

# HOOFSTUK 2: LITERATUUROORSIG

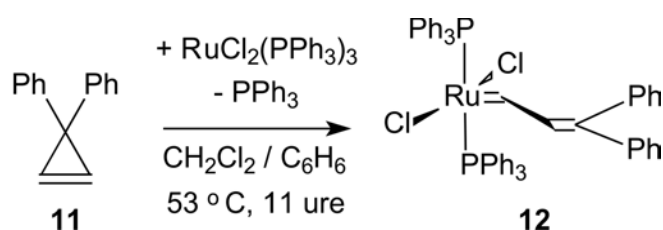
## 2.1 Ruteniumprekatalisator oorsig

### 2.1.1. Inleiding

Die term alkeenmetatese is al in gebruik sedert 1931 met die observasie dat eteen en 2-buteen verkry word as propeen termiese kraging by 852 °C ondergaan.<sup>(1)</sup> Later in 1967 het metatesekatalisatore uit meervoudige komponent oorgangsmetale soos bv. Calderon se katalisatorsisteem ( $WCl_6/EtAlCl_2/EtOH$ ) bestaan.<sup>(2)-(4)</sup> Hierdie was die eerste homogene katalisatorsisteem maar weens die ongunstige reaksiekondisies, lang inisiasie en beperkte reaksiebeheer was hierdie katalisatore van beperkte nut.<sup>(5)</sup> Titaan, tantaal en wolfram was van die eerste enkelkomponent katalisatore wat gebruik is.<sup>(6)-(8)</sup> Dit was egter Schrock wie die eerste goed-gedefinieerde metatese katalisator van Molibdeen ontwikkel het.<sup>(9)-(11)</sup> Weens die lug- en vog-sensitiwiteit van die katalisator moes daar in 'n handskoenkas gewerk word en is die grootskaalse gebruik daarvan uitgesluit. In die soektog na meer stabiele katalisatore is rutenium as kompleksmetaalkerne in die laat 1980's oorweeg.<sup>(12)(13)</sup>

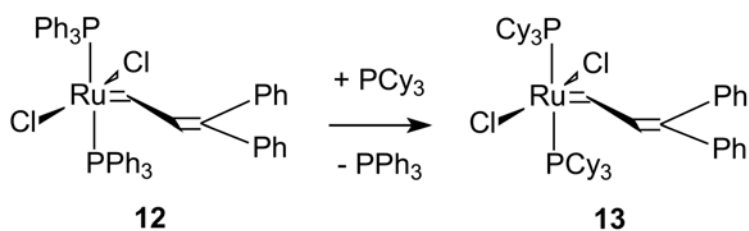
### 2.1.2 Historiese oorsig van ruteniumprekatalisatore

Die eerste lugstabiele ruteniumkarbeenkompleks **12** is deur Nguyen en medewerkers in 1992 gesintetiseer.<sup>(14)(15)</sup> Hierdie ruteniumkarbeenkompleks word gesintetiseer met difenielsiklopropeen **11** en dichloortris(trifenieelfosfien)rutenium soos uiteengesit in **Skema 2.1**. Alhoewel **12** lugstabil was, het dit lae aktiwiteit getoon.<sup>(16)</sup>



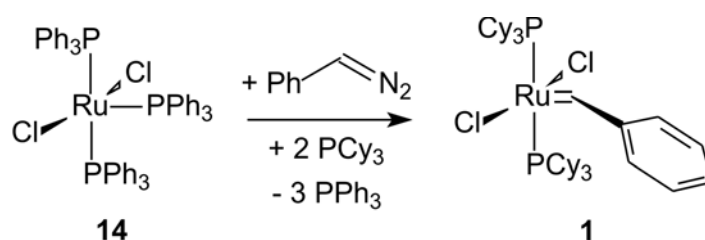
**Skema 2.1 Sintese van die lugstabiele ruteniumkarbeenkompleks**

Om die reaktiwiteit te verhoog is die trifenieelfosfienligande vervang met trisikloheksielfosfienligande ( $PCy_3$ ) om **13** te lewer (**Skema 2.2**).<sup>(17)</sup>



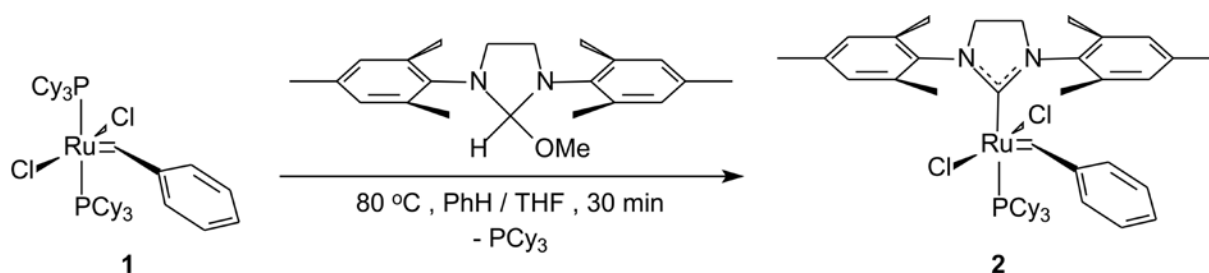
**Skema 2.2** Vervanging van trifenielfosfienligande met trisikloheksielfosfienligande

Schwab en medewerkers het in 1996 die sintese van **Skema 2.3** uitgevoer.<sup>(18)</sup> Dit is die eenvoudige eenpotsintese van die kommersiële Grubbs 1, **1**, prekatalisator. Hierdie prekatalisator is makliker om te hanteer weens die relatiewe stabiliteit in terme van vog en lug sowel as hoë alkeenmetatese reaktiwiteit.



**Skema 2.3** Eenpotsintese van Grubbs 1

Vier jaar later is een van die PCy<sub>3</sub>-ligande van **1** met 'n 1,3-bis-(2,4,6-trimetielfeniel)-2-imidasolidinilideen (H<sub>2</sub>IMes) ligand vervang om die Grubbs 2, **2**, prekatalisator te sintetiseer (**Skema 2.4**).<sup>(19)</sup> Die effek was verhoogde reaktiwiteit sowel as verbeterde stabiliteit.<sup>(20)-(22)</sup>

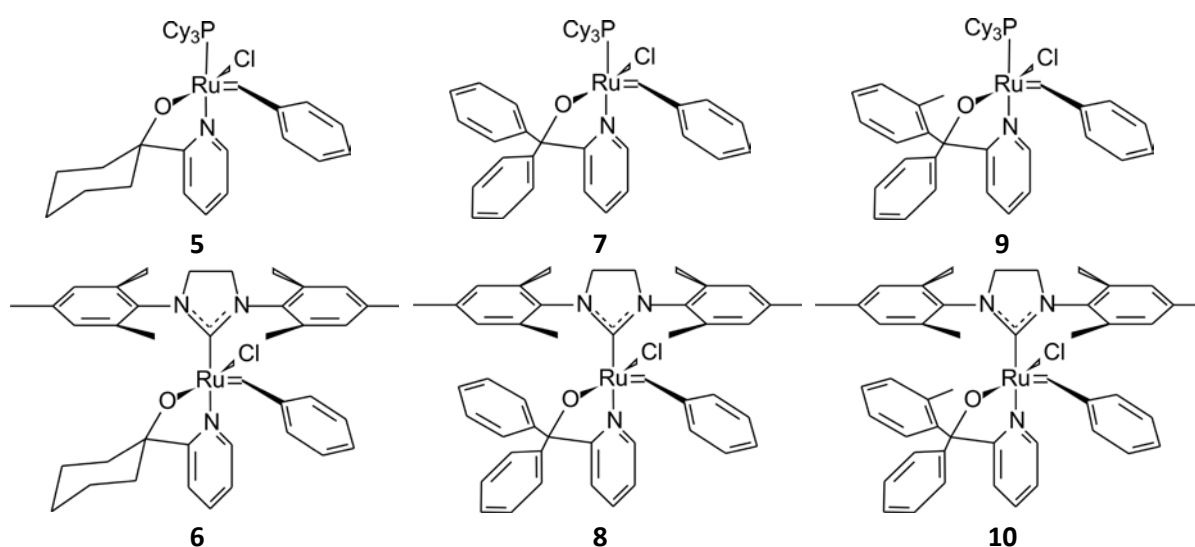


**Skema 2.4** Sintese van Grubbs 2

Voorts kan **1** en **2** dien as voorgangers vir 'n verskeidenheid van derivatiseringsreaksies, soos bv. die Hoveyda-Grubbs prekatalisatore.<sup>(23)</sup> In 'n poging om die stabiliteit van **1** en **2** by verhoogde temperature te verbeter is 'n chloor en 'n PCy<sub>3</sub>-ligand vervang met 'n piridinielalkoholatoligand.

## 2.1.3 Piridinielalkoholatoligande

Van der Schaaf *et al.* was die eerste om 'n piridinielalkoholatoligand aan 'n Grubbs-tipe prekatalisator te heg in 1999.<sup>(24)</sup> Die piridinielalkoholatoligand stabiliseer die rustoestand van die Grubbs-tipe prekatalisator en by verhoogde temperature produseer dit 'n oop koördinasie-setel.<sup>(25)</sup> Hermann *et al.* het in 2002 die metode gerapporteer om piridinielalkoholatoligande aan die kommersiële prekatalisatore **1** en **2** te heg.<sup>(26)</sup> Hierdie metode is gevolg om die Grubbs-tipe prekatalisatore, **5-10**, wat in hierdie studie gebruik is te sintetiseer (**Figuur 2.1**).



**Figuur 2.1 Nie-kommersiële Grubbs-tipe prekatalisatore**

Die metatese reaktiwiteit van hierdie Grubbs-tipe prekatalisatore is voorheen ondersoek deur Jordaan wat Grubbs-tipe prekatalisatore **5-8** ondersoek het en Huijsmans wat prekatalisator **10** ondersoek het.<sup>(27)(28)</sup> Die KMR-karakterisering van hierdie Grubbs-tipe prekatalisatore is met <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P en COSY gedoen. <sup>13</sup>C-karakterisering kon nie uitgevoer word nie weens die tekort aan gepubliseerde KMR-parameters.

## 2.2 Kernmagnetiese resonansspektroskopie

### 2.2.1 Historiese oorsig

Die fisikus Zeeman, het in 1902 die Nobel prys ontvang vir die waarneming dat kerne van sekere atome andersoortige gedrag vertoon wanneer dit in 'n eksterne magneetveld geplaas word.<sup>(29)</sup> Later, in 1924, het Pauli voorgestel dat atoomkerne beide spin en magnetiese

moment eienskappe besit, wat beteken dat wanneer dit in 'n sterk magneetveld geplaas word, dit verdeel in verskillende energie vlakke.<sup>(30)</sup> Gedurende 1938 het Rabi *et al.* die eerste KMR-eksperiment uitgevoer met 'n molekulêre-straal eksperiment.<sup>(31)</sup> Gedurende hierdie eksperiment is die verskillende magnetiese momente van verskillende litium-isotope in die gasfase bepaal. Later in 1945 is daar amper tegelyk twee deurbrake gemaak. Purcell *et al.* het 'n sein waargeneem wat toegeskryf is aan die magnetiese-resonanseffek van protone in 'n soliede monster paraffienwas.<sup>(32)</sup> Hierdie eksperiment was ontwerp om energie-oorgange waar te neem. Ongeveer dieselfde tyd het Bloch *et al.* 'n magnetiese induksie-eksperiment uitgevoer en die protonresonansseine in water waargeneem.<sup>(33)</sup> Die doel van hierdie eksperiment was om die oriëntasie verskil van die magnetiese momente waar te neem. Deur beide se benaderings te kombineer het die kernmagnetiese resonansspektroskopie teorie ontstaan.

KMR is gebaseer op die beginsels van radiofrekwensie (RF) energieabsorpsie en die oorgang tussen kern spintoestande wat plaasvind wanneer 'n molekule in 'n sterk magneetveld geplaas word en met radio-frekwensiegolwe bestraal word.<sup>(29)</sup> In **Figuur 2.2** word die ontwikkeling van die KMR tegniek weergegee sowel as die ontstaan van sommige van die belangrikste KMR-eksperimente.



**Figuur 2.2** Die ontwikkeling van die KMR tegniek<sup>(29-43)</sup>

## **2.2.2 Basiese KMR-parameters**

### **2.2.2.1 Inleiding**

Die volgende gedeelte handel oor parameters wat óf algemeen bekend is, soos die spektrometerfrequentie, of gesien word as minder algemene parameters wat verander moes word gedurende die studie. Hierdie parameters is van toepassing op die Bruker Avance III Ultra Shield 600 MHz.

### **2.2.2.2 Spektrometerfrequentie**

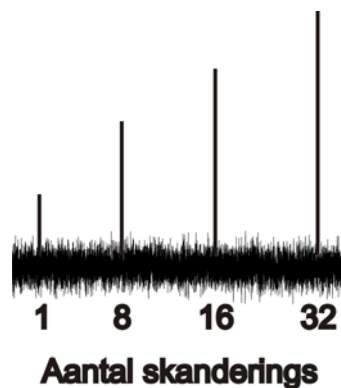
KMR gebruik 'n radiofrequentie-puls om energie aan die kerne oor te dra sodat dit in die opgewekte toestand verkeer.<sup>(44)</sup> Die radiofrequentie-puls wat gebruik word, het 'n karakteristieke frequentie wat afhanklik is van die magnetiese veldsterkte sowel as die kern wat ondersoek word. Vir die Bruker 600 MHz verkeer protone in resonans by die spektrometerfrequentie van 600 MHz.

### **2.2.2.3 Tyd domein (TD)**

Dit het te doen met die aantal rou data punte wat gebruik word om die vry-geïnduseerde ontspanningskurwe (FID-kurwe) te definieer. Kerne met spin veroorsaak hul eie magneetveld wat met die veld rigting van die eksterne magneetveld opeenvoeg is. Soos wat die kerne na hul oorspronklike spintoestand terugkeer vind daar 'n verandering in die magneetveld plaas. Hierdie veranderinge veroorsaak dat 'n elektriese stroom geïnduseer word in die detektorwindings rondom die KMR-buis. Hierdie elektriese stroom word dan elektronies omgeskakel en die FID-kurwe word waargeneem. Hoe groter die waarde van die TD wat gebruik word hoe beter is die resolusie van die spektra maar die tydsduur van die eksperiment word gevolglik ook verleng.<sup>(44)</sup> Die effek hiervan word waargeneem met die FID-resolusie (**FIDRES**) waarde. Hoe kleiner die waarde hoe beter die resolusie. Die resolusie kan ook bepaal word deur 'n piekbreedte by die helfte van die piekhoogte te meet in Hz. Die aantal punte wat gebruik word, is altyd 'n heelgetal veelvoud van twee kwadraat ( $n^2$ ) omdat dit die groottes is waarmee die rekenaar die beste werk.

### 2.2.2.4 Aantal skanderings (NS)

Hierdie is 'n heelgetalwaarde waarvan die minimumwaarde deur die puls-program gedefinieer word. 'n Enkele skandering bestaan uit die volgende fases: 'n ontspanningstydperk ( $d_1$ ), 'n puls en 'n opnametyd.<sup>(44)</sup> Die sein tot geraas kan verbeter word met die vierkantswortel van die aantal skanderings – bv. sestien skanderings sal die sein tot geraas ongeveer vier keer verbeter, met ander woorde die piekintensiteit sal verhoog word (**Figuur 2.3**). Voorts sal 'n toename in NS 'n toename in opnametyd teweeg bring.



**Figuur 2.3** Invloed van die aantal skanderings op die piek intensiteit

### 2.2.2.5 Ontspanningstydperk ( $d_1$ )

Ontspanningstyd word gedefinieer as die tyd tussen die opname van 'n puls tot en met die volgende puls.<sup>(45)</sup> As die tydperk te lank is, word kosbare tyd op die KMR-instrument vermors en indien dit te kort is sal 'n verlies van sein verkry word weens oorversadiging van die opgewekte kerne.<sup>(46)</sup> Om te verseker dat die regte tyd gebruik word, word 'n  $T_1$ -eksperiment (§2.2.1.5) uitgevoer. Na die eerste opwekking keer die kerne van die monster terug na ewewig teen 'n tempo van  $1 / T_1$  met  $T_1$  wat die ontspanningstyd is. Om die volle sein te verkry was die eindwaarde van  $d_1$  ongeveer  $T_1 \times 5$  (s) wees.

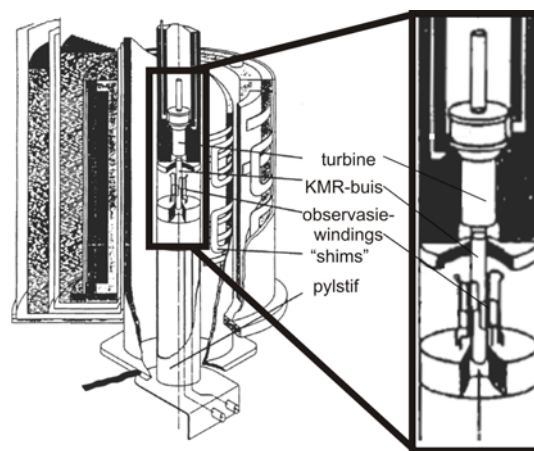
### 2.2.2.6 Spektraalwydte (SW)

Die spektraalwydte in dpm (dele per miljoen) is onafhanklik van die spektrometer se frekwensie maar die spektraalwydte in Hz sal wel verander, bv. by 'n 300 MHz spektrometer verteenwoordig 300 Hz een dpm waar 'n 600 MHz spektrometer 600 Hz verteenwoordig. Die 600 MHz spektrometer sal dus meer inligting in die spektra voorsien weens die hoër resolusie.

## **2.2.3 Basiese KMR gebruik**

### **2.2.3.1 Inleiding**

Die basiese KMR gebruik behels die opeenvolgende stappe wat uitgevoer moet word voor spektra-opnames. Die instruksies word dan ingevoer volgens die onderstaande volgorde nadat die KMR-buis in die magneetopening afgesak het. Die instruksies wat gebruik was, word in hakies geplaas na die titel. In **figuur 2.4** word die deursnit van 'n KMR gegee ter illustrasie van waar die observasiewindings en “shims” voorkom in die KMR.



**Figuur 2.4** KMR deursnit <sup>(29)</sup>

### **2.2.3.2 Verkryging van opname en prosesseringsparameters (getprosol)**

Die instruksie “getprosol” word gebruik om die pylstif en oplosmiddel-afhanklike parameters te lees en te kopieer na die ooreenstemmende opname-parameters.<sup>(47)</sup>

### **2.2.3.3 Magneetveldsluiting (lock)**

Vir hoë resolusie spektra is dit nodig dat die magneetveld konstant en homogeen gedurende die opname bly.<sup>(48)</sup> Weens klein imperfeksies in die laswerk van die windings van die magneet verander die magneetveld (dryf) gedurende opnames.<sup>(49)</sup> Om die magneetveld te stabiliseer sluit die KMR die sein op die frekwensie van die deuteriumkerne in die oplosmiddel. Soos die magneetveld verander verskuif die frekwensie van die deuteriumkerne

en die KMR bring dan veranderinge mee aan die stroomsterkte om die verandering teen te werk.

Die sluitingsfunksie beteken dus dat die KMR die deuteriumsein moet monitor. Piekverbreding word ook hierdeur teen gewerk. Die resonanssein van die  $\text{CHCl}_3$  en ander oplosmiddels is uit literatuur bekend soos teenoor TMS gemeet en dus kan die oplosmiddel se resonanssein as verwysing gebruik word. Die Cambridge Isotoop Laboratorium se KMR-oplosmiddel datakaart dui die chemiese verskuiwings van gedeutereerde chloroform aan. Dit is dus nie meer nodig om TMS tot die oplosmiddel toe te dien om  $\delta = 0$  ppm te bepaal nie en kan die frekwensie van die oplosmiddel gebruik word as verwysing.

### **2.2.3.4 Outomatiese instelling en passing (atma)**

Vir die waarneming van verskillende kerne moet die KMR spesifiek daarvoor ingestel word. Daar is twee hoof redes vir die instelling van die KMR en dit is om die RF krag van die pulse wat gereflekteer word vanaf die monster te minimaliseer en om maksimale transmissie vanaf die monster na die observasiewindings te verseker.<sup>(50)</sup> Vir hoë-resolusie KMR-spektra is hierdie instelling nodig.<sup>(46)</sup> Indien die instelling nie korrek gedoen word nie kan die KMR beskadig word.<sup>(51)</sup> KMR-instrumente bevat instellingskapasitore en passingskapasitore. Die instellingskapasitor verstel die frekwensie en die passingskapasitor verstel die interne weerstand sodat dit op 50 ohm is. Die rede vir 50 ohm is omdat dit 'n standaard is vir radiofrekwensie toerusting.

### **2.2.3.5 Veldhomogenisering (Shim)**

“Shims” is draadwindings in die omgewing van die pylstif.<sup>(46)</sup> Dit veroorsaak klein magneetvelde wat die statiese magneetveld versterk of teëwerk sodat daar 'n homogene magneetveld voorkom.<sup>(44)</sup> As die kerne in die monster verskillende magneetveldsterktes ervaar sal die sein verbreed en die nodige inligting verlore gaan.<sup>(50)</sup> Dit is ook gedurende hierdie instruksie wat die KMR-buis gespin word. Anderson en Arnold het gevind dat deur om die KMR-buis te spin, word die magnetiese-effek as 'n gemiddeld deur die monster ervaar en skerper pieke word verkry.<sup>(39)</sup>

## **2.3 KMR-eksperimente**

### **2.3.1 Eendimensionele (1D) eksperimente**

#### **2.3.1.1 Proton ( $^1\text{H}$ )**

$^1\text{H}$ -KMR pieke het karakteristieke chemiese verskuiwings afhange van die funksionele groep wat daaraan gebind is.<sup>(51)</sup> Multiplisiteit (die aantal splytsings in 'n piek) dui op die aantal naburige protone wat teenwoordig is. Die  $(n+1)$  reël word algemeen gebruik waar  $n$  dui op die aantal naburige protone en deur 1 by te tel word die vorm van die multiplet beskryf. Etanol,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ , lewer die  $\text{CH}_3$  'n triplet met piek areas van 1:2:1 (naburige  $\text{CH}_2$ ), die  $\text{CH}_2$  lewer 'n kwartet met piek areas van 1:3:3:1 (naburige  $\text{CH}_3$ ) en die OH piek is 'n singulet. In die geval van 1,3-dichloropropaan,  $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$ , sal die twee metileengroepe op die punte chemies en magneties ekwivalent wees en 'n enkele triplet resonanssein lewer terwyl die sentrale metileengroep as 'n pentet waargeneem word. Verdere inligting kan bekom word deur die intensiteit van die resonanssein te integreer. Arnold *et al.* het die waarneming gemaak dat die piek areas van etanol 'n heelgetal verhouding van ongeveer 3:2:1 lewer, wat proporsioneel tot die aantal protone is.<sup>(52)</sup> Vir 1,3-dichloropropaan sal die metileengroepprotone op die punte as 'n triplet met 'n verhouding van 1:2:1 voorkom en die metileengroepproton in die middel sal as 'n pentet met areas van 1:4:6:4:1 waargeneem word. Vir 1-propanol,  $\text{CH}_{3(\text{A})}\text{-CH}_{2(\text{B})}\text{-CH}_{2(\text{C})}\text{-OH}$ , kan die  $(n_{\text{A}}+1)(n_{\text{C}}+1)$  reël gebruik word. Vir metiel groep B se multiplisiteit word 'n multiplet van 12 pieke verkry. Verder deur van Shoolery se additiwiteitsreël gebruik te maak kan die  $^1\text{H}$ -spektra voorspel word vir meer komplekse molekules.<sup>(53)-(55)</sup> Hierdie reël stel dat die chemiese verskuiwing gelyk is aan die som van die elektronegatiwiteit, koolstofsustituisie, mesomeriese effek en die chemiese omgewing waarin die atoom voorkom.

#### **2.3.1.2 Koolstof-13 ( $^{13}\text{C}$ )**

Soos met die  $^1\text{H}$ -KMR-eksperimente het hierdie kern ook die eienskap van spin. Die verskil is dat die natuurlike voorkoms van  $^{13}\text{C}$  slegs 1.1% is teenoor die 99% van  $^1\text{H}$ . Dit beteken dat die sensitiwiteit baie laag is; omtrent 1.6% in vergelyking met  $^1\text{H}$ .<sup>(56)</sup> Die twee hoof nadele hiervan is dat groter monsterkonsentrasies benodig word om behoorlike sein tot geraas te verkry en dat die opnametyd langer is. Die voordeel hiervan is dat 'n verbinding in 'n

spesifieke posisie met hierdie isotoop gemerk kan word om sy presiese posisie aan te dui.<sup>(57)</sup> Daar bestaan hoofsaaklik twee tipes  $^{13}\text{C}$ -KMR-eksperimente, naamlik proton-gekoppelde en proton-ontkoppelde spektra.<sup>(58)</sup> Die verskil lê in die multiplisiteit. Proton-gekoppelde eksperimente dui die multiplisiteit aan, met ander woorde die aantal protone wat direk aan 'n koolstof gebind is, bv. 'n kwartet dui 'n  $\text{CH}_3$  aan en 'n singulet dui 'n kwaternêre koolstof aan. Deur die proton te ontkoppel kan vereenvoudigde spektra verkry word en baie oorvleueling uitgeskakel word.<sup>(59)</sup> Die drie hoof wyses van proton ontkoppeling is:

- breëbandontkoppeling: die splyting van  $^{13}\text{C}$  deur  $^1\text{H}$  word vermy deur die monster te bestraal met 'n breëbandsein
- afresonansontkoppeling: die ontkoppelingsfrekwensie is tussen 'n 1000-2000 Hz bo die protonspektraalgebied wat lei tot gedeeltelike ont koppeling.
- pulsontkoppeling: pulse word gebruik vir ont koppeling en verhoog die sein-tot-geraas verhouding.

### **2.3.1.3 Fosfor-31 ( $^{31}\text{P}$ )**

Weens die 100% natuurlike voorkoms van  $^{31}\text{P}$  is  $^{31}\text{P}$ -KMR-eksperimente sedert 1945 gedoen met die eerste gepubliseerde data in 1951.<sup>(60)-(64)</sup> Die toepassing van  $^{31}\text{P}$ -KMR om oorgangsmetaal-fosfienkomplekse te karakteriseer is vanaf 1970 geïmplementeer.<sup>(65)-(67)</sup> 'n Voordeel van hierdie tipe eksperimente is dat baie lae konsentrasies fosfienbevattende verbindings nodig is om die analyses mee te doen, nl. 50 dpm. Die rede hiervoor gevolg dat van die 100% natuurlike voorkoms van  $^{31}\text{P}$  wat selfs hoër is as  $^1\text{H}$ , wat 99.98% is. Die chemiese verskuiwings val oor 'n breë spektraalwydte, tot en met 600 dpm.

### **2.3.1.4 Distorsielose versterking deur polarisasie-oordrag (DEPT)**

Omdat  $^1\text{H}$ -ontkoppelingseksperimente 'n verlaging in sensitiwiteit veroorsaak het DEPT-eksperimente ontstaan wat meer algemeen gebruik word.<sup>(68)-(74)</sup> Die verhoogde sensitiwiteit word bewerkstellig deur die polarisasie(magnetisme)-oordrag vanaf waterstowwe na koolstowwe.<sup>(75)</sup> Die pulshoek,  $\theta$ , wat gebruik word, is die basis vir die verwerking en manipulasie van die spektra. Wanneer  $\theta = \pi/4 = 45^\circ$  vertoon  $\text{CH}_3$  en  $\text{CH}_2$  respektiewelik maksimum intensiteit (opwaartse sein) en geen intensiteit waar  $\theta = \pi/2 = 90^\circ$  nie.  $\text{CH}_2$  vertoon maksimale negatiewe intensiteit (afwaartse sein) met  $\theta = 3\pi/4 = 135^\circ$  en met  $\theta = \pi/2 = 90^\circ$  vertoon die CH-groep maksimale intensiteit (opwaartse sein).<sup>(76)</sup> Deur die verskillende

pulshoeke saam met die verwerking van die data te beskou is dit moontlik om te kan onderskei tussen C-, CH-, CH<sub>2</sub>- en CH<sub>3</sub>-koolstofseine.

**Tabel 3** Tipe resonansseine wat uit verskeie DEPT-eksperimente verkry word

	<b>C</b>	<b>CH</b>	<b>CH<sub>2</sub></b>	<b>CH<sub>3</sub></b>
<b>DEPT – 45</b>	Geen sein	Opwaartse sein	Opwaartse sein	Opwaartse sein
<b>DEPT – 90</b>	Geen sein	Opwaartse sein	Geen sein	Geen sein
<b>DEPT – 135</b>	Geen sein	Opwaartse sein	Afwaartse sein	Opwaartse sein

Omdat kwaternêre koolstowwe oor geen direk-gekoppelde protone beskik om polarisasie oor te dra nie vertoon dit geen pieke op DEPT-spektra nie.

### **2.3.1.5 Ontspanningstyd (T<sub>1</sub>-eksperiment)**

Tydens 'n T<sub>1</sub>-eksperiment word die monster met 'n puls bestraal wat die protone in 'n opgewekte toestand plaas. Daar word 'n aantal waardes [0.001, 0.050, 0.100, 0.200, 0.300, 0.500, 0.800, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5 en 5] gebruik, in sekondes, vir die ontspanningstyd berekening.<sup>(44)</sup> Die tydsduur wat dit dan neem vir die protone om na hul grondtoestand terug te keer word dan gemeet. Hierdie tyd is belangrik om te weet sodat oorversadiging van die kerne voorkom kan word. Die waarde wat verkry word, word vir die d<sub>1</sub>-parameter gebruik (§2.2.2.4).

## **2.3.2 Tweedimensionele (2D) eksperimente**

### **2.3.2.1 Korrelasiespektroskopie (COSY)**

In 1971 het Jeener 'n 2D-KMR-eksperiment, COSY, vir die eerste keer voorgestel.<sup>(42)</sup> Ernst het hierdie eksperiment die eerste keer toegepas, waarvoor hy die Nobel-prys in 1991 ontvang het.<sup>(43)</sup> Hierdie populêre 2D-eksperiment is 'n homokern eksperiment wat bindingskoppeling tussen protone aandui deur die oordrag van magnetisme. Daar is hoofsaaklik twee tipes COSY-eksperimente, naamlik grootte (magnitude) en dubbelkwantum gefiltreerd (DQF). Die grootte COSY-eksperiment was gedurende hierdie studie gebruik. Hierdie eksperiment lewer 'n resolusie van 3 Hz wat voldoende is vir groot koppelings.<sup>(43)(77)</sup> DQF-COSY-eksperimente vertoon hoër resolusie en onderdruk sterk oplosmiddel pieke.<sup>(78)(79)</sup>

Met COSY-eksperimente word twee tipes pieke verkry, naamlik pieke op die diagonaal wat self korrelasie aandui en kruispieke wat naasliggende protone aandui.

### **2.3.2.2 Heterokern enkel kwantumkorrelasie (HSQC)**

Heterokern enkelkwantumkorrelasie-eksperimente is die eerste keer deur Bodenhausen en Ruben in 1980 beskryf.<sup>(80)</sup> Die ouer heterokern korrelasie-eksperiment (HETCOR) het van direkte  $^{13}\text{C}$  deteksie gebruik gemaak om direk gekoppelde  $^1\text{H}$ -kerne te korreleer.<sup>(56)</sup> Later het heterokern veelvoudige kwantumkorrelasie-eksperiment (HMQC) die HETCOR-eksperiment vervang. Die verandering is dat die direkte deteksie van  $^1\text{H}$  met direk gekoppelde  $^{13}\text{C}$ -kerne korreleer.<sup>(81)</sup> Deur om die  $^1\text{H}$ -kern direk te observeer in plaas van die  $^{13}\text{C}$ -kern het die sensitiwiteit 30 keer verhoog.<sup>(82)</sup> Met verdere verfynings aan die HMQC se lynbreedtes en lyn vorm het die HSQC-eksperiment ontstaan. Alhoewel die HMQC eksperiment dieselfde resultate lewer as HSQC en vinniger is lewer HSQC beter  $^{13}\text{C}$  resolusie wat van meer waarde is vir 'n groot hoeveelheid oorvleuelende pieke.<sup>(83)</sup>

### **2.3.2.3 Heterokern veelvoudige bindingskorrelasie (HMBC)**

Hierdie eksperiment is ook 'n indirekte deteksie eksperiment soos HSQC behalwe dat langafstandkorrelasies van  $^1\text{H}$  en  $^{13}\text{C}$  van twee na drie bindings ver waargeneem word.<sup>(83)-(85)</sup> Dit is 'n belangrike tegniek vir komplekse struktuur-opklaring omdat kwaternêre koolstowwe ook waargeneem word, en indirek word koolstof-koolstof bindings waargeneem.<sup>(56)</sup>

## **2.4 Verwysings**

- 1) Singh O. M., *J. Sci. Ind. Res.*, 2006, **65**, 957.
- 2) Calderon N., Chem H.Y. en Scott K.W., *Tetrahedron Lett.*, 1967, **34**, 3327.
- 3) Ivin K.J. en Mol J.C., *Olefin Metathesis Polymerization*; Academic Press: San Diego, CA, 1997.
- 4) Grubbs R.H., *Handbook of Metathesis*; Wiley-VCH : Weinheim, Germany, 2003.
- 5) Vougioukalakis G.C. en Grubbs R.H., *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 1746.
- 6) Tebbe F.N., Parshall G.W. en Reddy G.S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 3611.
- 7) Schrock R.R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **9**, 6577.
- 8) Katz D.J. en Acton S.J., *Tetrahedron Lett.*, 1976, **47**, 4247.
- 9) Murdzek J.S., *Organometallics*, 1987, **6**, 1373.

- 10) Schrock R.R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 3875.
- 11) Teng X., *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 10779.
- 12) Novak B.M. en Grubbs R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 960.
- 13) Novak B.M. en Grubbs R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 7542.
- 14) France M.B., Paciello R.A. en Grubbs R.H., *Macromol.*, 1993, **26**, 4739.
- 15) France M.B., Paciello R.A., Grubbs R.H. en McGrath D.V., *Macromol.*, 1993, **26**, 4742.
- 16) Nguyen S.T., Johnson L.K., Grubbs R.H. en Ziller J.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **114**, 3974.
- 17) Nguyen S.T., Johnson L.K., Grubbs R.H. en Ziller J.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 9858.
- 18) Schwab P., Grubbs R.H. en Ziller J.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 100.
- 19) Scholl M., Ding S., Lee C.W. en Grubbs R.H., *Org. Lett.*, 1999, **6**, 953.
- 20) Huang, J., Stevens, E.D., Nolan, S.P. and Petersen, J.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 2674
- 21) Scholl, M., Ding, S., Lee, C.W. and Grubbs, R.H., *Org. Lett.*, 1999, **1**, 953
- 22) Weskamp, T., Kohl, F.J., Hieringer, W., Gleich, D. and Herrmann, W.A., *J. Organomet. Chem.*, 1999, **582**, 362
- 23) Gessler S., Randl S. en Blechert S., *Tetrahedron lett.*, 2000, **41**, 9973.
- 24) Van der Schaaf P.A., Mühlbach A., Hafner A. en Kolly R., WO 99/29701, 1999.
- 25) Ledoux N., *Ruthenium olefin metathesis catalysts: tuning of the ligand environment*. PhD-thesis, (Universiteit Gent), 2007.
- 26) Denk K., Fridgen J. en Hermann W.A., *Adv. Synth. Catal.*, 2002, **344**, 666.
- 27) Jordaan M., *Experimental and Theoretical investigation of New Grubbs-type Catalysts for the Metathesis of Alkenes*. PhD-thesis (North-West University), 2007.
- 28) Huijsmans C.A.A., *Modelling and synthesis of Grubbs-type complexes with hemilabile ligands*. MSc-dissertation (North-West University), 2009.
- 29) Macomber R.S., *A complete introduction to modern NMR spectroscopy*, Wiley 1998. ISBN 0-471-15763-8
- 30) Skoog D.A., Holler F.J., en Crouch S.R., *Principles of instrumental analysis 6de uitgawe*, 2007. ISBN 0-495-01201-7
- 31) Rabi I.I., Millman S., Kusch P. en Zacharias J.R., *Phys. Rev.* 1939, **55**, 526.
- 32) Purcell E.M., Torrey H.C. en Pound R.V., *Phys. Rev.* 1946, **69**, 37.
- 33) Bloch F., Hansen W.W. en Packard M.E., *Phys. Rev.* 1946, **69**, 127.
- 34) Knight W.D., *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1259.
- 35) Proctor W.G. en Yu F.C., *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 717.
- 36) Dickinson W.C., *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 736.

- 37) Arnold J.T, Dharmatti S.S. en Packard M.E., *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 507.
- 38) Anderson W.W. en Arnold J.T., *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 497.
- 39) Arnold J.T., *Phys. Rev.*, 1956, **102**, 136.
- 40) Lauterbur P.C., *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 217.
- 41) Lauterbur P.C., *Nature.*, 1973, **242**, 190.
- 42) Lecture notes from Ampere Summer School in Basko Polje, Yugoslavia, September, 1971", later reprinted in *NMR and More in Honour of Anatole Abragam*, Eds. M. Goldman and M. Porneuf, Les editions de physique, Avenue du Hoggar, Zone Industrielle de Courtaboeuf, France (1994).
- 43) Aue W.P., Bartholdi E. en Ernst R.R., *J. Chem. Phys.*, 1976, **64**, 229.
- 44) Onbekend. 2012. KMR geskiedenis. [Web:] <http://winter.group.shef.ac.uk/crystal/projects-ug/sillitoe/html/history> [Datum besoek : 1 April 2012]
- 45) Mainz V.V., Basic nmr concepts, a guide for the modern laboratory, University of Illinois's, 2004.
- 46) Onbekend. 2012. KMR geskiedenis. [Web:] [http://www.dur.ac.uk/resources/SSNMR\\_three71](http://www.dur.ac.uk/resources/SSNMR_three71) [Datum besoek : 1 Februarie 2012]
- 47) Bruker topspin acquisition commands and parameters, reference for TopSpin 2.1, version 2.1.1
- 48) Onbekend. 2012. KMR geskiedenis. [Web:] [http://www.mic.ucla.edu/NMRperc20Handouts\\_t1-topspin1perc203\\_2perc201pl1](http://www.mic.ucla.edu/NMRperc20Handouts_t1-topspin1perc203_2perc201pl1) [Datum besoek : 5 Februarie 2012]
- 49) Onbekend. 2012. KMR geskiedenis. [Web:] [http://www.umich.edu/~chemnmr\\_docs\\_shim-lock](http://www.umich.edu/~chemnmr_docs_shim-lock) [Datum besoek : 10 Februarie 2012]
- 50) Onbekend. 2012. KMR geskiedenis. [Web:] [http://www.depts.washington.edu/eoopic/linkfiles/The\\_Basics\\_of\\_NMR.doc](http://www.depts.washington.edu/eoopic/linkfiles/The_Basics_of_NMR.doc) [Datum besoek : 8 Februarie 2012]
- 51) Onbekend. 2012. KMR geskiedenis. [Web:] [http://www.emory.edu/NMR\\_mysite06/NMRpercent20Course\\_all\\_book\\_041410](http://www.emory.edu/NMR_mysite06/NMRpercent20Course_all_book_041410) [Datum besoek : 6 Februarie 2012]
- 52) Arnold J.T., Dharmatti S.S. en Packard M.E., *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 507.
- 53) Bruker Avance, SGU Based Frequency generation, Beginners Guide, version 003.
- 54) J.N. Shoolery, Technical Information Bulletin, Vol.2, No. 3, Varian Associates, Palo Alto, CA, 1959.
- 55) Schaller R.B., *Anal. Chim. Acta*, 1995, **312**, 95.
- 56) Shoolery J.N. en Rogers M.T., *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 512.
- 57) Silverstein R.M., Webster F.X., en Kiemle D.J., *Spectrometric identification of organic compounds 7de uitgawe*, 2005, ISBN 0-471-39362-2
- 58) Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York, Breitmaier E., en Voelter W., 1972, Carbon-13.

- 59) *NMR Spectroscopy: High Resolution Methods and Applications in Organic Chemistry and Biochemistry*, VCH, New York, 1987
- 60) Sanders J.K.M. en Hunter B.K., *Modern NMR Spectroscopy: A Guide for Chemists*, 2nd ed., New York: Oxford, 1993
- 61) Harris R.K. en Mann B.E. (eds.), *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London, 1978.
- 62) Mason J. (ed.), *Multinuclear NMR*, Plenum Press, New York, 1987.
- 63) Verkade J.G. en Quin L.D. (eds.), *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, VCH, Deerfield Beach, FL, 1987.
- 64) Dickinson W.C., *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 717.
- 65) Gutowsky H.S., McCall D.W. en Slichter C.P., *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 589.
- 66) Garrou P.E., *Chem. Rev.*, 1981, **81**, 229.
- 67) Pidcock A., *Adv. Chem. Ser.*, 1982, **196**, 1.
- 68) Pregosin P.S. en Kunz R.W., *NMR Basic Principles Progr.*, 1979, **16**, 1.
- 69) Le Coq C. en Lallemand J.Y., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1981, **16**, 111.
- 70) Cookson D.J. en Smith B.E., *Org. Magn. Reson.*, 1981, **16**, 150.
- 71) Patt S.L. en Shoolery J.N., *J. Magn. Reson.*, 1982, **46**, 535.
- 72) Pegg D.T. en Bendall M.R., *J. Magn. Reson.*, 1982, **48**, 323.
- 73) Pegg D.T., Bendall M.R., en Doddrell D.M., *J. Magn. Reson.*, 1981, **44**, 238.
- 74) Pegg D.T., Bendall M.R. en Doddrell D.M., en Thomas D.M., *J. Magn. Reson.*, 1982, **46**, 43.
- 75) Doddrell D.M., Burum D.P. en Ernst R.R., *J. Magn. Reson.*, 1980, **39**, 163.
- 76) Doddrell D.M., Pegg D.T. en Randal M.R., *J. Magn. Reson.*, 1983, **48**, 323.
- 77) Nagayama K., Kumar A., Wüthrich K. en Ernst R.R., *J. Magn. Reson.*, 1980, **40**, 321.
- 78) Rance M., Sørensen O.W., Bodenhausen G., Wagner G., Ernst R.R. en Wüthrich K., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1984, **117**, 479.
- 79) Derome A. en Williamson M., *J. Magn. Reson.*, 1990, **88**, 117.
- 80) Bodenhausen G. en Ruben D.J., *Chem. Phys. Lett.*, 1980, **69**, 185.
- 81) Protein NMR spectroscopy, Principles and Practice, Academic Press 1996
- 82) Bax A., Ikura M., Kay L. E., Torchia D.A. en Tschudin R., *J. Magn. Reson.*, 1990, **86**, 304.
- 83) Onbekend. 2014. HSQC vs HMQC. [Web:] <http://u-of-o-nmr-facility.blogspot.com/2009/01/hmqc-vs-hsqc.html> [Datum besoek : 22 Maart 2014]
- 84) Onbekend. 2011. HMBC eksperimente. [Web:] <http://www.chem.ox.ac.uk/spectroscopy/nmr/acronyms> [Datum besoek : 11 Oktober 2013]

85) Bax A. en Summers M.F., *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 2093.