

# HOOFSTUK 4: RESULTATE

## 4.1 Bepaling van parameters

### 4.1.1 $^1\text{H}$

Die parameter SW is verander vanaf 11 dpm na 22.97 dpm. Die rede vir die verandering is dat die karbeensein (Ru=CH) wat bo 17 dpm voorkom ingesluit kan word. Die O1P-parameter (die middel van die spektrum) moes ook verander word na 10.1 dpm anders sou 'n breër standaard spektrum verkry word.

### 4.1.2 $^{13}\text{C}$

Die parameter SW is verander vanaf 238.9 dpm na 345 dpm. Alhoewel die karbeensein in die gebied ingesluit is, is dit steeds nie waargeneem nie. Schachner *et al.* het die NS van 15 000 gebruik, gevolglik is daar op 'n NS van 15104 skanderings besluit. Die opnametyd van die eksperiment was te lank, en gevolglik is alternatiewe oorweeg om die opnametyd te verkort. Deur van die instruksie SINO (sein-tot-geraasverhouding) gebruik te maak oor die karbeenseingebied kan die sterkte van die karbeensein bepaal word. Nadat die ontspanningstyd,  $d_1$ , verander is vanaf 1 sekonde na 2 sekondes is 'n SINO van 3.6 verkry. Die moontlikheid van ooropwekking is oorweeg en die ontspanningstydperk is verder na 4 sekondes verleng, met die SINO wat steeds op 3.6 gebly het. Verder was NOE opbouing (oordrag van polarisasie van een stel kerne na 'n ander stel kerne) onderdruk deur die pulsprogram "zgig" te gebruik (waar die proton-ontkoppelaar aan is gedurende die opname sowel as gedurende die ontspanningstyd). Die SINO was slegs 2.84. 'n Verdere poging om die tyd te verminder is deur van sagte pulse gebruik te maak. Deur parameter P0 (pulshoek) na 2.33  $\mu\text{s}$  te verander om 'n puls van 23.3° te gebruik. Alhoewel 'n SINO van 4.46 verkry is, was die spektra onbruikbaar weens die tekort aan genoegsame inligting en verdere verfynings sou nodig wees om meer eenduidige data te genereer. Laastens is die parameter TD verander vanaf 162840 na 8192, maar die basislyn was onintegreerbaar.

### 4.1.3 DEPT-135

Die parameter SW is verander vanaf 238.4 dpm na 306.7 dpm om die karbeensein waar te neem. Die TD0 parameter is ook verander vanaf 1 na 15. Hierdie parameter verander die

aantal kere wat die siklus uitgevoer word. 'n Enkele siklus bestaan uit 256 skanderings met die totale aantal skanderings 3840. Die rede hoekom daar van die lusfunksie gebruik gemaak word, is om die data na elke 256 skanderings te stoor om die moontlike verlies van data tot 'n minimum te beperk. Die opnametyd is vanaf 0.911 na 0.707 sekondes verander en dit was voldoende.

#### **4.1.4 COSY**

Die parameter SW is verander vanaf 13.35 dpm na 20.55 dpm. Die parameter d1 (ontspanningstyd) is verander vanaf 1.486 na 4.474 sekondes om volledige ontspanning toe te laat.

#### **4.1.5 HSQC**

F2 se SW is verander soos bogenoemde en F1 se SW is verander vanaf 165.63 dpm na 306.72 dpm sowel as d1 wat ook aangepas is soos in die COSY eksperiment.

#### **4.1.6 HMBC**

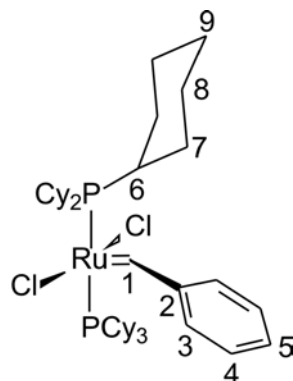
Die parameters van bogenoemde eksperiment is direk so toegepas.

### **4.2 Numering van strukture**

Weens simmetrie word nie al die atome in die strukture genommer nie. Die hoof tipe simmetrie wat in hierdie studie voorkom is molekulêre simmetrie. Vir simmetrie om moontlik te wees, moet die chemiese en magnetiese-ekwivalensie identies wees.

## 4.3 Resultate en bespreking

### 4.3.1 Grubbs 1 prekatalisator 1



Figuur 4.2 Grubbs 1 prekatalisator 1

Tabel 4.1 KMR-data<sup>a</sup> van prekatalisator 1

Proton/Koolstof	$\delta$ <sup>1</sup> H <sup>b</sup> (dpm)	J <sub>H</sub> (Hz)	$\delta$ <sup>13</sup> C <sup>b</sup> (dpm)
1	19.95 s		294.2 D
2	–		152.4 S
3	8.40 d	7.1	130.7 D
4	7.29 t	7.9	128.8 D
5	7.50 t	7.35	129.0 D
6	2.57 s		31.9 D
7	1.63 d	11.7	29.5 T
8	1.36 k	12.2	27.6 T
9	1.18 m		26.3 T

<sup>a</sup> <sup>1</sup>H-Spektrum: 600 MHz, <sup>13</sup>C-Spektrum: 150 MHz. Oplosmiddel CDCl<sub>3</sub>.

<sup>b</sup> Multiplisiteit word as volg aangedui: hoofletters dui op direkgekoppelde protone aan koolstowwe en kleinletters dui op die multiplisiteit wat waargeneem word op die spektra. S/s = Singulet, D/d = doeblet, T/t = triplet, k = kwartet, p = pentet, m = multiplet, dd= doeblet van doeblette, td = triplet van doeblette

<sup>c</sup> Protone kon nie onderskei of toegeken word nie

<sup>d</sup> Koolstowwe kon nie onderskei of toegeken word nie.

Die gekoördineerde PCy<sub>3</sub>-fosfor resonansein kom voor by 35.7 dpm en die OPCy<sub>3</sub>-piek kom voor by 50.26 dpm. Die karbeensein, C1, kom voor by 294.2 dpm en HSQC toon korrelasie na die proton, H1, by 19.95 dpm. Soos waargeneem vanuit <sup>13</sup>C-DEPT135 was dit moontlik om die katernêre koolstof by 152.4 dpm aan C2 toe te ken. Vanuit langafstand HMBC korrelasies van H1 en C2 met C3, 130.7 dpm. Vanuit die HSQC word C3 met 8.40 dpm, H3 gekorreleer. HMBC toon korrelasie tussen H3 met C4, 128.8 dpm en HSQC korreleer dit met 7.29 dpm, H4. Verder toon HMBC korrelasies van H4 met C5, 129.0 dpm en HSQC korreleer dit met 7.50 dpm, H5. C6-C9 kom in die alkaan gebied voor. DEPT135 is gebruik om C6 uit

te ken deur die opwaartse CH-piek, by 31.9 dpm en HSQC korreleer dit na 2.57 dpm, H6. Deur van HMBC gebruik te maak word die volgende korrelasies waargeneem H7 met C6 en H6 met 29.5 dpm. C7 word dan toegeken aan 29.5 dpm en HSQC toon korrelasie na 1.63 dpm, H7. Die twee koolstowwe wat oorbly is 27.6 dpm en die 26.3 dpm. Na die observasie van die proton tendens uit die COSY is dit duidelik dat H8 1.36 dpm is en H9 1.18 dpm. Die koolstowwe word dan soos volg toegeken C8, 27.6 dpm en C9, 26.3 dpm.

### Bespreking:

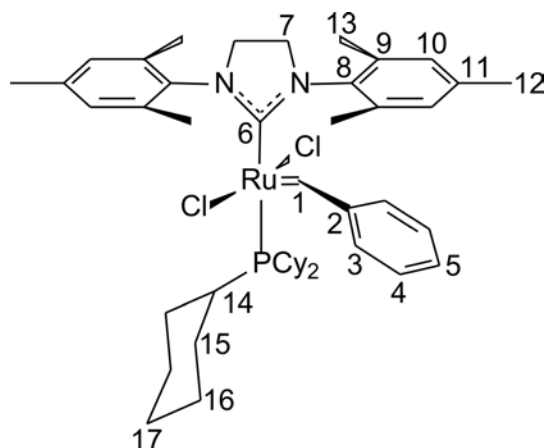
**Tabel 4.2 Vergelyking van eksperimentele en literatuurwaardes**

Proton/ Koolstof	Eksperimenteel $\delta^1\text{H}$ ( $J_{\text{H}}$ in Hz)	Literatuur $\delta^1\text{H}$ ( $J_{\text{H}}$ in Hz) <sup>1</sup>	Eksperimenteel $\delta^{13}\text{C}$ (dpm)	Literatuur $\delta^{13}\text{C}$ (dpm) <sup>1</sup>
1	19.95	20.02	294.2	294.7
2	–	–	152.4	153.1
3	8.40 (7.1)	8.44 (7.6)	130.7	131.2
4	7.29 (7.9)	–	128.8	129.4
5	7.50 (7.35)	7.33 (7.6)	129.0	129.7
6	2.57	2.62–2.58	31.9	32.4
7	1.63 (11.7)	1.77	29.5	28.2
8	1.36 (12.2)	1.46–1.39	27.6	30.0
9	1.18	1.25–1.16	26.3	26.9

Schwab *et al.* het hierdie prekatalisator in 1996 gesintetiseer alhoewel die oplosmiddel  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  was en op 'n 500 MHz KMR gekarakteriseer.<sup>(1)</sup> Die  $^{31}\text{P}$ -sein wat in hierdie studie waargeneem is by 35.7 dpm stem goed ooreen waarmee met 36.6 dpm wat deur Grubbs *et al.* gerapporteer is. Jordaan *et al.* het die  $\text{PCy}_3$ -fosforpiek waargeneem by 35.63 dpm.<sup>(2)</sup> Daar is egter 'n verskil in toekenning van C7 en C8. Dit is onbekend wat die eksperimente was wat deur Schwab *et al.* gebruik is maar uit die HMBC-korrelasies is daar sekerheid oor C7 se toekenning. Met die ooreenstemming van C9 met literatuur is die oorblywende koolstof C8.

### 4.3.2 Grubbs 2 prekatalisator 2

Die gekoördineerde  $\text{PCy}_3$ -fosfor kom voor by 29.04 dpm en die  $\text{OPCy}_3$ -piek kom voor by 50.09 dpm. Die eenvoudigste  $^{13}\text{C}$ -sein om te interpreteer is die karbeensein, C1, by 294.5 dpm en dit korreleer met, H1, 19.11 dpm. Deur om die  $^{13}\text{C}$ -DEPT135 te ondersoek word die kwaternêre koolstowwe by 220.6 dpm, 151.1 dpm, 138.3 dpm, 137.5 dpm, 137.2 dpm en 135.1 dpm waargeneem. HMBC toon langafstandkorrelasies tussen H1 en 151.2 dpm, C2, en 129.8 dpm, C3. HSQC korreleer C3 met 6.99 dpm, H3.



Figuur 4.3 Grubbs 2 prekatalisator 2

Tabel 4.3 KMR-data<sup>a</sup> van Grubbs 2 prekatalisator 2

Proton/Koolstof	$\delta$ <sup>1</sup> H <sup>b</sup> (dpm)	J <sub>H</sub> (Hz)	$\delta$ <sup>13</sup> C <sup>b</sup> (dpm)
1	19.11 s		294.5 D
2	–		151.2 S
3	6.99 s		129.8 D
4	7.32 t	7.2	127.8 D
5	7.06 s		126.4 D
6			220.6/220.1 S <sup>d</sup>
7	3.96/3.78 s <sup>c</sup>		52.1/51.2 T <sup>d</sup>
8	–		135.1/137.1 S <sup>d</sup>
9	–		137.5/137.2/138.3 S <sup>d</sup>
10	5.79 s		129.8 D
11	–		137.5/137.2/138.3 S <sup>d</sup>
12	1.88/2.33 s <sup>c</sup>		19.9/20.9 K <sup>d</sup>
13	1.88/2.33 s <sup>c</sup>		19.9/20.9 K <sup>d</sup>
14	2.17 k	11.2	31.3 D
15	0.77 m		27.7 T
16	1.49 m		26.0 T
17	0.97 m		28.9 T

<sup>a</sup> <sup>1</sup>H-Spektrum: 600 MHz, <sup>13</sup>C-Spektrum: 150 MHz. Oplosmiddel CDCl<sub>3</sub>.

<sup>b</sup> Multiplisiteit word as volg aangedui: hoofletters dui op direkgekoppelde protone aan koolstowwe en kleinletters dui op die multiplisiteit wat waargeneem word op die spektra. S/s = Singulet, D/d = doeblet, T/t = triplet, k = kwartet, p = pentet, m = multipliet, dd= doeblet van doeblette, td = triplet van doeblette

<sup>c</sup> Protone kon nie onderskei of toegeken word nie

<sup>d</sup> Koolstowwe kon nie onderskei of toegeken word nie.

COSY korreleer H3 met 7.32 dpm, H4, en die HSQC korrelasie is met 127.8 dpm, C4. HMBC-korrelasies korreleer H4 met 7.06 dpm, H5 en HSQC toon korrelasies met die koolstof by 126.4 dpm, C5. Die kwaternêre koolstof by 220.6/220.1 dpm is C6. Uit die <sup>13</sup>C-DEPT135 word die CH<sub>2</sub>-piek by 52.1/51.2 dpm aan C7 toegeken en uit HSQC korrelasies

word H7 aan 3.96 dpm en 3.78 dpm toegeken. HMBC korreleer die metielgroepe by 1.88 dpm en 2.29 dpm met 129.8 dpm, 138.3 dpm en 1.88 dpm met 129.8 dpm en 135.1 dpm. Omdat die koolstofpiek by 129.8 dpm die enigste nie-kwaternêre koolstof is, kan deur HSQC te gebruik H10 toegeken word as 5.79 dpm. HMBC korreleer H10 met 1.88 dpm en 2.29 dpm. Die HSQC korreleer hierdie twee protone met 19.9 dpm en 20.9 dpm. Hierdie is die metieltoekennings C12 en C13. Daar kan nie onderskeid getref word tussen hierdie twee metielgroepe nie. Die HMBC korrelasies van C12 en C13 toon korrelasies na koolstowwe 137.2 dpm en 137.5 dpm wat dus C9 en C11 is en soos vir C12 en C13 kon daar nie onderskeid getref word nie. Vanuit die DEPT135 is daar slegs een opwaartse (CH) piek in die alkaangebied by 31.3 dpm en is dus C14. HSQC korreleer 2.17 dpm, H14, met C14. Vanuit COSY korrelasies met H14 word 0.77 dpm, H15, waargeneem. HSQC korreleer H15 met 27.7 dpm, C15. HMBC toon 'n enkele korrelasie vanaf H15 na 1.49 dpm, H16. HSQC dui aan dat C16 26.0 dpm is. COSY korreleer H16 met 0.97 dpm, H17 en HSQC korreleer dit met 28.9 dpm.

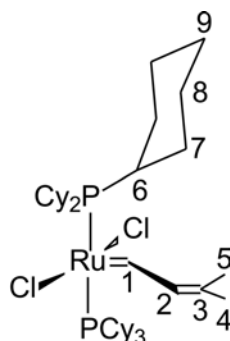
**Bespreking:**
**Tabel 4.4 Vergelyking van eksperimentele en literatuurwaardes**

Proton/Koolstof	Eksperimenteel $\delta$ $^1\text{H}$ ( $J_{\text{H}}$ in Hz)	Literatuur $\delta$ $^1\text{H}$ ( $J_{\text{H}}$ in Hz) <sup>(4)</sup>
1	19.11	19.16
3	6.99	6.90
4	7.32	7.10
5	7.06	7.40
7	3.78/3.78	–
10	5.79	6.28
12	1.88/2.29	1.90
13	1.88/2.29	2.28
14	2.17	–
15	0.77	–
16	1.49	–
17	0.97	–

Die eerste keer wat hierdie prekatalisator deur Scholl *et al.* gesintetiseer is, is dit onvoldoende gekarakteriseer deur van integrasie gebruik te maak.<sup>(3)</sup> Gallagher *et al.* het 'n lae temperatuur studie gedoen in  $\text{CDCl}_3$ .<sup>(4)</sup> Alhoewel die eksperimente op 'n laer resolusie KMR (300 MHz) gedoen is, het die verlaagde temperature die gewenste resultate gelewer. Daar is ongelukkig slegs na  $^1\text{H}$ -verskuiwings gekyk. Die pieke wat verskil is H4 en H5. Die resolusie van die COSY is te laag om die bevindinge te ondersteun maar die HMBC dien as ondersteuning. Scholl *et al.* het die fosfor verskuiwing van die  $\text{PCy}_3$ -ligand gerapporteer as 31.41 dpm terwyl Jordaan *et al.* die verskuiwing as 28.92 dpm gerapporteer het.<sup>(2)</sup> Hierdie

studie het egter gevind dat die PCy<sub>3</sub>-fosfor-verskuiwing by 29.04 dpm voorkom. Hierdie waarde stem goed ooreen met die waarde van Jordaan alhoewel dit met meer as 2 dpm van Scholl verskil. Daar word nie genoem of Scholl *et al.* 'n verwysingstandaard gebruik het nie. Die verskuiwing kan moontlik toegeskryf word aan die oplosmiddel, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, wat gebruik is.

### 4.3.3 Grubbs 1-tipe prekatalisator 3



Figuur 4.4 Grubbs 1-tipe prekatalisator 3

Tabel 4.5 KMR-data<sup>a</sup> van Grubbs 1-tipe prekatalisator 3

Proton/Koolstof	$\delta$ <sup>1</sup> H <sup>b</sup> (dpm)	J <sub>H</sub> (Hz)	$\delta$ <sup>13</sup> C <sup>b</sup> (dpm)
1	19.23 d	11.2	288.0 D
2	7.88 d	11.3	146.6 D
3	–	–	133.7 S
4	1.50 k / 1.24 m <sup>c</sup>	12.4	20.2/27.7/28.7 T <sup>d</sup>
5	1.50 k / 1.24 m <sup>c</sup>	12.4	20.2/27.7/28.7 T <sup>d</sup>
6	2.52 s	–	31.6 D
7	1.42 k	11.9	29.4 T
8	1.66 d	9.4	26.4 T
9	1.20 m	–	20.2/27.7/28.7 T <sup>d</sup>

<sup>a</sup> <sup>1</sup>H-Spektrum: 600 MHz, <sup>13</sup>C-Spektrum: 150 MHz. Oplosmiddel CDCl<sub>3</sub>.

<sup>b</sup> Multiplisiteit word as volg aangedui: hoofletters dui op direkgekoppelde protone aan koolstowwe en kleinletters dui op die multiplisiteit wat waargeneem word op die spektra. S/s = Singulet, D/d = doeblet, T/t = triplet, k = kwartet, p = pentet, m = multipliet, dd= doeblet van doeblette, td = triplet van doeblette

<sup>c</sup> Protone kon nie onderskei of toegeken word nie

<sup>d</sup> Koolstowwe kon nie onderskei of toegeken word nie.

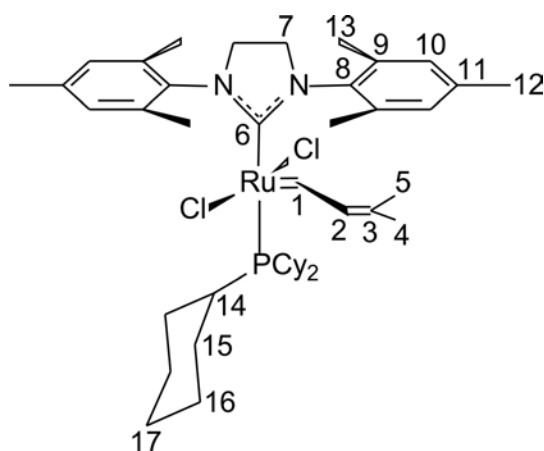
Die gekoördineerde PCy<sub>3</sub>-fosforseen kom voor by 24.08 dpm en die OPCy<sub>3</sub>-piek kom voor by 55.08 dpm. HSQC korreleer 19.23 dpm, H1, met 288.0 dpm, C1. HMBC korreleer H1 met 146.6 dpm en 133.7 dpm. Vanuit die <sup>13</sup>C-DEPT135 word waargeneem dat 146.6 dpm, C2 'n

CH-piek is en 7.88 dpm, H2, word met behulp van HSQC toegeken. 133.7 dpm is kwaternêr en is dus C3. COSY korreleer 7.88 dpm, H2 na 1.50 dpm en 1.24 dpm word aan H4 en H5 toegeken. Daar kan nie onderskeid getref word tussen H4 en H5 nie sowel as dat die koolstoftoekennings ook nie gemaak kan word nie.  $^{13}\text{C}$ -DEPT135 dui 'n CH-resonanssein by 31.6 dpm, C6 en HSQC toon korrelasie na 2.52 dpm, H6. COSY korreleer H6 met 1.42 dpm, H7 en HSQC korreleer dit met 29.4 dpm, C7. COSY toon verdere korrelasies van H7 na 1.66 dpm, H8, en HSQC korreleer H8 met 26.4 dpm, C8. Verder deur om van COSY gebruik te maak word 1.20 dpm aan H9 toegeken. Hierdie koolstofatoom kon nie uitgeken word nie weens die afwesigheid van die nodige korrelasies.

### Bespreking:

Daar kon nie onderskeid tussen die metielgroepe se koolstowwe getref word nie. Indien die spektraalwydte verminder word sodat net die alkaan gebied waargeneem word kon daar dalk onderskeid getref word as gevolg van die hoër sensitiviteit.

### 4.3.4 Grubbs 2-tipe prekatalisator 4



Figuur 4.5 Grubbs 2-tipe prekatalisator 4

Tabel 4.6 KMR-data<sup>a</sup> van Grubbs 2-tipe prekatalisator 4

Proton/Koolstof	$\delta$ $^1\text{H}^b$ (dpm)	$J_{\text{H}}$ (Hz)	$\delta$ $^{13}\text{C}^b$ (dpm)
1	19.03 s	–	<sup>d</sup>

<sup>a</sup>  $^1\text{H}$ -Spektrum: 600 MHz,  $^{13}\text{C}$ -Spektrum: 150 MHz. Oplosmiddel  $\text{CDCl}_3$ .  
<sup>b</sup> Multiplisiteit word as volg aangedui: hoofletters dui op direk gekoppelde protone aan koolstowwe en kleinletters dui op die multiplisiteit wat waargeneem word op die spektra. S/s = Singulet, D/d = doeblet, T/t = triplet, k = kwartet, p = pentet, m = multiplet, dd= doeblet van doeblette, td = triplet van doeblette  
<sup>c</sup> Protone kon nie onderskei of toegeken word nie  
<sup>d</sup> Koolstowwe kon nie onderskei of toegeken word nie.

Karbeen sein (1) word toegeken aan 19.03 dpm.

### Bespreking:

**Tabel 4.7 Vergelyking van eksperimentele en literatuurwaardes**

Proton/Koolstof	Eksperimenteel $\delta$ $^1\text{H}$ ( $J_{\text{H}}$ in Hz)	Literatuur $\delta_{\text{H}}$ ( $J_{\text{H}}$ in Hz)
1	19.03	19.16

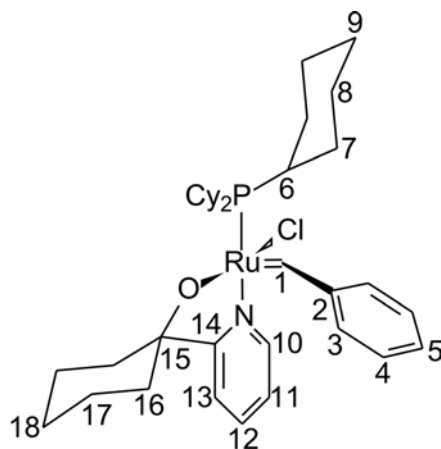
Chatterjee *et al.* het hierdie prekatalisator gekarakteriseer op 'n 400 MHz KMR in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .<sup>(5)</sup> Slegs integrasie is gebruik om toekennings te maak. Weens swak spektra kon verdere toekennings nie in hierdie studie gemaak word nie. Hierdie prekatalisator was as 'n gesmelte eenheid ontvang en was dus mees moontlik aan hoë temperature blootgestel. Daar was wel 'n karbeen sein waargeneem wat nie baie verskil van die literatuurwaarde nie. Weens die ontbindings produkte wat teenwoordig was sowel as die tekort aan korrelasies kon verdere karakterisering nie plaasvind nie. Die  $^{31}\text{P}$ -waarde kon nie bekom word om met die literatuur waarde van 28.05 dpm te vergelyk nie.

### 4.3.5 Grubbs 1-tipe prekatalisator 5

**Opbrengs:** 0.45 g (61%).

**IR-spektrum:** 3372, 2924, 2849, 1866, 1595, 1445, 1259, 848, 796 en 727  $\text{cm}^{-1}$

**Massa-spektrum:** (APCI):  $m/z$  260 ( $[\text{M}^+ + \text{H}]$ )



**Figuur 4.6 Grubbs 1-tipe prekatalisator 5**

Tabel 4.8 KMR-data<sup>a</sup> van Grubbs 1-tipe prekatalisator 5

Proton/Koolstof	$\delta$ <sup>1</sup> H <sup>b</sup> (dpm)	J <sub>H</sub> (Hz)	$\delta$ <sup>13</sup> C <sup>b</sup> (dpm)
1	17.75 d	17.1	271.1 D
2	–	–	156.3 S
3	7.02 t <sup>c</sup>	7.2	127.5/118.6 D <sup>d</sup>
4	6.96 t <sup>c</sup>	7.1	121.5 D <sup>d</sup>
5	7.43 t <sup>c</sup>	7.1	135.4 D <sup>d</sup>
6	2.35 k	12.2	33.0 D
7	1.78 m	–	27.8 T
8	2.09 t	15.2	29.1 T
9	1.26 m	–	21.8/26.0/26.4 <sup>d</sup>
10	9.04 s	–	150.7 D
11	6.96 t <sup>c</sup>	7.1	121.5 D <sup>d</sup>
12	7.43 t	7.1	135.4 D <sup>d</sup>
13	7.22 t	7.1	127.5/118.6 D <sup>d</sup>
14	–	–	175.7 S
15	–	–	88.3 S
16	1.63/0.82 m <sup>c</sup>	–	21.8/25.9/26.4 <sup>d</sup>
17	1.12-2.39 <sup>c</sup>	–	21.8/25.9/26.4 <sup>d</sup>
18	1.12-2.39 <sup>c</sup>	–	21.8/25.9/26.4 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> <sup>1</sup>H-Spektrum: 600 MHz, <sup>13</sup>C-Spektrum: 150 MHz. Oplosmiddel CDCl<sub>3</sub>.

<sup>b</sup> Multiplisiteit word as volg aangedui: hoofletters dui op direk gekoppelde protone aan koolstowwe en kleinletters dui op die multiplisiteit wat waargeneem word op die spektra. S/s = Singulet, D/d = doeblet, T/t = triplet, k = kwartet, p = pentet, m = multiplet, dd= doeblet van doeblette, td = triplet van doeblette

<sup>c</sup> Protone kon nie onderskei of toegeken word nie

<sup>d</sup> Koolstowwe kon nie onderskei of toegeken word nie.

<sup>31</sup>P lewer 'n sein by 40.26 dpm vir die gekoördineerde PCy<sub>3</sub>-groep en die OPCy<sub>3</sub>-groep kom voor by 50.30 dpm. Die karbeensein kom voor by 271.1 dpm, C1, en 17.75 dpm, H1. Uit <sup>13</sup>C-DEPT135 word getoon dat die volgende katernêre koolstowwe is: 175.7 dpm, 156.3 dpm en 88.3 dpm. HMBC toon korrelasies tussen H1 en 156.3 dpm, C2 en 127.5 dpm, C3. HSQC korreleer 7.02 dpm, H3, met C3 sowel as met 118.6 dpm. HMBC korreleer H3 en 121.5 dpm, C4, en HSQC korreleer 6.96 dpm, H4, met C4. COSY korreleer H4 met 7.43 dpm, H5. C5 word toegeken aan 135.4 dpm. DEPT135 verifieer dat die piek by 33.0 dpm, 'n CH-piek is, C6, en HSQC korreleer 2.35 dpm, H6, met C6. Verder word 27.8 dpm, C7 met 1.78 dpm, H7 en 29.1 dpm, C8 met 2.09 dpm, H8 deur middel van COSY en HMBC gekorreleer. H9, 1.26 dpm word met behulp van COSY toegeken maar C9 kon nie uitgeken word nie. HSQC toon korrelasie tussen 9.04 dpm, H10 met 150.7 dpm C10. Die korrelasies van 11-13 kon nie onderskei word van 3-5 nie maar die volgende afleidings is uit HMBC en COSY gemaak, naamlik dat HMBC 'n proton-korrelasie van 7.02 dpm na 150.7 dpm toon maar COSY-korrelasies dui slegs een korrelasie aan. H10 korreleer met 6.95 dpm H11 en C11 word as 121.5 dpm toegeken. Verder word H12, 7.43 dpm met COSY korrelasies toegeken en

laastens 7.22 dpm, H13. HSQC ken 135.4 dpm toe aan C12 en 127.5/118.6 dpm aan C13. C14 word toegeken aan die kwaternêre koolstof by 175.7 dpm. 88.3 dpm is dan C15. HMBC toon dan korrelasies na 1.63 dpm en 0.82 dpm. Weens swak korrelasies kon daar nie onderskeid getref word nie en verdere toekennings kon ook nie gemaak word nie.

### Bespreking:

**Tabel 4.9 Vergelyking van eksperimentele en literatuurwaardes**

Proton /Koolstof	Eksperimenteel $\delta^1\text{H}$ ( $J_{\text{H}}$ in Hz)	Literatuur $\delta^1\text{H}$ ( $J_{\text{H}}$ in Hz) <sup>(2)</sup>	Literatuur $\delta^1\text{H}$ ( $J_{\text{H}}$ in Hz) <sup>(6)</sup>
1	17.75	17.85	17.30
3	7.02	7.08	–
4	6.96	6.96	7.25
5	7.43	7.38	7.71
6	2.35	–	2.44
7	1.78	–	2.44-0.85
8	2.09	–	2.44-0.85
9	1.26	–	2.44-0.85
10	9.04	8.95	9.14
11	6.96	6.90	–
12	7.43	6.96	–
13	7.22	7.02	–

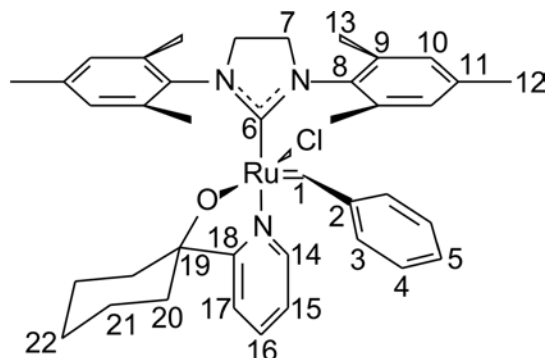
Die PCy<sub>3</sub>-groep varieer vanaf dit wat deur Jordaan *et al.* 41.5 dpm, en Denk *et al.* wie 49.8 dpm verkry het, teenoor die 40.26 dpm wat eksperimenteel in hierdie verkry is.<sup>(2)(6)</sup> 'n Moontlike verklaring vir die verskuiwing van 49.8 dpm wat deur Denk *et al.* gerapporteer is dat die eksperiment moontlik eers aan die einde uitgevoer is en dat die OPCy<sub>3</sub> van die ontbinde prekatalisator waargeneem was. In hierdie studie kom die OPCy<sub>3</sub> by 50.3 dpm voor. Die verskuiwings vir H1 stem goed ooreen met literatuurwaardes. Die koppelings-konstante stem ook goed ooreen - 17.6 Hz teenoor dié wat deur Denk *et al.* verkry het van 17.2 Hz. Weens die swak COSY- en HSQC-korrelasies in die 0-3 dpm H<sup>1</sup>- en 20-50 dpm C<sup>13</sup>-gebied kon die volledige karakterisering nie gedoen word nie. 11-13 se verskuiwings varieer van die gepubliseerde data maar dit is omdat in die literatuur nie HSQC- of HMBC-eksperimente gedoen is om die verskuiwings te bevestig nie.

### 4.3.6 Grubbs 2-tipe prekatalisator 6

**Opbrengs:** 0.60 g (77%).

**IR-spektrum:** 3369, 2927, 2852, 1601, 1442, 1259, 1138, 1033, 967, 853, 718, 687 en 565 cm<sup>-1</sup>

**Massa-spektrum:** (APCI):  $m/z$  260 ( $[M^+ + H]$ )



**Figuur 4.7** Grubbs 2-tipe prekatalisator 6

Die karbeensein, C1, kom voor by 287.1 dpm en 18.00 dpm, H1. Uit die  $^{13}\text{C}$ -DEPT135 word die volgende kwaternêre koolstowwe waargeneem: 214.7 dpm, 166.0 dpm, 153.3 dpm, 139.1 dpm, 137.6 dpm, 84.6 dpm en 72.6 dpm. Uit HMBC korrelasies word 153.3 dpm met H1 gekorreleer word toegeken aan C2. HMBC korreleer 6.93 dpm, H3, met C2 en HSQC korreleer H3 met 128.8 dpm, C3. Verder toon die COSY korrelasies tussen 7.33 dpm, H4, met H3 en HSQC korreleer H4 met 126.1 dpm, C4. COSY korreleer H4 met 7.67 dpm, H5, en HSQC korreleer H5 met 136.8 dpm, C5.  $^{13}\text{C}$ -DEPT135 toon dat 214.7 dpm 'n kwaternêre koolstof is en toegeken word aan C6. Die  $\text{CH}_2$ -piek by 51.2 dpm, C7, word deur DEPT135 geverifieer en HSQC korreleer 4.00 dpm, H7 met C7. Vanuit HMBC word die korrelasies van C6 en C7 na 166.0 dpm, C8, en 136.6/137.6/139.1 dpm, C9 waargeneem. Die koolstof by 129.1 dpm, C10, is die enigste nie-kwaternêre koolstof en korreleer na 6.71 dpm, H10. C9 en C11 is kwaternêre koolstowwe by 136.6 dpm, 137.6 dpm en 139.1 dpm maar geen definitiewe toekenning kon gemaak word nie. Dieselfde geld vir die metielgroepe by 2.18 dpm, 2.42 dpm en 2.59 dpm H13 en H12, wat met 19.3 dpm en 20.9 dpm C12 en C13, korreleer. HSQC toon korrelasies tussen 9.46 dpm, H14, en 149.7 dpm, C14. COSY korreleer H14 met 6.85 dpm, H15. HSQC toon korrelasies tussen H15 en 120.3 dpm, C15. Verder korreleer COSY H15 met 7.17 dpm, H16, en HSQC korreleer H16 met 134.8 dpm, C16. Deur om van HMBC gebruik te maak en met verifikasie deur COSY is H17 toegeken aan 8.49 dpm en HSQC korreleer H17 met 147.4 dpm, C17.  $^{13}\text{C}$ -DEPT135 toon dat 175.6 dpm 'n kwaternêre koolstof is en toegeken word aan C18. C19 is ook 'n kwaternêre koolstof en word aan 72.6 dpm toegeken. HMBC toon korrelasies tussen C19 en H20 met 1.66 dpm en COSY toon korrelasies met 1.07 dpm H21. Weens swak HSQC korrelasies kon koolstof toekennings nie gemaak word nie.

Tabel 4.10 KMR-data<sup>a</sup> van Grubbs 2-tipe prekatalisator 6

Proton/Koolstof	$\delta$ <sup>1</sup> H <sup>b</sup> (dpm)	J <sub>H</sub> (Hz)	$\delta$ <sup>13</sup> C <sup>b</sup> (dpm)
1	18.00 (s)	–	287.1 D
2	–	–	153.3 S
3	6.93 d	–	128.8 D
4	7.33 d	7.7	126.1 D
5	7.67 t	7.7	136.8 D
6	–	–	214.7 S
7	4.00 m	–	51.2 T
8	–	–	166.0 S
9	–	–	136.6/137.6/139.1 S <sup>d</sup>
10	6.71 s	–	129.1 D
11	–	–	136.6/137.6/139.1 S <sup>d</sup>
12	2.18/2.42/2.59 s <sup>c</sup>	–	20.9 K/-/19.3 K <sup>d</sup>
13	2.18/2.42/2.59 s <sup>c</sup>	–	20.9 K/-/19.3 K <sup>d</sup>
14	9.46 d	5.4	149.7 D
15	6.85 t	6.3	120.3 D
16	7.17 m	–	134.8 D
17	8.49 d	4.5	147.4 D
18	–	–	175.6 S
19	–	–	72.6 S
20	1.66 m	–	38.5/37.8/34.1/19.8/ 20.4/22.6/22.3 <sup>d</sup>
21	1.07 m	–	38.5/37.8/34.1/19.8/ 20.4/22.6/22.3 <sup>d</sup>
22	1.83-0.86 <sup>c</sup>	–	38.5/37.8/34.1/19.8/ 20.4/22.6/22.3 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> <sup>1</sup>H-Spektrum: 600 MHz, <sup>13</sup>C-Spektrum: 150 MHz. Oplosmiddel CDCl<sub>3</sub>.

<sup>b</sup> Multiplisiteit word as volg aangedui: hoofletters dui op direk gekoppelde protone aan koolstowwe en kleinletters dui op die multiplisiteit wat waargeneem word op die spektra. S/s = Singulet, D/d = doeblet, T/t = triplet, k = kwartet, p = pentet, m = multipliet, dd= doeblet van doeblette, td = triplet van doeblette

<sup>c</sup> Protone kon nie onderskei of toegeken word nie

<sup>d</sup> Koolstowwe kon nie onderskei of toegeken word nie.

### Bespreking:

Daar is sekere ooreenstemmings met die literatuur en ander wat weer grootliks varieer.<sup>(2)</sup> Die redes hiervoor is alreeds bo by Grubbs 1-tipe prekatalisator 5 bespreek.

Tabel 4.11 Vergelyking van eksperimentele en literatuurwaardes

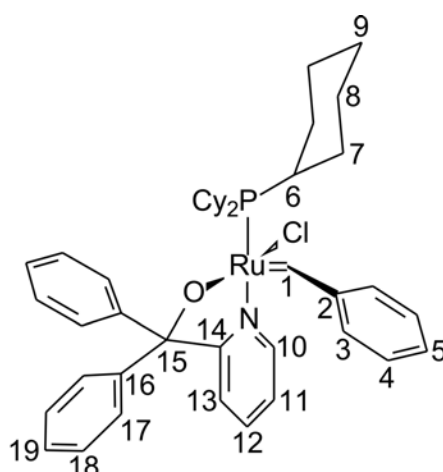
Proton/ Koolstof	Eksperimenteel $\delta^1\text{H}$ ( $J_{\text{H}}$ in Hz)	Literatuur $\delta^1\text{H}$ ( $J_{\text{H}}$ in Hz) <sup>(2)</sup>
1	18.00	17.96
3	6.93	7.24
4	7.33	6.88
5	7.67	7.04 – 7.15
7	4.00	3.85
10	6.71	6.66/6.88
12	2.18/2.42/2.59	2.15
13	2.18/2.42/2.59	2.40/2.55
14	9.46	9.55
15	6.85	6.78
16	7.17	7.04 – 7.15
17	8.49	6.60
20	1.66	1.25
21	1.07	1.45
22	1.83-0.86	1.65

### 4.3.7 Grubbs 1-tipe prekatalisator 7

**Opbrengs:** 0.20 g (24%).

**IR-spektrum:** 3352, 2923, 2848, 1904, 1591, 1442, 1165, 1003, 888, 849, 755, 700, 660 en 638  $\text{cm}^{-1}$

**Massa-spektrum:** (MALDI TOF):  $m/z$  766 ( $[\text{M}^+ - \text{H}]$ )



Figuur 4.8 Grubbs 1-tipe prekatalisator 7

Tabel 4.12 KMR-data<sup>a</sup> van Grubbs 1-tipe prekatalisator 7

Proton/Koolstof	$\delta$ <sup>1</sup> H <sup>b</sup> (dpm)	J <sub>H</sub> (Hz)	$\delta$ <sup>13</sup> C <sup>b</sup> (dpm)
1	17.58 d	17.4	278.2 D
2	–	–	154.1 S
3	7.08 d	7.5	124.5 D
4	6.50 d	7.5	128.5 D
5	6.96-7.33 <sup>c</sup>	–	134.7/129.0/128.2/128.1/ 127.9/1271/126.1 <sup>d</sup>
6	0.83-2.33 <sup>c</sup>	–	35.5/33.7 D
7	0.83-2.33 <sup>c</sup>	–	29.3/27.8/26.9/26.3 <sup>d</sup>
8	0.83-2.33 <sup>c</sup>	–	29.3/27.8/26.9/26.3 <sup>d</sup>
9	0.83-2.33 <sup>c</sup>	–	29.3/27.8/26.9/26.3 <sup>d</sup>
10	9.60 s	–	150.8 D
11	7.10 m	–	121.5 D
12	6.74 d	7.6	122.6 D
13	7.31 m	–	134.7 D
14	–	–	171.6 S
15	–	–	95.7 S
16	–	–	145.4/149.0 S <sup>d</sup>
17	6.96 m	–	126.7 D
18	6.96-7.33 <sup>c</sup>	–	134.7/129.0/128.2/128.1/ 127.9/1271/126.1 <sup>d</sup>
19	6.96-7.33 <sup>c</sup>	–	134.7/129.0/128.2/128.1/ 127.9/1271/126.1 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> <sup>1</sup>H-Spektrum: 600 MHz, <sup>13</sup>C-Spektrum: 150 MHz. Oplosmiddel CDCl<sub>3</sub>.

<sup>b</sup> Multiplisiteit word as volg aangedui: hoofletters dui op direk gekoppelde protone aan koolstowwe en kleinletters dui op die multiplisiteit wat waargeneem word op die spektra. S/s = Singulet, D/d = doeblet, T/t = triplet, k = kwartet, p = pentet, m = multiplet, dd= doeblet van doeblette, td = triplet van doeblette

<sup>c</sup> Protone kon nie onderskei of toegeken word nie

<sup>d</sup> Koolstowwe kon nie onderskei of toegeken word nie.

Die gekoördineerde PCy<sub>3</sub>-sein kom voor by 40.43 dpm en die OPCy<sub>3</sub>-piek kom voor by 50.21 dpm. Die karbeen-piek kom voor by 17.58 dpm, H1, en HSQC korreleer dit met 278.2 dpm, C1. <sup>13</sup>C-DEPT135 toon die volgende kwaternêre koolstowwe aan: 171.6 dpm, 154.1 dpm, 149.0 dpm, 145.4 dpm en 95.7 dpm. HMBC korreleer H1 met 154.1 dpm, 124.5 dpm en 7.08 dpm. Dus is 154.1 dpm, C2, en 124.5 dpm, C3. HSQC korreleer 7.08 dpm, H3, met C3. HSQC korreleer H4 met 128.5 dpm, C4. <sup>13</sup>C-DEPT135 toon aan dat C6 die CH-piek is wat by 35.5 dpm en 33.7 dpm voorkom. Die res van die pieke kon nie toegeken word met behulp van HSQC nie. HSQC korreleer 9.60 dpm, H10, met 150.8 dpm, C10. COSY korreleer H10 met 7.10 dpm, H11. HSQC toon korrelasie tussen H11 met 121.5 dpm, C11. HMBC toon korrelasie van H10 met 122.6 dpm, C12, en HSQC korreleer 7.31 dpm, H12 met C12. COSY korreleer H12 met 6.74 dpm, H13, en HSQC korreleer H13 met 134.7 dpm, C13. Die kwaternêre koolstof 171.6 dpm word aan C14 toegeken. C15 word toegeken aan 95.7 dpm. <sup>13</sup>C-DEPT135 dui dat kwaternêre koolstowwe by 149.0 dpm en

145.4 dpm en omdat daar geen ander kwaternêre koolstowwe is nie moet een van hierdie koolstowwe C16 wees. HMBC vertoon korrelasies van 6.96 dpm, H17 met C16. HSQC korreleer H17 met 126.7 dpm, C17. 18 en 19 kon nie toegeken word nie weens swak spektra en oorvleuelende pieke.

**Bespreking:****Tabel 4.13 Vergelyking van eksperimentele en literatuurwaardes**

Proton/ Koolstof	Eksperimenteel $\delta$ $^1\text{H}$ ( $J_{\text{H}}$ in Hz)	Literatuur $\delta$ $^1\text{H}$ ( $J_{\text{H}}$ in Hz) <sup>(2)</sup>
1	17.58	17.63
3	7.08	6.54
4	6.50	7.01
5	6.96-7.33	7.20
10	9.60	9.61
11	7.10	7.14
12	6.74	7.34
13	7.31	6.78
17	6.96	7.10/7.27
18	6.96-7.33	7.01/7.27
19	6.96-7.33	7.34

Die seine varieer grootliks. Die resultate is verkry vanuit die KMR-eksperimente en word ondersteun deur verskillende eksperimente.

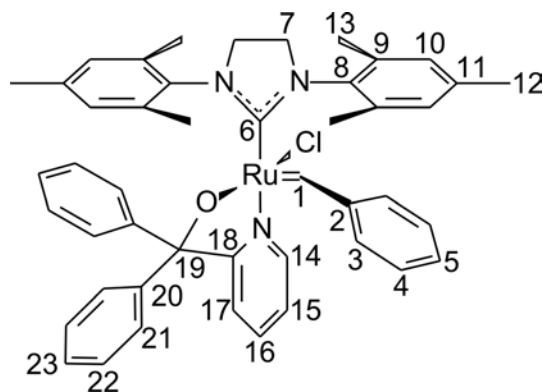
### 4.3.8 Grubbs 2 tipe prekatalisator 8

**Opbrengs:** 0.39 g (45%).

**IR-spektrum:** 2916, 1597, 1482, 1410, 1261, 1022, 851, 760, 698, 638 en 577  $\text{cm}^{-1}$

**Massa-spektrum:** (APCI):  $m/z$  793.2 ( $\text{M}^+$ )

Die karbeensein, H1, kom voor by 17.15 dpm en 291.7 dpm, C1.  $^{13}\text{C}$ -DEPT135 toon die volgende kwaternêre koolstowwe: 214.4 dpm, 171.2 dpm, 151.5 dpm, 149.7 dpm, 146.0 dpm, 143.5 dpm, 139.2 dpm, 137.3 dpm en 93.1 dpm. HMBC korreleer H1 met 149.8dpm en 149.7 dpm, C2, en 126.2 dpm, C3. HSQC korreleer 6.73 dpm, H3 met C3. COSY vertoon korrelasies tussen H3 en 7.02 dpm, H4. Verder korreleer COSY H4 met 6.64 dpm, H5, en HSQC korreleer H5 met 128.3 dpm, C5. HMBC korreleer H1 met 214.4 dpm, C6.  $^{13}\text{C}$ -DEPT135 toon dat die piek by 51.3 dpm, C7, 'n  $\text{CH}_2$  is weens die afwaartse piek. HSQC korreleer 4.00 dpm, H7 met C7.



Figuur 4.9 Grubbs 2-tipe prekatalisator 8

Tabel 4.14 KMR-data<sup>a</sup> van Grubbs 2-tipe prekatalisator 8

Proton/Koolstof	$\delta$ <sup>1</sup> H <sup>b</sup> (dpm)	J <sub>H</sub> (Hz)	$\delta$ <sup>13</sup> C <sup>b</sup> (dpm)
1	17.15 s	–	291.7 D
2	–	–	149.8/149.7 S <sup>d</sup>
3	6.73 t	7.5	126.2 D
4	7.02 t	–	129.6/127.8/127.2/126.9/126.8/126.1 <sup>d</sup>
5	6.64 s	–	128.3 D
6	–	–	214.4 S
7	4.00 m	–	51.3 T
8	–	–	146.0/139.2/137.3 S <sup>d</sup>
9	–	–	146.0/139.2/137.3 S <sup>d</sup>
10	6.98/7.12 m <sup>c</sup>	–	126.5/128.8 D
11	–	–	146.0/139.2/137.3 S <sup>d</sup>
12	2.24/2.66 s <sup>c</sup>	–	19.0/20.9 K <sup>d</sup>
13	2.24/2.66 s <sup>c</sup>	–	19.0/20.9 K <sup>d</sup>
14	9.66 d	5.3	151.5 D
15	6.81 m	–	128.8 D
16	6.41 d	7.6	122.3 D
17	7.15 m	–	133.9 D
18	–	–	171.2 S
19	–	–	93.1 S
20	–	–	143.5 S
21	6.98 m	–	129.6/127.8/127.2/ 126.9/126.8/126.1 <sup>d</sup>
22	6.58-7.34 <sup>c</sup>	–	129.6/127.8/127.2/126.9/126.8/126.1 <sup>d</sup>
23	6.58-7.34 <sup>c</sup>	–	129.6/127.8/127.2/126.9/126.8/126.1 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> <sup>1</sup>H-Spektrum: 600 MHz, <sup>13</sup>C-Spektrum: 150 MHz. Oplosmiddel CDCl<sub>3</sub>.

<sup>b</sup> Multiplisiteit word as volg aangedui: hoofletters dui op direk gekoppelde protone aan koolstowwe en kleinletters dui op die multiplisiteit wat waargeneem word op die spektra. S/s = Singulet, D/d = doeblet, T/t = triplet, k = kwartet, p = pentet, m = multipliet, dd= doeblet van doeblette, td = triplet van doeblette

<sup>c</sup> Protone kon nie onderskei of toegeken word nie

<sup>d</sup> Koolstowwe kon nie onderskei of toegeken word nie.

Die kwaternêre koolstowwe by 146.0 dpm, 139.2 dpm en 137.3 dpm kan nie onderskei word van mekaar nie en word gesamentlik toegeken aan C8, C9 en C11. Die metielgroepe by 2.24 dpm en 2.66 dpm korreleer met 128.8 dpm en 126.5 dpm. HSQC korreleer 6.98/7.12 dpm, H10 met 128.8/126.5 dpm, C10. Die metielgroepe is ook nie onderskeibaar nie, dus word H12 en H13 toegeken aan 2.24 dpm en 2.66 dpm net so C12 en C13 word aan 19.0 dpm en 20.9 dpm toegeken. 9.66 dpm, H14, word deur korrelasie van HSQC aan 151.5 dpm, C14, toegeken. C18 word aan die kwaternêre koolstof by 171.2 dpm toegeken. C19 word toegeken aan 93.1 dpm. Die volgende HMBC-korrelasies word waargeneem met H14 die koolstowwe by 133.9 dpm en 122.3 dpm. HSQC korreleer hierdie koolstowwe 7.15 dpm en 6.98 dpm. COSY toon korrelasie tussen H14 en die proton by 6.81 dpm, H15. HSQC korreleer H15 met 128.8 dpm, C15. Verder toon COSY korrelasie tussen H15 en 6.41 dpm, H16. Netso word H17 toegeken as 7.15 dpm. Uit HSQC korrelasies word C16 toegeken aan 122.3 dpm en C17 aan 133.9 dpm. C20 moet 'n kwaternêre koolstof wees en daar is twee moontlikhede naamlik 143.5 dpm en 146.0 dpm. C20 word toegeken aan 143.5 dpm omdat die HMBC korrelasie toon na 6.98 dpm, H21.

**Bespreking:**
**Tabel 4.15 Vergelyking van eksperimentele en literatuurwaardes**

Proton/ Koolstof	Eksperimenteel $\delta$ $^1\text{H}$ ( $J_{\text{H}}$ in Hz)	Literatuur $\delta$ $^1\text{H}$ ( $J_{\text{H}}$ in Hz) <sup>(2)</sup>
1	17.10	17.18
3	6.73	6.43
4	7.02	6.77
5	6.64	7.19
7	4.00	4.05
10	6.98/7.12	6.71/6.98
12	2.24/2.66	2.20
13	2.24/2.66	2.30/2.65
14	9.66	9.67
15	6.81	7.03
16	6.41	7.19
17	7.15	6.64
21	6.98	7.12 – 7.19
22	6.58-7.34	7.12 – 7.19
23	6.58-7.34	7.12 – 7.19

Die ooreenstemming met die literatuur varieer grootliks. Alhoewel al die pieke nie toegeken kon word nie word die waarnemings eksperimenteel ondersteun. Schachner *et al.* het egter ook 'n enkele toekenning gemaak.<sup>(7)</sup> Hulle het die karbeenseine toegeken as 17.39 dpm, H1, en 262.1 dpm, C1. Hierdie  $^1\text{H}$ -karbeen sein stem goed ooreen met die eksperimentele

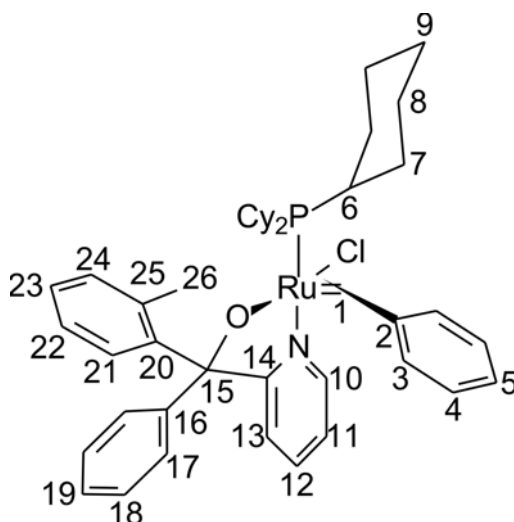
waarde wat verkry is maar die  $^{13}\text{C}$ -karbeen sein verskil vanaf die 290.5 dpm wat eksperimenteel verkry is. 'n Moontlike rede kan wees dat daar in hierdie artikel gefokus het op die verwydering van Grubbs-tipe prekatalisatore. Verder as hul KMR-parameters vergelyk word met die wat in hierdie gebruik is, moes die karbeensein uitgeken kon word veral met die BBI-pylstif wat gebruik was.

#### 4.3.9 Grubbs 1-tipe prekatalisator 9

**Opbrengs:** 0.28 g (33%).

**IR-spektrum:** 3371, 2924, 2849, 1598, 1444, 1378, 1292, 1215, 1142, 1003, 890, 851, 823, 761, 633 en 562  $\text{cm}^{-1}$

**Massa-spektrum:** (APCI):  $m/z$  781.2 ( $\text{M}^+$ )  
(MALDI TOF):  $m/z$  781.2 ( $\text{M}^+$ )



**Figuur 4.10** Grubbs 1-tipe prekatalisator 9

Die  $\text{PCy}_3$ -fosfor kom voor by 42.58 dpm en 38.66 dpm met die  $\text{OPCy}_3$ -piek wat by 50.06 dpm voorkom. Die karbeenseine word toegeken aan 17.34 dpm en 17.74 dpm, H1. HMBC word gebruik om 276.3 dpm en 279.9 dpm aan C1 toe te ken. HMBC word verder gebruik om H1 te korreleer na kwaternêre koolstowwe 154.1 dpm en 153.9 dpm, C2. Verder vertoon 6.91 dpm en 7.16 dpm, H3, en 6.53 dpm, H4, korrelasies met C2. HSQC korreleer H3 met 126.5 dpm of 131.5 dpm, C3. Verder uit COSY-korrelasies van H3 met 6.53 dpm, H4. Verdere toekennings kon nie gemaak word nie. H6 en C6 kan toegeken word met behulp van DEPT135 en HSQC korrelasie.

Tabel 4.16 KMR-data<sup>a</sup> van Grubbs 1-tipe prekatalisator 9

Proton/Koolstof	$\delta$ <sup>1</sup> H <sup>b</sup> (dpm)	J <sub>H</sub> (Hz)	$\delta$ <sup>13</sup> C <sup>b</sup> (dpm)
1	17.34/17.74 d	17.7/17.2	276.3/279.9 D
2	–	–	153.9/154.1 S
3	6.91 t/7.16 m	7.2	126.5/131.5 D
4	6.53 t	7.2	121.0-148.6 <sup>d</sup>
5	6.30-7.90 <sup>c</sup>	–	121.0-148.6 <sup>d</sup>
6	1.23 s	–	27.7/28.9 D
7	0.84-2.32 <sup>c</sup>	–	21.7-35.0 <sup>d</sup>
8	0.84-2.32 <sup>c</sup>	–	21.7-35.0 <sup>d</sup>
9	0.84-2.32 <sup>c</sup>	–	21.7-35.0 <sup>d</sup>
10	9.51 s/9.66 s	–	150.6/150.8 D
11	6.30-7.90 <sup>c</sup>	–	121.0-148.6 <sup>d</sup>
12	6.30-7.90 <sup>c</sup>	–	121.0-148.6 <sup>d</sup>
13	6.30-7.90 <sup>c</sup>	–	121.0-148.6 <sup>d</sup>
14	–	–	172.2/172.5 S
15	–	–	96.5/97.5 S
16	–	–	121.0-148.6 <sup>d</sup>
17	6.30-7.90 <sup>c</sup>	–	121.0-148.6 <sup>d</sup>
18	6.30-7.90 <sup>c</sup>	–	121.0-148.6 <sup>d</sup>
19	6.30-7.90 <sup>c</sup>	–	121.0-148.6 <sup>d</sup>
20	–	–	121.0-148.6 <sup>d</sup>
21	6.30-7.90 <sup>c</sup>	–	121.0-148.6 <sup>d</sup>
22	6.30-7.90 <sup>c</sup>	–	121.0-148.6 <sup>d</sup>
23	6.30-7.90 <sup>c</sup>	–	121.0-148.6 <sup>d</sup>
24	6.30-7.90 <sup>c</sup>	–	131.5/132.0 S
25	–	–	138.4/138.6 S
26	0.84-2.32 <sup>c</sup>	–	21.7-35.0 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> <sup>1</sup>H-Spektrum: 600 MHz, <sup>13</sup>C-Spektrum: 150 MHz. Oplosmiddel CDCl<sub>3</sub>.

<sup>b</sup> Multiplisiteit word as volg aangedui: hoofletters dui op direk gekoppelde protone aan koolstowwe en kleinletters dui op die multiplisiteit wat waargeneem word op die spektra. S/s = Singulet, D/d = doeblet, T/t = triplet, k = kwartet, p = pentet, m = multiplet, dd= doeblet van doeblette, td = triplet van doeblette

<sup>c</sup> Protone kon nie onderskei of toegeken word nie

<sup>d</sup> Koolstowwe kon nie onderskei of toegeken word nie.

Hierdie pieke word toegeken as 1.23 dpm, H6 en 27.7dpm en 28.9 dpm, C6. H10 word toegeken aan 9.66 dpm en 9.51 dpm weens die HMBC-korrelasies na 150.6 dpm en 150.8 dpm, C10. HMBC toon ook korrelasies tussen C10 en die kwaternêre koolstowwe 172.2 dpm en 172.5 dpm, C14. Die kwaternêre koolstofsein by 97.5 dpm en 96.5 dpm word aan C15 toegeken. Deur HMBC korrelasies word 131.5 dpm en 132.0 dpm wat as C24 toegeken word. Die kwaternêre koolstowwe 138.4 dpm en 138.6 dpm word aan C25 toegeken. Die kwaternêre koolstowwe 154.4 dpm, 154.2 dpm, 148.8 dpm, 146.6 dpm en 143.3 dpm kan nie toegeken word nie en kan óf C16 óf C20 wees. Weens die isomere betrokke kon geen ander toekennings gemaak word nie.

**Bespreking:**

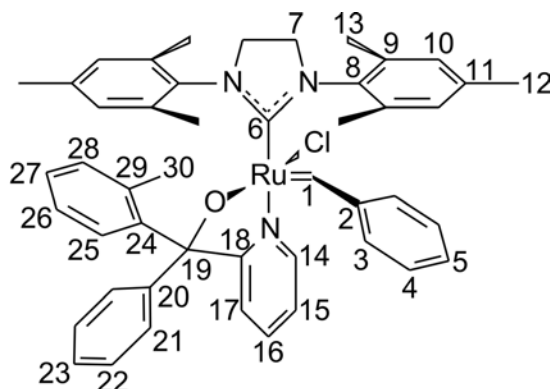
Hierdie prekatalisator was vir die eerste keer gesintetiseer gedurende die studie en dus kan daar nie 'n vergelyking met literatuur waardes getref word nie. Die probleem is dat weens die isomere wat teenwoordig is karakterisering nie so volledig moontlik gedoen kon word nie. DEPT90 kon gebruik word om die metiel (20) uit te ken wat ook kon help met **10** se karakterisering. Weens die lae opbrengste kon die DEPT90 nie uitgevoer word nie.

**4.3.10 Grubbs 2-tipe prekatalisator 10**

**Opbrengs:** 0.33 g (38%).

**IR-spektrum:** 2941, 1598, 1476, 1413, 1261, 1019, 907, 853, 816, 760, 722, 701, 681, 638 en 576  $\text{cm}^{-1}$

**Massa-spektrum:** (APCI):  $m/z$  807.2 ( $M^+$ )  
(MALDI TOF):  $m/z$  807.2 ( $M^+$ )



**Figuur 4.11 Grubbs 2-tipe prekatalisator 10**

Die karbeensein H1 word waargeneem by 17.31 dpm en 17.12 dpm en HMBC korreleer H1 met 293.4 dpm en 290.4 dpm, C1. H1 vertoon korrelasies met HMBC na kwaternêre koolstowwe, C2, 152.1 dpm en 150.7 dpm. HMBC korreleer 6.88 dpm en 6.67 dpm, H3 met C2. HSQC korreleer H3 met 131.2 dpm en 126.4 dpm.  $^{13}\text{C}$ -DEPT135 toon aan dat die koolstowwe by 213.9 dpm en 215.1 dpm kwaternêr is en word toegeken aan C6. Die  $\text{CH}_2$ -piek by 51.5 dpm, C7, en word met HSQC gekorreleer na 3.97 dpm, H7. Die metielgroepe by 2.66 dpm, 2.21 dpm en 2.13 dpm kan nie spesifiek aan protone toegeken word nie maar word aan H12, H13 en H30 toegeken.

Tabel 4.17 KMR-data<sup>a</sup> van Grubbs 2-tipe prekatalisator 10

Proton/Koolstof	$\delta$ <sup>1</sup> H <sup>b</sup> (dpm)	J <sub>H</sub> (Hz)	$\delta$ <sup>13</sup> C <sup>b</sup> (dpm)
1	17.12/17.31 s	–	290.4/293.4 D
2	–	–	150.7/152.1 S
3	6.88 m/6.67 t	7.3	131.2/126.4 D
4	6.30-7.90 <sup>c</sup>	–	121.0-149.6 <sup>d</sup>
5	6.30-7.90 <sup>c</sup>	–	121.0-149.6 <sup>d</sup>
6	–	–	213.9/215.1 S
7	3.97 m	–	51.5 T
8	–	–	121.0-149.6 <sup>d</sup>
9	–	–	121.0-149.6 <sup>d</sup>
10	–	–	121.0-149.6 <sup>d</sup>
11	–	–	121.0-149.6 <sup>d</sup>
12	2.66/2.21/2.13 s	–	21.7-35.0 <sup>d</sup>
13	2.66/2.21/2.13 s	–	21.7-35.0 <sup>d</sup>
14	9.52 d/9.76 s	5.4	149.6/150.0 S
15	6.30-7.90 <sup>c</sup>	–	121.0-149.6 <sup>d</sup>
16	6.30-7.90 <sup>c</sup>	–	121.0-149.6 <sup>d</sup>
17	6.30-7.90 <sup>c</sup>	–	121.0-149.6 <sup>d</sup>
18	–	–	171.3/172.7 S
19	–	–	94.2/94.5 S
20	–	–	121.0-149.6 <sup>d</sup>
21	6.30-7.90 <sup>c</sup>	–	121.0-149.6 <sup>d</sup>
22	6.30-7.90 <sup>c</sup>	–	121.0-149.6 <sup>d</sup>
23	6.30-7.90 <sup>c</sup>	–	121.0-149.6 <sup>d</sup>
24	–	–	121.0-149.6 <sup>d</sup>
25	6.30-7.90 <sup>c</sup>	–	121.0-149.6 <sup>d</sup>
26	6.30-7.90 <sup>c</sup>	–	121.0-149.6 <sup>d</sup>
27	6.30-7.90 <sup>c</sup>	–	121.0-149.6 <sup>d</sup>
28	6.30-7.90 <sup>c</sup>	–	121.0-149.6 <sup>d</sup>
29	–	–	121.0-149.6 <sup>d</sup>
30	2.66/2.21/2.13 s	–	21.7-35.0 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> <sup>1</sup>H-Spektrum: 600 MHz, <sup>13</sup>C-Spektrum: 150 MHz. Oplosmiddel CDCl<sub>3</sub>.

<sup>b</sup> Multiplisiteit word as volg aangedui: hoofletters dui op direk gekoppelde protone aan koolstowwe en kleinletters dui op die multiplisiteit wat waargeneem word op die spektra. S/s = Singulet, D/d = doeblet, T/t = triplet, k = kwartet, p = pentet, m = multiplet, dd= doeblet van doeblette, td = triplet van doeblette

<sup>c</sup> Protone kon nie onderskei of toegeken word nie

<sup>d</sup> Koolstowwe kon nie onderskei of toegeken word nie.

Die koolstowwe van hierdie metielgroepe word verteenwoordig deur die seine by : 19.1 dpm, 21.1 dpm, 22.5 dpm, 23.0 dpm, 26.3 dpm en 27.0 dpm. Daar kan nie spesifieke toekennings gemaak word nie. H14 word gekorreleer na 9.76 dpm en 9.52 dpm en HSQC korreleer hierdie na 149.6 dpm en 150.0 dpm, C14. HMBC toon korrelasie vanaf H14 na 171.3 dpm en 172.7 dpm C18. C19 is die toekenning by 94.2 dpm en 94.5 dpm. Die metielkorrelasies by

2.66 dpm, 2.21 dpm en 2.13 dpm toon met HMBC korrelasies na die aromatiesegebied en is dan H30. Weens die isomere teenwoordig kon verdere toekennings nie gemaak word nie.

#### Bespreking:

**Tabel 4.18** Vergelyking van eksperimentele en literatuur waardes

Proton/ Koolstof	Eksperimenteel $\delta$ $^1\text{H}$ ( $J_{\text{H}}$ in Hz)	Literatuur $\delta$ $^1\text{H}$ ( $J_{\text{H}}$ in Hz) <sup>(8)</sup>
1	17.12/17.31	17.32
3	6.81/6.71	6.35 – 6.16
7	3.97	3.72 – 3.46
12	2.71/2.24/2.16	2.49 – 1.83
13	2.71/2.24/2.16	2.49 – 1.83
14	9.52/9.78	9.75 – 9.52

Van hierdie seine stem goed ooreen en die karakterisering is gedoen met  $^1\text{H}$  spektra. Weereens, soos reeds genoem met die bespreking van **9**, het die isomere verdere toekennings belemmer. DEPT90-eksperimente sou nie gehelp het met die toekenning van (30) nie, maar indien dit vir **9** gedoen was kon 'n beter idee verkry word van waarna gekyk moet word vir die toekenning.

#### 4.4 Oorsig

Gedurende die studie was die parameters van die volgende eksperimente voldoende, naamlik:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ , DEPT135 en HMBC. Die COSY-eksperimente se ontspanningstyd van 4.474 sekondes is voldoende alhoewel aanbeveel sou word dat die aantal skanderings van 1 na 4 verander word. Dit sal die sensitiwiteit verbeter en sodoende sal piektoekenning vergemaklik word. Die DQF puls-program kan net sowel gebruik word in plaas van GPQF omdat dit alreeds beter resolusie lewer.

Die verandering wat aan die HSQC-eksperimente gebring sou word, is om die spektraalwydte te sny. Deur onderskeidelik die alkaan- en aromatiesegebied te ondersoek word die resolusie verbeter. Indien die eksperimente te lank gaan vat kan die TD verander word vanaf 1024 na 512 omdat die aantal skanderings slegs 2 is. Met die kleiner spektraalwydte is dit ook nie nodig vir 'n groot TD nie.

Gedurende die analise van die  $T_1$ -eksperimente het dit voorgekom dat die piek wat die langste gevat het om te ontspan die oplosmiddel is. Hierdie piek kan dus onderdruk word deur die parameter,  $d_1$ , kleiner te maak as wat die ontspannings tyd is. Ongelukkig volgens konvensie moet  $T_1$  met 5 vermenigvuldig word om die parameter,  $d_1$ , te verkry. Dus kan daar

in baie van die spektra waargeneem word dat die oplosmiddelpiek baie uit verhouding is in vergelyking met die res van die pieke. Daar kan ook oplosmiddel onderdrukking toegepas word en word-veral aanbeveel in die  $^{13}\text{C}$ -eksperimente.

Alhoewel die eksperimente wat in hierdie studie gebruik is meer inligting verskaf het as wat daar in die literatuur gerapporteer is, kon al die toekennings steeds nie gemaak word nie. DEPT90-eksperimente kon tesame met DEPT135 gebruik word sodat daar onderskeid getref kon word tussen CH en  $\text{CH}_3$  koolstof pieke. Die spektraalwydte van die DEPT90 sou beperk word tot 0-60 dpm sodat net die alkaangebied besigtig word. Net so sou die spektraalwydte ook beperk word tot 100-150 dpm sodat die aromatiese koolstowwe beter toegeken kan word.

Hendrickx *et al.* het Grubbs-tipe prekatalisatore gekarakteriseer met die eksperimente wat in hierdie studie gebruik is en met die volgende addisionele eksperimente: TOCSY, ROESY en HSQC-TOCSY.<sup>(9)</sup> Die HSQC-TOCSY is 'n 3D-eksperiment wat totale proton korrelasies kombineer met HSQC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) wat baie ten opsigte van karakterisering bydra. Daar is soos in al die vorige studies nie parameters verskaf nie

#### **4.5 Verwysings**

- 1) Schwab P., Grubbs R.H. en Ziller J.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 100.
- 2) Jordaan, M., *Experimental and Theoretical investigation of New Grubbs-type Catalysts for the Metathesis of Alkenes*. PhD-thesis (North-West University), 2007.
- 3) Scholl M., Ding S., Lee C.W., en Grubbs R. H., *Org. Lett.*, 1999, **1**, 6.
- 4) Gallagher M.M., Rooney A.D. en Rooney J.J., *J. Organomet. Chem.*, 2008, **693**, 1252.
- 5) Chatterjee A.K., Morgan J.P., Scholl M. en Grubbs R.H., *J. Am. Chem. Soc.* 2000, **122**, 3783.
- 6) Denk K., Fridgen J en Herrmann W.A., *Adv. Synth. Catal.*, 2002, **344**, 666.
- 7) Schachner J.A., Cabrera J., Padilla R., Fischer C., van der Schaaf P.A., Pretot R., Rominger F., en Limbach M., *ACS Catal.* 2011, **1**, 872.
- 8) Huijsmans, C.A.A., *Modelling and synthesis of Grubbs-type complexes with hemilabile ligands*. MSc-dissertation (North West-University), 2009.
- 9) Hendrickx P.M.S., Drozdak R., Verpoort F. en Martins J.C., *Magn. Reson. Chem.*, 2010, **48**, 443.