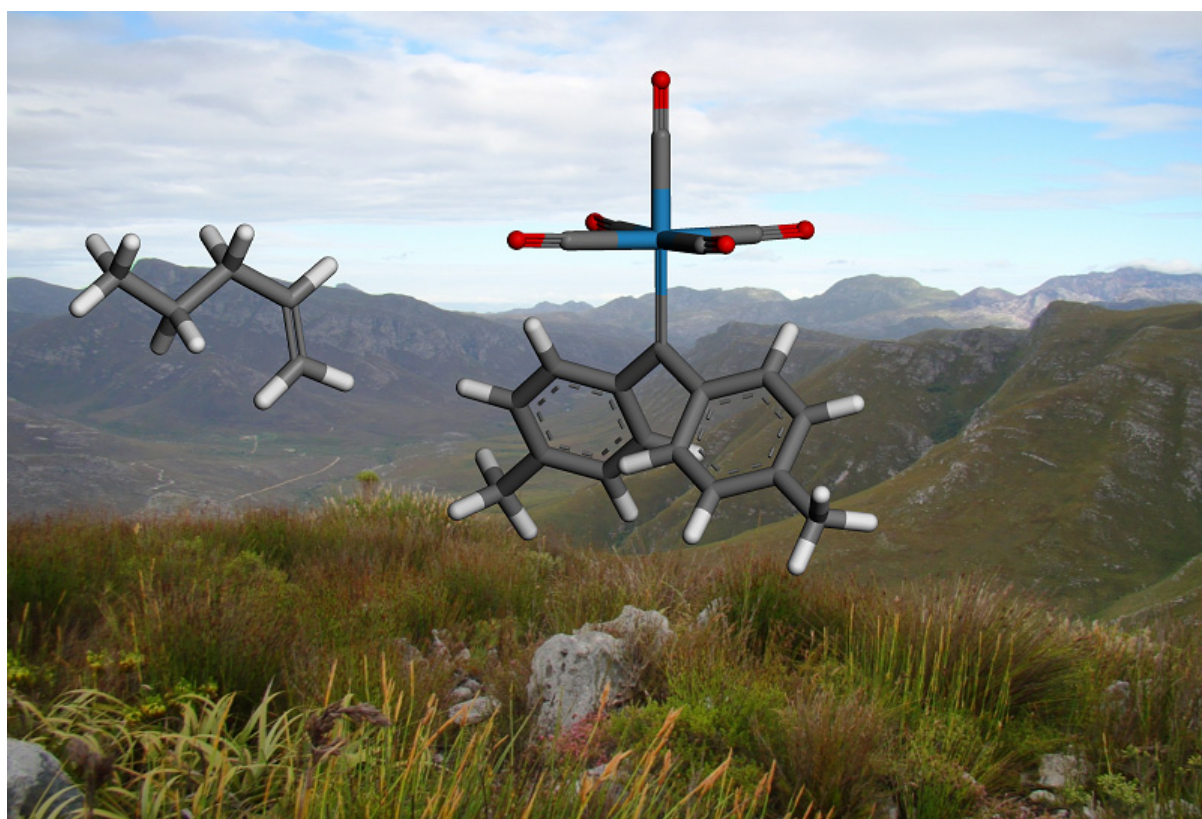


**'n Modelleringsonderzoek na die meganisme van die
homogene alkeenmetatesereaksie**



Jean Isabelle du Toit

***'n Modelleringsondersoek na die meganisme van die
homogene alkeenmetatesereaksie***

Jean Isabelle du Toit

B.Sc, Hons.B.Sc. (NWU)

Verhandeling voorgelê ter gedeeltelike nakoming van die vereistes vir die graad

Magister Scientiae in Chemie

aan die Potchefstroomkampus van die Noordwes-Universiteit

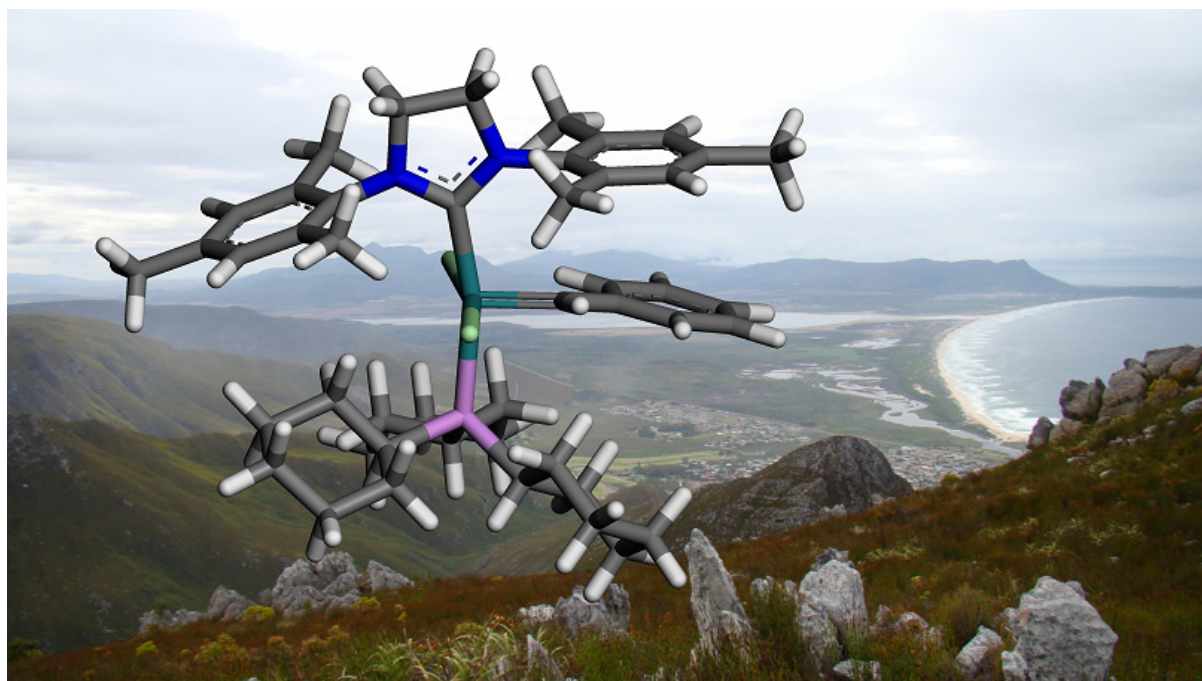
Studieleier: Dr CGCE van Sittert

Medestudieleier: Prof HCM Vosloo

November 2009

“The full potential of olefin metathesis will be realized only when additional catalysts are discovered that are truly practical and afford exceptional selectivity for a significantly broader range of reactions.”

Hoveyda, A.H., Zhugralin, A.R., Nature. 8 November 2007, 450, 243-251



Opsomming

'n Modelleringsondersoek na die meganisme van die homogene alkeenmetatesereaksie

Alkeenmetatase is die uitruiling van dele van twee alkeenverbindinge deur die breking en herrangskikking van die koolstof-koolstofdubbelbindinge. Chauvin het 'n metaalkarbeen-gekataliseerde meganisme vir alkeenmetatase voorgestel. Fischer-metaalkarbene wat toe bekend was, het lae metatase-aktiwiteit. Fischer-tipe metaalkarbene het egter 'n prominente rol in die bewys en aanvaarding van dié meganisme vir alkeenmetatesereaksies gespeel. Die ontdekking van die hoogs aktiewe Schrock- en Grubbs-tipe metaalkarbene, gebaseer op wolfram, renium, molibdeen of rutenium, het ook die metaalkarbeenmeganisme sodanig ondersteun dat dit nou algemeen aanvaar word en metaalkarbene as alkeenmetatasekatalisatore bevestig is.

In hierdie studie is 'n modelleringsondersoek na die meganisme en produkte van die alkeenmetatesereaksie gedoen in 'n poging om die algemene metatase-aktiwiteit van metaalkarbeenkatalisatore te verduidelik. Fischer- en Grubbs-tipe metaalkarbene is in die verband ondersoek.

Die resultate van die ondersoek toon dat vir die vorming van metataseprodukte die LUMO-orbitaal op die metaal gekonsentreer moet wees. Dit is ook duidelik dat hoe laer die energie van die LUMO-orbitaal is, hoe gunstiger die vorming van die alkeen-katalisatorbinding is. Die hipotese is geformuleer dat vir metaalkarbene om alkeenmetatase-aktiwiteit te toon moet die metaalkarbeen 'n tripletkarbeen wees, die LUMO-orbitaal moet op die metaalatom gelokaliseer wees en die metaalatom moet 'n positiewe Mulliken-lading besit. Dit is deur Tebbe- en Schrock-tipe metaalkarbene bevestig deur addisioneel vir dié eienskappe te toets.

Die voorgestelde algemene aktiwiteit van alkeenmetatesekatalisatore wat toeneem vanaf Fischer na Tebbe en dan na Grubbs en Schrock word duidelik deur die geformuleerde laagste-LUMO-energie-hipotese ondersteun. Hierdie studie kan vervolgens 'n beduidende rol in die ontwikkeling van meer aktiewe alkeenmetatesekatalisatore speel.

Summary

A modelling investigation into the mechanism of the homogeneous alkene metathesis reaction

Alkene metathesis is the substitution of parts of two substances through the breaking and rearranging of the carbon-carbon double bonds. Chauvin proposed a metal carbene catalysed mechanism for alkene metathesis. Fischer-type metal carbenes, known then, have low metathesis activity. Fischer-type metal carbenes however, played a significant role in the proving and acceptance of this mechanism for alkene metathesis reactions. The discovery of the highly active Schrock- and Grubbs-type metal carbenes, based on tungsten, rhenium, molybdenum or ruthenium, also supported the metal carbene mechanism so that it is now generally accepted and metal carbenes are confirmed as alkene metathesis catalysts.

In this study a molecular modelling investigation into the mechanism and products of the alkene metathesis reaction is done in an attempt to explain the general metathesis activity of metal carbene catalysts. Fischer- and Grubbs-type metal carbenes are investigated in this regard.

The results of the investigation indicate that for the formation of metathesis products the LUMO orbital must be concentrated on the metal. It is also clear that the lower the energy of the LUMO orbital, the more favourable the formation of the alkene-catalyst bond. The hypothesis is formulated that for metal carbenes to show alkene metathesis activity, the metal carbene must be a triplet carbene, the LUMO orbital must be centred on the metal atom and the metal atom must have a positive Mulliken charge. This is confirmed by Tebbe- and Schrock-type metal carbenes by additionally testing for these characteristics.

The proposed general activity of alkene metathesis catalysts that increases from Fischer to Tebbe and then to Grubbs and Schrock is strongly supported by the formulated lowest-LUMO-energy-hypothesis. This study can forthwith play a significant role in the development of more active alkene metathesis catalysts.

Inhoudsopgawe

<u>Opsomming</u>	i
<u>Summary</u>	ii
<u>Afkortings</u>	viii

Deel 1: Inleiding

<u>Hoofstuk 1: Inleiding en doelwitte</u>	3
1.1 Literatuuragtergrond	4
1.2 Doel van ondersoek	6
1.3 Doelwitte	6
1.4 Uitleg van verhandeling	6
1.5 Verwysings	6

Deel 2: Literatuuroorsig

<u>Hoofstuk 2: Alkeenmetatiese en metaalkarbene as katalisatore</u>	11
2.1 Inleiding	11
2.2 Historiese oorsig	11
2.3 Meganisme	15
2.4 Tipes alkeenmetatesereaksies	16
2.4.1 Self- of kruismetatiese	17
2.4.2 Ringsluitingsmetatiese	18
2.4.3 Ringopeningmetatiese	19
2.4.4 Metatesepolimerisasiereaksies	20
2.4.5 Newereaksies tydens alkeenmetatiese	21
2.5 Tipes alkeenmetatesekatalisatore	21
2.5.1 Groep IVA	22
2.5.1.1 Titaan	22
2.5.1.2 Sirkonium	24
2.5.2 Groep VA	24
2.5.2.1 Vanadium	24
2.5.2.2 Niobium en tantaal	24

2.5.3 Groep VIA	25
2.5.3.1 Chroom	25
2.5.3.2 Molibdeen	25
2.5.3.3. Wolfram	26
2.5.4 Groep VIIA	27
2.5.4.1 Tegnesium	27
2.5.4.2 Renium	27
2.5.5 Groep VIII	27
2.5.5.1 Kobalt	24
2.5.5.2 Rutenium	28
2.5.5.3 Osmium	28
2.5.5.4 Iridium	28
2.5.5.5 Rodium	29
2.5.6 Samevatting	29
2.6 Metaalkarbene	29
2.6.1 Inleiding	29
2.6.1.1 Schrock-tipe metaalkarbene	34
2.6.1.2 Fischer-tipe metaalkarbene	35
2.6.1.3 Halometalkarbene	36
2.6.1.4 Wanzlick-Lappert-Arduengo-metaalkarbene	36
2.6.2 Die reaktiwiteit van karbene	36
2.7 Samevatting	37
2.8 Verwysings	38
<u>Deel 3: Molekuulmodellering</u>	41
<u>Hoofstuk 3: Molekuulmodellerings-literatuuroorsig</u>	43
3.1 Inleiding	43
3.2 Modellingmodelleringsmetode	45
3.2.1 Digtheidsfunksionaalteorie	47
3.2.1.1 Funksionaal	48
3.2.1.2 Basisstel	49
3.3 Berekenbare eienskappe	51
3.3.1 Gensorbitale	53
3.3.2 Fukui-funksie	54
3.3.3 Populasie-analise	55

5.1.3.4 Die reaksies van (ditolueenkarbeen)pentakarbonielwolfram	91
5.1.3.5 Samevatting	93
5.2 Metode vir die molekulemodelleringsondersoek	93
5.2.1 Stapsgewyse inbringmetode	94
5.2.2 PES-skanderings	94
5.2.3 Energieprofiel	95
5.3 Resultate	96
5.3.1 Meganisme	96
5.3.1.1 Metateseprodukte	96
5.3.1.2 Siklopropaanvorming	101
5.3.1.3 Bespreking	101
5.3.2 Verklaring	102
5.3.2.1 Grensorbitaalteorie	102
5.3.2.2 Mulliken-ladings	104
5.3.2.3 Bespreking	105
5.3.3 Ligandeffek (toets)	106
5.3.3.1 Grensorbitaalteorie	106
5.3.3.2 Mulliken-ladings	107
5.3.3.3 Bespreking	108
5.4 Samevatting	108
5.5 Verwysings	108
<u>Hoofstuk 6: Grubbs-tipe metaalkarbene</u>	111
6.1 Inleiding	111
6.1.1 Meganisme	111
6.1.2 Energieprofiel	113
6.1.3 Die alkeenmetatesereaksies van Grubbs-tipe metaalkarbene	114
6.1.3.1 Die reaksies van Grubbs 1	114
6.1.3.2 Die reaksies van Grubbs 2	115
6.1.3.3 Die reaksies van Hoveyda-Grubbs 1	116
6.1.3.4 Die reaksies van Hoveyda-Grubbs 2	117
6.1.3.5 Samevatting	118
6.2 Metode vir die molekulemodelleringsondersoek	120
6.2.1 Meganisme van 1-penteen met Grubbs 2	120
6.2.2 PES-skanderings	120
6.2.3 Energieprofiel	121

6.3 Resultate	121
6.3.1 Meganisme	121
6.3.1.1 Bespreking	125
6.3.2 Verklaring	124
6.3.2.1 Grensorbitaalteorie	124
6.3.2.2 Mulliken-ladings	125
6.3.2.3 Bespreking	126
6.3.3 Ligandeffek (toets)	126
6.3.3.1 Grensorbitaalteorie	126
6.3.3.2 Mulliken-ladings	127
6.3.3.3 Bespreking	128
6.4 Samevatting	128
6.5 Verwysings	128
<u>Hoofstuk 7: Alkeenmetatese-aktiwiteit</u>	131
7.1 Hipotese	131
7.2 Metode	131
7.3 Resultate	132
7.3.1 Schrock-tipe metaalkarbeen	132
7.3.2 Tebbe-tipe metaalkarbeen	133
7.3.3 Algemene metatese-aktiwiteit	134
7.3.3.1 Grensorbitaalteorie	134
7.3.3.2 Mulliken-ladings	136
7.3.4 Bespreking	136
7.4 Samevatting	137
7.5 Verwysings	137
<u>Deel 4: Gevolgtrekking</u>	139
<u>Hoofstuk 8: Gevolgtrekking</u>	141
8.1 Voorstelle vir verdere navorsing	143
8.2 Verwysings	144
<u>Deel 5: Bylae</u>	145
A: Metodeontwikkeling	147

A.1 Statistiese dataverwerking	147
A.2 Basisstelondersoek	148
A.3 Funksionaalondersoek	149
B. Potensiële-energie-oppervlaktes	153
<u>Bedankings</u>	155

Afkortings

acac	asetielasetonaatanioon, $[\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3]^-$
ADMET	asikliese dienenmetatese-polimerisasie (<i>acyclic diene metathesis</i>)
alk	alkeen
B88	Becke-uitruilfunksionaal
BLYP	Becke-Lee-Yang-Parr-korrelasiefunksionaal
Bn	bensielgroep, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$
BP	Becke-Perdew-korrelasiefunksionaal
CA	Ceperley en Alder
CM	self- of kruismetatese (<i>cross metathesis</i>)
DDM	diëtiëldialliëlmalononaat
DFT	digtheidsfunksionaalteorie (<i>density functional theory</i>)
DN	dubbel numeries
DND	dubbel numeries plus d-funksies
DNP	dubbel numeries plus polarisasie
E_H	energie van HOMO-orbitaal
E_L	energie van LUMO-orbitaal
EOG	elektron-onttrekkende groep
Et	etielgroep, CH_3CH_2
GGA	gradiënt gekorrigeerde digtheidbenadering
Grubbs 1 (Gr1)	Bensilideen-dichloro(bis(trisikloheksiëlfosfien))rutenium
Grubbs 2 (Gr2)	Bensilideen-dichloro(bis(trisikloheksiëlfosfien))(1,3-bis-(2,4,6-trimetieëlfeniel)-2-imidasolidiniëlideen)rutenium
GTO	Gauss-tipe-orbitaal
H_2IMes	1,3-bis-(2,4,6-trimetieëlfeniel)-2-imidasolidiniëlideen
HOMO	hoogste gevulde molekuleorbitaal (<i>highest occupied molecular orbital</i>)
Hov-Gr1	(bis(trisikloheksiëlfosfien))(1,3-dimesitiel-4,5-dihidroimidasoel-2-iliëd)-rutenium-alkoksibensilideen
Hov-Gr2	(IHMe_s)(1,3-dimesitiel-4,5-dihidroimidasoel-2-iliëd)-rutenium-alkoksibensilideen
IR	infrarooi

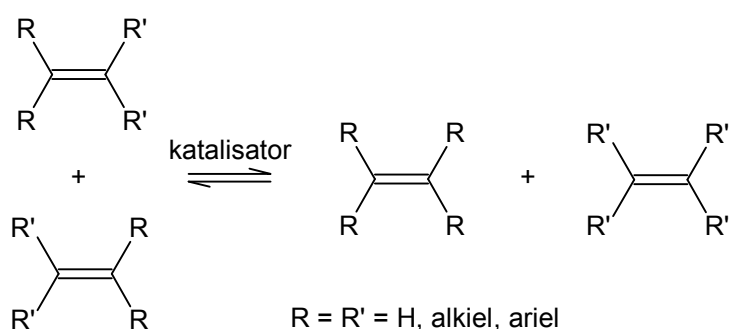
KMR	kernmagnetieseresonans
L	ligand
LDA	lokale digtheidsbenadering
LUMO	laagste onge vulde molek uulorbitaal (<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
Me	metielgroep, CH ₃
metk	metaalkarbeen
MIN	minimale basis
MM	molekuulmeganika
MO	molekuulorbitaal
NHC	N-heterosikliese karbene (<i>N-heterocyclic carbene</i>)
NWU	Noordwes-Universiteit
PBE	Perdew-Burke-Enzerhof-funksionaal
PCy ₃	trisikloheksielfosfien
PES	potensiële-energie-oppervlakte (<i>potential energy surface</i>)
Ph	feniëlgroep, C ₆ H ₅
PWC	Perdew-Wang-funksionaal
RCM	ringsluitingsmetatese (<i>ring-closing metathesis</i>)
ROM	ringopeningmetatese (<i>ring-opening metathesis</i>)
ROMP	ringopeningmetatesepolimerisasie (<i>ring-opening metathesis polymerization</i>)
SE	semi-empiriese
TBS	<i>t</i> -butiëldimetiëlsiliel
Tol	tolueen, -C ₆ H ₅ -CH ₃
UV	ultraviolet
VWN	Vosko-Wilk-Nusair-funksionaal

Deel 1: Inleiding

Hoofstuk 1: Inleiding en doelwitte

1.1 Literatuuragtergrond

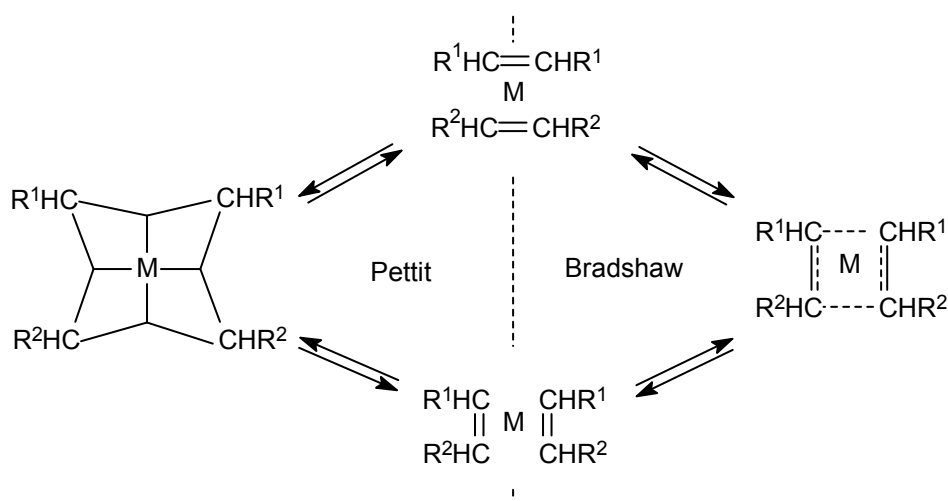
Die woord metatese is afgelei van die Griekse woorde *meta* (verandering) en *thesis* (posisie). Tydens metatese vind die uitruiling van dele van twee stowwe plaas. In die reaksie, $AB + CD \rightarrow AC + BD$, het B met C posisie uitgeruil. In Figuur 1.1 word 'n alkeenmetatesereaksie, wat deur alkilideenuitruiling tussen die twee aanvangsalkene twee nuwe alkene vorm, voorgestel.^[1]



Figuur 1.1: Alkeenmetatesereaksie.^[2]

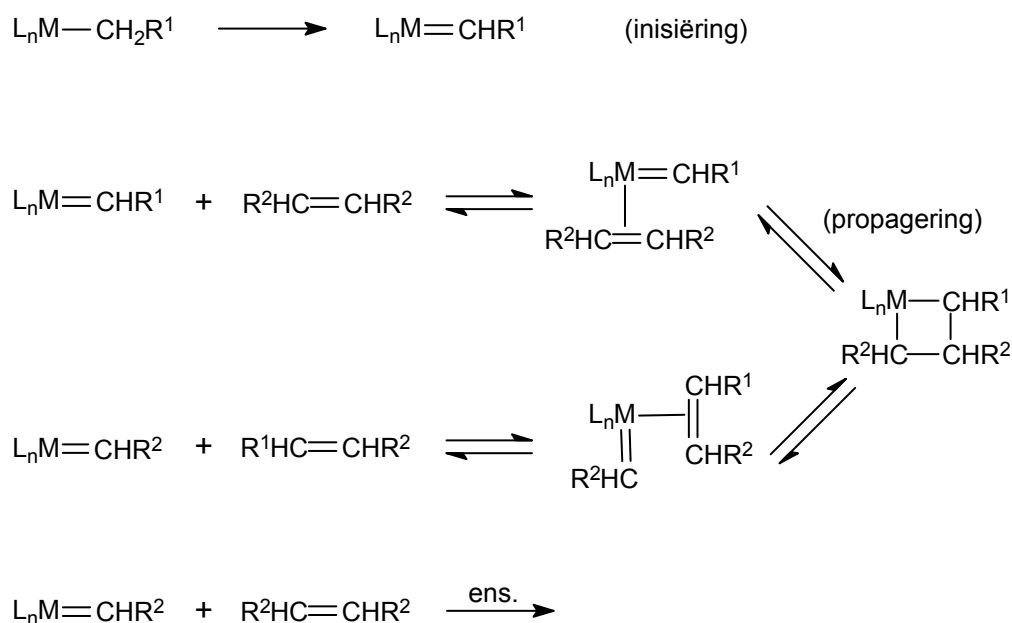
Bradshaw *et al.*^[3] het in 1967 die eerste alkeenmetatesemeganisme, wat die aanname maak dat die meganisme volgens 'n "kwasisiklobutaanmetaalkompleks"-tussenverbinding verloop (Figuur 1.2), voorgestel. Die "paarsgewyse"-reaksie is simmetrie-verbode vir eenvoudige alkene, maar die metaal-d-orbitale moes die simmetriebepenkings verwyder. Pettit *et al.*^[4] het die voorstel van 'n siklobutaantussenverbindingkarakter verwerp en het 'n tetrakarbeenkomplekstussenverbinding, wat simmetrie-toelaatbaar op molekuloorbitaal-gronde is (Figuur 1.2), gepostuleer.

In 1970 het Herisson en Chauvin 'n "nie-paarsgewyse"-meganisme^{[4],[5]} vir alkeenmetatese, wat volgens 'n metallasiklobutaantussenverbinding verloop (Figuur 1.3), voorgestel. Chauvin se meganisme het voorgestel dat metaalkarbeenkomplekse as katalisatore vir die alkeenmetatesereaksie kan optree. Die enigste metaalkarbeenkomplekse wat toe bekend was, is deur die Fischer-groep berei.^[7] Fischer-metaalkarbene was die eerste metaalkarbene wat drie van die fundamentele transformasies verwant aan die alkeenmetatesereaksie kon inisieer, naamlik: (a) alkeenmetatese self, (b) polimerisasie van etyn en (c) die herrangskikking van enyne na diene.



Figuur 1.2: Bradshaw en Pettit se voorgestelde meganismes.^[4]

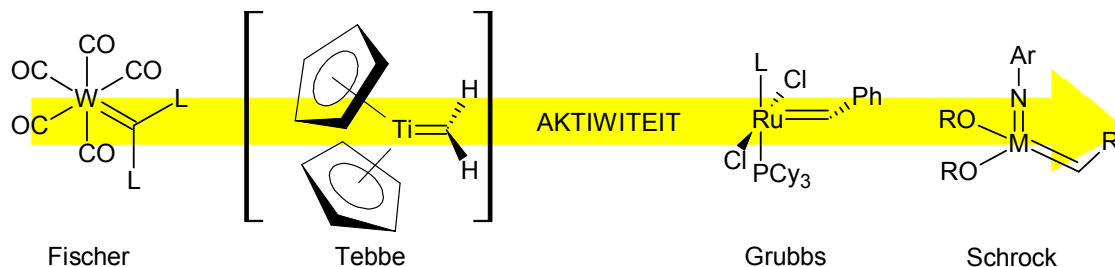
Alhoewel die Fischer-metaalkarbeen 'n lae metatiese-aktiwiteit het, het dit 'n prominente rol in die bewys en aanvaarding van dié meganisme vir alkeenmetatesereaksies gespeel.^[7] Die ontdekking van die hoogs aktiewe Schrock- en Grubbs-metaalkarbene,^[1] gebaseer op wolfram, renium, molibdeen of rutenium,^[8] het ook die metaalkarbeenmeganisme sodanig ondersteun dat dit nou algemeen aanvaar word en metaalkarbene as alkeenmetatiese-katalisatore bevestig is.



Figuur 1.3: Chauvin se metaalkarbeenmeganisme.^[4]

'n Veralgemeende tendens van die metatiese-aktiwiteit van metaalkarbene vir die selfmetatiese van lineêre alkene, word in Figuur 1.4 vertoon. Fischer-metaalkarbene, wat lae

oksidasietoestandkarbene is, het die laagste aktiwiteit.^[9] Die hoë oksidasietoestand, Tebbe-metaalkarbeen^[10] het ook 'n lae aktiwiteit waar die hoë oksidasietoestand Grubbs^[11]- en Schrock^[12]-metaalkarbene 'n hoë metatese-aktiwiteit het.



Figuur 1.4: Algemene metatese-aktiwiteit van verskillende metaalkarbene ten opsigte van lineêre alkene.

Dit is onduidelik hoekom slegs sekere metaalkarbene hoë metatese-aktiwiteit vertoon, terwyl ander weinig tot geen aktiwiteit vertoon nie. Al is die algemene eienskappe van die metatesereaksie bekend, is baie van die belangrikste detail soos die tempobepalende stap, stereoselektiwiteit, struktuur van die oorgangstoestande en alkeenkatalisatorkomplekse nog nie wyd bestudeer nie.^[13]

In homogene katalise kan molekulemodellering derhalwe gebruik word om dié detail van alkeenmetatesereaksiemeganisme op te klaar. Molekulemodellering sluit opklaring van die struktuur van aktiewe spesies, wat soms 'n baie kort leeftyd het of in baie lae konsentrasies teenwoordig is, en die berekening van die reaksie-energieprofiel in. Dit kan ook gebruik word om die reaksie na te boots en termodinamiese eienskappe te voorspel. Die resultate van die berekening kan verder gebruik word om prosesbeherende faktore te identifiseer.^[14]

Ten spyte van die feit dat alkeenmetatese een van die mees bestudeerde reaksies in organometaalchemie is, is daar relatief min inligting oor die kwantumchemiese-modellering van die metatesereaksie. In hierdie studie gaan daar gevolglik 'n teoretiese ondersoek gedoen word om die faktore wat die aktiwiteit van die metaalkarbene beïnvloed te probeer bepaal.

Die sintetiese toepassing van alkeenmetatese kan aansienlik uitgebrei word indien "goedkoper" metaalkarbene gebruik word. Nietemin, om hierdie doel te bereik, moet 'n diepgaande kennis oor alle aspekte van die metaalkarbeenmeganisme verkry word. Die uitdaging van die studie is dus om vanuit die verskillende gemodelleerde meganismes, ten opsigte van die aktiwiteit van die komplekse, afleidings te maak.

1.2 Doel van ondersoek

'n Omvattende studie van die metaalkarbeenmeganisme van die homogene alkeenmetatese-reaksie met behulp van molekulemodellering om faktore te identifiseer wat die aktiwiteit van die metaalkarbene beïnvloed.

1.3 Doelwitte

Om die doel te bereik is die volgende doelwitte gestel:

- a) Optimalisering van die molekulemodelleringberekeningsmetode deur die gebruik van kristaldata en statistiese tegnieke.
- b) 'n Modelleringsondersoek na die meganistiese werking van Fischer-tipe metaalkarbene.
- c) 'n Modelleringsondersoek na die meganistiese werking van Grubbs-tipe metaalkarbene.
- d) 'n Modelleringsverklaring vir die algemene metatese-aktiwiteit van Fischer-, Tebbe-, Grubbs- en Schrock-tipe metaalkarbene ten opsigte van lineêre alkene.

1.4 Uitleg van verhandeling

Die verhandeling is in vyf hoofdele verdeel, naamlik: inleiding, literatuuroorsig van die alkeenmetatesereaksie en metaalkarbene, molekulemodellering, gevolgtrekking en bylae. Die modelleringshoofstukke is weens die aard van die studie telkens in artikelformaat aangebied en dek die volgende aspekte: metodeontwikkeling, Fischer-tipe metaalkarbene, Grubbs-tipe metaalkarbene en die vergelyking tussen die onderskeie metaalkarbene. Die verhandeling is in agt hoofstukke ingedeel omdat dit makliker is om die onderskeie doelwitte as aparte hoofstukke te hanteer.

1.5 Verwysings

- [1] Ahlberg, P., *Development of the metathesis method in organic synthesis*, Advanced information on the Nobel Prize in Chemistry 2005, pp1-12 [Web:] http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005/chemadv05.pdf [Datum van gebruik: 7 Mrt. 2008]
- [2] Haines, R.J. and Leigh, G.J., *Chem. Soc. Rev.*, 1975, **4**, 155
- [3] Bradshaw, C.P.C., Howman, E.J., Turner, L., *J. Catal.*, 1967, **7**, 269
- [4] Dötz, K.H., Fischer, H., Hofmann, P., Kreissl, F.R., Schubert, U., Weiss, K., *Transition metal carbene complexes*, Verlag Chemie GmbH: Weinheim, 1983
- [5] Ivin, K.J., *Olefin metathesis*, Academic Press Inc. (London), 1983
- [6] Gates, B.C., *Catalytic Chemistry*, Wiley (New York), 1992

- [7] Grubbs, R.H., ***Handbook of metathesis***, Vol 1, Wiley-VCH (Weinheim), 2003
- [8] 2005 Nobel Prize in Chemistry. ***Platinum Met. Rev.***, 2006, **50**, 35
- [9] Katz, T.J., Ho, T.H., Shih, N.Y., Ying, Y.C., Stuart, V.J., ***J. Am. Chem. Soc.***, 1984, **106**, 2659
- [10] Tebbe, F.N., Parshall, G.W., Reddy, G.S., ***J. Am. Chem. Soc.***, 1978, **100**, 3611
- [11] Nguyen, S.T., Johnson, L.K., Grubbs, R.H., ***J. Am. Chem. Soc.***, 1992, **114**, 3974
- [12] Wengrovius, J., Schrock, R.R., Churchill, M.R., Missert, J.R., Youngs, W.J., ***J. Am. Chem. Soc.***, 1980, **102**, 4515
- [13] Tlenkopatchev, M., Fomine, S., ***J. Organomet. Chem.***, 2001, **630**, 157
- [14] Cundari, T.R., Deng, J., Fu, W., Klinckman, T.R. en Yoshikawa, A., ***J. Chem. Inf. Comput. Sci.***, 1998, **38**, 941

Deel 2: Literatuuroorsig

Hoofstuk 2: Alkeenmetatese en metaalkarbene as katalisatore

2.1 Inleiding

Alkene kom volop in die natuur voor en meeste het belangrike biologiese rolle. Eteen en propeen, die eenvoudigste alkene, is ook die twee belangrikste organiese chemikalieë wat industrieel geproduseer word.^[1] Verskeie redes kan aangevoer word om die noemenswaardigheid van alkene te verklaar, onder andere: die gereelde gebruik deur chemici vir die onderlinge modifisering van molekules asook alkene se unieke kombinasie van stabiliteit en reaktiwiteit. Alkene is stabiel: hulle word tipies onbepaald gestoor sonder dat ontbinding plaasvind en tog bevat alkene 'n π -binding wat dit genoegsaam aktief maak om in 'n wye verskeidenheid van transformasies gebruik te word.^[2] Terminale en ander digesubstitueerde alkene word met relatiewe gemak berei, terwyl tri- of tetraesubstitueerde alkene 'n groter uitdaging stel as gevolg van hoër vlakke van steriese hindernisse en komplikasies geassosieer met die beheer van *cis* en *trans* (of E en Z) selektiwiteit. Die effektiewe en stereoselektiewe sintese van die meer gesubstitueerde alkene is 'n belangrike probleem in sintese wat ondersoek word. Belangrike alkene kan "selektief" met behulp van alkeenmetatese berei word. Alkeenmetatesereaksies lewer byna geen neweprodukte nie en 'n produk soos eteen kan deur verdamping verwyder word.

Vervolgens gaan hierdie literatuurstudie op die volgende aspekte fokus: (a) 'n kort historiese oorsig oor alkeenmetatese, (b) die algemene meganisme van die alkeenmetatesereaksie, (c) die verskillende tipes alkeenmetatesereaksies, (d) die verskillende tipes alkeenmetatesekatalisatore en laastens (e) 'n oorsig oor metaalkarbene.

2.2 Historiese oorsig

1950 - 1959

1956 - Eleuterio het vir die eerste keer alkeenmetatese waargeneem. Hy het 'n propeen-eteenkopolimeer, vanaf 'n propileentoevoer wat oor 'n molibdeenaluminakatalisator gevloei het, verkry. Die analise het gewys dat die uitvoergas 'n mengsel van propeen, eteen en 1-buteen was.^[3]

1960 - 1969

1960 - Peters en Evering het in 'n VSA-Patent gemeld dat propeen, in die teenwoordigheid van molibdeenoksied op alumina, wat met tri-isobutielaluminium behandel is, eteen en buteen lewer.^[3]

1964 - Banks en Bailey het die disproporsionering van propeen na eteen en butene met

gebruik van molibdeenheksakarboniel ondersteun op alumina gerapporteer.^[4]

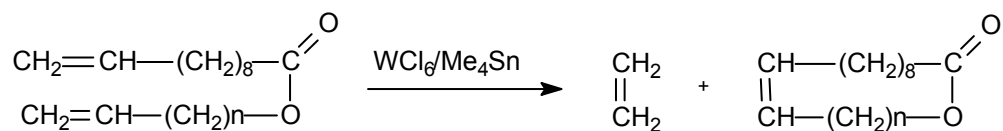
- 1967 - Calderon *et al.*^[5] by “Goodyear Tire & Rubber” in Ohio het uitgevind dat onverwagte produkte as gevolg van die breking en hervorming van die alkeen se dubbelbindings gevorm word. Die Goodyear navorsers het die reaksie alkeenmetatiese (“olefin metathesis”) benoem. Ander onafhanklike navorsers het omtrent dieselfde tyd ’n soortgelyke gevolgtrekking bereik.^[3]
- 1968 - Calderon^[6] stel die konvensionele meganisme, waar ’n siklobutaantussenganger gekomplekseer met die metaal gevorm word, voor.

1970 - 1979

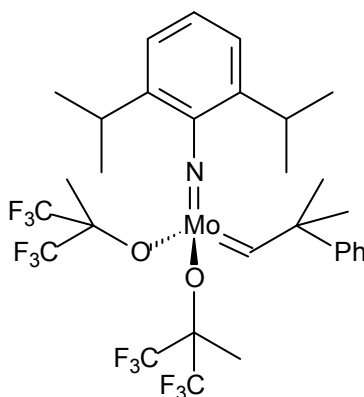
- 1971 - Pettit^[7] stel ’n tetrameteenkompleks, waarin vier meteeneenhede aan ’n sentrale atoom gebind is, voor.
- 1971 – Chauvin en Herisson^[8] stel voor dat alkeenmetatiese geïnisieer word deur ’n metaalkarbeen wat reageer met die alkeen om ’n metallasiklobutaantussenverbinding te vorm.
- 1972 - Grubbs^[9] stel voor dat die herverspreiding van die groepe rondom die dubbelbindings plaasvind, as gevolg van ’n rangskikkende metallasiklopentaantussenverbinding.
- 1973 – Grubbs^[10] stel voor dat een vorm van herrangskikking tot die vorming van ’n siklobutaan gekomplekseer aan ’n metaalkarbeen kan lei.
- 1974 - Casey en Burkhardt^[11] demonstreer vir die eerste keer dat ’n metaalkarbeen, (difeniëlkarbeen)pentakarbonielwolfram, reageer met ’n alkeen, isobuteen, om as die hoofproduk ’n nuwe alkeen, 1,1-difeniëleteen, te vorm.
- 1975 - Die werk van Katz en McGinnis^[12] was die eerste om duidelik die metaalkarbeenmeganisme vir die alkeenmetatesereaksie te bevestig.
- 1976 - Katz *et al.*^[13] rapporteer die eerste gebruik van ’n isoleerbare metaalkarbeenkompleks, (difeniëlkarbeen)pentakarbonielwolfram, om metatiese van onsimmetries-gesubstitueerde eteen te inisieer.

1980 - 1989

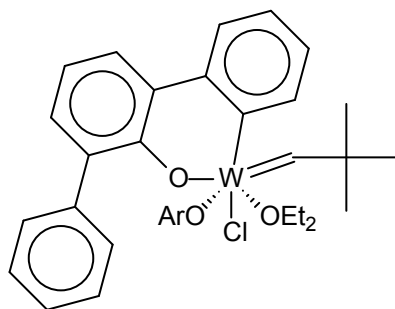
- 1980 - Schrock^[14] rapporteer metatiese van *cis*-2-penteen in die teenwoordigheid van die $M(\text{CHCMe}_3)(\text{OCMe}_3)_2(\text{PR}_3)\text{Cl}$ -tipe komplekse [$M = \text{Nb}$ of Ta].
- 1980 - Villemin^[15] doen die eerste toepassing van ringsluitingsmetatiese in organiese chemie deur die gebruik van $\text{WCl}_6/\text{Me}_4\text{Sn}$ vir die sintese van eksaltolied.

**1990 - 1999**

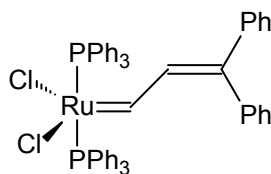
1990 - Schrock^[16] vervang *in situ* gegeneerde katalysatorsisteme met 'n goedgedefinieerde molibdeenprekatalisator.



1992 - Basset^[17] vervang *in situ* gegeneerde katalysatorsisteme met 'n goedgedefinieerde wolframkompleks.

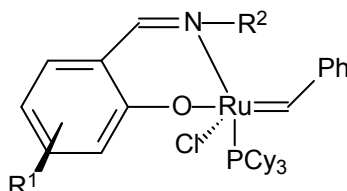


1992 - Grubbs^[18] sintetiseer 'n ruteniumkarbeen.

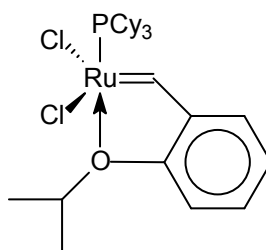


1995 - Stumpf *et al.*^[19] gebruik diasoalkane om *in situ* ruteniumkarbene te genereer.

- 1998 - Katayama^{[20],[21]} sintetiseer vinilideenruteniumkomplekse van die tipe $\text{RuCl}_2(=\text{C}=\text{CHR}')(\text{PR}_3)_2$ en Fürstner *et al.*^[22] sintetiseer allenilideenruteniumkomplekse van die tipe $[\text{Ru}=\text{C}=\text{C}=\text{CHR}(\text{L})(\text{Cl})(\text{areen})]\text{PF}_6$ met $\text{L} = \text{PCy}_3, \text{PPr}^i_3$.
- 1998 - Grubbs^[23] sintetiseer 'n Schiff-basis-ge-substitueerde ruteniumkarbeenkompleks.

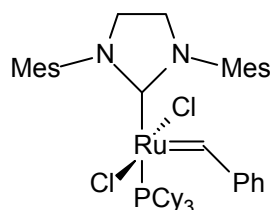


- 1999 - Hoveyda^[24] sintetiseer 'n herwinbare rutenium-gebaseerde kompleks.

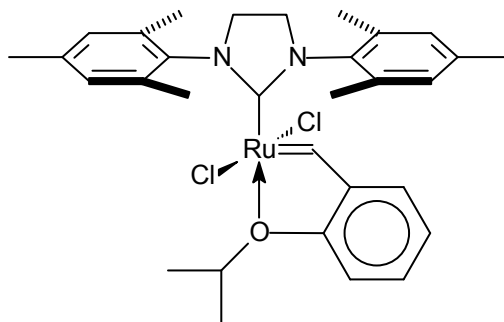


2000 – 2009

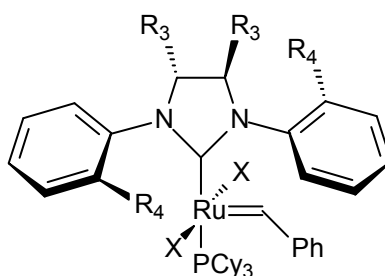
- 2000 - Grubbs^[25] berei *in situ* 'n hoogs aktiewe N-heterosikliese karbeen-gekoördineerde katalisator.



- 2000 - Hoveyda^[26] en Blechert^[27] sintetiseer 'n N-heterosikliese herwinbare karbeen-gekoördineerde katalisator.



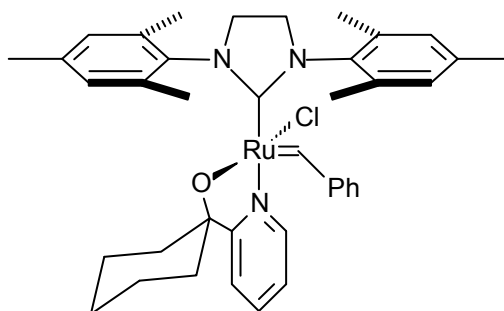
2001 - Grubbs^[28] berei die eerste enantioselektiewe ruteniumkatalisator.



met X = Cl, Br, I

2005 - Chauvin, Grubbs en Schrock ontvang die Nobel Prys vir Chemie.

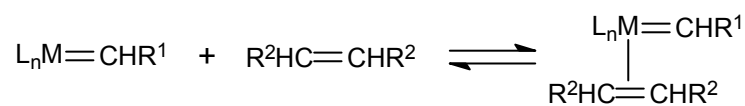
2007 - Jordaan^[29] sintetiseer 'n ruteniumkatalisator met 'n chelerende piridiniel-alkoholalotoligand vir toepassing in lineêre alkeenmetatase.



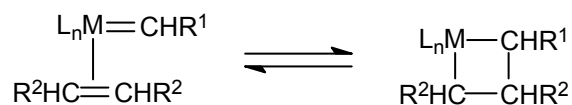
2.3 Meganisme

Die huidige aanvaarde metaalkarbeenmeganisme^[30] bestaan uit

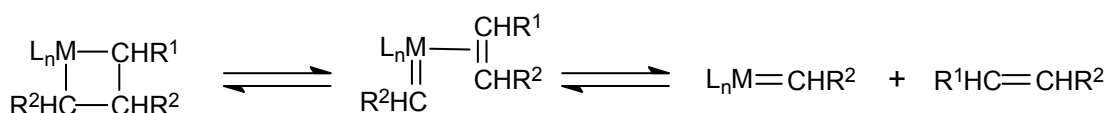
(a) die koördinering van 'n alkeen aan die metaal van die metaalkarbeen,



- (b) 'n [2+2]-sikloaddisie tussen die metaalkarbeen en die alkeen om 'n metallasiklobutaantussenverbinding te vorm,



- (c) die breking van die metallasiklobutaantussenverbinding om 'n karbeen en 'n alkeen te vorm, en



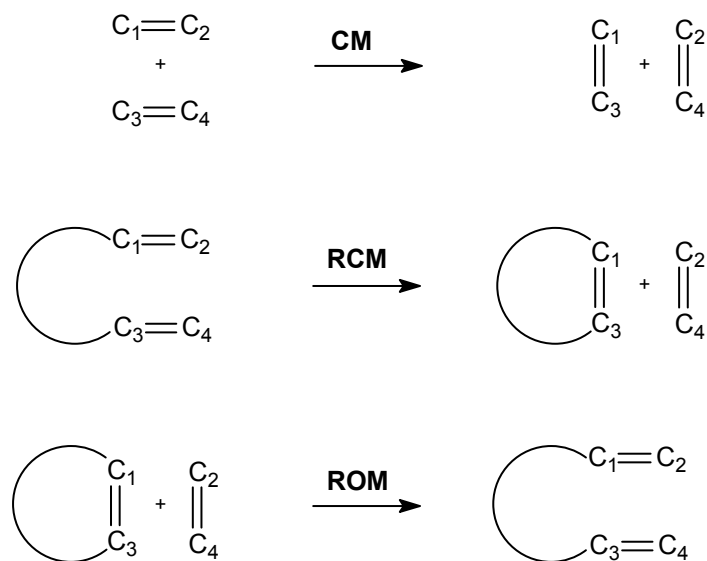
- (d) die verplasing van die gekoördineerde alkeen met 'n nuwe alkeen om die siklus weer te begin.



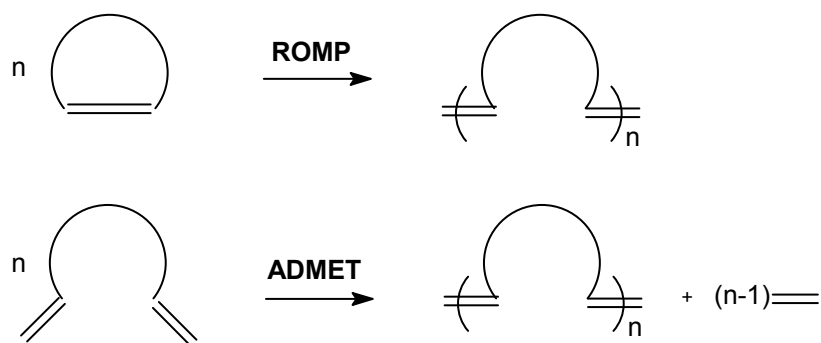
Die metallasiklobutaantussenverbinding kan in stap (c) van bogenoemde meganisme 'n alkeen aan enige kant van die ring elimineer; dit lei tot óf ontaarde metatese, waarin die beginkarbeen en -alkeen hervorm word, óf produktiewe metatese, waarin nuwe alkeen en karbene gevorm word. Soos die katalitiese siklus verloop, word 'n ewewigsmengsel van alkene gevorm en word die uiteindelijke produkverhouding deur die termodinamiese parameters bepaal. Byvoorbeeld, as een van die alkene vlugtig is, kan dit uit die sisteem verwyder word, sodat die ewewig in die rigting van die verlangde produkte gedryf kan word volgens Le Chatelier se beginsel.^[30]

2.4 Tipes alkeenmetatesereaksies

Alkeenmetatese kan in vier kategorieë geklassifiseer word, naamlik: self- of kruis- (CM), ringsluitings- (RCM), ringopeningmetatese (ROM) (Figuur 2.1) en metatesepolimerisasie-reaksies (ringopeningsmetatesepolimerisasie (ROMP) en asikliese dieenmetatesepolimerisasie (ADMET)) (Figuur 2.2).



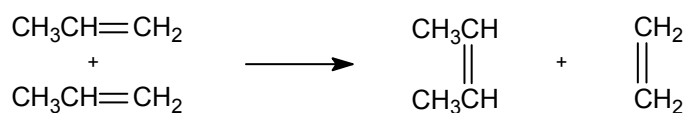
Figuur 2.1: Verskillende tipes metatesereaksies.^[2]



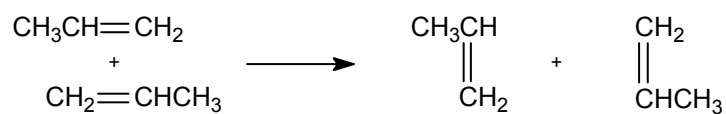
Figuur 2.2: Verskillende tipes metatesepolimerisasiereaksies.^{[31],[32],[33]}

2.4.1 Self- of kruismetatase

Selfmetatase is wanneer, byvoorbeeld, $C_1=C_2$ na $C_1=C_1$ en $C_2=C_2$ omgeskakel word.^[2] CM kan of produktief (Figuur 2.3) of ontaard (Figuur 2.4) wees.^[31]

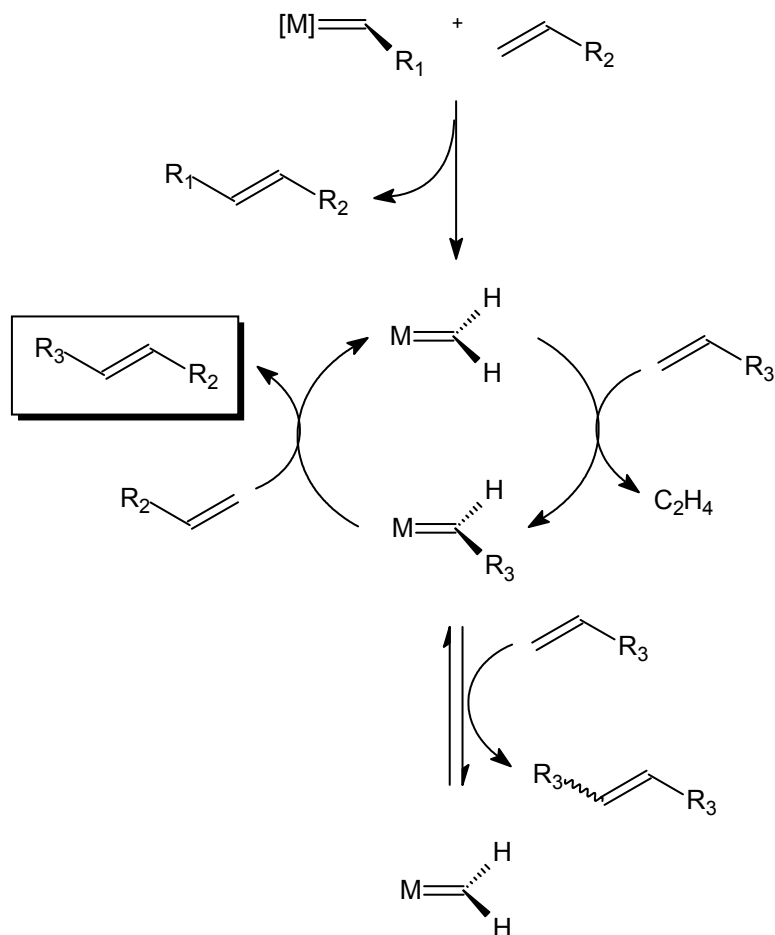


Figuur 2.3: Produktiewe selfmetatase.^[31]



Figuur 2.4: Ontaarde selfmetatase.^[31]

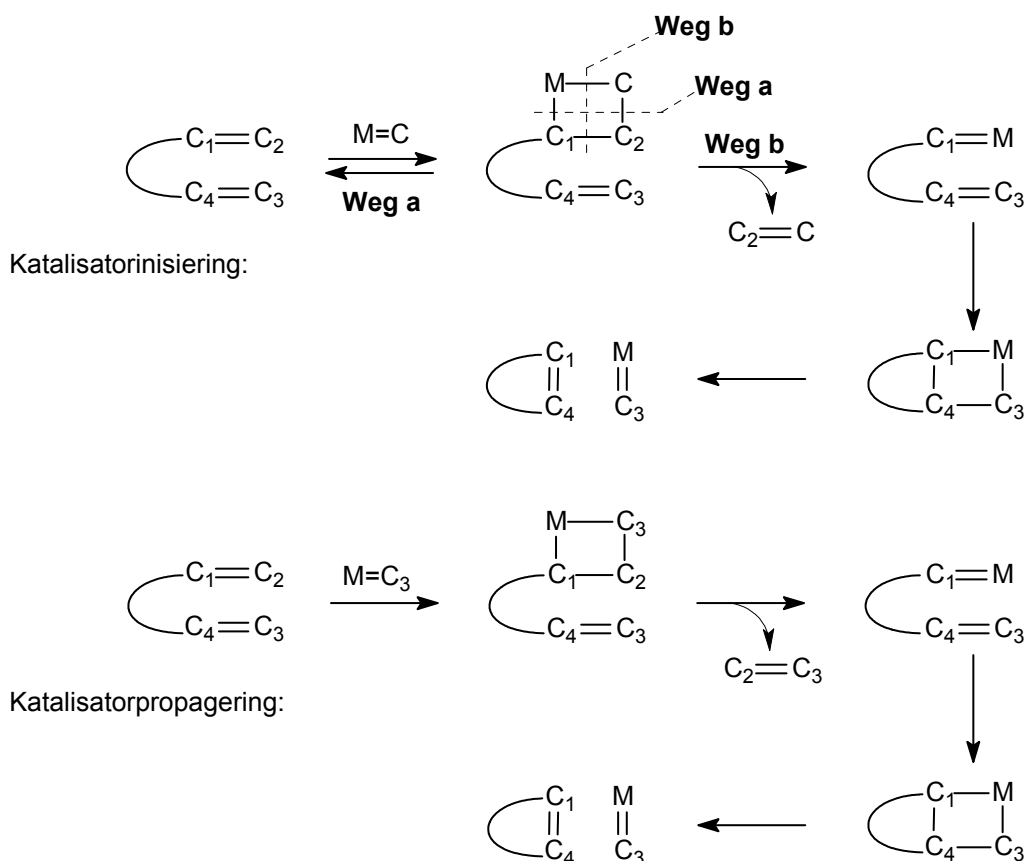
Soos getoon in Figuur 2.1 is kruismetatase wanneer $C_1=C_2$ en $C_3=C_4$ na $C_1=C_3$ en $C_2=C_4$ of na $C_1=C_4$ en $C_2=C_3$ verander word. Figuur 2.5 illustreer 'n voorgestelde reaksieweg in selektiewe CM.^[34]



Figuur 2.5: Voorgestelde produktiewe reaksieweg in selektiewe CM.^[34]

2.4.2 Ringsluitingsmetatase

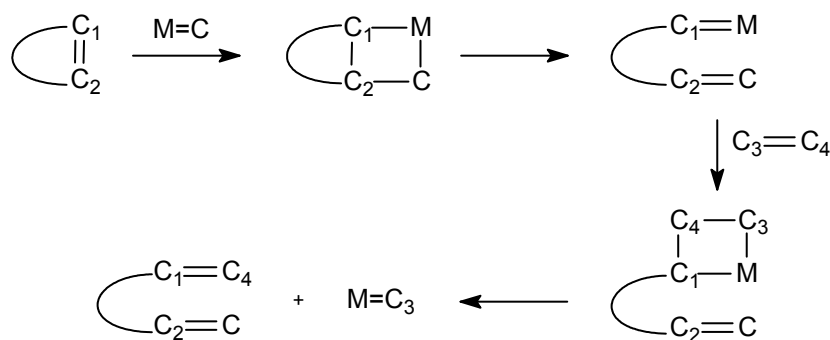
Ringsluitingsmetatase, is die reaksie waar 'n terminale di-alkeen reageer om 'n sikliese alkeen te genereer, en 'n kleiner alkeen ($C_2=C_4$ in Figuur 2.1) vry te stel. Ringsluitingsmetatesereaksies kan tot by die eindpunt verloop, deels omdat vlugtige byprodukte verwyder word wat die terugreaksie verhoed soos bepaal deur Le Chatelier se beginsel. 'n Moontlike meganisme wat illustreer hoe so 'n transformasie kan verloop word in Figuur 2.6 getoon.^[2]



Figuur 2.6: 'n Moontlike meganisme van RCM van α,ω -diene.^[2]

2.4.3 Ringopeningmetatase

Die reaksie waar 'n sikliese alkeen met 'n lineêre (asikliese) alkeen reageer en 'n asikliese terminale di-alkeen gegenereer word. Die dryfkrag van die reaksie is die verligting van ringspanning, wat dus minimale reaksie terug na die sikliese verbinding verseker. 'n Algemene reaksieweg wat illustreer hoe so 'n transformasie verloop, word in Figuur 2.7 geïllustreer.^[2]

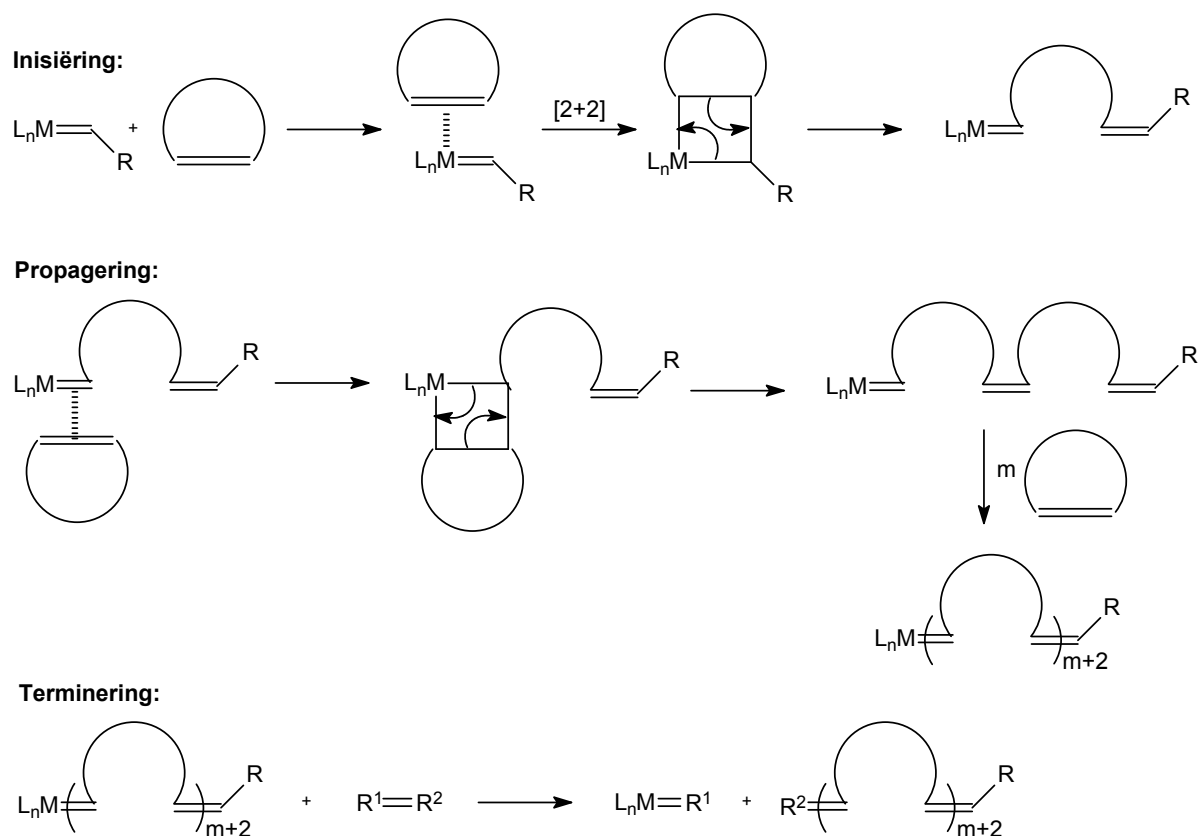


Figuur 2.7: Algemene reaksieweg van ROM van siklo-alkene.^[2]

2.4.4 Metatesepolimerisasiereaksies

Daar is twee tipes alkeenmetatesepolimerisasiereaksies, naamlik: ROMP en ADMET (kyk Figuur 2.2). ROMP is 'n kettingpolimerisasie wat onder gunstige toestande met sekere katalisatore tot so 'n mate beheer kan word dat dit die kriteria van lewende polimerisasie bevredig.

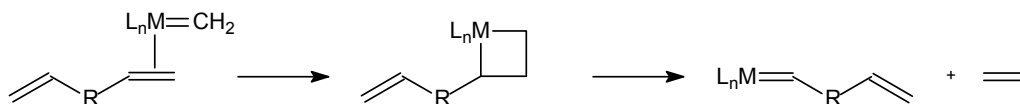
Die ROMP van 'n sikliese alkeen kan deur 'n metaalkarbeenkatalisator geïnisieer^[35] word (Figuur 2.8). Die dryfkrag van ROMP is die vermindering van ringspanning in die monomeer.



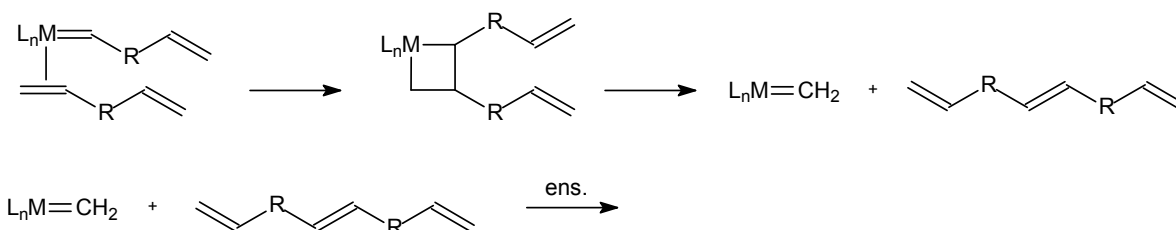
Figuur 2.8: Algemene meganisme van 'n tipiese ROMP-reaksie.^[36]

ADMET is 'n kondensasiepolimerisasiereaksie en is in essensie die selfmetatese van 'n asikliese dieen, gewoonlik 'n terminale dieen, om hoë polimere te vorm.^[37] Figuur 2.9 toon die algemene meganisme van produktiewe ADMET.^[37] Die dryfkrag van ADMET is soortgelyk aan RCM in die vrystelling van vlugtige alkeenbyprodukte.

Inisiëring:



Propagering:



Figuur 2.9: Algemene meganisme van produktiewe ADMET.^[37]

2.4.5 Newereaksies tydens alkeenmetatase

Die belangrikste newereaksies wat kan voorkom tydens alkeenmetatase, met gebruik van die swak gedefinieerde eerste generasie katalisatore, is alkilering, isomerisasie (waaronder veral dubbelbindingsisomerisasie), ringsluiting en addisie oor die dubbelbinding. Hierdie reaksies kan gewoonlik vermy word deur een of meer van die volgende maatreëls:^[31]

- Die gepaste keuse van oplosmiddel om die alkileringreaksies te onderdruk; gehalogeneerde oplosmiddels soos chloorbenseen word verkies.
- Die gebruik van basisse om kationiese newereaksies te onderdruk; alkalimetaalhidroksiede kan bygevoeg word om katalisators te ondersteun.
- Noukeurige keuse van die volgorde waarmee die katalisator, kokatalisator(e) en substraat gemeng word.
- Die gebruik van lae temperature.

2.5 Tipes alkeenmetatesekatalisatore

Daar is 'n beduidende aantal katalisatorsisteme wat alkeenmetatase kan inisieer. Hierdie sisteme kan heterogeen of homogeen wees. Die belangrikste katalisatorsisteme is afgelei van die verbindings van die oorgangselemente, getoon in Tabel 2.1 in gewone skrif, met die in vetgedruk gewoonlik die effektiëste. Die verskeidenheid van effektiëwe oorgangsmetaalverbindings word kontinu uitgebrei deur die manipulering van die ligande op die oorgangsmetaalverbindings.^[31] Katalisatore van verbindings van nie-oorgangselemente is die uitsondering. Skaars voorbeelde is $\text{Me}_4\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, MgCl_2 en EtAlCl_2 .^{[31],[38]}

Tabel 2.1: Oorgangsmetale wat effektief is vir alkeenmetatese^{[31],[38]}

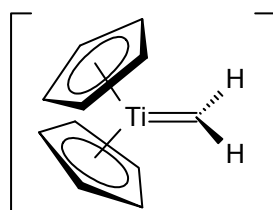
IVA	VA	VIA	VIIA	VIII
Ti	V	Cr		Co
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru
	Ta	W	Re	Os
				Ir

Die aktiwiteit van 'n gegewe katalisatorsisteem word deur die aard en die konsentrasie van die aktiewe spesie bepaal.^[38] Katalisatorsisteme kan in drie groepe verdeel word, naamlik: (a) die wat 'n werklike metaalkarbeen bevat, soos $\text{Ph}_2\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$; (b) die wat 'n alkiel- of 'n allielgroep in een van die komponente bevat, bv. EtAlCl_2 , van waar 'n karbeenligand maklik gegeneer kan word; en (c) die wat nie 'n vooraf gevormde karbeen of 'n alkielgroep in enige komponent het nie.^[38]

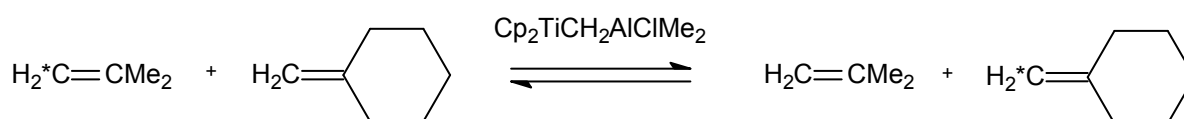
2.5.1 Groep IVA

2.5.1.1 Titaan

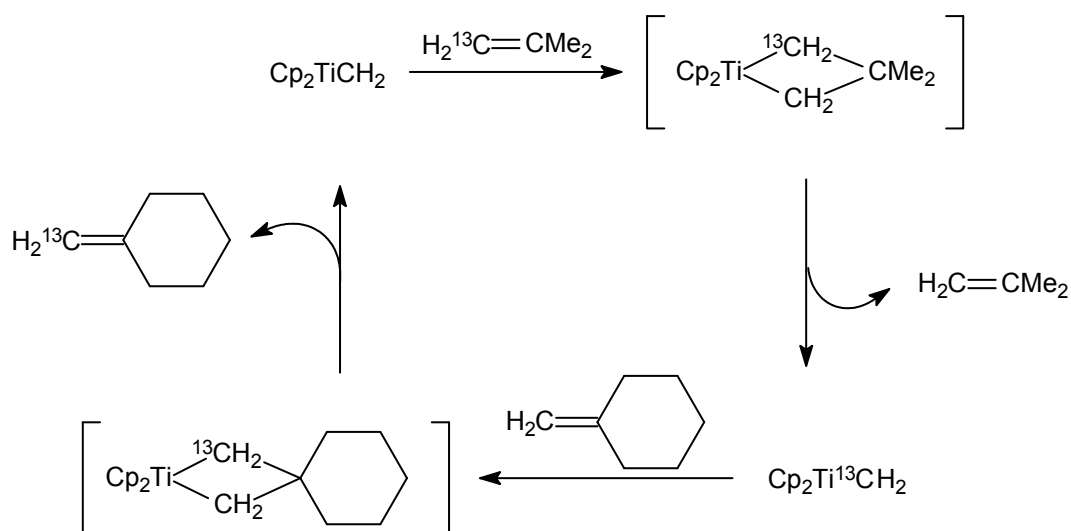
Tebbe^{[39],[40]} het gedemonstreer dat 'n titaanmeteenkompleks, ook genoem die Tebbe-reagens, (Figuur 2.10) die ontaarde metatese-uitruiling van die metene tussen twee terminale alkene kataliseer. Alhoewel die katalisator nie besonder aktief was nie, het dit as 'n uitstekende model gedien omdat die kompleks baie stabiel was en die meentvoortplanting waargeneem en bestudeer kon word.

**Figuur 2.10:** Tebbe-reagens

Onder die reaksiekondisies bepaal deur Tebbe *et al.*^[41] is daar geen ontbinding of byprodukvorming waargeneem tydens die metatesereaksie, soos getoon in Figuur 2.11, nie.

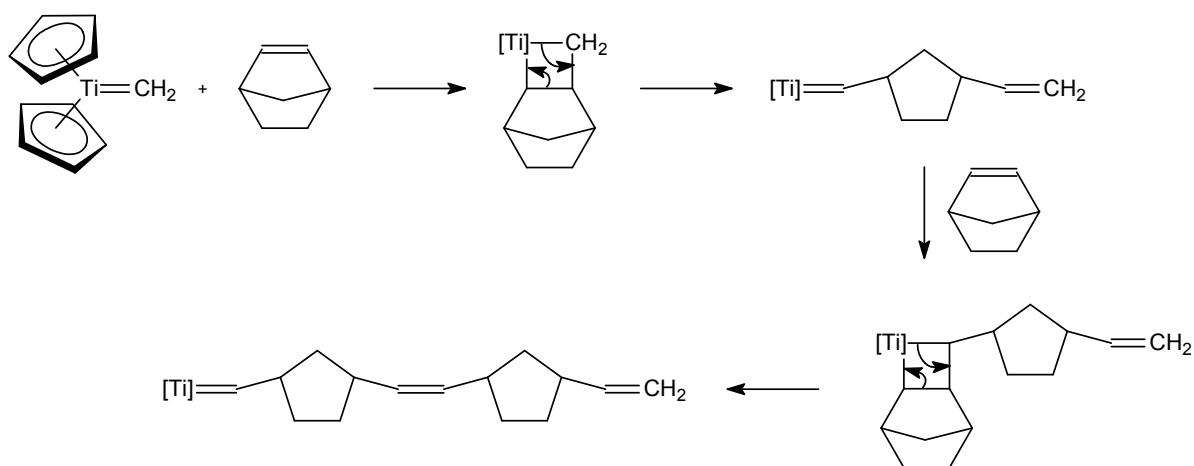
**Figuur 2.11:** Metatesereaksie van isobuteen en meteensikloheksaan.^[41]

Die sisteem verrig dus die ontaarde alkeenmetatesereaksie met chemiese en isotopiese selektiwiteit^[41] (kyk Figuur 2.12 vir meganisme).



Figuur 2.12: Ontaarde metatesemeganisme isobuteen en meteensikloheksaan (die AlCIME_2 groep is uitgelaat vir duidelikheid en elke stap word as omkeerbaar beskou).^[41]

Daar is net 'n paar gevalle waar Ti-gebaseerde katalisatore die metatese van asikliese alkene inisieer. Daarteenoor, kom ROMP van sikloalkene redelik gereeld voor, waar katalisatore gebaseer is op TiCl_4 (of TiBr_4) en deur óf LiAlR_4 ($\text{R}=\text{C}_7\text{H}_{15}$ of $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$) óf R_3Al ($\text{R}=\text{Et}$, $i\text{-Bu}$) geaktiveer word. Figuur 2.13 toon die Tebbe-gekataliseerde ROMP van norborneen.^[39]



Figuur 2.13: Die Tebbe-gekataliseerde ROMP van norborneen.^[39]

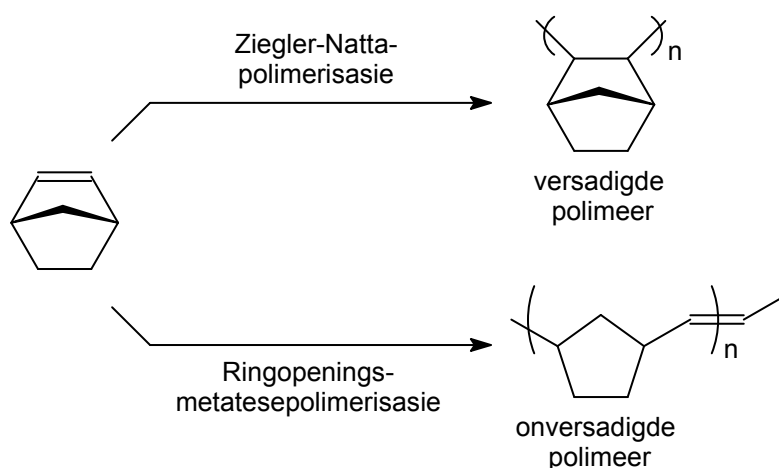
2.5.1.2 Sirkonium

ZrCl₄/Et₃Al gee 'n lae opbrengs van hoofsaaklik die *trans*, ring-geopende polimeer van siklopenteen. 'n Al₂O₃-ondersteunde sirkoniumkatalisator sowel as Zr(acac)₄/Me₃Al₂Cl₃ gee aanleiding tot die metatese van pent-2-een.^[31]

2.5.2 Groep VA

2.5.2.1 Vanadium

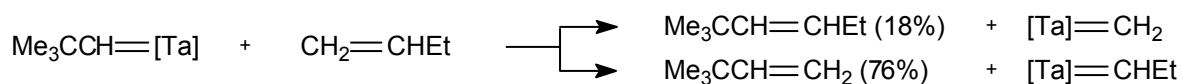
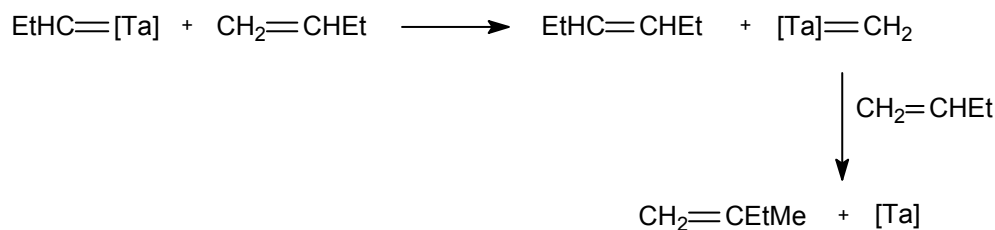
Die meeste V-gebaseerde katalisatore van die Ziegler-Natta-tipe, wat soortgelyk is aan metatesekatalisatore deurdat dit mengsels van alkielaluminiumreagense en hoë valente metaalkomplekse is,^[42] veroorsaak dubbelbindingsopening (addisiepolimerisasie) eerder as ROMP van sikloalkene (Figuur 2.14).^{[31],[35]}



Figuur 2.14: Versadigde en onversadigde produkte van die Ziegler-Natta-polimerisasie en die ringopeningsmetatesepolimerisasie van norborneen.^[35]

2.5.2.2 Niobium en tantaal

ROMP van siklopenteen en norborneen word deur NbCl₅ en TaCl₅ (met Et₂AlCl of EtAlCl₂ as kokatalisator plus 'n suurstof-bevattende verbinding) gekataliseer. 'n Aantal stabiele [M]=CHCMe₃-komplekse (M = Nb, Ta), wat afhangend van die aard van die ligande, op verskillende maniere met terminale alkene reageer, is voorberei. Ta(=CHCMe₃)(Cl)(OCMe₃)₂(PMe₃) reageer met but-1-een om stoïgiometriese metateseprodukte te lewer (Figuur 2.15). Die kettingreaksie word verhoed deur die homologeringsreaksie van die [Ta]=CH₂-kompleks.^[31]

**Produktief:**

Figuur 2.15: Reaksie van Ta(=CHCMe₃)(Cl)(OCMe₃)₂(PMe₃) met but-1-een.^[31]

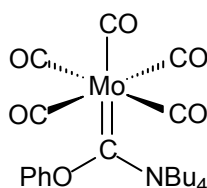
2.5.3 Groep VIA

2.5.3.1 Chroom

Alhoewel baie stabiele chroomkarbeenkomplekse bekend is, was pogings om alkeenmetatese met chroomgebaseerde katalisatore te inisieer onsuksesvol. Buitengewone suksesse is die ROMP van 2,3-dihidrofuraan gekataliseer deur Cr(=CPh₂)(CO)₅, die ROMP van 2,3,4,5-tetrahidroksiepin-2-ielasetaat en die metatese van vinielsters.^[31]

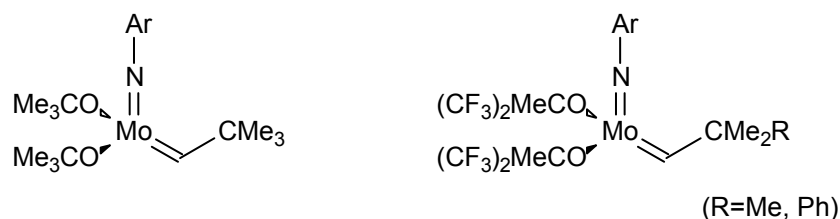
2.5.3.2 Molibdeen

Molibdeen-gebaseerde katalisatore is van drie hoof tipes: (a) Mo-komplekse, geaktiveer deur toepaslike kokatalisatore; (b) MoCl₅, ook geaktiveer deur 'n kokatalisator; en (c) ondersteunde oksiede, op verskeie maniere gegeneer. (CO)₅Mo=C(OPh)NBu₄ (Figuur 2.16) is 'n Fischer-tipe metaalkarbeen wat die metatese van PrCH=CH₂ met MeAlCl₂ as kokatalisator inisieer.^[31]



Figuur 2.16: Fischer-tipe molibdeenkarbeenkompleks.

Mo(=CHCMe₃)(=NAr)(OCMe₃)₂ (Figuur 2.17) is 'n Schrock-tipe metaalkarbeen wat die metatese van norborneen inisieer. Mo(=CHCMe₂R)(=NAr)[OCMe(CF₃)₂]₂ met R = Me, Ph (Figuur 2.17); kataliseer die metatese van terminale alkene, pent-2-een en norborneen.^[31]



Figuur 2.17: Schrock-tipe molibdeenkarbeenkomplekse.

Vir die metatese van terminale alkene hoër as propene is Mo-gebaseerde katalisatore grotendeels meer effektief as die ooreenstemmende W-gebaseerde katalisatore.^[31]

2.5.3.3 Wolfram

Wolfram-gebaseerde metatesekatalisatore is veral vir interne en sikliese alkene effektief. Die stereospesifisiteit, veral vir die ROMP van sikloalkene, kan baie varieer na aanleiding van die aard van die katalisatorsisteem. Daar is egter definitiewe tendense vir die behoud van *cis*-dubbelbindings in sekere gevalle: (a) as die katalisator $W(=CPh_2)(CO)_5$ of $WF_6/AlCl_3$ is; (b) as die kokatalisator 'n metaalallielverbinding is; (c) as sekere bymiddels soos etielakrilaat, 2-*t*-butiel-*p*-kresol en diviniöldifenielsilaan teenwoordig is; en (d) as die temperatuur laag is. Hierdie effekte word met toenemende ophoping by die aktiewe posisie geassosieer en dus lei dit tot groter steriese beheer.^[31]

Tabel 2.2 en Tabel 2.3 lys die Fischer- en Schrock-tipe wolframkarbeenkatalisatore wat alkeenmetatese inisieer.

Tabel 2.2: Fischer-tipe wolframkarbeenkatalisatore^[31]

Kompleks	Aktiveerder	Substraat
$(CO)_5W=C(OMe)Et$	Bu_4NCl	$PrCH=CH_2$
$(CO)_5W=C(OEt)Bu$	$TiCl_4$	Siklopenteen
$(CO)_5W=CPh_2$	Hitte (38°C)	<i>cis</i> -sikloalkene
	21-25°C	$EtCH=CHMe$
$(CO)_5W=C(OMe)Ph$	Hitte (50°)	Siklobuteen, norborneen
	Hitte (40°C)	$RC\equiv CR$
	$PhC\equiv CH$	Siklopenteen
	<i>iv</i>	Sikloökta-1,5-dieen
	Haliede	$PrCH=CH_2$

(Kyk Hoofstuk 5 vir verdere bespreking van Fischer-tipe metaalkarbene.)

Tabel 2.3: Schrock-tipe wolframkarbeenkatalisatore^[31]

Kompleks	Substraat
$W(=CHCMe_3)(O)(Cl)_2(PEt_3)$	Pent-2-een
$W(=CHCMe_3)(Br)_2(OCH_2CMe_3)_2$	Norborneen
$W(=CHCMe_3)(Cl)(CH_2CMe_3)(OAr')_2(O-i-Pr_2)$	Pent-2-een, norborneen
$[W]=CHCMe_3$	Pent-2-een, norborneen
$W[=CHC_6H_4(OMe)-2(=NAr'')][OCMe(CF_3)_2]_2$	Pent-2-een, norborneen
$W(=CHSiMe_3)(=NPh)(CH_2SiMe_3)L$	Norborneen

2.5.4. Groep VIIA

2.5.4.1 Tegnesium

Die tegnesiumkompleks $TcCl(CO)_3(PPh_3)_2$ saam met $EtAlCl_2$ is redelik aktief vir die metatase van pent-2-een.^[31]

2.5.4.2. Renium

Katalisatore wat renium bevat is hoofsaaklik gebaseer op Re_2O_7 , $ReCl_5$, of renium met karbonielligande. Stabiele reniumkarbeenkomplekse soos byvoorbeeld $Re[=C(OH)Ph](Cl)(CO)_4$ kan deur die hidrolise van $RePh(CO)_5/2EtAlCl_2$ geïsoleer word. Die oorspronklike $RePh(CO)_5/2EtAlCl_2$ -mengsel is aktief vir die metatase van terminale alkene, maar die metaalkarbeen, $Re[=C(OH)Ph](Cl)(CO)_4$, is nie aktief vir metatase nie, al word dit met $EtAlCl_2$ gemeng. Die goedgekarakteriseerde viergekoördineerde $Re(VII)$ -alkilideen-alkilidynkompleks, $Re(=CHCMe_3)(\equiv CMe_3)[OCMe(CF_3)_2]_2$, inisieer die metatase van *cis*-pent-2-een, maar sy aktiwiteit is aansienlik laer as dié van die verwante Mo- of W-katalisatore.^[31]

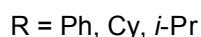
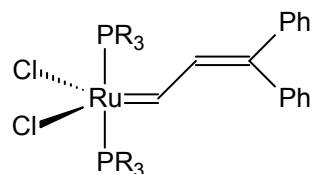
2.5.5 Groep VIII

2.5.5.1 Kobalt

Kobalt-gebaseerde heterogene katalisatore,^[43] byvoorbeeld, $CoO/MoO_3/Al_2O_3$ kataliseer die metatase van 1-okteen en ander alkene.^[44] Die nie-chelaat kobalt(II)bensimidasoolkomplekse inisieer die ROMP van norborneen.^[45]

2.5.5.2 Rutenium

Rutenium-gebaseerde katalisatore kataliseer die metatese van 'n wye verskeidenheid alkene. Die reaksie van 3,3-difenielsiklopropeen met of $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ of $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$ lewer die vinielkarbeenkompleks $\text{Ru}(\text{=CHCH=CPh}_2)(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2$ (Figuur 2.18).



Figuur 2.18: Ruteniummetaalkarbeenkomplekse.^[31]

Die verbinding met PPh_3 inisieer die ROMP van norborneen in organiese media, in beide die teenwoordigheid en die afwesigheid van protiese/waterige oplosmiddels, by kamertemperatuur. Die komplekse met PCy_3 en $\text{P}(i\text{-Pr})_3$ is meer aktief as eersgenoemde as gevolg van toenemende σ -skenking vanaf die fosfenligande. Hulle kataliseer die ROMP van beide hoë- en lae-gespanne sikliese alkene sowel as die metatese van asikliese alkene by kamertemperatuur. Die gebruik van diasoalkane in plaas van 3,3-difenielsiklopropeen voorsien 'n reeks alkilideenkomplekse, $\text{Ru}(\text{=CHR}')(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2$ en $\text{Ru}(\text{=CHR}')(\text{Cl})_2(\text{PCy}_3)_2$ ($\text{R}' = \text{Me, Et, Ph, } p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), wat stabiel is in lug en baie effektiewe katalisatore is vir die ROMP van norborneen en gesubstitueerde siklobutene. Die reaksie van $\text{Ru}(\text{=CHPh})(\text{Cl})_2(\text{PCy}_3)_2$ met 'n oormaat eteen gee $\text{Ru}(\text{=CH}_2)(\text{Cl})_2(\text{PCy}_3)_2$, die eerste aktiewe metatesekatalisator, naamlik die metilideenkompleks wat geïsoleer is.^[31]

(Kyk Hoofstuk 6 vir verdere bespreking van Grubbs-tipe ruteniummetaalkarbene)

2.5.5.3 Osmium

Katalise deur OsCl_3 en verwante osmiumverbindings word hoofsaaklik beperk tot die ROMP van norborneen en sy derivate.^[31]

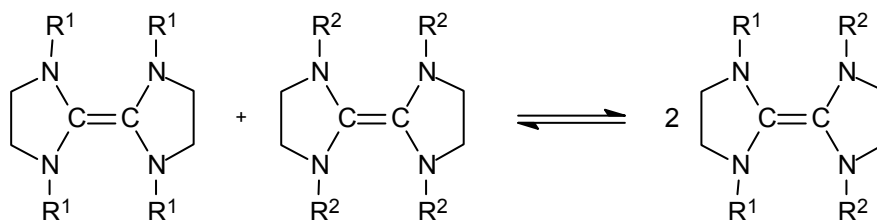
2.5.5.4 Iridium

Alhoewel asikliese alkene nie gewoonlik metatese met Ir-gebaseerde katalisatore ondergaan nie, tree hulle op as kettingoordragagente in die ROMP van norborneen. Dit wil voorkom asof die mislukking van die meeste Ir-gebaseerde katalisatore om selfmetatese van asikliese

alkene te indueer in hulle onvermoë om 'n begin metaalkarbeen van sulke alkene te genereer, lê.^[31]

2.5.5.5 Rodium

Die rodiumkomplekse, $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{LCl}$ ($\text{L} = \text{CO}$ of PPh_3), kan die metatese van elektronryke alkene teweegbring^[38] (Figuur 2.19).



Figuur 2.19: Metatese van elektronryke alkene deur rodiumkomplekse.^[38]

Hoë selektiwiteit is met 'n mengsel van $(\text{NO})_2\text{RhCl}$ en RhCl met 1-penteen en metielaluminium-seskwichloried as kokatalisator verkry. Die reaksie lewer 'n mengsel van butene, pentene, heksene, heptene en oktene.^[46]

2.5.6 Samevatting

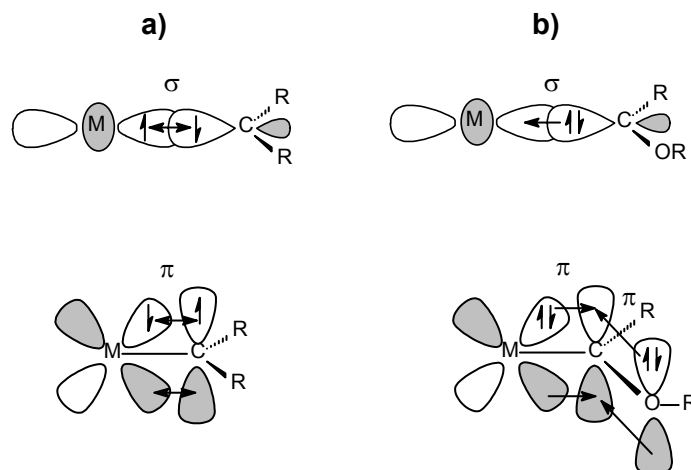
Dit is dus duidelik uit die voorafgaande gedeelte dat 'n verskeidenheid oorgangsmetaalkatalisatore al vir alkeenmetatese getoets en gebruik is. Na die meganismevoorstel van Chauvin^[8] in 1970 is veral die metaalkarbeenkomplekse as katalisatore ontwikkel. In hierdie studie gaan daar in meer diepte na metaalkarbeenkomplekse as alkeenmetatesekatalisatore gekyk word. Vervolgens gaan metaalkarbene gedefinieer word en die aktiwiteit van metaalkarbene ondersoek word om sodoende moontlik 'n verklaring te vind vir die verskillende aktiwiteitspatrone van metaalkarbeenkomplekse ten opsigte van lineêre alkene.

2.6 Metaalkarbene

2.6.1 Inleiding

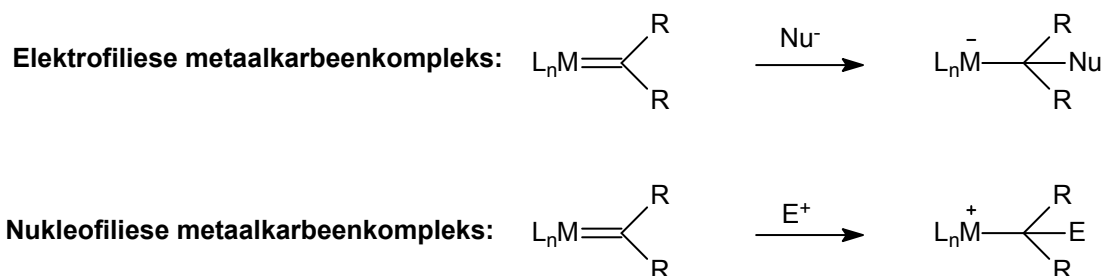
Die aktiwiteit van die verskillende tipes metaalkarbeenkatalisatore, wat al eksperimenteel ondersoek is, verskil. In hierdie afdeling word metaalkarbene ondersoek, om te poog om die faktore wat die aktiwiteit van alkeenmetatesekatalisatore beïnvloed te identifiseer. Die vraag wat dus eerste beantwoord moet word is: Wat is metaalkarbene?

Karbene word gedefinieer as spesies met 'n divalente koolstof en kan óf elektrofiliese óf nukleofiliese reaktiwiteit toon afhangend van of die twee ongedeelde elektrone op die koolstofatoom ongepaard (tripletkarbeen) of gepaard (singletkarbeen) is (Figuur 2.20).^[30]



Figuur 2.20: σ - en π -binding in (a) 'n tripletkarbeen en (b) 'n singletkarbeen.^[30]

Metaalkarbeenkomplekse word op soortgelyke wyse, gebaseer op hulle reaktiwiteit teenoor elektrofile en nukleofiele, geklassifiseer (Figuur 2.21).

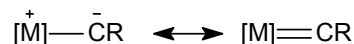


Figuur 2.21: Aktiwiteit van metaalkarbeenkomplekse teenoor elektrofile (E^+) en nukleofiele (Nu^-).^[47]

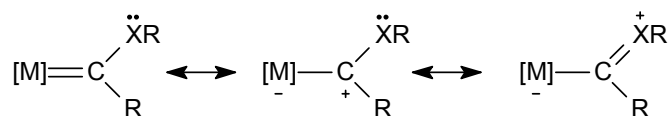
Die resonansvorme in Figuur 2.22 definieer die strukture, en die formele lading op die karbeenkoolstof dui die voorkeuraktiwiteit aan. Die wat nukleofilies by die karbeenkoolstof is word Schrock-tipe komplekse of alkilidene genoem.^{[30],[47],[48]} In die Schrock-tipe komplekse kan die metaalkarbeenbinding deur twee resonansvorme, een met 'n formele $M=C$ -dubbelbinding en die ander een met skeiding van lading voorgestel word. Schrock het die eerste voorbeeld van so 'n kompleks in 1974^[49] gerapporteer. Metaalkarbene wat elektrofilies by die koolstof is word Fischer-tipe komplekse genoem.^{[30],[47],[48]} In die Fischer-tipe komplekse kan die metaalkarbeeninteraksie voorgestel word deur drie resonansvorme, die eerste een met 'n formele $M=C$ -binding, die tweede met 'n $M-C$ -binding en ladingskeiding,

en die derde met 'n addisionele meervoudige bindingskarakter tussen die koolstof en die heteroatoomsubstituent.^[30] Fischer^[50] het die eerste voorbeeld in 1964 gerapporteer.

Schrock-tipe metaalkarbeen



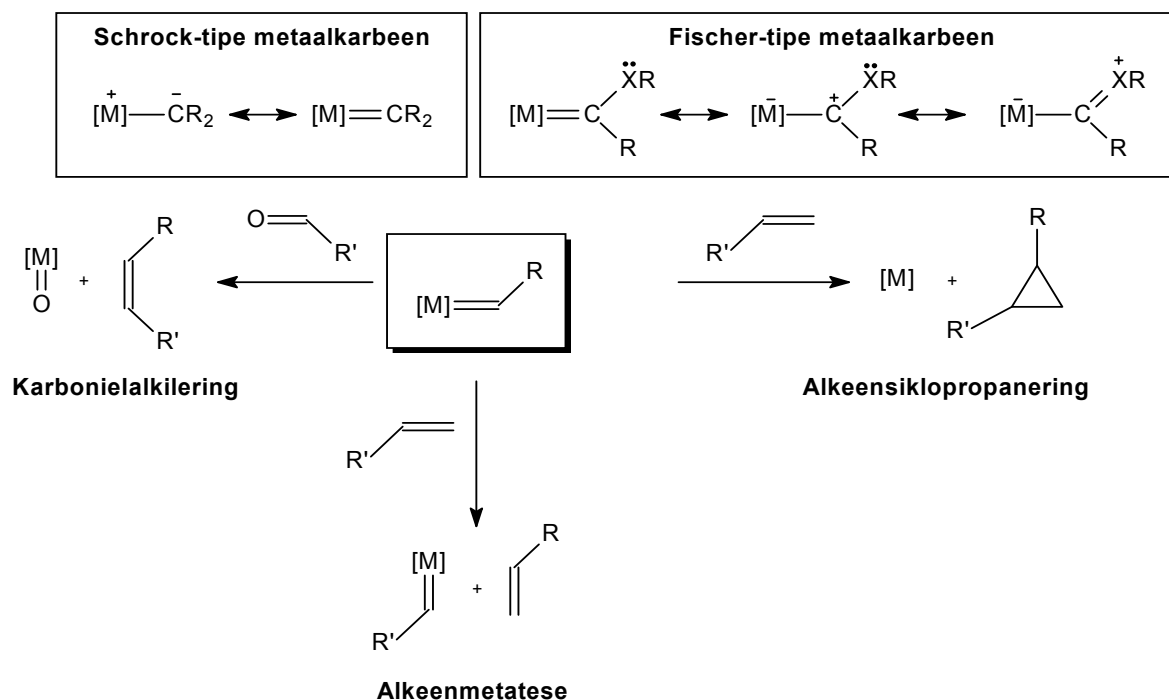
Fischer-tipe metaalkarbeen



Figuur 2.22: Metaalkarbeen resonans vorme met R = alkiel of ariel en X = π -skenker heteroatoom.^[30]

Die nukleofiliese-Schrock/elektrofiliese-Fischer-verband (kyk Figuur 2.22) het baie gehelp met die ontwikkeling van metaalkarbeenchemie, omdat dit 'n manier verskaf om die metaalkarbene te klassifiseer en hul aktiwiteitspatrone te rasionaliseer.

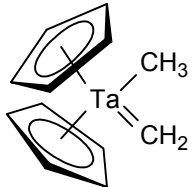
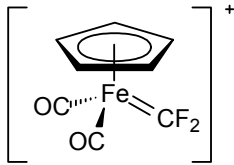
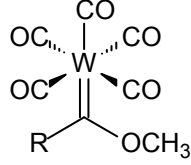
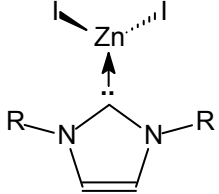
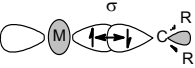
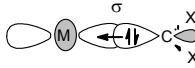
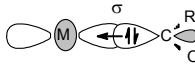
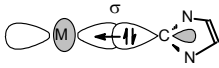
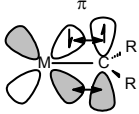
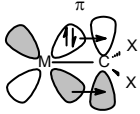
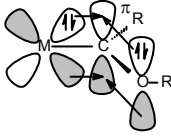
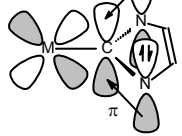
Tipiese reaksies van nukleofiliese metaalkarbeenkomplekse sluit in karbonielalkilering en alkeenmetatase (Figuur 2.23). Elektrofiliese metaalkarbene ondergaan alkeensiklopropanering- (Figuur 2.23), C-H-invoegings- en iliedvormingsreaksies.



Figuur 2.23: Die tipiese reaksies van Schrock- en Fischer-tipe metaalkarbeenkomplekse.^[30]

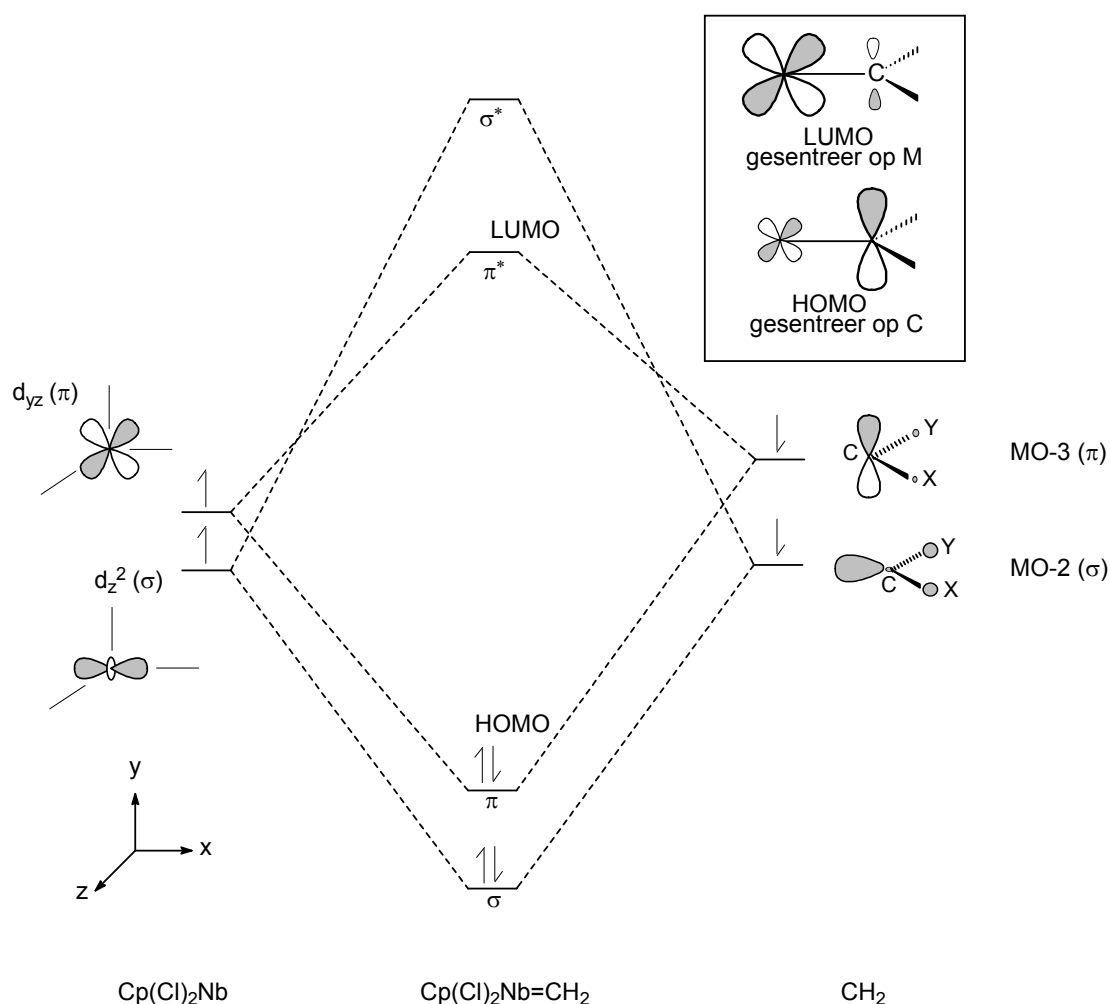
Soos meer komplekse bestudeer word, word dit duidelik dat die klassifiserings slegs die prototipe komplekse wat oorspronklik ontdek is verteenwoordig. Vir die rede is dit misleidend om elke metaalkarbeenkompleks as 'n absoluut Schrock- of Fischer-tipe metaalkarbeen te probeer klassifiseer. Die wye verskeidenheid variasies van metaalkarbeenstrukture en aktiwiteit moet eerder as punte langs 'n kontinuum beskou word. Die ekstreme van die kontinuum verskil in die elektroniese grondtoestande van beide die karbeen en die metaalfragmente (triplet of singlet). Tabel 2.4 bevat 'n opsomming van vier verteenwoordigende metaalkarbeengevalle, naamlik, 'n tradisionele Schrock-tipe metaalkarbeenkompleks, 'n metaalhalokarbeenkompleks, 'n tradisionele Fischer-tipe metaalkarbeenkompleks en 'n Wanzlick-Lappert-Arduengo-metaalkarbeenkompleks.^[30]

Tabel 2.4: Kenmerke van verteenwoordigende metaalkarbeenkomplekse^{[30],[48],[51]}

Verteenwoordigende metaalkarbeenkomplekse				
	1	2	3	4
Kategorie:	tradisionele Schrock-tipe metaalkarbeen (alkilideen)	metaalhalokarbeen	tradisionele Fischer-tipe metaalkarbeen	Wanzlick-Lappert-Arduengo-metaalkarbeen
Voorbeeld:				
Grondtoestand van vry karbene:	triplet	singlet	singlet	singlet
Tipiese metale:	hoër oksidasietoestand, vroeëre oorgangsmetale	laer oksidasietoestand, latere oorgangsmetale		veranderlik
Tipiese bykomende ligande op M:	Cl, Cp, alkiel	goeie π-ontvangers, bv. CO		veranderlik
Tipiese karbeen substituentte:	alkiel, ariel, H	F, Cl	goeie π-skenkers, bv. OR, NR ₂	
Karakter van karbeenkoolstof:	nukleofilies	veranderlik	elektrofilies	elektrofilies of onreaktief
Metaal-koolstof bindingsorde:	2	1-2	1-2	~1
Bindingsinteraksies:	M-C kovalent σ + M-C kovalent π	C→M datief σ + M→C π-terugbinding	C→M datief σ + M→C π-terugbinding + heteroatoom→C π-skenking	C→M datief σ + heteroatoom→C π-skenking
Illustrasie van orbitaalinteraksies:				
	+	+	+	+
				
Tendense:	—————	metaal→koolstof π-terugbinding neem af	—————	—————
	—————	bindingsorde neem af	—————	—————
	—————	reaktiwiteit van karbeenkoolstof verander van nukleofilies na elektrofilies	—————	—————

2.6.1.1 Schrock-tipe metaalkarbene

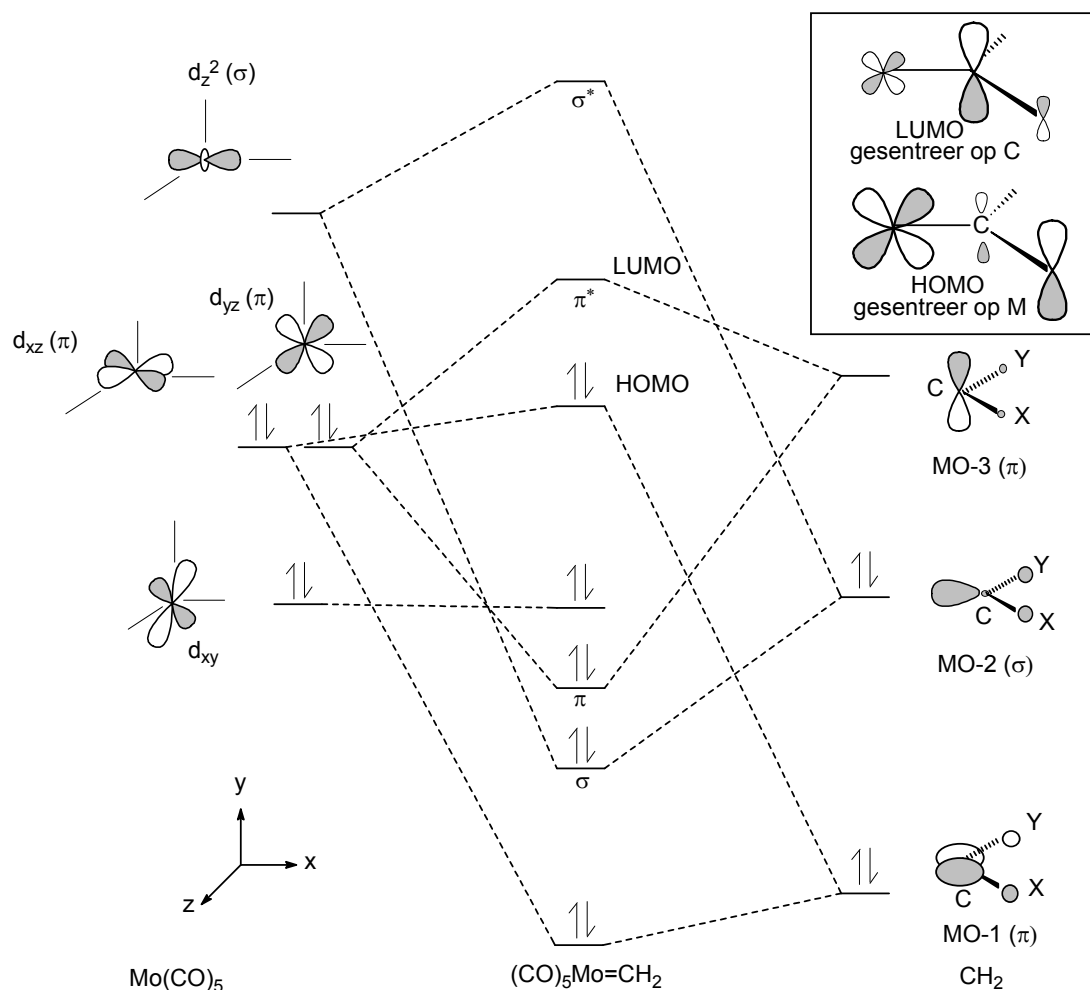
Schrock-tipe metaalkarbene is gewoonlik hoë-valens komplekse met minder as 18 valenselektrone^[47] en bevat vroeë oorgangsmetale met hoë oksidasietoestande. Beter π -skening van die gevulde p-orbitaal van die koolstof na die d-orbitaal van die metaal kan behaal word as die d-orbitale leeg is en dus elektronafstoting in die oorvleuelende orbitale verminder. Die afstotingseffek inhibeer die sterkte van die π -skening en lei in totaal na die destabilisering van die metaalkarbeenbinding. Goeie substituentte vir Schrock-tipe metaalkarbene is groepe wat nie π -skenkere is nie, soos byvoorbeeld alkielgroepe.^[51] In die molekuloorbitaldiagram is die HOMO-orbitaal hoofsaaklik gelokaliseer op die koolstof en die LUMO-orbitaal is gelokaliseer op die metaal (Figuur 2.24).^[48] Die aktiwiteit van Schrock-tipe metaalkarbene word beheer deur die grensorbitale.^[52]



Figuur 2.24: Die gedeeltelike molekuloorbitaldiagram van 'n Schrock-tipe metaalkarbeenkompleks met X, Y=H, alkiel.^{[48],[53]}

2.6.1.2 Fischer-tipe metaalkarbene

Fischer-tipe metaalkarbene is tipies lae valens, 18-elektronkomplekse.^[47] Die karbeen het 'n σ -binding met die metaal, maar het 'n leë p-orbitaal waarin elektrondigtheid ontvang kan word. Ten minste een substituentgroep vir Fischer-tipe metaalkarbene het die vermoë om op te tree as 'n goeie π -skenker. Die leë p-orbitaal van die Fischer-tipe metaalkarbeen is gestabiliseer deur 'n aansienlike π -bydrae van beide die substituent en die metaal. Die noodsaaklikheid vir goeie π -terugskenking van die metaal na die leë p-orbitaal van die karbeen is kritiek. Fischer-tipe metaalkarbeenkomplekse van vroeë oorgangs-/hoë oksidasietoestand metale wat swak π -skenkers is, is onstabiel. Komplekse van laat oorgangs-/lae oksidasietoestand metale is aansienlik meer stabiel.^[51] In die molekuloorbitaldiagram van 'n Fischer-tipe metaalkarbeen is die antibindende LUMO-orbitaal van die karbeensisteem gelokaliseer op die koolstof, terwyl die HOMO-orbitaal hoofsaaklik op die metaal is (Figuur 2.25),^[48] dit is presies die omgekeerde van die situasie in Schrock-tipe metaalkarbene. Die aktiwiteit van Fischer-tipe metaalkarbene word, net soos die Schrock-tipe metaalkarbene, deur die grensorbitale beheer.^[52]



Figuur 2.25: Die gedeeltelike molekuloorbitaldiagram van 'n Fischer-tipe karbeenkompleks met X, Y = Cl, O, N, S.^{[48],[53]}

2.6.1.3 Metaalhalokarbene

Die bindingskema is soortgelyk aan Fischer-tipe metaalkarbene waar die singlet-metaalhalokarbeenfragment-interaksie met die singletmetaal ondergaan, maar die haliedsubstituente dra nie so baie elektrondigtheid in die koolstof-p-orbitaal by soos die sterker π -skenkende alkoksiedsubstituente nie. Waarskynlik is die elektrontekort oorkom deur groter π -terugbinding vanaf die metaal na die halokarbeen. Die hoeveelheid terugbinding en dus die aktiwiteit van die karbeenkoolstof, is sterk afhanklik van die elektroniese effekte van die ligande op die metaal.^[30]

2.6.1.4 Wanzlick-Lappert-Arduengo-metaalkarbene

Die metaalkarbene word gewoonlik gekenmerk deur die teenwoordigheid van twee sterk π -skenkende substituenten, waarvan die algemeenste N-heterosikliese karbene (NHC) is. Hierdie ligande is 'n ekstreme geval van die tradisionele Fischer-tipe metaalkarbeenkomplekse, omdat die π -skenking, vanaf die stikstof-alleenpare in die koolstof-p-orbitaal so uitgebrei is dat baie vrye NHCs stabiel is sonder metaalkoördinerings. Wanzlick-Lappert-Arduengo-metaalkarbene koördineer aan die metaal hoofsaaklik deur sterk σ -skenking deur die koolstof-alleenpaar en reageer tipies as onreaktiewe bykomende ligande soortgelyk aan fosfiene (PR_3). Daar is geen formele metaal-koolstofdubbelbinding nie en die metaal-karbeeninteraksie word gewoonlik voorgestel as 'n enkel of 'n datiewe ($C:\rightarrow M$) binding.^[30]

2.6.2 Die aktiwiteit van metaalkarbene

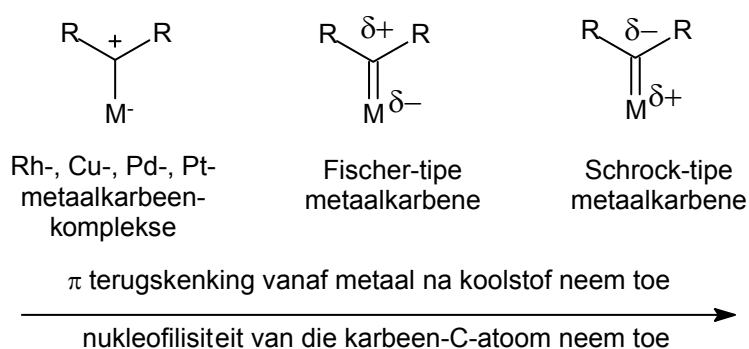
Die aktiwiteit van metaalkarbene word sterk beïnvloed deur die elektroniese eienskappe van hul substituenten. As 'n atoom met 'n alleenpaar (bv. O, N of S) direk aan die karbeenkoolstof gebind is, word die reaktiewe spesie gestabiliseer omdat die elektroniese tekort by die karbeen tot 'n mate deur elektrondelokalisering opgehef word. Die tweede manier waarop metaalkarbene gestabiliseer kan word is kompleksering. Die vorm van die molekuleorbitale van die metaalkarbene leen hulle daartoe om as σ -skenkers en π -ontvangers teenoor oorgangsmetale op te tree. Die vermoë van die metaal om σ -elektrone van die karbeen te ontvang en die kapasiteit van die metaal vir terugskenking in die leë p-orbitaal van die karbeen is belangrik vir die aktiwiteit van die metaalkarbeenkomplekse.

Daar bestaan vier verskillende tipes metaalfragmente, naamlik:

- goeie σ -ontvangers; goeie π -terugskenker;
- swak σ -ontvangers; goeie π -terugskenker;
- goeie σ -ontvangers; swak π -terugskenker; en
- swak σ -ontvangers; swak π -terugskenker.

In situasie (a) vorm 'n sterk koolstof-metaalbinding. Die tipiese Schrock-tipe metaalkarbene [bv. $\text{Np}_3\text{Ta}=\text{CH}(t\text{Bu})$] behoort aan hierdie groep. Situasie (b) sal ook lei tot nukleofiliese metaalkarbeenkomplekse, maar met 'n swakker koolstof-metaalbinding. Metaalgroepe soos in geval (c) lei tot elektrofiliese of selfs karbokatioon-tipe metaalkarbeenkomplekse. 'n Tipiese voorbeeld van die groep is die Fischer-tipe metaalkarbeenkomplekse [bv. $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{Ph})\text{OMe}$]. In situasie (d) is die interaksie tussen die metaal en die karbeen baie swak en hoogs reaktiewe komplekse met karbeen-tipe gedrag ontstaan.

Dus kan saamgevat word dat die aktiwiteit van die metaalkarbeenkompleks hoofsaaklik afhang van die vermoë van die substituent R en die metaalgroep M om elektrone vry te stel in die leë p-orbitaal van die karbeenkoolstofatoom (Figuur 2.26).^[47]



Figuur 2.26: Aktiwiteit van metaalkarbeenkomplekse as 'n funksie van die elektroniese interaksie tussen die metaal en karbeen.^[47]

2.7 Samevatting

Alkeenmetatase het al 'n ver pad gekom vanaf die eerste aangetekende waarneming deur Eleuterio in 1956.^[3] Die meganisme voorstel deur Chauvin (kyk Figuur 1.3) dat metaalkarbene as katalisatore optree het die veld oopgestel vir navorsers om nuwe katalisatore te ontwikkel. Vanaf die Fischer-tipe metaalkarbene^[11-13] wat eers gebruik is na die ontdekking van die hoogs aktiewe Schrock-^[16] en Grubbs-tipe^[18] metaalkarbene het alkeenmetatase ontluik as 'n kragtige sintesetegniek in veral polimerisasiereaksies.

Die rede vir die verskillende metatase-aktiwiteite van metaalkarbene gaan in hierdie studie ondersoek word deur die onderlinge vergelyking van die eienskappe van die onderskeie metaalkarbene. Uit die definiering van metaalkarbene het 'n duidelike onderskeid tussen die Fischer- en Schrock-tipe metaalkarbene reeds navore gekom. Fischer-tipe metaalkarbene is elektrofiliese metaalkarbene met die LUMO-orbitaal gesentreer op die karbeenkoolstof-

atoom. Schrock-tipe metaalkarbene is nukleofiliese metaalkarbene met die LUMO-orbitaal gesentreer op die metaalatom. Die onderskeid is moontlik belangrik in die verklaring van die metatiese-aktiwiteit van die metaalkarbene en gaan dus in die molekulemodellerings-onderzoek in meer diepte bestudeer word.

2.8 Verwysings:

- [1] McMurry, J., **Organic Chemistry**, 3rd ed., Brooks/Cole Publishing Company (California), 1992
- [2] Hoveyda, A.H., Zhugralin, A.R., **Nature**, 8 November 2007, **450**, 243
- [3] Rouhi, A.M., **Chem. Eng. News (Washington)**, 2002, **80**, 34
- [4] Banks, R.L., Bailey, G.C., **Ind. Eng. Chem. Res.**, 1964, **3**, 170
- [5] Calderon, N., Chen, H.Y., Scott, K.W., **Tetrahedron Lett.**, 1967, **34**, 3327
- [6] Calderon, N., Ofstead, E.A., Ward, J.p., Judy, W.A., Scott, K.W., **J. Am. Chem. Soc.**, 1968, **90**, 4133
- [7] Lewandos, G.S., Pettit, R., **J. Am. Chem. Soc.**, 1971, **93**, 7087
- [8] Chauvin, Y., Herisson, J., **Makromol. Chem.**, 1971, **141**, 161
- [9] Grubbs, R.H., Brunck, T.K., **J. Am. Chem. Soc.**, 1972, **94**, 2538
- [10] Biefeld, C.G., Eick, H.A., Grubbs, R.H., **Inorg. Chem.**, 1973, **12**, 2166
- [11] Casey, C.P., Burkhardt, T.J., **J. Am. Chem. Soc.**, 1974, **96**, 7808
- [12] Katz, T.J., McGinnis, J., **J. Am. Chem. Soc.**, 1975, **97**, 1592
- [13] Katz, T.J., McGinnis, J., Hurwitz, S., **J. Am. Chem. Soc.**, 1976, **98**, 605
- [14] Schrock, Rocklage, S., Wengrovius, J., Rupprecht, G., Fellmann, J., **J. Mol. Catal.**, 1980, **8**, 73
- [15] Villemin, D., **Tetrahedron Lett.**, 1980, **21**, 1715
- [16] Schrock, R.R., Murdzek, J.S., Bazan, G.C., Robbins, J., DiMare, M., O'Regan, M., **J. Am. Chem. Soc.**, 1990, **112**, 3875
- [17] Couturier, J.L., Tanaka, K., Leconte, M., Basset, J.M., Ollivier, J., **Angew. Chem., Int. Ed. Engl.**, 1993, **32**, 112
- [18] Nguyen, S.T., Johnson, L.K., Grubbs, R.H., **J. Am. Chem. Soc.**, 1992, **114**, 3974
- [19] Stumpf, A.W., Saive, E., Demonceau, A., Noels, A.F., **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, 1995, 1127
- [20] Katayama, H., Yoshida, T., Ozawa, F., **J. Organomet. Chem.**, 1998, **562**, 203
- [21] Katayama, H., T., Ozawa, F., **Organometallics**, 1998, **17**, 5190
- [22] Fürstner, A., Picquet, M., Bruneau, C., Dixneuf, P.H., **Chem. Commun.**, 1998, 1315
- [23] Chang, S., Jones II, L., Wang, C., Henling, L.M., Grubbs, R.H., **Organometallics**, 1998, **17**, 3460

- [24] Kingsbury, J.S., Harrity, J.P.A., Bonitatebus, P.J., Hoveyda, A.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 791
- [25] Morgan, J.P., Grubbs, R.H., *Org. Lett.*, 2000, **2**, 3153
- [26] Garber, S.B., Kingsbury, J.S., Gray, B.L., Hoveyda, A.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 8168
- [27] Gessler, S., Randl, S., Blechert, S., *Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 3973
- [28] Seiders, T.J., Ward, D.W., Grubbs, R.H., *Org. Lett.*, 2001, **3**, 3225
- [29] Jordaan, M., Vosloo, H.C.M., *Adv. Synth. Catal.*, 2007, **349**, 184
- [30] Grubbs, R.H., Trnka, T.M. en Sanford, M.S., in *Current Methods in Inorganic Chemistry: Fundamentals of Molecular Catalysis*, Kurosawa, H. en Yamamoto, A., Eds., *Transition Metal-Carbene Complexes in Olefin Metathesis and Related Reactions*, Vol. 3, Elsevier (Amsterdam), 2003
- [31] Ivin, K.J., *Olefin metathesis and metathesis polymerization*, Academic Press (San Diego), 1997
- [32] Trnka, T.M., Grubbs, R.H., *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 18
- [33] Semeril, D., Dixneuf, P.H. in *Novel Metathesis Chemistry: Well-Defined Initiator Systems for Specialty Chemical Synthesis, Tailored Polymers and Advanced Material Applications*, Imamoglu, Y. en Bencze, L., Eds., *The Alkene Metathesis Ruthenium Catalyst Saga*, Vol. 122, Kluwer Academic, Dordrecht, 2003
- [34] Grubbs, R.H., Ed., *Handbook of metatesis: Catalyst Development*, Vol. 2, Wiley-VCH (Weinheim), 2003
- [35] Kurosawa, H., Yamamoto, A., Eds., *Current Methods in Inorganic Chemistry: Fundamentals of Molecular Catalysis*, Vol. 3, Elsevier, Amsterdam, 2003
- [36] Bielawski, C.W., Grubbs, R.H., *Prog. Polym. Sci.*, 2007, **32**, 1
- [37] Grubbs, R.H., Ed., *Handbook of metatesis: Catalyst Development*, Vol. 3, Wiley-VCH (Weinheim), 2003
- [38] Ivin, K.J., *Olefin metathesis*, Academic Press (London), 1983
- [39] Grubbs, R.H., *Tetrahedron.*, 2004, **60**, 7117
- [40] Tebbe, F.N., Parshall, G.W., Reddy, G.S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 3611
- [41] Tebbe, F.N., Parshall, G.W., Ovenall, D.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 5074
- [42] Crabtree, R.H., *The Organometallic Chemistry of the Transition Elements*, second ed., Wiley (New York), 1994
- [43] Grey, R.A., *J. Franklin Institute*, 2000, **337**, 793
- [44] Kwini, M.N., Botha, J.M., *Applied Catalysis A: General*, 2005, **280**, 199
- [45] Tarte, N.H., Woo, S.I., Cui, L., Gong, Y.D., Hwang, Y.H., *J. Organomet. Chem.*, 2008, **693**, 729

- [46] Hughes, W.B., Zuech, E.A., **Chem. Abstr.**, 1970, **72**, 99985
- [47] Zaragoza Dörwald, F., **Metal Carbenes in Organic Synthesis**, Wiley-VCH (Weinheim), 1999
- [48] Mathey, F. en Sevin, A., **Molecular Chemistry of the Transition Elements – An Introductory Course**, Wiley (Chichester), 1996
- [49] Schrock, R.R., **J. Am. Chem. Soc.**, 1974, **96**, 6796
- [50] Fischer, E.O., Maasböl, A., **Angew. Chem., Int Ed. Engl.**, 1964, **3**, 580
- [51] Garrison, J.C., Youngs, W.J., **Chem. Rev.**, 2005, **105**, 3978
- [52] Ushio, J., Nakatsuji, H., Yonezawa, T., **J. Am. Chem. Soc.**, 1984, **106**, 5892
- [53] Spessard, G.O., Miessler, G.L., **Organometallic Chemistry**, Prentice-Hall, 1997

Deel 3: Molekuulmodellering

Hoofstuk 3: Molekuulmodellering-literatuuroorsig

3.1 Inleiding

Verskeie maniere bestaan waarvolgens reaksies en die meganisme van die reaksies ondersoek kan word, naamlik: produkanalise, kinetika, elektrochemie, rekenaarchemie en kalorimetrie.^[1] Die doel van hierdie studie is 'n omvattende ondersoek van die metaalkarbeenmeganisme van die homogene alkeenmetatesereaksie. Rekenaarchemie (ook genoem molekuulmodellering) gaan as navorsingstegniek vir die meganisme-ondersoek gebruik word. Maskill^[1] definieer rekenaarchemie as die modellering van alle aspekte van chemie deur berekening eerder as eksperimentering.

Molekuulmodellering skakel egter nie eksperimentele werk uit nie. Eksperimenteel bly ongetwyfeld steeds die laaste stap in die bevestiging van modelleringsresultate. Maar, molekuulmodellering hou groot voordele in tydens die ontwikkelingsfase van eksperimentele ondersoek. Die voordele van molekuulmodellering sluit onder andere die volgende in:

a) Koste

Die koste van chemikalieë beperk baie keer die eksperimentele opstelling en herhaalbaarheid van eksperimente. Daarteenoor is daar minimale kostebeperrings op herhaling van modelleringsberekeninge. Die koste van chemiese afvalverwydering styg voortdurend teenoor molekuulmodellering wat al hoe goedkoper raak soos rekenaartegnologie ontwikkel en verbeter.^[2]

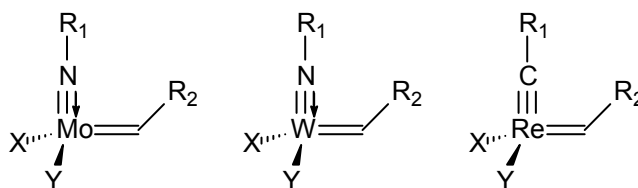
b) Stabiliteit

Baie eksperimentele reaksies moet onder stikstof, argon, ens. gedoen word as gevolg van die reaktiwiteit en onstabiliteit van die reagense en produkte. In molekuulmodellering is die leeftyd of 'bestaan' van die verbindings onbelangrik.^[3]

c) Voorbereiding en beplanning

Eksperimentele werk moet noukeurig beplan word binne die raamwerk van tyd en koste. Tipies kan net sekere reaksieoontlikhede ondersoek word en is dit baie moeilik en tydrowend om "wat as"-tipe vrae te ondersoek. As gevolg van die tyd- en kostebesparings in molekuulmodellering kan 'n wye verskeidenheid reaksieoontlikhede ondersoek word, sodat net die finale resultate deur eksperimentele werk bevestig hoef te word.^{[4],[5]} In alkeenmetatese kan molekuulmodellering byvoorbeeld gebruik word vir katalisatorontwerp waar die metale en ligande maklik verander kan word.^[5] Deur die molekuulmodellering van verskillende metaalkarbeenkomplekse gebaseer op dieselfde ontwerp motief (Figuur 3.1),

kan 'n verskeidenheid moontlikhede getoets word voordat lang ure in die laboratorium gespandeer moet word.



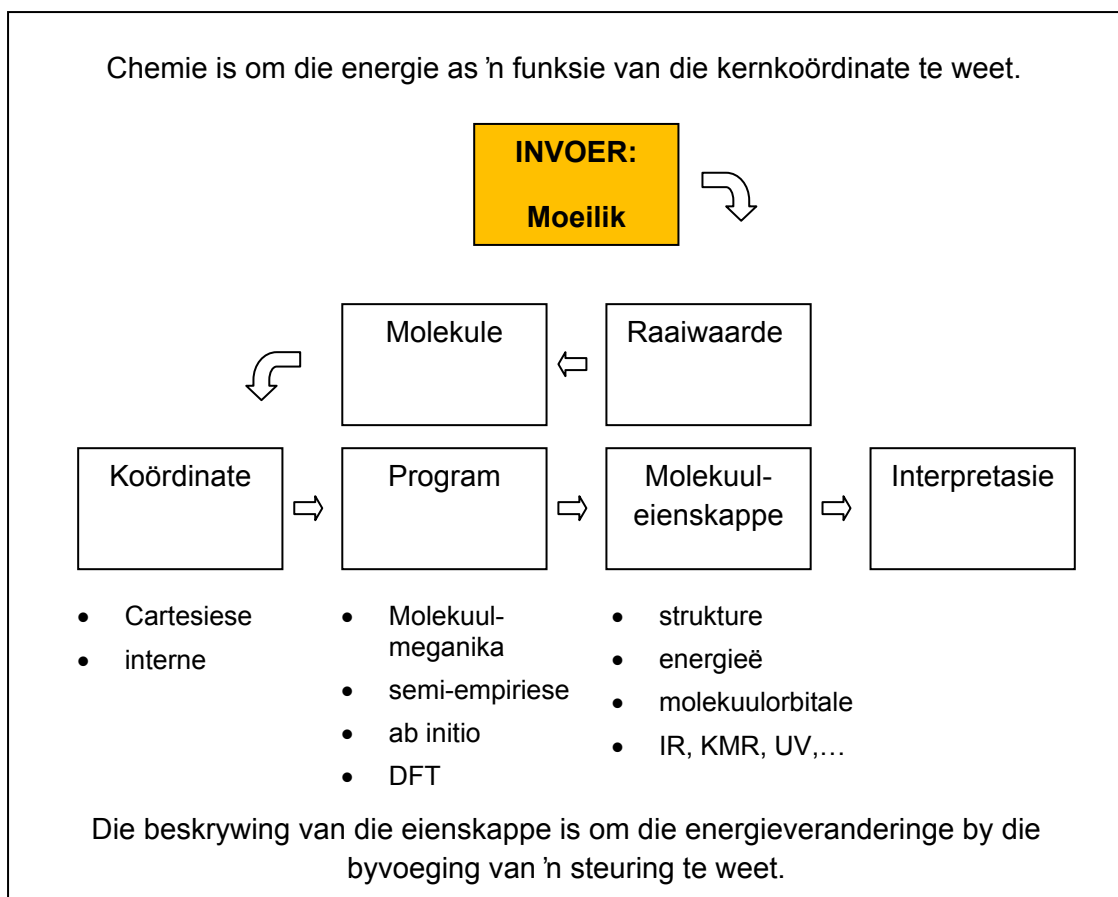
Figuur 3.1: Die ontwerp motief vir verskillende metaalkarbeenkatalisatore.^[5]

d) Meer volledige verstaan van 'n probleem

Sekere eienskappe van 'n molekule word makliker met molekulemodelleringsmetodes verkry as deur eksperimentele-onderzoek. Verder is daar ook insigte in molekulebinding, wat vanaf modelleringsresultate verkry kan word, wat nie met enige eksperimentele metode verkry kan word nie. Dus gebruik baie eksperimentele chemici nou ook molekulemodellering om 'n dieper verstaan te kweek van die verbindings wat in die laboratorium ondersoek word.^[4]

Modellerings is dus 'n kragtige tegniek om eksperimentele werk te ondersteun en selfs te voorspel. Molekule-eienskappe kan in 'n hoë graad van betroubaarheid met molekulemodellering bereken word, selfs vir verbindings wat te onstabiel is om direkte metings moontlik te maak. Gevolglik kan vermoedelike tussengangers in hipotetiese reaksieskemas bestudeer word en hul lewensvatbaarheid ondersoek word.^{[1],[6]} Natuurlik is die bevestiging van 'n bepaalde berekeningstegniek noodsaaklik en gemodelleerde resultate word tipies met bekende relevante eksperimentele resultate vergelyk.^[1]

Figuur 3.2 toon die konseptuele benadering vir die gebruik van berekeninge om die meganisme te ondersoek. Omdat menslike invoer die eerste stap van die molekulemodelleringsproses is, is een van die hoofprobleme die keuse van 'n model om die korrekte vrae te beantwoord. Die eksperimentele sisteem, wat moontlik die eienskap wat ondersoek moet word, sou verklaar, is selde die beste een vir berekeninge. Eksperimente word gewoonlik op molekule uitgevoer wat sinteties maklik hanteer, en nie op die molekule wat die eienskap die beste wys nie. Die kuns is dus om gekompliseerde invloede te elimineer om sodoende 'n sisteem te laat waarin die verskynsel van belang duidelik en uniek geïdentifiseer kan word. Die reduksie van die berekende spesie tot die essensiële minimum is dus heelpartykeer baie nodig. Dit is nie net voordelig met betrekking tot die berekeningstyd nie, maar ook vir die evaluering van die data.^[7]



Figuur 3.2: Die tipiese werksvloei vir die gebruik van rekenaarchemie.^[1]

3.2 Molekuulmodelleringsmetodes

Verskeie molekuulmodelleringsmetodes is beskikbaar vir die ondersoek van chemiese probleme. Die keuse van 'n metode hang van die grootte van die reagensmolekule en die aard van die probleem wat ondersoek word af.

Molekuulmeganika (MM), of kragveldberekeninge is gebaseer op 'n eenvoudige klassieke meganikamodel.^{[6],[7]} Daar is baie min fisiese betekenis in die parameters en energieë in MM-berekeninge. MM hanteer die molekuul as 'n rangskikking van atome beheer deur 'n stel van klassieke-meganiese-potensiaalfunksies, naamlik: 'n bindings-verlengingpotensiaalterm, 'n eenvoudige hoek-buigingspotensiaalfunksie, eenvoudige torsiepotensiale en Van der Waals-potensiale. Daar is verskeie kragvelde waarvan MM1 en MM2 voorbeelde is. Elke kragveld het 'n stel parameters wat van hoër-vlak berekeninge of vergelykings met eksperimentele data verkry word. Elke kragveld is so goed soos sy stel parameters en omgekeerd, dit is dus altyd moontlik om nuwe hoogs akkurate kragvelde vir 'n spesifieke stel verbindings te ontwikkel.^[1] Die doel van die MM-program is om die optimum struktuur en energie gebaseer op die meganiese model te bepaal.^[7]

Ab initio berekeninge is gebaseer op die Schrödinger-vergelyking. Die Schrödinger-vergelyking is een van die fundamentele vergelykings van moderne fisika en beskryf onder andere hoe elektrone in 'n molekule optree.^[6] Die term *ab initio* impliseer 'n streng, nie-geparametriseerde molekuleorbitalbenadering afgelei vanaf eerste beginsels. Dit is nie volledig waar nie, omdat sekere benaderings wel gemaak word. *Ab initio* berekeninge maak gebruik van die Born-Oppenheimer-benadering deurdat die elektroniese golffunksie nie deur die kernbeweging geaffekteer word nie. In *ab initio* berekeninge is daar 'n keuse van atoomorbitale (basisstelle) wat gebruik kan word. Die meeste *ab initio* berekeninge gebruik Gauss-tipe-orbitaal basisstelle (GTO). Hierdie basisstelle word saamgestel uit atoomorbitale waarin elke atoomorbitaal deur 'n paar Gauss-waarskynlikheidsfunksies voorgestel word.^[7] Dit is moontlik om chemiese akkuraatheid met *ab initio* berekeninge te verkry, maar die koste in berekeningstyd is groot. Slegs klein molekule kan koste-effektief bereken word.

Semi-empiriese geparametriseerde (SE) berekeninge is, soos *ab initio*, gebaseer op die Schrödinger-vergelyking en is dus 'n golffunksie-gebaseerde metode. Die SE-benadering bevat drastiese aannames, soos byvoorbeeld dat die atoomorbitale sterres-simmetries is wanneer elektronafstotingsintegrale geëvalueer word.^[7] Slegs valenselektrone word oorweeg volgens die valens-elektron-model van chemiese binding. In plaas van die gekompliseerde integrale wat in die *ab initio* metode bereken moet word as gevolg van elke interaksie van elke elektron met elke ander elektron, gebruik die program 'n biblioteek van empiriese korreksies wat saamgestel is deur die beste passing te vind van 'n sekere berekende entiteit soos geometrie of energie aan die eksperimentele waardes.^[6] 'n Paar nadele van SE-metodes is wel dat:^[1] a) sterres-gehinderde molekule blyk onstabiel te wees; b) nie-klassieke strukture is normaalweg te onstabiel in vergelyking met ooreenstemmende klassieke strukture; c) rotasiebeperrings is dikwels onderskat; d) waterstofbindings blyk te swak en te lank te wees en e) berekende aktiveringsenergieë is tipies te hoog. SE-metodes kan dus veral toegepas word in plaas van *ab initio* metodes vir die berekening van baie groot molekule.^{[7],[1]}

Digtheidsfunksionaalberekening (DFT) is, soos *ab initio* en SE-berekeninge, gebaseer op die Schrödinger vergelyking. Nietemin, anders as die ander twee metodes bereken DFT nie 'n golffunksie nie, maar lei eerder die elektronverspreiding direk af as 'n eenvoudiger hanteerbare entiteit.^{[1],[6]} Die onmoontlike meervoudige-entiteitprobleem van interaktiewe elektrone in 'n statiese eksterne potensiaal word gereduseer na 'n hanteerbare probleem van nie-interaktiewe elektrone wat in 'n effektiewe potensiaal beweeg.^[1] DFT-berekeninge het 'n klein basisstelafhanklikheid en geen sistematiese verbeterings hoef aangebring te word nie. As gevolg van veranderlike akkuraatheid van resultate is sorgvuldige bevestiging van

berekeninge wel noodsaak. In die afgelope jare word die DFT metode, veral die BLYP-funksionaal, algemeen vir groot oorgangsmetaal-bevattende sisteme gebruik.^[4]

In hierdie studie gaan die alkeenmetatesereaksie gemodelleer word en leen DFT hom dus uitstekend daar toe om as molekulemodelleringsmetode vir die ondersoek gebruik te word. Vervolgens gaan die DFT-molekulemodelleringsmetode in meer diepte bespreek word.

3.2.1 Digtheidsfunksionaalteorie (DFT)

DFT stel dat daar 'n unieke afhanklikheid van die totale grondtoestandenergie van die grondtoestand-elektrondigtheid is. Kohn en Sham^[8] het getoon dat as die presiese elektrondigtheid bekend is, kan die presiese energie in beginsel bereken word. Ongelukkig kan die Kohn en Sham-vergelykings nie opgelos word vir 'n algemene sisteem nie, maar 'n presiese oplossing bestaan vir die sogenoemde uniforme elektrongas.^[9]

Vir die uniforme elektrongas kan die kwantumeganiese elektron-elektroninteraksies eksplisiet in 'n uitruildeel en 'n korrelasiedeel geskei word. Elkeen hang af van die elektrondigtheid, ρ , sodat die waarde van die uitruiling of die korrelasie by 'n punt in die ruimte net afhanklik is van die lokale waarde van ρ by daardie punt. Die uitruilenergie is eweredig aan $\rho^{4/3}$. Die korrelasieterm het 'n meer komplekse vorm, maar Vosko et al.^[10] het akkurate korrelasie-energieë vir gasse met verskillende digthede bereken en gepas op 'n funksie wat maklike evaluering van die korrelasieterm vir enige digtheid toelaat. Hierdie vorm van DFT word die lokale-digtheid-benadering (LDA) genoem, waar die uitruilkorrelasie-energie gegee word deur:

$$\varepsilon_{xc}[\rho] \cong \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr$$

waar $\varepsilon_{xc}[\rho]$ die uitruilkorrelasie-energie per deeltjie in 'n uniforme elektrongas is en ρ die aantal deeltjies is.^{[6],[11]} LDA-berekeninge is algemeen gebruik vir bandstruktuurberekeninge en in oorgangstoestandchemie waar sy inherente berekeningseffektiwiteit die studie van relatiewe groot molekule toelaat. Hulle uitvoering is minder indrukwekkend vir molekuleberekeninge, waar beide kwalitatiewe en kwantitatiewe foute voorkom. Byvoorbeeld bindings het 'n geneigdheid om te kort en te sterk te wees.^[4]

LDA is verbeter deur die afhanklikheid van die gradiënt van die digtheid te inkorporeer. Hierdie funksionale word gradiënt-gecorrigeerde funksionale (GGA) genoem. Die nie-lokale of gradiënt-gecorrigeerde funksionale is afhanklik van $d\rho/dr$ en van ρ , met r die posisievektor

van die punt met die koördinate (x, y, z) , wat 'n groot bydra in die akkuraatheid van voorspelde energieë en strukture maak, maar met 'n addisionele koste.^{[6],[11]} Sulke GGA-benaderingsmetodes is veral relevant vir die berekening van bindings-energieë, omdat LDA neig om die bindingsenergieë te oorskat. Hierdie verbetering op LDA het 'n minimale effek op die berekeningstyd. Die grootste probleem met GGA DFT is dat dit baie moeilik is om nuwe funksionale sistematies te ontwikkel, dus is daar 'n verskeidenheid funksionale tans in gebruik. Die huidige funksionale is redelik akkuraat.^[9]

3.2.1.1 Funksionaal

Die funksionaal spesifiseer die tipe DFT-uitruilkorrelasiepotensiaal wat gebruik gaan word in die berekeninge. Funksionale is in twee kategorieë: LDA-potensiale en GGA-potensiale. Die LDA- en GGA-funksionale wat in DMol³ van Materials Studio^[11] beskikbaar is gaan vervolgens bespreek word.

LDA-potensiale

Die Vosko-Wilk-Nusair-funksionaal (VWN)^[12] is die populêrste LDA-korrelasiepotensiaal. Dit gebruik 'n passing op akkurate numeriese resultate (deur Ceperly en Alder)^{[12],[13]} van 'n uniforme elektrongas. Ceperley en Alder (CA) het kwantum Monte Carlo-berekeninge^[14] uitgevoer op 'n uniforme elektrongas by lae- en hoë-spin limiete vir verskeie elektrondigthede. VWN gebruik die Pade-interpolasieprosedure om die CA-resultate vir beide die para- en ferrotostande en vir lae- en hoë-digthede te pas.

Die Perdew-Wang-funksionaal (PWC)^[10] is 'n onlangse parameterisering van die Ceperley en Alder data, wat sommige van die VWN-probleme met passing verbeter. PWC is die standaard funksionaal vir DMol³-berekening.

GGA-potensiale

DMol³ ondersteun verskeie nie-lokale uitruil- en korrelasiefunksionale, naamlik: PW91,^[15] BP,^{[15],[16]} BLYP,^{[16],[17]} BOP^[18]. Die populêrste, die Becke-uitruilfunksionaal (B88) word saam met die Becke-Perdew-korrelasiefunksionaal (BP) of die Becke-Lee-Yang-Parr-korrelasiefunksionaal (BLYP) gebruik. Die GGA-funksionaal, deur Perdew en Wang (PW91) is deur die oorweging van lae- en hoë-digtheidregimes en deur verskeie sommasiereëls toe te pas, afgelei.

Die Perdew-Burke-Enzerhof-funksionaal (PBE)^[19] is nog 'n GGA-funksionaal waarin al die parameters (buiten die in sy LDA-komponent) fundamentele konstantes is. Die uitruildeel

van die funksionaal is soortgelyk aan die Becke-formule, en die korrelasiedeel is naby aan die Perdew-Wang-funksionaal. Die funksionaal het 'n sterk fisiese agtergrond, betroubare numeriese werkverrigting en word gereeld gebruik in DFT-berekeninge.

Meer onlangs het Hammer, Hansen en Norskov 'n gemodifiseerde weergawe van die PBE-formule voorgestel, RPBE,^[20] wat die termochemiese resultate aansienlik verbeter. So ver is die funksionaal hoofsaaklik vir vastestowwe gebruik.

Die HCTH-funksionaal^[21] stel 'n pragmatiese filosofie voor in die ontwerp van 'n DFT-funksionaal. As die aanname gemaak word dat die presiese funksionaal nooit gevind sal word nie, stel hulle 'n buigbare vorm van GGA-funksionaal voor wat gepas is op 'n oefenstel van molekule. Die standaardstelling vir die huidige implementering, die sogenoemde HCTH/407-funksionaal, is verkry deur die passing van 'n stel van die 407 atomiese- en molekulesisteme. Die funksionaal voorspel 'n verbeterde termochemie vir anorganiese en waterstofgebinde sisteme.

Die VWN-BP-funksionaal^{[12],[15],[16]} word aanbeveel vir studies waar oplosmiddeleffekte belangrik is.

Addisioneel tot die funksionaalkeuse moet die keuse van 'n basisstel gemaak word om die berekening van 'n spesifieke sisteem uit te voer.

3.2.1.2 Basisstel

'n Basisstel is 'n stel van funksies wat gebruik word om die vorm van die atoomorbitale te beskryf. Molekuulorbitale en volledige golffunksies word geskep deur die lineêre kombinasie van basisfunksies te neem. Wiskundig moet die basisfunksies aan die volgende vereistes voldoen:^[22]

- a) Moet funksies van dieselfde getal en tipe veranderlikes as die teikenmolekuulorbitale wees;
- b) Moet dieselfde aard van asimptotiese gedrag as die molekuulorbitale vir ekstreme waardes van die koördinate hê; hulle moet veral vinnig genoeg na nul gaan soos die koördinate na oneindig vanaf enige kern gaan;
- c) Moet glad genoeg wees om ten minste twee keer differensieerbaar op enige plek te wees, behalwe moontlik by 'n begrensde aantal punte;
- d) Die basisfunksie moet goed genoeg wees vir die uitbreiding van enige funksie met dieselfde aantal veranderlikes en grenskondisies as die molekuulorbitale.

Die meeste SE-metodes gebruik 'n vooraf gedefinieerde basisstel. Wanneer *ab initio* of DFT-berekeninge gedoen word moet 'n basisstel gespesifiseer word. Alhoewel dit moontlik is om 'n basisstel te skep van niks af nie, word die meeste berekeninge met die gebruik van bestaande basisstelle gedoen. Een van die grootste faktore wat die akkuraatheid van die resultate van 'n berekening bepaal is die aard van die basisstel wat gebruik is.^[4] Tabel 3.1 toon die verskillende tipes basisstelle soos gebruik kan word in DMol³ van Material Studio.^[11]

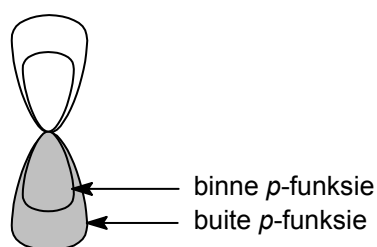
Tabel 3.1: Beskrywing van die basisstelle in DMol³^[11]

Naam	Beskrywing	Voorbeelde van die hantering van H, C en Si atome
MIN	Minimale basisstel. Een atoomorbitaal vir elke besette atoomorbitaal. Lewer lae akkuraatheid maar vinniger berekening.	H: 1s C: 1s 2s 2p Si: 1s 2s 2p 3s 3p
DN	Dubbel Numeries. MIN + 'n tweede stel valens atoomorbitale. Verbeterde akkuraatheid oor MIN.	H: 1s 1s' C: 1s 2s 2p 2s' 2p' Si: 1s 2s 2p 3s 3p 3s' 3p'
DND	Dubbel Numeries plus d-funksies. Soos DN met 'n polarisasie d-funksie op alle nie-waterstof atome. Die standaard basisstel, wat redelike akkuraatheid lewer vir redelike berekeningskoste	H: 1s 1s' C: 1s 2s 2p 2s' 2p' 3D Si: 1s 2s 2p 3s 3p 3s' 3p' 3D
DNP	Dubbel Numeries plus polarisasie. Soos DND wat 'n polarisasie p-funksie op al die waterstofatome insluit. Beste akkuraatheid, hoogste koste. Belangrik vir waterstofbinding.	H: 1s 1s' 1p C: 1s 2s 2p 2s' 2p' 3D Si: 1s 2s 2p 3s 3p 3s' 3p' 3D

Minimale basisstelle het twee groot tekortkominge, naamlik:^[3]

- Die basisfunksie is of self sferies of beskryf 'n sfeer. Dit beteken dat atome met 'sferiese molekuulomgewings' beter beskryf word as atome met 'asferiese molekuulomgewings'.
- Die basisfunksies is atoomgesentreerd. Dit beperk die basisfunksies se aanpasbaarheid om die elektronverspreiding tussen bindings te beskryf.

Die eerste tekortkoming van die MIN-basisstel, dat die basisfunksie 'n sferiese molekuulomgewing beskryf, kan aangespreek word deur twee stelle valensbasisfunksies ('binne'- en 'buite'-funksies (Figuur 3.3)) te verskaf. Die generering van 'n tweede-stel funksies veroorsaak 'n verdubbeling in basisstelgrootte wat die dubbel-numeriese (DN) basisstel vorm.^[3]



Figuur 3.3: Die skematiese voorstelling van 'binne'- en 'buite'-funksies.^[7]

Die tweede tekortkoming van die MIN-basisstel, dat die basisfunksies atoomgesentreerd is, kan aangespreek word deur d -tipe funksies op swaar atome by te voeg. Dit laat die verplasing van die elektronverspreiding weg van die kernposisies toe. Hierdie byvoeging van die d -tipe funksies vorm die DND-tipe basisstel. Wanneer p -funksies op waterstowwe nou op die DND-basis gevoeg word vorm die basisstel 'n DNP-tipe basisstel. Polarisasie van die orbitale op waterstofatome is nodig vir 'n akkurate beskrywing van die binding in verskeie sisteme, veral in dié waar waterstof 'n brugatoom is.^[5] Die DNP-basisstelle is die betroubaarste.^[11]

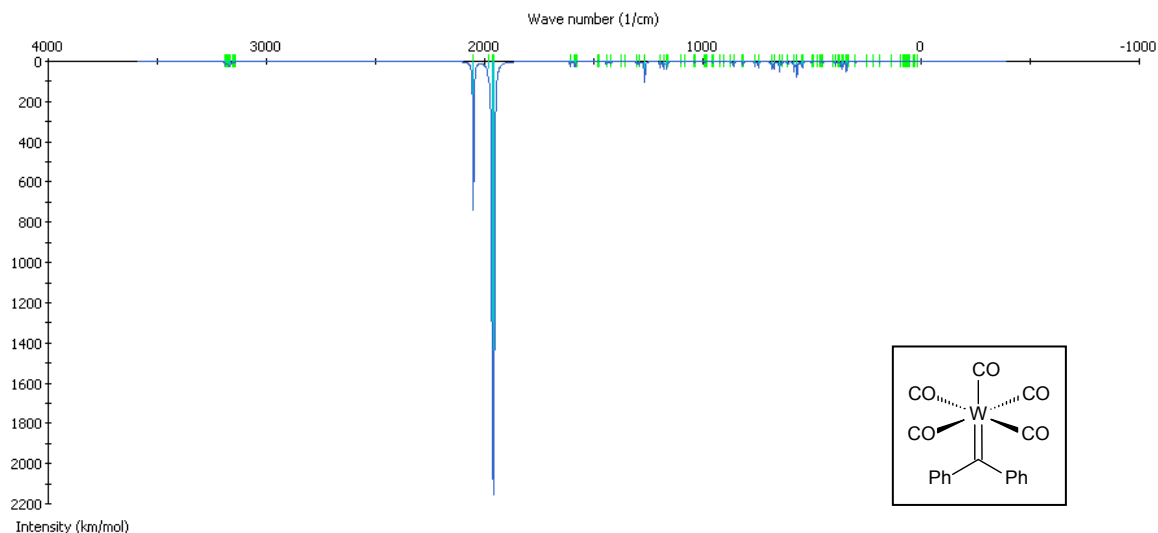
Na die keuse van die gepaste molekulemodelleringsmetode is daar 'n verskeidenheid eienskappe van die molekulesisteem wat bereken kan word met die gekose molekulemodelleringsmetode. In die volgende afdeling word die berekenbare eienskappe kortliks bespreek.

3.3 Berekenbare eienskappe

Berekenbare eienskappe kan in 3 klasse gedeel word.^[2]

a) Enkelmolekuleienskappe

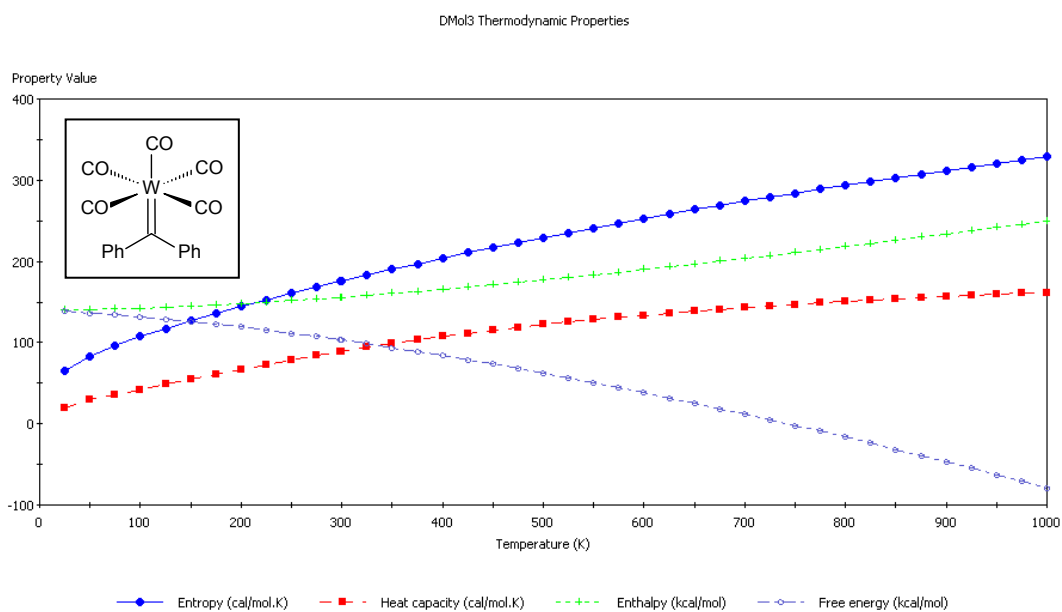
Dit is eienskappe wat in beginsel vanaf 'n enkele molekule bereken kan word. Tipiese voorbeelde van die eienskappe is spektrale kwantiteite, soos KMR, elektroniese spektra (Figuur 3.4), elektronaffiniteite en ionisasiepotensiale.



Figuur 3.4: Voorbeeld van berekende infraroospektra van 'n molekulel.^[11]

b) 'Totale energie' van die molekulel

Tipies word termodinamiese kwantiteite (Figuur 3.5) soos entalpie, vry energie, ens. bereken.

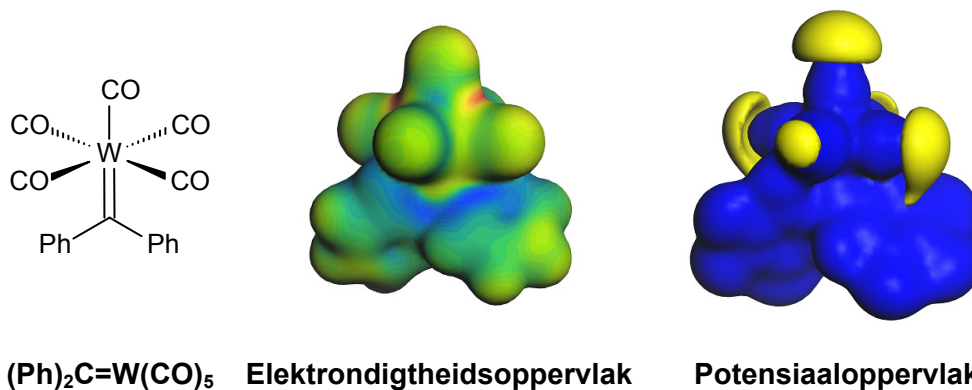


Figuur 3.5: Voorbeeld van termodinamiese eienskappe bereken vir 'n molekulel.^[11]

c) Konseptuele modelle

'Berekenbare' eienskappe soos bindingsorde, aromatisiteit, grensorbitale, Fukui-funksie, Mulliken-ladings, ens. (Figuur 3.6) wat nie ooreenstem met fisies waarneembare eienskappe

nie. Die konseptuele modelle word deur chemici gebruik, omdat dit van genoeg waarde is om die verstaan van chemie te bevorder al is dit nie uniek gedefinieer nie.

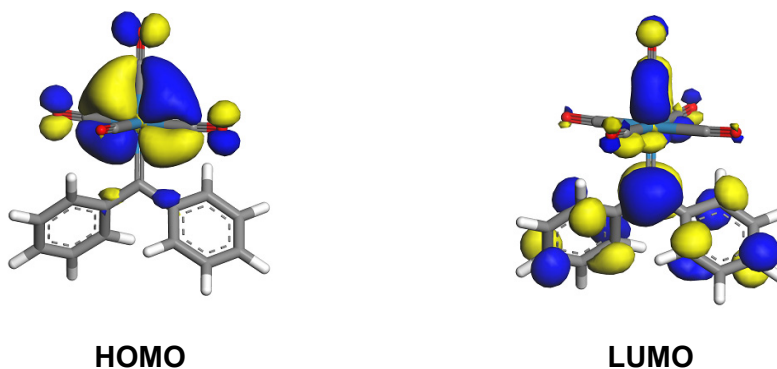


Figuur 3.6: Voorbeelde van konseptuele modelle wat bereken kan word.^[11]

In hierdie studie is die volgende berekenbare eienskappe in die modelleringsondersoek gebruik: Grensorbitale, nukleofiele Fukui-funksie en Mulliken-populasie-analise. Hierdie eienskappe kan gebruik word om die meganistiese werking van reaksies te verstaan en te verklaar.

3.3.1 Grensorbitale

Wanneer die bindingsinteraksies tussen twee molekules beskou word, hoef slegs die interaksie tussen die hoogste-gevulde-molekuulorbitaal ("Highest Occupied Molecular Orbital" (HOMO)) en die laagste-ongevulde-molekuulorbitaal ("Lowest Unoccupied Molecular Orbital" (LUMO)) in ag geneem te word, omdat hulle die interaksies domineer.^[7] Dit is as gevolg van die feit dat die grensorbitale die sterkste twee-elektron-interaksies kan ondergaan weens die nabyheid van die HOMO-orbitaal van die een molekule aan die LUMO-orbitaal van die ander molekule of omgekeerd.^[7] Figuur 3.7 toon die visuele voorstelling van die HOMO- en LUMO-orbitale van 'n molekule. Die voorstelling toon die gesamentlike bydraes van die atoomorbitale wat 'n bydra tot die HOMO- of LUMO-orbitaal maak. Wanneer 'n kwantitatiewe waarde aan die orbitaalkoëffisiënte gekoppel word, word 'n aanduiding verkry van die atoomorbitaal wat die grootse bydrae maak.



HOMO **LUMO**
Figuur 3.7: Voorbeeld van berekende grensorbitale.^[11]

Die grensorbitale, word later in meer diepte aan die hand van die steuringsteorie (Afdeling 3.5) bespreek.

3.3.2 Fukui-funksie

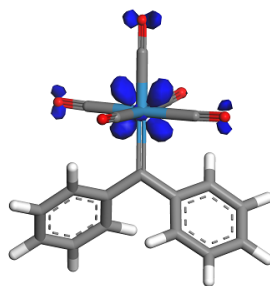
Die Fukui-funksie (f) is deur Parr and Yang in 1984^[23] ingevoer. Die Fukui-funksie word gebruik om die variasie van die aktiwiteit van plek tot plek in 'n molekule te rasionaliseer en te voorspel.^[6] Die wiskundige uitdrukking van die Fukui-funksie^[24] (onder) definieer die sensitiwiteit van die elektrondigtheid (ρ) by verskeie punte in 'n spesie vir die verandering in die aantal elektrone (N) in die spesie.^[6]

$$f(r) = \frac{\partial \rho(r)}{\partial N_{elek}}$$

'n Verandering in die aantal elektrone in 'n chemiese reaksie behels duidelik die verwydering of byvoeging van elektrone in die grensorbitale. Hierdie funksie meet dus veranderinge in elektrondigtheid wat met chemiese reaksies gepaard gaan.^[6]

Die Fukui-funksie (f^+) meet veranderinge in die elektrondigtheid wanneer die molekule elektrone bykry, dus stem dit ooreen met die aktiwiteit met betrekking tot 'n nukleofiele aanval. Die Fukui-funksie (f^-) meet veranderinge met die verlies van elektrone, dus stem dit ooreen met die aktiwiteit met betrekking tot 'n elektrofile aanval.^[25]

Die wiskundige uitdrukking van die (f^-) Fukui-funksie kan visueel voorgestel word soos getoon in Figuur 3.8. Hoe groter die blou oppervlaktes, hoe meer vatbaar is die atoom vir 'n elektrofile binding. In Figuur 3.8 sal 'n elektrofiel dus eerder by die metaalatom bind.

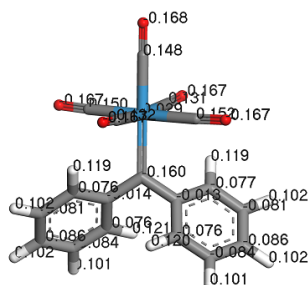


Figuur 3.8: Visuele voorstelling van die (f^-) Fukui-funksie.^[11]

Die nukleofiele aanvalsposisie, soos aangedui deur die (f^+) Fukui-funksie, stem ooreen met die LUMO-orbitaal van die molekule. Die elektrofiel aanvalsposisie, soos aangedui deur die (f^-) Fukui-funksie, stem ooreen met die HOMO-orbitaal van die molekule. Die Fukui-funksie dui dus die voorkeurplek van aanval op die atoom met die grootste HOMO-LUMO-koëffisiënt aan.

3.3.3 Populasie-analise

Die populasie-analise is 'n wiskundige manier om 'n golffunksie of elektrondigtheid te verdeel in ladings op die kerne, bindingsordes en ander verwante inligting, soos geïllustreer in Figuur 3.9.^[4]



Figuur 3.9: Voorbeeld van berekende Mulliken-ladings.^[11]

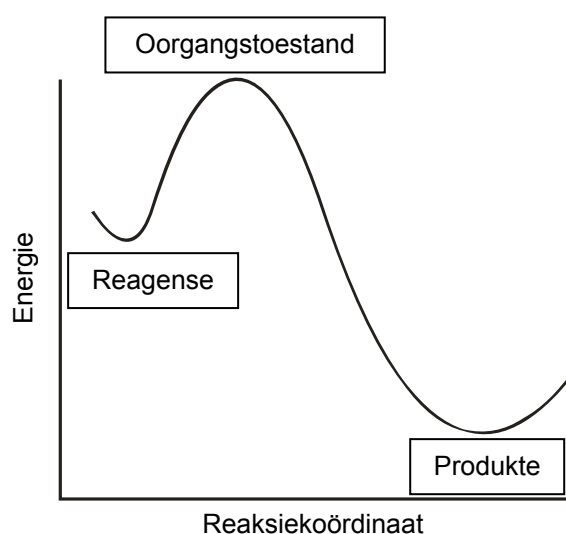
Die Mulliken-populasie-analise is 'n eenvoudige manier om bruikbare inligting te verkry oor die verspreiding van elektrone in 'n molekule.^[26] Die fundamentele aanname wat deur die Mulliken-skema vir die verdeling van die golffunksie gemaak word is dat die oorvleueling tussen twee orbitale gelyk gedeel word.^{[4],[26]} Die Mulliken-lading word gegee deur:

$$\chi_A^M = \frac{(I_A + A_A)}{2}$$

met I_A die eerste ionisasie-energie en A_A die elektronaffiniteit.^{[27],[28]} Hierdie lading weerspieël nie heeltemal die elektronegatiwiteit van die individuele elemente nie, maar gee 'n manier waarop 'n golffunksie verdeel kan word.^[4] In hierdie studie gaan die Mulliken-ladings gebruik word deur te kyk watter atoom die positiefste lading het om sodoende die nukleofiele aanvalsposisie moontlik aan te dui.

3.4 Potensiële-energie-oppervlak

Die potensiële-energie-oppervlak ("*Potential Energy Surface*" (PES)) is 'n hiperoppervlak deur die potensiële energie van 'n versameling van atome oor alle moontlike atomiese rangskikkings gedefinieer. Interessante punte op die PES sluit die lokale minima (optimum molekulestrukture) en die saalpunne (oorgangstoestande) in. In die meeste van die gevalle is die PES van 'n poliatomiese molekule te moeilik om te visualiseer en word slegs 'n snit deur die oppervlak getrek (energieprofiel)^[2] (Figuur 3.10). Die energieprofiel toon essensiële verbande tussen belangrike chemiese waarneembare eienskappe – struktuur, aktiwiteit en selektiwiteit – en energie.^[3]

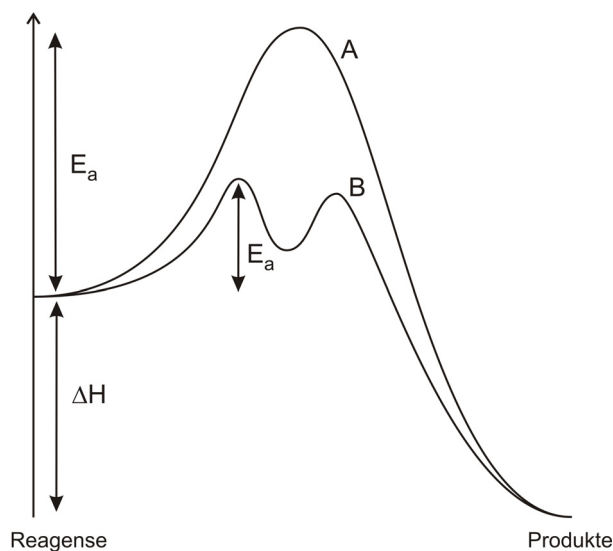


Figuur 3.10: Energieprofiel van 'n reaksie.^[3]

Rekenaarmetodes gebruik die Born-Oppenheimer-benadering^{[4],[6]} in die meeste elektroniese struktuurprogramme om die kern en elektroniese dele van die Schrödinger-vergelyking^[4] te skei. Daar sal geen potensiële energieoppervlak sonder die Born-Oppenheimer-benadering wees nie. Die chemiese eienskappe volg as 'n resultaat van die steurings aan die strukture en energieë van die stasionêre punte langs die reaksieweg.^[1]

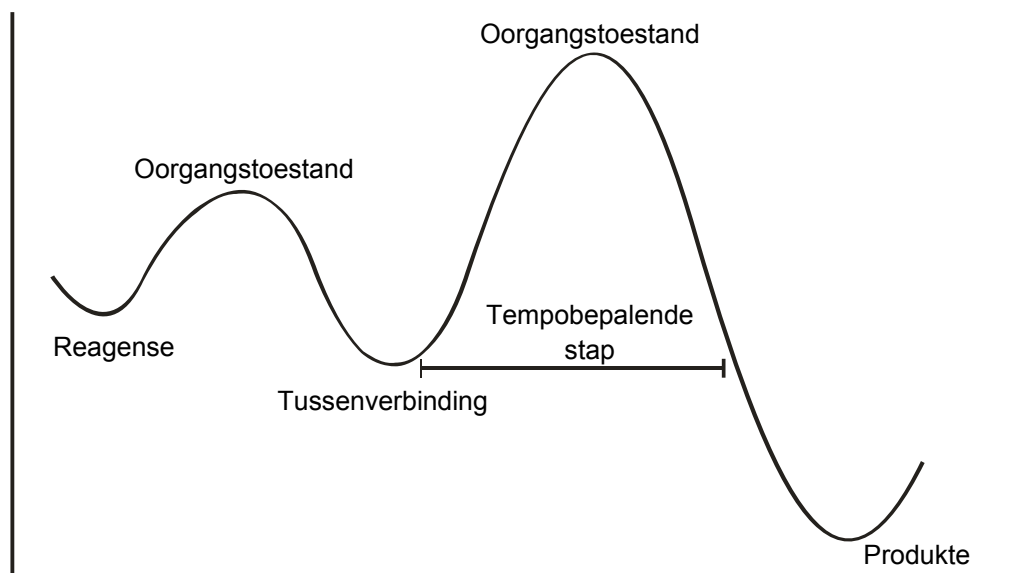
Die ewewig- en oorgangstoestandstrukture kan uit die energieprofiel bepaal word deur vir die energiminimum en energiemaksimum te soek. Die stabiliteit van die reagense en

produkte word aangetoon deur hulle relatiewe hoogtes op die energieprofiel. Deur die byvoeging van 'n katalisator word die aktiveringsenergie van 'n reaksie verlaag en vorm die reaksie 'n tussenverbinding (Figuur 3.11). Dus vir die gekataliseerde reaksie is daar twee oorgangstoestande en nie net een soos vir die nie-gekataliseerde reaksie.^[29]



Figuur 3.11: Gekataliseerde (B) en nie-gekataliseerde reaksie(A).^[29]

Die energieprofiel van die meganisme van 'n reaksie (Figuur 3.12) toon watter produkte gaan vorm en watter stap van die meganisme die tempobepalende stap is.^[3]



Figuur 3.12: Energieprofiel van 'n meganisme.^[3]

Om molekulemodelleringsresultate te bevestig, moet die resultate aan die hand van eksperimentele waardes of teorieë getoets word. In hierdie studie gaan die steuringsteorie as maatstaf vir die interpretering van die molekulemodelleringsresultate dien.

3.5 Steuringsteorie

'Alle verbindings het gevulde molekuleorbitale en kan dus elektrone skenk, dit is as basisse volgens Lewis optree. Alle verbindings het leë molekuleorbitale en kan dus elektrone ontvang, dit is as sure volgens Lewis optree.'^[26]

Die steuringsteorie ("Perturbation Theory") beskryf die steuring wat een molekule se orbitale op 'n ander molekule se orbitale uitoefen. Na aanleiding van die steuringsteorie is die uitdrukking vir die energie (ΔE) vir die oorvleueling van die orbitale van een reagens met die van 'n ander die volgende:^{[24],[25]}

$$\Delta E = \underbrace{-\sum_{ab} (q_a + q_b) \beta_{ab} S_{ab}}_{\text{eerste term}} + \underbrace{\sum_{k < l} \frac{Q_k Q_l}{\epsilon R_{kl}}}_{\text{tweede term}} + \underbrace{\left(\sum_r^{\text{occ.}} \sum_s^{\text{unocc.}} + \sum_s^{\text{occ.}} \sum_r^{\text{unocc.}} \right) \frac{2 \left(\sum_{ab} c_{ra} c_{sb} \beta_{ab} \right)^2}{E_r - E_s}}_{\text{derde term}}$$

met

q_a en q_b is die elektronpopulasies in die atoomorbitale a en b

β en S is die resonans- en oorvleuelingsintegrale

Q_k en Q_l is die totale ladings op atome k en l

ϵ is die lokale diëlektriese konstante

R_{kl} is die afstand tussen die atome k en l

c_{ra} en c_{sb} is die koëffisiënte van atoomorbitaal a of b in molekuleorbitaal r of s , waar r verwys na die molekuleorbitale op een molekule en s verwys na die molekuleorbitale op die ander molekule

E_r en E_s is die energie van molekuleorbitaal r of s

Hierdie vergelyking kan vereenvoudig word na:

$$\Delta E = \underbrace{-\frac{Q_{nuc.} Q_{elec.}}{\epsilon R}}_{\text{Coulomb-term}} + \underbrace{\frac{2(c_{nuc.} c_{elec.} \beta)^2}{E_{HOMO(nuk.)} - E_{LUMO(elek.)}}}_{\text{Grensorbitaalterm}}$$

deur slegs die HOMO-orbitaal van 'n nukleofiel en die LUMO-orbitaal van die elektrofiel te gebruik.^[25]

Vir polêre spesies sal die Coulomb-term van die vergelyking die grootste bydrae tot die energie lewer. Die reaksie word deur lading beheer. Wanneer nie-polêre spesies reageer sal die grensorbitaal term die grootste bydrae lewer en die reaksie word dan deur die orbitale beheer. Hoe kleiner die verskil van $E_{HOMO} - E_{LUMO}$ is, hoe groter is die bydrae van die grensorbitaalterm.

Die beginsel van harde en sagte sure en basisse verduidelik die HOMO-LUMO-orbitaal-interaksie verder. Reaksies wat sag-sag is word deur die orbitale beheer (derde term). 'n Nukleofiel met 'n relatiewe hoë energie HOMO-orbitaal, reageer met 'n elektrofiel met 'n relatiewe lae energie LUMO-orbitaal.^{[24],[25]} Die sag-sag reaksie verloop vinnig as gevolg van 'n groot interaksie tussen die HOMO- en LUMO-orbitale. Hoe hoër die waarde van E_{HOMO} hoe sagter is die nukleofiel en hoe hoër die waarde van E_{LUMO} hoe harder is die elektrofiel.

As beide die lading- en die orbitaalterm klein is, is die nukleofiel en die elektrofiel sag (orbitaalbeheer). As beide die lading- en die orbitaalterm groot is, is die nukleofiel en elektrofiel hard (ladingbeheer).^{[24],[25]}

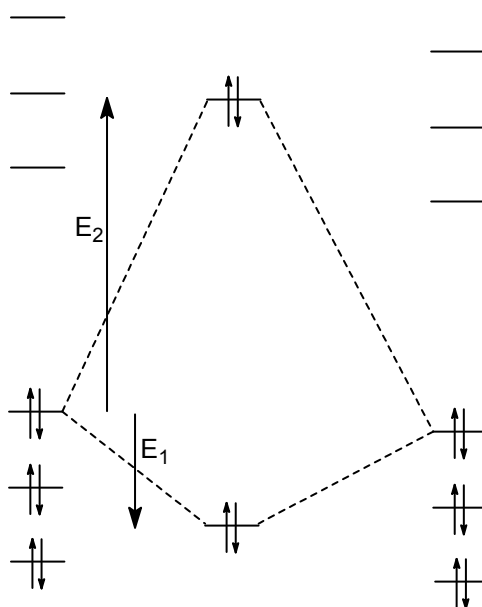
Die grensorbitaalterm sal die grootste waarde aanneem as die noemer die kleinste is. Die noemer stem met die energiegaping tussen die HOMO- en die LUMO-paar van orbitale ooreen. Dus hoe kleiner die energie gaping tussen die HOMO- en LUMO-orbitale is, hoe sterker is die binding tussen die reagerende molekule. Die grensorbitaalteorie, wat in die volgende afdeling bespreek gaan word, oorweeg net die grensorbitaalterm in die vergelyking.^[24]

3.5.1 Grensorbitaalteorie

'Alle reaksies van organiese verbindings word binne die raamwerk van veralgemeende Lewissuur-Lewisbasisteorie hanteer; hulle aktiwiteit word deur die eienskappe van die grensorbitale van die twee reagense beheer.'^[26]

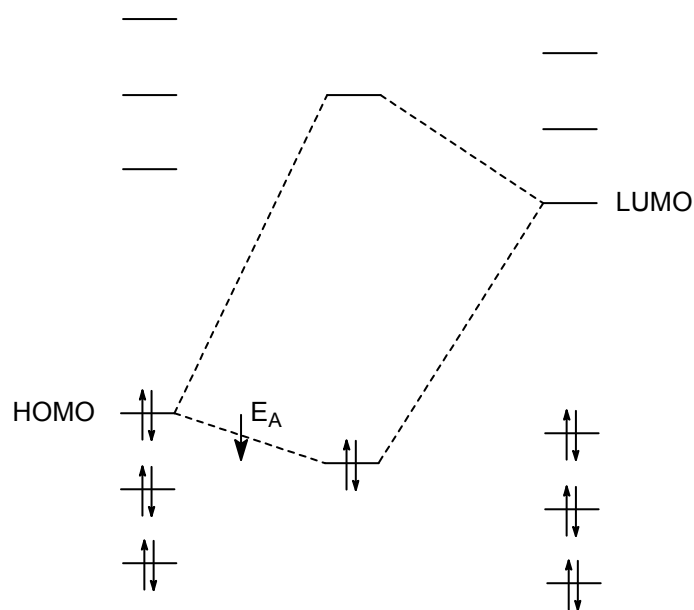
Die interpretasie van die berekenbare eienskappe in die studie gaan aan die hand van die grensorbitaalteorie ("*Frontier Molecular Orbital Theory*") ondersoek word. Die grensorbitaalteorie probeer om die relatiewe aktiwiteit gebaseer op die eienskappe van die reagense te voorspel. Dit is algemeen geformuleer in die derde term van die steuringsteorie^[24] soos in vorige afdeling beskryf. Slegs die HOMO- en die LUMO-orbitale word oorweeg, omdat hulle die interaksie tussen die molekule se molekuleorbitale domineer.^[7] Beskou die gevalle van

twee reagerende molekule met gevulde en ongefulde orbitale, soos getoon in Figure 3.13 – 3.15. Die een oorvleuelings-moontlikheid is die kombinasie van die HOMO-orbitaal van die molekule aan die linkerkant en die HOMO-orbitaal van die molekule aan die regterkant in 'n bindende en antibindende molekuleorbitaal. Die nuwe molekuleorbitale, in die middel van Figuur 3.13, sal dan 'n benadering wees van twee van die orbitale van die oorgangstoestand. Die vorming van die bindende orbitaal is eksotermies, maar die vorming van die antibindende orbitaal is endotermies omdat dit twee elektrone akkommodeer. Die energie wat nodig is om die elektrone in antibindende orbitaal te kry is groter as die energie wat deur die bindende kombinasie verkry word, dus is HOMO-HOMO-oorvleuelings energeties ongunstig. Kombinasies van LUMO-orbitale met LUMO-orbitale, 'n ander oorvleuelingsmoontlikheid, het geen effek op die energie van die sisteem nie.



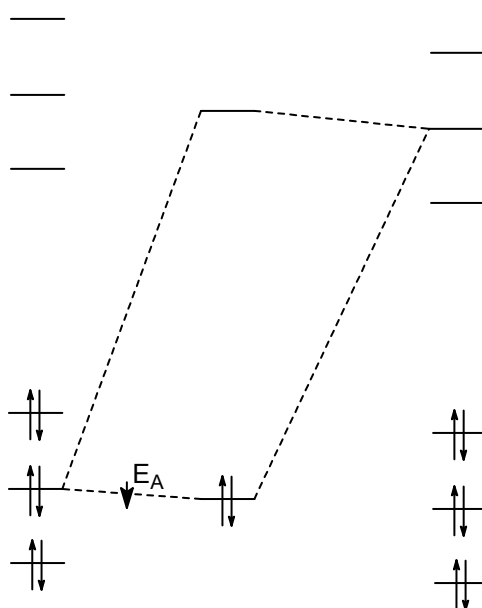
Figuur 3.13: HOMO-HOMO-interaksie.^[25]

Die interaksies wat 'n belangrike energieverlagings-effek het, is die kombinasie van gevulde met ongefulde orbitale. Figure 3.14 toon die oorvleueling tussen die HOMO- en LUMO-orbitale en Figure 3.15 toon die oorvleueling tussen 'n laer-gevulde en hoër-ongevulde orbitaal. Beide figure toon die energieverlagings van die bindende orbitaal.



Figuur 3.14: HOMO-LUMO-interaksie.^[25]

Uit Figure 3.14 en 3.15 is dit duidelik dat die HOMO-LUMO-oorvleueling die grootste verlaging in energie veroorsaak.



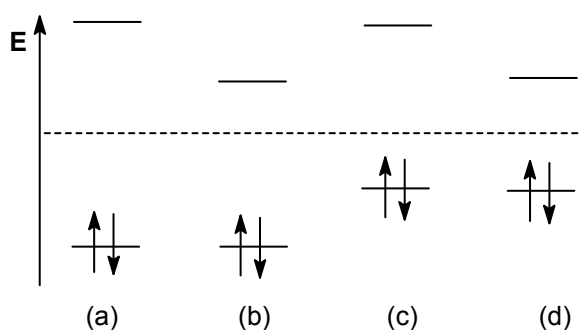
Figuur 3.15: Interaksie van 'n laer gevulde MO met 'n hoër ongevlude MO.^[25]

Dus is die HOMO-LUMO-oorvleueling, die sogenaamde *grensorbitale*, die belangrike interaksie. Die ander gevulde en ongevlude oorvleuelings van molekuleorbitale (MO) dra ook by tot die verlaging in energie, maar die grootste bydrae is van die HOMO-LUMO-interaksie.^[25] Die aanvalspisies op die molekule word dus aangedui deur die ligging van

die HOMO- of LUMO-orbitale. As daar meer as een moontlike aanvalsposisie vir die HOMO-LUMO-oorvleueling is, is die voorkeurposisie op die atoom met die grootste HOMO- of LUMO-koëffisiënt.^[24]

3.5.1.1 Toepassing van grensorbitaalteorie

Figuur 3.16 toon die growwe klassifikasie van molekule op die basis van MO-energieë. Die alkeenmetatesereaksie is nie-polêr (sag-sag), dus begin die ondersoek by die HOMO- en LUMO-orbitale van die metaalkarbene. As gevolg van die groot invloed wat die grensorbitale op die aktiwiteit van die katalisator het, gaan daar ook kortliks gekyk word na die effek van ligande op die HOMO en LUMO van die katalisator.



Figuur 3.16: Growwe klassifikasie van molekule op die grond van molekule-orbitaalenergieë.^[26]

In Figuur 3.16 is:

- (a) Hoë LUMO, lae HOMO, groot HOMO-LUMO-gaping; termodinamies stabiel en chemies inert, byvoorbeeld, koolwaterstowwe en fluorkoolstowwe.
- (b) Lae LUMO, lae HOMO, groot HOMO-LUMO-gaping; termodinamies stabiel en chemies reaktief as Lewis-suur en elektrofiel. Hoe laer die LUMO, hoe meer reaktief, byvoorbeeld, karbokatione, borane en sommige metaalkatione.
- (c) Hoë LUMO, hoë HOMO, groot HOMO-LUMO-gaping; termodinamies stabiel en chemies reaktief as Lewis-basis en nukleofiel. Hoe hoër die HOMO, hoe meer reaktief, byvoorbeeld, karbanione, amiede en alkoksiede.
- (d) Lae LUMO, hoë HOMO, klein HOMO-LUMO-gaping; kan dalk termodinamies stabiel wees, maar chemies amfoteries en self-reaktief of reageer met Lewis sure of basisse, byvoorbeeld, Poliëne en koördinatiewe onversadigde oorgangsmetaalkomplekse. In oorgangsmetale kan die atomiese n d -orbitaalstel gedeeltelik beset en/of amper ontaard met die gedeeltelike besette $n + 1$ sp^n -stel. Die konfigurasie laat besondere aktiwiteit toe, selfs teenoor C-H- en C-C-bindings.

Die HOMO-LUMO-orbitaal-interaksie verklaar nie ander invloede op chemiese aktiwiteit soos spanning op die σ -raamwerk, entropie van aktivering, steriese hindernisse en die oplosmiddeleffek nie.^[25]

3.6 Samevatting

Modellering as navorsingstegniek is al deur verskeie chemici gebruik om reaksiemeganismes op te klaar en te verstaan^[30-32]. Veral DFT is gebruik as molekulemodelleringsmetode vir die modellering van die alkeenmetatesereaksie.^{[5],[33-51]} In DFT is daar 'n keuse van funksionale en basisstelle om 'n spesifieke molekulestelsel doeltreffend mee te kan bereken. In die volgende hoofstuk word die tegniek van metodeontwikkeling bespreek en toegepas om 'n effektiewe en akkurate keuse van funksionale en basisstelle te maak.

Die eienskappe wat spesifiek in hierdie studie met DFT bereken gaan word is die volgende, naamlik: grensorbitale, Fukui-funksie en Mulliken-ladings. Die reaksiemeganismes gaan bereken en bevestig word deur die gebruik van PES-skanderings. Die molekulemodelleringsresultate in hierdie studie gaan aan die hand van die sturingsteorie, waaronder die grensorbitaalteorie val, verklaar word. Die grensorbitaalteorie verklaar die aktiwiteit na aanleiding van die HOMO- en LUMO-orbitaal-oorvleuelings tussen twee reagense.

3.7 Verwysings

- [1] Maskill, H., Ed., *The Investigation of Organic Reactions and Their Mechanisms*, Blackwell Publishing Ltd (Oxford), 2006
- [2] Cramer, C.J., *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, 2de uitgawe, WILEY (England), 2004
- [3] Hehre, W.J., *A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations*, Wavefunction Inc. (Irvine), 2003
- [4] Young, D.C., *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*, John Wiley & Sons, Inc (New York), 2001
- [5] Poater, A., Solans-Monfort, X., Clot, E., Copéret, C., Eisenstein, O., *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 8207
- [6] Lewars, E., *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*, Kluwer Academic Publishers (New York), 2004
- [7] Clark, T., *A Handbook of Computational Chemistry: A Practical Guide to*

- Chemical Structure and Energy Calculations**, John Wiley & Sons, Inc. (New York), 1985
- [8] Kohn, W., Sham, L.J., *Phys. Rev. A.*, 1956, **140**, 1133
- [9] Bray, R.M., Deeth, R.J., Paget, V.J., *Prog. Reaction Kinetics*, 1996, **21**, 169
- [10] Perdew, J.P., Wang, Y. *Phys. Rev. B.*, 1986, **33**, 8800
- [11] Accelrys Software Inc., *Materials Studio Modeling Environment, Release 4.2.0.0*, San Diego: Accelrys Software Inc., 2007
- [12] Vosko, S. J.; Wilk, L.; Nusair, M., *Can. J. Phys.*, 1980, **58**, 1200
- [13] Ceperley, D.M., *Phys. Rev. B.*, 1978, **18**, 3126
- [14] Leach, A.R., *Molecular Modelling Principles and Applications*, Addison Wesley Longman Limited (Singapore), 1998
- [15] Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B*, 1992, **45**, 13244
- [16] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, 1988, **88**, 2547
- [17] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 786
- [18] Tsuneda, T.; Suzumura, T.; Hirao, K., *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 10664
- [19] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865
- [20] Hammer, B.; Hansen, L. B.; Norskov, J. K. *Phys. Rev. B*, 1999, **59**, 7413
- [21] Boese, A. D.; Handy, N. C. *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 5497
- [22] Cook, D.B., *Handbook of Computational Quantum Chemistry*, Oxford University Press, 1998
- [23] Parr, R.G., Yang., *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 4049
- [24] Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, inc (Chichester), 2007
- [25] Fleming, I., *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, WILEY (Chichester), 1976
- [26] Rauk, A., *Orbital Interaction Theory of Organic Chemistry*, 2de uitgawe, WILEY (USA), 2001
- [27] Mullay, J., *Estimation of Atomic and Group Electronegativities* in (Sen, K.D., Jorgensen, C.K., ed., *Structure and Bonding: Electronegativity*, Vol. 66, Springer-Verlag (Berlin), 1987)
- [28] Atkins, P., De Paula, J., *ATKINS' Physical Chemistry*, 7th ed., Oxford University Press, 2002
- [29] Arnaut, L., Formosinho, S., Burrows, H., *Chemical Kinetics: From molecular structure to chemical reactivity*, Elsevier (Amsterdam), 2007
- [30] Bencze, L., Szilagyi, R., *J. Organomet. Chem.*, 1994, **475**, 183
- [31] Aagaard, O.M., Meier, R.J., Buda, F., *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 7174

- [32] Meier, R.J., Aagaard, O.M., Buda, F., *J. Mol. Cat. A Chem.*, 2000, **160**, 189
- [33] Bray, R.M., Deeth, R.J., Paget, V.J., *Prog. Reaction Kinetics*, 1996, **21**, 169
- [34] Jacobsen, H., *Dalton Trans.*, 2006, 2214
- [35] Leduc, A., Salameh, A., Soulivong, D., Chabanas, M., Basset, J., Copéret, C., Solans-Monfort, X., Clot, E., Eisenstein, O., Böhm, V.P.W., Röper, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 6288
- [36] Adlhart, C., Chen, P., *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 3496
- [37] Fomine, S., Vargas, S.M., Tlenkopatchev, M.A., *Organometallics*, 2003, **22**, 93
- [38] Bernardi, F., Bottoni, A., Miscione, G.P., *Organometallics*, 2003, **22**, 940
- [39] Janse van Rensburg, W., Steynberg, P.J., Meyer, W.H., Kirk, M.M., Forman, G.S., *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 14332
- [40] Lippstreu, J.L., Straub, B.F., *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 7444
- [41] Benitez, D., Goddard III, W.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 12218
- [42] Fomine, S., Ortega, J.V., Tlenkopatchev, M.A., *J. Mol. Cat. A Chem.*, 2005, **236**, 156
- [43] Fomine, S., Ortega, J.V., Tlenkopatchev, M.A., *Organometallics*, 2005, **24**, 5696
- [44] Jordaan, M., Van Helden, P., Van Sittert, C.G.C.E., Vosloo, H.C.M., *J. Mol. Cat. A Chem.*, 2006, **254**, 145
- [45] Sabbagh, I.T., Kaye, P.T., *J. Mol. Struc. THEOCHEM*, 2006, **763**, 37
- [46] Janse van Rensburg, W., Steynberg, P.J., Kirk, M.M., Meyer, W.H., Forman, G.S., *J. Organomet. Chem.*, 2006, **691**, 5312
- [47] Marx, F.T.I., Jordaan, J.H.L., Vosloo, H.C.M., *J. Mol. Model.*, 2009, **15**, 1371
- [48] Goumans, T.P.M., Ehlers, A.W., Lammertsma, K., *Organometallics*, 2005, **24**, 3200
- [49] Tlenkopatchev, M.A., Vargas, S.M., Fomine, S., *Tetrahedron*, 2002, **58**, 4817
- [50] Tlenkopatchev, M., Fomine, S., *J. Organomet. Chem.*, 2001, **630**, 157
- [51] Suresh, C.H., Koga, N., *Organometallics*, 2004, **23**, 76

Hoofstuk 4: Metodeontwikkeling

4.1 Inleiding

'n Belangrike probleem in alle molekulemodelleringswerk lê in die assessering van die moontlike akkuraatheid van die metode wat gebruik is. Dit is dikwels moontlik deur vergelyking met literatuurdata vir verwante verbindings. As vergelyking met literatuurdata nie moontlik is om uit te voer nie, is dit dalk noodsaaklik om ekstra berekeninge uit te voer op soortgelyke sisteme waarvoor die eksperimentele data wel beskikbaar is. Die gepubliseerde literatuur is baie belangrik in molekulemodelleringsstudies; waarskynlik meer as in eksperimentele werk.^[1]

Metodeontwikkeling as 'n tegniek is ten doel om die beste berekeningsmetode te identifiseer. Die berekeningsmetodes word getoets deur die herhalende berekening van 'n spesifieke molekule of reaksie. Die keuse van die berekeningseienskap vir vergelyking is dus belangrik. In hierdie studie gaan kristaldata met geometriese optimisering van 'n gekose molekule vergelyk word. Alhoewel modellering in die gasfase bereken word en kristaldata in die vastefase is waar kristalpakingskragte 'n rol mag speel, is die effek van die kristalpakingskragte weglaatbaar as in gedagte gehou word dat modellering slegs 'n model van die werklikheid is. Verskeie sagteware-pakkette bestaan vir molekulemodelleringsdoeleindes. Omdat Materials Studio^[2] in die Katalise-en-Sintese navorsingsgroep by die NWU gebruik word, gaan die metodeontwikkelingstegniek aan die hand van dié pakket verder bespreek word.

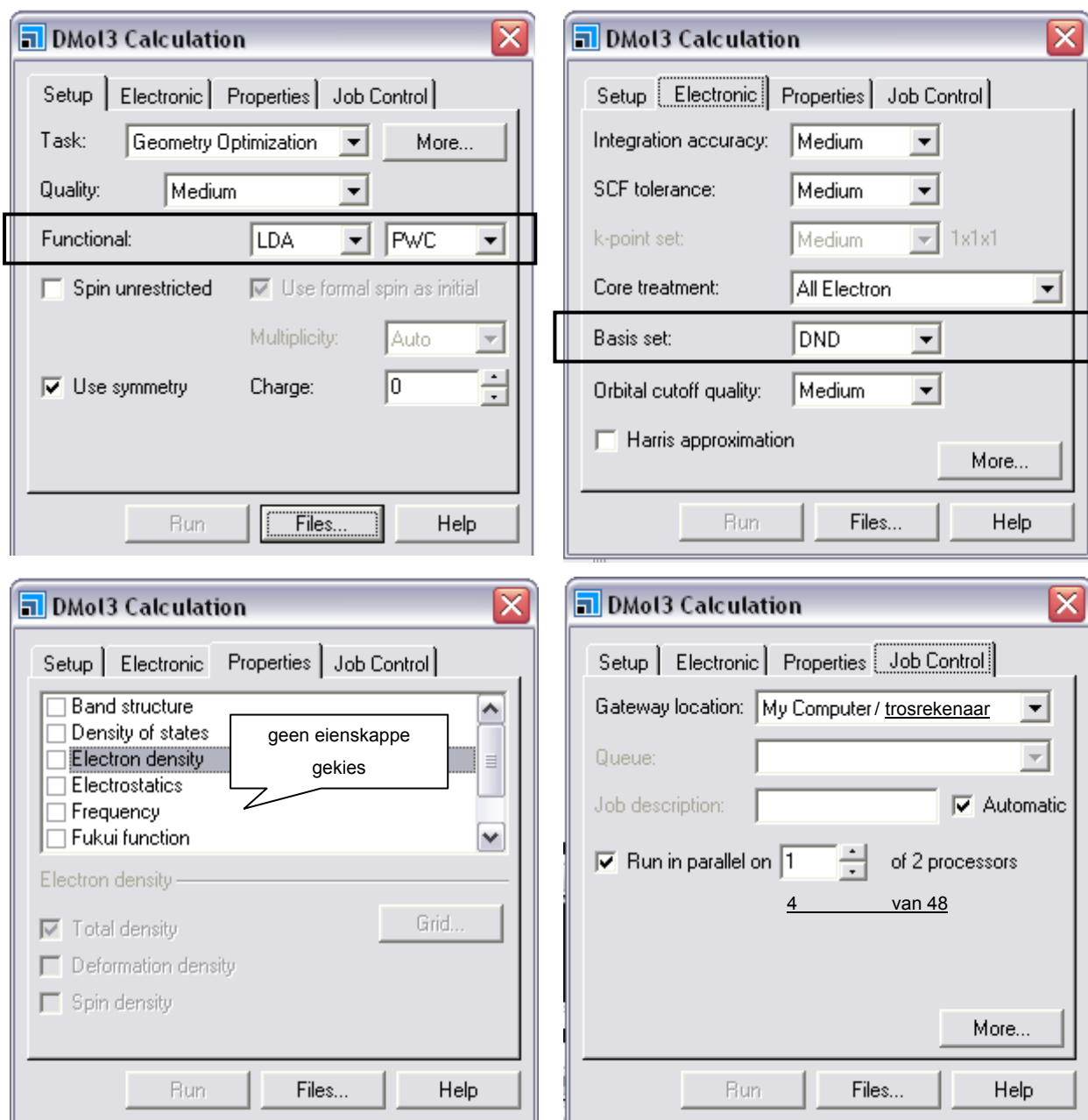
4.1.1 DFT-metodeontwikkeling in Materials Studio

Drie hoofstappe kan geïdentifiseer word in metodeontwikkeling, naamlik:

- a) Die keuse van die molekule, met beskikbare kristaldata, wat bereken gaan word.
- b) Die keuse van die basisstel wat gebruik gaan word.
- c) Die keuse van die funksionaal vir die berekeningsmetode.

Die DMol³-kode^[2] in Materials Studio is die DFT metode. Figuur 4.1 toon die keuses wat in die DMol³-berekeningsvenster uitgevoer kan word. Die twee veranderlikes is die keuse van funksionaal en die keuse van basisstel vir alle verdere veranderlikes is die verstek stellings gebruik. Vir elke funksionaal wat gekies word kan al die moontlike basisstelle vir bereken gebruik word. Tyd word dus bespaar deur eers die geskikste basisstel te bepaal en dan die funksionaal. Die basisstelkeuse is afhanklik van die kriteria van die gebruiker. DNP is die akkuraatste basisstel, omdat dié basisstel polarisasie en diffusie insluit. Dit beteken ook dat

DNP dus die langste berekeningstyd het. Daarteenoor is die MIN basisstel baie minder akkuraat, maar met 'n korter berekeningstyd. Dus word die basisstel slegs gekies na aanleiding van die vereistes van die gebruiker. Is akkuraatheid of tyd en koste 'n faktor?



Figuur 4.1: Opstelling van berekening vir metodeontwikkeling in DMol³ van Materials Studio v4.2.0.0.^[2]

Die DMol³-kode^[2] bied 'n wye verskeidenheid funksionaalkeuses. Na die keuse van die basisstel word die molekulel telkens met die onderskeie funksionele geometriesgeoptimiseer. Die bindingslengtes en -hoeke van strukture wat vanuit die geometriesgeoptimiserings verkry is, word gemeet en met die kristaldata van die gekose molekulel

vergelyk. Die funksionaal wat die kristalstruktuur van die molekule die akkuraatste weergee is die beste funksionaal en word vir verdere berekeninge gebruik. Die vergelyking tussen die berekende waardes en die kristaldata word met statistiese tegnieke uitgevoer.

4.1.2 Statistiese dataverwerkingstegniek

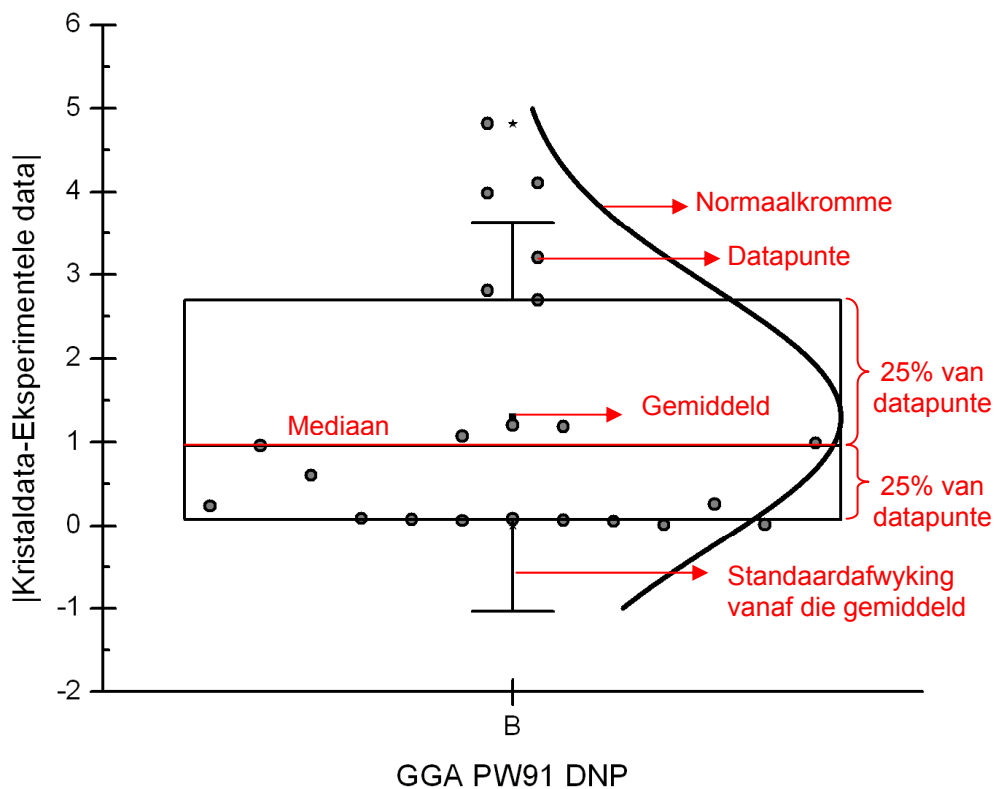
Die statistiese dataverwerkingstegnieke wat vir die vergelyking tussen die berekende metings en die kristalstruktuur gebruik kan word, is die standaardafwyking en gemiddelde afwyking van die metings vir die bepaling van die grootte van die afwyking. Die standaardafwyking beskryf die verspreiding van die metings rondom die gemiddelde afwyking van die metings. As twee funksionele dieselfde gemiddelde afwyking het, word die een met die kleinste standaardafwyking gekies.

Die gemiddelde afwyking (\bar{X}) en die standaardafwyking (S) van die data kan met MS Excel^[3] volgens die volgende formules bereken word, naamlik (kyk Bylae A.1 Tabel A.1 vir voorbeeld van berekening):

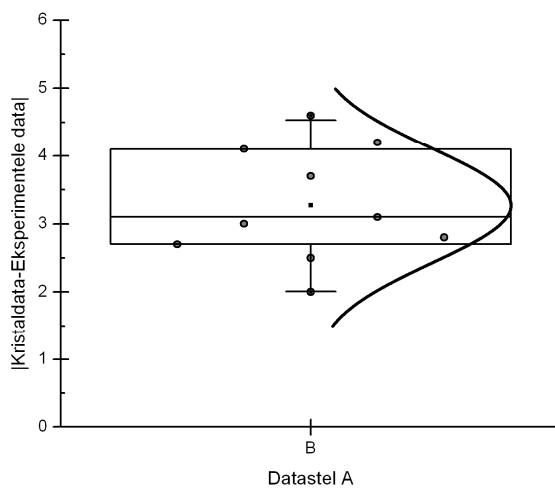
$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad \text{met} \quad \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad \text{waar } x_i \text{ die absolute waarde van die verskil tussen}$$

die kristaldata en die eksperimentele data is vir elke meting en n die aantal metings is.

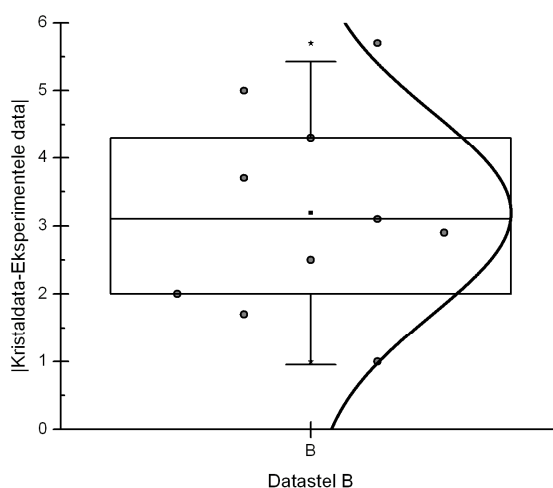
Om die standaardafwykings en metings te stip kan daar gebruik gemaak word van houer-en-puntstippings ("box plots"). Die houer-en-puntstipping (Figuur 4.2) toon visueel hoe verspreid die data rondom die gemiddeld is. Die grafiek met die smalste houer toon die beste verspreiding van die data, omdat al die datapunte gevolglik naby aan die gemiddeld lê (Figuur 4.3). Houers wat breed is met datapunte ver buite die houer, is 'n aanduiding van swak verspreidings- en uitskieterdatapunte (Figuur 4.4).



Figuur 4.2: Beskrywende voorstelling van 'n tipiese houer-en-puntstipping.^[4]



Figuur 4.3: Voorbeeld van data wat 'n goeie verspreiding het, dus 'n goeie passing met die literatuurwaardes.



Figuur 4.4: Voorbeeld van data wat 'n swak verspreiding het, dus 'n swak passing met die literatuurwaardes.

Belangrike aspekte wat in ag geneem moet word vir die vergelyking van houer-en-puntstippings met mekaar is:

- Wat is die waarde van die maksimum datapunt? (Lê die punt binne die standaardafwyking?)
- Hoe smal of breed is die houer? (Hoe goed is die verspreiding van die datapunte rondom die gemiddeld; lê 50% van die datapunte naby of vêr van die gemiddeld?)
- Wat is die gemiddeld van die waardes? Watter een het die kleinste gemiddeld?
- Hoe groot is die standaardafwyking op die gemiddeld?
- Is die normaalkromme nou of wyd?

Die bestudering van hierdie aspekte sal dus visueel aantoon watter houer-en-puntstipping statisties die betekenisvolste is en dus die beste berekeningsmetode vir die studie op 'n beduidende manier bepaal.

4.2 Metode

4.2.1 Hardware

Twee tipes hardware naamlik: 'n persoonlike rekenaar en 'n trosrekenaar is vir die molekulemodellering gebruik. Tabel 4.1 lys die spesifikasies van beide rekenaars.

Tabel 4.1: Spesifikasies van rekenaars

Persoonlike rekenaar (HP Compaq 6720s)	
Bedryfstelsel	Microsoft Windows© XP Professional 2002 Service Pack 3
Prosesseerder	Intel® Core™ 2 Duo SVE T5470 1.60 GHz
Geheue	3 GB LSG
Trosrekenaar	
1 x Meesternode	HP DL385 – 2 x 2.8 MHz AMD Opteron 64, 2 GB LSG, 2 x 72 GB HDD
12 x Berekennings-nodes	HP DL145G2 – 2 x 2.8 MHz AMD Opteron 64, 2 GB LSG, 2 x 36 GB HDD
Bedryfstelsel op slaafnodes	Redhat Enterprise Linux 4
Trosrekenaar bedryfstelsel	HPC CMU v3.0 trosrekenaar

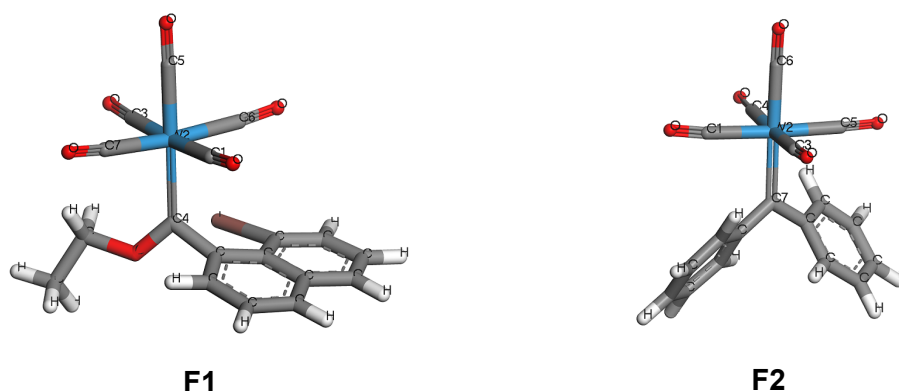
4.2.2 Sagteware

Die berekening is met Materials Studio v4.2.0.0 uitgevoer.^[2] Die DMol³-kode^[2] van hierdie pakket wat DFT gebaseer is, is gebruik.

4.2.3 Metodeontwikkeling

4.2.3.1 Keuse van molekule

Twee Fischer-tipe metaalkarbene, benoem F1 en F2 (Figuur 4.5), waarvan kristaldata beskikbaar is, is in die ondersoek gebruik. 'n Verdere rede waarom metaalkarbeen F2 (kyk Figuur 4.5) gekies is, is as gevolg van die feit dat Casey *et al.*^[5] dit in 1977 vir alkeenmetatase gebruik het. Laasgenoemde metaalkarbeen het twee moontlike kristalstrukture (benoem F2_1 en F2_2 in data-tabelle (kyk Bylae A)). Die berekende metings is met altwee kristalstrukture van dié metaalkarbeen vergelyk asook met metaalkarbeen F1.



Figuur 4.5: Die Fischer-tipe karbene wat vir die metodeontwikkeling gebruik is.

4.2.3.2 Keuse van basisstel

Drie funksionale (LDA PWC, GGA BLYP en GGA RPBE) waarmee die molekule met elke moontlike basisstel geometries geoptimeer is, is willekeurig gekies sodat die berekeningstipe vir elke basisstel vergelyk kon word (kyk Bylae A.2). Elke berekening is met dieselfde raaiwaarde (getekende struktuur), wat nie geoptimeer is nie, begin.

4.2.3.3 Keuse van funksionaal

Nadat die keuse van die basisstel bevestig is, is die molekule vir elke funksionaal beskikbaar in DMol³ (kyk Afdeling 3.2.1.1) met dié gekose (beste) basisstel geometries geoptimeer.

Vervolgens is 'n opname gemaak van watter funksionale al in die Katalise-en-Sintese navorsingsgroep van die NWU gebruik is, sodat modelleringsresultate binne die navorsingsgroep vergelykbaar kan wees. Die funksionale wat vroeër in die navorsingsgroep gebruik is, is GGA PW91, GGA BP en GGA BLYP.

4.2.3.4 Metings

Die bindingshoeke en bindingslengtes (kyk Tabel 4.2; die nommering verwys na Figuur 4.5) is gemeet nadat die gekose molekule met Material Studio geometries geoptimeer is. Die berekende waardes is met die waardes wat vanuit die literatuur^{[5],[6]} (kyk Bylae A.2 en A.3) verkry is, vergelyk.

Tabel 4.2: Bindingshoeke en –lengtes van F1 en F2 wat gemeet is

F1: (CO) ₅ W=C(OEt)[1-(8-Iodonafteel)] ^[2]		F2: (CO) ₅ W=C(C ₆ H ₅) ₂ ^[3]	
Bindingshoeke	Bindingslengtes	Bindingshoeke	Bindingslengtes
C5 – W – C7	W – C5	C5 – W – C1	W – C5
C5 – W – C1	W – C7	C5 – W – C4	W – C1
C5 – W – C6	W – C1	C5 – W – C3	W – C4
C5 – W – C3	W – C6	C5 – W – C6	W – C3
C5 – W – C4	W – C3	C5 – W – C7	W – C6
C7 – W – C1	W – C4	C1 – W – C4	W – C7
C7 – W – C6	W – I	C1 – W – C3	C7 – C(links)
C7 – W – C3		C1 – W – C6	C7 – C(regs)
C7 – W – C4		C1 – W – C7	
C1 – W – C6		C4 – W – C3	
C1 – W – C3		C4 – W – C6	
C1 – W – C4		C4 – W – C7	
C6 – W – C3		C3 – W – C6	
C6 – W – C4		C3 – W – C7	
C3 – W – C4		C6 – W – C7	

4.2.3.5 Verwerking van data

Om die beste funksionaal met die gekose basisstel te identifiseer is die gemodelleerde bindingslengtes en –hoeke telkens van die kristaldata afgetrek waarvolgens die gemiddelde en standaardafwyking van elke funksionaal bepaal is. Die statistiese dataverwerking is, soos vroeër beskryf, gedoen om te bepaal watter DMol³-funksionaal die beste passing in vergelyking met die kristaldata uit die literatuur^{[5],[6]} het. Hierdie funksionaal te same met die gekose basisstel sal dus die model wees wat die werklikheid die beste weerspieël. Eerstens is daar gekyk na die kleinste gemiddeld en dan na die standaardafwyking.

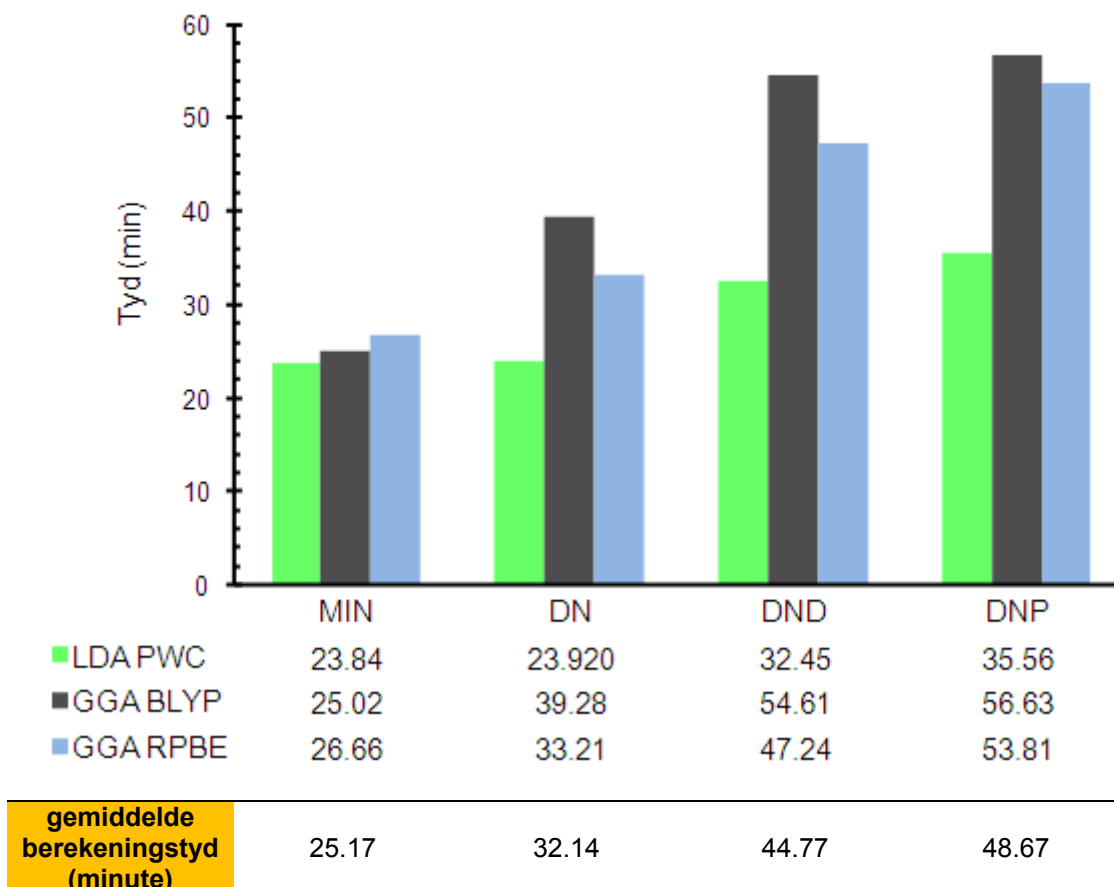
Die gemiddeld en standaardafwyking van die funksionale wat oorweeg is, is verder uitgebeeld met houer-en-puntstippings wat in Origin 6.0^[7] geteken is.

4.3 Resultate

4.3.1 Basisstelondersoek

Die DNP-basisstel is, soos in Afdeling 3.2.1.2 bespreek, 'n dubbel numeriese basisstel wat 'n polarisasie p-funksie op die waterstofatome insluit. Dit is dus die basisstel met die hoogste akkuraatheid, maar het ook die hoogste koste as gevolg van die langer berekeningstyd as ander kleiner basistelle. DNP is dus die mees betroubaarste basisstel.^[2] Vir die alkeenmetatesereaksie sal dit dus die beste keuse wees, maar die vraag was of dit binne die beperkte tyd en fondse van hierdie studie 'n goeie besluit sou wees om DNP vir die berekeninge te gebruik. Figuur 4.6 toon die resultate verkry van die basisstelondersoek.

Dit is duidelik uit Figuur 4.6 dat die DNP-basisstel die langste berekeningstyd het met 'n gemiddelde berekeningstyd van 49 minute. Die gemiddelde berekeningstyd vir die DNP basisstel is egter slegs 24 minute langer as die kortste gemiddelde berekeningstyd soos verkry vir die MIN basisstel. Dus, omdat die gemiddelde berekeningstyd slegs 24 minute langer is as die van die MIN basisstel is, val die lengte van die berekeningstyd nog binne die raamwerk van hierdie studie. Die wins aan akkuraatheid en addisionele polarisasie en diffusie vir die berekening van die alkeenmetatesemodellering, maak dus die ekstra koste wat aangegaan word vir die gebruik van DNP die moeite werd. DNP gaan dus as basisstel in hierdie studie gebruik word.



Figuur 4.6: Vergelyking van tydsduur van berekening met verskillende basisstelle met trosrekenaar.

4.3.2 *Funksionaalondersoek*

In hierdie gedeelte van die ondersoek is daar gepoog om uit die resultate 'n funksionaal as die beste berekeningsmetode te identifiseer. Dit is egter duidelik uit die beskrywende statistiek in Tabel 4.3, 4.4 en 4.5 dat die funksionale baie naby aan mekaar is in terme van hul gemiddelde en standaardafwykings.

As daar met die kriteria van watter funksionale vroeër in Katalise-en Sintese navorsingsgroep van die NWU gebruik is, na Tabel 4.3, 4.4 en 4.5 gekyk word, lyk dit asof GGA PW91 die beste funksionaal is. Hierdie funksionaal is telkens (Tabel 4.3, 4.4 en 4.5) hoog gelys en vertoon derhalwe algeheel die beste.

Tabel 4.3 Beskrywende Statistiek F1 (Bindingslengtes en –hoeke)

	Gemiddeld	Std. afwyking
RPBE	1.165	1.414
PBE	1.217	1.459
BP	1.268	1.557
VWN-BP	1.269	1.560
PW91	1.298	1.553
BOP	1.323	1.468
BLYP	1.343	1.434
HCTH	1.421	1.420
PWC	1.765	1.963
VWN	1.767	1.965

Tabel 4.4: Beskrywende Statistiek F2_1 (Bindingslengtes en –hoeke)

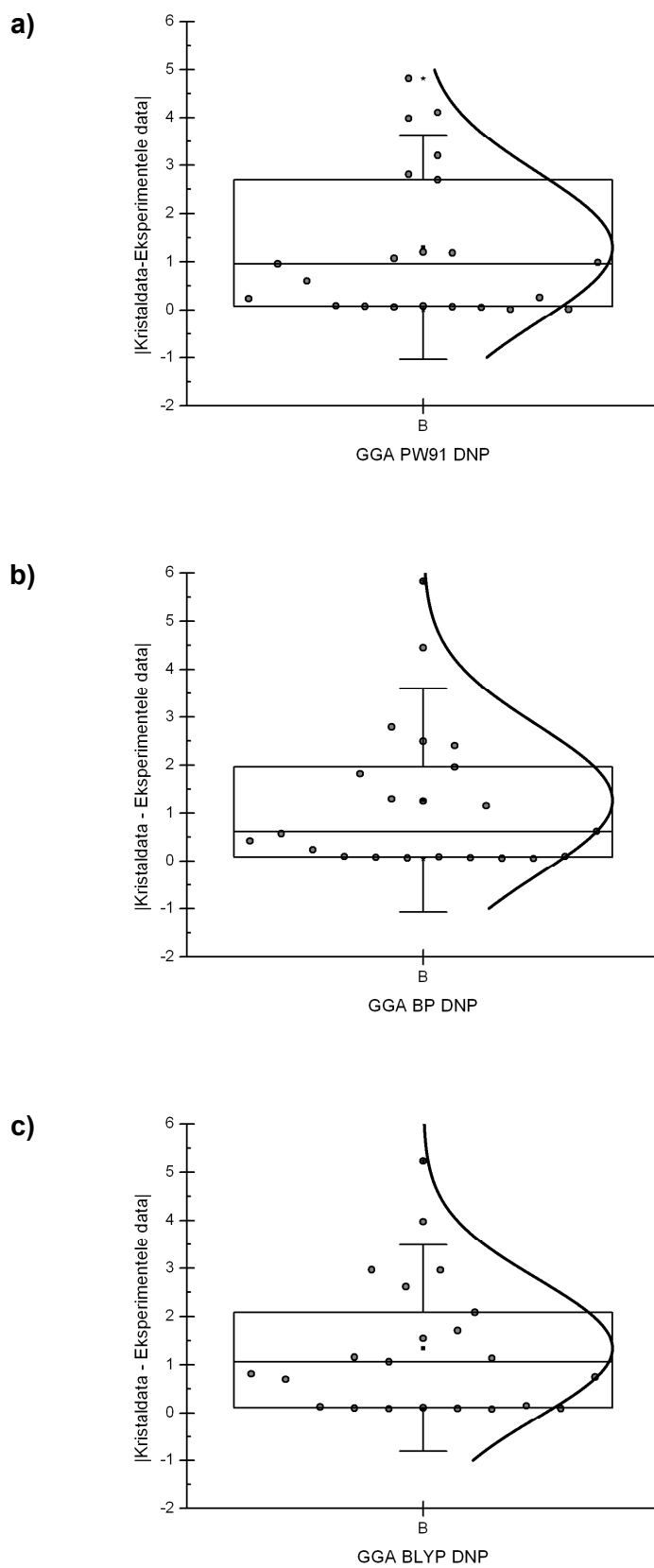
	Gemiddeld	Std. afwyking
PWC	0.935	1.076
VWN	0.935	1.076
PW91	1.033	1.194
PBE	1.044	1.172
BLYP	1.117	1.293
HCTH	1.134	1.311
RPBE	1.182	1.236
VWN-BP	1.207	1.275
BP	1.208	1.275
BOP	1.289	1.374

Tabel 4.5: Beskrywende Statistiek F2_2 (Bindingslengtes en –hoeke)

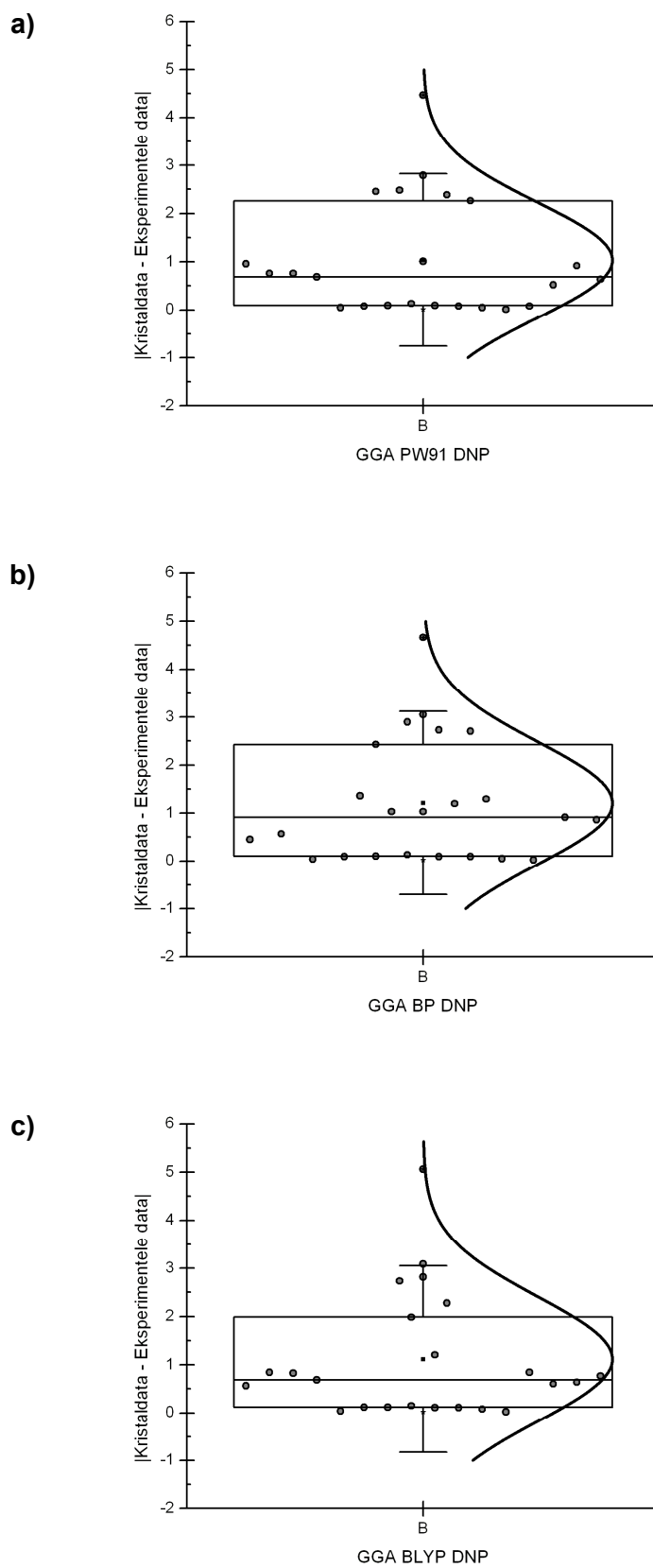
	Gemiddeld	Std. Afwyking
VWN	0.782	0.853
PWC	0.782	0.852
PBE	0.869	0.977
PW91	0.891	1.004
VWN-BP	1.015	1.139
BP	1.016	1.139
RPBE	1.026	1.132
BLYP	1.100	1.140
BOP	1.153	1.271
HCTH	1.185	1.231

(Vir volledige tabelle van metings van bindingshoeke en –lengtes vir F1, F2_1 en F2_2 kyk Bylae A, Tabel A.3 – A.5)

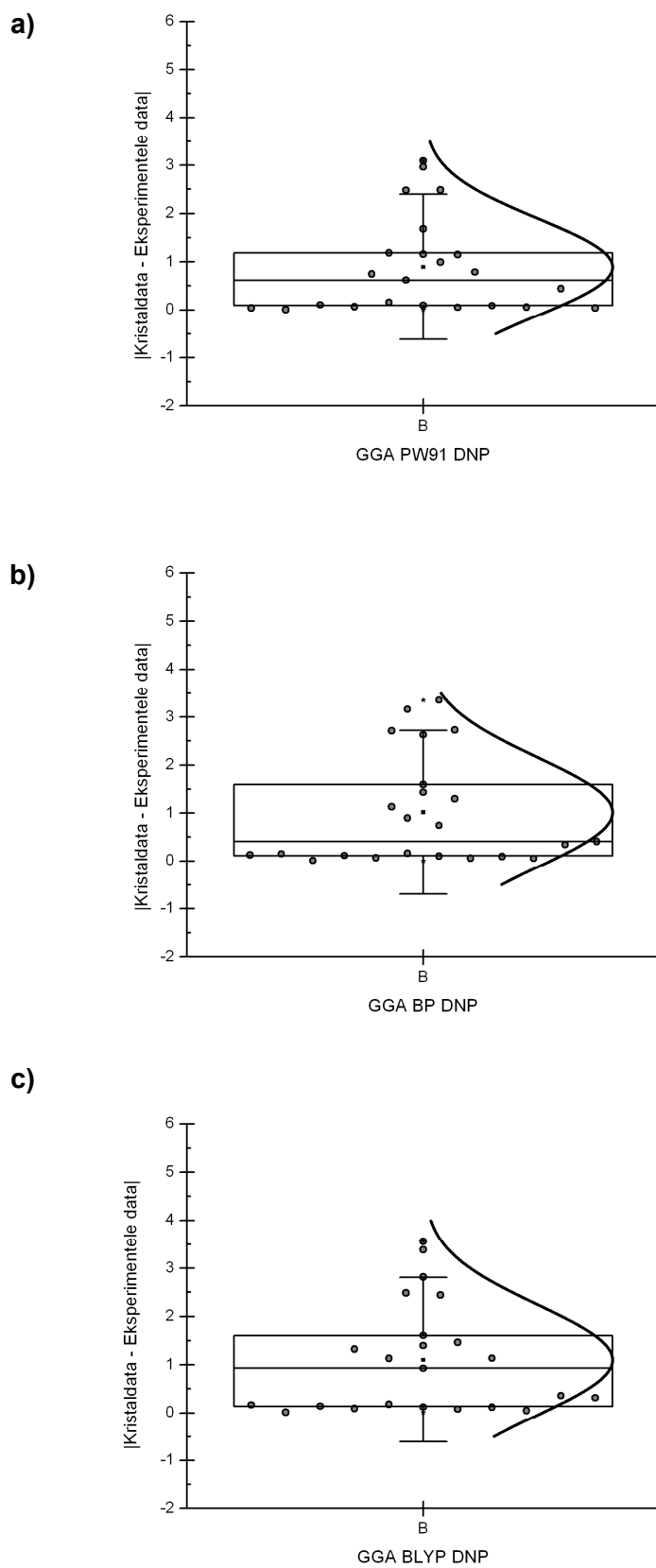
Om te bevestig of GGA PW91 die beste funksionaal vir die studie is, is houer-en-puntstippings (kyk Figuur 4.7 – 4.9) getrek.



Figuur 4.7: Houer-en-puntstippings van molekool F1 van onderskeidelik die GGA funksionale a) PW91, b) BP en c) BLYP.



Figuur 4.8: Houer-en-puntstippings van molekool F2_1 van onderskeidelik die GGA funksionale a) PW91, b) BP en c) BLYP.



Figuur 4.9: Houer-en-puntstippings van molekool F2_2 van onderskeidelik die GGA funksionale a) PW91, b) BP en c) BLYP.

Die statistiese eienskappe van die bogenoemde figure (Figuur 4.7 – 4.9) is opgesom in Tabel 4.6.

Tabel 4.6: Opsomming van houer-en-punt-stippingdata van Figuur 4.7 – 4.9. Die vetgedrukte waardes toon die kleinste waardes vir elke kolom

Molekuul	Funksionaal	Maks datapunt	Lengte van blok (eenhede)	Gemiddeld	Std. Afwyking
F1	GGA PW91	4.818	2.6	1.298	1.553
	GGA BP	5.827	1.9	1.268	1.557
	GGA BLYP	5.233	2.0	1.343	1.434
F2_1	GGA PW91	4.470	2.2	1.033	1.194
	GGA BP	4.660	2.3	1.208	1.275
	GGA BLYP	5.060	1.9	1.117	1.293
F2_2	GGA PW91	3.093	1.1	0.891	1.004
	GGA BP	3.354	1.5	1.016	1.139
	GGA BLYP	3.562	1.5	1.100	1.140

Die vrae wat in Afdeling 4.2 gestel is kan nou uit Tabel 4.6 beantwoord word:

- In Tabel 4.6 is PW91 telkens die funksionaal met die kleinste maksimum datapunt. Dit beteken dus dat PW91 die kleinste uitskietwaardes het en dus dat die datapunte minder verspreid is en nader aan die gemiddeld lê.
- Vir molekule F2_2 het PW91 ook die smalste houerlengte wat aandui dat 50% van die datapunte baie naby aan die gemiddeld en mediaan is.
- Vir molekule F2_1 en F2_2 is PW91 se gemiddeld die kleinste. Dus is die waardes wat met PW91 bereken is die naaste aan die kristaldata uit die literatuur.
- Die standaardafwyking van PW91 vir F2_1 en F2_2 is ook die kleinste. Meer data lê nader aan die gemiddeld.
- Die normaalkromme is ook baie nou by F2_2. Die normaalkromme ondersteun die houerlengte; beide dui die verspreiding om die gemiddeld en mediaan aan.

4.4 Bespreking

Tabel 4.7 toon gevolglik die rangorde van die funksionale na aanleiding van die beskrywende statistiek vir die bindingslengtes en –hoeke gekombineerd (kyk Bylae A.3, Tabel A.6 vir die aparte rangorde van die bindingslengtes en –hoeke). PW91 staan duidelik

uit as die tegniek wat, in vergelyking met die rangorde van elke molekule (F1, F2_1 en F2_2) onderskeidelik, die hoogste rang het.

Tabel 4.7: Rangorde van DMol³ DNP funksionale na aanleiding van beskrywende statistiek (sien Tabel 4.3 – 4.5)

Funksionale volgens Statistiek (Bindingslengtes en -hoeke)			
F1	F2_1	F2_2	Rang
RPBE	PWC	VWN	1
PBE	VWN	PWC	2
BP	PW91	PBE	3
VWN-BP	PBE	PW91	4
PW91	BLYP	VWN-BP	5
BOP	HCTH	BP	6
BLYP	RPBE	RPBE	7
HCTH	VWN-BP	BLYP	8
PWC	BP	BOP	9
VWN	BOP	HCTH	10

4.5 Gevolgtrekking

Die doelwit naamlik, die optimalisering van die molekulemodelleringberekeningsmetode deur die gebruik van kristaldata en statistiese dataverwerkingstegnieke, is dus suksesvol in hierdie hoofstuk bereik. Die houer-en-puntstippings toon duidelik dat uit die funksionale PW91, BP en BLYP, wat in die Katalise-en-sintese navorsingsgroep van die NWU gebruik word, PW91 die beste keuse is. Dus is die funksionaal GGA PW91 met die DNP-basisstel verder in hierdie studie gebruik.

4.6 Verwysings

- [1] Clark, T., *A Handbook of Computational Chemistry: A Practical Guide to Chemical Structure and Energy Calculations*, John Wiley & Sons, Inc. (New York), 1985
- [2] Accelrys Software Inc., *Materials Studio Modeling Environment, Release 4.2.0.0*, San Diego: Accelrys Software Inc., 2007
- [3] Microsoft Corporation, *Microsoft® Office Excel® 2007* (12.0.6504.5001) SP2 MSO (12.0.6425.1000), Part of Microsoft Office Professional Plus 2007, 2006
- [4] Quinn, G.P. and Keough, M.J., *Experimental Design and Data Analysis for Biologists*, Cambridge University Press, 2002, 62
- [5] Casey, C.P., Burkhardt, T.J., Bunnell, C.A., Calabrese, J.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 2127
- [6] Cordes, A.W., Graham, J.B., Lu, J., Ferede, R., Allison, N.T., *Acta Crystallogr.*,

1989, **C45**, 1623

[7] Microcal Software Inc, Northampton, USA, 1999

Hoofstuk 5: Fischer-tipe metaalkarbeen

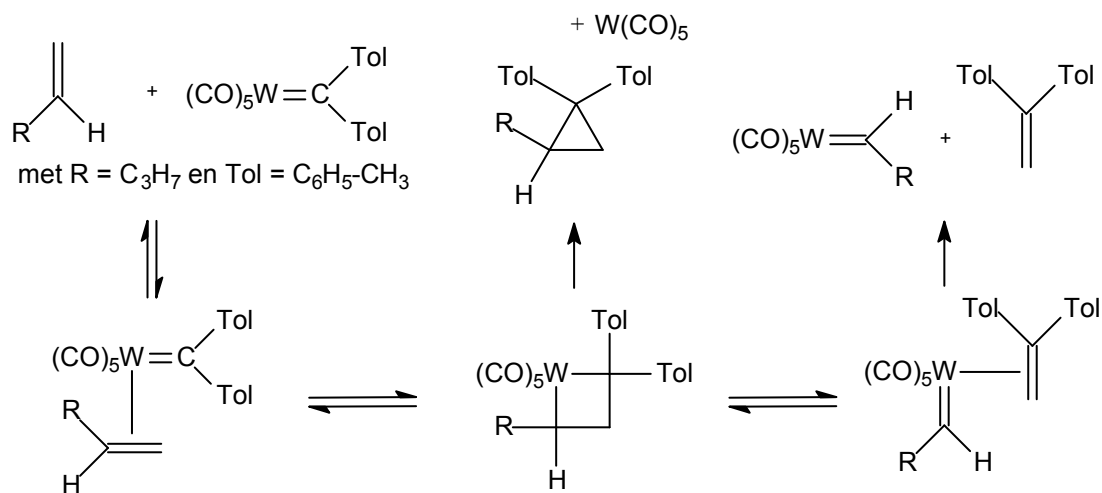
5.1 Inleiding

Die Fischer-tipe metaalkarbeenkomplekse het 'n lae valens en word hoofsaaklik gekarakteriseer deur die teenwoordigheid van een of twee heteroatome (O, N of S) wat aan die karbeenkoolstof gebind is (soos beskryf in Afdeling 2.6.1.2). Hierdie komplekse inisieer nie normaalweg alkeenmetatese nie, omdat hulle beide koördinatief en elektronies (18 elektrone) versadig is. Fischer-tipe metaalkarbene kan wel somtyds deur verhitting, in die teenwoordigheid van 'n kokatalisator, of fotochemies vir metatese geaktiveer word.^[1] Veral Katz^[2-4] en Casey^[5-9] het baie navorsing op Fischer-tipe metaalkarbene vir alkeenmetatese gedoen.

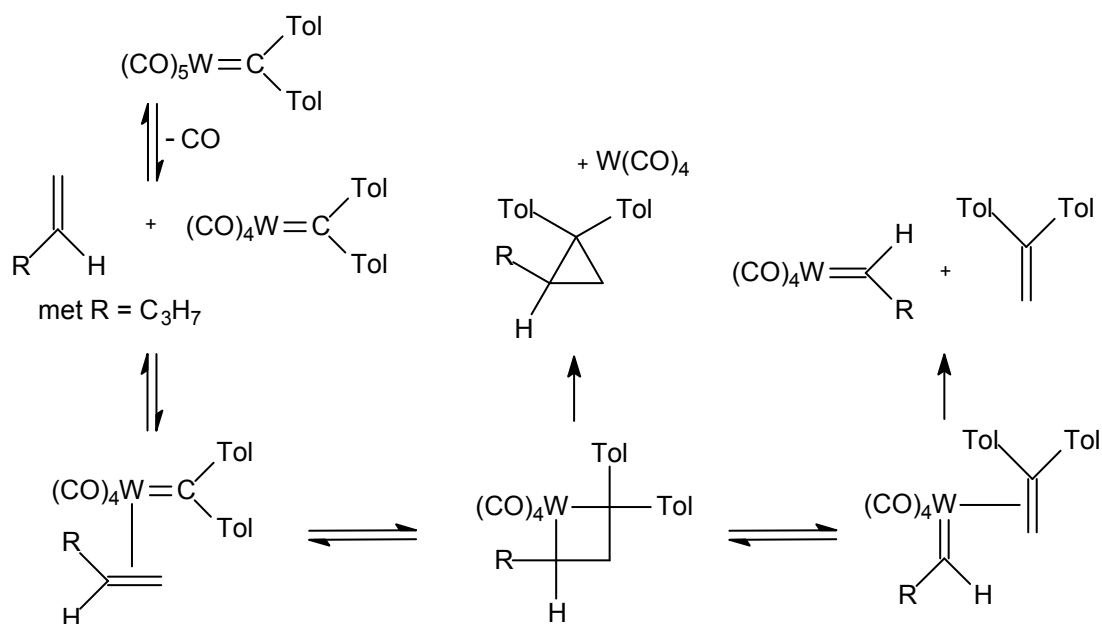
5.1.1 Meganisme

'n Meganisme vir die alkeenmetatesereaksie gekataliseer deur 'n Fischer-tipe metaalkarbeen, (ditolueenpentakarboniel)wolfram, is in 1976 deur Casey^[6] voorgestel (Figuur 5.1 en 5.2). Die meganisme is op Chauvin se meganisme (kyk Figuur 1.3) gebaseer. Volgens die meganisme vorm beide metateseprodukte en siklopropan.

Volgens Casey^{[5],[6]} is 'n assosiatiewe (Figuur 5.1) of dissosiatiewe^[7] (Figuur 5.2) meganisme moontlik. In die assosiatiewe meganisme koördineer die alkeen direk met die metaalkarbeen sonder dat een van die ligande dissosieer. In die dissosiatiewe meganisme moet een van die metaalkarbeen se ligande eers dissosieer voordat die alkeen-katalisator-kompleks kan vorm. Die stabiele metaalkarbeen is dus 'n prekatalisator en die aktiewe spesie die katalisator in die dissosiatiewe meganisme.



Figuur 5.1: Assosiatiewe meganisme.

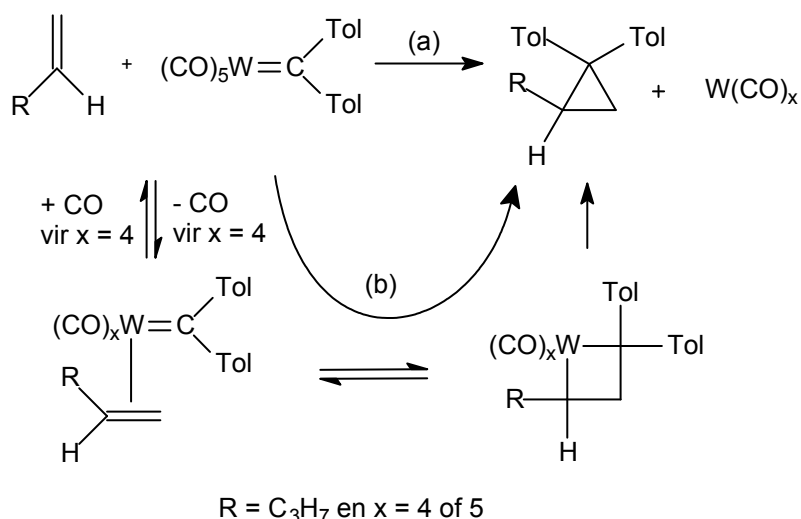


Figuur 5.2: Dissosiatiewe meganisme met $(\text{Tol})_2\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$ as prekatalisator en $(\text{Tol})_2\text{C}=\text{W}(\text{CO})_4$ as die aktiewe spesie.

5.1.2 Siklopropanvorming van Fischer-tipe metaalkarbene

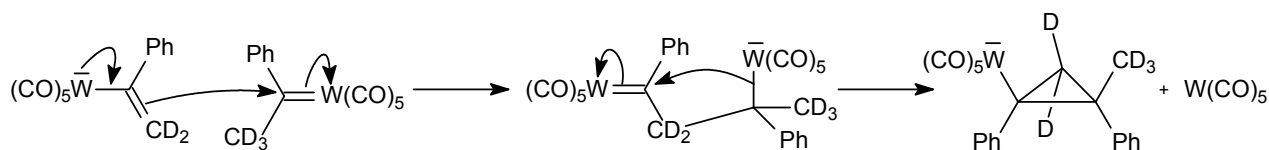
Fischer-tipe metaalkarbene soos gebruik deur Casey^[6] is 'n singletkarbeen wat goed bekend is vir die gemaklike en stereospesifieke addisie aan alkene om siklopropane te vorm^[10-12] (kyk Figuur 2.23).

Soos in Figuur 5.3 aangetoon, het Casey^{[7],[13]} twee moontlike paaie vir die vorming van siklopropan uit die metatesereaksie van terminale alkene met 'n Fischer-tipe metaalkarbeen oorweeg. Die siklopropan vorm óf direk (roete (a), Figuur 5.3) óf dat die metallasiklobutaantussenverbinding reduktiewe eliminasië ondergaan om siklopropan te lewer (roete (b), Figuur 5.3). Laasgenoemde word deur Casey *et al.*^[9] bevestigteken aangesien die metallasiklobutaantussenverbindingteorie nie daarin slaag om die stereochemie van die siklopropanproduk te verklaar nie.



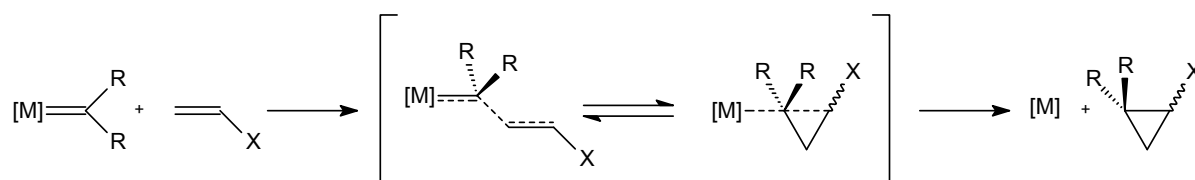
Figuur 5.3: Twee moontlike paaie vir die vorming van siklopropan volgens Casey.^{[7],[13]}

Die vorming van 'n (siklopropiel)wolframanioon (Figuur 5.4), word deur die meganisme vir 'n direkte reaksie ondersteun, wat met die waargenome eksperimentele data van die reaksie ooreenstem.^[7]



Figuur 5.4: Die reaksie van 'n (α -stirel)wolframanioon met (fenielmetielkarbeen)-pentakarbonielwolfram(0) om 'n (siklopropiel)wolframanioon te vorm.^[7]

Figuur 5.5 illustreer 'n voorgestelde meganisme vir die direkte reaksie om siklopropan te vorm wat ooreenstem met die reaksie van Casey^[7] soos in Figuur 5.4 getoon.

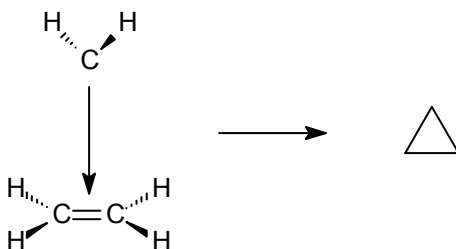


Figuur 5.5: Algemene meganisme vir siklopropanvorming.^[14]

Die voorgestelde meganisme behels die elektrofile addisie van die karbeenkoolstofatoom aan die alkeen wat gevolg word deur die ringsluiting volgens die elektrofile aanval van die tweede karbeentoom van die alkeen op die karbeenkoolstofatoom. Hierdie proses dra die

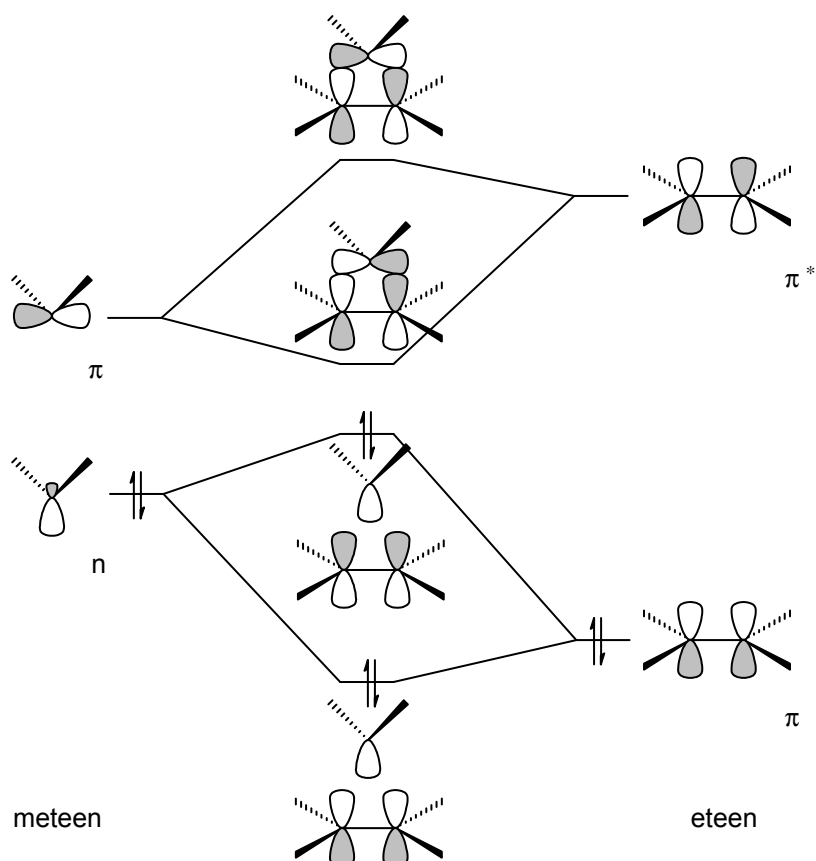
karbeen permanent oor na die alkeen en laat die metaalkompleks sonder 'n karbeenligand.^[14]

Die vorming van siklopropaan volgens die direkte reaksie word verder deur die grensorbitaalteorie ondersteun. Oorweeg die addisie van 'n singletmeteen aan eteen om siklopropaan te lewer. Die eenvoudigste manier waarop die addisie kan plaasvind is as die meteen loodreg op die eteen inkom (Figuur 5.6), genoem die minste-beweging-weg.^[15]



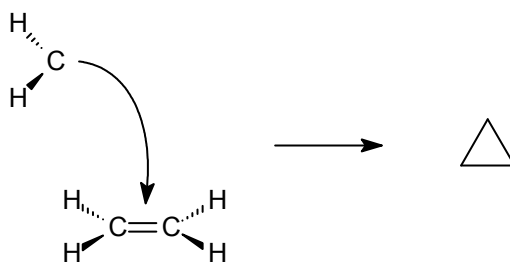
Figuur 5.6: Minste-beweging-weg (C_{2v}) van meteen op eteen om siklopropaan te lewer.^[15]

Figuur 5.7 toon die molekuloorbitaal diagram vir die minste-beweging-weg. Die diagram toon 'n vier-elektron-destabilisering tussen die twee HOMO-orbitale (omdat die anti-bindende kombinasie meer gedestabiliseer word as wat die bindende kombinasie gestabiliseer word) en 'n interaksie tussen die twee LUMO-orbitale wat geen effek het nie omdat beide onbeset is.^[15]



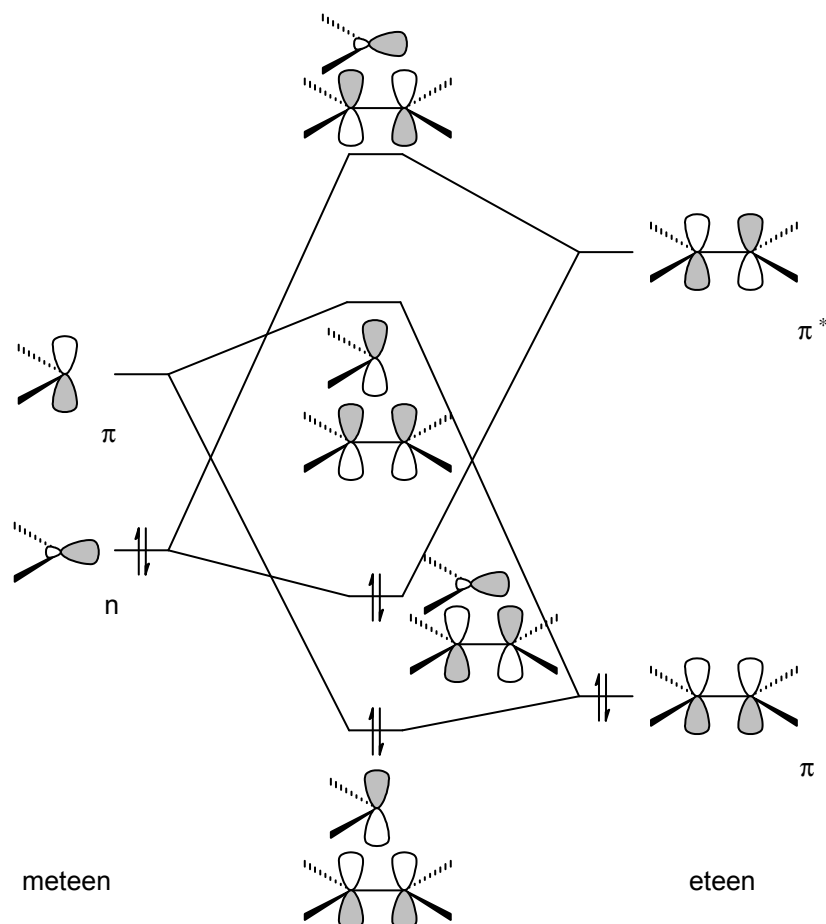
Figuur 5.7: Minste-beweging-weg orbitaalinteraksie-diagramme vir die reaksie van 'n singletmeteen met eteen om siklopropan te vorm.^[15]

Die reaksie is hoogs eksotermies met 'n klein aktiveringsenergiebult, wat selfs nog verlaag kan word as die karbeen die alkeen in 'n nie-minste-beweging-weg parallel aan die alkeen (Figuur 5.8 en 5.9) benader.^[10]



Figuur 5.8: C_s aanval van meteen op eteen om siklopropan te lewer.^[15]

Die molekuleorbitaal-diagram van die interaksie word geïllustreer in Figuur 5.9. Omdat die kombinasie van die twee molekule nou slegs C_s simmetrie het, het al vier die grensorbitale dieselfde simmetrie.



Figuur 5.9: Nie-minste-beweging-benadering van 'n singletmeteen met eteen wat die mees gunstige interaksie van HOMO-LUMO aandui.^{[10],[15]}

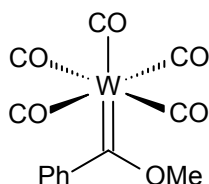
Uit Figuur 5.7 en Figuur 5.9 is dit duidelik dat die nie-minste-beweging-weg die gunstigste reaksieweg is. Die gunstigste oorvleueling is tussen die HOMO van die alkeen (eteen) en die LUMO van die karbeen (meteen).^[15] Dus vorm siklopropan as die alkeen bind by die karbeenkoolstofatoom soos ook geïllustreer is in Figuur 5.4.

5.1.3 Die alkeenmetatesereaksies van Fischer-tipe metaalkarbene

Die volgende afdeling bespreek die reaksievoorbeelde van vier tipes Fischermetaalkarbene wat, na die meganisme voorstel van Chauvin, vir alkeenmetatese-aktiwiteit getoets is.

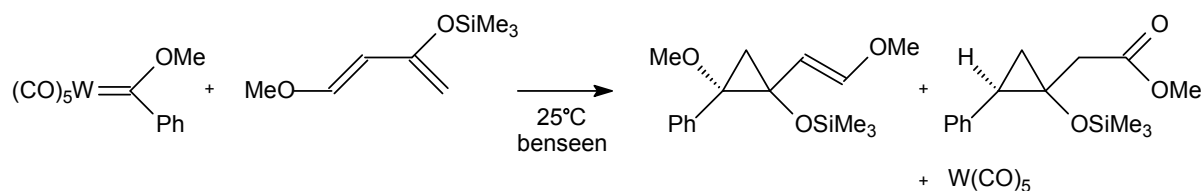
5.1.3.1 Die reaksies van (fenielmetoksikarbeen)pentakarbonielwolfram

Figuur 5.10 toon die struktuur van (fenielmetoksikarbeen)pentakarbonielwolfram.



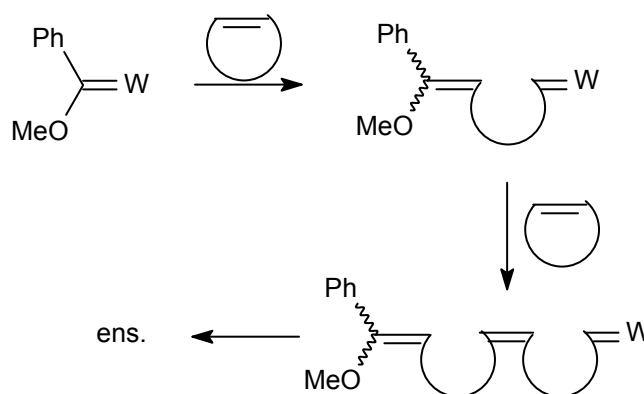
Figuur 5.10: $\text{Ph}(\text{OMe})\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$.

Die reaksie van (fenielmetoksikarbeen)pentakarbonielwolfram met 1,3-diene (Figuur 5.11) vorm geen metateseprodukte nie, slegs die siklopropanproduk vorm.^[16]



Figuur 5.11: Die reaksie van (fenielmetoksikarbeen)pentakarbonielwolfram met 1,3-diene.^[16]

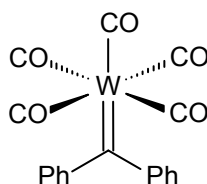
Alhoewel (fenielmetoksikarbeen)pentakarbonielwolfram (Figuur 5.10) onreaktief is vir die metatese van alkeniese koolwaterstowwe,^[16] iniseer dit wel die metatese van siklobuteen en norborneen volgens die voorgestelde meganisme in Figuur 5.12.^[4]



Figuur 5.12: Reaksiemeganisme van siklobuteen en norborneen met (fenielmetoksikarbeen)pentakarbonielwolfram as metatesekatalisator.^[4]

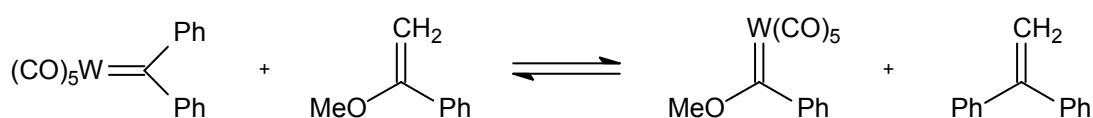
5.1.3.2 Die reaksies van (difenieltkarbeen)pentakarbonielwolfram

In Figuur 5.13 word die struktuur van (difenieltkarbeen)pentakarbonielwolfram getoon.



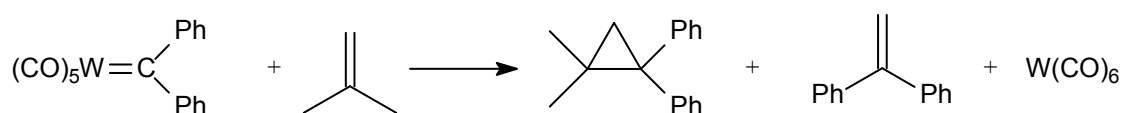
Figuur 5.13: $(\text{Ph})_2\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$.

Casey en Burkhardt^[5] het die alkeenmetatesemeganisme deur die reaksie in Figuur 5.14 ondersoek. $\text{Ph}(\text{OMe})\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$ (Figuur 5.10) is gebruik, omdat dit onder die reaksietoestande stabiel is. Die reagent is tot 32°C vir 6 uur verhit.



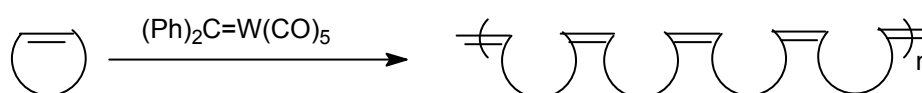
Figuur 5.14: Casey en Burkhardt se alkeenmetatesereaksie.^[5]

In bogenoemde alkeenmetatesereaksie word een fragment van die alkeen in 1,1-difenieleteen geïnkorporeer, terwyl die ander fragment in 'n nuwe metaalkarbeenkompleks geïnkorporeer is. Die reaksie van isobuteen met (difenielkarbeen)pentakarbonielwolfram is ook ondersoek. Figuur 5.15 toon die produkte wat verkry is.



Figuur 5.15: Die reaksie van isobuteen met (difenielkarbeen)pentakarbonielwolfram.^[5]

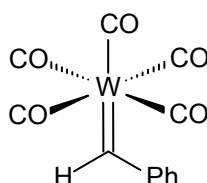
Katz *et al.*^[2] het in 1976 gevind dat (difenielkarbeen)pentakarbonielwolfram, sonder enige kokatalisator as 'n effektiewe inisieerder van metatese van verskeie *cis*-siklo-alkene, wat omgeskakel word in alkeenpolimere waarvan 90% of meer se dubbelbindings *cis* is, (Figuur 5.16) kan optree. Siklobuteen, siklopenteen, siklohepteen, siklo-okteen en norborneen kan almal op hierdie wyse getransformeer word.^[2]



Figuur 5.16: Reaksievergelyking van *cis*-sikloalkene met (difenielkarbeen)pentakarbonielwolfram as metatesekatalisator.^[2]

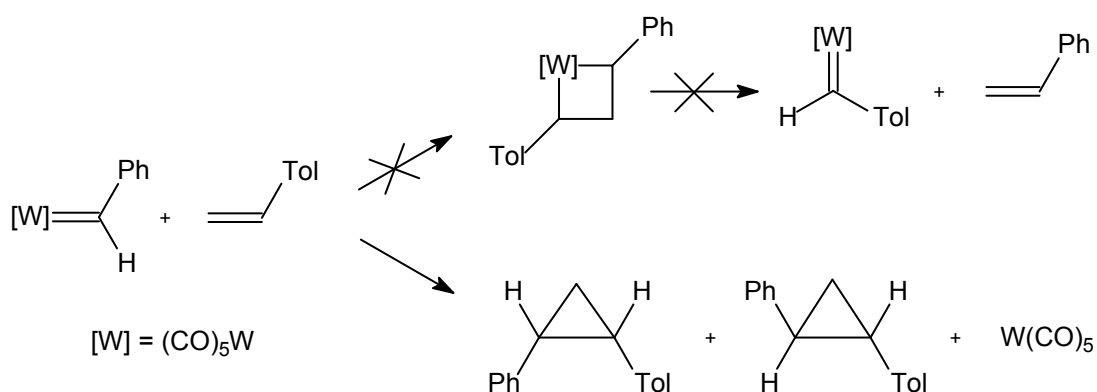
5.1.3.3 Die reaksies van (fenielkarbeen)pentakarbonielwolfram

Casey^[9] het (fenielkarbeen)pentakarbonielwolfram (Figuur 5.17) gesintetiseer in 'n poging om hierdie alkeenmetatesereaksie met (fenielkarbeen)pentakarbonielwolfram te gebruik as 'n modelreaksie vir die stereochemie van alkeenmetatese.



Figuur 5.17: Ph(H)C=W(CO)_5 .

Nietemin, is geen metatese-tipe produkte vir die reaksie van (fenielkarbeen)pentakarbonielwolfram met alkene deur Casey^[9] waargeneem nie. In al die gevalle van reaksies met alkene was die hoofproduk fenielsiklopropane (Figuur 5.18).

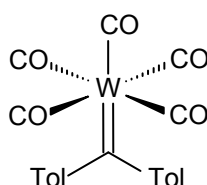


Figuur 5.18: Die reaksie van 1,1-di-*p*-tolieeteen met (fenielkarbeen)pentakarbonielwolfram.^[9]

5.1.3.4 Die reaksies van (ditolueenkarbeen)pentakarbonielwolfram

Die alkeenmetatesereaksie toon beduidende struktuurselektiwiteit. Die relatiewe tempo van metatese neem af in die orde: (a) die degenereerde uitruiling van meteeneenhede tussen terminale alkene, > (b) kruismetatese van terminale en interne alkene, > (c) metatese van interne alkene, > (d) die metatese van terminale alkene om eteen en interne alkene te lewer. Om die aktiwiteitspatroon te verstaan in terme van die metallasiklobutaanmeganisme vir alkeenmetatese, is die reaksie van (ditolueenkarbeen)pentakarbonielwolfram (Figuur 5.19), met 'n reeks onsimmetriese alkene deur Casey^[6] bestudeer om te bepaal watter alkilideen

fragment van die alkeen verkieslik oorgedra word aan die karbeenligand om 'n nuwe alkeen te vorm.^[6]



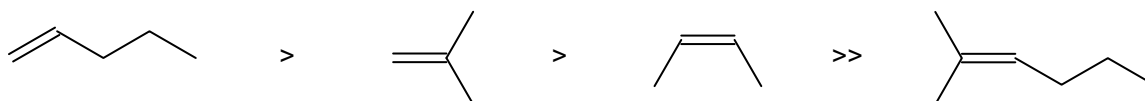
Figuur 5.19: $(\text{Tol})_2\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$.

Tabel 5.1 toon die produksamestelling van die alkeenmetatesereaksies van verskillende alkene met (ditolueenkarbeen)pentakarbonielwolfram.

Tabel 5.1: Reaksie van $(\text{Tol})_2\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$ met alkene^[6]

Alkeen	Produkte		
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	$(\text{Tol})_2\text{C}=\text{CH}_2$ 35.9±0.3%	$(\text{Tol})_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 0.06±0.02%	 2.6±0.2%
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$(\text{Tol})_2\text{C}=\text{CH}_2$ 73.2±0.2%	$(\text{Tol})_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ <0.06%	 5.2±0.2%
$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$	$(\text{Tol})_2\text{C}=\text{CH}_2$ 61.0±1.8%	$(\text{Tol})_2\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ <0.2%	 8.4±0.4%
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	$(\text{Tol})_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ <0.9%	$(\text{Tol})_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ <0.5%	
<i>cis</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	$(\text{Tol})_2\text{C}=\text{CHCH}_3$ 27.0±0.3%		 2±1%

Twee belangrike waarnemings is gemaak (a) dat die minste gesubstitueerde alkilideen-eenheid van 'n alkeen oorgedra word aan die oorspronklike karbeenligand en (b) dat minder gesubstitueerde alkene meer reaktief is teenoor $(\text{Tol})_2\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$. Hierdie twee waarnemings laat 'n verduideliking toe vir waargenome relatiewe aktiwiteite van alkene in die alkeenmetatesereaksie.^[6] Die relatiewe aktiwiteit van die reeks as gevolg van die stereoselektiwiteit van die alkeenmetatesereaksie word getoon in Figuur 5.20.



Figuur 5.20: Die relatiewe aktiwiteit van alkene vir alkeenmetatese met (ditolueenkarbeen)pentakarbonielwolfram as metatesekatalisator.^[6]

5.1.3.5 Samevatting

Die aktiwiteit van die vier Fischer-tipe metaalkarbene (Figure 5.10, 5.13, 5.17 en 5.19) kan kortliks opgesom word as volg.

$\text{Ph}(\text{OMe})\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$ is baie stabiel en onreaktief vir metatese.^{[4],[16]} Die kompleks moet verhit word tot 100°C vir enige reaksie om plaas te vind.^[9] In 'n poging om 'n minder stabiele en meer reaktiewe metaalkarbeenkompleks te verkry, is $(\text{Ph})_2\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$ gesintetiseer. $(\text{Ph})_2\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$ is 'n karbeenkompleks wat nie gestabiliseer word deur elektronskenkende hetero-atome wat direk op die karbeenkoolstofatoom gebind is nie.^{[5],[17]} $(\text{Ph})_2\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$ lewer metateseprodukte en siklopropane.^{[7],[8]} $\text{Ph}(\text{H})\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$ wat gesintetiseer is om as modelreaksie vir die stereochemie van die alkeenmetatesereaksie te dien, lewer nie metateseprodukte nie, maar net siklopropane as hoofproduk.^{[8],[9]} Die verskil tussen $(\text{Ph})_2\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$ en $\text{Ph}(\text{H})\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$ word opgesom in die volgende punte:^{[8],[9]}

- $\text{Ph}(\text{H})\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$ reageer met alkene by -78°C , terwyl $(\text{Ph})_2\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$ verhit moet word tot 40°C waar CO ligand-dissosiasie van $(\text{Ph})_2\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$ plaasvind.
- $\text{Ph}(\text{H})\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$ reageer direk met alkene om siklopropane te vorm, terwyl $(\text{Ph})_2\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$ metateseprodukte lewer na dissosiasie van 'n CO-ligand en siklopropane lewer na assosiasie van 'n CO-ligand.
- die direkte reaksie van $\text{Ph}(\text{H})\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$ is vinniger as die direkte reaksie van $(\text{Ph})_2\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$ as gevolg van die groter elektrofilisiteit van $\text{Ph}(\text{H})\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$ en die vermindering in steriese hindernisse.
- $\text{Ph}(\text{H})\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$ is meer reaktief teenoor isobuteen as terminale alkene, daar teenoor is $(\text{Ph})_2\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$ meer reaktief teenoor terminale alkene as isobuteen.

$(\text{Tol})_2\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$ lewer ook metateseprodukte sowel as siklopropane.^[6] Volgens die skrywer se kennis is daar geen vergelyking in die literatuur gemaak tussen die reaktiwiteit van $(\text{Ph})_2\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$ en $(\text{Tol})_2\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$ vir alkeenmetatese nie.

5.2 Metode vir die molekulemodelleringsondersoek

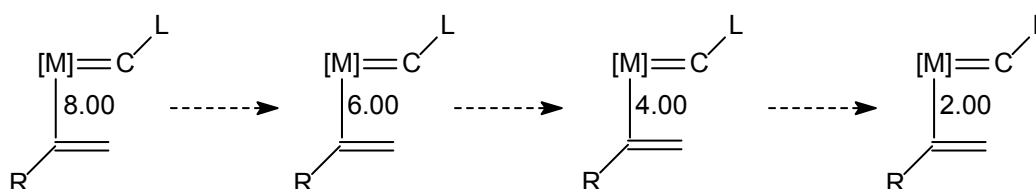
Die meganistiese werking volgens die reaksie van 1-penteen met (ditolueen)pentakarbonielwolfram as katalisator is bestudeer. In hierdie reaksie vorm twee moontlike

hoofprodukte, naamlik: metateseprodukte of siklopropan. Die stapsgewyse inbringmetode en PES-skanderings is gebruik om die meganisme te ondersoek en 'n moontlike verklaring is aan die hand van die grensorbitaalteorie gegee. Dit is gedoen deur die berekening van die populasie-analise (Mulliken-ladings), orbitale (grensorbitale) en Fukui-funksie. Die voorgename verklaring is getoets deur die verandering van die ligande op die Fischer-tipe metaalkarbeen.

'n Soortgelyke meganisme-ondersoek, aan die hand van die grensorbitale, is gedoen deur Tlenkopatchev en Fomine^[18] op die alkeenmetatesereaksie van propene met (fenielmetoksi-karbeen)pentakarbonielwolfram as katalisator.

5.2.1 Stapsgewyse inbringmetode

In die stapsgewyse inbringmetode word die twee reagense ver van mekaar op dieselfde drie-dimensionele atomistiese tekenblad^[19] geteken. Hierdie metode word gebruik sodat elke stap, soos die reagense nader aan mekaar beweeg, beheer en bestudeer kan word. Die afstand tussen die twee molekule word telkens op spesifieke afstand van mekaar af vasgehou, sodat wanneer die strukture geometries geoptimeer word hulle nie van mekaar af weggedruk word nie. Die reagense is respektiewelik op 8, 6, 4 en 2 Å vasgehou (Figuur 5.21).



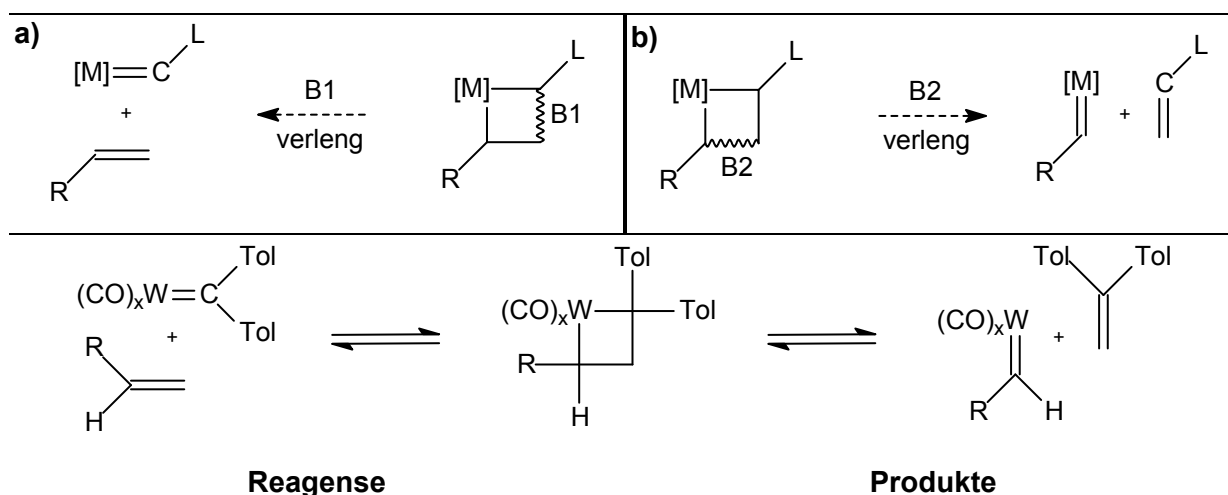
Figuur 5.21: Stapsgewyse inbringmetode vir berekening van meganismestappe.

Die energie van die molekule word telkens bereken. Wanneer die berekening klaar is, word die beperking op die afstand verwyder en die geometriese optimisering herhaal om te toets of die reagense wel naby aan mekaar sal bly.

5.2.2 PES-skanderings

Die PES-skanderings is vanaf 'n invoerlêer, wat vir die betrokke molekulesisteem geskryf is, bereken. Die invoerlêer (kyk Bylae B) beskryf die metode en funksionaal wat gebruik is, asook die spesifieke binding wat verleng moet word. Verder gee dit inligting oor die aantal stappe waarmee die binding tot 'n vooraf bepaalde lengte verleng word. Die invoerlêer moet

vir elke binding wat verleng moet word afsonderlik gespesifiseer word. Die alkeenmetatesemeganisme is bereken deurdat twee van die sye van die metallasiklobutaantussenverbinding afsonderlik verleng is soos getoon in Figuur 5.22.

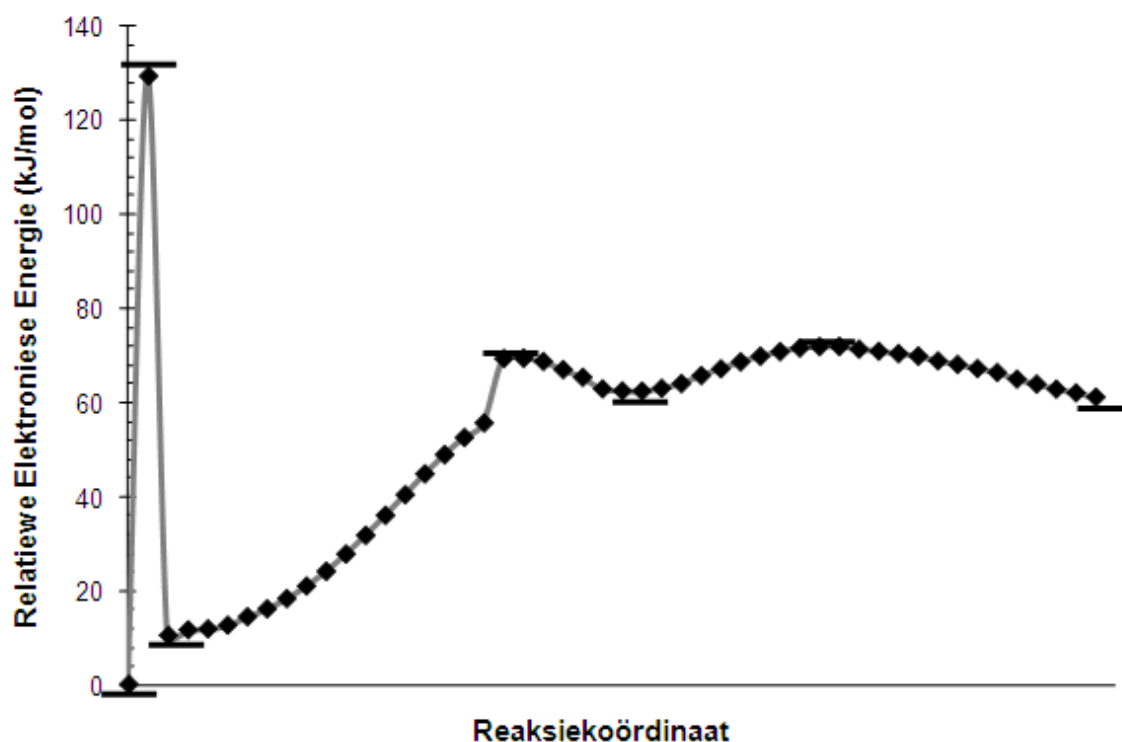


Figuur 5.22: Die bindings a) B1 en b) B2 van die metallasiklobutaantussenverbindings wat verleng word om die reagense en produkte soos voorspel te vorm.

Wanneer binding B1 verleng word stel dit die verloop van die reaksie na die reagensekant voor en wanneer binding B2 verleng word stel dit die verloop van die reaksie na die produktekant voor. Hierdie proses is vir beide die assosiatiewe en dissosiatiewe meganisme bereken.

5.2.3 Energieprofiel

Die energieprofiel is opgestel uit die resultate van die PES-skanderings. Geen verfyning van die strukture, deur 'n oorgangstoestandsoektog, is gedoen nie; binne die konteks van die studie is dit nie noodsaaklik nie. Die energiewaardes van elke stap van die PES-skandering is in MS Excel gestip (Figuur 5.23).



Figuur 5.23: Die voorlopige energieprofiel vir die reaksie van 1-penteen met (ditolueen)tetrakarbonielwolfram, wat al die datapunte van die PES-skanderings, soos gestip in MS Excel aandui. Die belangrike draaipunte word deur die dwars strepies aangedui.

Die draaipunte van die grafiek toon die belangrike strukture wat die meganismestappe van die reaksie (kyk Afdeling 3.4) aan. Slegs die draaipunte is in die finale energieprofiel van die reaksie gebruik. Omdat die modelleringsomgewing 'n geslote sisteem is, is die energie van die karbonielgroep, wat in die dissociatiewe meganisme na die inisiëringstap dissosieer, bygereken in elke stap om elektronbalans te verseker.

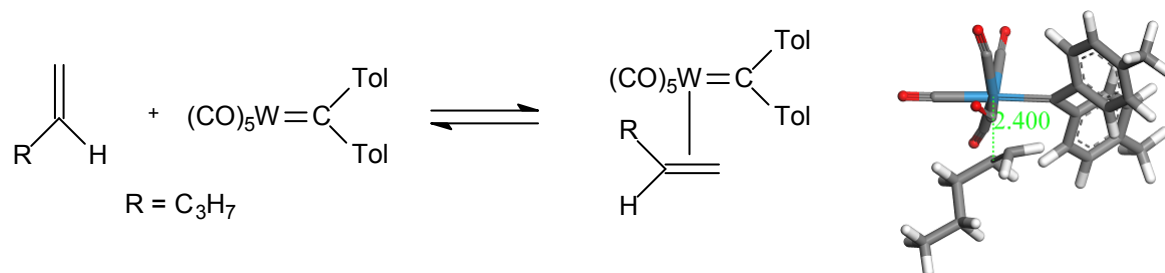
5.3 Resultate

5.3.1 Meganisme

5.3.1.1 Metateseprodukte

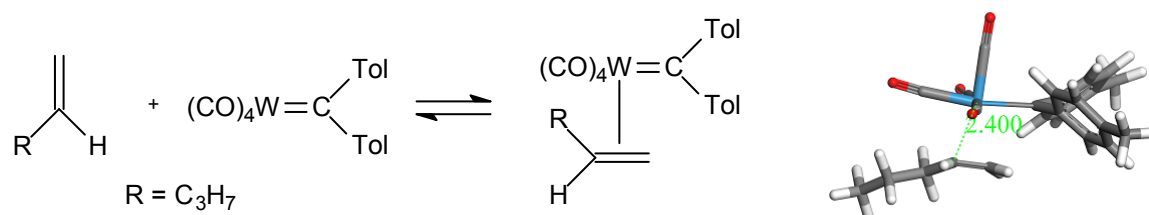
Figuur 5.24 toon die eerste stap van die assosiatiewe meganisme en die geometries geoptimiseerde alkeen-metaalkarbeenkompleks. Die afstand tussen die alkeen en die metaalkarbeen is op 2.400 Å vasgehou. Die afstand is gekies na aanleiding van die stapsgewyse inbringmetode, waarvolgens die afstand vasgehou is sodat 'n energiewaarde verkry kon word. Binne die afstand kan dit aanvaar word dat binding moontlik kan plaasvind. Dit is duidelik uit Figuur 5.24 sigbaar dat daar groot steriese hindernis vir die inkom van die

alkeen is. Die dubbelbindings van die alkeen en die metaalkarbeen moet parallel met mekaar lê, maar die alkeen word deur die karbonielgroepe weggedruk.



Figuur 5.24: Aktiveringstap van assosiatiewe meganisme.

Figuur 5.25 toon die eerste stap van die dissosiatiewe meganisme (na verlies van CO-groep) en die geometries geoptimiseerde alkeen-metaalkarbeenkompleks. Die afstand tussen die alkeen en die metaalkarbeen is ook op 2.400 Å vasgehou, sodat die energie vergelykbaar is met die energie vir die assosiatiewe meganisme by dieselfde bindingslengte.

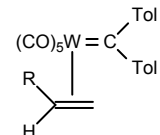
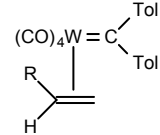
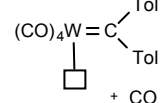


Figuur 5.25: Aktiveringstap van dissosiatiewe meganisme.

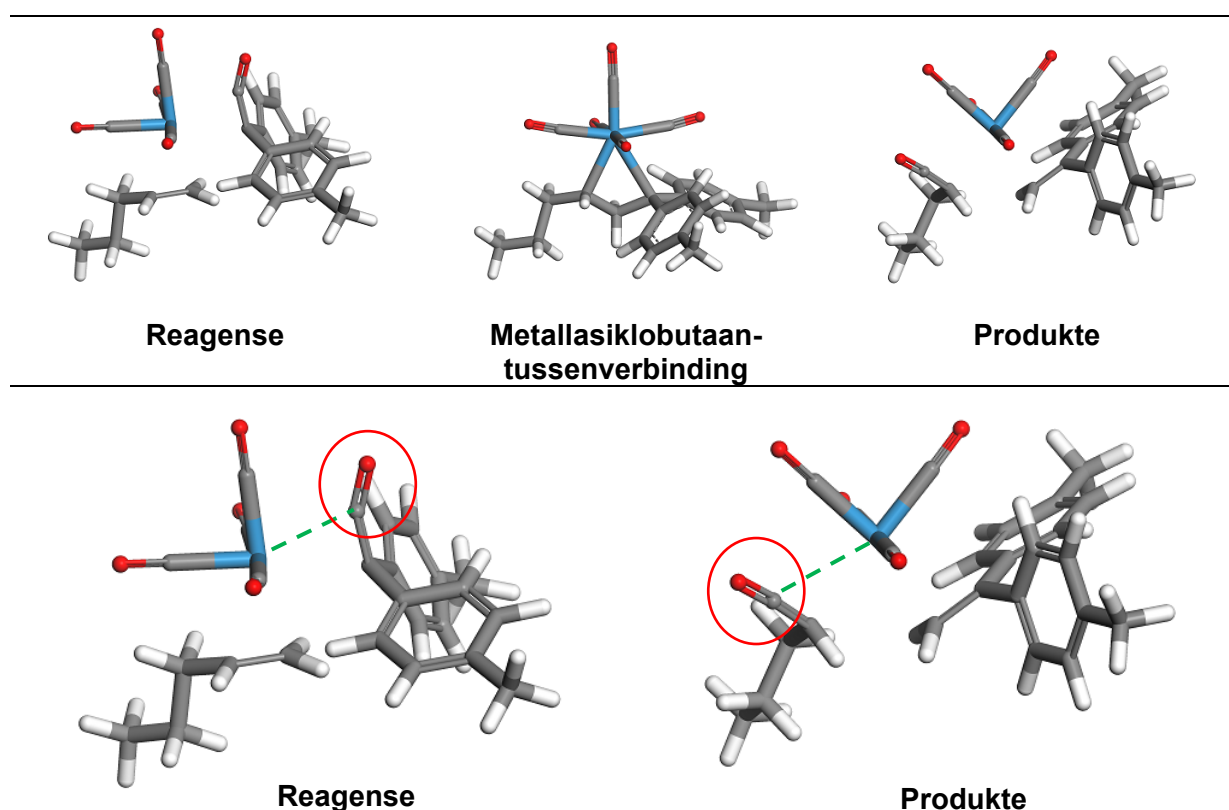
Dit is uit Figuur 5.25 sigbaar dat daar geen groot steriese hindernis is nie. Die alkeen word nie weggebui nie en lê parallel met die metaalkarbeendubbelbinding sodat die vorming van die metallasiklobutaantussenverbinding glad kan verloop. Tabel 5.2 toon die energieë vir die strukture in die assosiatiewe en dissosiatiewe meganisme asook die inisiëringstap van die dissosiatiewe meganisme.

Die vormingsenergie vir die vorming van die alkeen-metaalkarbeenkompleks is baie hoog vir die assosiatiewe meganisme, moontlik as gevolg van steriese hindernis (Tabel 5.2). Vir die dissosiatiewe meganisme is die vormingsenergie heelwat laer as vir die assosiatiewe meganisme, alhoewel die inisiëringstap ook 'n hoë aktiveringsenergie het. Die reaksie sal dus na aanleiding van die inbringmetode eerder volgens die dissosiatiewe meganisme verloop, omdat dit energeties meer gunstig is as die assosiatiewe meganisme. Hierdie resultaat is verder deur die gebruik van PES-skanderings ondersoek.

Tabel 5.2: Alkeen-metaalkarbeenkomplekse (met R = C₃H₇) met relatiewe elektroniese energie ten opsigte van die energie van die reagense

Relatiewe elektroniese energie	
	129.857 kJ/mol
	71.791 kJ/mol
 + CO	129.480 kJ/mol

Figuur 5.26 toon die strukturele resultate van die PES-skandering vir die assosiatiewe meganisme. Die skandering is vanaf die geoptimiseerde metallasiklobutaan-tussenverbinding soos geïllustreer in Figuur 5.26 begin.

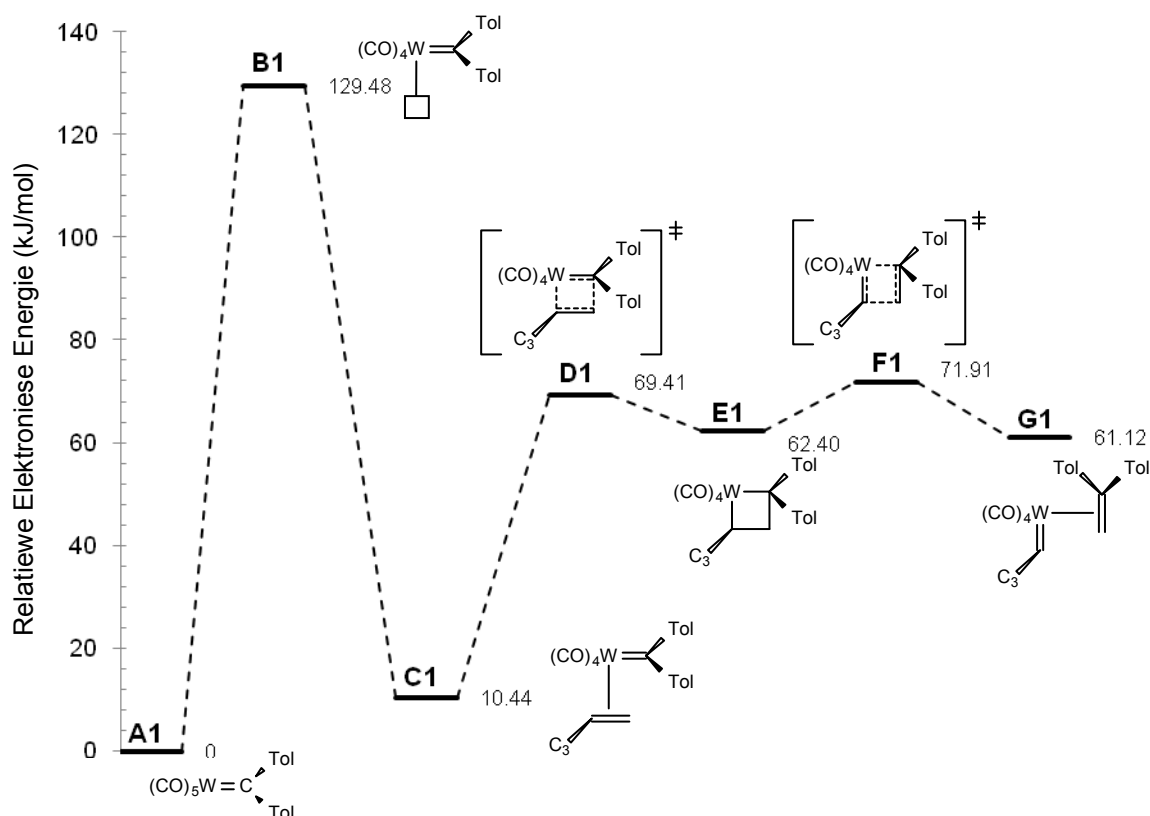


Figuur 5.26: Strukturele resultate verkry uit die PES-skandering van die Fischer-assosiatiewe meganisme. In die vergroting dui die groen stippellyn aan waar die binding tussen die koolstof en die metaal verwag is. Die rooi sirkels dui die karbonielgroep aan wat eers moet dissosieer voor die koördinasie van die alkeen.

Die PES-skandering het die verwagte resultate, soos eksperimenteel deur Casey^[6] verkry en deur die meganisme voorspel, gelewer.

Dus verloop die reaksie waarskynlik volgens die dissosiatiewe meganisme. Die resultaat word bevestig deur onder andere Casey en Shusterman^[20] en Tlenkopatchev en Fomine.^[18] Tlenkopatchev en Fomine^[18] voer aan dat 'n moontlike rede vir die dissosiatiewe meganisme die gebrek aan 'n leë d-orbitaal van die Fischermetaalkarbeen is. 'n Karbonielgroep moet eers geëlimineer word voordat die alkeen-metaalkarbeenkompleks gevorm kan word.

Die energieprofiel van die dissosiatiewe meganisme vir die vorming van metateseprodukte is dus uit die resultate van die PES-skandering opgestel (Figuur 5.29). Elektronbalans is verseker deur dat die energie van die karbonielgroep by elke stap bygereken is.



Figuur 5.29: Energieprofiel van die alkeenmetatese van 1-penteen met (ditolueenkarbeen)-pentakarbonylwolfram volgens die dissosiatiewe meganismeweg.

Die inisiëringstap (A1 – B1) is baie duidelik die tempobepalende stap in die metatesereaksie van 1-penteen met (ditolueen)pentakarbonylwolfram. Die volgende stappe van die reaksie verloop met min verdere aktiveringsenergie, in vergelyking met die inisiëringstap, na die produkte. Die reaksieverloop vir die vorming van die metateseprodukte is endotermies.

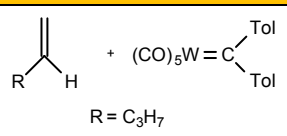
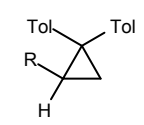
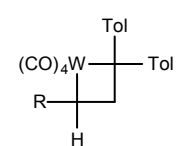
Volgens die meganisme deur Casey^[6] voorgestel, is die metateseprodukte nie die enigste tipe produkte wat vorm nie, maar siklopropaan vorm ook. Vervolgens gaan die vorming van die siklopropaanprodukt bespreek word.

5.3.1.2 Siklopropaanvorming

Soos vroeër bespreek is daar twee moontlikhede vir die vorming van siklopropaan ondersoek: direk vanaf die reagense (roete (a) Figuur 5.3) of deur die reduktiewe eliminasië van die metallasiklobutaan-tussenverbinding (roete (b) Figuur 5.3).

Tabel 5.3 toon die verskil in energie van die metallasiklobutaantussenverbinding, vir die dissosiatiewe meganisme, en die siklopropaanprodukt volgens Figuur 5.3.

Tabel 5.3: Die relatiewe elektroniese energieë vir die vorming van die siklopropaanprodukt teenoor die vorming van die metallasiklobutaantussenverbinding

Relatiewe elektroniese energie	
	0
	-24.011 kJ/mol
	62.40 kJ/mol

Die reaksieverloop vir die vorming van die siklopropaanverbinding is eksotermies en die reaksieverloop vir die vorming van die metallasiklobutaantussenverbinding is endotermies. Dus sal die siklopropaanvorming eerder direk verloop as wat dit gevorm word deur reduktiewe eliminasië van die metallasiklobutaantussenverbinding.

5.3.1.3 Bespreking

Vir die reaksie van 1-penteen met (ditolueen)pentakarbonielwolfram is daar dus twee moontlike tipes hoofprodukte wat vorm. Uit die resultate van die stapsgewyse inbringmetode en PES-skanderings is dit duidelik dat die metateseprodukte volgens die dissosiatiewe meganisme vorm. Die siklopropaan vorm eerder direk as deur reduktiewe eliminasië van die metallasiklobutaantussenverbinding, omdat die vormingsenergie vir die direkte roete

eksotermies is teenoor die reduktiewe-eliminasië wat endotermies verloop. Verder as die siklopropaan wel vorm deur reduktiewe eliminasië sou $W(CO)_4$ as produk vorm. Dié produk is onstabiel^[8] en sal nie maklik eerder as die metateseprodukte vorm nie.

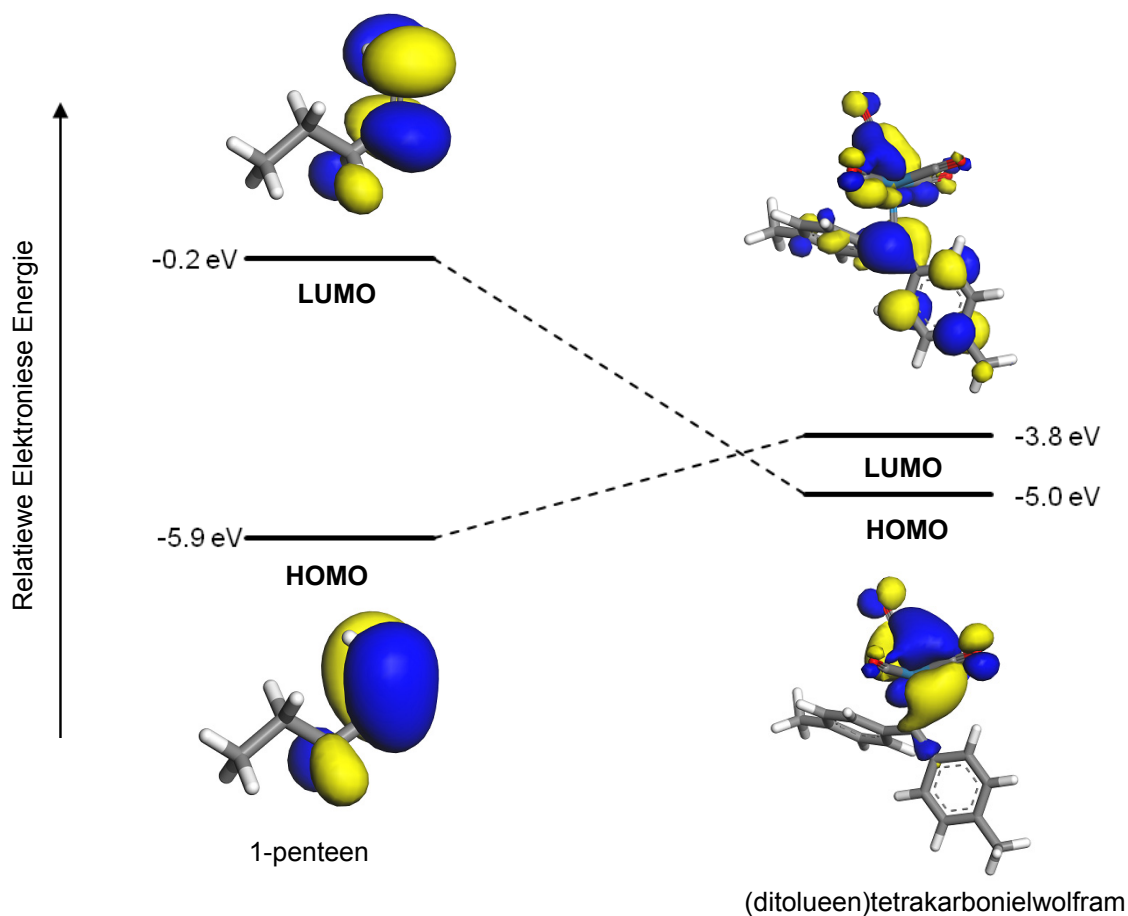
Watter tipe produk sal dus eerder vorm in die reaksie? Die aktiveringsenergie vir die inisiëringstap is 129.48 kJ/mol teenoor die vormingsenergie vir die vorming van siklopropaan wat -24.01 kJ/mol is. Die siklopropaan vorm dus as hoofproduk eerder as die die vorming van metateseprodukte. Hierdie resultaat word bevestig deur die eksperimentele produkte soos verkry deur Casey^{[5],[6]} (kyk Afdelings 5.1.3.2 en 5.1.3.4).

Om dus te verklaar hoekom siklopropaan as hoofproduk vorm gaan die eienskappe van die reaksie in meer diepte ondersoek word aan die hand van die grensorbitaalteorie en Mulliken-ladings.

5.3.2 Verklaring

5.3.2.1 Grensorbitaalteorie

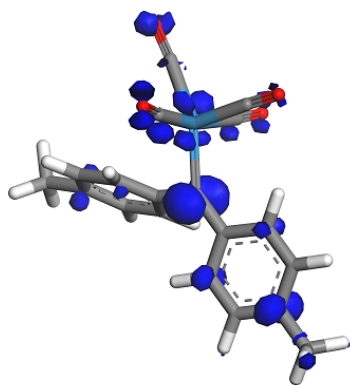
Volgens die steuringsteorie (Afdeling 3.5) word die binding van 'n sag-sagreaksie deur die orbitale beheer. Die grensorbitaalteorie (Afdeling 3.5.1) stel dat die HOMO- en LUMO-orbitale van die reagent moet oorvleuel. Die grootste oorvleueling tussen die HOMO-orbitaal van die een reagent en die LUMO-orbitaal van die ander reagent dui die sterkste binding aan. Figuur 5.34 illustreer die twee moontlike oorvleuelings tussen die grensorbitale van die alkeen en die metaalkarbeen aan wat kan plaasvind.



Figuur 5.34: Die moontlike grensorbitaaloorvleuelings van 1-penteen en (ditolueen)tetrakarbonielwolfram.

Uit Figuur 5.34 is dit duidelik dat die gunstigste oorvleueling tussen die HOMO-orbitaal van die alkeen en die LUMO-orbitaal van die metaalkarbeen, waar $E_{H(alk)} - E_{L(metk)} = -2.1$ eV teenoor $E_{H(metk)} - E_{L(alk)}$ wat gelyk is aan -4.8 eV, voorkom.

Die ligging van die LUMO- en HOMO-orbitale dui aan waar die nukleofiele en elektrofile aanvalsposisie is. Dié aanvalsposisies word meer spesifiek deur die Fukui-funksie (Afdeling 3.5.1.2) aangedui. Aangesien die reaksie van 1-penteen met (ditolueen)tetrakarbonielwolfram as katalisator 'n sag-sagreaksie is, word die plek van maksimum Fukui-funksie verkies.^[21] Die (f^+) Fukui-funksie dui dus die HOMO-aanvalsposisie op die metaalkarbeen aan. Figuur 5.35 toon die (f^+) Fukui-funksie op die metaalkarbeen. Die blou oppervlakte dui die posisies aan waar 'n nukleofiele aanval op die molekule moontlik kan plaasvind.



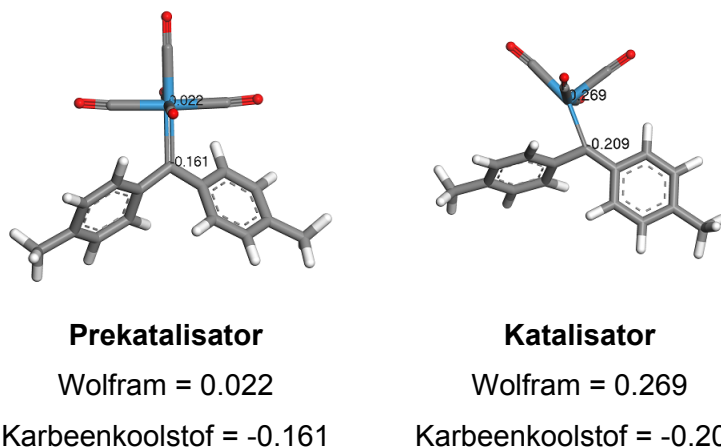
Figuur 5.35: Die (f^+) Fukui-funksie van (ditolueen)tetrakarbonielwolfram.

Die nukleofiele aanvalsposisie is gelokaliseer op die karbeenkoolstof wat ook die ligging van die grootste LUMO-koëffisiënt is. As die alkeen dus as 'n nukleofiel optree en die karbeenkoolstof aanval sal siklopropan as produk vorm. Vir die metateseprodukte om te vorm moet die alkeen die metaalatom aanval soos gesien in die LUMO-orbitale van die meganismestappe C1 tot E1 in Figuur 5.31. Daar is wel 'n Fukui-funksiekoëffisiënt teenwoordig so die metateseprodukte kan vorm. Die Fukui-funksie ondersteun dus die eksperimentele resultate^[6] dat siklopropan as een van die hoofprodukte vorm. Die interaksie tussen die HOMO-orbitaal van die alkeen en die LUMO-orbitaal van die metaalkarbeen, wat gelokaliseer is op die karbeenkoolstof, stem ooreen met resultate uit die literatuur.^{[18],[22],[23]}

Die rede waarom metateseprodukte ook vorm as die grootste deel van die LUMO-orbitaal gelokaliseer is op die karbeenkoolstof is verder ondersoek deur te kyk na die Mulliken-ladings van die metaalkarbeen.

5.3.2.2 Mulliken-ladings

Figuur 5.36 toon die Mulliken-ladings van die prekatalisator en katalisator van die alkeenmetatesereaksie volgens die dissosiatiewe meganisme.



Figuur 5.36: Mulliken-ladings van (ditolueen)pentakarbonielwolfram as alkeenmetatesekatalisator.

Die positiewe lading lê nie op die karbeenkoolstof, soos in 'n tipiese Fischer-metaalkarbeen nie (Hoofstuk 2, afdeling 2.6.3), maar op die metaalatom. Die teenwoordigheid van die positiewe lading op die metaalatom verklaar dus die vorming van die metateseprodukte ten spyte van die LUMO wat hoofsaaklik op die karbeenkoolstof gelokaliseer is. As die positiewe lading op die karbeenkoolstof was, sou siklopropan heel moontlik die enigste hoofproduk van die reaksie gewees het. Dit is duidelik uit Figuur 5.36 sigbaar dat die moontlikheid vir die vorming van metateseprodukte verhoog na die dissosiasie van 'n CO-ligand deurdat die Mulliken-lading op die metaalatom meer positief word.

5.3.2.3 Bespreking

Die reaksieprodukte van die reaksie van 1-penteen met (ditolueen)pentakarbonielwolfram as katalisator word dus deur die grensorbitale en die Mulliken-ladings verklaar. Die siklopropanproduk word gevorm as gevolg van die posisie van die LUMO-orbitaal wat op die karbeenkoolstof gelokaliseer is. Die metateseprodukte word as gevolg van die positiewe lading op die metaalatom gevorm. Siklopropan vorm as hoofproduk omdat die reaksie 'n sag-sag reaksie is en die reaksie dus orbitaal-gedrewe is en nie lading-gedrewe nie.

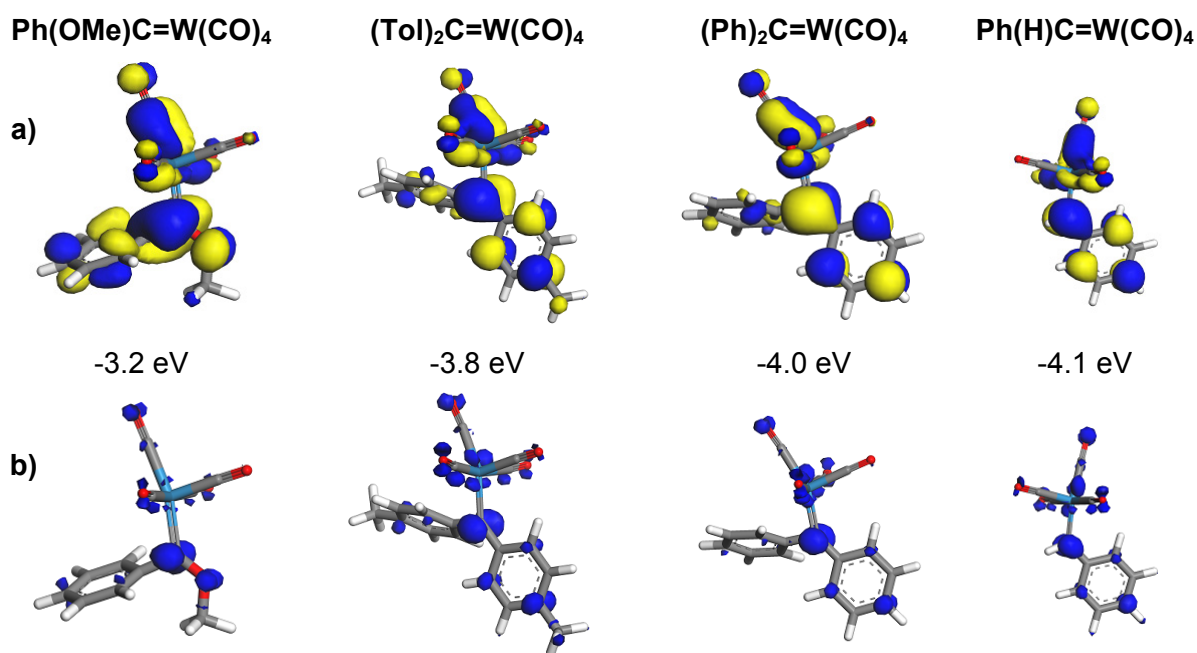
Hierdie resultaat is in die volgende afdeling getoets deur te kyk na die grensorbitale en Mulliken-ladings van vier Fischer-tipe metaalkarbene. Die toets is of die eksperimentele produkte, wat deur die reaksies van dié vier Fischer-tipe metaalkarbene met alkene verkry is, deur die grensorbitale en Mulliken-ladings van dié metaalkarbene verklaar kan word.

5.3.3 Ligandeffek (toets)

Die ligandeffek van die vier verskillende Fischer-tipe metaalkarbene, naamlik, (fenielmetoksi-karbeen)pentakarbonielwolfram (Figuur 5.10), (difeniolkarbeen)pentakarbonielwolfram (Figuur 5.13), (fenielkarbeen)pentakarbonielwolfram (Figuur 5.17) en (ditolueenkarbeen)-pentakarbonielwolfram (Figuur 5.19) is ondersoek.

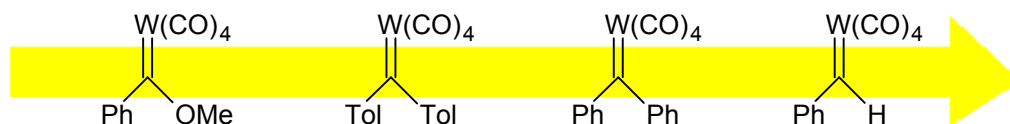
5.3.3.1 Grensorbitalteorie

Figuur 5.37 toon die resultate van die LUMO-orbitaalberekening van die vier Fischer-tipe metaalkarbene. Die metaalkarbene is in die orde van die hoogste-energie-LUMO na die laagste-energie-LUMO rangskik. Die (f^+) Fukui-funksie dui die nukleofiele aanvalsposisie op die metaalkarbeen aan. Omdat vir enige alkeen daar gekyk word na die verskil tussen die HOMO en LUMO energie, word daar net gekyk na die waardes van die LUMO energieë. Binne die vergelyking word daar dus aanvaar dat dieselfde alkeen met almal reageer.



Figuur 5.37: a) LUMO-orbitale met b) nukleofiele aanvalsposisie deur die (f^+) Fukui-funksie aangedui. Die LUMO-orbitale en Fukui-funksies van die metaalkarbene is op die karbeenkoolstof van elk gesentreer.

In al vier die Fischer-tipe metaalkarbene is die maksimum nukleofiele aanvalsposisie gesentreer op die karbeenkoolstof. Die resultaat illustreer dus die Fischer-tipe metaalkarbeen wat die grootste hoeveelheid siklopropan as hoofproduk vorm aan. Die tendens word in Figuur 5.38 voorgestel.

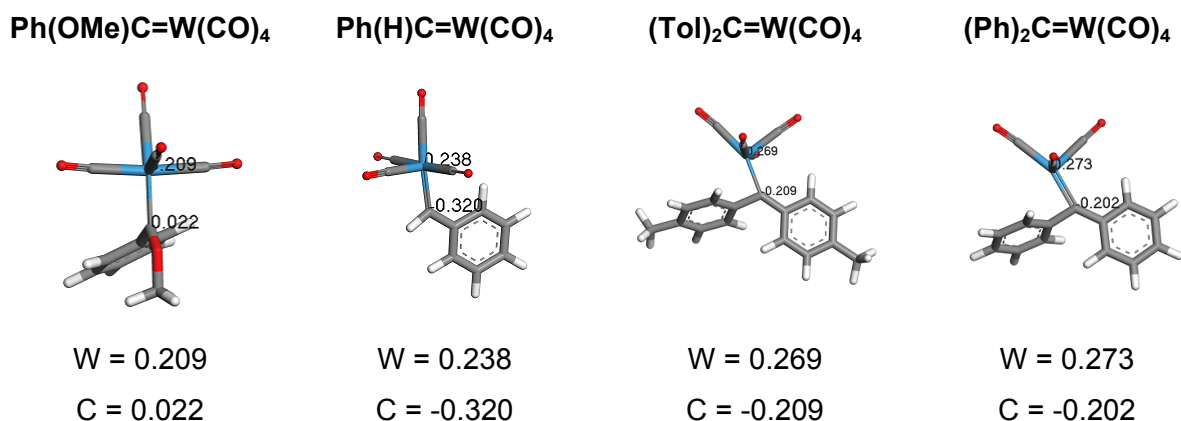


Figuur 5.38: Tendens wat die siklopropanaktiwiteit van Fischer-tipe metaalkarbene voorstel.

Hierdie resultaat word uit die literatuur deur die eksperimentele resultate van die reaksies van die vier Fischer-tipe metaalkarbene bevestig.^[2-9] (Fenielmetoksikarbeen)pentakarbonielwolfram is hoogs onreaktief teenoor (fenielkarbeem)pentakarbonielwolfram wat slegs siklopropan vorm en geen metatese produkte nie (kyk afdeling 5.1.3).

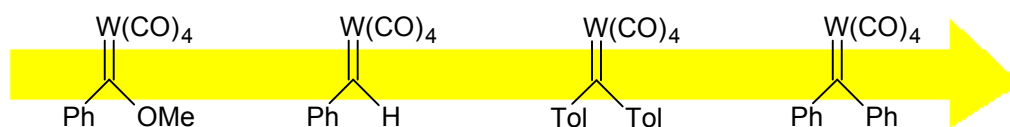
5.3.3.2 Mulliken-ladings

Figuur 5.39 toon die resultate van die Mulliken-ladings van die vier Fischer-tipe metaalkarbene. Die metaalkarbene is volgens toenemende positiewe lading op die metaalatom rangskik.



Figuur 5.39: Mulliken-ladings van Fischer-tipe metaalkarbene met die lading op die metaalatom en koolstofatom onder die strukture aangedui.

Die resultaat illustreer dus dat die Fischer-tipe metaalkarbene wat die grootste hoeveelheid metatese produkte vorm die positiefste op die metaalatom is. Die tendens word voorgestel in Figuur 5.40.



Figuur 5.40: Tendens wat die metatese-aktiwiteit van Fischer-tipe metaalkarbene voorstel.

Die resultate van eksperimentele studies^[2-9] ondersteun die Mulliken-lading-tendens. (Fenielmetoksikarbeen)pentakarboniel-wolfram is hoogs onreaktief en (fenielkarbeen)pentakarbonielwolfram vorm slegs siklopropaan teenoor (ditolueen)pentakarbonielwolfram en (difeniël)pentakarbonielwolfram wat beide metateseprodukte vorm (kyk afdeling 5.1.3).

5.3.3.3 Bespreking

Die aanname dat die metatese-aktiwiteit van die Fischer-tipe metaalkarbeen uit die grensorbitale en Mulliken-ladings voorspel kan word, is deur die ligandeffek bevestig. Dus, hoe laer die energie van die LUMO-orbitaal, hoe meer siklopropaan gaan gevorm word. Hoe hoër die positiewe lading op die metaalatom, hoe meer metateseprodukte word uit die reaksie van alkene met Fischer-tipe metaalkarbene as katalisatore gevorm.

5.4 Samevatting

Die doelwit soos gestel aan die begin van die studie, naamlik: 'n modelleringsondersoek na die meganistiese werking van Fischer-tipe metaalkarbene, is bereik. Die siklopropaanprodukt vorm as gevolg van die LUMO-orbitaal wat op die karbeenkoolstof gelokaliseer is. Die metateseprodukte vorm as gevolg van die positiewe lading op die metaalatom.

Die aktiwiteitsvoorspelling deur middel van die grensorbitale en Mulliken-ladings gaan in die volgende hoofstuk vir Grubbs-tipe metaalkarbene getoets word.

5.5 Verwysings:

- [1] Ivin, K.J., *Olefin metathesis and metathesis polymerization*, Academic Press (San Diego), 1997
- [2] Katz, T.J., Lee, S.J., Acton, N., *Tetrahedron Lett.*, 1976, 4247
- [3] Katz, T.J., Hersh, W.H., *Tetrahedron Lett.*, 1977, 585
- [4] Katz, T.J., Acton, N., *Tetrahedron Lett.*, 1976, 4251
- [5] Casey, C.P. en Burkhardt, T.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 7808
- [6] Casey, C.P., Tuinstra, H.E., Saeman, M.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 608
- [7] Casey, C.P., Albin, L.D., Burkhardt, T.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 2533
- [8] Casey, C.P., Polichnowski, S.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 6097
- [9] Casey, C.P., Polichnowski, S.W., Shusterman, A.J., Jones, C.R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 7282
- [10] Rauk, A., *Orbital Interaction Theory of Organic Chemistry*, 2de uitgawe, WILEY (USA), 2001

-
- [11] Fleming, I., ***Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions***, WILEY (Chichester), 1976
- [12] Smith, M.B., March, J., ***March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure***, 5de uitgawe, WILEY (USA), 2001
- [13] Jordaan, M., ***Experimental and theoretical investigation of new Grubbs-type catalysts for the metathesis of alkenes***, NWU (Potchefstroom), (Ph.D. - tesis), 2007
- [14] Kurosawa, H., Yamamoto, A., Eds., ***Current Methods in Inorganic Chemistry: Fundamentals of Molecular Catalysis***, Vol. 3, Elsevier, Amsterdam, 2003
- [15] Clark, T., ***A Handbook of Computational Chemistry: A Practical Guide to Chemical Structure and Energy Calculations***, John Wiley & Sons, Inc. (New York), 1985
- [16] Wulff, W.D., Yang, D.C., Murray, C.K., ***J. Am. Chem. Soc.***, 1988, **110**, 2653
- [17] Grubbs, R.H., Ed., ***Handbook of metathesis: Catalyst Development***, Vol. 1, WILEY-VCH (Weinheim), 2003
- [18] Tlenkopatchev, M., Fomine, S., ***J. Organomet. Chem.***, 2001, **630**, 157
- [19] Accelrys Software Inc., ***Materials Studio Modeling Environment, Release 4.2.0.0***, San Diego: Accelrys Software Inc., 2007
- [20] Casey, C.P., Shusterman, A.J., ***J. Mol. Catal.***, 1980, **8**, 1
- [21] Li, Y., Evans, J.N.S., ***J. Am. Chem. Soc.***, 1995, **117**, 7756
- [22] Block, T.F., Fenske, R.F., Casey, C.P., ***J. Am. Chem. Soc.***, 1976, **98**, 441
- [23] Nakatsuji, H., Ushio, J., Han, S., Yonezawa, T., ***J. Am. Chem. Soc.***, 1983, **105**, 426

Hoofstuk 6: Grubbs-tipe metaalkarbene

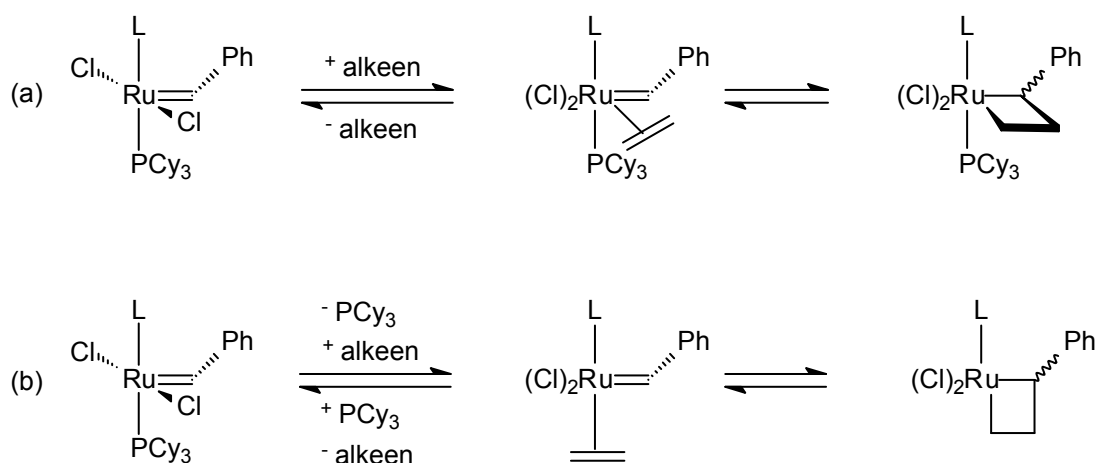
6.1 Inleiding

Grubbs-tipe metaalkarbene is rutenium-tripletkarbene^{[1],[2]} en moet gesien word as 'n laat-oorgangsmetaal weergawe van Schrock-tipe metaalkarbene.^[2]

Uit die resultate van die Fischer-tipe metaalkarbeenmeganisme-ondersoek het dit geblyk dat die grensorbitale en Mulliken-ladings gebruik kan word om die metatese-aktiwiteit van katalisatore te voorspel. Hierdie tendens gaan getoets word deur te kyk of dit ook die geval is vir Grubbs-tipe metaalkarbene.

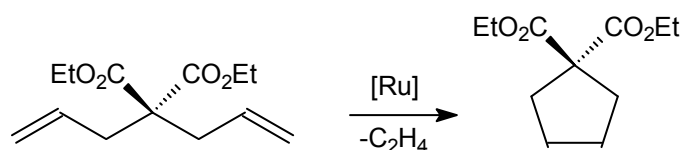
6.1.1 Meganisme

Figuur 6.1 toon die assosiatiewe en dissosiatiewe alkeenmetatesemeganisme wat^{[3],[4]} vir die alkeenmetatesereaksie gekataliseer deur Grubbs-tipe metaalkarbene voorgestel is.



Figuur 6.1: (a) Assosiatiewe teenoor (b) dissosiatiewe alkeenmetatesemeganisme in die teenwoordigheid van 'n Grubbs-tipe metaalkarbeen.^{[3],[4]}

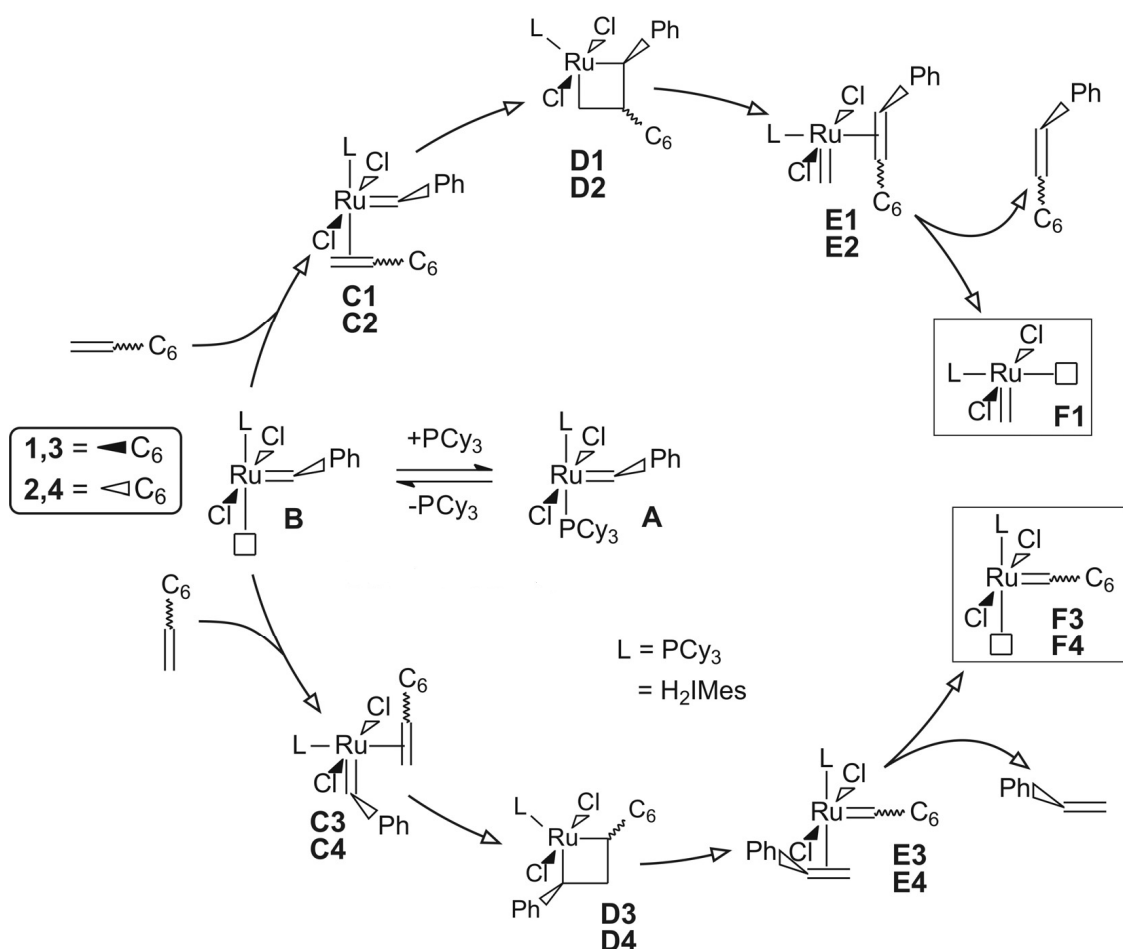
Die alkeenmetatesereaksie van diëtiöldiallielmalonaat (DDM) deur Grubbs 1 gekataliseer (Figuur 6.2), het drie belangrike meganistiese insigte gelewer:^{[3],[4]}



Figuur 6.2: RCM van DDM deur Grubbs 1 gekataliseer.^[4]

- a) Die byvoeging van vrye PCy_3 het die tempo van produkvorming dramaties verminder. Dit suggereer dat fosfiendissosiasie vir katalisatoromsetting nodig is.
- b) 'n Grafiek van k_{obs} (RCM) teenoor $1/[\text{PCy}_3]$ was lineêr met 'n y-afsnit (2.4×10^{-4}) baie naby aan nul. Dit dui aan dat die dissosiatiewe meganisme meer as 95% van die katalitiese aktiwiteit verklaar.
- c) Die RCM-reaksie in beide metaalkarbeen en dieen, het met eerste-orde kinetika verloop in ooreenstemming met 'n eenvoudige bimolekulêre interaksie tussen die dieensubstraat en die rutenium.

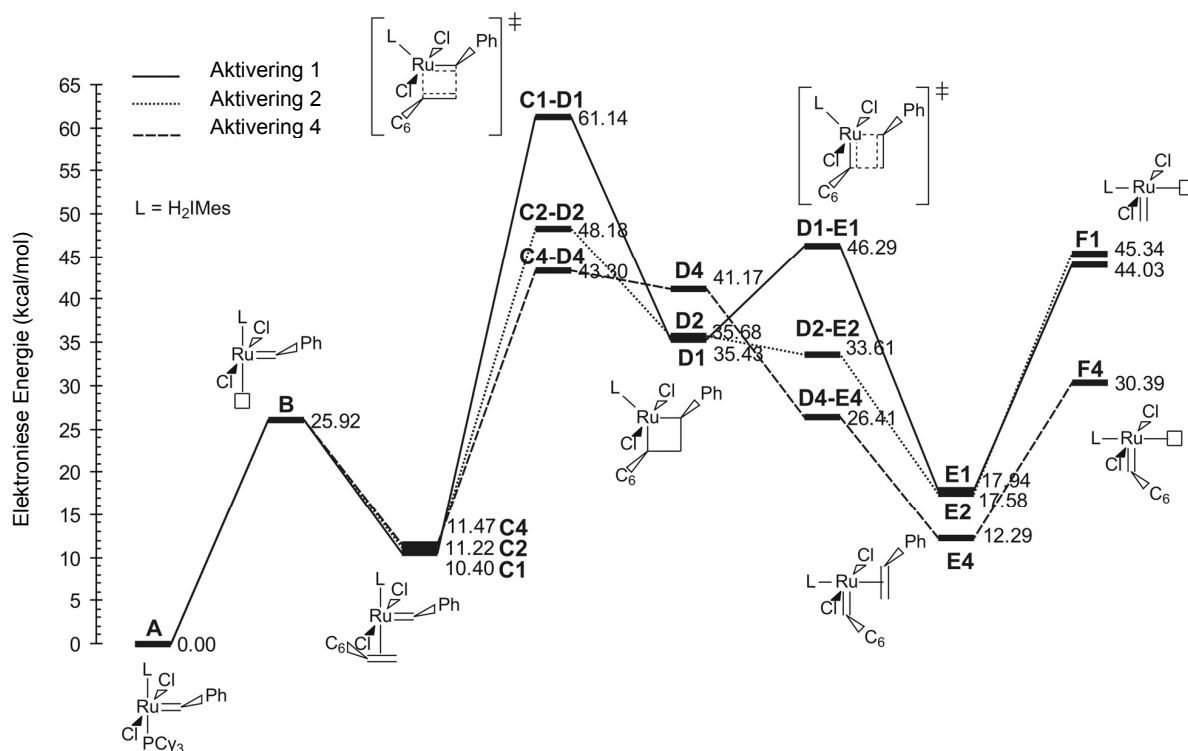
Hierdie resultate elimineer effektiewelik die assosiatiewe alkeenmetatesemeganisme (Figuur 6.1 (a)), wat die vorming van 'n metallasikliese tussenverbinding vanaf 'n 18-elektron-bis-fosfien/alkeentussenganger insluit. In teendeel, die resultate lewer sterk ondersteuning vir die dissosiatiewe reaksiemeganisme (Figuur 6.1 (b)) waarin die metallasiklobutaan-tussenverbinding vanaf 'n 16-elektron monofosfien-alkeentussenganger gegenereer word. Die belangrikste vereiste van die voorgestelde meganisme is dat die katalisatorinisiëring met die substitusie van een PCy_3 ligand van Grubbs 1 met 'n ekwivalent van die alkeensubstraat gepaard gaan. Figuur 6.3 toon die volledige katalitiese siklus volgens die dissosiatiewe alkeenmetatesemeganisme vir die reaksie van Grubbs 1 en 2 met 1-okteen. Stap A tot B is die inisiëringstap waar die PCy_3 ligand dissosieer en stap B tot F is die aktiveringstap.



Figuur 6.3: Dissosiasie (A tot B) en aktivering (B tot F) stappe in die meganisme van 1-okteenmetatese met die gebruik van $RuCl_2(PCy_3)(L)(=CHPh)$.^[5]

6.1.2 Energieprofiel

In 'n studie gedoen deur Jordaan^[5] is 'n energieprofiel vir die katalitiese siklus in Figuur 6.3 met molekulemodellering saamgestel. Die energieprofiel (Figuur 6.4) toon die aktiveringsenergie asook die tempobepalende stap vir die metatesereaksie vir drie van die vier aktiveringsmoontlikhede in die katalitiese siklus. Die aktiveringsenergie is die energie wat benodig word sodat die energiebuil oorkom kan word met die tempobepalende-stap die hoogste energie op die energieprofiel (kyk Afdeling 3.4 vir volledige bespreking van energieprofiel).



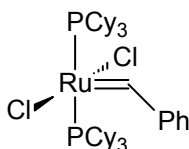
Figuur 6.4: Elektroniese energieprofiel van die aktiveringstappe in die produktiewe 1-okteenmetatese met die gebruik van Grubbs 2.^[5]

Vir die toetsing van die aktiwiteitspatroon in Grubbs-tipe metaalkarbene gaan vier tipes Grubbs-tipe katalisatore ondersoek word. Die volgende afdeling is dus 'n bespreking van die vier Grubbs-tipe metaalkarbene aan die hand van reaksievoorbeelde.

6.1.3 Die alkeenmetatesereaksies van Grubbs-tipe metaalkarbene

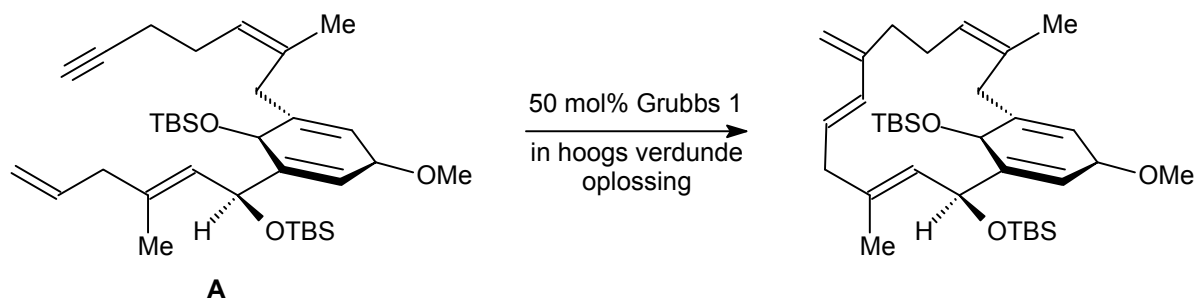
6.1.3.1 Die reaksies van Grubbs 1

Die eerste groot deurbraak in die ontwikkeling van rutenium-gekataliseerde metatese het gekom toe die metaalkarbeen genaamd Grubbs 1 (Figuur 6.5) ontwikkel is. Hierdie metaalkarbeen het 'n groot funksionele-groep-toleransie.^[6]



Figuur 6.5: Grubbs 1

Figuur 6.6 toon 'n RCM-reaksie met Grubbs 1 as prekatalisator.^[7]

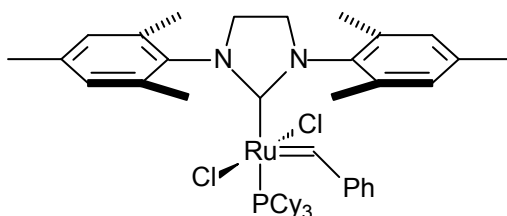


Figuur 6.6: 'n RCM-reaksie met Grubbs 1 as prekatalisator.^[7]

Die RCM van verbinding **A**, een van die boustene in die sintese van longitoroon getoon in Figuur 6.6 en gekataliseer deur Grubbs 1, vind plaas as gevolg van enynmetatese.^[7] Enynmetatese is die bindingsherrangskikking van 'n alkeen en 'n alkyn om 'n 1,3-dieen te vorm.^[8]

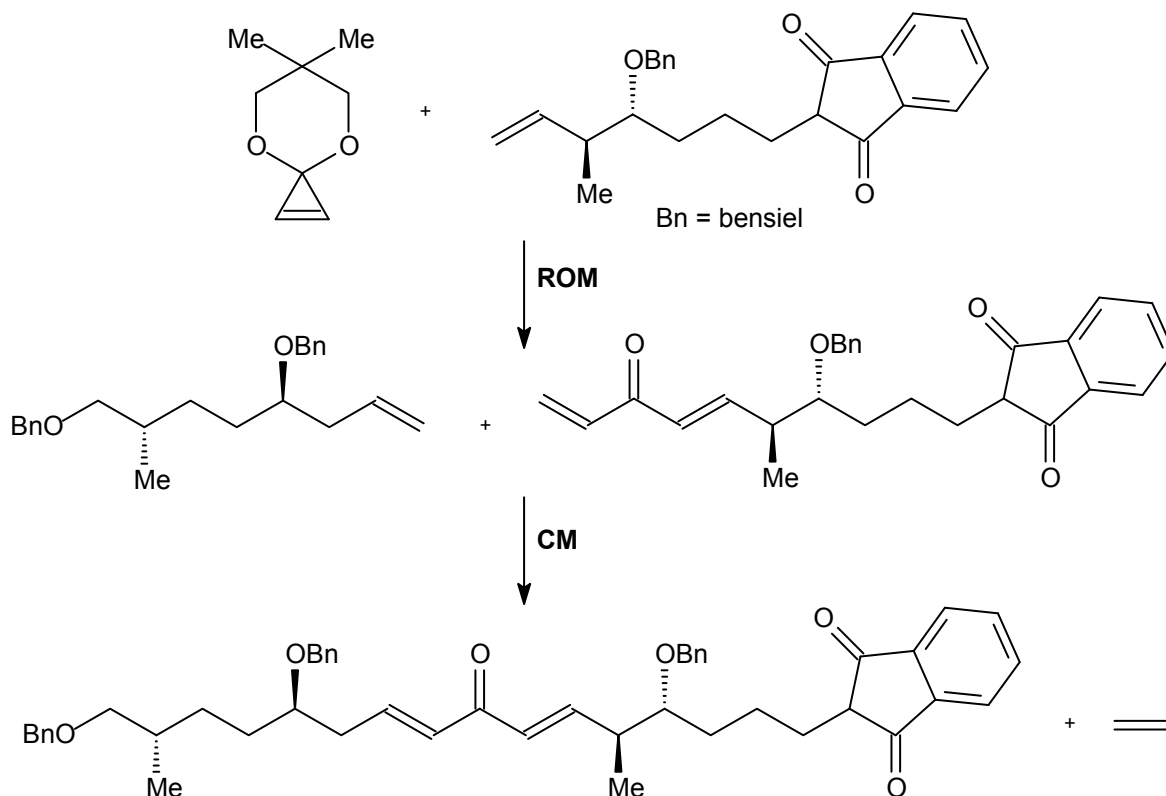
6.1.3.2 Die reaksies van Grubbs 2

Die Grubbs 2 metaalkarbeen (Figuur 6.7) is die gevolg van 'n tweede groot deurbraak in ruteniumkatalisatore waar N-heterosikliese karbene as ligande ingebring is.^[6] N-Heterosikliese ligande is ingebring omdat meganistiese ondersoeke getoon het dat sterker skenkerligande die dissosiasie van die fosfien sal fasiliteer en daardeur dus die tempo van katalise sal versnel. Die N-heterosikliese ligande is neutrale ligande wat meer basies as fosfiene is.^[4]



Figuur 6.7: Grubbs 2

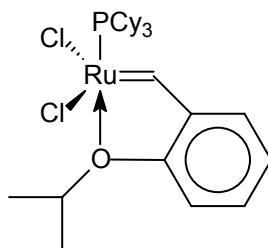
Die Grubbs 2 metaalkarbeen was die eerste katalisator wat die vorming van trigesubstitueerde alkene deur CM gekataliseer het.^[6] Figuur 6.8 toon 'n voorbeeld van 'n ROM- en CM-reaksie wat deur Grubbs 2 gekataliseer word. Twee alkeenmetatese-reaksies word dus gebruik om drie molekule saam te voeg om een komplekse molekule maklik te vorm.^[7]



Figuur 6.8: 'n ROM- en CM-reaksie met Grubbs 2 as katalisator.^[7]

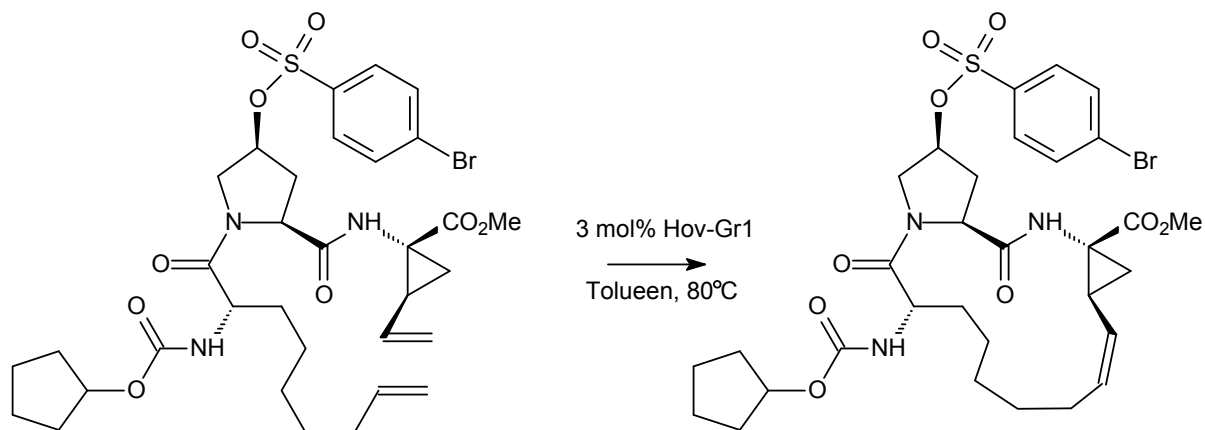
6.1.3.3 Die reaksies van Hoveyda-Grubbs 1

Hoveyda-Grubbs 1 (Hov-Gr1; Figuur 6.9) toon buitengewone stabiliteit teenoor water en suurstof^[9] en kan met 'n hoë opbrengs herwin word deur kolomchromatografie.^[6]



Figuur 6.9: Hoveyda-Grubbs 1 (Hov-Gr1)

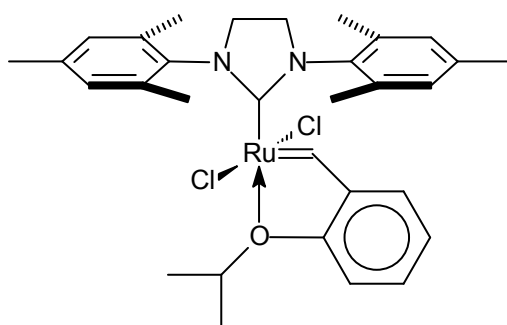
Figuur 6.10 toon 'n RCM-reaksie met Hov-Gr1 as katalisator. Die reaksie lewer 'n opbrengs van 83% waarvan meer as 99% die *cis*-alkeen is.^[7] Die RCM-reaksies van diene wat terminale alkene bevat word ook deur Hov-Gr1 gekataliseer.^[10]



Figuur 6.10: 'n RCM-reaksie met Hov-Gr1 as prekatalisator.^[7]

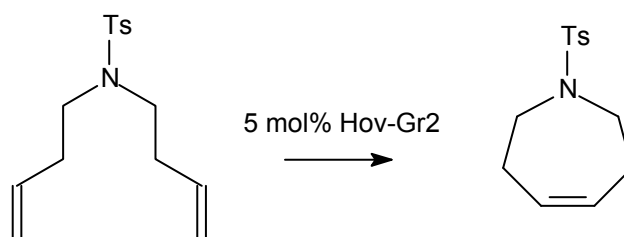
6.1.3.4 Die reaksies van Hoveyda-Grubbs 2

Hoveyda-Grubbs 2 (Hov-Gr2; Figuur 6.11) toon ook buitengewone stabiliteit teenoor water en suurstof en kan by kamertemperatuur in lug gestoor word.^[9]



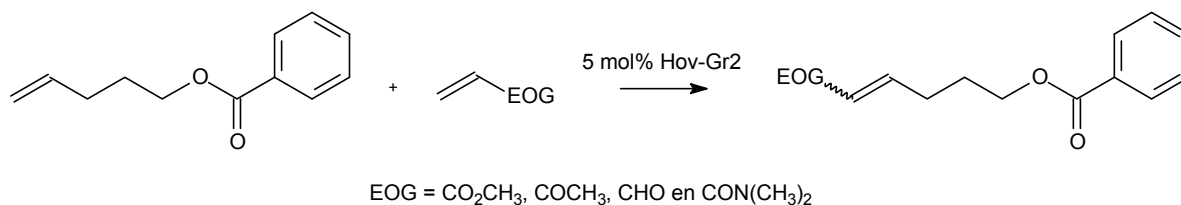
Figuur 6.11: Hoveyda-Grubbs 2 (Hov-Gr2)

Hierdie katalisator het nuwe moontlikhede in organiese sintese tot gevolg gehad. Die mees opmerklike is CM-reaksies van elektronarm alkene soos akrilonitriël en gefluorineerde alkene.^[6] Hov-Gr2 het ook die effektiewe sintese van biologies-interessante molekule moontlik gemaak. Figuur 6.12 toon 'n RCM-reaksie met Hov-Gr2 as prekatalisator.



Figuur:6.12: 'n RCM-reaksie met Hov-Gr2 as prekatalisator.^[9]

Die RCM van diene, soos getoon in Figuur 6.12, verloop enduit in minder as 15 minute by kamertemperatuur deur Hov-Gr2 as katalisator te gebruik.^[9] Figuur 6.13 toon 'n CM-reaksie met Hov-Gr2 as prekatalisator.

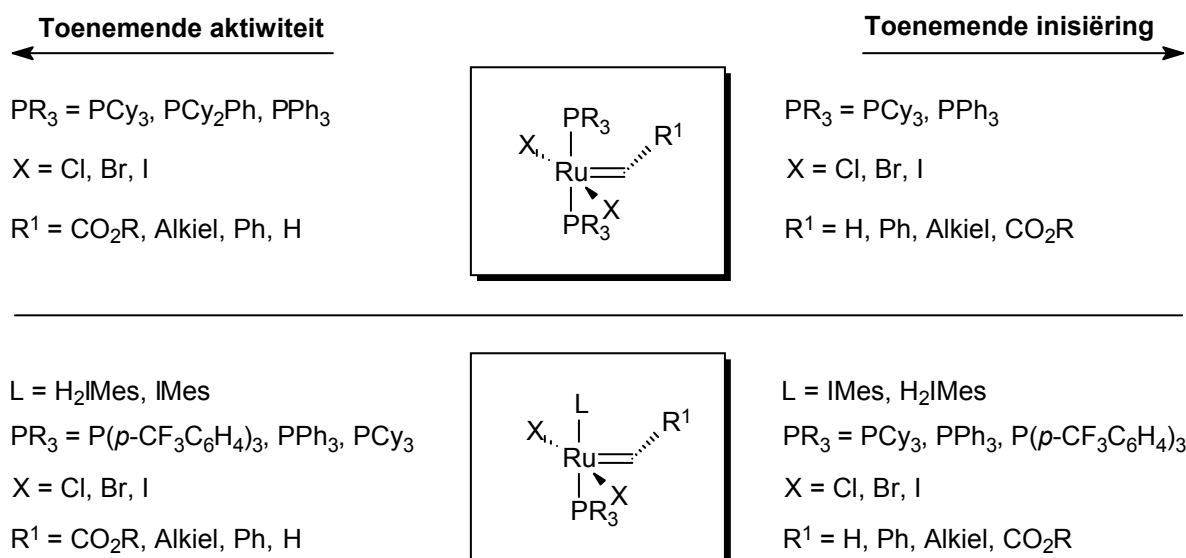


Figuur 6.13: 'n CM-reaksie met Hov-Gr2 as prekatalisator.^[9]

Die CM-reaksie in Figuur 6.13 lewer in minder as twee ure opbrengste van onderskeidelik 87%, 85%, 93% en 98%, waar die elektron-ontrekkende groep (EOG) gevarieer word soos getoon in Figuur 6.13.^[9]

6.1.3.5 Samevatting

Die aktiwiteit van die vier Grubbs-tipe metaalkarbene, naamlik: Grubbs 1 (Figuur 6.5), Grubbs 2 (Figuur 6.7), Hov-Gr1 (Figuur 6.9) en Hov-Gr2 (Figuur 6.11) kan kortliks as volg opgesom word. Figuur 6.14 toon die effek van verskillende ligande op Grubbs 1 en Grubbs 2.^{[4],[11]} Verbasend is die waargenome tendens in die inisiëring van die katalisatorsisteme, gewoonlik die teenoorgestelde van die totale aktiwiteit. Met ander woorde, katalisatore wat hoër totale aktiwiteit toon vertoon meestal laer inisiëringstempos.^[4]



Figuur 6.14: Ligandeffek van Grubbs-katalisatore.^{[4],[11]}

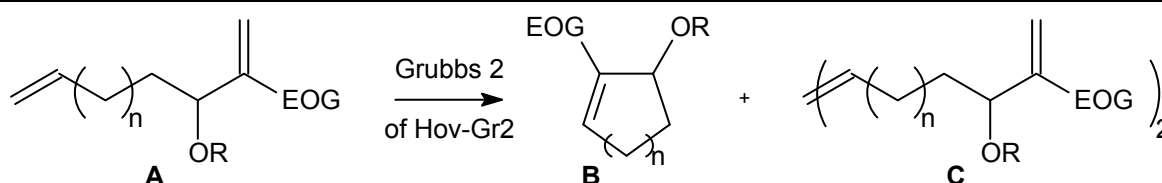
Grubbs 2 inisieer stadiger as Grubbs 1, maar Grubbs 2 bly langer in die katalitiese siklus (Tabel 6.1), omdat Grubbs 1 vinniger weer met die fosfiengroep bind as wat die alkeen-katalisatorkompleks kan vorm. Dit lei dus tot 'n algehele vinniger tempo van katalise as Grubbs 1.^[4] Verder toon Grubbs 2 ook toenemende stabiliteit en aktiwiteit in RCM- en CM-reaksies bo Grubbs 1.^[9]

Tabel 6.1: Vergelyking tussen Grubbs 1 en Grubbs 2 vir die inisiëringsstap en propagering^[4]

	Inisiëring (k_1 (per Cy_3))		Propagering (k_{-1}/k_2)	
Grubbs 1	$9.6 \pm 0.2 \text{ s}^{-1}$	↑ beter inisiëring	13,000	↓ beter propagering
Grubbs 2	$0.13 \pm 0.01 \text{ s}^{-1}$		1.25	

In die RCM van diene is Hov-Gr1 baie minder aktief as Hov-Gr2.^[10] Wanneer Hov-Gr1 dissosieer vorm soortgelyke aktiewe spesie as Grubbs 1 ($(PCy_3)(Cl)_2Ru=CHR'$), maar Hov-Gr1 inisieer amper 30 keer stadiger as Grubbs 1. Verder toon Hov-Gr1 'n baie hoër stabiliteit teenoor lug en vog as Grubbs 1.^[4] Soortgelyk aan Grubbs 1, is Hov-Gr1 meestal effektief vir substrate wat terminale alkene bevat.^[11] Hov-Gr2, daarteenoor, inisieer vinniger as Grubbs 2. Na 'n enkele omsetting met 'n alkeniese substraat lewer Grubbs 2 en Hov-Gr2 dieselfde propagerende spesie. In teenstelling met Grubbs 2 lewer Hov-Gr2 baie hoër opbrengs in die CM-reaksie van akrilonitriël,^[4] maar toon soortgelyke gedrag in ander CM-reaksies.^[9] RCM-reaksies van diene word in minder as 15 minute deur Hov-Gr2 gekataliseer,^{[9],[10]} waar Grubbs 2 heelwat hoër temperature benodig.^[9] Substansiële verskille tussen Grubbs 2 en Hov-Gr2 kom voor in die RCM-reaksies van die tipe **A** soos getoon in Tabel 6.2.

Tabel 6.2: 'n Vergelyking tussen Grubbs 2 en Hov-Gr2 vir die RCM reaksie van sekere diene met TBS = *t*-butiöldimetielsiliel^[9]



EOG = CO_2CH_3 (a-d) = CN (e-h)	5 mol % Grubbs 2 B:C (opbrengs)	5 mol % Hov-Gr2 B:C (opbrengs)
a) $n = 0$, R = H	2:1 (60%)	1:5 (50%)
b) $n = 1$, R = H	3:2 (42%)	1:2 (47%)
c) $n = 0$, R = TBS	>20:1 (87%)	3:1 (86%)
d) $n = 1$, R = TBS	>20:1 (89%)	1:2 (90%)
e) $n = 0$, R = H	geen reaksie	1:5 (40%)
f) $n = 1$, R = H	>20:1 (46%)	1:1 (42%)
g) $n = 0$, R = TBS	6:1 (90%)	2:1 (92%)
h) $n = 1$, R = TBS	>20:1 (86%)	10:1 (90%)

Dit is duidelik dat ligande 'n baie groot rol in die aktiwiteit van metaalkarbene speel. Die verskillende aktiwiteite van die Grubbs-tipe metaalkarbene soos saamgevat in die bogenoemde bespreking gaan dus aan die hand van die grensorbitale en Mulliken-ladings bereken word. Die berekeninge word gedoen om te bevestig of die literatuurdata deur die molekulemodelleringsresultate verklaar kan word.

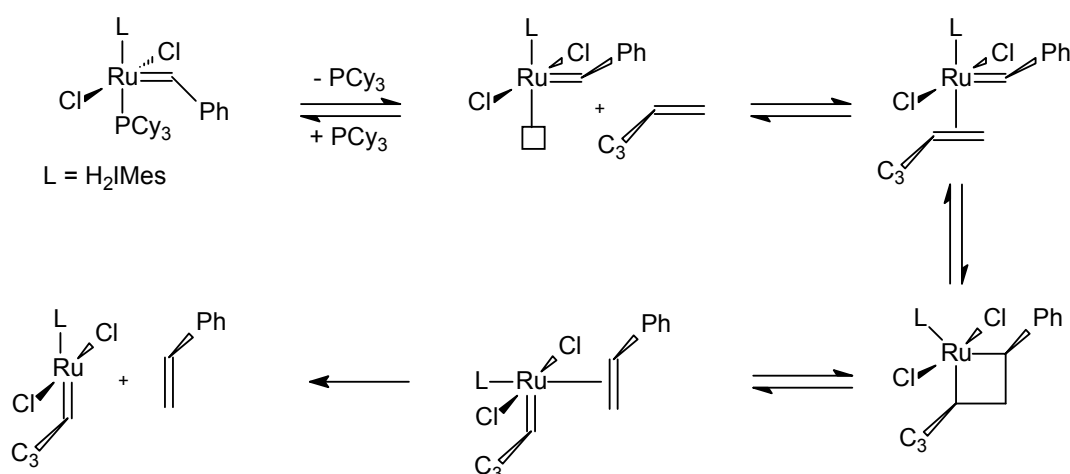
6.2 Metode van die molekulemodelleringsonderzoek

Die modelleringsonderzoek na die meganistiese werking van Grubbs-tipe metaalkarbene is soos bespreek in Hoofstuk 5 vir Fischer-tipe metaalkarbene gedoen. Omdat die meganisme van Grubbs as dissosiatief bewys is,^{[3],[4]} is die PES-skandering slegs vir die dissosiatiewe meganisme bereken. Om die resultate van Fischer en Grubbs vergelykbaar te maak is die alkeenmetatesereaksie, met Grubbs 2 as katalisator, ook met 1-penteen gemodelleer.

Heelwat studies is op die meganisme van Grubbs gedoen,^[12-25] maar feitlik niks is op die meganistiese werking gedoen nie. Suresh en Koga^[26] het wel 'n studie oor die orbitaal-interaksies gedoen.

6.2.1 Meganisme van 1-penteen met Grubbs 2

Figuur 6.15 toon die dissosiatiewe meganisme soos voorstel vir die reaksie van 1-penteen met Grubbs 2 as prekatalisator.

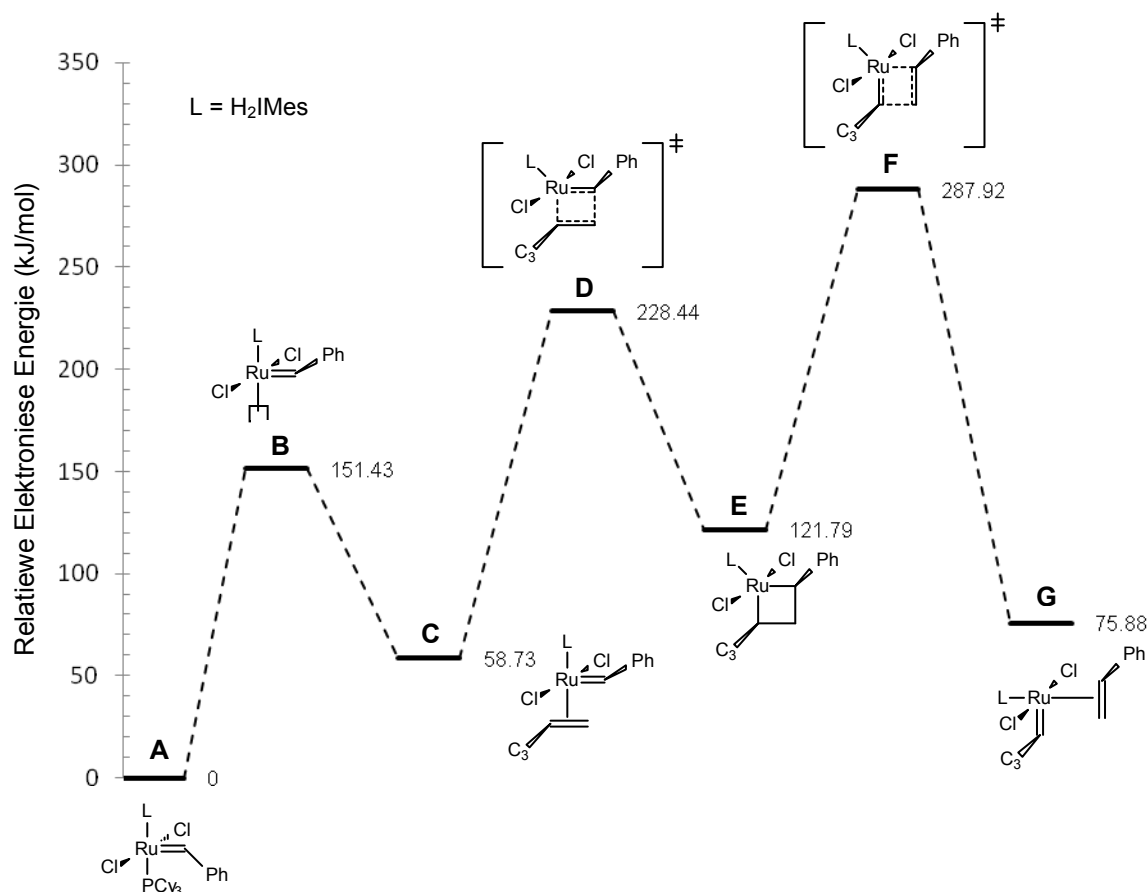


Figuur 6.15: Die dissosiatiewe meganisme soos voorstel vir die reaksie van 1-penteen met Grubbs 2.

6.2.2 PES-skanderings

PES-skanderings is uitgevoer soos voorheen beskryf (kyk Afdeling 5.2.2).

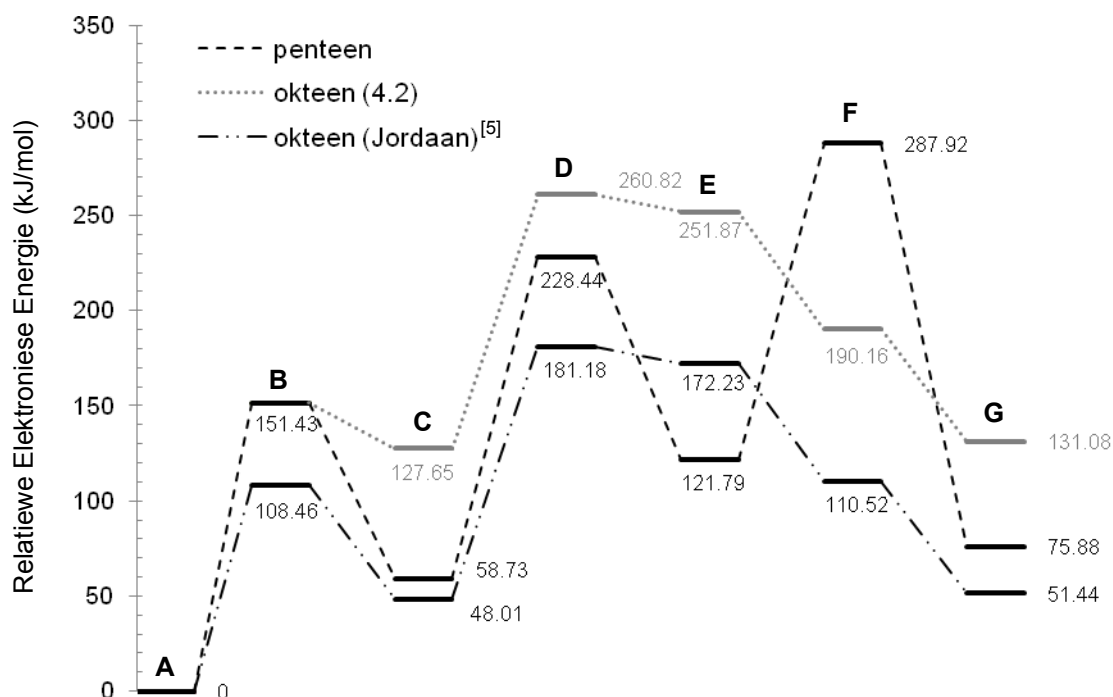
Die resultaat toon dus dat die PES-skandering 'n aanvaarbare tegniek is om die meganisme van die alkeenmetatesereaksie mee te bereken. Dit bevestig verder dat die alkeenmetatesereaksie, gekataliseer deur Grubbs-tipe metaalkarbene, volgens die dissosiatiewe meganisme verloop. Die energieprofiel van die reaksie (Figuur 6.17) is opgestel uit die resultaat van die PES-skandering.



Figuur 6.17: Energieprofiel van die alkeenmetatese van 1-penteen met Grubbs 2 volgens die dissosiatiewe meganisme.

Die tempobepalende stap vir die alkeenmetatesereaksie van 1-penteen met Grubbs 2 as die katalisator is meganismestap E2 – G2 (Figuur 6.17). Die reaksie verloop is endotermies.

Figuur 6.18 toon die energieprofielvergelyking van 1-penteen teenoor 1-okteen. Die energieprofiel van Jordaan^[5] is met Materials Studio 4.0 bereken, dus om vergelykbare data te verkry is die berekening met weergawe 4.2^[27] herhaal. Die 4.2 weergawe-data word deur die grys lyn in Figuur 6.18 aangedui.



Figuur 6.18: Energieprofiel van die alkeenmetatese van 1-penteen of 1-okteen met Grubbs 2 volgens die dissociatiewe meganisme.

Die berekende waardes vir die reaksie van 1-penteen vergelyk goed met die van 1-okteen as in ag geneem word dat verskillende begin strukture gebruik is. Daar kan dus aanvaar word dat die reaksie van 1-penteen met Grubbs 2 as katalisator 'n teoreties moontlike alkeenmetatesereaksie is.

6.3.1.1 Bespreking

Hierdie resultaat vir die meganistiese werking stem met die vorming van metatese-produkte vir die meganistiese werking van Fischer-tipe metaalkarbene (Afdeling 5.3.1.1) ooreen.

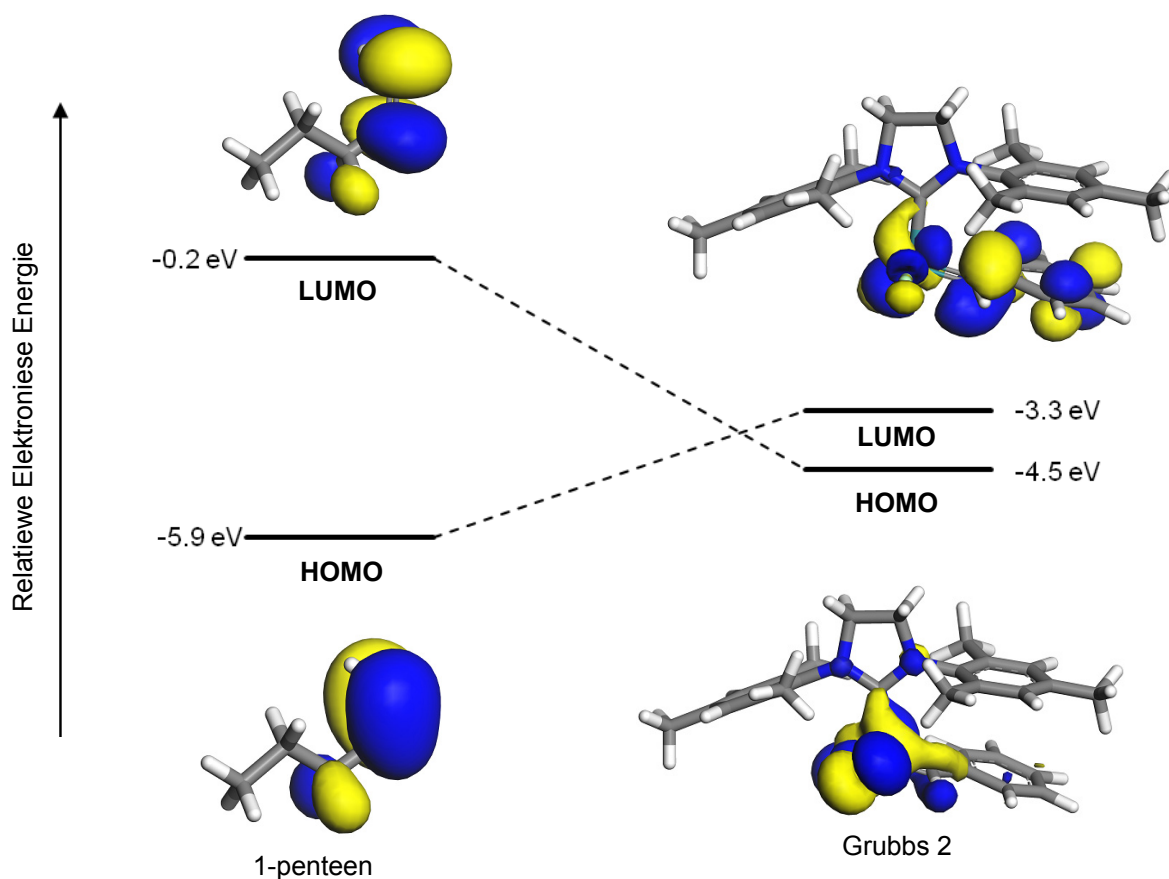
Fischer-tipe metaalkarbene vorm siklopropaan saam met metateseprodukte. Grubbs-tipe metaalkarbene vorm egter geen siklopropaan nie. Wat is die rede hiervoor? Die antwoord lê by die orbitaalopvulling. Fischer-tipe metaalkarbene is singletkarbene terwyl Grubbs 2 'n tripletkarbeen is.^[2] Fischer-tipe singletkarbene het gepaarde elektrone in die hoogste energievlak en kan dié paar gelyktydig vir die vorming van siklopropaan skenk. Tripletkarbene kan nie siklopropaan vorm nie, omdat die twee ongepaarde elektrone nie gelyktydig geskenk kan word nie.

Die gekoördineerde-alken-katalisator-kompleksbinding gaan verder ondersoek word deur te kyk na die grootte van die oorvleueling tussen die HOMO- en LUMO-orbitale. Die posisie van die grootste LUMO-koëffisiënt is bereken deur te kyk na die maksimum (f^+) Fukui-funksie, sodat die produkverspreiding van die alkeenmetatesereaksie van Grubbs-tipe metaalkarbene verklaar kan word.

6.3.2 Verklaring

6.3.2.1 Grensorbitaalteorie

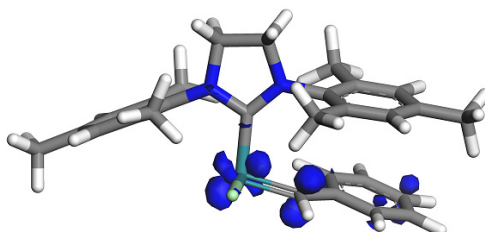
Die sterkte van die binding en die aard van die oorvleueling tussen die alkeen en die metaalkarbeen is bereken. Figuur 6.23 toon die moontlike grensorbitaaloorvleuelings tussen die alkeen en die metaalkarbeen.



Figuur 6.23: Die moontlike grensorbitaaloorvleuelings van 1-penteen en Grubbs 2.

Dit is uit Figuur 6.23 duidelik dat die gunstigste oorvleueling tussen die HOMO-orbitaal van die alkeen en die LUMO-orbitaal van die metaalkarbeen met 'n energieverskil van 2.6 eV teenoor 4.3 eV vir die HOMO-orbitaal van die metaalkarbeen en die LUMO-orbitaal van die alkeen voorkom.

Figuur 6.24 toon die (f^+) Fukui-funksie aan. Die blou oppervlaktes toon die posisies waar 'n nukleofiele aanval moontlik kan plaasvind. Hoe groter die oppervlak, hoe meer waarskynlik is die kans vir 'n nukleofiele aanval op die betrokke atoom.

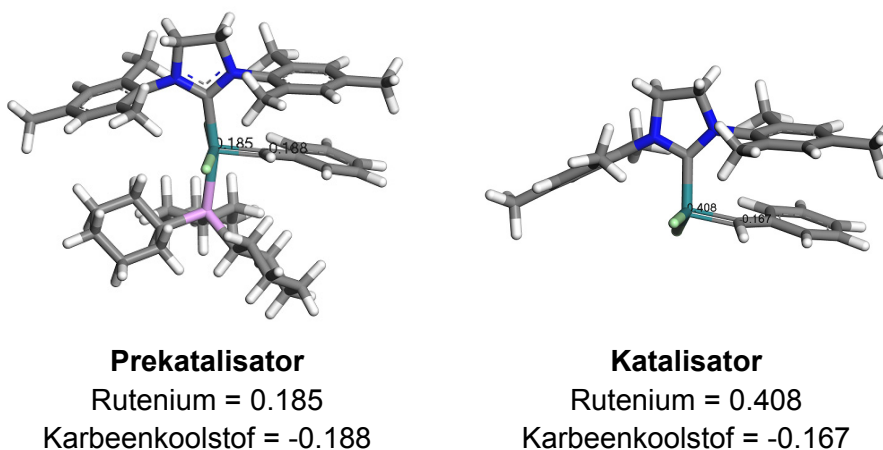


Figuur 6.24: Die (f^+) Fukui-funksie van die katalisator.

Dit is duidelik uit Figuur 6.24 dat die maksimum (f^+) Fukui-funksie, die posisie van die nukleofiele aanval wat ooreenstem met die grootste LUMO-koëffisiënt, op die metaalatoom van die metaalkarbeen geleë is.

6.3.2.2 Mulliken-ladings

Figuur 6.25 toon die Mulliken-ladings van die Grubbs 2 prekatalisator en katalisator. Die positiewe Mulliken-lading is op die metaalatoom geleë.



Figuur 6.25: Mulliken-ladings op Grubbs 2.

Die oorvleueling van die posisie van die grootste LUMO-koëffisiënt en die positiewe Mulliken-lading op die metaalatoom, bevestig die hoë aktiwiteit van Grubbs 2 as alkeenmetatesekatalisator. Dit is duidelik uit Figuur 6.25 sigbaar dat die Mulliken-lading op die metaalatoom meer positief word na dissosiasie van die PCy_3 -groep. Die resultaat ondersteun dus die dissosiatiewe meganisme as meganisme vir die alkeenmetatesereaksie

met Grubbs 2, deurdat die alkeen vinniger op die metaalatom sal bind na dissosiasie van die PCy_3 -groep.

6.3.2.3 Bespreking

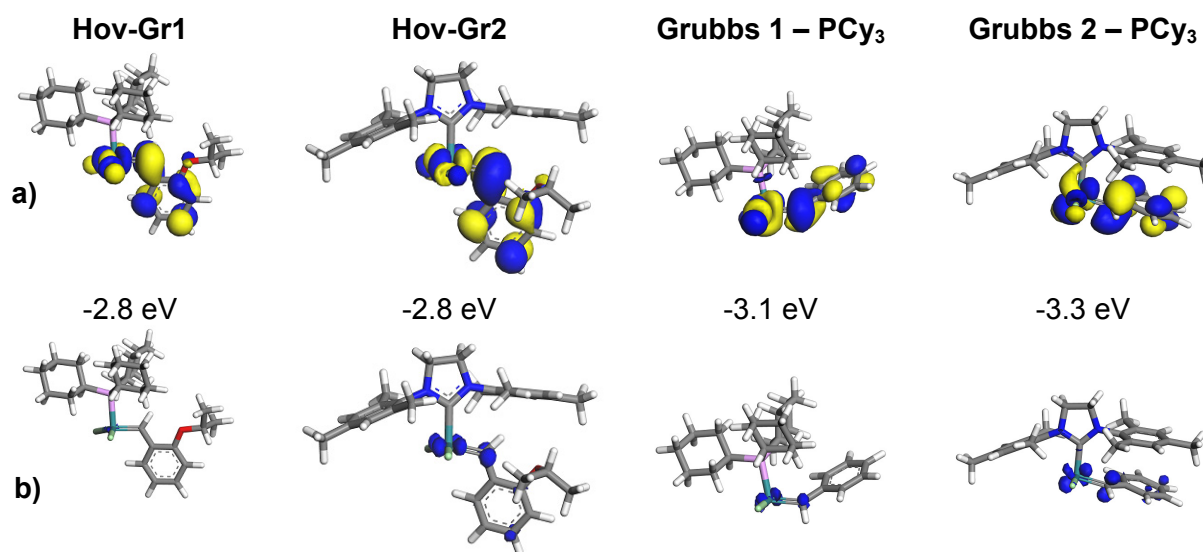
Grubbs-tipe metaalkarbene tree as katalisatore in die alkeenmetatesereaksie op deur die bindingsinteraksie van die LUMO-orbitaal van die metaalkarbeen en die HOMO-orbitaal van die alkeen. Die LUMO-orbitaal is op die metaalatom, soos bevestig deur die (f^+) Fukui-funksie, gelokaliseer. Verder is die positiewe Mulliken-lading ook op die metaalatom gelokaliseer, sodat metateseprodukte by voorkeur sal vorm.

6.3.3 Ligandeffek (toets)

Die resultate soos verkry volgens die grensorbitaalteorie en Mulliken-ladings is met die vier verskillende Grubbs-tipe katalisatore soos in Afdeling 6.1.3 bespreek, getoets.

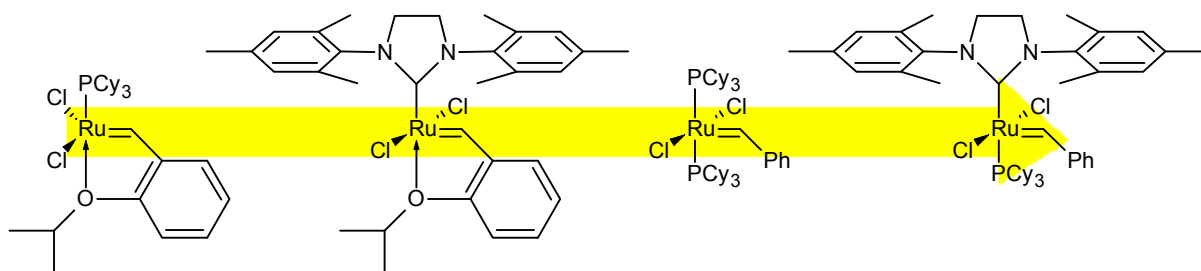
6.3.3.1 Grensorbitaalteorie

Figuur 6.26 toon die resultaat van die LUMO-orbitaalberekening van die vier Grubbs-tipe metaalkarbene. Die metaalkarbene is in die orde van die hoogste-energie-LUMO na die laagste-energie-LUMO rangskik. Die (f^+) Fukui-funksie dui die nukleofiele aanvalsposisie op die metaalkarbeen aan. Omdat vir enige alkeen daar gekyk word na die verskil tussen die HOMO en LUMO energie, word daar net gekyk na die waardes van die LUMO energieë. Binne die vergelyking word daar dus aanvaar dat dieselfde alkeen met almal reageer.



Figuur 6.26: a) LUMO-orbitale met b) nukleofiele aanvalsposisie deur (f^+) Fukui-funksie aangedui.

Na aanleiding van die feit dat Grubbs-tipe metaalkarbene triplettekarbene^{[1],[2]} is en nie siklopropaan kan vorm nie, is dit duidelik uit Figuur 6.26 sigbaar dat die (f^+) Fukui-funksie op die metaalatoom gesentreer is. Daar is dus 'n groot waarskynlikheid dat hierdie vier Grubbs-tipe metaalkarbene, in die reaksie met alkeen, metateseprodute sal vorm. Die samevatting van die resultaat toon die Grubbs-tipe metaalkarbene wat die mees gunstige grensorbitaaloorvleueling met die HOMO-orbitaal van die alkeen het en dus moontlik die meeste metateseprodute sal vorm aan. Die tendens word in Figuur 6.27 voorgestel.

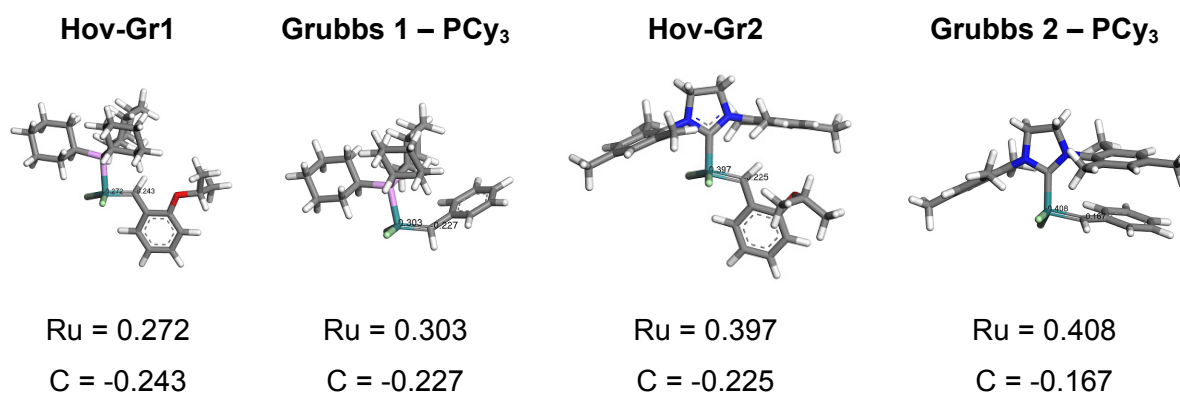


Figuur 6.27: Tendens wat toenemende vorming van metateseprodute aan die hand van die grensorbitaalteorie voorstel.

Die grensorbitaalteendens word deur eksperimentele resultate van die vier Grubbs-tipe metaalkarbene ondersteun.^{[4],[9-11]} Grubbs 2 het 'n algehele vinniger tempo van katalise as Grubbs 1 en toon dus hoër metatese-aktiwiteit.^[4] In die RCM van diene is Hov-Gr1 baie minder aktief as Hov-Gr2.^[10]

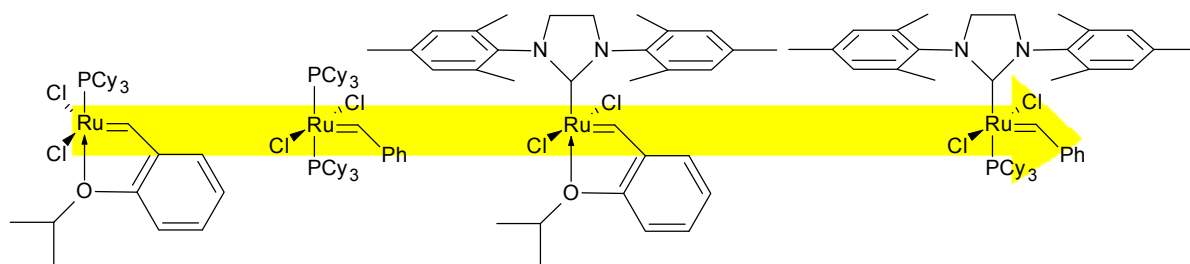
6.3.3.2 Mulliken-ladings

Figuur 6.28 toon die Mulliken-ladings op die ruteniumatoom van die vier Grubbs-tipe metaalkarbene. Die metaalkarbene is volgens toenemende positiewe lading rangskik.



Figuur 6.28: Mulliken-ladings op die ruteniumatoom en koolstofatoom van die verskillende katalisatore.

Die resultaat dui op die Grubbs-tipe metaalkarbeen wat moontlik die hoogste metatese-aktiwiteit toon. Die tendens word in Figuur 6.29 voorgestel.



Figuur 6.29: Tendens wat toenemende metatese-aktiwiteit aan die hand van Mulliken-ladingvoorstel.

Die resultate van eksperimentele studies ondersteun die Mulliken-ladingtendens. Beide Hov-Gr2 en Gr2, wat se positiewe lading op die metaalatom ongeveer 0.4 is, vorm hoë opbrengste in RCM-reaksies.^[9]

6.3.3.3 Bespreking

Die aanname dat die reaktiwiteit van die Grubbs-tipe metaalkarbeen voorspel kan word uit die grensorbitale en Mulliken-ladings, soos gesien in Hoofstuk 5 vir die Fischer-tipe metaalkarbeen, is deur die ligandeffektoets bevestig. Hoe laer die energie van die LUMO-orbitaal is en hoe meer positief die Mulliken-lading op die metaalatom is, hoe makliker vorm metateseprodukte, soos gesien vir Grubbs 2 en bevestig uit die literatuur.^{[4],[9],[11]}

6.4 Samevatting

Die doelwit soos gestel aan die begin van die studie, naamlik: 'n modelleringsondersoek na die meganistiese werking van Grubbs-tipe metaalkarbene, is bereik. Die metateseprodukte vorm as gevolg van die LUMO-orbitaal wat op die metaalatom gelokaliseer is. Die vorming van die metateseprodukte word ook verder versterk deur die posisie van die positiewe lading op die metaalatom.

6.5 Verwysings:

- [1] Grubbs, R.H., Trnka, T.M., Sanford, M.S., in **Current Methods in Inorganic Chemistry: Fundamentals of Molecular Catalysis**, Kurosawa, H., Yamamoto, A., Eds., *Transition Metal-Carbene Complexes in Olefin Metathesis and Related Reactions*, Vol. 3, Elsevier (Amsterdam), 2003

- [2] Occhipinti, G., Jensen, V.R., in the book of abstracts of the **18th International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry**, *The Nature of the Metal-Alkylidene Bond in Grubbs Catalysts for Olefin Metathesis*, Leipzig, 2009
- [3] Dias, E.L., Nguyen, S.T., Grubbs, R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 3887
- [4] Grubbs, R.H., Ed., **Handbook of metatesis: Catalyst Development**, Vol. 1, WILEY-VCH (Weinheim), 2003
- [5] Jordaan, M., **Experimental and theoretical investigation of new Grubbs-type catalysts for the metathesis of alkenes**, NWU (Potchefstroom), (Ph.D. - tesis), 2007
- [6] Beligny, S., Blechert, S., in **N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis**, Nolan, S.P., ed., *N-Heterocyclic Carbene-Ruthenium Complexes in Olefin Metathesis*, WILEY-VCH (Weinheim), 2006
- [7] Hoveyda, A.H., Zhugralin, A.R., *Nature*, 2007, **450**, 243
- [8] Diver, S.T., Giessert, A.J., *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 1317
- [9] Gessler, S., Randl, S., Blechert, S., *Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 9973
- [10] Garber, S.B., Kingsbury, J.S., Gray, B.L., Hoveyda, A.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 8168
- [11] Kurosawa, H., Yamamoto, A., Eds., **Current Methods in Inorganic Chemistry: Fundamentals of Molecular Catalysis**, Vol. 3, Elsevier, Amsterdam, 2003
- [12] Jacobsen, H., *Dalton Trans.*, 2006, 2214
- [13] Adlhart, C., Chen, P., *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 3496
- [14] Fomine, S., Vargas, S.M., Tlenkopatchev, M.A., *Organometallics*, 2003, **22**, 93
- [15] Bernardi, F., Bottoni, A., Miscione, G.P., *Organometallics*, 2003, **22**, 940
- [16] Janse van Rensburg, W., Steynberg, P.J., Meyer, W.H., Kirk, M.M., Forman, G.S., *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 14332
- [17] Lippstreu, J.L., Straub, B.F., *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 7444
- [18] Benitez, D., Goddard III, W.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 12218
- [19] Fomine, S., Ortega, J.V., Tlenkopatchev, M.A., *J. Mol. Cat. A Chem.*, 2005, **236**, 156
- [20] Fomine, S., Ortega, J.V., Tlenkopatchev, M.A., *Organometallics*, 2005, **24**, 5696
- [21] Jordaan, M., Van Helden, P., Van Sittert, C.G.C.E., Vosloo, H.C.M., *J. Mol. Cat. A Chem.*, 2006, **254**, 145
- [22] Sabbagh, I.T., Kaye, P.T., *J. Mol. Struc. THEOCHEM*, 2006, **763**, 37
- [23] Janse van Rensburg, W., Steynberg, P.J., Kirk, M.M., Meyer, W.H., Forman, G.S., *J. Organomet. Chem.*, 2006, **691**, 5312
- [24] Marx, F.T.I., Jordaan, J.H.L., Vosloo, H.C.M., *J. Mol. Model.*, 2009, **15**, 1371
- [25] Tlenkopatchev, M.A., Vargas, S.M., Fomine, S., *Tetrahedron*, 2002, **58**, 4817

- [26] Suresh, C.H., Koga, N., *Organometallics*, 2004, **23**, 76
- [27] Accelrys Software Inc., *Materials Studio Modeling Environment*, Release 4.2.0.0, San Diego: Accelrys Software Inc., 2007

Hoofstuk 7: Alkeenmetatiese-aktiwiteit

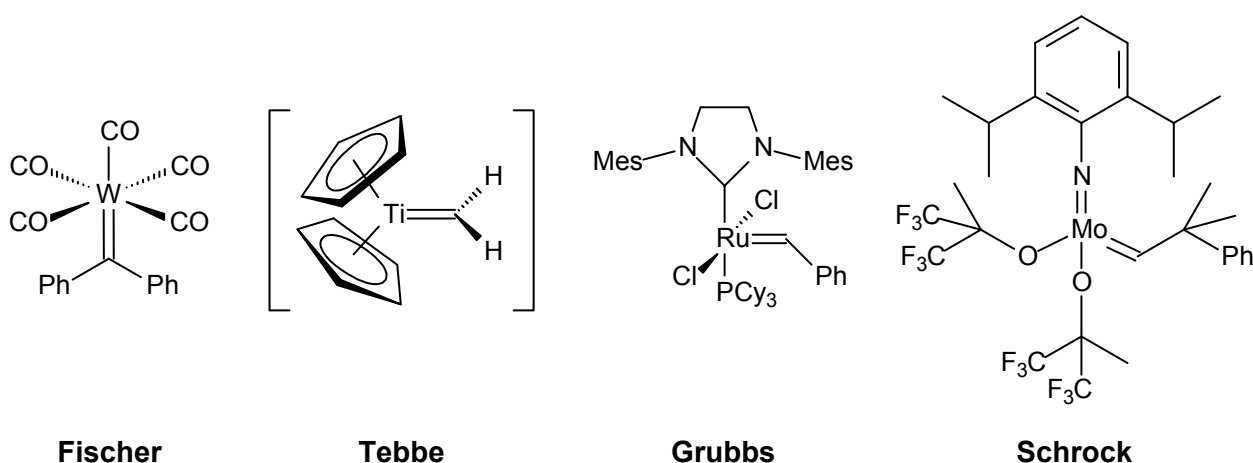
7.1 Hipotese

Na aanleiding van die resultate van die meganistiese werking van Fischer- (Hoofstuk 5) en Grubbs-tipe (Hoofstuk 6) metaalkarbene in alkeenmetatiese kan die volgende hipotese uit hierdie studie gestel word: *Vir metaalkarbene om alkeenmetatiese-aktiwiteit te toon (kyk Figuur 1.4) moet die metaalkarbeen 'n tripletkarbeen wees, die LUMO-orbitaal moet op die metaalatom gelokaliseer wees en die metaalatom moet 'n positiewe Mulliken-lading besit.*

Volgens die literatuur^[1-3] kan Tebbe- en Grubbs-tipe metaalkarbene as Schrock-tipe metaalkarbene geklassifiseer word. Dus is Tebbe-, Grubbs- en Schrock-tipe metaalkarbene tripletkarbene. Tripletkarbene verskil onder andere van singletkarbene (Fischer-tipe metaalkarbene) in die opsig dat slegs singletkarbene siklopropan kan vorm. Die tripletkarbene kan nie 'n paar elektrone gelyk vir die vorming van siklopropan skenk nie. Dit is dus een rede waarom Tebbe-, Grubbs- en Schrock-tipe metaalkarbene hoër metatiese-aktiwiteit as Fischer-tipe metaalkarbene toon.

7.2 Metode

Die gestelde hipotese is verder ondersoek deur na 'n voorbeeld van 'n Fischer-, Tebbe-, Grubbs- en Schrock-tipe metaalkarbeen te kyk (Figuur 7.1).



Figuur 7.1: Die vier tipes metaalkarbene wat vergelyk gaan word.

Die Fischer- en Grubbs-tipe metaalkarbene wat gebruik is, is die metaalkarbene wat die hoogste metatiese-aktiwiteit in die onderskeie ligandeffektoetse in Hoofstukke 5 en 6 getoon het. 'n Tebbe-tipe metaalkarbeen is uit die literatuur^[4] gekies. Omdat daar reeds 'n studie in die Katalise-en-Sintese navorsingsgroep van die NWU gedoen word op Schrock-tipe

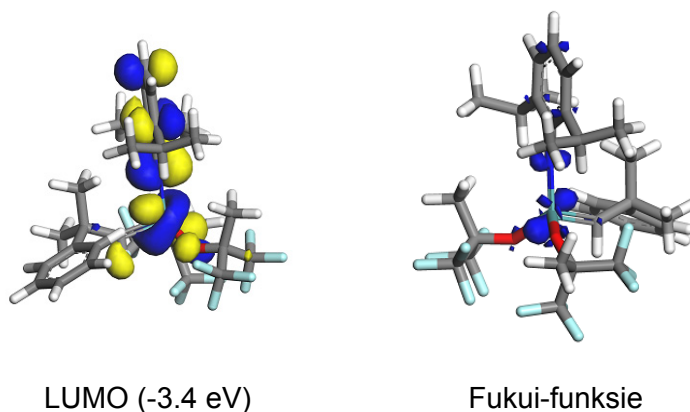
metaalkarbene, is resultate van dié studie^[5] vir die Schrock-tipe metaalkarbeen gebruik. Die energie van die onderskeie metaalkarbene se LUMO-orbitale asook die positiewe Mulliken-ladings is deur middel van molekulemodellering met mekaar vergelyk. 'n Spesifieke alkeen is nie in die vergelyking gebruik nie. Vir enige alkeen wat gebruik word, sal die laagste-energie-LUMO-orbitaal steeds die kleinste energiegaping met die HOMO-orbitaal van die betrokke alkeen hê.

7.3 Resultate

7.3.1 Schrock-tipe metaalkarbeen

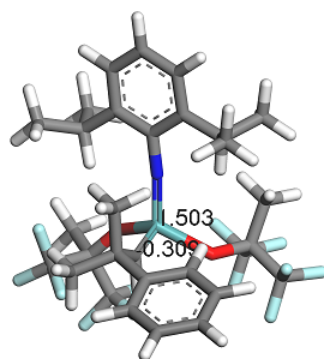
Die volgende data met betrekking tot Schrock is uit die studie van Van der Merwe^[5] verkry. Die berekening is deur Van der Merwe met Materials Studio 4.0 bereken en is vir vergelykbaarheid met data van hierdie studie met weergawe 4.2^[6] herbereken.

Die LUMO-orbitaal van die Schrock-tipe metaalkarbeen is op die metaalatom gelokaliseer soos in Figuur 7.2 geïllustreer.



Figuur 7.2: Die LUMO-orbitaal van die Schrock-tipe metaalkarbeen met nukleofiele aanvalsposisie deur (f^+) Fukui-funksie aangedui.^[5]

Die positiewe Mulliken-lading is op die metaalatom soos getoon in Figuur 7.3 geleë.



Katalisator

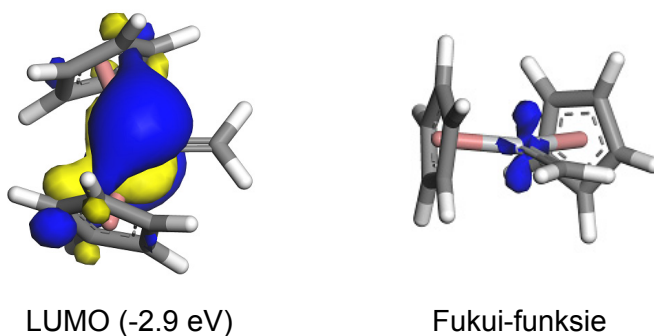
Molibdeen = 1.503

Karbeenkoolstof = -0.309

Figuur 7.3: Die Mulliken-ladings van die Schrock-tipe metaalkarbeen.^[5]

7.3.2 Tebbe-tipe metaalkarbeen

Figuur 7.4 toon die resultate van die LUMO-orbitaalberekening vir die Tebbe-tipe metaalkarbeen. Verder word die nukleofiele aanvalsposisie ook in Figuur 7.4 deur die ligging van die (f^+) Fukui-funksie getoon.

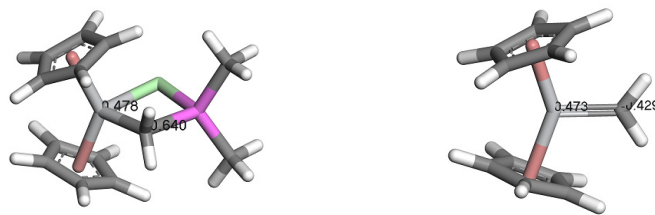


LUMO (-2.9 eV)

Fukui-funksie

Figuur 7.4: Die LUMO-orbitaal van die Tebbe-tipe metaalkarbeen met nukleofiele aanvalsposisie deur (f^+) Fukui-funksie aangedui.

Die positiewe Mulliken-lading van die Tebbe-tipe metaalkarbeen is op die metaalatoom (Figuur 7.5) geleë. Dit is duidelik uit Figuur 7.5 sigbaar dat die dissosiasie van die $AlCIME_2$ -groep nie die positiewe lading beïnvloed nie. Ander faktore, soos die moontlike steriese hindernis van die $AlCIME_2$, beïnvloed waarskynlik die vorming van metateseprodukte vir die Tebbe-tipe metaalkarbeen.

**Prekatalisator**

Titaan = 0.478

Karbeenkoolstof = 0.640

Katalisator

Titaan = 0.473

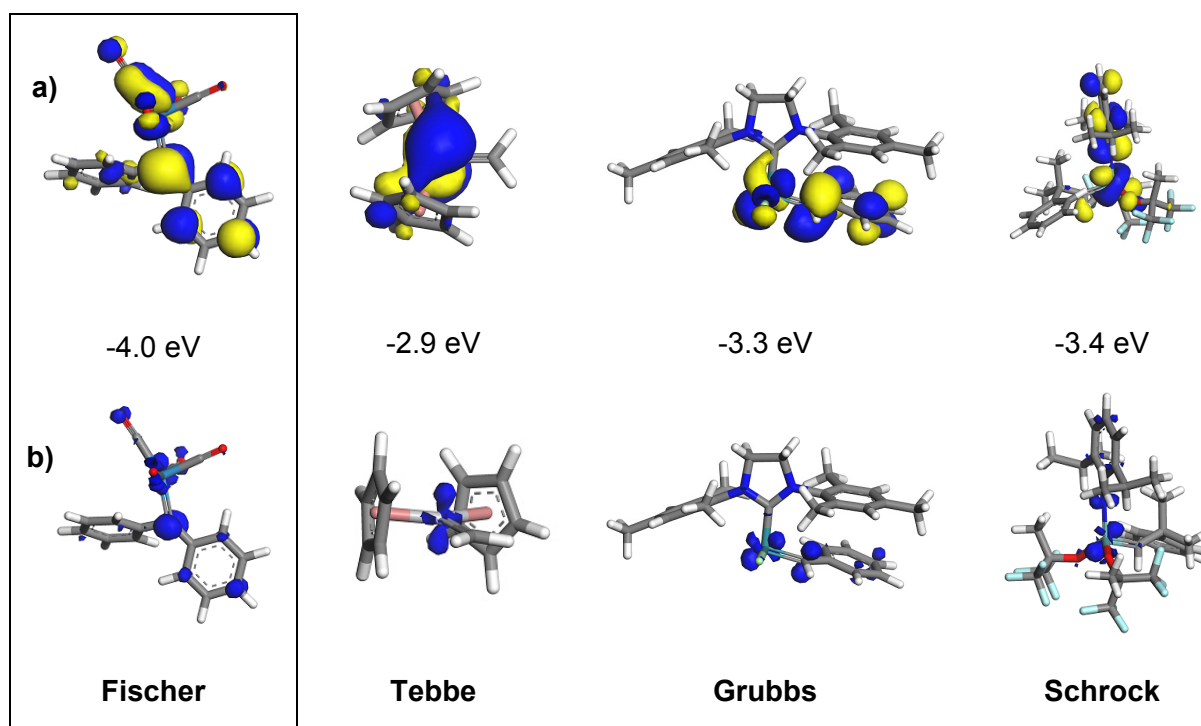
Karbeenkoolstof = -0.429

Figuur 7.5: Die Mulliken-ladings van die Tebbe-tipe metaalkarbeen.**7.3.3 Algemene metatese-aktiwiteit**

Vervolgens gaan die Fischer-, Tebbe-, Grubbs- en Schrock-tipe metaalkarbene vergelyk word om 'n moontlike verklaring te gee vir die algemene metatese-aktiwiteit van hierdie metaalkarbeentipes.

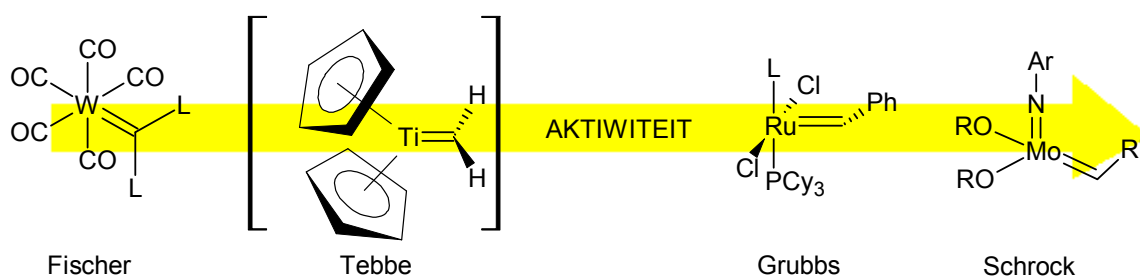
7.3.3.1 Grensorbitaalteorie

Figuur 7.6 toon dat die aktiwiteit van die metaalkarbene deur die gebruik van die grensorbitale voorspel kan word, met die vereiste dat die LUMO-orbitaal op die metaal gekonsentreer moet wees. Die (f^+) Fukui-funksie dui aan waar die nukleofiele aanval op die metaalkarbeen gaan plaasvind. Vir die reaksie met die alkeen dui dit aan waar die binding gaan plaasvind. Dit is duidelik uit die Fukui-funksie dat die Fischer-tipe metaalkarbeen eerder siklopropan sal vorm. Schrock-tipe metaalkarbene se LUMO-orbitaal se energie is die laagste, van die met LUMO-orbitaal op metaal, wat dus die gunstigste oorvleueling met die HOMO-orbitaal van 'n alkeen sal hê.



Figuur 7.6: Algemene tendens van die a) LUMO-orbitaal met b) nukleofiele aanvalsposisie deur die (f^+) Fukui-funksie aangedui.

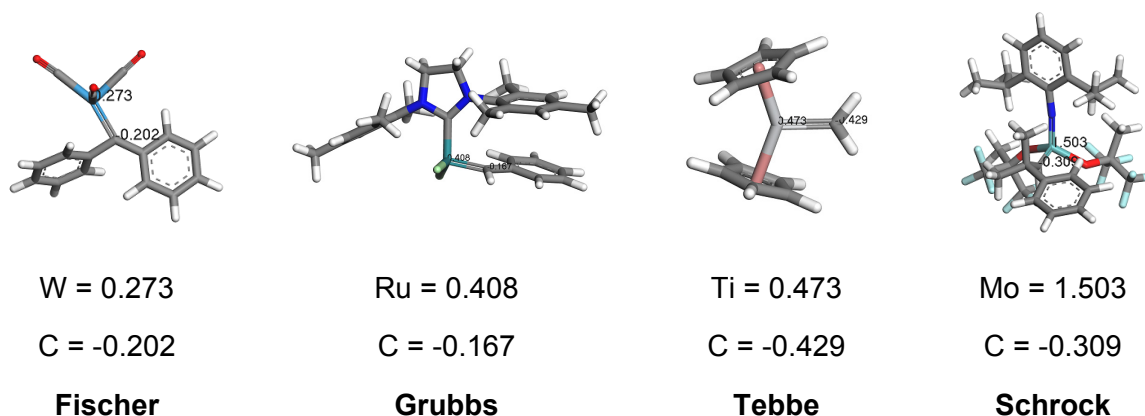
In Figuur 7.6 is die Fischer-tipe metaalkarbene in 'n blok omdat die LUMO-orbitaal op die karbeenkoolstof gelokaliseer is en nie op die metaalatoom nie. Die lokaliteit van die nukleofiele aanvalsposisie in die vier metaalkarbene soos geïllustreer in Figuur 7.6, toon duidelik dat Fischer-tipe metaalkarbene eerder siklopropan vorm en dat Tebbe-, Grubbs en Schrock-tipe metaalkarbene metateseprodute sal vorm. Die grensorbitaal-tendens, soos voorspel uit die resultate in Figuur 7.6, kan saamgevat word soos in Figuur 7.7.



Figuur 7.7: Grensorbitaal-tendens wat toenemende vorming van metateseprodute voorstel.

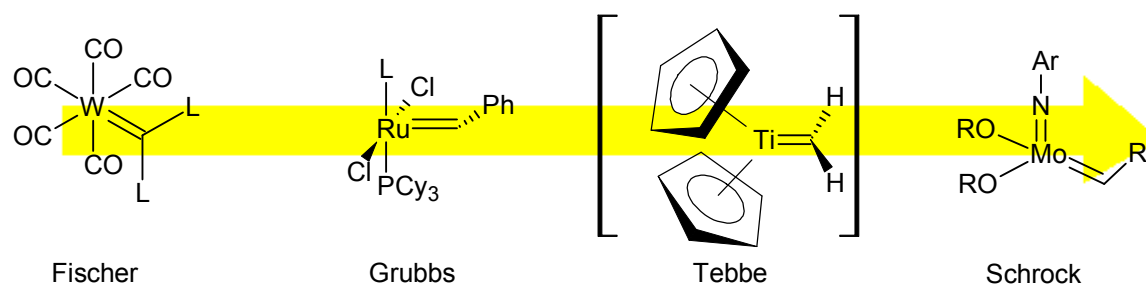
7.3.3.2 Mulliken-ladings

Figuur 7.8 toon die Mulliken-ladings op die metaalatome van die metaalkarbene. Dit is duidelik dat die Mulliken-lading positief op die metaal moet wees, met in agneming dat die reaksie nie ladinggedrewe is nie. Die positiewe Mulliken-lading ondersteun slegs die moontlikheid van 'n nukleofiele aanval op die metaalatom.



Figuur 7.8: Algemene tendens van die Mulliken-ladings op die metaalatome geleë.

Gebaseer op die Mulliken-ladings in Figuur 7.8 kan die tendens soos geïllustreer in Figuur 7.9 voorgestel word.



Figuur 7.9: Mullikenlading-tendens wat toenemende vorming van metateseprodukte voorstel.

7.3.4 Bespreking

Die interaksie tussen die alkeen en die metaalkarbeen in die alkeenmetatesereaksie is sag-sag. Die reaksie is dus orbitaalgedrewe en nie ladinggedrewe nie. Volgens die ladinggedrewe reaksie (tendens getoon in Figuur 7.8) moet die Tebbe-tipe metaalkarbeen 'n hoër metatese-aktiwiteit as die Grubbs-tipe metaalkarbeen toon, wat nie die geval is nie. Dit

kom duidelik na vore uit die algemene metatiese-aktiwiteitstendens soos voorspel deur die grensorbitale dat die reaksie wel orbitaalgedrewe is. Schrock-tipe metaalkarbene is as die aktiefste katalisator vir alkeenmetatiese bevestig na aanleiding van sy LUMO-orbitaalenergie. Fischer, met die laagste-energie-LUMO op die karbeenkoolstof gesentreerd, vorm siklopropaan as hoofproduk en nie metatieseprodukte nie en word dus buite rekening gelaat omdat die LUMO-orbitaal op die metaalatom gesentreer moet wees. Verder het die Schrock-tipe metaalkarbeen ook die grootste positiewe lading op die metaalatom. Dus hoe laer die energie van die metaalgesentreerde LUMO-orbitaal is en hoe groter die positiewe Mulliken-lading op die metaalatom is, hoe hoër is die algemene metatiese-aktiwiteit van die betrokke metaalkarbeen.

7.4 Samevatting

Die gestelde hipotese, naamlik: *Vir metaalkarbene om alkeenmetatiese-aktiwiteit te toon moet die metaalkarbeen 'n tripletkarbeen wees, die LUMO-orbitaal moet op die metaalatom gelokaliseer wees en die metaalatom moet 'n positiewe Mulliken-lading hê;* is bewys deur die modelleringsvergelyking van Fischer-, Tebbe-, Grubbs- en Schrock-tipe metaalkarbene.

7.5 Verwysings:

- [1] Grubbs, R.H., Trnka, T.M., Sanford, M.S., in ***Current Methods in Inorganic Chemistry: Fundamentals of Molecular Catalysis***, Kurosawa, H., Yamamoto, A., Eds., *Transition Metal-Carbene Complexes in Olefin Metathesis and Related Reactions*, Vol. 3, Elsevier (Amsterdam), 2003
- [2] Occhipinti, G., Jensen, V.R., in the book of abstracts of the **18th International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry**, *The Nature of the Metal-Alkylidene Bond in Grubbs Catalysts for Olefin Metathesis*, Leipzig, 2009
- [3] Crabtree, R.H., ***The Organometallic Chemistry of the Transition Metals***, 2de uitgawe, John Wiley & Sons, Inc., 1994
- [4] Tebbe, F.N., Parshall, G.W., Reddy, G.S., ***J. Am. Chem. Soc.***, 1978, **100**, 3611
- [5] Van der Merwe, A.C., ***Privaat kommunikasie***, 2009
- [6] Accelrys Software Inc., ***Materials Studio Modeling Environment***, Release 4.2.0.0, San Diego: Accelrys Software Inc., 2007

Deel 4: Gevolgtrekking

Hoofstuk 8: Gevolgtrekking

Herbert S. Eleuterio het vir die eerste keer in 1956 alkeenmetatase waargeneem. Alkeenmetatase is die uitruiling van dele van twee stowwe deur die breking en herrangskikking van die koolstof-koolstofdubbelbindings. In die reaksie, $AB + CD \rightarrow AC + BD$, het B met C posisie uitgeruil. Die uitruiling vind in die teenwoordigheid van 'n katalisator plaas. Die eerste katalisatore was vastestowwe. In 1970 het Herisson en Chauvin 'n meganisme vir alkeenmetatase, wat volgens 'n metallasiklobutaantussenverbinding verloop, voorgestel. Chauvin se meganisme het voorgestel dat metaalkarbeenkomplekse as katalisatore vir die alkeenmetatesereaksie kan optree. Die enigste metaalkarbeenkomplekse wat op daardie stadium bekend was, is deur die Fischer-groep berei. Alhoewel die Fischer-metaalkarbeen 'n lae metatase-aktiwiteit het, het dit 'n prominente rol in die bewys en invoer van dié meganisme vir die alkeenmetatesereaksie gespeel. Die ontdekking van die hoogs aktiewe Schrock- en Grubbs-metaalkarbene, wat op wolfram, renium, molibdeen of rutenium gebaseer is, het ook die metaalkarbeenmeganisme ondersteun, sodat die meganisme nou algemeen aanvaar word en metaalkarbene as alkeenmetatesekatalisatore bevestig is.

In die algemeen het Fischer-tipe metaalkarbene 'n baie lae metatase-aktiwiteit, teenoor Grubbs- en Schrock-tipe metaalkarbene wat op hulle beurt 'n hoë metatase-aktiwiteit het. 'n Voorstel vir algemene aktiwiteit van alkeenmetatesekatalisatore ten opsigte van lineêre alkene is gemaak. Hierdie studie het gepoog om die volgende vrae te beantwoord: Hoekom is daar 'n verskil in metatase-aktiwiteit? Watter faktore bepaal die aktiwiteit van alkeenmetatesekatalisatore? Na aanleiding van die voorgestelde algemene aktiwiteit van alkeenmetatesekatalisatore ten opsigte van lineêre alkene is daar in hierdie studie by Fischer-tipe metaalkarbene begin.

'n Belangrike probleem in alle molekulemodelleringswerk lê in die assessering van die moontlike akkuraatheid van die metode wat gebruik is. Metodeontwikkeling as 'n tegniek is ten doel om die beste berekeningsmetode te identifiseer. Die berekeningsmetodes word getoets deur die herhalende berekening van 'n spesifieke molekule of reaksie. Die essensie van metodeontwikkeling rus op die vergelykbaarheid van molekulemodelleringsresultate met eksperimentele literatuur deur die gebruik van statistiese tegnieke.

Die doelwit naamlik, die optimalisering van die molekulemodelleringsberekeningsmetode deur die gebruik van kristaldata en statistiese tegnieke, is dus suksesvol in hierdie studie bereik. Die houer-en-punt-stippings toon duidelik dat uit die funksionale PW91, BP en BLYP, wat in die Katalise-en-Sintese navorsingsgroep van die NWU gebruik word, PW91 die beste keuse

is. Dus is die funksionaal GGA PW91 met die DNP-basisstel in hierdie studie as berekeningsmetode vir die alkeenmetatese-aktiwiteitsondersoek gebruik.

Die werking van 'n Fischer-tipe metaalkarbeen, (ditolueenpentakarboniel)wolfram, volgens beide die assosiatiewe en dissosiatiewe meganisme vir die metatesereaksie van 1-penteen is ondersoek. Die resultate toon dat die meganisme dissosiatief verloop wat ook in die literatuur deur die eksperimentele resultate van Casey ondersteun word.

Casey het gevind dat in kompetisie met die metateseprodukte siklopropan as hoofproduk vorm. Molekuulmodellering van die grensorbitaaleienskap van die Fischer-tipe metaalkarbeen toon dat die aanvalsposisie op die karbeenkoolstof is. Dus verklaar dit die voorkeurvorming van siklopropan en die lae aktiwiteit van Fischer-tipe metaalkarbene as alkeenmetatesekatalisatore. Die steuringsteorie bepaal dat die kleinste $E_{HOMO} - E_{LUMO}$ gaping die gunstigste bindingsmoontlikheid is. In die verdere ondersoek na die siklopropanvorming, in verskillende Fischer-tipe metaalkarbene, is dit duidelik dat die energie van die LUMO die eksperimentele produkvorming verklaar.

Die resultate van die Fischer-tipe metaalkarbeen ondersoek toon dat vir die vorming van metateseprodukte die LUMO op die metaal gekonsentreer moet wees. Verder is dit duidelik dat hoe laer die energie van die LUMO is, hoe gunstiger die vorming van die alkeen-katalisatorbinding is.

Die doelwit soos gestel aan die begin van die studie, naamlik: 'n modelleringsondersoek na die meganistiese werking van Fischer-tipe metaalkarbene, is dus bereik. Die siklopropanprodukt vorm as gevolg van die LUMO-orbitaal wat op die karbeenkoolstof gelokaliseer is. Die metateseprodukte vorm as gevolg van die positiewe Mulliken-lading op die metaalatom.

Die dissosiatiewe meganisme van Grubbs 2 met 1-penteen is in vergelyking met Fischer bereken as toetsing vir die LUMO-op-metaal-hipotese-ondersoek. Modelleringsresultate toon duidelik dat die alkeen-katalisatorbinding by Grubbs 2 ook tussen die HOMO van die alkeen en die LUMO van die katalisator is vir die vorming van metateseprodukte. Verdere ondersoek van verskillende Grubbs-tipe katalisatore ondersteun ook die laagste-LUMO-energie-hipotese as aanduiding van die aktiefste katalisator met die vereiste van die LUMO op die metaal.

Die doelwit soos gestel aan die begin van die studie, naamlik: 'n modelleringsondersoek na die meganistiese werking van Grubbs-tipe metaalkarbene, is dus bereik. Die metateseprodukte vorm as gevolg van die LUMO-orbitaal wat op die metaalatom gelokaliseer is. Die vorming van die metateseprodukte word ook verder versterk deur die posisie van die positiewe Mulliken-lading op die metaalatom.

Die stelling wat nou gemaak kan word, is dat alle metatesekatalisatore moontlik met die HOMO-orbitaal van die alkeen oorvleuel en dat die LUMO-orbitaal van die katalisator op die metaalatom gesentreer moet wees. Die stelling word ondersteun deur die feit dat dit ook die geval is vir Schrock-tipe metaalkarbene wat hoë metatese-aktiwiteit toon.

Daar moet in ag geneem word dat die model wat ontwikkel is, op 'n holistiese manier 'n verklaring bied vir 'n algemene eksperimentele waarneming, nog verder geverifieer moet word deur dit op 'n voorspellende manier te gebruik. Vanuit 'n molekulemodelleringsoogpunt blyk dit dus asof die gestelde hipotese, naamlik: *Vir metaalkarbene om algemene alkeenmetatese-aktiwiteit te toon moet die metaalkarbeen 'n tripletkarbeen wees, die LUMO-orbitaal moet op die metaalatom gelokaliseer wees en die metaalatom moet 'n positiewe Mulliken-lading hê; wel vir Tebbe-, Grubbs- en Schrock-tipe metaalkarbene geld.*

Die voorgestelde algemene aktiwiteitsorde vir alkeenmetatesekatalisatore word duidelik deur die geformuleerde laagste-LUMO-energie-hipotese ondersteun. Die eienskappe van 'n goeie alkeenmetatesekatalisator volgens die ontwikkelde model is dus:

- a) LUMO-orbitaal op die metaal,
- b) positiewe Mulliken-lading op die metaal en
- c) die teenwoordigheid van 'n tripletkarbeen

Hierdie studie kan dus 'n beduidende rol in die ontwerp en ontwikkeling van meer aktiewe alkeenmetatesekatalisatore speel.

8.1 Voorstelle vir verdere navorsing

- a) Die metodeontwikkeling moet vir elke tipe metaalkarbeen in die studie gedoen word, byvoorbeeld vir Grubbs- en Tebbe-, nie net met 'n Fischer-tipe metaalkarbeen nie.
- b) Ondersoek alle moontlikhede waarmee alkeen kan inkom vir vermindering van steriese hindernis.
- c) Opstelling van molekuleorbitaaldigramme van die metaalkarbeenkomplekse sodat die volledige orbitaaluitleg bestudeer kan word.

- d) Onderzoek na die aktiwiteit na aanleiding van die inisiëringstap
- Hoe kom die groep af?
 - Watter effek het die keuse van oplosmiddel?
 - Watter effek het die tempo van inisiëring?
- Hierdie vrae is in 'n mate deur Grubbs^[1] beantwoord na aanleiding van 'n eksperimentele ondersoek vir Grubbs 1 en 2. Die voorstel is dat dit met modellering bevestig word sodat voorspellings gemaak kan word vir katalisatore in die algemeen.
- e) Meer volledige ondersoek van ligandeffek op katalisatoraktiwiteit om sodoende 'n nuwe katalisator te ontwikkel met pasgemaakte ligande.
- f) Die entalpie vir die volledige alkeenmetatesereaksie van Fischer en Grubbs te bereken.
- g) Onderzoek die effek van die aard van die alkene op die aktiwiteit.
- Wat sal die invloed wees van sygroepe aan die ketting van die terminale alkene?
 - Onderzoek die geval vir interne alkene of sikliese alkene.
- h) Onderzoek molekuulorbitaalkoëffisiënte om presies te sê waar lê LUMO hoofsaaklik, omdat die koëffisiënte dui op watter atoomorbitaal hoeveel bydra tot die molekuulorbitaal.
- i) Die verifiëring van die ontwikkelde model deur eksperimentering en 'n breedvoerige vergelyking met verdere literatuur.

8.2 Verwysings

- [1] Grubbs, R.H., Ed., *Handbook of metatesis: Catalyst Development*, Vol. 1, WILEY-VCH (Weinheim), 2003

Deel 5: Bylae

A. Methodeontwikkeling

A.1 Statistische dataverwerking

Tabel A.1: Voorbeeld van methode om standaardafwijking (S) met Excel te bereken geïllustreer met F1 (LDA PWC DNP)

	Bindingslengtes en -hoeke van F1	Kristaldata (K)	Eksp. data (E)	$x =$ $ K - E $	$x - \bar{X}$	$(x - \bar{X})^2$
1	W - C5	2.011	2.068	0.057	-3.363	11.312
2	W - C7	2.035	2.038	0.003	-3.417	11.673
3	W - C1	2.041	2.071	0.030	-3.390	11.489
4	W - C6	2.042	2.103	0.061	-3.359	11.284
5	W - C3	2.052	2.055	0.003	-3.417	11.678
6	W - C4	2.180	2.175	0.005	-3.415	11.659
7	W - I	4.264	4.045	0.219	-3.201	10.246
8	C5 - W - C7	87.1	88.3	1.229	-2.191	4.800
9	C5 - W - C1	84.9	91.5	6.602	3.182	10.126
10	C5 - W - C6	90.0	86.8	3.235	-0.185	0.034
11	C5 - W - C3	88.8	97.7	8.920	5.500	30.251
12	C5 - W - C4	175.8	174.5	1.319	-2.101	4.414
13	C7 - W - C1	90.5	90.9	0.381	-3.039	9.235
14	C7 - W - C6	177.0	172.3	4.669	1.249	1.560
15	C7 - W - C3	90.6	85.8	4.836	1.416	2.005
16	C7 - W - C4	93.8	90.0	3.805	0.385	0.148
17	C1 - W - C6	88.4	83.4	5.035	1.615	2.609
18	C1 - W - C3	173.5	170.1	3.420	0.000	0.000
19	C1 - W - C4	91.0	83.3	7.735	4.315	18.620
20	C6 - W - C3	90.2	100.7	10.529	7.109	50.539
21	C6 - W - C4	89.1	94.3	5.242	1.822	3.320
22	C3 - W - C4	95.3	87.4	7.903	4.483	20.098
n			$\bar{X} =$	3.420	$\Sigma =$	237.101
					$\frac{\Sigma}{n-1} =$	11.291
					$\sqrt{\frac{\Sigma}{n-1}} =$	3.360

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

Tabel A.5: F2_2 literatuur teenoor berekende data

Literatuur	Modellering														
	Bindingslengte (Å)														
	<i>Mat Studio</i>							<i>OpenBabel</i>							
C(3) - W	2.01	C5 - W	2.07	2.07	2.11	2.11	2.11	2.13	2.13	2.11	2.11	2.13	2.13	2.12	2.1
C(5) - W	1.95	C1 - W	2.07	2.07	2.11	2.11	2.11	2.13	2.13	2.11	2.11	2.13	2.13	2.12	2.1
C(7) - W	2.06	C4 - W	2.08	2.08	2.11	2.12	2.11	2.14	2.14	2.12	2.12	2.14	2.14	2.13	2.11
C(9) - W	2.05	C3 - W	2.08	2.08	2.11	2.12	2.12	2.14	2.14	2.12	2.12	2.14	2.14	2.13	2.12
C(11) - W	2.02	C6 - W	2.08	2.08	2.11	2.11	2.11	2.14	2.14	2.11	2.11	2.14	2.14	2.12	2.11
C(13) - W	2.13	C7 - W	2.2	2.19	2.23	2.24	2.23	2.27	2.27	2.24	2.23	2.27	2.27	2.25	2.23
C(14) - C(1	1.52	C(links) - C7	1.45	1.45	1.46	1.47	1.47	1.47	1.47	1.47	1.47	1.47	1.48	1.48	1.46
C(20) - C(1	1.46	C(regs) - C7	1.45	1.45	1.46	1.47	1.47	1.47	1.47	1.47	1.47	1.47	1.48	1.48	1.46
	Bindingshoeke (°)														
	<i>Mat Studio</i>														
C(3) - W -	179.7	C5 - W - C1	179.4	179.4	178	177.1	177.9	177.3	176.5	177.1	177.1	176.9	176.9	176.9	176.9
C(3) - W -	88.4	C5 - W - C4	90.4	90.4	90.9	91.1	90.9	90.9	91.1	91.1	91.1	91.1	91.1	91.1	91.5
C(3) - W -	92	C5 - W - C3	89.7	89.7	88.9	88.6	88.9	88.6	88.4	88.6	88.6	88.5	88.5	88.6	88.6
C(3) - W -	89.9	C5 - W - C6	90.2	90.2	88.9	88.5	88.8	88.5	88.2	88.5	88.5	88.3	88.3	88.4	88.4
C(3) - W -	90.3	C5 - W - C7	89.7	89.7	90.9	91.4	91	91.2	91.7	91.4	91.4	91.4	91.4	90.8	90.8
C(5) - W -	91.6	C1 - W - C4	89.7	89.7	89.1	88.9	89.2	88.8	88.6	88.9	88.9	89.4	89.4	88.4	88.4
C(5) - W -	88	C1 - W - C3	90.3	90.3	91	91.2	90.8	91.6	91.6	91.2	91.2	90.9	90.9	91.3	91.3
C(5) - W -	89.9	C1 - W - C6	90.4	90.3	89.1	88.6	89.1	88.8	88.3	88.6	88.6	88.6	88.6	88.6	88.6
C(5) - W -	89.9	C1 - W - C7	89.7	89.7	91.1	91.5	91.1	91.5	91.8	91.5	91.5	91.7	91.7	92.3	92.3
C(7) - W -	175.2	C4 - W - C3	177.5	177.5	176.4	175.9	176.2	176.7	176.1	175.9	175.9	176.1	176.1	176.6	176.6
C(7) - W -	87.2	C4 - W - C6	88.7	88.7	88.3	88.1	88.2	88.5	88.2	88.1	88.1	88.1	88.1	88.9	88.9
C(7) - W -	92.5	C4 - W - C7	91.2	91.2	92.1	92.2	92	92.1	92.1	92.2	92.2	91.8	91.8	91.5	91.5
C(9) - W -	88	C3 - W - C6	88.8	88.8	88	87.9	88	88.2	87.9	87.9	87.9	88	88	87.7	87.7
C(9) - W -	92.3	C3 - W - C7	91.3	91.3	91.6	91.9	91.8	91.2	91.8	91.9	91.9	92.1	92.1	91.9	91.9
C(11) - W	179.6	C6 - W - C7	179.9	179.9	179.6	179.7	179.7	179.3	179.6	179.7	179.7	179.7	179.7	179.1	179.1
		<i>Funksior</i>	LDA	LDA	GGA	GGA	GGA	GGA	GGA	GGA	GGA	GGA	GGA	GGA	GGA
		<i>Basisstel</i>	PWC	VWN	PW91	BP	PBE	BLYP	BOP	VWN-BP	RPBE	DNP	DNP	DNP	DNP

Tabel A.6: Rangorde van DMol³ DNP-funksionale na aanleiding van beskrywende statistiek (kyk Tabel 4.6 en 4.7)

Funksionale volgens Statistiek (Bindingslengtes)			
F1	F2_1	F2_2	Rang
VWN	VWN	VWN	1
PWC	PWC	PWC	2
PW91	HCTH	HCTH	3
PBE	PW91	PW91	4
VWN-BP	PBE	PBE	5
BP	VWN-BP	VWN-BP	6
HCTH	BP	BP	7
RPBE	RPBE	RPBE	8
BLYP	BLYP	BLYP	9
BOP	BOP	BOP	10

Funksionale volgens Statistiek (Bindingshoeke)			
F1	F2_1	F2_2	Rang
RPBE	PWC	VWN	1
PBE	VWN	PWC	2
BP	PW91	PBE	3
VWN-BP	PBE	PW91	4
PW91	BLYP	VWN-BP	5
BOP	HCTH	BP	6
BLYP	RPBE	RPBE	7
HCTH	VWN-BP	BLYP	8
PWC	BP	BOP	9
VWN	BOP	HCTH	10

B. Potensiële-energie-oppervlaktes

```
# Task parameters
Calculate Scan_PES
Opt_energy_convergence 2.0000e-005
Opt_gradient_convergence 4.0000e-003 A
Opt_displacement_convergence 5.0000e-003 A
Opt_iterations 1000
Opt_max_displacement 0.3000 A

# Scan PES Keywords
Scan_Option Optimization
SCAN_DIM_1
Distance 13 14 0 0 1.532810 3.000000 25

Symmetry off

# Electronic parameters
Spin_polarization restricted
Charge 0.0000
Basis dnp
Pseudopotential none
Functional gga(p91)
Aux_density octupole
Integration_grid medium
Scf_density_convergence 1.0000e-006
Scf_charge_mixing 0.2000
Scf_iterations 500
Scf_diis 6 pulay
Occupation fermi

# Print options
Print eigval_last_it

# Calculated properties
```

Figuur B.1: Invoerlêer vir berekening van PES in Material Studio 4.2.

Bedankings

Ek wil net baie dankie sê vir:

- ✓ Dr CGCE van Sittert, studieleier
- ✓ Prof HCM Vosloo, medestudieleier
- ✓ Prof HD Nelson vir die taalversorging
- ✓ Marié du Toit, my tweelingsuster, vir raad en ondersteuning
- ✓ Carin van der Merwe vir hulp met modellering en die Schrockdata
- ✓ Jan-Albert van den Berg vir die skryf van 'n program vir gebruik met PES-skanderings
- ✓ Prof Jan du Plessis, Statistiese konsultatiedienst, NWU vir die hulp met die standaardafwykings en gemiddelde
- ✓ CRB en NRF vir befondsing
- ✓ Die mense by die huis

Soli Deo Gloria

