêr vorm, gevolg deur die dehidrasie van die intermediêr om die imien te lewer. **Figuur 2.2** illustreer die vorming van die intermediêr, wat langs drie verskillende reaksieweë plaasvind: (1) 'n gelyktydige addisie van die amiengroep en protonering van die karbonielsuurstof, (2) 'n stapsgewyse roete waarin die vasvang deur protonoordrag van 'n dipolêre verbinding vorm deur die addisie van die amien aan die karbonielgroep en (3) 'n meganisme waarin vooraf-assosiasie van 'n proton aan die karbonielsuurstof plaasvind. Dehidrasie van die intermediêr kan deur suurgekataliseerde, pH-onafhanklike, of basisgekataliseerde reaksieweë plaasvind.⁵



Figuur 2.2: Die meganisme vir die vorming van 'n imien⁵

Schiff het in 1864 die sintese van imiene, wanneer 'n karbonielgroep van 'n aldehied of ketoon met 'n amiengroep reageer, gerapporteer.² Imiene kan ook deur ander reaksies gevorm word (**Figuur 2.3**); wanneer nitriële reageer met (a) organometaalverbindings of (b) fenole of fenoleters en (c) koolstof-stikstofverbindings wat as oksieme of nitriële met waterstof reageer.⁶ Die aza-Wittig-reaksie is ook 'n reaksie waarin imiengroepe gevorm word deur die reaksie van iminofosforane met karbonielverbindings.⁷



Figuur 2.3: Ander reaksies om imiene te vorm

2.3 Ontwikkeling van poliimiene

Adams en medewerkers⁸ het in 1923 die eerste poliimien gesintetiseer toe hulle 4,4'-diaminobifeniel met 1,3-benseendialdehied en 1,4-benseendialdehied in alkohol gereageer het om die onderskeie kondensasieprodukte te vorm. Hierdie produkte is onoplosbaar in organiese oplosmiddels en het hoë smeltpunte.

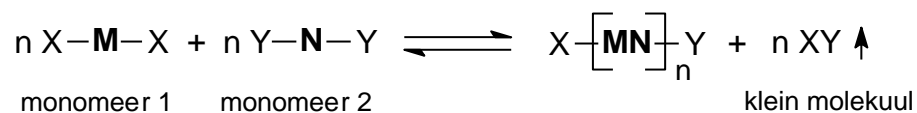
Na die eksperimentele werk van Adams en medewerkers,⁸ het ander navorsingsgroepe ook die reaksies van diamiene en dialdehiede ondersoek. In die geskiedkundige tydsverloop in **Figuur 2.4** word hul bydrae geïllustreer. 'n Aantal navorsingsgroepe het onlangs nuwe ontwikkelinge in die sintese van die polimere in oplossing of met behulp van chemiese-damp-deponering (CVD) en 'n wye verskeidenheid toepassings van hierdie polimere gerapporteer.



Figuur 2.4: Ontwikkeling van poliimiene

2.4 Sintese van poliimiene

Polikondensasie of stap-groei-polimerisasie is die proses waar die monomere op so 'n wyse met mekaar reageer dat die polimeer gevorm word met 'n kleiner molekule wat vrygestel word vir elke binding van die polimeer wat vorm. Die monomere besit gewoonlik twee of meer funksionele groepe wat met mekaar reageer om water, 'n suur of 'n alkohol as die kleiner molekule te vorm (**Figuur 2.5**).¹ Die polimeriseerbaarheid van die monomere hang van die reaktiwiteit van die funksionele groepe (X en Y) ten opsigte van mekaar af en ook van die vermoë om die reaksie in die rigting van polimerisasie te dryf. Ewewigsreaksies kan in die rigting van polimerisasie gedryf word deur die vlugtige of onoplosbare klein molekule uit die reaksie te verwyder. Die funksionele groepe moet ook ten volle met mekaar reageer om hoë-graad polimerisasie te verseker.¹



Figuur 2.5: Algemene reaksievergelyking vir polikondensasie

Die sintese van poliimiene vind deur die polikondensasie van diamiene en dialdehiede plaas om polimere met 'n hoë molekulêre gewig te lewer. Hierdie metodologie is beide eenvoudig en veelsydig, omdat 'n groot verskeidenheid monomere gebruik kan word en die reaksie van relatief matige reaksiekondisies gebruik maak.^{2,3} Die reaksie word in waterlose oplosmiddels geïnisieer en is vinnig by kamertemperatuur sonder die byvoeging van 'n katalisator. Die polimeer presipiteer uit die oplossing na genoegsame polimerisasie en sal stadig verder in die suspensie aanhou polimeriseer.³

2.4.1 Polikondensasie in oplossing

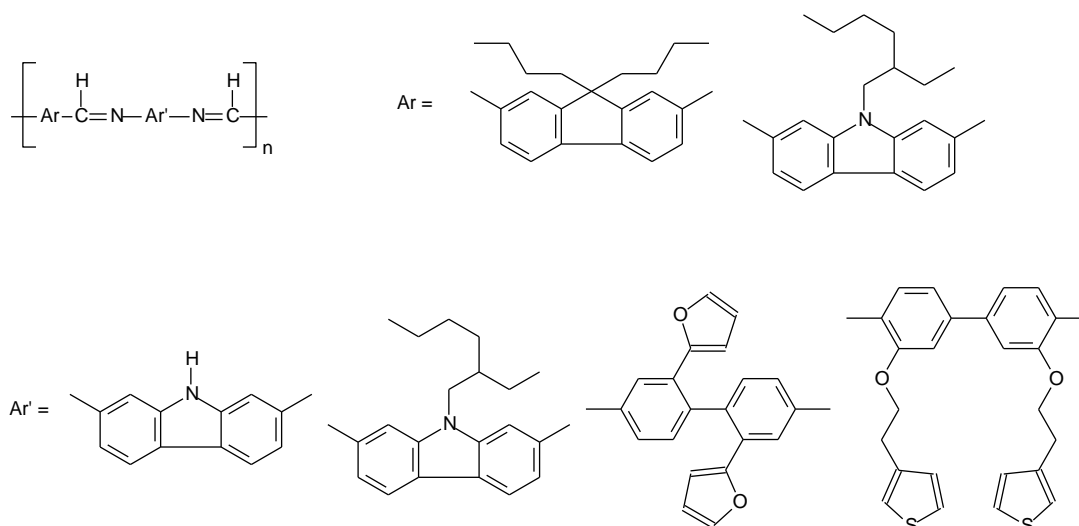
Oor die algemeen word poliimiene gesintetiseer deur diamiene en dialdehiede in 'n oplosmiddel bymekaar te voeg en te verhit. Die sintese van poliimiene in metanol, etanol of water, in die teenwoordigheid van 'n Lewissuur, lei tot 'n lae opbrengs as gevolg van die ewewig van die reaksie. Oplosmiddels soos benseen of toluen word eerder vir die polikondensasiereaksie gebruik om die water wat tydens die reaksie

vorm deur middel van asotropiese distillasie te kan verwyder. Die opbrengs verbeter, maar die mate van polimerisasie verhoog nie beduidend nie.⁴

Poliimiene presipiteer uit die oplossing gedurende polikondensasie, as gevolg van hul rigiede kettingstruktuur wat die polimeer star en onoplosbaar in algemene oplosmiddels maak.¹⁶ Oplosmiddels wat die ketting-kettinginteraksies met ketting-oplosmiddelinteraksies kan vervang, word gebruik om die oplosbaarheid te verbeter.³ Polêre aprotiese oplosmiddels soos tetrahidrofuraan (THF), N,N-dimetielasetamied (DMA), N,N-dimetielformamied (DMF), N-metielpirrolidinoon (NMP), dimetielsulfoksied (DMSO), of heksametielfosforamied (HMPA) of protiese oplosmiddels soos m-kresol of p-chlorofenol⁴ of mengsels van die oplosmiddels word gebruik om die oplosbaarheid van poliimiene te verbeter.³

Die molekulêre gewig van die polimeer kan verder verhoog word deur 'n twee-stap-proses waarby polikondensasie in oplossing deur smeltpolikondensasie opgevolg word. Hierdie proses word gebruik om die lengte van die polimeer-kettings te verhoog, wat ook die viskositeit verhoog.

Om die oplosbaarheid van poliimiene te verbeter, kan die chemiese struktuur van die monomeer ook verander word. Hierdie veranderinge verswak die interketting-interaksies om sodoende die glasoorangstemperatuur en smeltpunte te verlaag en oplosbaarheid te verbeter.³ Buigbare gedeeltes word algemeen in die hoofketting van die polimeer bygewerk deur bonkige substituentte of lang of vertakte alifatiese kettings aan die polimeerstruktuur te koppel.^{3, 17} **Figuur 2.6** illustreer sommige van hierdie veranderinge wat aan die monomere aangebring is.³

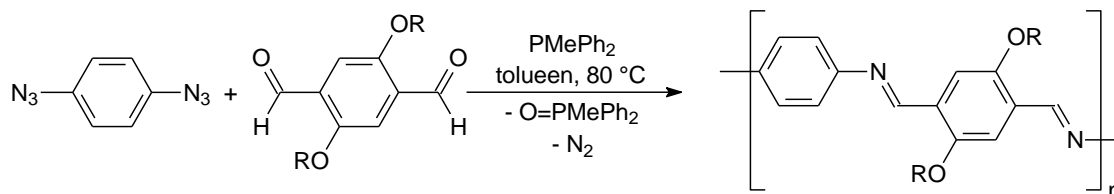


Figuur 2.6: Veranderinge aan die struktuur van poliimiene om oplosbaarheid te verbeter ³

2.4.2 Katalitiese reaksies

Polikondensasie kan met of sonder die teenwoordigheid van 'n katalisator uitgevoer word. Gewoonlik word sure soos swaelsuur (H_2SO_4), soutsuur (HCl), asynsuur (CH_3COOH), *p*-tolueensulfoonsuur¹⁸ of polifosforsuur in klein hoeveelhede gebruik.⁴ Navorsingsgroepe het ook polikondensasiereaksies met organometaal-katalisatore ondersoek.

Miyake en Chuyo⁷ het volledige regioregulêre π -gekonjugeerde poliimiene gesintetiseer deur die aza-Wittig-polimerisasie van 'n monomeer wat 'n asied- en aldehydfunksionele groep op dieselfde monomeer bevat (AB monomeersisteem). Die aza-Wittig-reaksie (**Figuur 2.7**) is die reaksie tussen iminofosforane en karbonielverbindings. Hierdie reaksie het een van die mees effektiewe metodes geword om imiengroepe onder matige toestande te sintetiseer te danke aan die hoë reaktiwiteit, selektiwiteit en onomkeerbaarheid¹⁹ van die reaksie. Poliimiene wat gedurende hierdie reaksie gesintetiseer word, het 'n hoër molekulêre gewig en die regioregulêre polimeer is meer kristallyn in vergelyking met ander poliimiene.⁷



Figuur 2.7: Die aza-Wittig-reaksie om poliimiene te sintetiseer

Grigoras en Antonoaia²⁰ het oplosbare monomere met imienbindings en broom-eindgroepe gebruik om gekonjugeerde ko-polimere te sintetiseer. Die broom-eindgroepe neem deel in die palladium-gekataliseerde Suzuki-koppelingsreaksie waarin die gekonjugeerde poliimiene gesintetiseer word. 'n $\text{Pd}^{(0)}(\text{PPh}_3)_4$ katalisator in THF is vir die reaksie gebruik, waarna die polimeer uit metanol gepresipiteer is.

Chevrot en Henri²¹ het in 'n soortgelyke metaalgekataliseerde polimerisasiereaksie met zerovalente nikkel ($\text{Ni}(0)$) as katalisator gebruik om die koolstof-halied-binding te aktiveer, wat lei tot die polimerisasie van die aromtiese dihaliedmonomeer. Hierdie reaksie is soortgelyk aan die Suzuki-koppelingsreaksie van Grigoras²⁰, maar die katalitiese voorganger, $\text{NiBr}_2(\text{bipy})$, is elektrochemies gereduseer na $\text{Ni}(0)$ en dan in die koolstof-halied-binding van die monomeer ingevoeg om die oksidatiewe addisiekompleks te vorm. Koppeling tussen die kompleks en verdere haliedmonomere lei tot die verlangde polimeer in 'n paar stappe.²¹

2.4.3 Elektropolimerisasie

Elektropolimerisasie behels die enkel elektronoordragoksidasië van aromtiese ringe na kationradikale; gevolg deur hul koppeling by die radikaalposisies met die verwydering van twee elektrone. Die oksidasië kan chemies of elektro-chemies bewerkstellig word. Voordele van hierdie tegniek is: (1) die aanvangstempo en konsentrasie van die aktiewe posisies kan beheer word, (2) dit is vinnig, eenvoudig en kan onder galvaniese, potensiometriese en siklo-voltametriese toestande uitgevoer word en (3) die polimere wat vorm, kan óf as films van verskillende diktes direk uit die monomeeroplossing op die elektrode-oppervlak voorkom, óf as presipitate, óf as opgeloste produkte in die reaksiedmedium in die gekoördineerde toestand.⁴

Simionescu en medewerkers²² het polimere gesintetiseer met komplekse strukture deur die oksidatiewe koppelingsreaksie. Die elektropolimerisasie is uitgevoer in galvaniese toestande. Die optimale kondisies hang van die oplosmiddel, elektroliet en die monomeerkonsentrasie af.³

2.4.4 Smeltpolimerisasie

Polimere met hoë molekulêre gewig word gesintetiseer, indien die polimerisasie-reaksie by hoë temperature in die vaste- of gesmelte toestand uitgevoer word. In sommige gevalle begin die reaksie in oplossing en word in die gesmelte toestand voortgesit.¹³ Die polikondensasie van diamiene en dialdehiede in die gesmelte toestand is gerieflik. 'n Goed gekontroleerde proses kan polimere met 'n hoë molekulêre gewig oplewer, maar indien dit nie beheer word nie, kan newereaksies plaasvind wat tot ongewenste by-produkte lei.⁴

Volgens Yang en Jenekhe² was Steinkopf en medewerkers⁹ die eerste navorsers om die polimerisasie van diamiene en dialdehiede in die gesmelte toestand uit te voer. Die produkte was onoplosbaar en onsmeltbaar. Verskeie reaksieskemas van aromatiese diamiene en dialdehiede tydens smeltpolimerisasie is deur D'Alelio en medewerkers tot dié proses bygedra.^{2, 11} Die infrarooi-spektra van D'Alelio se werk was verskillend van dié spektra wat uit die oplossingsmetodes verkry is, wat aandui dat die polimere ontbind by temperature hoër as 400°C.²

Morgan en medewerkers¹³ het van ringsubstitusie, ko-polimerisasie en/of die invoeging van beperkte kettingbuigbaarheid gebruik gemaak om smeltbare poliimiene met genoegsame liniariteit en styfheid te sintetiseer om vloeistof-kristallyne polimere te vorm. Hierdie polimere is teen laer temperature (260 °C) vervaardig en kan in baie sterk vesels met star-stokagtige karakter verwerk word.² Endbeperking van die polimere is belangrik om die molekulêre gewig te beheer en die polimerisasie in toom te hou tydens smeltpolimerisasie.¹³

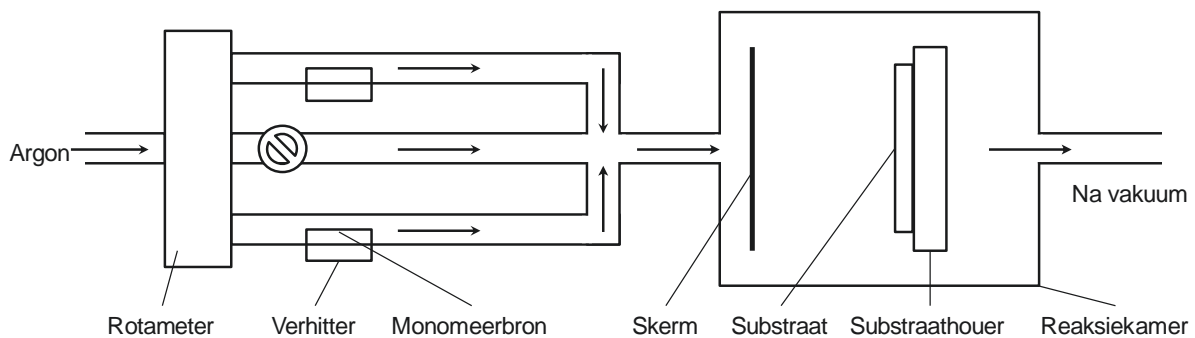
2.4.5 Chemiese-damp-deponering

Chemiese-damp-deponering (*Chemical vapour deposition (CVD)*) is 'n tegniek wat gebruik word om dun films te vervaardig. Dun films word gebruik om verskillende polimeereienskappe soos elektroniese en optiese-elektroniese eienskappe te

ondersoek. Die “spin-on”-tegniek word ook gebruik om dun films te vervaardig, maar die substraat moet oplosbaar wees om die film te kan vorm. Die CVD-tegniek is dus beter, omdat dit ’n proses is waartydens ’n polimeer gesintetiseer word deur twee verskillende molekules in die dampfase direk op ’n substraatoppervlak met mekaar te reageer.³ In vergelyking met die oplosmiddel-gebaseerde tegnieke, waar onsuiverhede in die oplosmiddel in die polimeer vasgevang kan word, bevat die polimeer wat deur CVD-tegnieke gesintetiseer word, geen onsuiverhede nie.²³ Dun films kan op verskillende elektrodesamestellings gedeponeer word.¹⁵

Die CVD proses waartydens dun poliiimienfilms deur polikondensasie van diamiene en dialdehiede vervaardig word, bestaan uit drie noodsaaklike fases: (1) ’n argonstroom neem die monomeermolekules op deur oor bronhouers wat met die diamien of dialdehied gevul is te vloei; (2) die twee of drie argonstrome smelt saam in een stroom om die komplementêre monomere te meng op pad na die substraat en (3) die adsorpsie van die reagensmolekules wat op die substraat gedeponeer word.^{24, 25}

Figuur 2.8 toon ’n skematiese voorstelling van die opstelling van ’n CVD-reaksie. Die filmvormingsproses vind vermoedelik weens die polikondensasiereaksie binne-in die adsorpsielaag tussen die damp/vastestof-koppelvlak plaas wat tot die vorming van die polimeerketting lei.²³



Figuur 2.8: ’n Skematiese voorstelling van ’n CVD-opstelling

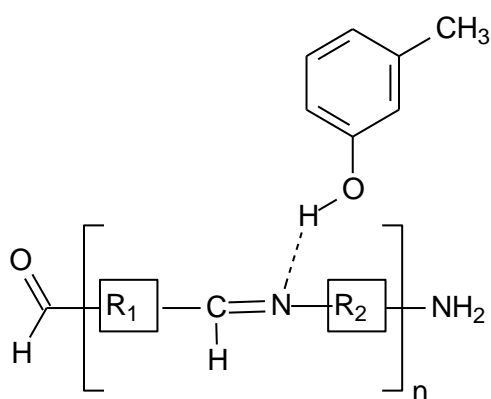
2.4.6 “Doping”[†]

Die verwerkbaarheid en eienskappe van poliiimene kan verander word deur (a) die ontwerp van die monomere met verskeie chemiese strukture (buigbare sy-kettings)

[†] Weens ’n gebrek aan gepaste Afrikaanse terme vir “doping”, “dopant”, “doped” en “undoped”, word die Engelse terme gebruik.

of (b) die byvoeging van spesiaal ontwerpte Brönsted of Lewissure wat as “dopants” optree.

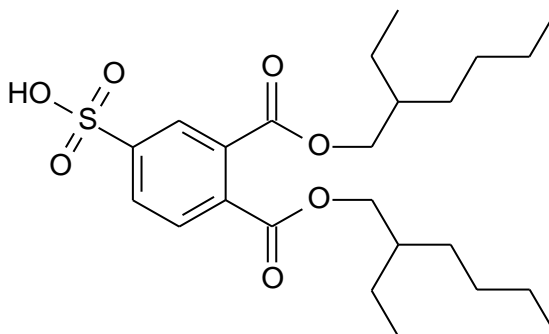
Die teenwoordigheid van die alleenpaarelektrone op die stikstofatoom in die imien-groep is in staat om supramolekulêre interaksies met verskeie elektrofile te hê, wat navorsers in staat gestel het om die eienskappe van poliiimene te verander.³ Voorbeelde van hierdie supramolekulêre interaksies is: protonering, waterstofbinding of kompleksering²⁶ van Brönsted of Lewissure met die stikstofalleenpaarelektrone van die C=N-binding. Kamagtige strukture word gevorm wanneer ’n “dopant” met ’n suur waterstofatoom (soos in verskeie Brönsted sure of fenole) bind (vorming van waterstofbinding of anioniese-tipe bindings) deur die protonoordrag van die “dopant” funksionele groep na die stikstofatoom in die polimeerketting.³ Pucci en medewerkers het gevind dat vloeistof-kristallyne mesofases veral tydens waterstofbindingsvorming in oplosmiddels met ’n waterstofbindingskenker vorm.²⁷ Die waterstofbindingsvorming van poliiimene en m-kresol word in **Figuur 2.9** geïllustreer.



Figuur 2.9: Illustrasie van waterstofbindingsvorming van poliiimene en m-kresol

Hierdie kamagtige polimeriese strukture organiseer molekules in mesofases (geordende, self-georganiseerde strukture), wat veranderinge in die elektriese, optiese, termiese en meganiese eienskappe tot gevolg het. Die oplosbaarheid van die “doped” polimeer in vergelyking met die “undoped” polimeer het verbeter. Hierdie veranderinge hang van die struktuur en soort “dopant” wat gebruik word af. Voorbeelde van “dopants” is organiese sulfoonsure, organiese esters van fosfor- of sulfoonsure, of verskeie gesubstitueerde fenole of anorganiese sure.^{3, 26}

Bi-funksionele organiese sure dien ook as plastiseerders.²⁸⁻³¹ Indien polimere met hierdie organiese sure behandel word, word hul buigbaarheid en verwerkbaarheid verbeter. Die mees algemene plastiseerder in hierdie geval is 1,2-(di-2-etiesielheksiel)ester-4-benseensulfoonsuur (DEHEPSA) (**Figuur 2.10**) wat deur Olinga en medewerkers³⁰ ontwerp is om die verwerkbaarheid en geleidingsvermoë van poli-anilien te verbeter.



Figuur 2.10: DEHEPSA

“Doping” in geleidende polimere is soos ’n redoksproses: die gekonjugeerde polimeer word geoksideer of “p-doped” en is elektronarm, terwyl die “dopant”, byvoorbeeld m-kresol, elektronryk is. Ladingsoordragkomplekse vorm tussen die skenker (m-kresol) en die ontvanger (“p-doped” polimeer) wat verder gestabiliseer word deur waterstofbinding deur die teen-ione van die oorspronklike redoksreaksie (“doping”). Suur-basis-“doping” is vir verskeie gekonjugeerde polimere ondersoek.³ Selfgeorganiseerde polimeerfilms vorm, selfs met stadige verdamping van die oplosmiddel.

Die oplosbaarheid van poliiimene in organiese oplosmiddels deur kompleksing van Lewissure (GaCl_3 en AlCl_3) in nitrometaan en nitrobenseen, het dit moontlik gemaak om die molekulêre struktuur met behulp van KMR-, UV-sigbare en fotoluminessensie-spektroskopie te karakteriseer. Dit het ook gehelp met die voorbereiding van dun films en ondersoek van vastetoestandeienskappe veral vir fotoniese, elektroniese en optiese toepassings.² Kompleksing van poliiimene met Lewissure beïnvloed die polimeer se eienskappe soos ’n verlaging in die glasooorgangstemperatuur en ’n verbetering van die buigzaamheid van die polimeerfilm, asook ’n verskuiwing van die fotoluminessensie-emissieband.³

2.5 Eienskappe en toepassings van poliimiene

Die eienskappe van poliimiene kan verander word volgens die spesifikasies van die gewenste toepassing. Veranderinge aan die oorspronklike struktuur soos nuwe monomeereenhede, die vorming van lang buigbare sykettings of ander funksionele groepe, verbeter die vervaardiging van die polimeer asook die vorming van die gewenste eienskappe. Die verskillende eienskappe en gevolglike gebruike van poliimiene word vervolgens gelys.

2.5.1 Meganiese eienskappe

Meganiese eienskappe soos elastisiteitsmodulus, treksterkte en verlenging tydens breking, hang van faktore soos chemiese struktuur, molekulêre oriëntering, molekulêre gewig en kristalliniteit af.³² Poliimiene vorm sterk polimere as gevolg van die star-stokagtige struktuur van die aldimiengedeeltes van die polimeer. Dit veroorsaak 'n spontane parallelle gerigtheid van die polimeerkettings wat tot baie stywe en sterk vesels lei.⁴ Poliimiene word vir die versterking van termoplastiese polimere soos poliëster en poliakriolate gebruik. Ko-polimerisasie van die poliimien en die termoplastiese polimeer tydens polikondensasie lei tot die vorming van vloeistof-kristallyne polimere met verhoogde meganiese eienskappe. Koördinering van metaalione tot die poliimien verhoog ook die meganiese eienskappe en saamkewende kragte van die kettings.^{4, 32}

2.5.2 Termiese eienskappe

Gekonjugeerde polimere word meestal gesintetiseer as gevolg van hul termiese stabiliteit. Dit word vereis dat materiale wat vir ruimtetoepassings gebruik word, hul nuttige eienskappe by hoë temperature (400°C en hoër) moet behou.³ D'Alelio en sy medewerkers¹¹ het uitgebreide studies op polimere vir ruimtetoepassings gedoen. Die meeste van sy werk het oor poliimiene gehandel.² Alle poliimiene toon uitstekende termiese stabiliteit: nie-gekonjugeerde sowel as gekonjugeerde poliimiene is termies stabiel tot by 300°C en 500 – 550°C respektiewelik.⁴ Verwe en harse wat in hoë-temperaturomgewings gebruik word, bevat termies stabiele poliimiene of soortgelyke polimere.³

2.5.3 Elektriese geleidingseienskappe

Die gedelokaliseerde elektrone van die gekonjugeerde sisteem maak dit moontlik om 'n geleidende polimeer te vorm. Shirakawa, MacDiarmid en Heeger¹² het in 1977 die eerste verskynsel van geleidende polimere beskryf. Hul uitgebreide navorsing in die gebied het gelei tot die Nobelprys-toekenning in 2000.³

Ander faktore wat ook die elektriese geleidingsvermoë beïnvloed is: kristalliniteit, liniariteit en "doping".³³ Poliimiene besit al hierdie eienskappe wat dit dus moontlik maak vir poliimiene om elektrisiteit te gelei, alhoewel die konduktiwiteit van poliimiene wat nie "doping" ondergaan het nie, laer is as dié wat "doping" ondergaan het. Dit is as gevolg van die nie-planêre vorm^{4, 34} van die polimeerkettings wat dan tot lae konduktiwiteit lei.³ Deur "doping" word die planariteit van die polimeer verander om die geleidingsvermoë te verbeter.² Die konduktiwiteit kan ook verbeter word deur die temperatuur te verhoog.³

Die stikstof in die aldimienegedeelte (C=N) speel ook 'n rol om die polimeer omgewingsstabiel te maak³³, wat een van die eienskappe is vir nuttige gebruike. Poliimiene het belangstelling verwerf in toepassings soos halfgeleiers, sensors, liggewigbatterye, organiese lig-uitstralende diodes (OLED's), elektrochromiese toestelle en sonligenergie-omskakeling.²¹

2.5.4 Optiese eienskappe

2.5.4.1 Fotoluminessensie

Die vermoë van 'n verbinding om lig uit te straal word fotoluminessensie genoem. Wanneer 'n elektronies opgewekte elektron (na ligabsorpsie) terugval tot sy grondtoestandenergie, word die opgewekte energie as fluorossensie (dadelike straling), fosforessensie (straling na 'n beperkte tyd), hitte of vibrasies uitgestraal.

Diodes wat lig uitstraal soos LED's en OLED's maak van fotoluminessensie gebruik. Die elektro-luminessensie laag van OLED's bevat 'n polimeriese stof en organiese molekules wat in rye en kolomme "gedruk" is. Hierdie kolletjie-matriks kan lig van verskillende kleure uitstraal en omdat dit moeilik is om blou lig met

anorganiese verbindings te verkry, is polimiene met 'n groot gaping tussen die HOMO- en LUMO-energieë van groot belang.³

Toepassings wat van OLED-sisteme gebruik maak, is: draagbare skerms, rekenarskerms, televisieskerms en borde waarop advertensies, inligting en rigtingaanwysings uitgesaai word. OLED's kan ook as groot-arealigbronne dien, alhoewel hul minder lig as vastetoestand LED's uitstraal.

2.5.4.2 Nie-liniêre optiese eienskappe

Wanneer 'n molekulêre sisteem aan 'n optiese of elektromagnetiese veld blootgestel word, veroorsaak dié veld 'n verskuiwing van die elektrondigtheid van die molekulêre sisteem, wat 'n geïnduseerde dipool tot gevolg het. Die grootte van die dipool hang van die polariseerbaarheid van die molekulêre sisteem af. Wanneer die molekulêre sisteem aan 'n intense veld (soos 'n laser) blootgestel word, sal die polariseerbaarheid van die elektronwolk nie-liniêr ten opsigte van die veld optree en die geïnduseerde dipool word dan disharmonies, wat 'n multi-orde-polariseerbaarheid tot gevolg het.³⁵

Die tweede- en derde-ordepolarisasies van molekulêre sisteme is die eienskappe wat vir NLO-toepassings gebruik word. Dit sluit die nie-liniêre refraktiewe indeks en die nie-liniêre absorpsie in.³⁵ Die groot tweede hiper-polariseerbaarhede en die vinnige responstye van organiese π -gekonjugeerde sisteme het aandag getrek vir die moontlike gebruik in toepassings soos optiese kommunikasie, foto-dinamiese-terapie, driedimensionele optiese data-storing, optiese bio-beeldvorming en fotoniese toestelle soos optiese skakelaars.³⁶ Die derde-orde nie-liniêre optiese response kan geoptimaliseer word deur die bindingslengte-afwisseling, die lading en die grootte van die konjugasie of die sterkte van die skenker/ontvanger-substituentte te verander.³⁶

2.5.5 Ander toepassings vir polimiene saam met metaalione

Poli(Schiff basisse) kan saam met verskillende metaalione vir verskillende doeleindes gebruik word. Dit kan in katalise as 'n oppervlak met die gewenste funksionele groepe gebruik word om die voordele van homogene en heterogene katalise te kombineer. Die uiteindelijke polimeer bevat dus katalities-aktiewe kerne

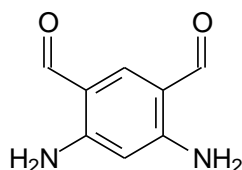
wat molekulêr versprei is en ionies aan die polimeerketting gebind is. Die voordele van hierdie stelsel is dat die hoeveelheid aktiewe kerne bekend is en die katalisator herwinbaar en termies stabiel is.^{3, 37}

Poliimiene word ook gebruik om metaalione uit afvalwater te verwyder deur dit as metaalkomplekseermiddels te gebruik.³ Metaalkomplekse van poliimiene word ook as sensors vir gevaarlike gasse en chemikalieë gebruik.³

Poliimiene word in koperpype as 'n korrosie-inhibeerder gebruik.³ Die Schiff-basis-gedeeltes komplekseer met die koperatome in die binne-wand van die koperpyp en vorm 'n beskermende laag wat korrosie aan die pyp as gevolg van suur water teenwerk.³⁸

2.6 Monomeersintese

Die mikpuntmolekule, 4,6-diaminobenseen-1,3-dikarbaldehyd, bestaan uit 'n benseenring wat twee pare funksionele groepe bevat: twee aldehydgroepe (wat meta ten opsigte van mekaar sit) en twee amiene (wat ook meta ten opsigte van mekaar sit) soos geïllustreer in **Figuur 2.11**. Dit is dus belangrik om sinteses van bensaldehyd-derivate en ook anilienderivate te bestudeer om 'n sinteseroete vir die sintese van 4,6-diaminobenseen-1,3-dikarbaldehyd te beplan.



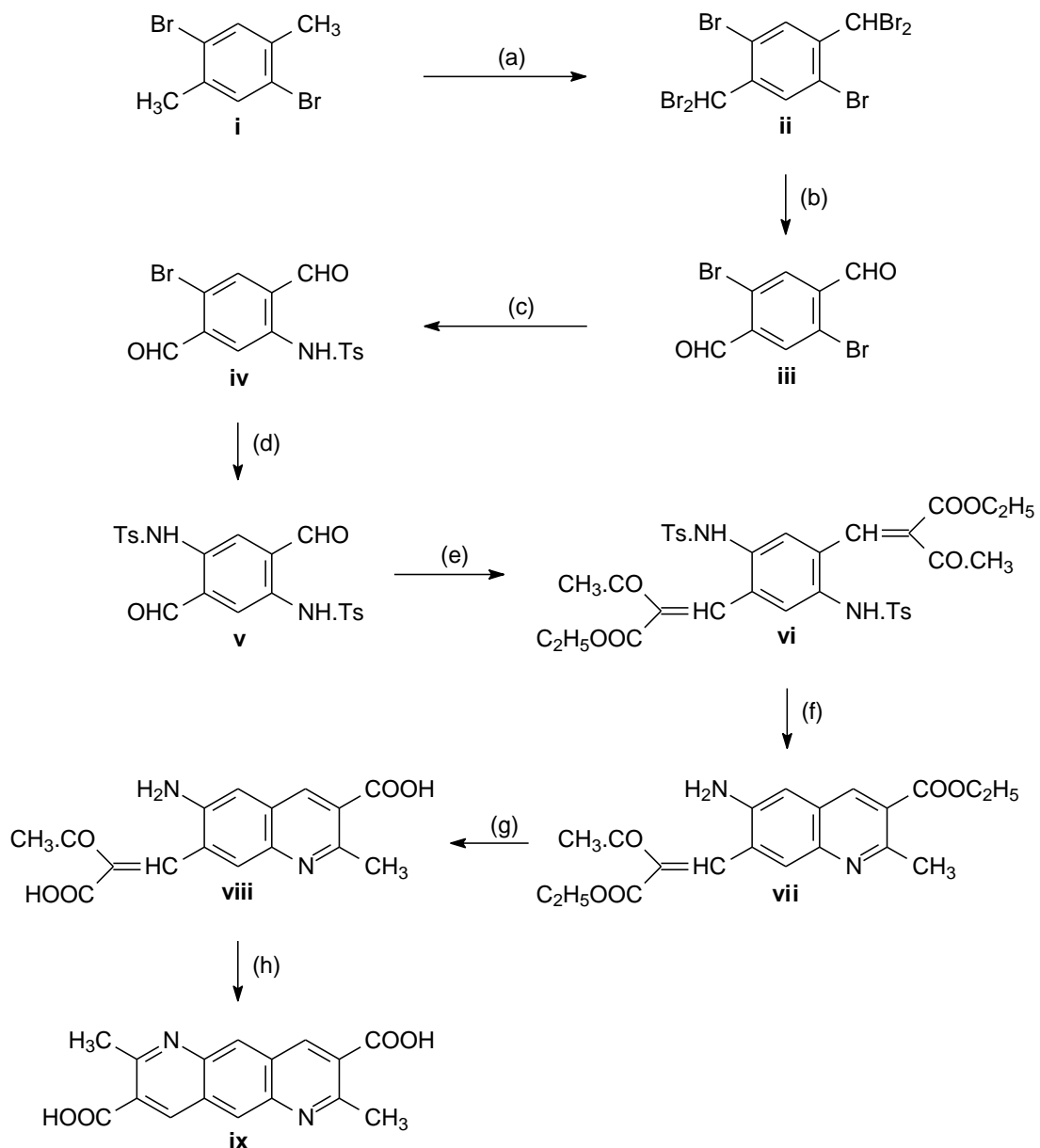
Figuur 2.11: Die struktuur van 4,6-diaminobenseen-1,3-dikarbaldehyd

2.7 Sinteseroetes

Die sintese van amien-arielaldehydverbindings word al vanaf die 1930's uitgevoer.³⁹ In hierdie reaksies word die amien-arielaldehydverbinding óf met behulp van bromering óf met behulp van nitrering verkry.

2.7.1 Sinteses deur bromering

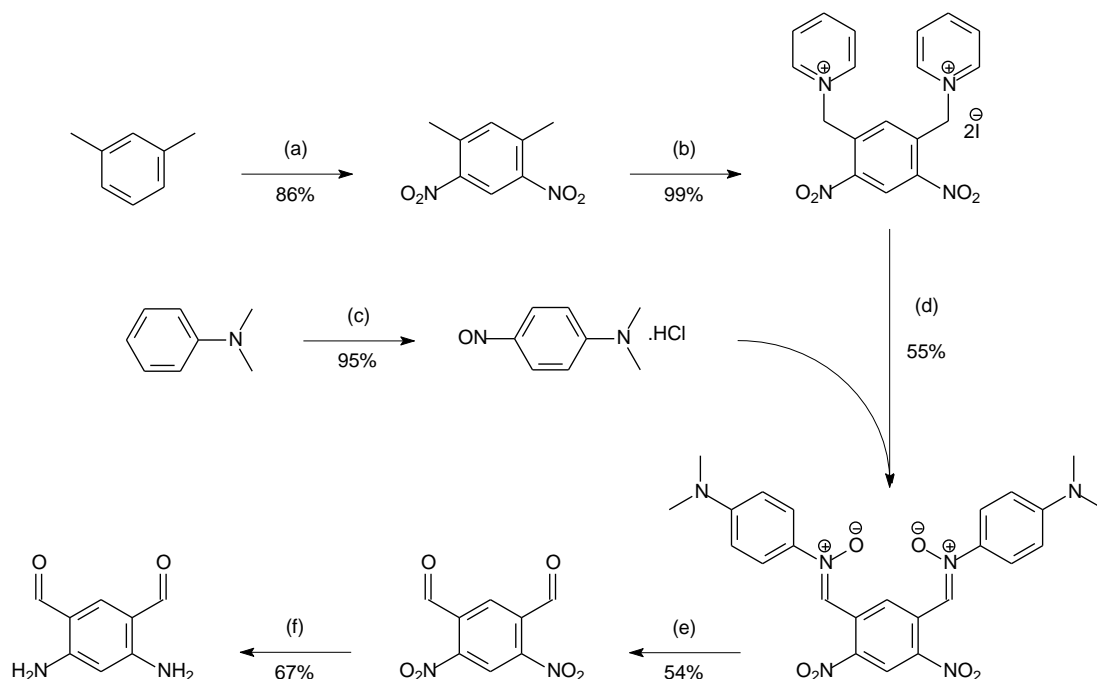
Ruggli en sy medewerkers het in 1944 amien-arielaldehydverbindings soos in **Figuur 2.12** aangetoon is gesintetiseer. Hulle het die amien-arielaldehydverbinding as 'n tussenstap (v) vervaardig om antrasolien-eenhede te vorm. In die reaksie is die amiengroepe beskerm om 2,5-ditoluolsulfamido-1,4-benseen-dialdehyd te vorm.⁴⁰



Figuur 2.12: Sintese van 'n antrasolien-eenheid; Reagense: (a) broom, ligbestraling (120 - 170 °C), (b) H₂SO₄(kons.), vakuum (125 °C), (c en d) toluolsulfamied in nitrobenseen, koper katalisator, CaCO₃, 160 °C, (e) asetileringsester, H₂SO₄(kons.), 70 °C, (f) H₂SO₄(kons.), 40 °C, (g) H₂SO₄(kons.), 90 - 95 °C, (h) H₂SO₄(kons.), 98 - 100°C.

2.7.2 Sinteses deur nitreering

Die mees algemene sinteseroete om 4,6-diaminobenseen-1,3-dikarbaldehyd te vervaardig is deur die nitreering van m-xileen. In hierdie proses word m-xileen met gekonsentreerde salpetersuur genitreeer, met p-nitrosodimetielanilien gereageer en dan deur hidrolise en reduksie tot 4,6-diaminobenseen-1,3-dikarbaldehyd omgeskakel (**Figuur 2.13**).



Figuur 2.13: Die literatuursintese van 4,6-diaminobenseen-1,3-dikarbaldehyd; Reagense en toestande: (a) HNO_3 (kons.) 0 – 25 °C, (b) piridien- I_2 , 95 °C, (c) 2HCl, $NaNO_2$, (d) EtOH, 10%-NaOH (-5 – 5 °C), (e) H_2SO_4 (6N), toluen, (f) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, EtOH- H_2O - NH_4OH , 80 °C⁴¹

William Bracke het in 1969 hierdie sintese uitgevoer en kristalle met 'n smeltpunt van 208 °C verkry. Hy het geen verdere karakterisering van die molekule uitgevoer nie. Die amino-arietaldehyd is saam met 'n verskeidenheid ketone gekondenseer om polimere met antrasolien-eenhede te vorm.⁴² Hierdie werk is egter eerste deur Ruggli en Hindemann in 1937 uitgevoer⁴³ en sedertdien deur verskeie navorsingsgroepe gebruik.^{41, 44-46}

2.8 Groen chemie

Die konsep van groen chemie is in die 1990's in Europa en die VSA begin en word tans regoor die chemie-industrie toegepas.^{47, 48} Groen chemie behels die ontwerp van chemiese produkte wat 'n minimale negatiewe impak op die omgewing het. Dit beteken dat die reagense heeltemal of met 'n baie klein verlies van reagense na die gewenste produk omgeskakel word en dat die proses wat gebruik word nie van giftige of gevaarlike chemikalieë soos sterk sure gebruik maak nie, sodat die omgewing nie deur die proses benadeel word nie. Daar word ook gefokus om die hoeveelheid afval wat tydens 'n chemiese proses gevorm word te minimaliseer.

Een van die metodes om die omgewingsvriendelikheid van die proses te meet is om die atoom-ekonomie van die proses te bereken. Hierdie konsep is deur Barry Trost ontwikkel⁴⁹, om die hoeveelheid en watter atome van die reagense in die produkte in omgeskakel is te bereken. Die volgende vergelyking word vir hierdie bepaling gebruik:

$$\text{Atoom-ekonomie} = \frac{\text{molekulêre gewig van die gewenste produk}}{\text{molekulêre gewig van al die reagense}} \times 100$$

Die atoom-ekonomie kan gebruik word om te bepaal watter sinteseroete gebruik moet word om 'n groener sinteseroete te gebruik.

2.9 Samevatting

Poliimie word as hoë-verrigtingspolimere gebruik. Poliimie word gesintetiseer deur diamine en dialdehiede in 'n kondensasiereaksie met mekaar te laat reageer. Verskeie sintesemetodes om poliimie deur middel van kondensasiereaksies te vorm is bekend, waarvan polikondensasie die mees algemene metode is. Die eienskappe en toepassings van die poliimie word deur die monomere wat vir die vorming van die polimeer gebruik word, bepaal. Poliimie kan in 'n wye veld van toepassings gebruik word waar dit metaaltipe komponente vervang. Tydens die self-polimerisasie van 4,6-diaminobenseen-1,3-dikarbaldehyd word 'n poliimienpolimeer verwag. Die sintese van 4,6-diaminobenseen-1,3-dikarbaldehyd kan deur twee roetes geskied naamlik: bromering en nitring. Deur die atoom-ekonomie van die twee roetes te vergelyk is die bromeringsroete as 'n sinteseroete vir hierdie studie gekies. In die volgende hoofstukke word die prosedure en resultate van die studie bespreek.

2.10 Verwysings

1. Gnanou, Y.; Fontanille, M., *Organic and physical chemistry of polymers.*, John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, 2008; p 214.
2. Yang, C. J.; Jenekhe, S. A., Conjugated Aromatic Polyimines. 2. Synthesis, Structure, and Properties of New Aromatic Polyazomethines., *Macromolecules*, **1995**, *28*, 1180-1196.
3. Iwan, A.; Sek, D., Processible polyazomethines and polyketanils: From aerospace to light-emitting diodes and other advanced applications., *Prog. Polym. Sci.*, **2008**, *33*, 289 - 345.
4. Grigoras, M.; Catanescu, C. O., Imine oligomers and polymers., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **2004**, *C44*, 131 - 173.
5. Rossi, M. H.; Stachissini, A. S.; do Amaral, L., Secondary α -Deuterium isotope effects in the formation of imines., *J. Org. Chem.*, **1990**, *55*, 1300 - 1303.
6. Yamada, S., Advancement in stereochemical aspects of Schiff base metal complexes., *Coordin. Chem. Rev.*, **1999**, *190-192*, 537 - 555.
7. Miyake, J.; Chujo, Y., Aza-Wittig polymerization: A simple method for the synthesis of regioregular poly(azomethine)s., *Macromolecules*, **2008**, *41*, 9677 - 9682.
8. Adams, R.; Bullock, J. E.; Wilson, W. C., Contribution to the structure of Benzidine., *J. Am. Chem. Soc.*, **1923**, *45*, 521 - 527.
9. Steinkopf, W.; Eger, N., Studien in der Thiophenreihe. XLII. Reaktionen des 3,4-Dibromthiophen-2,5-dialdehyds., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1938**, *533*, 270 - 278.
10. Marvel, C. S.; Hill, H. W., Polyazines., *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, *72*, 4819 - 4820.
11. D'Alelio, G. F.; Strazik, W. F.; Feigl, D. M.; Schoenig, R. K., Polymeric Schiff Bases. XVII. Azomethine copolymers., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **1968**, *2*, 1457 - 1492.

12. Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J., Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,(CH) x ., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 578 - 580.
13. Morgan, P. W.; Kwolek, S. L.; Pletcher, T. C., Aromatic azomethine polymers and fibers., *Macromolecules*, **1987**, 20, 729 - 739.
14. Yoshimura, T.; Tatsuura, S.; Sotoyama, W.; Matsuura, A.; Hayano, T., Quantum wire and dot formation by chemical vapor deposition and molecular layer deposition of one-dimensional conjugated polymer., *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, 60, 268 - 270.
15. Weaver, M. S.; Bradley, D. D. C., Organic electroluminescence devices fabricated with chemical vapour deposited polyazomethine films., *Synthetic Met.*, **1996**, 83, 61 - 66.
16. Suematsu, K.; Nakamura, K.; Takeda, J., Synthesis of aromatic polyimines by the condensation of aromatic dialdehyde and diamine., *Colloid. Polym. Sci.*, **1983**, 261, 493 - 501.
17. Kim, H. C.; Kim, J. S.; Kim, K. S.; Park, H. K.; Baek, S.; Ree, M., Synthesis and characterization of new, soluble polyazomethines bearing fluorene and carbazole units in the backbone and solubility-improving moieties in the side group., *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **2004**, 42, 825 - 834.
18. Iwan, A.; Palewicz, M.; Chuchmała, A.; Gorecki, L.; Sikora, A.; Mazurek, B.; Pasciak, G., Opto(electrical) properties of new aromatic polyazomethines with fluorene moieties in the main chain for polymeric photovoltaic devices., *Synthetic Met.*, **2012**, 162, 143 - 153.
19. Miyake, J.; Tsuji, Y.; Nagai, A.; Chujo, Y., Aza-Wittig polymerization: Kinetic study and efficient end functionalization of poly(azomethine)s., *Macromolecules*, **2009**, 42, 3463 - 3468.
20. Grigoras, M.; Antonoaia, N. C., Synthesis of isoelectronic polyazomethine and poly(arylene vinylene) by a palladium-catalyzed Suzuki coupling method., *Polym. Int.*, **2005**, 54, 1641 - 1646.

21. Chevrot, C.; Henri, T., Electrosynthesis and oxidation of new oligoazomethines containing N-ethylcarbazole groups., *Synthetic Met.*, **2001**, 118 157 - 166.
22. Simionescu, C. I.; Cianga, I.; Ivanoiu, M.; Duca, A.; Cocarla, I.; Grigoras, M., Synthesis and electrochemical polymerization of some monomers with Schiff base or vinylene structures and thiophene moieties., *Eur. Polym. J.*, **1999**, 35, 587 - 599.
23. Weszka, J.; Domanski, M.; Jarzabek, B.; Jurusik, J.; Cisowski, J.; Burian, A., Influence of technological conditions on electronic transitions in chemical vapor deposited poly(azomethine) thin films., *Thin Solid Films*, **2008**, 516, 3098 - 3104.
24. Kubono, A.; Okui, N., Polymer thin films prepared by vapor deposition., *Prog. Polym. Sci.*, **1994**, 19, 389 - 438.
25. J.Weszka, Thin films of aromatic polyazomethines., In *Polymer Thin Films*, Hashim, A. A., Ed. In-Tech, **2010**; Vol. 1.
26. Iwan, A.; Janeczek, H.; Rannou, P.; Kwiatkowski, R., Mesomorphic and optical properties of undoped and doped azomethines., *J. Mol. Liq.*, **2009**, 148 77 - 87.
27. Pucci, D.; Bellusci, A.; Crispini, A.; Ghedini, M.; La Deda, M., Synthesis and aggregation phenomena of multifunctional Schiff bases and Ni(II) complexes: an X-ray investigation., *Inorg. Chim. Acta.*, **2004**, 357, 495 - 504.
28. Sek, D.; Iwan, A.; Janeczek, H.; Rannou, P.; Pron, A., New conjugated polyketanils: tuning of optical properties via chain design and protonic doping., *Thin Solid Films*, **2004**, 453-454, 362 - 366.
29. Iwan, A.; Sek, D.; Rannou, P.; Kasperczyk, J.; Janeczek, H.; Mazurak, Z.; Pron, A., Synthesis, characterization and optical properties of oligoketanils containing carbon-carbon double bond in the main chain., *Synthetic Met.*, **2004**, 143, 331 - 339.
30. Olinga, T. E.; Fraysse, J.; Travers, J. P.; Dufresne, A.; Pron, A., Highly conducting and solution-processable polyaniline obtained via protonation with a new sulfonic acid containing plasticizing functional groups., *Macromolecules*, **2000**, 33, 2107 - 2113.

31. Sek, D.; Iwan, A.; Kasperczyk, J.; Janeczek, H., Synthesis and characterisation of polyketanils with ether linkages., *Macromol. Symp.*, **2003**, *199*, 455 - 466.
32. Cerrada, P.; Oriol, L.; Piñol, M.; Serrano, J. L.; Iribarren, I.; Muñoz Guerra, S., Mechanical properties and characterization of the crystalline structure in annealed thermotropic poly(azomethines)., *Macromolecules*, **1996**, *29*, 2515 - 2523.
33. El-Shekeil, A. G.; Hamid, S. M. K.; Ali, D. A., Synthesis and characterization of some polyazomethine conducting polymers and oligomers., *Polym. Bull.*, **1997**, *39*, 1 - 7.
34. Liu, C.-L.; Tsai, F.-C.; Chang, C.-C.; Hsieh, K.-H.; Lin, J.-L.; Chen, W.-C., Theoretical analysis on the geometries and electronic structures of coplanar conjugated poly(azomethine)s., *Polymer*, **2005**, *46*, 4950 - 4957.
35. Chi, S.-H. PhD Tesis: Third-Order nonlinear optical properties of conjugated polymers and blends., Georgia Institute of Technology, Georgia, 2009.
36. Qiu, Y.-Q.; Li, Z.; Ma, N.-N.; Sun, S.-L.; Zhang, M.-Y.; Liu, P.-J., Third-order nonlinear optical properties of molecules containing aromatic diimides: Effects of the aromatic core size and a redox-switchable modification., *J. Mol. Graph. Model.*, **2013**, *41*, 79 - 88.
37. Wright, M. E.; Lowe-Ma, C. K., An organometallic polyimine copolymer prepared from $\{\eta^6\text{-1,4-bis(CHO)C}_6\text{H}_4\}\text{Cr(CO)}_3$ and 1,3-phenylenediamine., *Inorg. Chim. Acta.*, **1995**, *232*, 223 - 226.
38. Li, S.; Chen, S.; Lei, S.; Ma, H.; Yu, R.; Liu, D., Investigation on some Schiff bases as HCl corrosion inhibitors for copper., *Corros. Sci.*, **1999**, *41*, 1273 - 1287.
39. Ruggli, P.; Zimmermann, A.; Thouvay, R., Über Kondensationsprodukte aus Dinitroxylol und Aldehyden., *Helv. Chim. Acta.*, **1931**, *14*, 1250 - 1256.
40. Ruggli, P.; Brandt, F., Über ein neues lineares Benzo-dipicolin, das 2, 6-Dimethyl-1, 5-anthrazolin. (51. Mitteilung über Stickstoff-Heterocyclusen)., *Helv. Chim. Acta.*, **1944**, *27*, 274 - 291.

41. Jain, R.; Caldwell, S. L.; Louie, A. S.; Hicks, R. G., Synthesis and characterization of 2,7-bis(2-pyridyl)-1,8-diazaanthraquinone — A redox-active ligand designed for the construction of supramolecular grids., *Can. J. Chem.*, **2006**, *84*, 1263 - 1267.
42. Bracke, W., Polymers with Anthrazoline Units in the Main Chain., *Macromolecules*, **1969**, *2*, 286 - 289.
43. Ruggli, P.; Hindemann, P., Über 4,6-Dinitro- und Diamino-isophtalaldehyd I., *Helv. Chim. Acta.*, **1937**, *20*, 272 - 282.
44. Stille, J. K., Quinoline and anthrazoline polymers., United States Patent, US4000187, **1976**; p 16.
45. Quast, H.; Schön, N., Synthese und Reaktionen einiger Pyrido[3,2-g]chinoline (1,8-Diazaanthracene)., *Liebigs. Ann. Chem.*, **1984**, 133 - 146.
46. Hidaka, T.; Nomura, S., Organic photochromic compound, a dimer of pyridoquinoline., United States Patent, US5091535, **1992**; p 10.
47. Clark, J. H., Green chemistry: today (and tomorrow)., *Green Chem*, **2006**, *8*, 17 - 21.
48. Rothenberg, G., Homogeneous Catalysis. In *Catalysis*, Wiley-VCH Verlag: GmbH & Co. KGaA, **2008**; pp 77-125.
49. Trost, B., The atom economy—a search for synthetic efficiency., *Science*, **1991**, *254*, 1471 - 1477.

3 EKSPERIMENTEEL

3.1 Inleiding

In hierdie hoofstuk word die eksperimentele opstellings en prosedures wat tydens die studie gebruik is uiteengesit. In afdeling 3.2 word die analitiese apparaat wat tydens die studie gebruik is, gelys. In afdelings 3.3 tot 3.5 word die sinteses van die aminosielaldehydverbindings bespreek: afdeling 3.3 handel oor al die sinteses waar daar nie aminering uitgevoer is nie, afdeling 3.4 bespreek die amineringsreaksies wat met behulp van natriumasied uitgevoer is, terwyl afdeling 3.5 die amineringsreaksies met behulp van ammoniumhidroksied bespreek. Indien literatuur data bekend is, is daar daarna verwys.

3.2 Analitiese apparaat

3.2.1 Gaschromatografie-massaspektrometrie (GC-MS)

GC-MS analises is uitgevoer op 'n HP 6890 GC-MS toegerus met 'n ZB-1 kapillêre kolom (30 m x 320.0 μm x 1.0 μm) wat aan 'n Autospec Micromass Time-of-Flight (TOF) massaspektrometer gekoppel is.

Die volgende is vir die GC-analise van toepassing:

- Temperatuurprogram: 60 °C aanvangstemperatuur,
60 °C tot 250 °C teen 10 °C/min
- Splitverhouding: 0.1:1
- Splitvloei: 0.1 mL/min
- Inlaat: 250 °C, 16.6 kPa
- Draergasvloei: 1.5 mL/min He
- Inspuitvolume: 0.2 μL

'n Massaspektrometriese opname het geskied oor 'n gebied van 50 – 550 m/z .

3.2.2 Massaspektrometrie (MS)

Massaspektrometriese opnames is met behulp van 'n micrOTOF-Q II massaspektrometer gedoen met APCI as die brontipe en 'n positiewe ioonpolariteit. Skandering is tussen 50 m/z en 1500 m/z uitgevoer.

3.2.3 Infrarooispektrometrie (IR)

Vir IR-analises is 'n Bruker Tensor 27 FTIR wat met 'n diamant ATR toegerus is gebruik. 'n Klein spatelpunt van die monster is tussen die twee diamantpunte vasgeklem en geskandeer. Die sagteware wat gebruik is vir data-analise is OPUS 6.5.

3.2.4 Kernmagnetieseresonans-spektrometrie (KMR)

KMR-analises (^1H - en ^{13}C -spektroskopie) is met die Bruker Ultra Shield Avance III PLUS 600 MHz Kernmagnetieseresonans-spektrometer uitgevoer. Ongeveer 30 mg monster is in 0.6 mL CDCl_3 opgelos in 'n KMR-buis. TopSpin 2.1 sagteware is vir die data-opname en verwerking van die spektra gebruik.

3.2.5 Differensiaalskandeerkalorimetrie (DSC)

Die TA 2010 verskaf deur TA Instruments is vir die DSC-analises gebruik. Ongeveer 5 mg van die verbinding is in aluminiumpannetjies afgeweg en verseël. Die DSC-analises is onder 'n stikstofvloei geanaliseer vanaf 50 °C tot by 500 °C teen 10°C/min. Eerstens is die monster tot 500 °C verhit en 'n opname is gemaak terwyl die monster afkoel. Die monster is weer verhit en 'n verdere opname is gemaak.

3.2.6 Smeltpuntanalises

'n Büchi-smeltpuntapparaat B-540 is vir ongekalibreerde smeltpuntanalises gebruik.

3.2.7 X-straaldiffraksiespektrometrie (XRD)

'n Enkel kristal was op 'n Mitegen Micromount gemonteer en outomaties op 'n Bruker SMART X2S tafemodel kristallografiese sisteem gesentreer. Intensiteit meetings was uitgevoer deur middel van monochromatiese (dubbel geboë silikon kristal) Mo-K_α -bestraaling (0.71073 Å) vanuit 'n verseëelde mikrofokus-buis. Die generator opstelling was 50 kV, 1 mA. Die data versamelingstemperatuur was -73 °C. Data was verkry deur drie stelle Omega skanderings teen verskillende Phi waardes te gebruik. Die raam wydte was 0.5° met 'n blootstellingstyd van 5.0 s. Die detektor afstand was 40 mm en die detektor swaai hoek (vaste 2 Theta) was -20°.

APEX2 sagteware was vir die aanvanklike bepaling van die eenheidsel gebruik. SAINT was gebruik vir die bepaling van die geïntegreerde intensiteite en die verfyning van die eenheidsel. Data was versamel vir die absorpsie-effekte met SADABS deur van die multi-skanderingstegniek gebruik te maak. Die struktuur is opgeklaar met SX en gevolglike struktuur verfyning was met XL uitgevoer. Alle strukture was outomaties opgeklaar met die sagteware wat in die Bruker SMART X2S tafemodel kristallografiese sisteem ingesluit is.

3.2.8 Skandeerelektronmikroskopie (SEM)

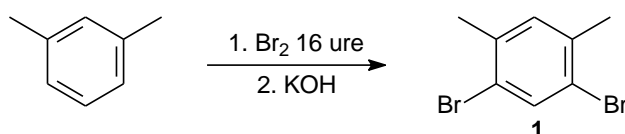
'n FEI Quanta 250 FEG met ESEM vermoëns is vir SEM-analises gebruik. Die energie-dispersie X-straal spektroskopie (EDX) analise wat aan die SEM-sisteem gekoppel is, is nie gebruik nie.

3.3 Sinteses van voorgangers van amino-arielaldehydverbindinge

3.3.1 Sintese van 1,5-dibromo-2,4-dimetielbenseen (1)

Hierdie eksperimentele prosedure is 'n aanpassing van die eksperimentele prosedure wat deur Bonifacio en sy medewerkers¹ gebruik is.

Reaksie:



Opstelling: 'n Drienekfles, wat met aluminiumfoelie toegedraai is, is in 'n ysbad geplaas. 'n Stopperprop is in die eerste nek van die fles geplaas, in die tweede nek is 'n drukregulerende druptregter geplaas en die derde nek is aan 'n dubbele sperdersisteem met Tygon-buise verbind. Die eerste opvangfles van die sperdersisteem is leeg, maar die tweede fles bevat 'n 10% natriumhidroksiedoplossing.

Metode: By 'n ys-verkoelde mengsel van jodium (0.100 g, 0.395 mmol) in *m*-xileen (11.0 mL, 0.090 mol) is 'n mengsel van broom (10.0 mL, 0.195 mol) en dichloormetaan (10.0 mL, 0.157 mol) oor 'n tydperk van 1 uur bygedrup, waarna dit

vir 16 uur by kamertemperatuur geroer is. 'n 20% Kaliumhidroksiedoplossing (20 mL) is daarna bygevoeg. Die drienekfles se nekke is oopgemaak en die mengsel is stadig in 'n waterbad verhit, sodat die dichloormetaan afgedamp kan word. Fyn wit kristalle vorm op die waterlaag wat dan met behulp van 'n Büchnertregter afgefiltreer word. Die kristalle is in suiwer etanol gerekristaliseer om **1** as fyn wit kristalle te lewer. Die kristalle is sonder verdere suiwing gebruik.

Opbrengs: 58% (literatuuropbrengs: 58%)¹

Smeltpunt: 73 – 74 °C (literatuursmeltpunt: 71 – 72 °C)¹

GC-MS: 264 (M⁺)

IR: ν_{maks} (cm⁻¹) 2983 – 2849 (C-H strek, metielgroepe), 1579 – 1350 (C-H en C=C strek, aromaties), 1253 – 1166 (C-Br strek)

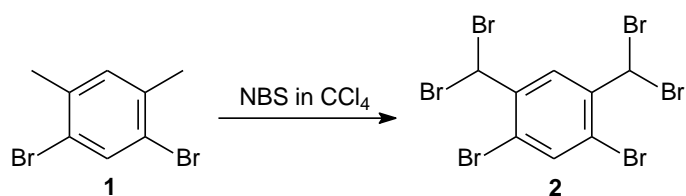
¹H-KMR: In CDCl₃: δ_{H} (ppm) 2.308 (s, 2 x CH₃), 7.078 (s, CH) en 7.658 (s, CH)

¹³C-KMR: In CDCl₃: δ_{C} (ppm) 22.23 (C₁), 121.99 (C₂), 132.58 (C₃), 134.88 (C₄) en 136.85 (C₅)

3.3.2 Sintese van 1,5-dibromo-2,4-bis(dibromometiel)benseen (**2**)

Die eksperimentele prosedure is gevolg soos uiteengesit deur Bonifacio en sy medewerkers.¹

Reaksie:



Opstelling: 'n Refluksopstelling in 'n verhittingsmantel en 'n lamp wat 'n 100 W gloeilamp bevat wat die reaksiemengsel bestraal.

Metode: By 'n mengsel van **1** (2.64 g, 0.010 mol) in koolstoftetrachloried (60 mL) word drie gelyke porsies (3 x 3.82 g, 0.063 mol) *N*-bromosuksienimied (NBS) oor 'n

tydperk van 9 uur bygevoeg, terwyl dit met 'n gewone 100 W gloeilamp bestraal word. Die mengsel word daarna afgekoel tot kamertemperatuur en met behulp van 'n Büchnertregter afgefiltreer en met twee porsies *n*-heksaan gewas. Die filtraat is onder vakuüm afgedamp om 'n liggeel tot ligte oranje poeier te lewer. Die poeier is uit *n*-heksaan gerekristaliseer om **2** as ligte geel vierkantige kristalle te lewer. Die kristalle is sonder verdere suiwing gebruik.

Opbrengs: 90% (literatuuropbrengs: 88%)¹

Smeltpunt: 118 – 122 °C (literatuursmeltpunt: 115 – 118 °C)¹

MS_{APCI}: 500 *m/z* (C₈H₄Br₅), literatuur meld 499.0 *m/z*¹

IR: ν_{maks} (cm⁻¹) 3083 – 3014 (C-H strek, metielgroepe), 1691 (C-Br op metiel, strek), 1541 – 1365 (C-H en C=C strek, aromaties), 1254 – 1146 (C-Br strek)

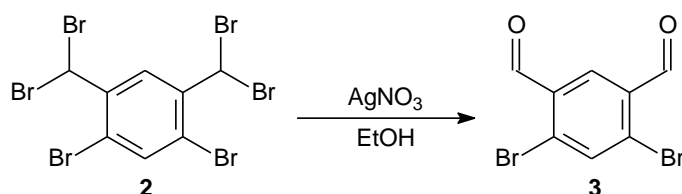
¹H-KMR: In CDCl₃: δ_{H} (ppm) 6.956 (s, 2 x CH), 7.687 (s, CH) en 8.644 (s, CH)

¹³C-KMR: In CDCl₃: δ_{C} (ppm) 37.63 (C₁), 121.10 (C₂), 133.42 (C₃), 135.66 (C₄) en 141.17 (C₅)

3.3.3 Sintese van 4,6-dibromobenseen-1,3-dikarbaldehid (3)

Die eksperimentele prosedure is gevolg soos uiteengesit deur Bonifacio en sy medewerkers.¹

Reaksie:



Opstelling: 'n Refluksopstelling in 'n waterbad.

Metode: 'n Silwernitratoplossing (1.998 g, 0.012 mol) in water (12 mL) is by 'n oplossing van **2** (1.597 g, 2.756 mmol) in 95% etanol (62 mL) gevoeg en vir 1 uur gerefluks terwyl die mengsel magneties geroer is. Die mengsel is afgekoel tot

kamertemperatuur, gefiltreer en met twee porsies 95% etanol gewas. Die filtraat is onder vakuüm afgedamp om 'n grys poeier te lewer. Die poeier is uit etielasetaat gerekristaliseer om **3** as fyn blink-wit kristalle te lewer. Die kristalle is sonder verdere suiwering gebruik.

Opbrengs: 87% (literaturopbrengs: 96%)¹

Smeltpunt: 189 – 191 °C (literatuursmeltpunt: 192 – 193 °C)¹

GC-MS: 291 (M⁺)

IR: ν_{maks} (cm⁻¹) 3083 – 2872 (C-H strek), 1683 (C=O, strek), 1573 – 1392 (C-H en C=C strek, aromaties), 1237 – 1139 (C-Br strek)

¹H-KMR: In CDCl₃: δ_{H} (ppm) 8.012 (s, CH), 8.356 (s, CH) en 10.294 (s, 2 x CHO)

¹³C-KMR: In CDCl₃: δ_{C} (ppm) 131.09 (C₁), 132.11 (C₂), 133.19 (C₃), 138.77 (C₄) en 189.6 (C₅)

Hierdie reaksie kan ook uitgevoer word deur die metode van Li en medewerkers te volg.²

Opstelling: 50 mL reaktor met 'n meganiese roerder.

Metode: 'n Oplossing van **2** (4.004 g, 0.007 mol) in 30 mL dimetielsulfoksied (DMSO) is vir 2 uur by 100 °C in 'n reaktor geroer. Die reaksiemengsel is by 20 mL water gevoeg en met etielasetaat (2 x 40 mL) geëkstraheer. Die etielasetaatlaag is met water (20 mL) en soutwater (20 mL) gewas en met anhidriese magnesiumsulfaat gedroog. Nadat die oplosmiddel met behulp van vakuüm afgedamp is, is 'n geel poeier verkry.

Opbrengs: 94% (literaturopbrengs: 96%)²

Smeltpunt: 189 °C (literatuursmeltpunt: 192 – 193 °C)¹

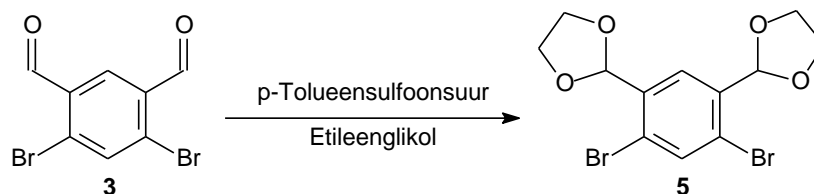
GC-MS: 291 (M⁺)

IR: ν_{maks} (cm⁻¹) 3083 – 2861 (C-H strek), 1682 (C=O, strek), 1573 – 1365 (C-H en C=C strek, aromaties), 1252 – 1140 (C-Br strek)

3.3.4 Sintese van 1,3-bis([1,3]dioksolaan)-4,6-dibromobenseen (5)

Die eksperimentele prosedure is 'n effense aanpassing van die prosedure wat deur Hoogervorst en sy medewerkers uiteengesit is.³

Reaksie:



Opstelling: 'n Dean-Stark-opstelling.

Metode: Die kondensasiereaksie van **3** (3.000 g, 0.01 mol) en etileenglikol (15 mL) in benseen (150 mL) met *p*-tolueensulfoonsuur (20.0 mg, 1 mol%) word oor 'n tydperk van 6 uur uitgevoer terwyl die mengsel gerefluks word. Na voltooiing van die reaksie word die oplosmiddel gedeeltelik afgedamp en diëtieleter (50 mL) bygevoeg. Die mengsel is drie keer met 'n 0.1 M natriumbikarbonaatoplossing gewas (15 mL porsies), gevolg deur 'n soutoplossing (20 mL) en met anhidriese magnesiumsulfaat gedroog. Nadat die diëtieleter afgedamp is, is 'n taai geel neerslag verkry wat uit metanol gerekristaliseer is om **5** as fyn wit naaldvormige kristalle te lewer. Die kristalle is sonder verdere suiwing verder gebruik.

Opbrengs: 73%

Smeltpunt: 88 – 90 °C

GC-MS: 379 (M⁺)

IR: ν_{maks} (cm⁻¹) 3095 – 2893 (C-H strek), 1590 – 1561 (C-O, strek), 1459 – 1383 (C-H en C=C strek, aromaties), 1218 – 1173 (C-Br strek)

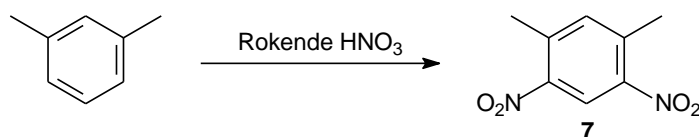
¹H-KMR: In CDCl₃: δ_{H} (ppm) 4.048 (m, 2 x CH₂), 4.116 (m, 2 x CH₂), 6.003 (s, 2 x CH), 7.766 (s, CH) en 7.777 (s, CH)

¹³C-KMR: In CDCl₃: δ_{C} (ppm) 65.46 (C₁), 65.61 (C₂), 102.01 (C₃), 123.87 (C₄), 126.90 (C₅) 136.22 (C₆) en 136.54 (C₇)

3.3.5 Sintese van 1,5-dinitro-2,4-dimetiëlenseen (7)

Die eksperimentele prosedure van Chang en Adams⁴ is gebruik vir die sintese van **7**.

Reaksie:



Opstelling: Vir die eerste gedeelte van die reaksie word 'n 100 mL platboomrondebolfles, toegerus met 'n drukregulerende druptregter, in 'n ys-sout-bad gebruik en 'n refluksopstelling word vir die tweede gedeelte gebruik.

Metode: Rokende salpetersuur (21 mL) is in 'n ys-sout-bad afgekoel tot 0 °C. *m*-Xileen (9 mL) is stadig, terwyl die mengsel vinnig geroer word, by die salpetersuur bygedrup (2 uur), terwyl sorg gedra is dat die temperatuur nie 10 °C oorskry nie. Die mengsel is vir nog 1,5 uur by kamertemperatuur geroer en vir 3 uur by 120 °C gerefluks. Die warm mengsel is stadig oor ys uitgegiet, waartydens 'n wit korrelrige neerslag gevorm het. Die wit neerslag is afgefiltreer en in die lug gedroog. Rekristallasie uit suiwer etanol het **7** as liggeel naaldvormige kristalle gelever.

Opbrengs: 61% (literatuuropbrengs: 46%)⁴

Smeltpunt: 93 °C (literatuursmeltpunt: 93 °C)⁴

GC-MS: 196 (M^+)

IR: ν_{maks} (cm^{-1}) 3115 – 2855 (C-H strek), 1611 – 1339 (C-N sterk)

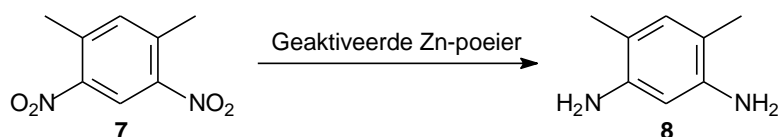
¹H-KMR: δ_{H} (ppm) 2.666 (s, 2 x CH_3), 7.350 (s, CH), 8.690 (s, CH)

¹³C-KMR: δ_{C} (ppm) 20.64 (C_1), 121.82 (C_2), 137.32 (C_3), 139.05 (C_4), 146.70 (C_5)

3.3.6 Sintese van 4,6-dimetielbenseen-1,3-diamien (8)*

Kumar en Rai⁵ se eksperimentele metode is vir die sintese van **8** gebruik.

Reaksie:



Opstelling: 'n Refluksopstelling.

Metode: Geaktiveerde sinkpoeier (2.000 g, 30 mmol) is by 'n oplossing van **7** (0.981 g, 5 mmol), dioksaan (20 mL) en water (5 mL) (wat vir 10 min geroer is om 'n helder oplossing te verkry) gevoeg en vir 7 tot 8 uur by 70 °C gerefluks. Die reaksie is met GC-MS gevolg en na afloop van die reaksie is die mengsel afgekoel tot kamertemperatuur en gefiltreer om van al die sinkreste ontslae te raak. Die filtraat is met etielasetaat geëkstraheer en die organiese laag is met anhidriese magnesiumsulfaat gedroog en onder vakuum afgedamp om 'n taai swart neerslag te vorm.

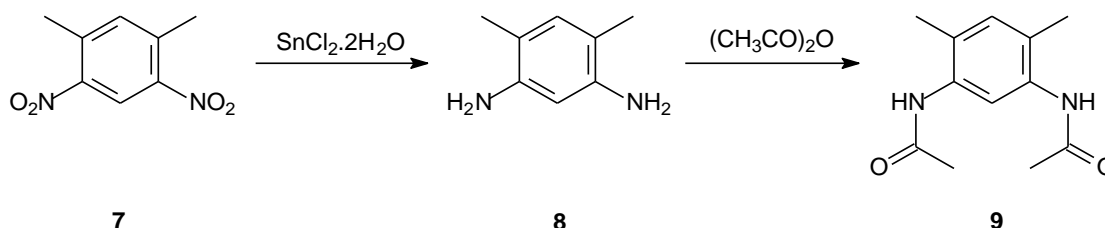
Hierdie neerslag los nie weer op in organiese oplosmiddels nie en kon dus nie verder geanaliseer word nie. GC-MS het wel die verwagte piek van 136 (M⁺) getoon.

* Verskillende sinteses van **8** word in die volgende afdelings bespreek: **3.3.6**, **3.3.7** en **3.4.1**.

3.3.7 Sintese van 1,3-diasetamido-4,6-dimetielbenseen (9)

Aangesien die sintese in 3.2.6. 'n swart neerslag gevorm het, is die eksperimentele prosedure van Bellamy en Ou⁶ is vir die sintese van 8 gebruik.* 'n Algemene asetileringsmetode is vir die sintese van 9 uitgevoer.

Reaksie:



Opstelling: 'n Schlenk-buis in 'n aluminiumverhittingsblok wat met 'n termokoppel beheer word. Die Schlenk-buis is aan 'n argonlyn deur middel van 'n Tygon-buis wat aan 'n spuitstuk (manifold) gekoppel is, verbind.

Metode: Tinchlorieddihidraat ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)(11.433 g, mol) en 7 (0.998 g, mol) is in suiwer etanol (20 mL) vir 1 uur by 70 °C onder argon verhit. Die geel oplossing is afgekoel tot kamertemperatuur en oor fyn ys uitgegiet. Die pH is effens verhoog (pH 7 – 8) met 'n 5% natriumwaterstofkarbonaatoplossing voordat die mengsel drie keer met etielasetaat geëkstraheer word. Die organiese laag is met 'n sout oplossing gewas en met anhidriese magnesiumsulfaat gedroog. Nadat die organiese laag ingedamp is tot ongeveer die helfte van die aanvanklike volume, is (1 mL) gekonsentreerde soutsuur en water (50 mL) bygevoeg en goed geroer. Asynsuuranhidried (1.5 mL) en 'n oplossing van natriumasetaat (2.500g, mol) in water (15 mL) is vinnig bygevoeg en goed geroer. Die mengsel is in 'n ysbad afgekoel om 9 as fyn naaldvormige wit kristalle te lewer wat met behulp van 'n Büchnertregter afgefiltreer en in lug gedroog is.

Opbrengrs: 44.5 %

Smeltpunt: Monster ontbind by 293 °C

MS: 220 (M^+)

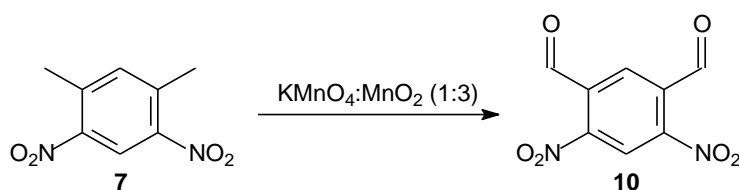
* Verskillende sinteses van 8 word in die volgende afdelings bespreek: 3.3.6, 3.3.7 en 3.4.1.

IR: ν_{maks} (cm^{-1}) 3114 – 3086 (C-H strek), 1611 – 1591 (C=O strek), 1518 – 1338 (C-N strek)

3.3.8 Sintese van 4,6-dinitrobenseen-1,3-dikarbaldehid (10)

Die sintese is volgens die eksperimentele prosedure van Shaabani en medewerkers uitgevoer.⁷

Reaksie:



Opstelling: 'n Verseëelde drienekfles met 'n magnetiese roerder.

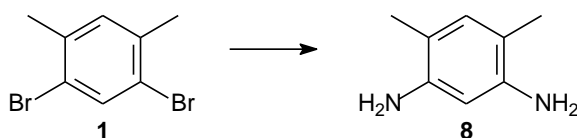
Metode: Kaliumpermanganaat (1.000 g, 6.3 mmol) en geaktiveerde mangaandioksied (3.000 g, 34.5 mmol) is met 'n stamper in 'n vysel saam tot 'n fyn homogene poeier gemaak. Die kaliumpermanganaatmengsel is oor 'n tydperk van 15 min versigtig by 'n oplossing van **7** (0.196 g, 1.0 mmol) in droë dichloormetaan gevoeg terwyl die mengsel heftig by kamertemperatuur geroer is. Die mengsel is vir 2 dae geroer. Die reaksiemengsel is deur 'n sinterglasfilter gefiltreer en met dichloormetaan gewas (20 mL). GC-MS-analise van die dichloormetaanoplossing toon net **7**. Hierdie reaksie is in lug en onder stikstof uitgevoer en geen produkte is waargeneem nie.

3.4 Amineringsreaksies met natriumasied

Alle natriumasiedreaksies is gebaseer op die metode van Maejima en medewerkers.⁸

3.4.1 Sintese van 4,6-dimetielbenseen-1,3-diamien (8)*

Reaksie:



Opstelling: Schlenk-buis in 'n verhittingsblok met termokoppel.

Metode: Koperasetaat (0.3633 g, 2.00 mmol), **1** (arielhalied) (0.1320 g, 0.50 mmol), natriumasied (0.130 g, 2.00 mmol) en 2-amino-etanol (0.2 mL) is in 2 mL DMA opgelos en by 95 °C onder argon vir 24 uur verhit. Die verloop van die reaksie is met GC-MS gevolg en 0.2 mL 2-amino-etanol is na 8 uur (reaksietyd) en na 10 uur by die reaksie gevoeg. Na afloop van die reaksie is die reaksie-mengsel in diëtieleter opgelos en deur selliet gefiltreer. Kolomchromatografie met benseen: aseton: metanol (7.0: 2.5: 0.5) het die produk as 'n geelbruin olie gelewer.

Bereiding van GC-MS monsters: 0.1 mL van die reaksiemengsel is in 'n politop met diëtieleter gevoeg en die politop versigtig geskud. Die diëtieleterlaag is in 'n GC-flessie oorgedra en met behulp van die GC-MS geanaliseer.

Opbrengs: 70% volgens GC-MS-analise

Smeltpunt: Produk is 'n olie

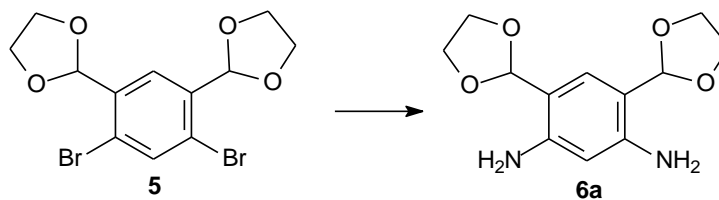
GC-MS: 136 (M⁺)

IR: ν_{maks} (cm⁻¹) 3408 (N-H strek), 2936 (C-H strek), 1610 (N-H buig)

* Verskillende sinteses van **8** word in die volgende afdelings bespreek: **3.3.6**, **3.3.7** en **3.4.1**.

3.4.2 Sintese van 1,3-bis([1,3]dioksolaan)-4,6-diaminobenseen (6a)

Reaksie:



Opstelling: Schlenk-buis in 'n verhittingsblok met termokoppel.

Metode: Koperasetaat (0.3633 g, 2.00 mmol), **5** (arielhalied) (0.190 g, 0.50 mmol), natriumasied (0.130 g, 2.00 mmol) en 2-amino-etanol (0.2 mL) is in 5 mL DMA opgelos en by 95 °C onder argon vir 24 uur verhit. Die verloop van die reaksie is uurliks met GC-MS gevolg.

GC-MS: 316 (M^+). Hierdie waarde dui op 1,3-bis([1,3]dioksolaan)-4-bromo-6-aminobenseen (**6b**). Die verwagte molekulêre massa van 1,3-bis([1,3]dioksolaan)-4,6-diaminobenseen (252 (M^+)) word glad nie waargeneem nie.

3.5 Amineringsreaksies met ammoniumhidroksied

3.5.1 Skroefpropflesreaksies

Die eksperimentele prosedures van Jiao⁹ en Xu¹⁰ en hul medewerkers is vir hierdie eksperimente gevolg. Die eerste twee inskrywings in **Tabel 3.1** is vanuit die werk van Jiao en sy medewerkers.⁹

Reaksie:



Opstelling: 'n 10 mL skroefpropfles met 'n magneet in 'n verhittingsblok met termokoppel.

Metode: Die spesifieke reaksiekondisies vir elke reaksie word in **Tabel 3.1** aangedui. In die algemeen, is die reaksiefles met die ariehalied (1.0 mmol), koper(I)-katalisator (14.3 mg, 0.10 mmol, 97% suiwer), 2.3 mL oplosmiddel en 2.3 mL ammoniumhidroksiedoplossing (25% NH₃, 20.0 mmol) gevul, verseël met 'n teflonskroefprop en in die verhittingsblok by die gewenste temperatuur geplaas en geroer totdat die reaksie voltooi is. Die reaksie is afgekoel tot kamertemperatuur en met etielasetaat geëkstraheer. Die oplosmiddel is afgedamp om die produk as 'n poeier te verkry. Indien daar 'n poeier as produk verkry is, is dit net met behulp van IR en DSC geanaliseer. Die poeiers was baie reaktief en het maklik 'n neerslag in oplossings gevorm wat tot 'n afname in die oplosbaarheid gelei het en verdere analyses bemoeilik het.

Tabel 3.1: Reaksiekondisies vir die aminering van ariehaliede

	Reagens	Katalisator	Oplosmiddel	Temperatuur (°C)	Atmosfeer	Tyd (h)
1	1	Cu-poeier	H ₂ O	100	Lug	24
2	3	Cu-poeier	H ₂ O	100	Lug	24
3	3	Cu ₂ O	NMP:H ₂ O	80	Lug	16
4	3	Cu ₂ O	NMP:H ₂ O	80	Lug	24
5	3	Cu ₂ O	NMP:H ₂ O	25	Lug	24
6	3	Cu ₂ O	NMP:H ₂ O	40	Lug	24
7	3	Cu ₂ O	NMP:H ₂ O	40	Lug	4
8	3	Cu ₂ O	THF:H ₂ O	40	Lug	4
9	3	Cu ₂ O	EtOH:H ₂ O	40	Lug	4
10	3	Cu ₂ O	EtOH:H ₂ O	40	N ₂	24
11	3	Cu ₂ O	NMP:H ₂ O	40	N ₂	24
12	5	Cu ₂ O	EtOH:H ₂ O	40	Lug	24
13	5	Cu ₂ O	EtOH:H ₂ O	80	Lug	24
14	5	Cu ₂ O	EtOH:H ₂ O	100	Lug	48
15	5	Cu ₂ O	NMP:H ₂ O	80	Lug	24
16	5	Cu ₂ O	NMP:H ₂ O	100	Lug	24

In reaksies waar koper(I)oksied gebruik is, is die eksperiment uitgevoer soos dit in die literatuur deur Xu en Wolf¹⁰ bespreek is. Die koper(I)oksied is in 'n dig verseëde houer geberg en slegs vir 'n kort tyd oop gemaak om van die reagens uit te haal vir die reaksie. Die kleur van koper(I)oksied is salmpienk, indien die kleur van die oksied anders was, is daar oksidasie na koper(II)oksied verwag.

3.5.2 Reaksies in 'n reaktor

Reaksies is eerstens onder stikstofdruk en tweedens by 140 °C in 'n 50 mL reaktor uitgevoer.

3.5.2.1 Metode vir stikstofdrukreaksies

Die eksperimentele prosedure van Lang en medewerkers¹¹ is aangepas vir die stikstofdrukreaksies. Die 50 mL reaktorflles is met **5** (0.7335 g, 2.0 mmol), Cu₂O (5.0 mg, 10 mol%), 2 mL ammoniumhidroksiedoplossing (25% NH₃) en 15 mL etileenglikol gevul; 1.1 bar stikstofdruk is op die inhoud van die reaktor geplaas en die reaksie is vir 7 uur by 100 °C uitgevoer. Na afloop van die reaksie is die reaksiemengsel met etielasetaat geëkstraheer. Geen produkte is met die GC-MS waargeneem nie.

Dieselfde reaksie is vir 24 uur met 4 mL ammoniumhidroksiedoplossing en 'n 12 bar druk uitgevoer. Weereens is geen produkte met die GC-MS waargeneem nie.

3.5.2.2 Metode vir reaksies by 140 °C

Die eksperimentele prosedure van Liao en medewerkers¹² is aangepas vir hierdie reaksies. Die 50 mL reaktorflles is met **1** of **5** (2.5 mmol), Cu₂O (2.0 mg), tetrabutielammoniumbromied (TBAB) (0.806 mg, 2.5 mmol), natriumkarbonaat (1.060 g, 0.010 mol), 5 mL ammoniumhidroksiedoplossing (25% NH₃) en 5 mL etileenglikol gevul; die reaksie is vir 24 uur by 140 °C uitgevoer. Na afloop van die reaksie is die reaksiemengsel in 'n soutwateroplossing gegiet en met etielasetaat geëkstraheer. Die etielasetaatlaag is met GC-MS geanaliseer en geen produkte is waargeneem nie.

Dieselfde reaksies is met koper(I)bromied (8.0 mg, 0.5 mmol) en 0.3 mL etileendiamien in plaas van Cu₂O oor 'n tydperk van 48 uur uitgevoer. Geen produkte is vir hierdie reaksies waargeneem nie.

3.5.3 Reaksies in 'n Schlenk-buis

Die eksperimentele prosedure van Shafir en Buchwald¹³ is vir hierdie reaksie gebruik. 'n Schlenk-buis is drie keer met argon uitgeblaas en gevul met **5** (0.379 g, 1 mmol), koper(I)jodied (10 mg, 0.05 mmol), kaliumkarbonaat (0.276 g, 2 mmol) en 'n magnetiese roerder. 'n 1 mL NH₃-mengsel in dichloormetaan (die organiese laag van 'n 1:1 dichloormetaan : ammoniumhidroksiedoplossing (25% NH₃) mengsel), 0.5 mL dimetielformamied (DMF) en laastens asetielasetaat (0.02 mL, 0.2 mmol) is met spuite onder 'n vloeï van argon by die inhoud van die Schlenk-buis gevoeg. Die reaksie is by 100 °C vir 6 uur uitgevoer. Na voltooiing van die reaksie is die reaksie-mengsel met etielasetaat verdun en gefiltreer en die oplosmiddel onder vakuum afgedamp. Analise van die etielasetaatmengsel met behulp van GC-MS het net **5** getoon.

3.6 Verwysings

1. Bonifacio, M. C.; Robertson, C. R.; Jung, J.-Y.; King, B. T., Polycyclic aromatic hydrocarbons by ring-closing metathesis., *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 8522 - 8526.
2. Li, W.; Li, J.; DeVincentis, D.; Mansour, T. S., Oxygen transfer from sulfoxide: formation of aromatic aldehydes from dihalomethylarenes., *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 1071 - 1074.
3. Hoogervorst, W. J.; Goubitz, K.; Fraanje, J.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Ernsting, J. M.; Elsevier, C. J., (Bis (imino) aryl) rhodium (III) halide and methyl compounds., *Organometallics*, **2004**, *23*, 4550 - 4563.
4. Chang, C.; Adams, R., Stereochemistry of Diphenyls. XXXVI. Preparation and resolution of certain substituted Dipyrrolylbenzenes., *J. Am. Chem. Soc.*, **1934**, *56*, 2089 - 2092.

5. Kumar, P. S.; Rai, K. M. L., Reduction of aromatic nitro compounds to amines using zinc and aqueous chelating ethers: Mild and efficient method for zinc activation., *Chem. Pap.*, **2012**, *66*, 772 - 778.
6. Bellamy, F. D.; Ou, K., Selective reduction of aromatic nitro compounds with stannous chloride in non acidic and non aqueous medium., *Tetrahedron Lett.*, **1984**, *25*, 839 - 842.
7. Shaabani, A.; Mirzaei, P.; Naderia, S.; Lee, D. G., Green oxidations. The use of potassium permanganate supported on manganese dioxide., *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 11415 - 11420.
8. Maejima, T.; Shimoda, Y.; Nozaki, K.; Mori, S.; Sawama, Y.; Monguchi, Y.; Sajiki, H., One-pot aromatic amination based on carbon-nitrogen coupling reaction between aryl halides and azido compounds., *Tetrahedron*, **2012**, *68*, 1712 - 1722.
9. Jiao, J.; Zhang, X.-R.; Chang, N.-H.; Wang, J.; Wei, J.-F.; Shi, X.-Y.; Chen, Z.-G., A facile and practical copper powder-catalyzed, organic solvent- and ligand-free Ullmann amination of aryl halides., *J. Org. Chem.*, **2011**, *76*, 1180 - 1183.
10. Xu, H.; Wolf, C., Efficient copper-catalyzed coupling of aryl chlorides, bromides and iodides with aqueous ammonia., *Chem. Commun.*, **2009**, 3035 - 3037.
11. Lang, F.; Zewge, D.; Houppis, I. N.; Volante, R. P., Amination of aryl halides using copper catalysis., *Tetrahedron Lett.*, **2011**, *42*, 3251 - 3254.
12. Liao, B.-S.; Liu, S.-T., Diamination of phenylene dihalides catalyzed by a dicopper complex., *J. Org. Chem.*, **2012**, *77*, 6653 - 6656.
13. Shafir, A.; Buchwald, S. L., Highly selective room-temperature copper-catalyzed C-N coupling reactions., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 8742 - 8743.

4 RESULTATE EN BESPREKING

4.1 Inleiding

In hierdie hoofstuk word die resultate van die sinteses van amino-arielaldehyede bespreek. In afdeling 4.2 word die sintese en karakterisering van die verbindings wat as voorgangers vir die amino-arielaldehydverbindings gesintetiseer is, bespreek. Afdelings 4.3 en 4.4 handel oor die amineringsreaksies van die verbindings wat in afdeling 4.2 gesintetiseer is. Die produkte wat in die amineringsreaksies gevorm het, word in afdeling 4.5 bespreek.

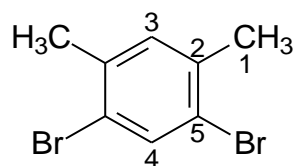
4.2 Sintese en karakterisering

4.2.1 Sintese van 1,5-dibromo-2,4-dimetielbenseen (1)

Die eksperimentele prosedure is 'n aanpassing van die eksperimentele prosedure wat deur Bonifacio en sy medewerkers¹ uiteengesit is. Bevestiging van **1** is met IR-, ¹H- en ¹³C-KMR- asook GC-MS-analises verkry. Die resultate word in **Tabel 4.1** aangebied en die spektra is in **Bylaag A**.

Die dichloormetaan waarin die broom opgelos is, help met die vermindering van die broomdampe, maar daar moet daarop gelet word dat die produk (**1**) in die dichloormetaan oplos. Die dichloormetaan word in die stap waar die kaliumhidroksied bygevoeg word, afgedamp deur die reaksiemengsel effens in 'n waterbad te verhit terwyl dit geroer word.

Die persentasie opbrengs en die smeltpunt asook die KMR-waardes wat in **Tabel 4.1** gelys is stem ooreen met die waardes wat deur Bonifacio en sy medewerkers¹ gemeld is.

Tabel 4.1: 1,5-dibromo-2,4-dimetielbenseen (1)**Opbrengs:** 58%**Smeltpunt:** 73 – 74 °C**GC-MS:** 264 (M⁺)

IR-spektra: ν_{maks} (cm⁻¹) 2983 – 2849 (C-H strek, metielgroepe), 1579 – 1350 (C-H en C=C strek, aromaties), 1253 – 1166 (C-Br strek)

¹H-KMR data: δ_{H} (ppm) 2.308 (s, 2 x CH₃), 7.078 (s, CH) en 7.658 (s, CH)

¹³C-KMR data: δ_{C} (ppm) 22.23 (C₁), 121.99 (C₂), 132.58 (C₃), 134.88 (C₄) en 136.85 (C₅)

KMR-analises is in CDCl₃ as oplosmiddel gedoen. Klein letters verwys na die splitspatroon: s = singulet, m = multiplet. Slegs die helfte van die struktuur is genommer as gevolg van die simmetrie wat teenwoordig is in die struktuur.

Omdat **1** simmetries is, kom daar net drie seine in die proton KMR-spektrum voor: by 2.308 ppm is 'n singulet wat afkomstig is vanaf die twee metielgroepe terwyl die singulette by 7.078 ppm en 7.658 ppm afkomstig is vanaf die protone wat aan die benseenring gebind is. Die proton wat aan koolstof C₄ in die struktuur gebind is, is meer ontskerm as gevolg van die broomatome wat aan weerskante van dié proton gebind is en kom dus by 7.658 ppm voor. Die proton wat tussen die metielgroepe aan die benseenring gebind is, is meer beskerm en kom by 7.078 ppm voor.

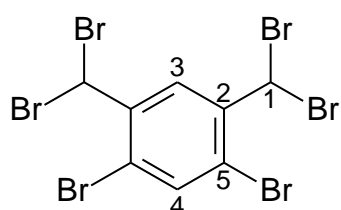
Die ¹³C-KMR-spektrum toon vyf seine waarvan een sein by die laer veld en die ander vier by die hoër veld voorkom. Die seine by 121.99 en 136.85 ppm is aan die kwaterneë koolstowwe, C₂ en C₅ onderskeidelik, toegeken. Die seine by 132.58 en 134.88 ppm word aan die oorblywende koolstowwe van die benseenring, C₃ en C₄ onderskeidelik, toegeken en die sein by 22.23 ppm word aan metielgroep se koolstof, C₁ toegeken.

Die IR-spektrum van **1** toon absorpsiebande vir die metielgroepe in die gebied 2983 – 2849 cm⁻¹. Die absorpsiebande in die gebied 1253 – 1166 cm⁻¹ dui op die vibrasie van die broomatome, terwyl die absorpsiebande in die gebied 1579 – 1350 cm⁻¹ op die ringstrekvibrasies van die benseenring dui.

4.2.2 Sintese van 1,5-dibromo-2,4-bis(dibromometiel)benseen (2)

Die eksperimentele prosedure van Bonifacio en sy medewerkers¹ is vir hierdie sintese gevolg. Die kristalle van **2** is met behulp van IR-, ¹H- en ¹³C-KMR- asook MS- (APCI) analyses geanaliseer om die struktuur te bevestig. Die resultate word in **Tabel 4.2** aangebied en die spektra is in **Bylaag A**.

Tabel 4.2: 1,5-dibromo-2,4-bis(dibromometiel)benseen (2)



Opbrengs: 90%

Smeltpunt: 118 – 122 °C

MS_{APCI}: 500 (C₈H₄Br₅)

IR-spektra: ν_{maks} (cm⁻¹) 3083 – 3014 (C-H strek, metielgroepe), 1541 – 1365 (C-H en C=C strek, aromaties), 1254 – 1146 (C-Br strek)

¹H-KMR data: δ_{H} (ppm) 6.956 (s, 2 x CH), 7.687 (s, CH) en 8.644 (s, CH)

¹³C-KMR data: δ_{C} (ppm) 37.63 (C₁), 121.10 (C₂), 133.42 (C₃), 135.66 (C₄) en 141.17 (C₅)

KMR-analises is in CDCl₃ as oplosmiddel gedoen. Klein letters verwys na die splitspatroon: s = singulet, m = multiplet. Slegs die helfte van die struktuur is genommer as gevolg van die simmetrie wat teenwoordig is in die struktuur.

Die massaspektrum toon 'n ionpiek by m/z 500 wat ooreenstem met die molekulêre massa vir C₈H₄Br₅, wat ook deur Bonifacio en sy medewerkers¹ waargeneem is.

Die IR-spektrum van **2** toon absorpsiebande vir C-H strekvibrasies van die metielwaterstof in die gebied 3083 – 3014 cm⁻¹. Die absorpsiebande in die gebied 1254 – 1146 cm⁻¹ dui op die vibrasie van die broomatome, terwyl die absorpsiebande in die gebied 1541 – 1365 cm⁻¹ op die ringstrekvibrasies van die benseenring dui.

Aangesien **2** simmetries is, word slegs drie protonseine vir die ¹H-KMR-spektrum ver wag. In **Tabel 4.2** word drie singuletseine vir die ¹H-KMR-analise gerapporteer. Die seine is veldaf by 6.956, 7.687 en 8.644 ppm waargeneem. Die proton wat aan koolstof C₁ gebind is, word deur die sein by 6.956 ppm verteenwoordig, terwyl die

protone wat aan die benseenring (C_4 en C_3) gebind is onderskeidelik deur die seine by 7.687 en 8.644 ppm verteenwoordig word as gevolg van die afskermende effek van die broomatome wat die seine veld-op verskuif.

Die ^{13}C -KMR-spektrum toon vyf seine waarvan een sein by die laer veld en die ander vier by die hoër veld voorkom. Die seine by 121.10 en 141.17 ppm is aan die kwaternêre koolstowwe, C_2 en C_5 onderskeidelik, toegeken. Die seine by 133.42 en 135.66 ppm word aan die oorblywende koolstowwe van die benseenring, C_3 en C_4 onderskeidelik toegeken. Die sein by 37.63 ppm word aan koolstof C_1 toegeken as gevolg van die broomatome wat aan C_1 gebind is, het dié sein meer veldop verskuif in vergelyking met die ^{13}C -KMR-spektrum van **1**.

4.2.3 Sintese van 4,6-dibromobenseen-1,3-dikarbaldehyd (**3**)

Die sintese van 4,6-dibromobenseen-1,3-dikarbaldehyd (**3**) is volgens die metode van Bonifacio en sy medewerkers¹ asook die metode van Li en medewerkers² uitgevoer. Aanvanklik was die metode van Bonifacio en sy medewerkers¹ nie suksesvol nie en is die metode van Li en medewerkers² gevolg: 'n oplossing van **2** in dimetielsulfoksied (DMSO) is vir 2 uur by 100 °C in 'n reaktor geroer. Die reaksiemengsel is met etielasetaat geëkstraheer en 'n geel poeier met 'n smeltpunt van 189 °C is verkry (94% opbrengs). Die geel poeier is met IR en GC-MS geanaliseer en dieselfde waardes is verkry as die waardes wat in **Tabel 4.3** aangebied word. Die geel poeier het egter 'n baie skerp swaelreuk. Hierdie swaelreuk is moontlik afkomstig vanaf die bromodimetielsulfonium-bromied² wat as byproduk vorm en nie behoorlik tydens ekstraksie uitgewas is nie.

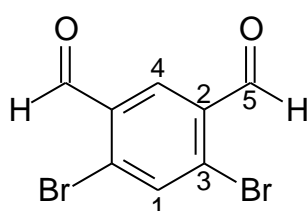
Die metode van Bonifacio en sy medewerkers¹ is herhaal in 'n poging om 'n produk te kry wat nie so sterk na swael ruik nie. Hulle¹ metode behels dat 'n silwernitratoplossing by 'n oplossing van **2** in suiwer etanol gevoeg en vir 'n uur met roering gerefluks word. Nadat die silwerbromied afgefiltreer en die filtraat in vakuum afgedamp is, is 'n grys poeier verkry wat na rekristallasie **3** as fyn blink-wit kristalle gelewer het. Die resultate van die IR-, GC-MS- en KMR-analises wat van die fyn blink-wit kristalle verkry is, word in **Tabel 4.3** aangebied en die spektra is in **Bylaag A**.

Die teenwoordigheid van 'n sterk absorpsieband by 1683 cm^{-1} in die IR-spektrum van **3** bevestig dat die aldehied wel gevorm is.

In die ^1H -KMR-spektrum van **3** word drie protonseine verwag. In **Tabel 4.3** word drie singuletseine vir die ^1H -KMR-analise gerapporteer. Die seine word veldaf waargeneem by 8.012, 8.356 en 10.294 ppm. Die aldehiedwaterstof is verantwoordelik vir die sein by 10.294 ppm, terwyl die ander twee seine afkomstig is vanaf die protone wat aan die benseenring gebind is.

Die ^{13}C -KMR-spektrum toon vyf seine wat by die hoër veld voorkom. Die seine by 132.11 en 133.19 ppm is onderskeidelik aan die kwaternêre koolstowwe, C_2 en C_3 toegeken. Die seine by 131.09 en 138.77 ppm word aan die oorblywende koolstowwe van die benseenring, C_1 en C_4 onderskeidelik toegeken. Die sein by 189.6 ppm word aan koolstof C_5 toegeken omdat dit die karbonielkoolstof is.

Tabel 4.3: 4,6-dibromobenseen-1,3-dikarbaldehyd (**3**)



Opbrengs: 87%

Smeltpunt: 189 – 191 °C

GC-MS: 291 (M^+)

IR-spektra: ν_{maks} (cm^{-1}) 3083 – 2872 (C-H strek), 1683 (C=O, strek), 1573 – 1392 (C-H en C=C strek, aromaties), 1237 – 1139 (C-Br strek)

^1H -KMR data: δ_{H} (ppm) 8.012 (s, CH), 8.356 (s, CH) en 10.294 (s, 2 x CHO)

^{13}C -KMR data: δ_{C} (ppm) 131.09 (C_1), 132.11 (C_2), 133.19 (C_3), 138.77 (C_4) en 189.6 (C_5)

KMR-analises is in CDCl_3 as oplosmiddel gedoen. Klein letters verwys na die splitspatroon: s = singulet, m = multiplet. Slegs die helfte van die struktuur is genommer as gevolg van die simmetrie wat teenwoordig is in die struktuur.

4.2.4 Sintese van 1,3-bis([1,3]dioksolaan)-4,6-dibromobenseen (**5**)

Tydens die amineringsreaksie van **3** word vermoed dat die aldehiedgroepe van **3** deelneem aan die reaksie en die gewenste produk (**4**) daarom nie vorm nie. (Die

volledige bespreking van die sintese van **4** word in afdeling **4.4** bespreek.) Om te voorkom dat die aldehiedgroepe aan die reaksie deelneem, is daar besluit om die aldehiedgroepe met behulp van etileenglikol te beskerm. Die eksperimentele prosedure van Hoogervorst en medewerkers³ is vir die sintese van 1,3-bis([1,3]dioksolaan)-4,6-dibromobenseen (**5**) gevolg.

Die kondensasiereaksie van **3** en etileenglikol in benseen met *p*-tolueensulfoonsuur in 'n Dean-Stark-opstelling is oor 'n tydperk van 6 uur uitgevoer. 'n Taai geel neerslag is verkry wat in metanol gerekristaliseer is om **5** as fyn wit naaldvormige kristalle te lewer. Die kristalle is met behulp van IR, KMR, CG-MS en XRD geanaliseer. Resultate van die analyses word in **Tabel 4.4** en **Bylaag A** aangebied.

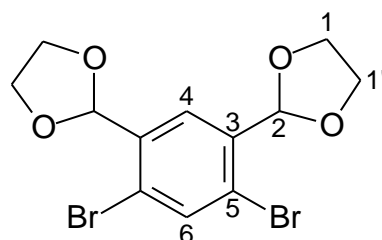
In die IR-spektrum van **5** kan die verdwyning van die skerp absorpsieband van **3** by 1683 cm^{-1} en die vorming van twee absorpsiebande in die gebied $1590 - 1561\text{ cm}^{-1}$ duidelik waargeneem word.

Die ^1H -KMR-spektrum van **5** toon vyf seine. Tussen 4.048 en 4.116 ppm kom twee multipllette voor. Hierdie seine is afkomstig van die protone wat aan koolstowwe C_1 en C_1' gebind is. Die beperking van die rotasie veroorsaak dat die seine as twee multipllette, wat 'n spieëlbeeld van mekaar is, voorkom. Die proton wat aan koolstof C_2 gebind is, kom by 6.003 ppm voor, terwyl die protone wat aan die benseenring (C_4 en C_6) gebind is by 7.766 en 7.777 ppm voorkom.

In die ^{13}C -KMR-spektrum kom sewe seine voor; twee seine in die laer veld en die res in die hoër veld. Integrasie van die seine bepaal dat vier koolstowwe verantwoordelik is vir die seine in die omgewing van 65 ppm, twee koolstowwe is verantwoordelik vir die sein by 102 ppm en die ander seine is as gevolg van een koolstof elk. Die seine vir koolstowwe C_1 en C_1' kom by 65.46 en 65.61 ppm voor en koolstof C_2 is verantwoordelik vir die sein by 102.01 ppm. Die seine by 123.87 en 136.22 ppm is onderskeidelik aan die katernêre koolstowwe, C_3 en C_5 toegeken. Die seine by 126.90 en 136.54 ppm word aan die oorblywende koolstowwe van die benseenring, C_4 en C_6 onderskeidelik toegeken.

'n Voorstelling van die struktuur wat met behulp van XRD analise verkry is, word in **Figuur 4.1** gegee. Hierdie analise is slegs ter bevestiging van die struktuur uitgevoer en die verwagte struktuur van **5** stem ooreen met **Figuur 4.1**.

Tabel 4.4: 1,3-bis([1,3]dioksolaan)-4,6-dibromobenseen (**5**)



Opbrengs: 73%

Smeltpunt: 88 – 90 °C

GC-MS: 379 (M^+)

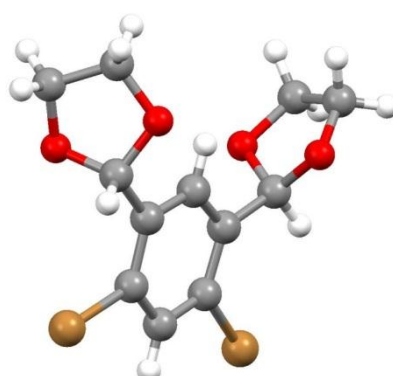
XRD: Bevestig die struktuur

IR-spektra: ν_{maks} (cm^{-1}) 3095 – 2893 (C-H strek), 1590 – 1561 (C-O, strek), 1459 – 1383 (C-H en C=C strek, aromaties), 1218 – 1173 (C-Br strek)

$^1\text{H-KMR}$ data: δ_{H} (ppm) 4.048 (m, 2 x CH_2), 4.116 (m, 2 x CH_2), 6.003 (s, 2 x CH), 7.766 (s, CH) en 7.777 (s, CH)

$^{13}\text{C-KMR}$ data: δ_{C} (ppm) 65.46 (C_1), 65.61 (C_2), 102.01 (C_3), 123.87 (C_4), 126.90 (C_5) 136.22 (C_6) en 136.54 (C_7)

KMR-analises is in CDCl_3 as oplosmiddel gedoen. Klein letters verwys na die splitspatroon: s = singulet, m = multiplet. Slegs die helfte van die struktuur is genommer as gevolg van die simmetrie wat teenwoordig is in die struktuur.

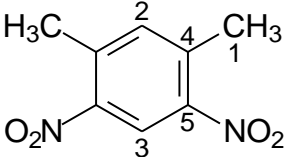


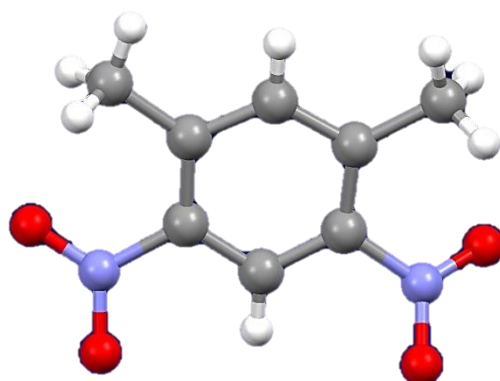
Figuur 4.1: XRD-voorstelling van die struktuur van **5**

4.2.5 Sintese van 1,5-dinitro-2,4-dimetiëlbenseen (7)

Die sintese van 1,5-dinitro-2,4-dimetiëlbenseen (7) met behulp van rokende salpetersuur by lae temperature is 'n klassieke metode om die benseenring te nitreer. Die sintese van 7 is volgens die metode van Chang en Adams⁴ uitgevoer en liggeel naaldvormige kristalle is verkry. Die kristalle is met behulp van IR, KMR CG-MS en XRD geanaliseer. In **Tabel 4.5** en **Bylaag A** word die resultate van die analyses aangebied.

Tabel 4.5: 1,5-dinitro-2,4-dimetiëlbenseen (7)

	<p>Opbrengs: 61%</p> <p>Smeltpunt: 93 °C</p> <p>GC-MS: 196 (M⁺)</p> <p>XRD: Bevestig die struktuur</p>
IR-spektra:	ν_{maks} (cm ⁻¹) 3115 – 2855 (C-H strek), 1611 – 1339 (C-N sterk)
¹H-KMR data:	δ_{H} (ppm) 2.666 (s, 2 x CH ₃), 7.350 (s, CH), 8.690 (s, CH)
¹³C-KMR data:	δ_{C} (ppm) 20.64 (C ₁), 121.82 (C ₂), 137.32 (C ₃), 139.05 (C ₄), 146.70 (C ₅)
<p>KMR-analises is in CDCl₃ as oplosmiddel gedoen. Klein letters verwys na die splitspatroon: s = singulet, m = multiplet. Slegs die helfte van die struktuur is genommer as gevolg van die simmetrie wat teenwoordig is in die struktuur.</p>	



Figuur 4.2: XRD-voorstelling van die struktuur van 7

Na die eerste rekristallisering van die wit poeier is 'n produkmengsel van 2:1 van 1,5-dinitro-2,4-dimetielbenseen en 1,3-dinitro-2,4-dimetielbenseen verkry met 'n 91% opbrengs en 'n smeltpuntgebied van 59 – 62 °C wat ooreenstem met die smeltpuntwaardes van Staab en Diederich.⁵ In die KMR-spektra kan die 2:1-verspreiding van die twee molekules ook waargeneem word. Nadat die mengsel weer gerekristalliseer is, is die suiwer produk met 'n 61% opbrengs verkry.

Die IR-spektrum van **7** toon absorpsiebande by 3115 – 3086 cm⁻¹ en 'n skerp absorpsieband by 1516 cm⁻¹ wat op die vorming van C-N-bindings dui.

Die ¹H-KMR-spektrum van **7** toon vier seine, maar slegs drie is die struktuur se seine, omdat die struktuur simmetries is. Die sein by 1.566 ppm is as gevolg van onsuiverhede wat moontlik 'n watersein⁶ is. In **Tabel 4.5** word drie singuletseine vir die ¹H-KMR-analise gerapporteer. Die seine word by 2.666, 7.350 en 8.690 ppm waargeneem. Die protone wat aan koolstof C₁ gebind is, word deur die sein by 2.666 ppm verteenwoordig, terwyl die protone wat aan die benseenring (C₂ en C₃) gebind is onderskeidelik deur die seine by 7.350 en 8.690 ppm verteenwoordig word.

Die ¹³C-KMR-spektrum toon vyf seine waarvan een sein by die laer veld en die ander vier by die hoër veld voorkom. Die seine by 139.05 en 146.70 ppm is aan die kwaternêre koolstowwe, C₄ en C₅ onderskeidelik, toegeken. Die seine by 121.82 en 137.32 ppm word aan die oorblywende koolstowwe van die benseenring, C₂ en C₃, onderskeidelik toegeken en die sein by 20.64 ppm word aan koolstof C₁ toegeken.

'n Voorstelling van die struktuur wat met behulp van XRD analise verkry is, word in **Figuur 4.2** gegee. Hierdie analise is slegs ter bevestiging van die struktuur uitgevoer en die verwagte struktuur van **7** stem ooreen met **Figuur 4.1**.

4.2.6 Sintese van 4,6-dimetielbenseen-1,3-diamien (**8**) deur reduksie van **7**

Die sintese van 4,6-dimetielbenseen-1,3-diamien (**8**) deur die reduksie van **7** kan deur 'n verskeidenheid reaksies geskied. In paragrawe **3.2.6** en **3.2.7** is twee van die metodes wat uitgevoer is om **8** te sintetiseer, beskryf.

Tydens die reduksie met geaktiveerde sinkpoeier (afdeling **3.2.6**) is die reaksie met behulp van GC-MS-analises gevolg en is die produkpiek (*m/z* 136) waargeneem,

maar na ekstraksie met etielasetaat is daar net 'n taai bruin-swart neerslag verkry, wat toegeskryf kan word aan oksidasie wat plaas gevind het. Aangesien die neerslag nie weer oplos in organiese oplosmiddels nie, kan polimerisasie met behulp van die etielasetaat wat effens suur is ook 'n rede vir die taai swart neerslag wees.

Tydens die reduksie met tinchlorieddihidraat, soos beskryf in afdeling **3.2.7**, word die reaksiemengsel se pH effens verhoog deur die byvoeging van 5% natriumwaterstofkarbonaatoplossing en **8** het gevorm, maar het ook weer bruin tydens die verwydering van die etielasetaatoplosmiddel verkleur. Om te voorkom dat **8** reageer en bruin-swart word, is besluit om dit in oplossing te hou en dit dan te beskerm. Asetilering is 'n eenvoudige eksperiment met asynsuuranhidried en natriumasetaat wat in suurmedium plaasvind. Die wit naaldvormige kristalle van 1,3-diasetamido-4,6-dimetielbenseen (**9**) vorm vinnig, maar die opbrengs is slegs 44.5%. Analise met MS_{APCI} toon die verwagte piek van m/z 220 (**Bylaag A**).

Die IR-spektrum van **9** (**Bylaag A**) toon absorpsiebande by 3114 – 3086 cm^{-1} , wat dui op C-N en C-H strekvibrasies. Absorpsiebande by 1611 – 1591 cm^{-1} dui op die karbonielstrekvibrasies en absorpsiebande by 1518 – 1338 cm^{-1} dui op C-N strekvibrasies.

1,3-diasetamido-4,6-dimetielbenseen (**9**) los moeilik op in organiese oplosmiddels en 'n KMR-analise kon nie uitgevoer word nie.

4.2.7 Sintese van 4,6-dinitrobenseen-1,3-dikarbaldehyd (**10**)

Oksidasie van die metielgroepe van **8** met behulp van 'n kaliumpermanganaat en mangaandioksiedmengsel behoort **10** te lewer volgens die eksperimentele prosedure van Shaabani en medewerkers.⁷ Die sintese van **10** was egter nie suksesvol nie. Slegs reagense is aan die einde van die reaksietydperk waargeneem. 'n Toetslopiereaksie met *m*-xileen het ook geen reaksie getoon nie. Dit kan toegeskryf word aan 'n verskeidenheid redes: die mangaandioksied is nie korrek geaktiveer nie, die kaliumpermanganaatmengsel is nie fyn genoeg nie, die reaksiekondisies en opstelling is nie heeltemal gedefinieer nie ("kamertemperatuur" is verskillend regoor die wêreld), **8** is nie een van die reagense wat Shaabani en medewerkers⁷ gebruik het vir hul eksperimente nie.

Geaktiveerde mangaandioksied is 'n bruin poeier, die mangaandioksied wat tydens die reaksies gebruik is, is 'n donkerbruin poeier. Dit is dus moontlik dat nie al die mangaandioksied aktief is nie. Deur die poeier in die oond te droog, het geen verbetering van die reaksie getoon nie. 'n Poging om geaktiveerde mangaandioksied te sintetiseer⁸ het ook gefaal – 'n swart poeier is verkry. Sintese van **10** met die swart poeier was ook onsuksesvol. Deur die reaksie onder stikstof of in die lug uit te voer het geen verskil aan die resultate getoon nie.

Reaksies met sterk oksideermiddels soos kaliumpermanganaat is geneig om eerder karboksielsure as die hoofproduk te lewer met 'n klein hoeveelheid aldehyede. Aldehyede vorm makliker wanneer alkohole geoksideer word, maar oorksidase tot die karboksielsuur is ook algemeen.⁹

4.3 Amineringsreaksies met natriumasied

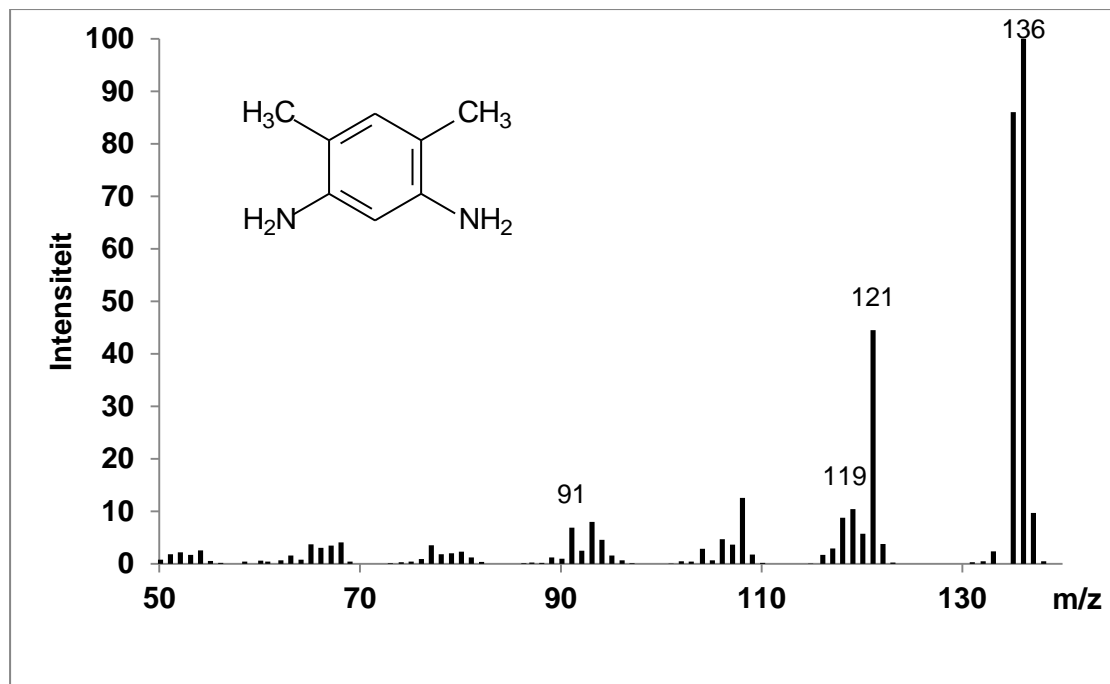
Die eksperimentele prosedure van Maejima en medewerkers¹⁰ is vir die sintese van 4,6-dimetielbenseen-1,3-diamien (**8**) en 1,3-bis([1,3]dioksolaan)-4,6-diaminobenseen (**6a**) met behulp van natriumasied gebruik.

4.3.1 Sintese van 4,6-dimetielbenseen-1,3-diamien (**8**)

'n Schlenk-buis is met **1**, natriumasied, koperasetaat, 2-amino-etanol en DMA gevul en by 95 °C onder argon vir 24 uur verhit. Die reaksie is met GC-MS-analises gemonitor en na afloop van die reaksie is die reaksiemengsel in diëtleter opgelos en gefiltreer. Kolomchromatografie met benseen, asetoon en metanol (7.0: 2.5: 0.5) lewer **8** as 'n bruin-geel olie (70% opbrengs, volgens GC-MS). Die olie is met behulp van IR en GC-MS geanaliseer.

Die IR-spektrum (**Bylaag A**) toon absorpsiebande by 3408 cm⁻¹, wat amingroepe aandui. Absorpsiebande vir die C-H-strekvibrasies van die metielgroepe kom by 2936 cm⁻¹ voor en 'n sterk N-H-buigvibrasie, wat op 'n primêre amien dui, kom by 1610 cm⁻¹ voor.

Tydens die isolasie van die produk het 'n bruin olie gevorm. KMR-analise van hierdie olie toon dat dit nie die produk is wat in die proses geïsoleer is nie.



Figuur 4.3: Massaspektrum van **8**

Die massaspektrum van **8** word in **Figuur 4.3** geïllustreer. Die molekulêre ionpiek ($136\ m/z$) is 'n ewe getal wat op die moontlikheid van twee stikstofatome dui. Die verlies van 'n waterstof van die amiengroep lei tot 'n ($M-1$)-piek van gemiddelde intensiteit ($135\ m/z$). Fragmentasie van een en twee metielgroepe kom onderskeidelik by 121 en $106\ m/z$ voor. Fragmentasie van die amiengroepe kom by $119\ m/z$, vir een amiengroep en 'n waterstof, en $104\ m/z$, vir twee amiengroepe, voor. Die fragment by $91\ m/z$ is aan die verlies van twee metielgroepe en 'n amiengroep toegeskryf.

4.3.2 Sintese van 1,3-bis([1,3]dioksolaan)-4,6-diaminobenseen (**6a**)

'n Schlenk-buis is met **5**, natriumasied, koperasetaat, 2-amino-etanol en DMA gevul en by $95\ ^\circ\text{C}$ onder argon vir 24 uur verhit. Die reaksie is uurliks met GC-MS-analises gemonitor. Na 4 uur is **5** nie meer waargeneem nie. 'n Breë piek van m/z 316 is na 4 uur waargeneem, maar word kleiner in die volgende uur. Geen ander pieke is

waargeneem nie. Hierdie waarde (316) dui op 1,3-bis([1,3]dioksolaan)-4-bromo-6-aminobenseen (**6b**).

Die GC-MS-monsters wat na 4 en 5 uur vir analise voorberei is, vorm 'n groen neerslag wanneer dit na die analise op die bank staan. Hierdie groen presipitaat stem ooreen met die groen presipitate wat tydens die ammoniumhidroksiedreaksies (afdeling 4.4) waargeneem is. Die verdwyning van die 316-piek op die GC-MS is ook moontlik as gevolg van die vorming van die groen poeier wat 'n swaarder molêre massa het, aangesien die groen poeier 'n produk van polimerisasie is.

Die vorming van die groen poeier het ook verhoed dat KMR-analises uitgevoer kon word om die struktuur van **6b** te bevestig. Die groen poeier los nie weer op nie.

4.4 Amineringsreaksies met ammoniumhidroksied

4.4.1 Skroefpropflesreaksies

Die spesifieke reaksiekondisies vir elke reaksie word in **Tabel 4.6** aangedui.

Aanvanklik is die metode van Jiao en medewerkers¹¹ gebruik (inskrywings 1 en 2 in **Tabel 4.6**). Tydens die reaksie van 1,5-dibromo-2,4-dimetielbenseen (**1**) is slegs **1** na die verloop van die reaksie waargeneem. Wanneer 4,6-dibromobenseen-1,3-dikarbaldehyd (**3**) vir dieselfde reaksie gebruik word, is 'n bruin poeier verkry. Die bruin poeier het nie in enige oplosmiddels op gelos nie en kon nie met behulp van die algemene analise tegnieke geanaliseer word nie. Dit het wel bo 450 °C ontbind, wat op 'n polimeer dui. Daar het dus 'n reaksie plaasgevind, maar die reaksie het te vinnig verloop en 'n polimeer het gevorm. Verdere optimiserings van hierdie reaksies is nie uitgevoer nie, omdat die eksperimentele opstelling nie korrek gedoen kon word nie.

Die eksperimentele opstelling van die eksperimentele metode van Xu en Wolf¹² is vir inskrywings 3 tot 16 (in **Tabel 4.6**) gebruik. Die metode is aangepas om die perfekte reaksiekondisies vir die aminering van 4,6-dibromobenseen-1,3-dikarbaldehyd (**3**) te vind.

Tabel 4.6: Reaksiekondisies vir die aminering van ariehaliede

	Reagens	Katalisator	Oplosmiddel	Temperatuur (°C)	Atmosfeer	Tyd (h)	Produk
1	1	Cu poeier	H ₂ O	100	Lug	24	-
2	3	Cu poeier	H ₂ O	100	Lug	24	Bruin poeier
3	3	Cu ₂ O	NMP:H ₂ O	80	Lug	16	-
4	3	Cu ₂ O	NMP:H ₂ O	80	Lug	24	Bruin poeier
5	3	Cu ₂ O	NMP:H ₂ O	25	Lug	24	-
6	3	Cu ₂ O	NMP:H ₂ O	40	Lug	24	Groen en bruin poeiers
7	3	Cu ₂ O	NMP:H ₂ O	40	Lug	4	Groen poeier
8	3	Cu ₂ O	THF:H ₂ O	40	Lug	4	-
9	3	Cu ₂ O	EtOH:H ₂ O	40	Lug	4	Geel en groen poeiers
10	3	Cu ₂ O	EtOH:H ₂ O	40	N ₂	24	-
11	3	Cu ₂ O	NMP:H ₂ O	40	N ₂	24	-
12	5	Cu ₂ O	EtOH:H ₂ O	40	Lug	24	-
13	5	Cu ₂ O	EtOH:H ₂ O	80	Lug	24	-
14	5	Cu ₂ O	EtOH:H ₂ O	100	Lug	48	-
15	5	Cu ₂ O	NMP:H ₂ O	80	Lug	24	-
16	5	Cu ₂ O	NMP:H ₂ O	100	Lug	24	-

Die invloed van temperatuur op die reaksie is by 25, 40 en 80 °C ondersoek (inskrywings 4 – 6 in **Tabel 4.6**). Toe die reaksie vir 24 uur by 25 °C uitgevoer is, het geen reaksie plaas gevind nie. Indien die reaksie by 40 of 80 °C uitgevoer word, is 'n bruin poeier na 24 uur verkry. Tydens die reaksie by 40 °C is wel gevind dat die reaksie teen 'n redelike tempo plaasvind en is hierdie temperatuur vir verdere reaksies gekies.

Die reaksie by 40 °C is met behulp van GC-MS gevolg (inskrywing 7) en 'n piek van m/z 164 is na 4 uur waargeneem, maar nadat die reaksie opgewerk is, is net 'n groen poeier verkry. As gevolg van die moontlikheid van polimerisasie as gevolg van die effense suur karakter van NMP is ander oplosmiddels hierna bestudeer (inskrywings 7 – 9 in **Tabel 4.6**) en daar is gevind dat etanol in plaas van NMP 'n beter oplosmiddel vir die reaksie is. Tydens die reaksie in etanol is geel en groen poeiers verkry. Aangesien meeste amienverbindings 'n geel kleur het, is daar aanvanklik aangeneem dat die geel poeier die monomeer is. Die geel poeier is uit die organiese laag neergeslaan en die groen poeier is uit die waterlaag neergeslaan. Indien die waterlaag vir 'n paar uur op die bank gestaan het, het daar ook 'n bruin poeier gevorm.

Die moontlikheid van polimerisasie as gevolg van lug is uitgeskakel deur die reaksie inert uit te voer. Deur die reaksie onder stikstof uit te voer het egter geen reaksie gelewer nie (inskrywings 10 – 11 in **Tabel 4.6**). Jiao en medewerkers¹¹ het ook gevind dat die reaksie skaars tot glad nie onder stikstof plaasvind nie.

Die monomeer (4,6-diaminobenseen-1,3-dikarbaldehyd **4**) is 'n reaktiewe molekule. In 'n poging om polimerisasie te voorkom, is 1,3-bis([1,3]dioksolaan)-4,6-dibromobenseen (**5**) gesintetiseer waar die aldehydegroepe beskerm is. Reaksies van **5** by verskillende temperature en in etanol of NMP as oplosmiddel het nie plaasgevind nie (inskrywings 12 – 16 in **Tabel 4.6**).

4.4.2 Reaksies in 'n reaktor

Aangesien die reaksies wat opgesom is in **Tabel 4.6** nie so suksesvol was nie, is besluit om dieselfde reaksies onder druk en by 'n hoër temperatuur te doen. Deur druk op die reaksie te plaas word daar gemik om meer van die ammoniak in die

oplossing te hou, aangesien daar tydens die ander eksperimente vermoed is dat die ammoniak uit die reaksie en die reaksiefles verdamp. Die reaksies is in etileenglikol uitgevoer, omdat ammoniak beter daarin vasgevang word¹³ en dit 'n hoër kookpunt as etanol het.

Geen reaksie het plaasgevind by die reaksies wat onder stikstofdruk uitgevoer is nie. Dit is in ooreenstemming met die reaksies wat onder 'n inerte atmosfeer uitgevoer is (inskrywings 10 en 11 **Tabel 4.6**). 'n Sterk reuk van ammoniak is tydens die opwerk van die reaksie waargeneem. Die druk op die sisteem het dus meer ammoniak vasgevang, maar dit het nie 'n verbetering in die resultate veroorsaak nie.

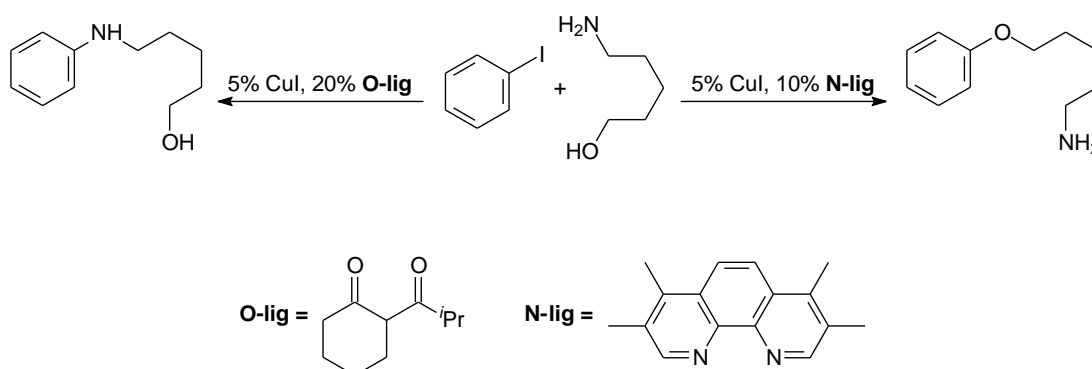
Die eksperimentele prosedure van Liao en medewerkers¹⁴ is aangepas vir die reaksies wat by 140 °C uitgevoer is. Liao en medewerkers¹⁴ het 'n dikoperkatalisator ontwikkel wat aminering van bromobenseenderivate bevorder. Hierdie dikoperkatalisator was nie vir die reaksies beskikbaar nie. 'n Dubbele mol-hoeveelheid koper(I)oksied of koper(I)bromied is eerder as katalisator vir die reaksies gebruik. Tydens ondersoek wat Liao en medewerkers gedoen het, het hulle gevind dat sesiumkarbonaat as die beste basis optree, maar dat natruimkarbonaat ook resultate lewer.¹⁴ Natriumkarbonaat is dus vir hierdie reaksies gebruik, omdat daar net na die vorming van die produk gesoek is, en nie op die hoeveelheid produk wat vorm gefokus is nie.

Geen produkte het gevorm tydens hierdie reaksies nie. Die veranderinge wat aan die oorspronklike reaksie gemaak is, was te veel. Die beste manier om die reaksies soos Liao en medewerkers gedoen het, uit te voer is deur die dikoperkatalisator wat hulle¹⁴ ontwikkel het, te gebruik.

4.4.3 Reaksies in 'n Schlenk-buis

Eksperimentele studies¹⁵ en molekulêre modellering¹⁶ van die Ullmann-tipe reaksies stel voor dat 'n geskikte ligand aan die koperkatalisator die reaksie bevorder. **Figuur 4.5** toon dat indien C-N-bindings gevorm word, die koperkatalisator 'n ligand besit wat suurstowwe bevat. Net so is 'n ligand wat stikstowwe bevat nodig om C-O-bindings te vorm.¹⁷ Aangesien daar gepoog word om C-N-bindings te vorm om sodoende amiene aan die ring te koppel, is asetielasetaat as ligand gekies. Tydens

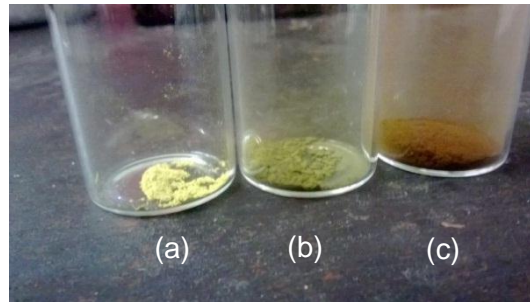
die amineringsreaksie word die koperkatalisator met asetielaasetoon as ligand *in situ* gevorm soos uiteengesit in die metode van Shafir en Buchwald.¹⁵ Die reaksie toon weereens na opwerking, slegs die beginreagense. Die reaksie was moontlik onsuksesvol as gevolg van water wat in die reaksie teenwoordig is en die vorming van die katalisator verhoed het. Hierdie reaksie kan slegs “water-vry” uitgevoer word indien ammoniak-gas eerder vir die reaksie gebruik word. Aangesien ammoniak-gas vir die reaksie nie beskikbaar was nie, is die reaksie nie weer herhaal om die reaksie te toets nie.



Figuur 4.5: Voorstelling van die tipe ligand benodig vir C-N- of C-O-bindings¹⁷

4.5 Die geel, groen en bruin poeiers

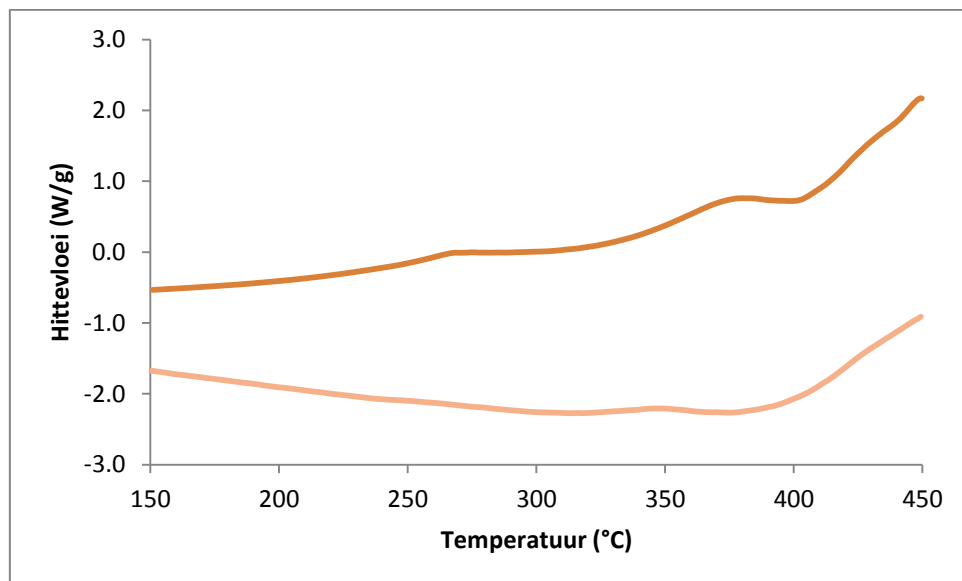
Indien 'n reaksie wat in afdeling 4.4 bespreek is wel produkte gevorm het, is poeiers gevorm. Hierdie poeiers is óf geel (**Figuur 4.4 (a)**) óf groen (**Figuur 4.4 (b)**) óf bruin (**Figuur 4.4 (c)**) afhangende van die reaksietyd en temperatuur. Geel poeiers is vanuit die organiese laag verkry indien die reaksie binne 4 uur vandat die reaksie (40 °C in etanol) begin is, opgewerk is. Die groen poeier is vanuit die waterlaag van die reaksie wat by 40 °C in etanol uitgevoer en opgewerk is verkry of indien die reaksie langer as 4 uur gereageer het. Bruin poeiers het gevorm indien die groen poeier in oplossing laat staan word of wanneer die reaksie teen hoë temperature vir 24 uur geroer word. Hierdie poeiers is met behulp van DSC- en IR-analises geanaliseer. GPC-analises kon nie uitgevoer word nie, aangesien die poeiers nie oplos nie en oplossings van die poeiers vir GPC-analises benodig word.



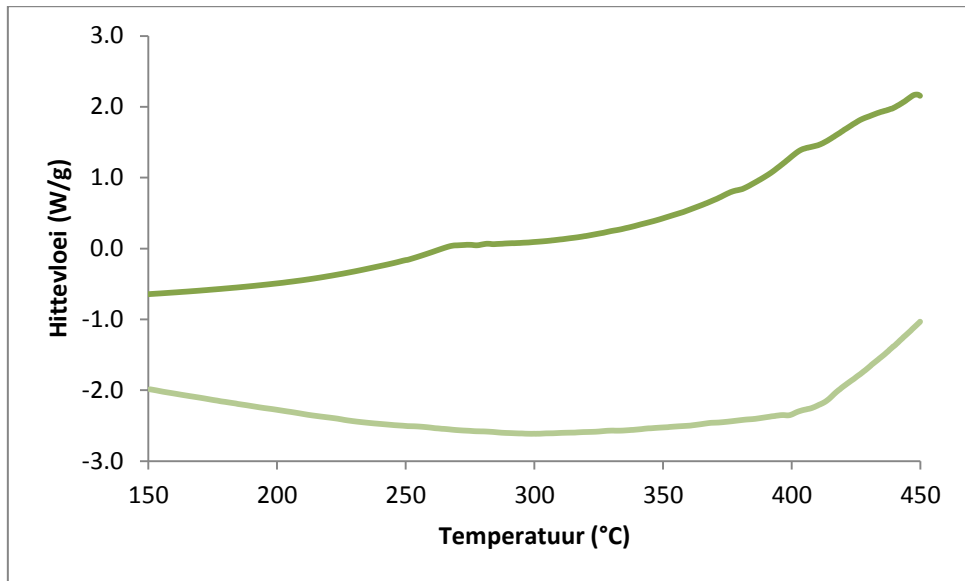
Figuur 4.4: Die drie verskillende poeiers wat tydens amineringsreaksies gevorm het

4.5.1 DSC-analise van die poeiers

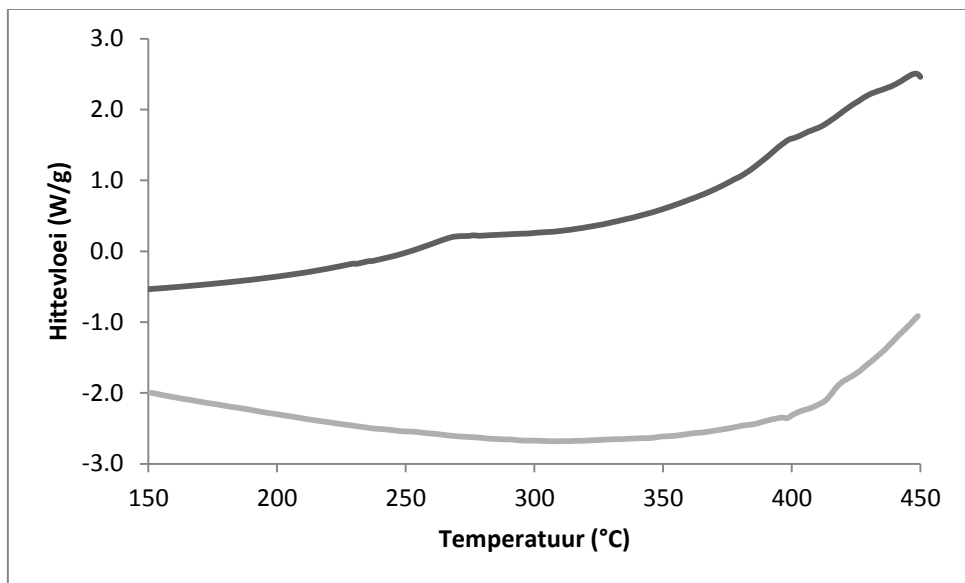
Figure 4.6 – 4.8 toon 'n glasoorang (T_g) by ongeveer 270 °C vir al drie poeiers en smeltpunte by 380, 407 en 404 °C onderskeidelik vir die geel, groen en bruin poeiers. Die groen en bruin poeiers kristalliseer by 395 °C. (Hierdie is net swak pieke in die figure). Hierdie temperature stem ooreen met dié temperature van die poliimienfamilie.



Figuur 4.6: DSC-kurwe vir die geel poeier

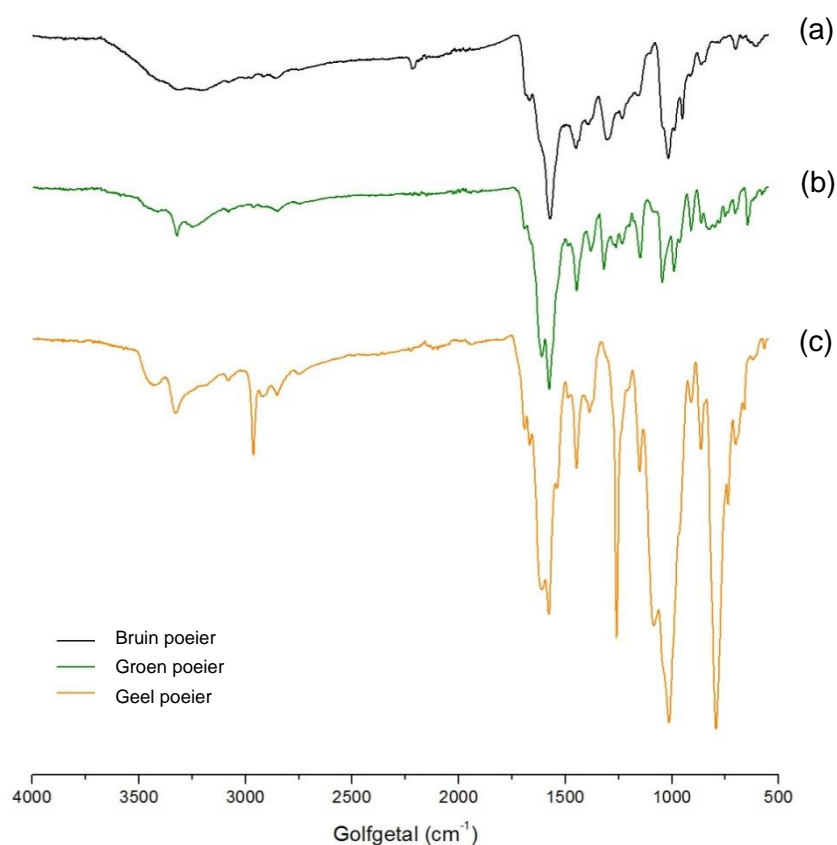


Figuur 4.7: DSC-kurwe vir die groen poeier



Figuur 4.8: DSC-kurwe vir die bruin poeier

4.5.2 IR-analise



Figuur 4.9: IR-spektra van die poeiers

Die skerp piek by 1576 cm^{-1} dui op C=N-bindings en die verbreding van die piek tussen 3600 en 2800 cm^{-1} dui op die vorming van die polimeer (**Figuur 4.9**).

Ju en medewerkers¹⁸ het reaksies met dieselfde reaksietoestande as wat in afdeling **4.4** bespreek is, uitgevoer en kinasoliene as produkte verkry. Hulle het tydens die reaksie van 2-bromobensaldehyd met 25% ammoniumhidroksied-oplossing, 2-aminobensaldehyd as produk gesintetiseer. In **Figuur 4.9 (c)** kom 'n piek by 1256 cm^{-1} voor. Hierdie piek dui op broom wat nog aan die benseenring gebind is, maar hierdie piek is nie meer in **Figuur 4.9 (a)** of **(b)** teenwoordig nie, dus is die broomatome met aminiengroepe vervang, wat ooreenstem met die reaksie van Ju en medewerkers.¹⁸ Ju en medewerkers¹⁸ het ook aldehydverbindings in hulle reaksies gebruik en dan kinasoliene as gevolg van die aldehydverbindings as produkte gesintetiseer.

In die reaksies waarin die poeiers gevorm het, is ook aldehydegroepe teenwoordig. Hierdie aldehydegroepe het dus aan die reaksie deelgeneem om ook kinasolientipe produkte te vorm.

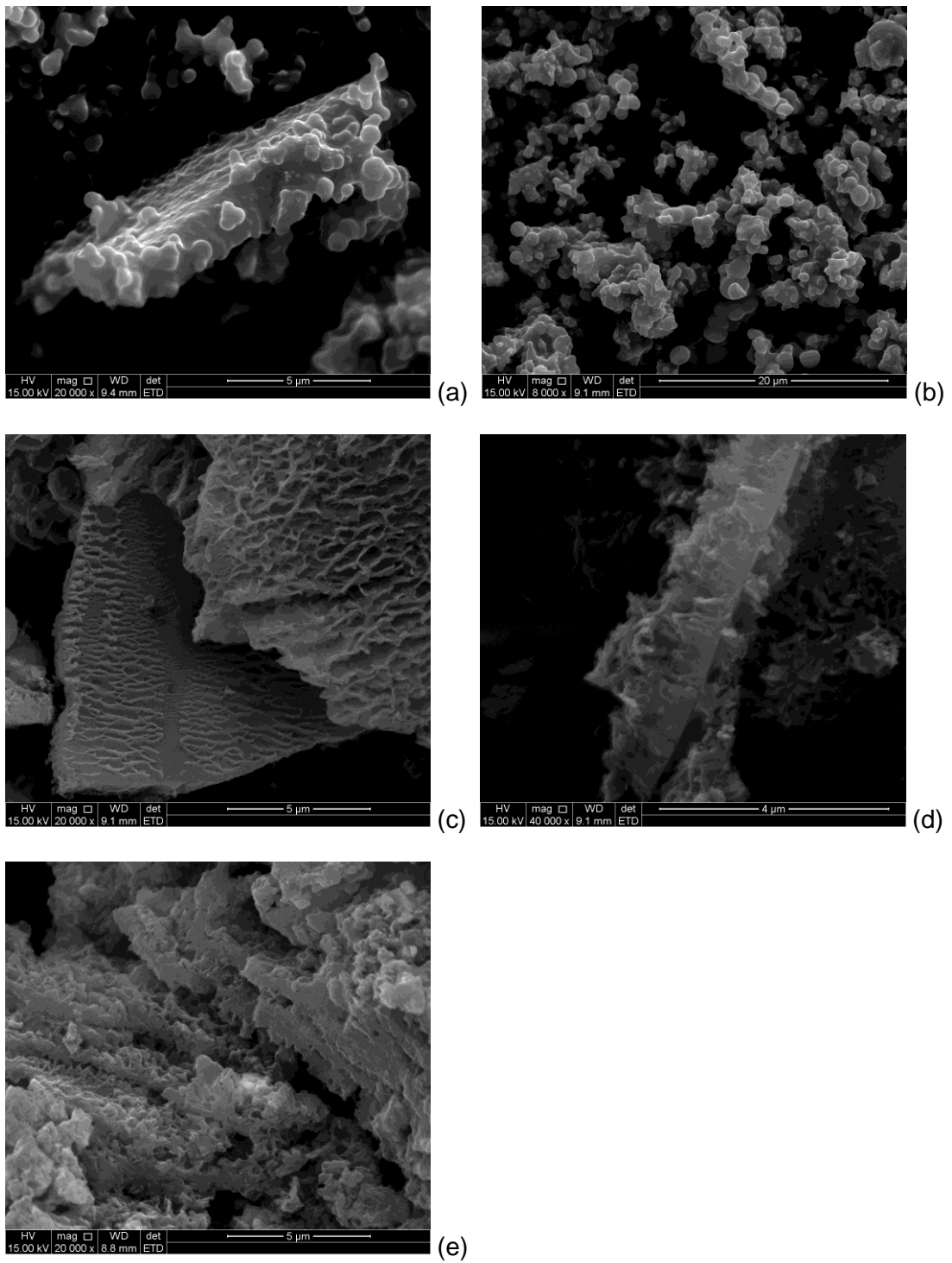
4.5.3 Mikroskoopfoto's

Die drie poeiers is met behulp van 'n SEM-mikroskoop bestudeer om die struktuur van die poeiers vas te stel. In **Figuur 4.10** is foto's van die drie poeiers: **(a)** en **(b)** is foto's van die geel poeier, **(c)** en **(d)** is foto's van die groen poeier en **(e)** is 'n foto van die bruin poeier.

Die groei van die polimeer kan gesien word deur die foto's van **Figuur 4.10** van **(a)** tot **(e)** te volg. In **Figuur 4.10 (a)** en **(b)** is klein groeperings van die geel poeier, wat kort kettings van die polimeer is. Die groen poeier in **Figuur 4.10 (c)** en **(d)** is langer kettings van die polimeer en lyk ook asof dit op die groter oppervlakte van die geel poeier vorm. Die struktuur van die bruin poeier (**Figuur 4.10 (e)**) is 'n digter weergawe van die groen poeier en los glad nie op in oplosmiddels nie. Uit die foto's in **Figuur 4.10**, is dit duidelik dat die polimeer wat vorm amorf is en kruisbindings (**Figuur 4.10 (c)**) tot gevolg het.

Dit is duidelik dat die gewenste monomeer wel gevorm het, maar as gevolg van selfkondensasie, vorm die polimeer baie vinnig. Die monomeer kan dus nie geïsoleer word nie en in die literatuuroorsig is geen bewyse gevind dat die monomeer wel geïsoleer is nie.

Vanuit die analyses wat op die poeiers gedoen is, is dit duidelik dat die gewenste monomeer wel gevorm het, maar as gevolg van reaksie tussen die amien- en aldehydegroepe^{19, 20} wat selfkondensasie tot gevolg het, vorm die polimeer baie vinnig. Die monomeer kan dus nie geïsoleer word nie en in die literatuuroorsig is geen bewyse gevind dat die monomeer wel geïsoleer is nie.²¹



Figuur 4.10: SEM-foto's van die drie poeiers

4.6 Samevatting

In hierdie afdeling is die resultate van die sinteses van die amino-arielaldehyd-verbindinge bespreek. Die sintese van gebromeerde verbindinge het die gewenste produkte gelever. Sintese van die amino-arielaldehydverbindinge deur middel van aminering met ammoniumhidroksied (afdeling 4.4) was nie so suksesvol nie, maar het polimere gevorm. Hierdie onsuksesvolle amineringsreaksies word vervolgens in Hoofstuk 5 deur middel van molekulemodelering ondersoek. In afdeling 4.5 is die vorming van die polimere bespreek.

4.7 Verwysings

1. Bonifacio, M. C.; Robertson, C. R.; Jung, J.-Y.; King, B. T., Polycyclic aromatic hydrocarbons by ring-closing metathesis., *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 8522 - 8526.
2. Li, W.; Li, J.; DeVincentis, D.; Mansour, T. S., Oxygen transfer from sulfoxide: formation of aromatic aldehydes from dihalomethylarenes., *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 1071 - 1074.
3. Hoogervorst, W. J.; Goubitz, K.; Fraanje, J.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Ernsting, J. M.; Elsevier, C. J., (Bis (imino) aryl) rhodium (III) halide and methyl compounds., *Organometallics*, **2004**, *23*, 4550 - 4563.
4. Chang, C.; Adams, R., Stereochemistry of Diphenyls. XXXVI. Preparation and resolution of certain substituted Dipyrrolylbenzenes., *J. Am. Chem. Soc.*, **1934**, *56*, 2089 - 2092.
5. Staab, H. A.; Diederich, F., Cycloarenes, a new class of aromatic compounds, I. synthesis of kekulene., *Chem. Ber.*, **1983**, *116*, 3487 - 3503.
6. Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A., NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities., *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 7512 - 7515.
7. Shaabani, A.; Mirzaei, P.; Naderia, S.; Lee, D. G., Green oxidations. The use of potassium permanganate supported on manganese dioxide., *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 11415 - 11420.

8. Carpino, L. A., A simple preparation of "active" manganese dioxide from "activated" carbon., *J. Org. Chem.*, **1970**, *35*, 3971 - 3972.
9. Potthast, A.; Rosenau, T.; Chen, C.-L.; Gratzl, J. S., Selective enzymatic oxidation of aromatic methyl groups to aldehydes., *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 4320 - 4321.
10. Maejima, T.; Shimoda, Y.; Nozaki, K.; Mori, S.; Sawama, Y.; Monguchi, Y.; Sajiki, H., One-pot aromatic amination based on carbon-nitrogen coupling reaction between aryl halides and azido compounds., *Tetrahedron*, **2012**, *68*, 1712 - 1722.
11. Jiao, J.; Zhang, X.-R.; Chang, N.-H.; Wang, J.; Wei, J.-F.; Shi, X.-Y.; Chen, Z.-G., A facile and practical copper powder-catalyzed, organic solvent- and ligand-free Ullmann amination of aryl halides., *J. Org. Chem.*, **2011**, *76*, 1180 - 1183.
12. Xu, H.; Wolf, C., Efficient copper-catalyzed coupling of aryl chlorides, bromides and iodides with aqueous ammonia., *Chem. Commun.*, **2009**, 3035 - 3037.
13. Lang, F.; Zewge, D.; Houppis, I. N.; Volante, R. P., Amination of aryl halides using copper catalysis., *Tetrahedron Lett.*, **2011**, *42*, 3251 - 3254.
14. Liao, B.-S.; Liu, S.-T., Diamination of phenylene dihalides catalyzed by a dicopper complex., *J. Org. Chem.*, **2012**, *77*, 6653 - 6656.
15. Shafir, A.; Buchwald, S. L., Highly selective room-temperature copper-catalyzed CN coupling reactions., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 8742 - 8743.
16. Zhang, S.; Ding, Y., Theoretical study on mechanism of copper(I)-catalyzed cross-coupling between aryl halides and alkylamines., *Organometallics*, **2011**, *30*, 633 - 641.
17. Jones, G. O.; Liu, P.; Houk, K. N.; Buchwald, S. L., Computational explorations of mechanisms and ligand-directed selectivities of copper-catalyzed Ullmann-type reactions., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 6205 - 6213.
18. Ju, J.; Hua, R.; Su, J., Copper-catalyzed three-component one-pot synthesis of quinazolines., *Tetrahedron*, **2012**, *68*, 9364 - 9370.

19. Grigoras, M.; Catanescu, C. O., Imine oligomers and polymers., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **2004**, *C44*, 131 - 173.
20. Rossi, M. H.; Stachissini, A. S.; do Amaral, L., Secondary α -Deuterium isotope effects in the formation of imines., *J. Org. Chem.*, **1990**, *55*, 1300 - 1303.
21. Bracke, W., Polymers with Anthrazoline Units in the Main Chain., *Macromolecules*, **1969**, *2*, 286 - 289.

5 MODELLERING

5.1 Inleiding

Tydens die sintese van die amino-arielaldehydverbindings met ammoniumhidrioksied-oplossing, het geen reaksie plaasgevind nie, soos in afdeling 4.4 bespreek is. Dit het gelei tot 'n teoretiese benadering tot die probleem. In hierdie hoofstuk word die modellering van die Ullmann-tipe reaksies wat in afdeling 4.4 nie suksesvol was nie, bespreek.

Let wel: Hierdie hoofstuk word in artikelvorm bespreek en die teks wat volg is in Engels, omdat die manuskrip gereed gemaak word vir publikasie in die joernaal: *Journal of Organometallic Chemistry*. (Hierdie joernaal vereis dat die formatering van die teks eers na aanvaarding van die manuskrip aan die joernaal se formateringsvereistes voldoen.)

Die besluit om die sintese van die amino-arielaldehydverbindings met ammoniumhidrioksied-oplossing met molekulemodellering te ondersoek is deur Me M. Prinsloo gemaak. Alle berekeninge en die skryf van die artikel is die werk van Me M. Prinsloo. Die mede-outeuers het slegs hulp verleen met enkele interpretasies van die data.

5.2 Artikel

Amination of substituted m-dibromobenzene: a theoretical study

M Prinsloo, CGCE van Sittert, DA Young, AM Viljoen*

Research Focus Area for Chemical Resource Beneficiation: Catalysis and Synthesis Group, North-West University, Potchefstroom 2520, South Africa

E-mail: 21142823@nwu.ac.za

Abstract

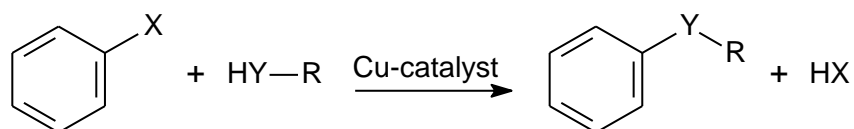
Copper-catalysed C-N bond formation during the coupling reaction of aryl halides with ammonia is a powerful method for the production of nitrogen-containing compounds. Research in developing milder reaction conditions and understanding the roles of the ligands in the mechanism and intermediates of the copper-catalysed C-N bond-forming reaction cycle needs to be further investigated. Reactions involving benzene with more than 2 substituents have not been described previously. During this study, the mechanistic pathway of the formation of the Cu^{III} intermediate during the oxidative addition of the Cu^I nucleophile complex to the aryl dibromides (1,5-dibromo-2,4-dimethylbenzene and 1,3-bis([1,3]dioxolane)-4,6-dibromobenzene) was investigated using Accelrys Materials Studio 6.0, DMO³ (DFT) module. The role of the ligand for the amination of the aryl dibromides was also investigated using acetylacetonone and ethylenediamine as simplified ligands. Results show that acetylacetonone as ligand will favour the formation of C-N bonds.

Keywords: Copper-catalysed, Amination, Dibromides, DFT

Introduction

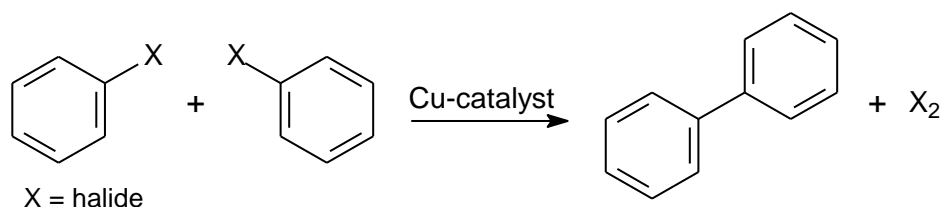
Nitrogen-containing compounds (primary anilines) are beneficial compounds for synthetic, pharmaceutical, biological and material applications.^{1, 2} Conventionally, primary anilines are prepared by aromatic nitration, (involving multi-step processes and separations) followed by hydrogenation to the amine. Apart from safety and selectivity issues of nitration, reduction to the amine can be difficult due to other functional groups on the benzene ring which might be sensitive towards the reductive process.³ Consequently, the most desirable synthetic route is the direct synthesis of nitrogen-containing compounds from ammonia.² Transition metal-catalysed C-N bond formation using a palladium or copper catalyst during the coupling reaction of aryl halides with ammonia have been found to be a powerful method for the production of nitrogen-containing compounds.¹

Reactions using the cheaper metal, copper, are named Ullmann condensation reactions or modified Ullmann reactions.⁴ The term 'Ullmann condensation reaction' refers to the formation of arylamine, -thioether or -ether compounds during the copper-mediated reaction of an aryl halide and an amine, a phenol or a thiophenol. The 'Ullmann reaction' refers to the formation of biaryls in the copper-mediated reaction of aryl halides, as shown in **Scheme 1**.⁴



X = halide, Y = HN, O or S, R = any alkyl group

Ullmann condensation reaction



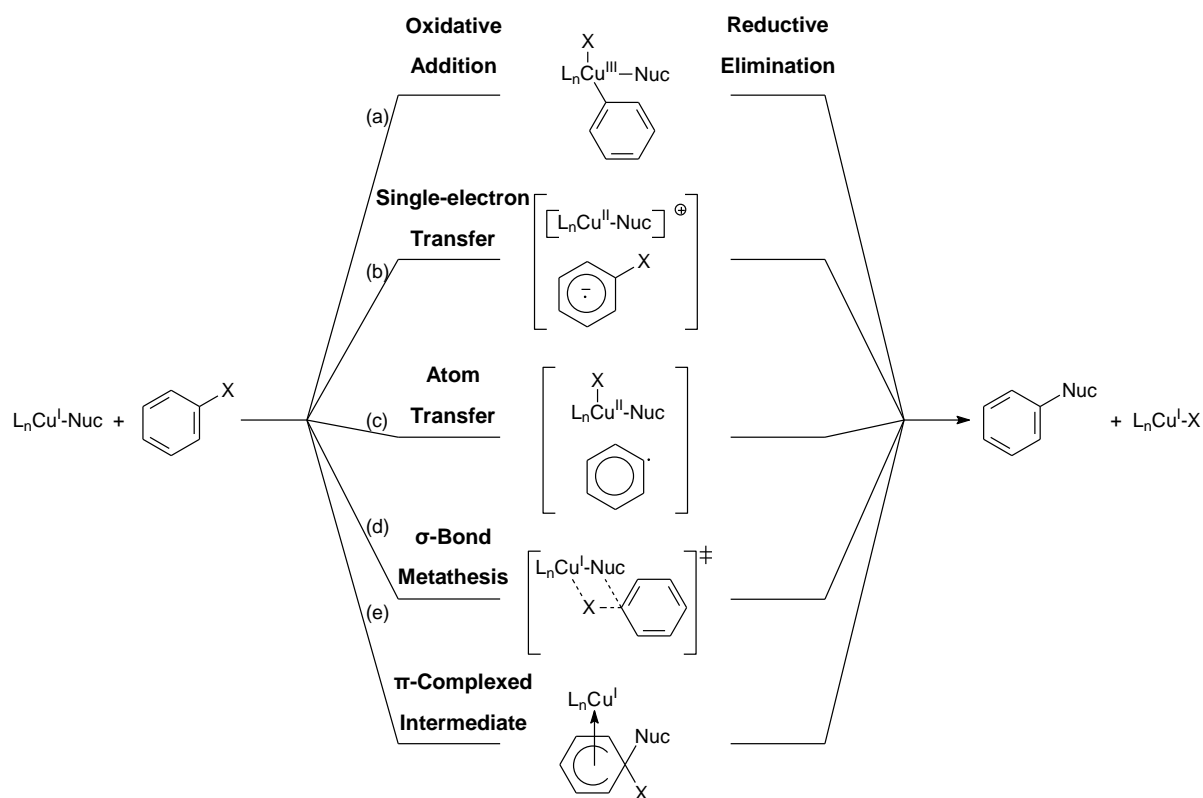
X = halide

Ullmann reaction

Scheme 1: The Ullmann condensation reaction and Ullmann reaction

In 'modified Ullmann reactions' a variety of ligands are added to the copper catalyst to help improve on the disadvantages of the classical Ullmann condensation reaction (like the long reaction times, high reaction temperatures and metal loadings, and a narrow scope). The new copper catalyst is prepared by *in situ* reaction of a copper salt and the desired (mainly bidentate) nitrogen- and/or oxygen-containing ligand. Ligands such as amino acids, phenanthroline, glycol, 1,3-diketones, 1,2-diamine, bis-pyridylimines and others⁵ have been used to facilitate the Ullmann condensation reactions. In recent years researchers have found that the type of ligands attached to the copper atom, have different results in the formation of C-N or C-O bonds.^{6, 7} Jones and co-workers⁶ found that C-N bonds form when 1,3-diketones are used as ligands and C-O bonds form when 1,10-phenanthroline-ligated Cu^{I} complexes are used during Ullmann-type reactions in combination with bases such as Cs_2CO_3 , K_2CO_3 or K_3PO_4 .

Research in developing milder reaction conditions and expanding the substrate scope have been done extensively,^{5, 7-10} but the specific roles of the ligand and base in the mechanism and relevant intermediates of the copper-catalysed C-N bond-forming reaction cycle has not yet been established.⁵ There are a number of different mechanistic pathways proposed for the catalytic cycle of these reactions. **Scheme 2** illustrates possible mechanisms based on the work of Kochi, Whitesides, Johnson and Cohen and their co-workers.^{6, 11-16}



Scheme 2: Different mechanistic pathways proposed for the catalytic cycle ($L_n = 1,3$ -diketone or diamine, Nuc = -NHR or -OR and X = Br or I) adapted from Jones and co-workers⁶

Scheme 2a-c involves mechanisms in which the oxidation state of the copper changes throughout the mechanistic cycle.⁴ In **Scheme 2a** formation of a Cu^{III} intermediate during the oxidative addition of the Cu^I nucleophile complex to the aryl halide is postulated. During reductive elimination the formation of the desired amine or ether is achieved. This mechanism is the most widely accepted mechanism.⁶ During the single-electron transfer (SET) mechanism (**Scheme 2b**), an electron from the Cu^I nucleophile is transferred to the aryl halide to form a radical pair. The radical pair, comprising of an aryl halide radical anion and a Cu^{II} species, follows a $S_{RN}1$ mechanism.⁶ Alternatively, an atom transfer mechanism has also been proposed (**Scheme 2c**). During this mechanism, the halide of the aryl halide

is transferred to the Cu^I nucleophile resulting in a Cu^{II} species. The mechanism in **Scheme 2d** involves a mechanistic cycle where the oxidation state of the copper complex stays the same throughout the reaction. In this mechanism a four-centered σ -bond metathesis mechanism occurs. Another proposed mechanism, involving nucleophilic aromatic substitution through a π -complexed organocuprate intermediate, also follows the catalytic cycle without changing the oxidation state of the copper complex (**Scheme 2e**),^{17, 18} but there exists little experimental evidence to support this mechanism.⁶

Recent studies only focus on the best mechanistic pathway to describe the Ullmann-type reactions,⁶ or to understand the role of the ligand or base during the reaction.^{5, 7} In these studies simplified systems are used only to focus on the desired property the study is investigating. Reactions involving benzene with more than 2 substituents have not been described previously.^{1, 19-21} During this study, the mechanistic pathway depicted in **Scheme 2a** was used to investigate the formation of diamino aryl compounds through the catalytic cycle in **Figure 1**. The role of the ligand for the amination of the aryl dibromides (**1** and **2**) was investigated using acetylacetone (**A**) and ethylenediamine (**E**) as simplified ligands.

Methodology

The DMol³ density functional theory (DFT) module of Accelrys Materials Studio 6.0²² was used for all the quantum-chemical calculations, because it generally gives realistic geometries and relative energies²³ of the compounds that is calculated. The Perdew and Wang (PW91)²⁴ nonlocal generalized gradient approximation (GGA) functional with the double numeric polarized (DNP) basis set was used for all the geometry optimizations and energy calculations. The criteria for convergence of the optimizations was set to threshold values of 2.0×10^{-5} Ha, 0.004 Ha/Å and 0.005 Å for energy, gradient, and displacement convergence, respectively. A self-consistent field density convergence threshold value of 1.0×10^{-5} Ha was also specified with the use of smearing at 0.005 Ha for these optimizations. For each molecule the energies of the HOMO and LUMO were calculated.

The results were mass balanced for an isolated system in the gas phase with energy values of the Gibbs-Free energies at 298.15 K.

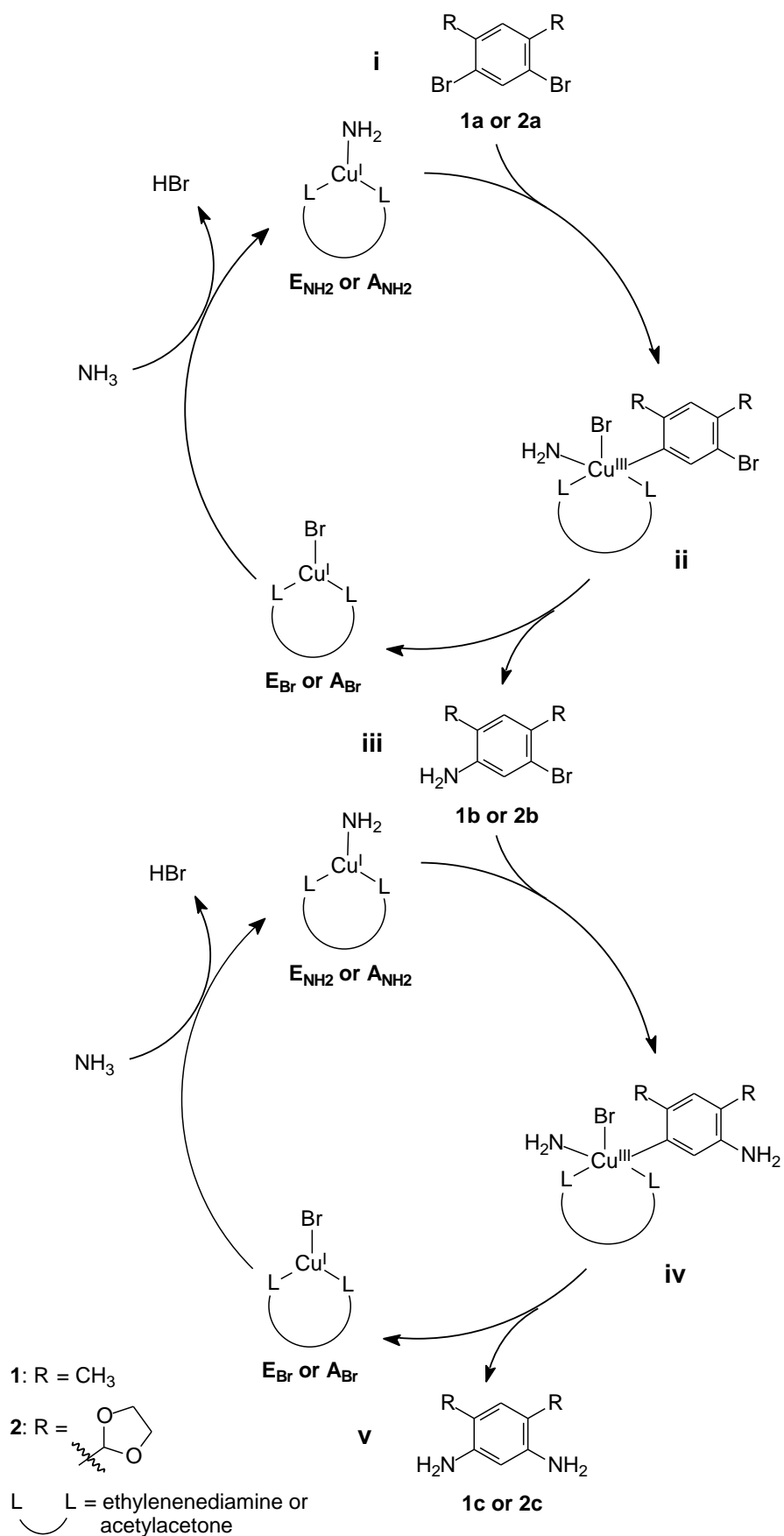
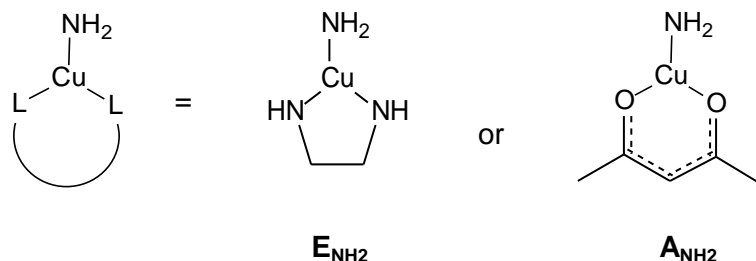


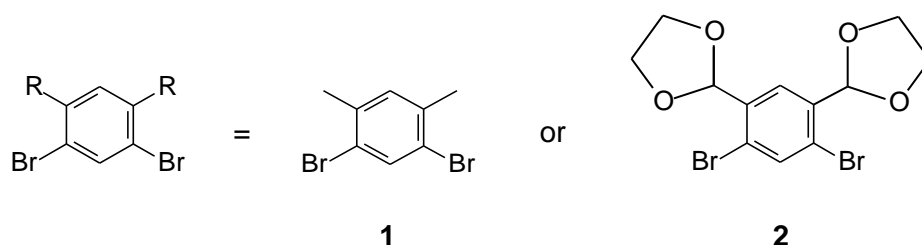
Figure 1: Catalytic cycle investigated

The following structures were used in the study:

Copper catalysts with a bidentate ligand and a NH_2 group:



Substituted m-dibromobenzenes:



Results and discussion

The energy profiles of the four investigated reactions are shown in **Figures 2 – 5**. The energies in the profiles are calculated relative to the initial energy (**i**) of each reaction. In each figure the reaction follows the mechanism illustrated in **Figure 1** with an aminated copper-catalyst and a dibromide (**i**), followed by the formation of the Cu^{III} intermediate (**ii**) to form a brominated copper-catalyst and the benzene product (**1b** or **2b**) in (**iii**). The reaction continues with a second Cu^{III} intermediate (**iv**) to form another brominated copper-catalyst and the benzene product (**1c** or **2c**) in (**v**). **Figure 2** and **Figure 3** illustrates the reactions of the copper catalyst with acetylacetonone (**A**) as ligand with 1,5-dibromo-2,4-dimethylbenzene (**1**) and 1,3-bis([1,3]dioxolane)-4,6-dibromobenzene (**2**) respectively. **Figure 4** and **Figure 5** illustrates the reactions of the copper catalyst with ethylenediamine (**E**) as ligand with 1,5-dibromo-2,4-dimethylbenzene (**1**) and 1,3-bis([1,3]dioxolane)-4,6-dibromobenzene (**2**) respectively.

In **Figure 2** the reaction is spontaneous for the first amination (first cycle in **Figure 1**), resulting in the formation of **1b** (i - iii). Formation of the second Cu^{III} intermediate (**iv**) is also spontaneous and 4.284 kcal/mol energy is needed for the formation of **1c** (v). The small amount of energy that is needed for **1c** to form is small enough for **1c** to form easily. **Figure 3** follows a similar trend for the first cycle of the reaction, with the spontaneous formation of **2b** in (iii). The formation of the second Cu^{III} intermediate (**iv**) is the rate limiting step in this reaction with an additional 31.148 kcal/mol energy needed for this step. Due to the high amount of energy needed for this step (**iv**), the formation of **2c** will not occur. In **Figure 4** and **Figure 5** the rate limiting step is the formation of the Cu^{III} intermediate in (ii) which needs 39.748 kcal/mol and 37.378 kcal/mol energy respectively. The formation of **1b** and **2b** (iii) thus will not occur due to the high amount of energy needed for the formation of the Cu^{III} intermediate in (ii).

In reactions using **A** the energies of (ii) are lower than (i), resulting in a spontaneous formation of the Cu^{III} intermediates for the first amination, compared to the higher energy values of (ii) in reactions using **E**. Zhang and Ding⁵ also found that reactions with **E** will need more energy than reactions with **A** because the formation of the aminated copper-catalyst with a diamine ligand is thermodynamically unfavourable as observed in **Figure 4** and **Figure 5** versus **Figure 2** and **Figure 3**. Comparing the reactions using acetylacetonone (**A**) as the ligand (**Figure 2** and **Figure 3**), the formation of the first amination of **1** and **2** will form spontaneously, but the second amination of **2** will not form, due to the high energy of the formation of the second Cu^{III} intermediate (**Figure 3 iv**).

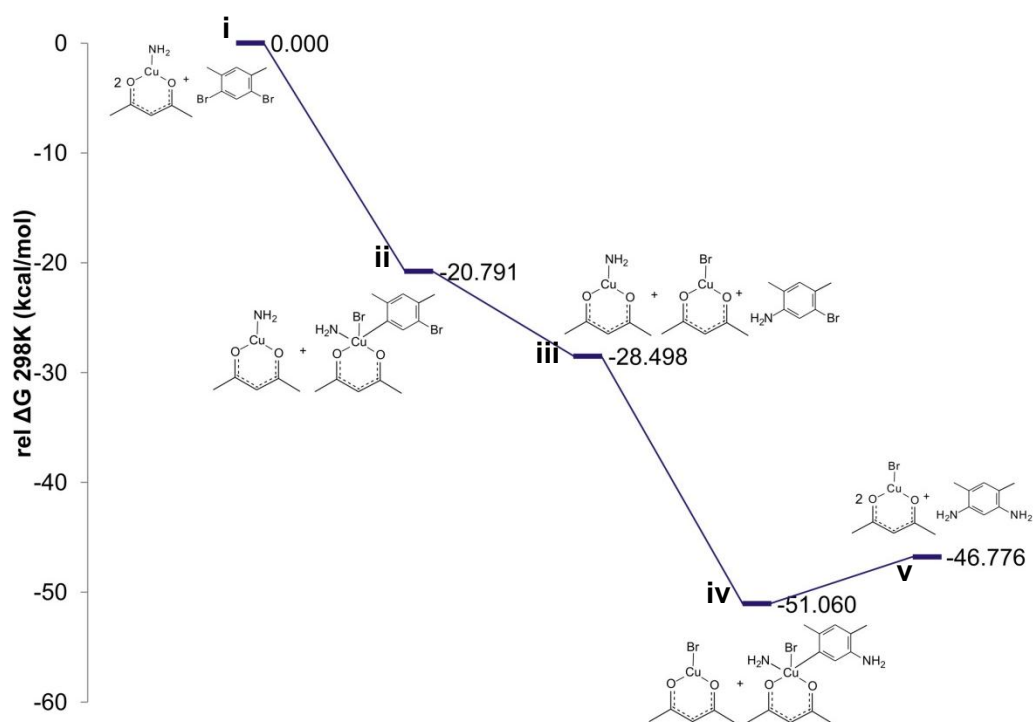


Figure 2: Energy profile of acetylacetonone (A) catalyst and 1,5-dibromo-2,4-dimethylbenzene (1) relative to the initial energy (i)

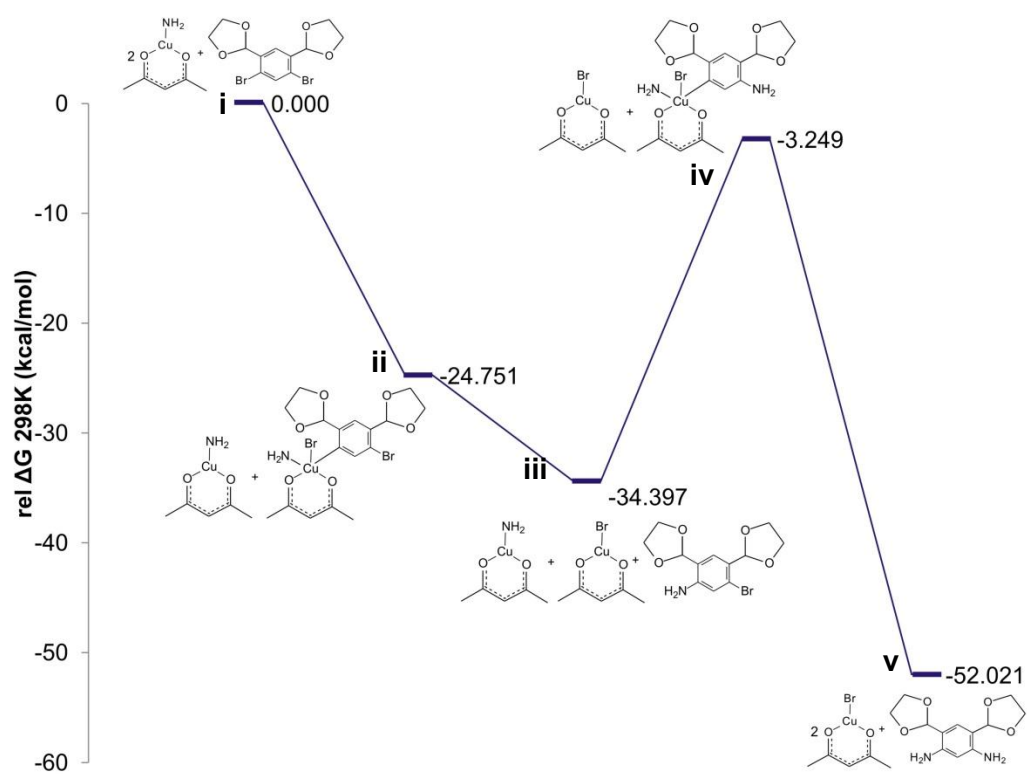


Figure 3: Energy profile of acetylacetonone (A) catalyst and 1,3-bis([1,3]dioxolane)-4,6-dibromobenzene (2) relative to the initial energy (i)

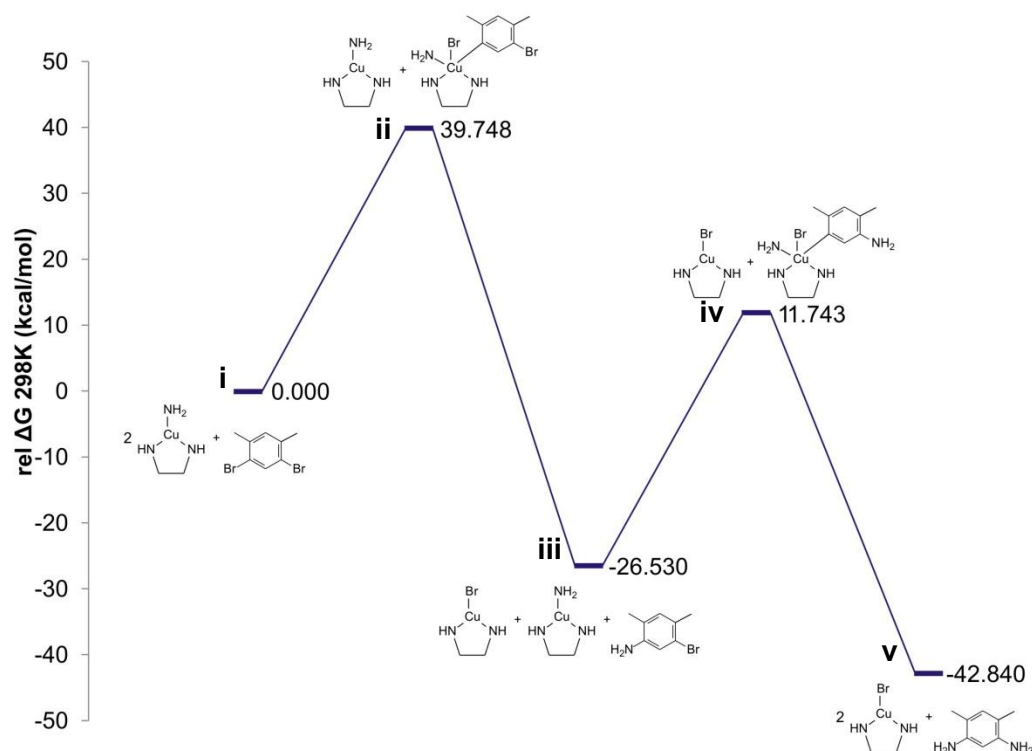


Figure 4: Energy profile of ethylenediamine (E) catalyst and 1,5-dibromo-2,4-dimethylbenzene (1) relative to the initial energy (i)

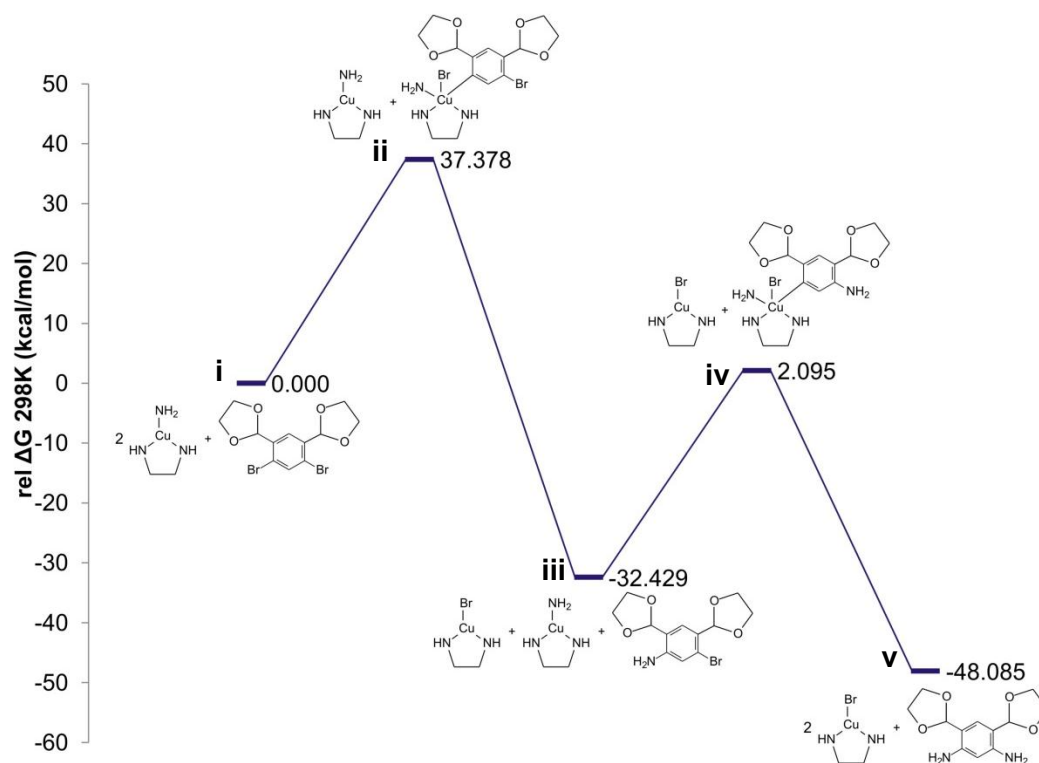


Figure 5: Energy profile of ethylenediamine (E) catalyst and 1,3-bis([1,3]dioxolane)-4,6-dibromobenzene (2) relative to the initial energy (i)

The lower the energy values in the energy profiles in **Figure 2 – 5** are, the more stable those compounds are. Observing the energies of the benzene products that will form, in **Figure 2** and **Figure 3**, the energy of formation of the first aminated benzene product (**iii**) is -28.498 kcal/mol (**1b**) and -34.397 kcal/mol (**2b**) energy respectively, thus **2b** is more stable than **1b**. The stability of every compound also depends on the energy gap between the HOMO and LUMO of the compound. Compounds with a higher energy gap value are more stable and less reactive than compounds with smaller values.²⁵ The energy gap values of the different compounds in this study are listed in **Table 1**. The Cu^{III} intermediates is named as the type of copper catalyst used (**A** or **E**) and which benzene compound is coordinated to the catalyst. For instance, **A1a** refers to a structure like **Figure 1 (ii)** where 1,5-dibromo-2,4-dimethylbenzene (**1a**) is bonded to a copper-catalyst with acetylacetonate (**A**) as ligand.

The copper catalysts, **E_{NH2}** and **A_{NH2}** have HOMO-LUMO-energy gap values of 0.602 eV and 0.494eV respectively. Their brominated derivatives (**E_{Br}** and **A_{Br}**) have HOMO-LUMO-energy gap values of 0.508 eV and 0.327 eV respectively. The brominated copper catalysts (**E_{Br}** and **A_{Br}**) are thus more reactive than the aminated copper catalysts. The acetylacetonate ligated complexes (**A_{NH2}** and **A_{Br}**) are both lower in energy and thus are less stable and more reactive compared to the ethylenediamine ligated complexes (**E_{NH2}** and **E_{Br}**). The higher reactivity of the acetylacetonate ligated catalysts (**A**) can be observed in **Figure 2** and **Figure 3** compared to the lower reactivity of the ethylenediamine ligated catalysts (**E**) in **Figure 4** and **Figure 5**, which leads to the higher energies needed for the reaction to occur in **Figure 4** and **Figure 5**.

In the case of the benzene compounds, (**1a**, **2a**, **1b**, **2b**, **1c** and **2c**) the products (**1b**, **2b**, **1c** and **2c**) are less stable and more reactive than the starting compounds (**1a** and **2a**). Comparing the energy gap values of **1b** and **2b**, shows that **2b** is more stable than **1b**, which can also be seen in **Figure 2** and **Figure 3**. Comparing the energy gap values of **1a** and **2a** indicates that **2a** is more stable and less reactive than **1a**. This suggests that reactions with **2a** are less likely to occur.

According to Zhou and Parr,²⁶ the higher the HOMO-LUMO-energy gap value of transition state compounds the easier and more likely it is for the transition state compound to form. In **Table 1** the energy gap values of the Cu^{III} intermediates with ethylenediamine (**E**) as ligand are lower than those of the Cu^{III} intermediates with acetylacetonate (**A**) as the ligand, this suggest that the E-type Cu^{III} intermediates are less likely to occur. This is also shown in the

higher energies needed to form the transition states (ii and iv) in **Figure 4** and **Figure 5**. In **Figure 3** the second transition state (iv) also follows the same trend than the E-type Cu^{III} intermediates and the value for **A2b** is also smaller than the other A-type Cu^{III} intermediates listed in **Table 1**, which suggests that the second amination of **2** is less likely to occur.

Table 1: The HOMO, LUMO and energy gap values (eV) of the studied compounds

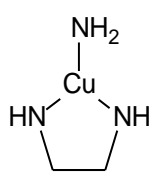
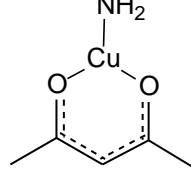
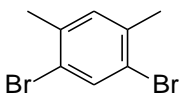
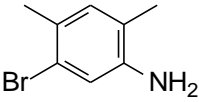
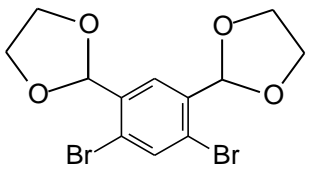
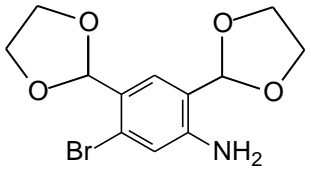
Compound	E _{HOMO}	E _{LUMO}	Energy gap = E _{HOMO} - E _{LUMO}
Copper catalyst			
A_{NH2}	-4.448	-3.846	0.602
E_{NH2}	-4.159	-3.665	0.494
A_{Br}	-5.326	-4.999	0.327
E_{Br}	-5.420	-4.912	0.508
Benzene compound			
1a	-3.646	-1.427	2.219
1b	-2.928	-0.968	1.960
1c	-2.131	-0.133	1.998
2a	-5.893	-1.864	4.029
2b	-3.180	-1.241	1.939
2c	-2.427	-0.394	2.033
Cu^{III} intermediate			
A1a	-4.819	-2.421	2.398
A1b	-4.448	-2.152	2.296
A2a	-4.819	-2.408	2.411
A2b	-4.787	-2.943	1.844
E1a	-5.021	-4.550	0.471
E1b	-4.660	-4.222	0.438
E2a	-4.991	-4.547	0.444
E2b	-4.661	-4.229	0.432

Besides the HOMO-LUMO-energy gap of each reagent in **Table 1**, it is also important to compare the symmetry and shape of the frontier orbitals between two reagents and the orientation of these orbitals.

The energy-gap between the HOMO of the one compound and the LUMO of the other compound must be relatively small in order for the reaction to occur. There are two options to determine the HOMO-LUMO-energy gap values (eV) of the reacting compounds: (1) The HOMO of the benzene compounds reacts with the LUMO of the catalysts or (2) The HOMO of the catalysts reacts with the LUMO of the benzene compounds. The smallest energy gap value describes which compound's HOMO and which compound's LUMO will react with

each other. The energy gap of the compounds reacting with each other is listed in **Table 2**. The black values are the energy gap values of the HOMO of the benzene compounds reacting with the LUMO of the catalysts and the red values are the HOMO of the catalysts reacting with the LUMO of the benzene compounds. Out of **Table 2** it is clear that the HOMO of the benzene compounds reacts with the LUMO of the catalysts.

Table 2: HOMO-LUMO-energy-gap values (eV) of reacting compounds (HOMO = (H) and LUMO = (L))

		 E	 A
		-3.846 (L)	-3.665 (L)
		-4.448 (H)	-4.159 (H)
 1a	-3.646 (H) -1.427 (L)	0.200 3.021	0.019 2.732
 1b	-2.928 (H) -0.968 (L)	0.918 3.480	0.737 3.191
 2a	-5.893 (H) -1.864 (L)	2.047 2.584	2.228 2.295
 2b	-3.180 (H) -1.241 (L)	0.666 3.207	0.485 2.918

Jones and co-workers⁶ reported that O-bonded ligands will increase the selectivity of C-N bond formations rather than N-bonded ligands. Thus, comparing **A** and **E**, it is clear that reactions with **A** are more likely to react as reported by Jones and co-workers.⁶

The HOMO-LUMO-energy gap of **1a** reacting with **A** is the smallest, indicating that this reaction is the easiest to occur. The highest HOMO-LUMO-energy gap is for the reaction of **2a** with **A**, suggesting that the reaction will only achieve a small yield if any. This observation was also observed in the energy profiles and **Table 1**.

In **Figure 6** the p-orbital contribution on the bromine of the HOMO of the benzene compound can overlap with the d-orbital contribution on the copper of the LUMO of the copper catalyst as shown in the figure, making it possible for a reaction to occur between the two structures.

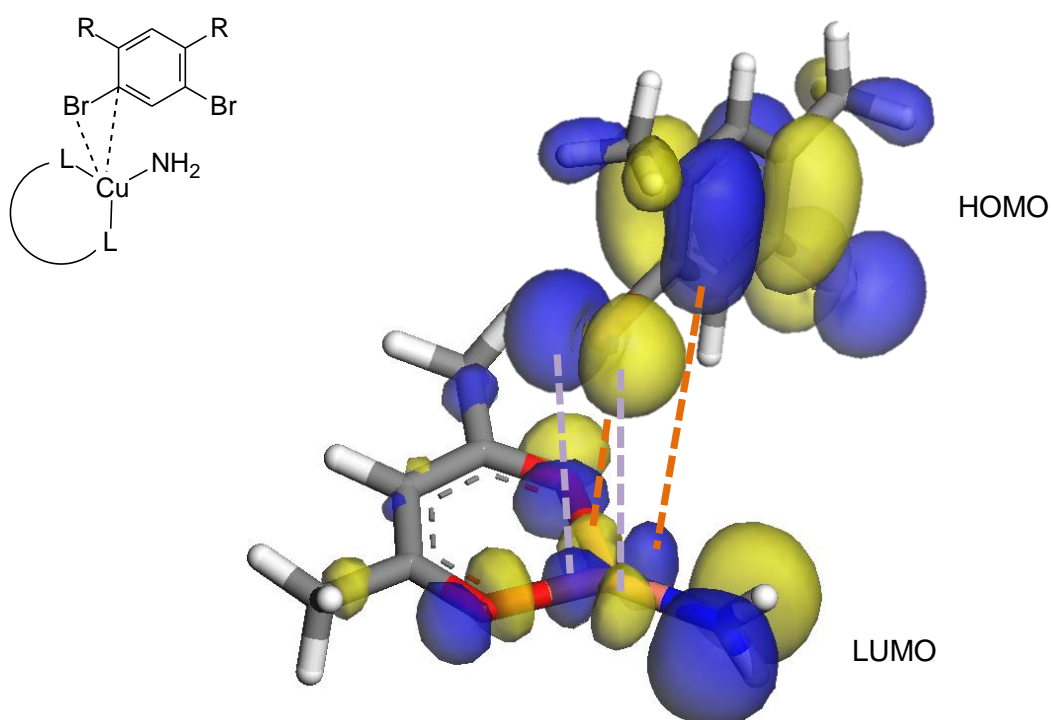


Figure 6: HOMO-LUMO-orbital overlaps to form new bonds

In order for a bond to form, the orbitals of the reactive site of the molecules must be similar. This means that orbitals with the same shape can overlap with each other. In **Figure 6** the “p-orbital” shape of the HOMO-orbital on the bromine and the benzene-ring can overlap with the “d-orbital” shape on the copper-atom of the LUMO-orbital of the catalyst.

Concluding remarks

Reactions using a 1,3-diketone like acetylacetone (**A**) as ligand, will favour the formation of C-N bonds. The amination of both bromine positions of the benzene compounds (**1** and **2**) will only occur when the HOMO-LUMO-energy gap values are smaller than 1.000 eV and the size and shape of the reacting orbitals are similar.

References

1. Liao, B.-S.; Liu, S.-T., Homogenous bimetallic catalysis on amination of ArX and ArX₂ in aqueous medium-synergistic effect of dicopper complexes., *Catal. Commun.*, **2013**, *32*, 28 - 31.
2. Quan, Z.; Xia, H.; Zhang, Z.; Da, Y.; Wang, X., Copper-catalyzed amination of aryl halides with aqueous ammonia under mild conditions., *Chinese J. Chem.*, **2013**, *31*, 501 - 506.
3. de Lange, B.; Lambers-Verstappen, M. H.; Schmieder-van de Vondervoort, L.; Sereinig, N.; de Rijk, R.; de Vries, A. H.; de Vries, J. G., Aromatic amination of aryl bromides catalysed by copper/ β -diketone catalysts: the effect of concentration., *Synlett.*, **2006**, *2006*, 3105 - 3109.
4. Sperotto, E.; van Klink, G. P. M.; van Koten, G.; de Vries, J. G., The mechanism of the modified Ullmann reaction., *Dalton Transactions*, **2010**, *39*, 10338 - 10351.
5. Zhang, S.; Ding, Y., Theoretical study on mechanism of copper(I)-catalyzed cross-coupling between aryl halides and alkylamines., *Organometallics*, **2011**, *30*, 633 - 641.
6. Jones, G. O.; Liu, P.; Houk, K. N.; Buchwald, S. L., Computational explorations of mechanisms and ligand-directed selectivities of copper-catalyzed Ullmann-type reactions., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 6205 - 6213.
7. Shafir, A.; Lichtor, P. A.; Buchwald, S. L., N- versus O-Arylation of aminoalcohols: Orthogonal selectivity in copper-based catalysts., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 3490 - 3491.

8. Zhang, S.-L.; Liu, L.; Fu, Y.; Guo, Q.-X., Theoretical study on copper (I)-catalyzed cross-coupling between aryl halides and amides., *Organometallics*, **2007**, *26*, 4546 - 4554.
9. Tye, J. W.; Weng, Z.; Johns, A. M.; Incarvito, C. D.; Hartwig, J. F., Copper complexes of anionic nitrogen ligands in the amidation and imidation of aryl halides., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 9971 - 9983.
10. Giri, R.; Hartwig, J. F., Cu(I)-Amido complexes in the Ullmann reaction: Reactions of Cu(I)-Amido complexes with iodoarenes with and without autocatalysis by CuI., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *9*, 15860 - 15863.
11. Kochi, J. K., The mechanism of the Sandmeyer and Meerwein reactions., *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, *79*, 2942 - 2948.
12. Whitesides, G. M.; Fischer Jr, W. F.; San FilipPo Jr, J.; Bashe, R. W.; House, H. O., Reaction of lithium dialkyl- and diarylcuprates with organic halides., *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 4871 - 4882.
13. Whitesides, G. M.; Kendall, P. E., Stereochemistry of the conjugate addition of derivatives of endo-2-norbornylcopper (I) to mesityl oxide., *J. Org. Chem.*, **1972**, *37*, 3718 - 3725.
14. Johnson, C. R.; Dutra, G. A., Reactions of lithium diorganocuprates (I) with tosylates. II. Stereochemical, kinetic, and mechanistic aspects., *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 7783 - 7788.
15. Cohen, T.; Cristea, I., Kinetics and mechanism of the copper (I)-induced homogeneous Ullmann coupling of o-bromonitrobenzene., *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 748 - 753.
16. Cohen, T.; Lewarchik, R. J.; Tarino, J. Z., Role of radical and organocopper intermediates in aromatic diazonium decomposition induced by cuprous ion., *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 7753 - 7760.
17. Paine, A. J., Mechanisms and models for copper mediated nucleophilic aromatic substitution. 2. Single catalytic species from three different oxidation states of copper

- in an Ullmann synthesis of triarylaminines., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 1496 - 1502.
18. Weingarten, H., Ullmann condensation., *J. Org. Chem.*, **1964**, *29*, 977 - 978.
 19. Liao, B.-S.; Liu, S.-T., Diamination of phenylene dihalides catalyzed by a dicopper complex., *J. Org. Chem.*, **2012**, *77*, 6653 - 6656.
 20. Lee, S.; Jørgensen, M.; Hartwig, J. F., Palladium-catalyzed synthesis of arylamines from aryl halides and lithium bis (trimethylsilyl) amide as an ammonia equivalent., *Org. Lett.*, **2001**, *3*, 2729 - 2732.
 21. Shen, Q.; Hartwig, J. F., Palladium-catalyzed coupling of ammonia and lithium amide with aryl halides., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 10028 - 10029.
 22. Accelrys Software Inc, *Materials Studio Modeling Environment*, 6.0.0.0; Accelrys Software Inc: San Diego, 2012.
 23. Marx, F. T.; Jordaan, J. H.; Lachmann, G.; Vosloo, H., A molecular modeling study of the changes of some steric properties of the precatalysts during the olefin metathesis reaction., *J. Comput. Chem.*, **2014**, *35*, 1457 - 1463.
 24. Perdew, J. P.; Wang, Y., Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy., *Phys. Rev. B*, **1992**, *45*, 13244 - 13249.
 25. Aihara, J.-i., Reduced HOMO-LUMO gap as an index of kinetic stability for polycyclic aromatic hydrocarbons., *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 7487 - 7495.
 26. Zhou, Z.; Parr, R. G., Activation hardness: new index for describing the orientation of electrophilic aromatic substitution., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 5720 - 5724.

6 GEVOLGTREKKING

6.1 Samevatting en gevolgtrekkings

Die doel van hierdie studie was om groener en korter sinteseroetes vir die sintese van 4,6-diaminobenseen-1,3-dikarbaldehyd of derivate daarvan te ondersoek. Tydens die literatuurstudie is daar gevind dat daar twee sinteseroetes is om amino-arielaldehyd-verbindinge te sintetiseer (afdeling 2.7), naamlik: bromering¹ en nitrering². Deur die atoom-ekonomie te bereken, is bepaal dat die bromeringsinteseroete vir die studie gebruik sal word.

Sintese en karakterisering van gebromeerde benseenverbindinge is suksesvol uitgevoer met hoë opbrengste (afdeling 4.2). Aminering van die gebromeerde benseenverbindinge deur middel van Ullmann-tipe reaksies met ammoniumhidroksied het nie die gewenste produkte gelever nie (afdeling 4.4). Reaksies van 4,6-dibromobenseen-1,3-dikarbaldehyd (**3**) en ammoniumhidroksied in etanol en water by 40 °C het die beste resultate gelever.

Ullmann-tipe reaksies van 1,5-dibromo-2,4-dimetielbenseen (**1**) en 1,3-bis([1,3]dioksolaan)-4,6-dibromobenseen (**5**) met ammoniak en 'n koperkatalisator is met behulp van molekulemodellering bestudeer om te bepaal hoekom hierdie reaksies eksperimenteel nie so suksesvol plaasgevind het nie. Tydens hierdie ondersoek is daar na die energieprofiel van elke reaksie sowel as die HOMO-LUMO-orbitaaloorvleuelings gekyk om vas te stel hoe die reaksie plaasvind. Vanuit die energieprofiel is gevind dat substitusie van die eerste broomatoom met die aminiengroep vir beide gebromeerde benseenverbindinge, spontaan sal plaasvind indien die koperkatalisator 'n 1,3-diketoon as ligand bevat. Die HOMO-LUMO-orbitaaloorvleuelings skakel egter **5** as 'n geskikte gebromeerde benseenverbinding vir hierdie tipe reaksies uit, aangesien die energieë van die HOMO-LUMO-interaksies te hoog is en die reaksie dus nie sal plaasvind nie.

Tydens die eksperimentele reaksies waar reaksies plaasgevind het, is geel, groen of bruin poeiers verkry afhangende van die reaksietyd. Die SEM- en IR-analises van die poeiers toon duidelik dat die poeiers polimere van verskillende digtheid is. Deur die werk van Ju en medewerkers³ te vergelyk met hierdie resultate is dit duidelik dat die

monomeer (4,6-diaminobenseen-1,3-dikarbaldehyd (**4**)) gevorm het en outomaties selfpolimerisasie ondergaan om 'n kinasolientipe polimeer te vorm. Die tempo van die selfpolimerisasie is so vinnig dat die monomeer nie geïsoleer kon word nie.

6.2 Aanbevelings

- Sintese van 4,6-diaminobenseen-1,3-dikarbaldehyd deur middel van nitrering soos uiteengesit in afdeling **2.7.2**, (**Figuur 2.13**) gevolg deur polimerisasie van 4,6-diaminobenseen-1,3-dikarbaldehyd in 'n suurmedium om die polimeer te vergelyk met die polimere wat in afdeling **4.4** verkry is.
- Sintese van 4,6-diaminobenseen-1,3-dikarbaldehyd vanaf 4,6-dibromobenseen-1,3-dikarbaldehyd en ammoniumhidroksied deur die dikoperkatalisator van Liao en medewerkers⁴ te gebruik.
- Verfyning van die Ullmann-tipe reaksies deur die sintese van koperkomplekse met 1,3-diketone as ligande om amino-arielaldehydverbindings te vorm.
- Verdere sintese van die polimeer op groter skaal, sodat die polimeer volledig gekarakteriseer kan word.

6.3 Verwysings

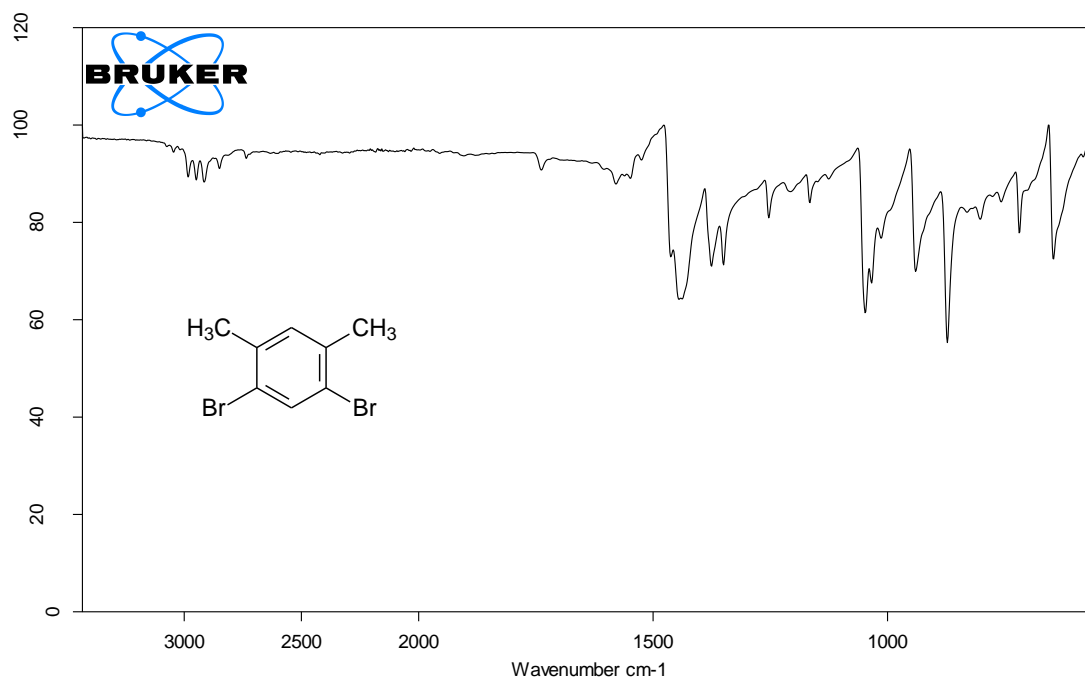
1. Ruggli, P.; Hindemann, P., *Helv Chim Acta* **1937**, *20*, 272.
2. Jain, R.; Caldwell, S. L.; Louie, A. S.; Hicks, R. G., Synthesis and characterization of 2,7-bis(2-pyridyl)-1,8-diazaanthraquinone — A redox-active ligand designed for the construction of supramolecular grids., *Can. J. Chem.*, **2006**, *84*, 1263 - 1267.
3. Ju, J.; Hua, R.; Su, J., Copper-catalyzed three-component one-pot synthesis of quinazolines., *Tetrahedron*, **2012**, *68*, 9364 - 9370.
4. Liao, B.-S.; Liu, S.-T., Diamination of phenylene dihalides catalyzed by a dicopper complex., *J. Org. Chem.*, **2012**, *77*, 6653 - 6656.

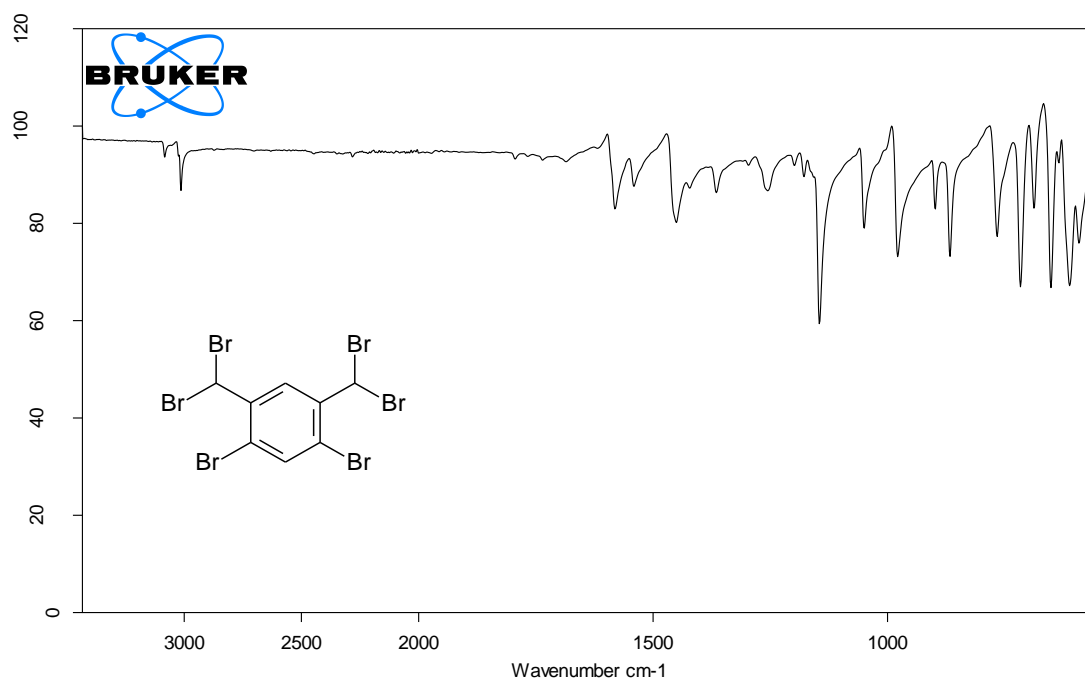
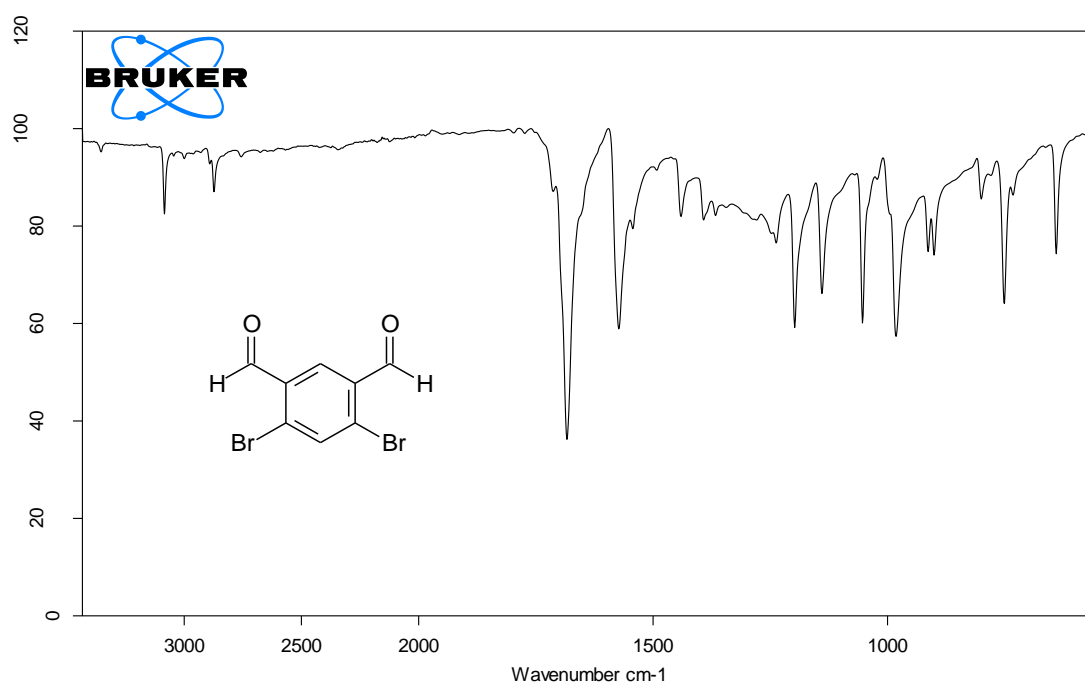
BYLAAG A

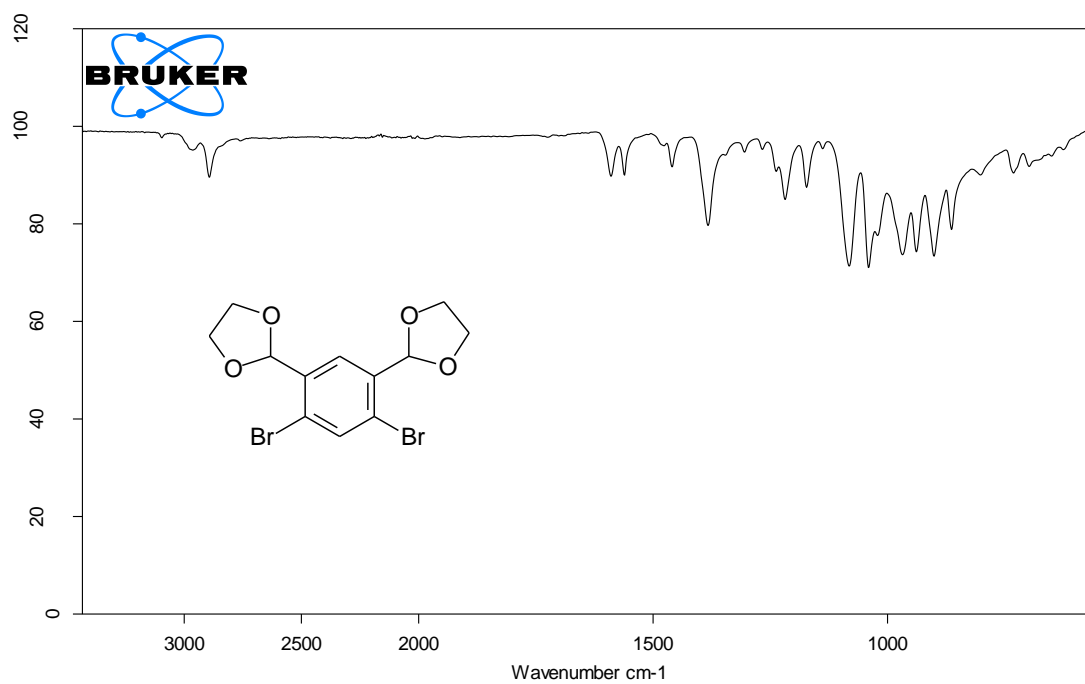
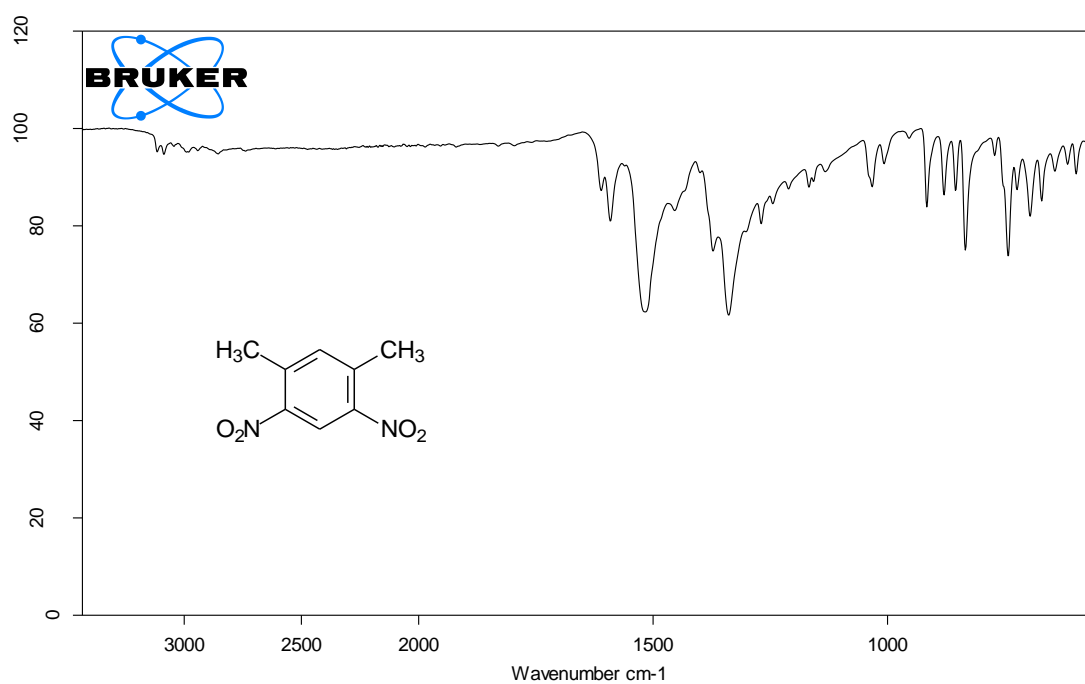
Spektra van die strukture wat in paragrawe 4.2 en 4.3 bespreek is.

Infrarooispektrum

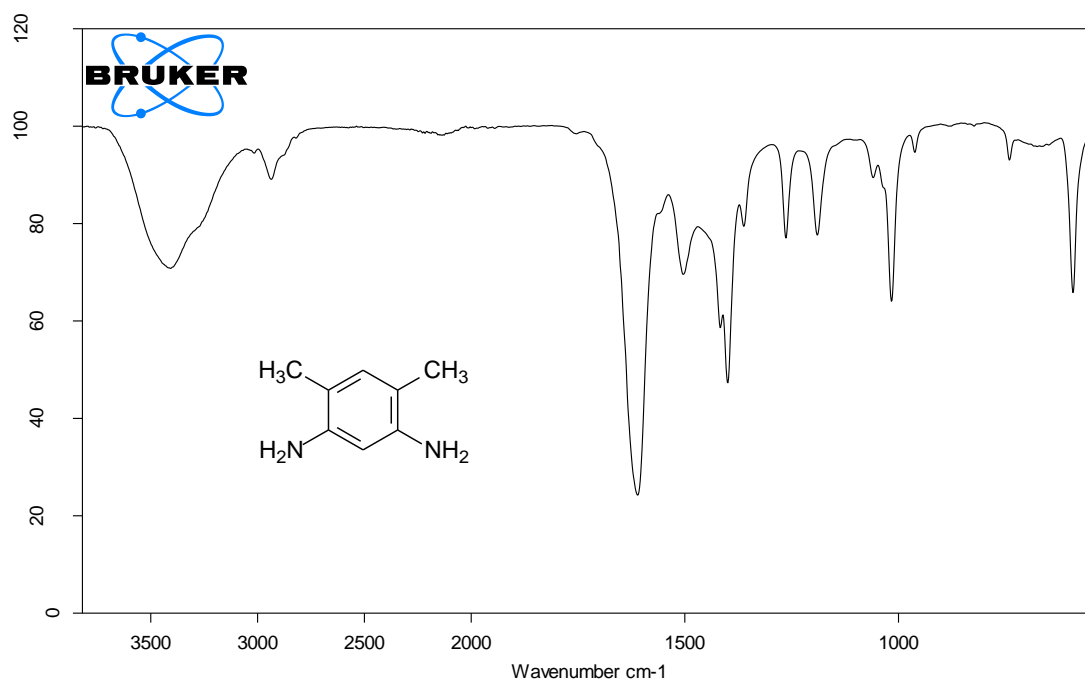
1,5-dibromo-2,4-dimetielbenseen (1)



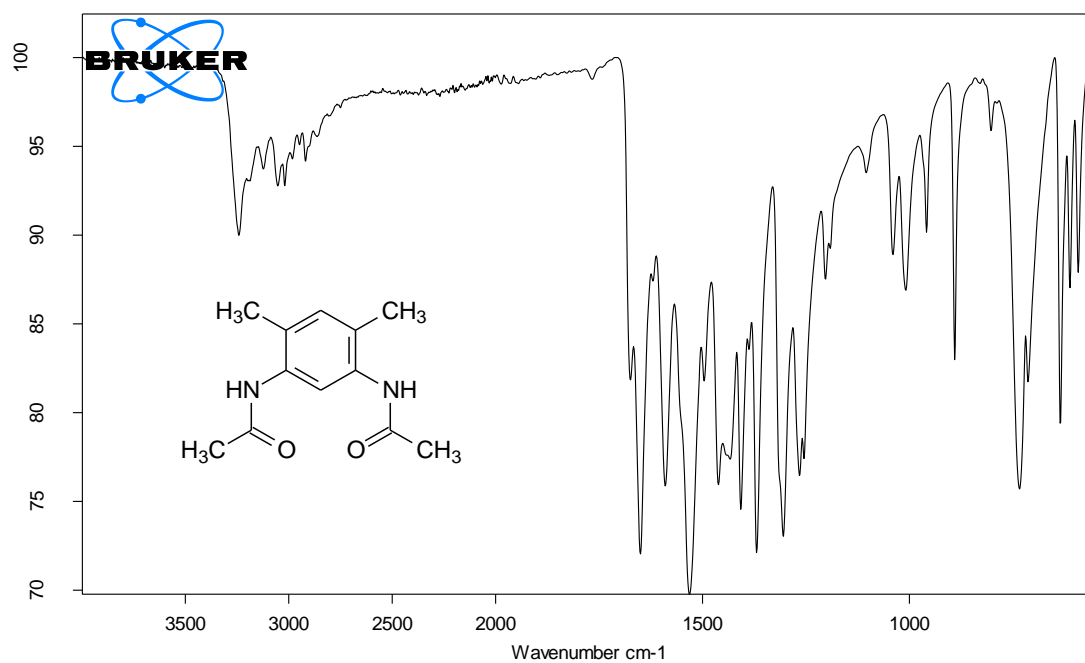
1,5-dibromo-2,4-bis(dibromometiel)benseen (2)**4,6-dibromobenseen-1,3-dikarbaldehyd (3)**

1,3-bis([1,3]dioksolaan)-4,6-dibromobenseen (5)**1,5-dinitro-2,4-dimetiëlbenseen (7)**

4,6-dimetielbenseen-1,3-diamien (8)

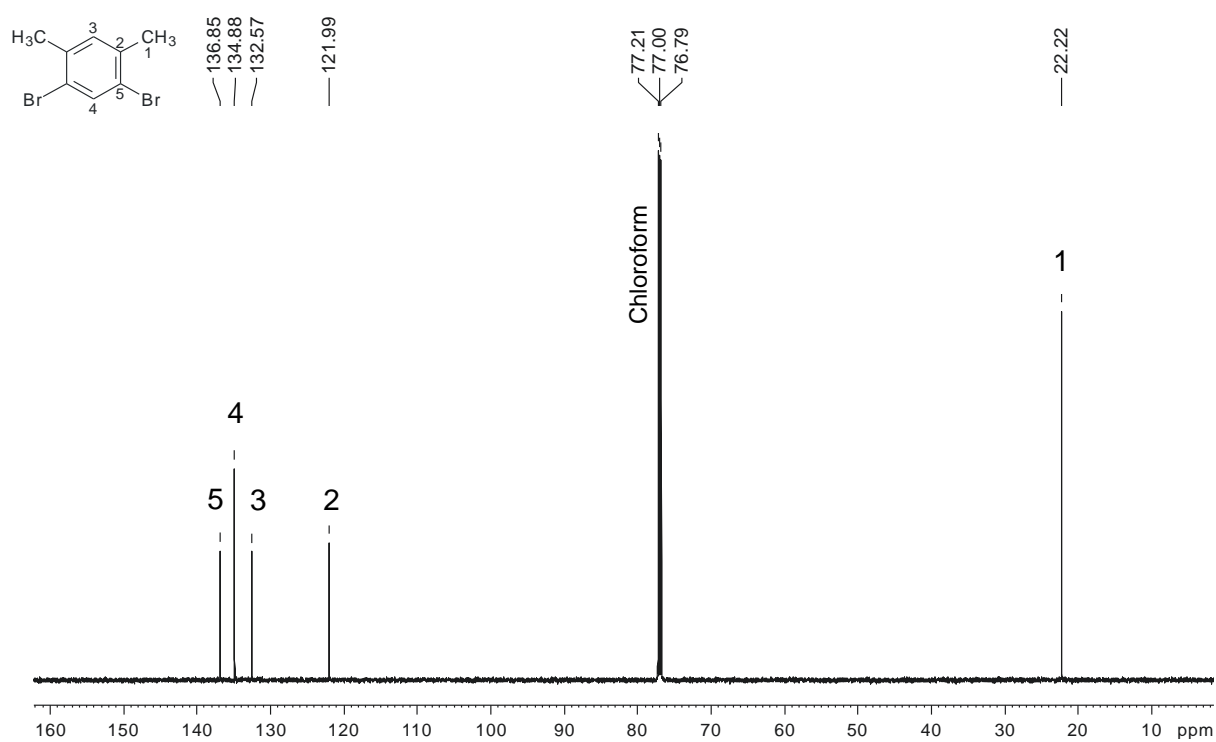
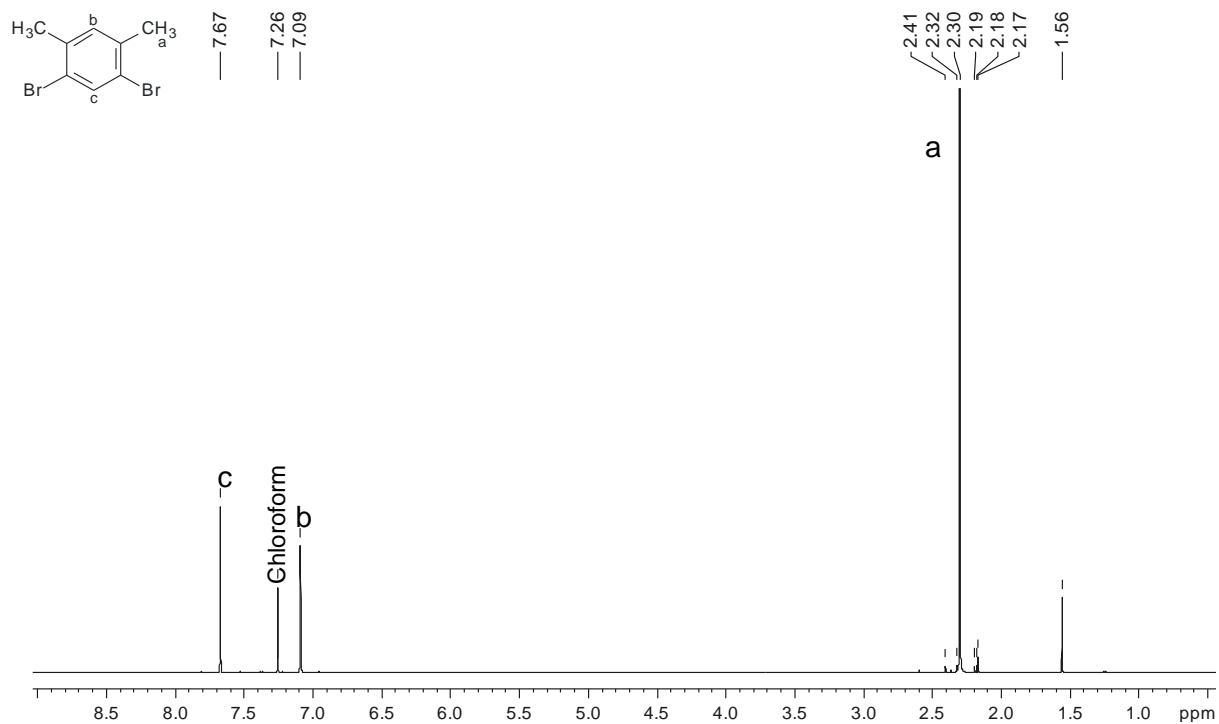


1,3-diasetamido-4,6-dimetielbenseen (9)

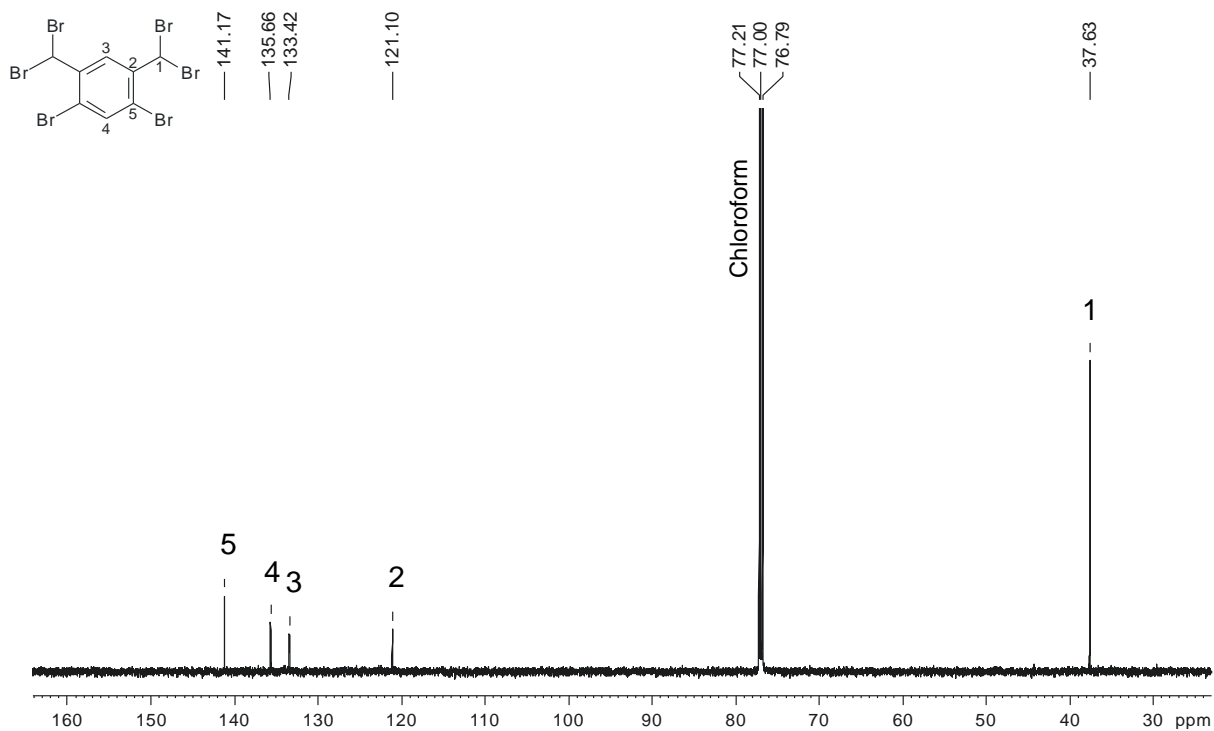
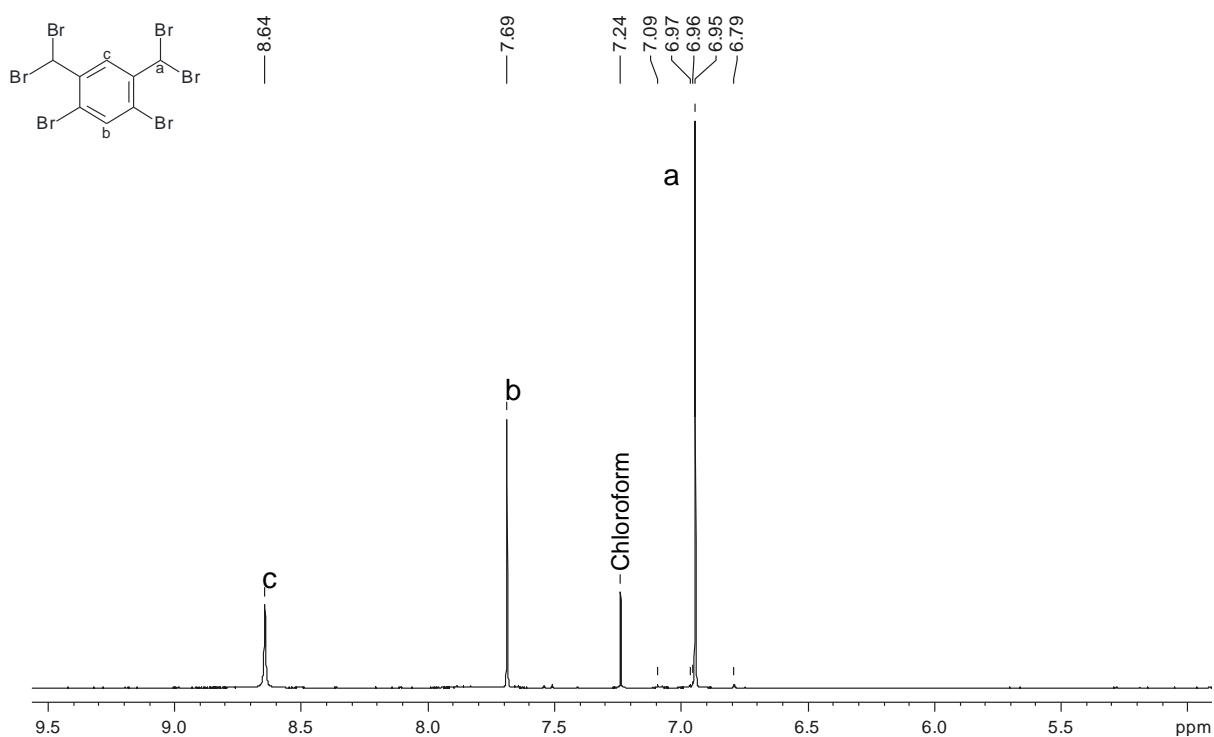


KMR-spektra

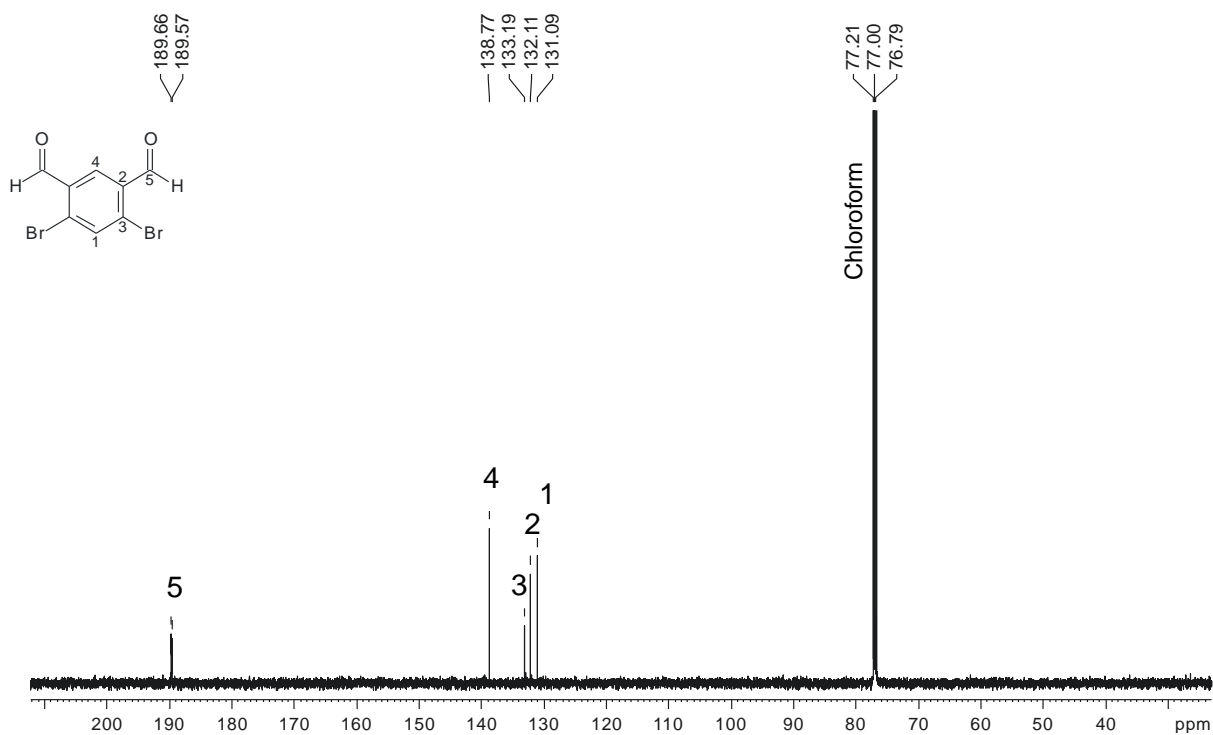
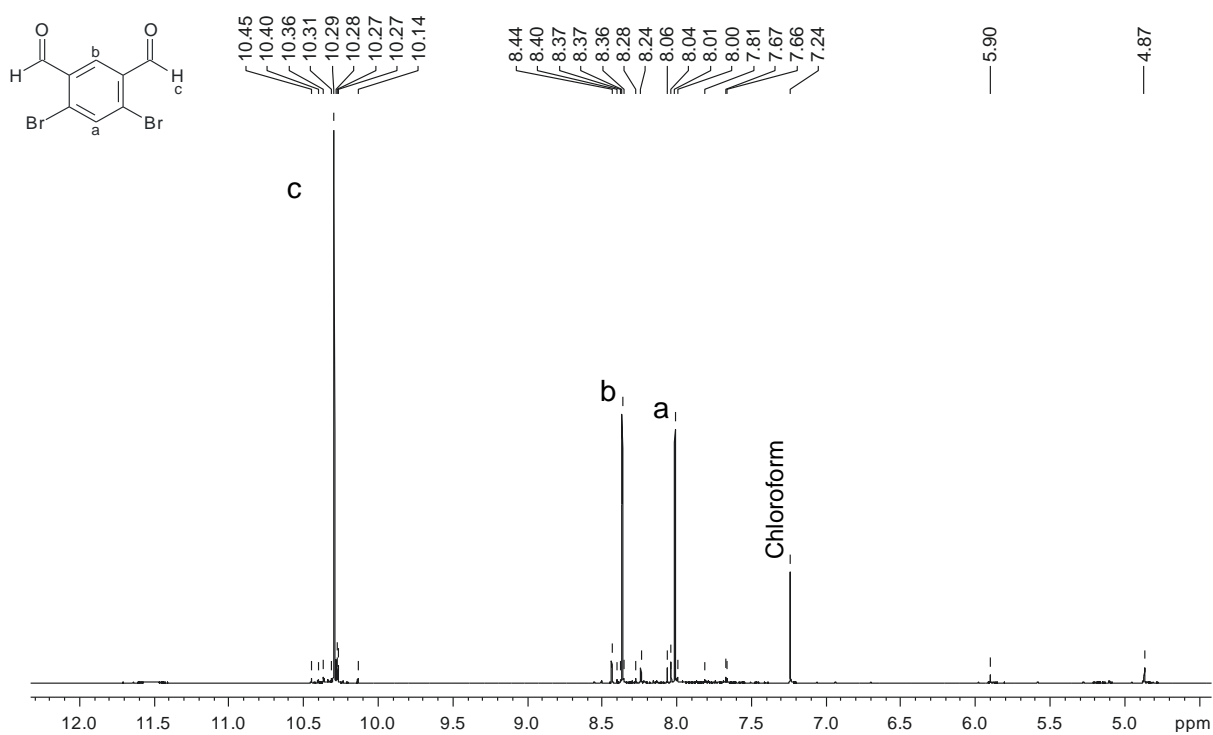
1,5-dibromo-2,4-dimetiëlbenseen (1)

 $^1\text{H-NMR}$ -spektrum (bo) en $^{13}\text{C-NMR}$ -spektrum (onder) van **1**

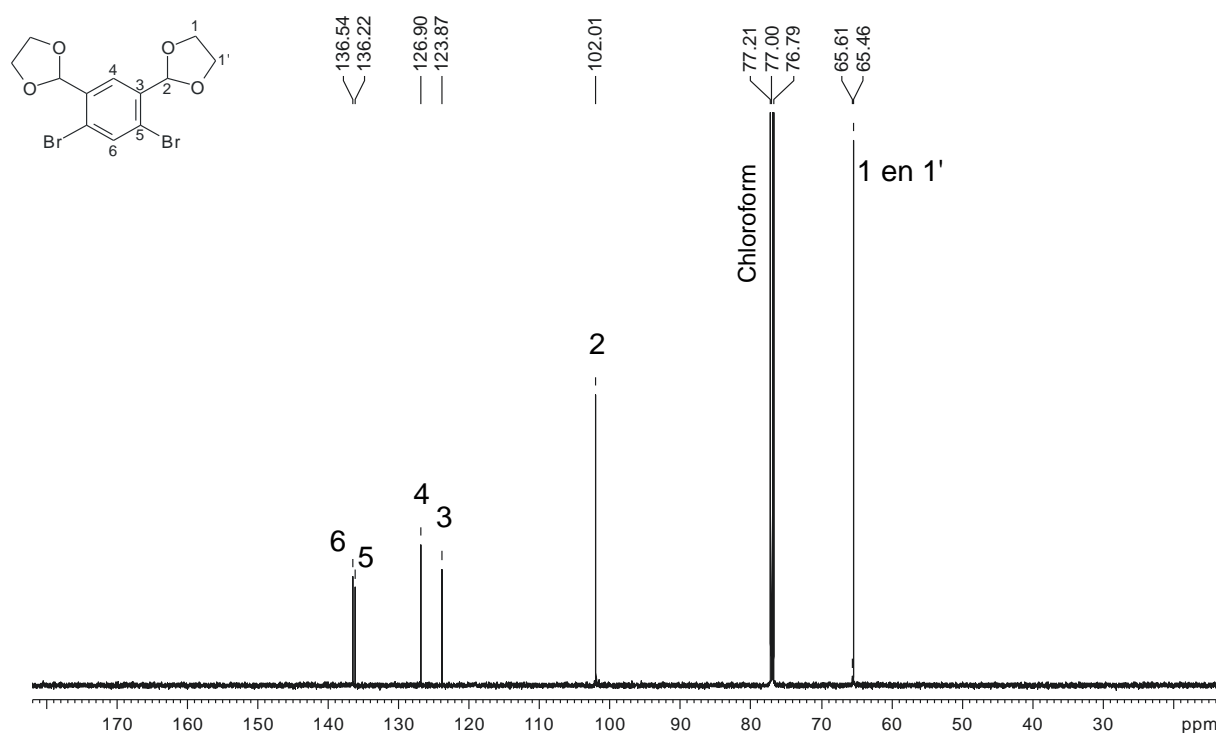
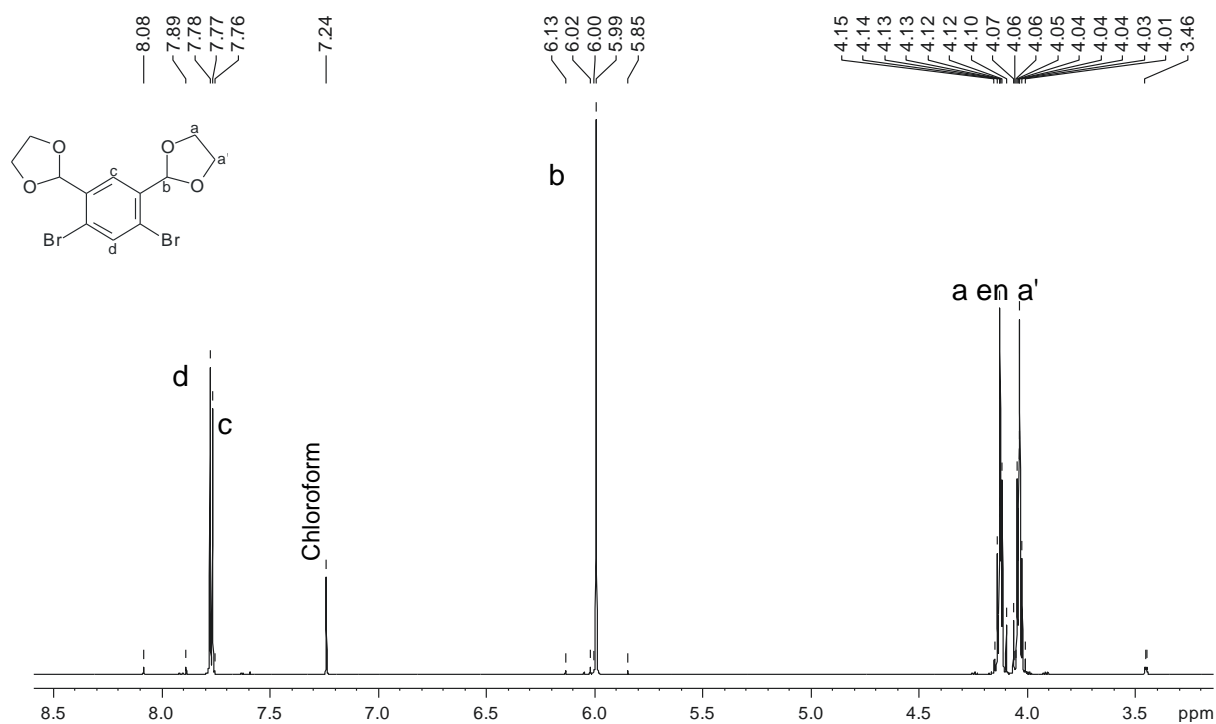
1,5-dibromo-2,4-bis(dibromometiel)benseen (2)

 ^1H -KMR-spektrum (bo) en ^{13}C -KMR-spektrum (onder) van 2

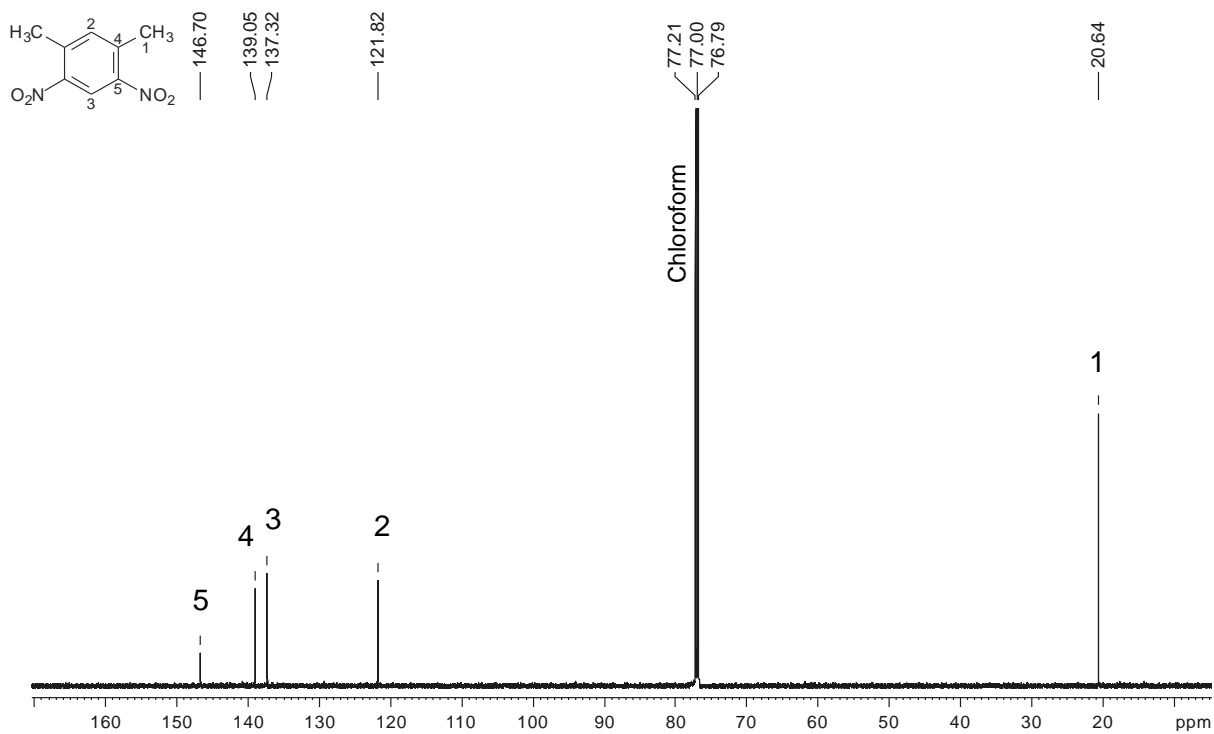
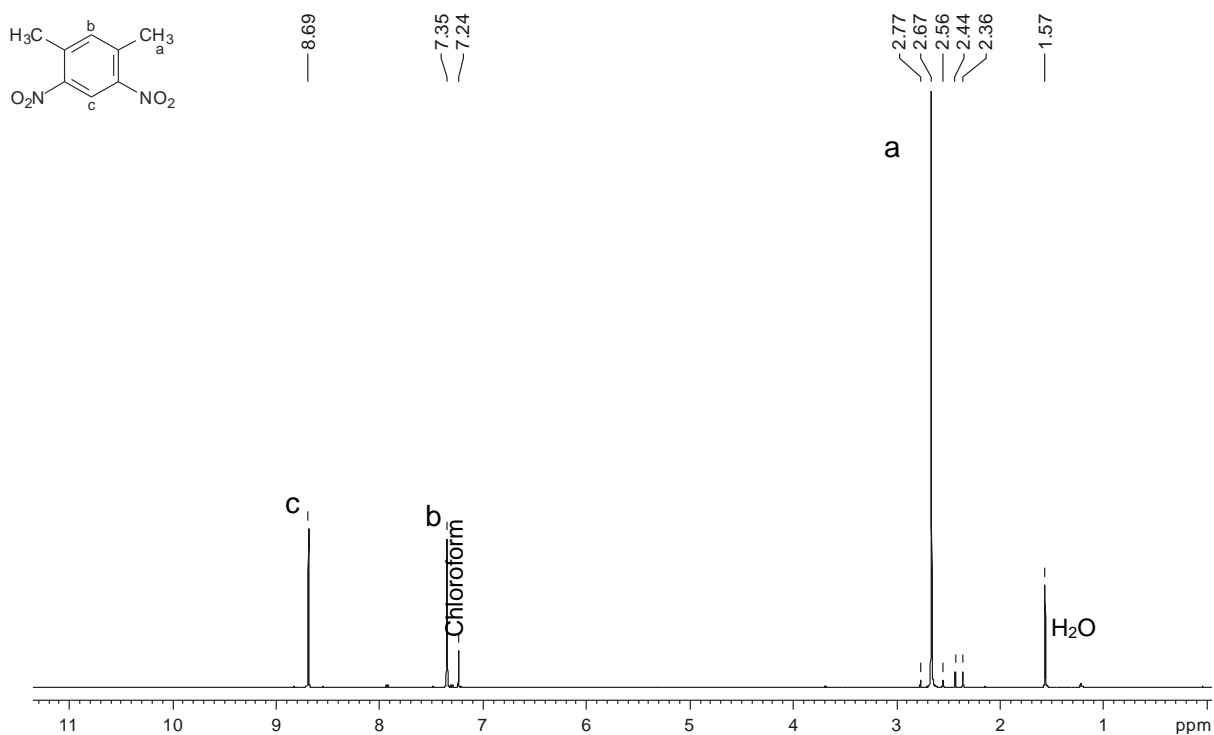
4,6-dibromobenseen-1,3-dikarbaldehyd (3)

¹H-KMR-spektrum (bo) en ¹³C-KMR-spektrum (onder) van 3

1,3-bis([1,3]dioksolaan)-4,6-dibromobenseen (5)

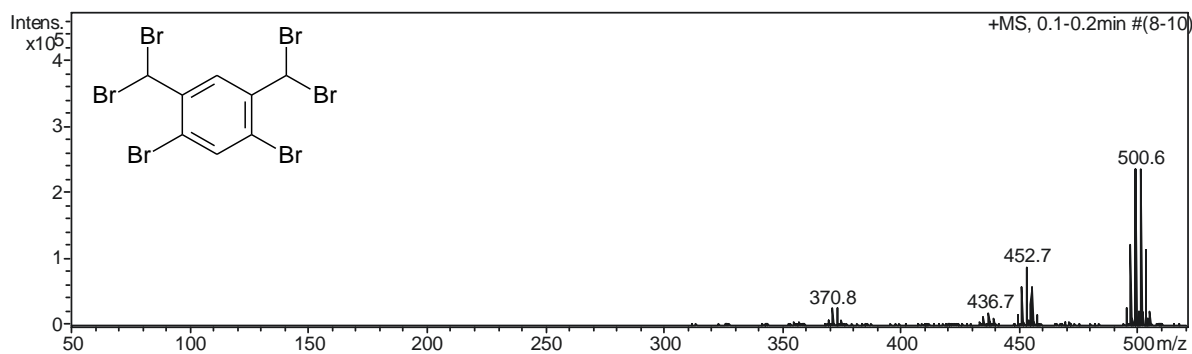
 ^1H -KMR-spektrum (bo) en ^{13}C -KMR-spektrum (onder) van 5

1,5-dinitro-2,4-dimetiëlenseen (7)

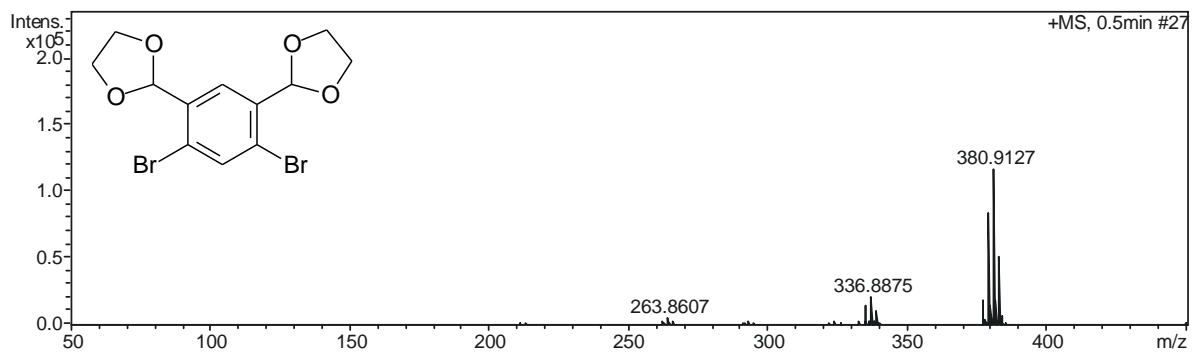
 $^1\text{H-NMR}$ -spektrum (bo) en $^{13}\text{C-NMR}$ -spektrum (onder) van 7

Massaspektrum

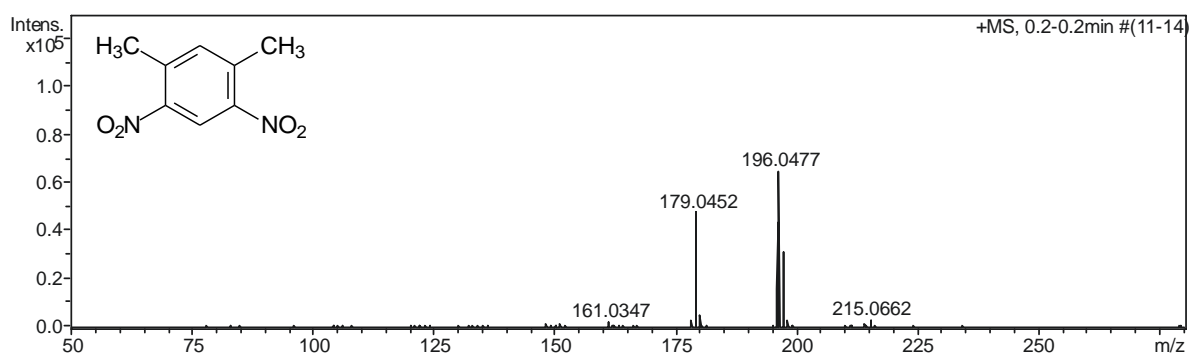
1,5-dibromo-2,4-bis(dibromometiel)benseen (2)



1,3-bis([1,3]dioksolaan)-4,6-dibromobenseen (5)



1,5-dinitro-2,4-dimetielbenseen (7)



1,3-diasetamido-4,6-dimetielbenseen (9)