Modellering en sintese van alisikliese fosfienverbindings as ligande

F.T.I. Marx

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

Studieleier: Dr. J.H.L. Jordaan
Medestudieleier: Prof. H.C.M. Vosloo

Desember 2007

Inhoudsopgawe

Inhoudsopgawe i
Afkortings v

1. Inleiding en Doel 1
1.1 Inleiding 1
1.2 Doel van die ondersoek 2
1.3 Literatuurverwysings 2

2. Literatuurstudie 5
2.1 Alkeenmetatese 5
2.2 Katalisators 6
2.3 Grubbs-prekatalisators 7
2.3.1 Struktuur en sintese 7
2.3.2 Meganisme 11
2.4 Fosfienverbindings 12
2.4.1 Inleiding 12
2.4.2 Struktuur 13
2.4.3 Alisikliese fosfien ligande 15
2.4.4 Algemene sintesemetodes 24
2.4.4.1 Gehalogeneerde fenielverbindings met fosfor 24
2.4.4.2 Grignard-tipe reaksies met fosfor 24
2.4.4.3 Diels-Alder-sintese van sikliese fosfienverbindings 25
2.4.4.4 Sintese van fosfienverbindings uit litiumsoute 30
2.5 Literatuurverwysings 31

3. Molekuulmodelleringstudie 35
3.1 Inleiding 35
3.2 Hardeware 38
3.3 Berekeningmetodes 39
3.3.1 Geometrieoptimisering 39
3.3.2 Oorgangstoestandsoektog 41
3.3.3 Frekwensieberekeninge 41
3.3.4 Konformasiesoektog 42
3.4 Modelleringsisteem en -notasies 43
3.5 Bevestiging van die berekeningsmetode 46

3.6 Inisiëringstap 47
3.7 Aktiveringstap 49
3.8 Katalitiese siklus 66
3.9 Literatuurverwysings 81

4. Eksperimentelestudie 83
4.1 Reagense 83
4.2 Eksperimentele Prosedures 83
4.2.1 Die sintese van 9-feniel-9-fosfabisiklo[4.2.1]nonatrieenoksied (**135**) 84
4.2.2 Die sintese van 9-feniel-9-fosfatrisiklo[4.2.1.$0^{2,6}$]nona-3,7-dieenoksied (**136**) 87
4.2.3 Die sintese van dichlorosikloheksielfosfienoksied (**140**) 89
4.2.4 Die sintese van diëtielsikloheksielfosfien (**142**) 90
4.2.5 Die reduksie van **140** na dichlorosikloheksielfosfien (**144**) 90
4.2.6 Die sintese van 9-sikloheksiel-9-fosfabisiklo[4.2.1]nonatrieenoksied (**146**) 91
4.3 Analises 93
4.3.1 Infrarooispektrometrie 93
4.3.2 Kernmagnetiese resonansspektroskopie 93
4.3.3 Massaspektrometrie 93
4.3.4 Smeltpunte 93
4.3.5 GC-MS 93
4.4 Literatuurverwysings 94

5. Samevatting en Gevolgtrekkings 95
5.1 Molekuulmodelleringstudie 95
5.1.1 Inisiëringstap 95
5.1.2 Aktiveringstap 96
5.1.3 Katalitiese siklus 97
5.2 Eksperimentelestudie 98
5.2.1 Die sintese van 9-feniel-9-fosfatrisiklo[4.2.1.$0^{2,6}$]nona-3,7-dieenoksied (**136**) 98
5.2.2 Die sintese van 9-sikloheksiel-9-fosfabisiklo[4.2.1]nonatrieenoksied (**146**) 104
5.3 Slotopmerkings 104
5.4 Literatuurverwysings 105

Opsomming 107

Summary 109

Bedankings 111

Bylaag A: Spektra 113
A.1 Infrarooispektra 113
A.2 Massaspektra 120
A.3 Kernmagnetieseresonasspektra 131

Afkortings

ΔE	energieverskil
ΔG	Gibbs vrye energie
§	onderafdeling
Ad	adamantiel
Ar	arielgroep
BuLi	butiellitium
^{13}C-KMR	koolstof-13-kernmagnetiese resonansspektroskopie
cc	*cis-cis* (gebruik om isomere aan te toon)
CM	alkeenkruismetatese, "alkene cross-metathesis"
COT	siklooktatetraeen,"cyclooctatetraene"
ct	*cis-trans* (gebruik om isomere aan te toon)
Cy	sikloheksielgroep, C_6H_{11}
Cy-kub	sikloheksiel-fosfahomokubaanderivaat van Grubbs 1 ($Ru(=CHPh)Cl_2(C_6H_{11}PC_8H_8)_2$
DFT	digtheidfunksionaalteorie, "density functional theory"
DME	dimetieleter
DN	dubbelnumeriese
DND	dubbelnumeries plus d-funksies
DNP	dubbelnumeries plus polarisasie
dtbpm	bis(di-ters-butielphosphaniel)metaan
EI	elektron impak-ionisasie
ESI	elektronsproei ionisasie
Et	etielgroep, CH_3CH_2
GGA	veralgemeende gradiënt gekorrigeerde funksionaal, "generalized gradient approximation functional"
GC	gaschromatografie, gaschromatograaf
Grubbs 1	Grubbs se eerste generasie katalisator ($Ru(=CHPh)Cl_2(PCy_3)_2$
^{1}H-KMR	protonkernmagnetiese resonansspektroskopie
HOMO	hoogste besette molekuulorbitaal, "highest occupied molecular orbital"
i	iso (gebruik om isomere aan te toon)
IR	infrarooispektrometrie
KHMDS	kaliumheksametieldisilasaan
KMR	kernmagnetiese resonansspektroskopie
k_{obs}	die waargenome tempobepalende konstante
L	ligand
LSG	lees- en skryfgeheue, "random access memory (RAM)"

LUMO	laagste onbesette molekuulorbitaal, "lowest unoccupied molecular orbital"
LST	lineêre-sinchroniese-oorgang, "linear synchronous transit"
LST/QST	lineêre-sinchroniese-oorgang/kwadratiese-sinchroniese-oorgang, "linear synchronous transit/quadratic synchronous transit"
M	sentrale metaalatoom
Me	metielgroep, CH_3
Mes	mesitielgroep, 2,4,6-$Me_3C_6H_2$
MS	massaspektrometrie
n	normaal (gebruik om isomere aan te toon)
NHC	N-heterosikliesekarbeen
o	*orto*
p	*para*
^{31}P-KMR	fosfor-31-kernmagnetiese resonansspektroskopie
3,3,1-PPBN	9-feniel-9-fosfabisiklo-[3.3.1]nonaan
4,2,1-PPBN	9-feniel-9-fosfabisiklo-[4.2.1]nonaan
PCy_3	trisikloheksielfosfien
PPh_3	trifenielfosfien
Ph	fenielgroep, C_6H_5
Ph-kub	feniel-fosfahomokubaanderivaat van Grubbs 1 ($Ru(=CHPh)Cl_2(C_8H_5PC_8H_8)_2$
Phobcat	9-sikloheksiel-9-fosfa-9*H*-bisiklononaanderivaat van Grubbs 1 ($Ru(=CHPh)Cl_2(C_6H_{11}PC_8H_{14})_2$
^{i}Pr	isopropiel, $CH(CH_3)_2$
PTA	1,3,5-triasa-7-fosfa-adamantaan
PW	*Perdew en Wang*
QST	kwadratiese-sinchroniese-oorgang, "quadratic synchronous transit"
R	alkielgroep
RCM	ringsluitingsmetatese, "ring-closing metathesis"
ROMP	ringopeningmetatesepolimerisasie, "ring-opening metathesis polimerization"
SCF	selfonderhoubare veld, "self-consistent field"
SVE	sentrale verwerkingseenheid, "central processing unit (CPU)"
t	ters of tersiêre
^{t}Bu	ters-butielgroep, $C(CH_3)_3$
tt	*trans-trans* (gebruik om isomere aan te toon)
TPPMS	natrium trifenielfosfien monosulfaat
THF	tetrahidrofuraan
TPPTS	trinatrium trifenielfosfien trisulfoon
vdW	Van der Waals

1. Inleiding en Doel

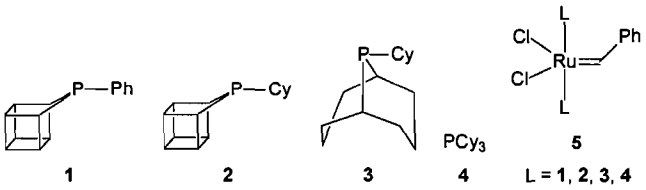
1.1 Inleiding

Fosfienverbindings word met groot sukses as ligande in die sintese van 'n verskeidenheid homogene katalisatorsisteme gebruik. Hidroformilering,[1-3] hidrogenering[4] en hidrosianering[5] is maar 'n paar voorbeelde waar fosfienmetaalkomplekse as katalisators gebruik word. Fosfiene is bruikbaar in homogene katalise as gevolg van die vermoë van fosfiene om lae oksidasietoestande van metaalatome te stabiliseer.[6] Die oplosbaarheid van metaalkomplekse in 'n wye verskeidenheid organiese oplosmiddels word ook deur fosfiene bevorder.[6] Deur die substituente op die fosforligande te verander word opmerklike verskille in die fosforligande en die eienskappe van hulle oorgangsmetaalkomplekse waargeneem.[7]

Alisikliese koolwaterstowwe beskik oor 'n driedimensionele koolwaterstofskelet wat die steriese volume van alisikliese fosfienligande kan verhoog deurdat die totale molekuul 'n meer driedimensionele ruimtelike struktuur verkry. Alisikliese koolwaterstofverbindings is ook baie stabiel wat daartoe kan lei dat alisikliese fosfienligande die katalisator verder stabiliseer.[8-11]

Die kommersieel beskikbare Grubbs eerste generasie katalisator ($Ru(=CHPh)Cl_2(PCy_3)_2$, Grubbs 1) (**5** (L = **4**)) bevat die sterk elektronskenkende groep PCy_3 (**4**).[12] Die Ru-alkilideen gedeelte is nie so nukleofilies soos die alkilidene in Schrock-tipe komplekse nie.[12] Die vyfkoördinaat, 16-elektronmetaalkern is baie stabiel ten opsigte van water, suur en baie ander funksionele groepe. Die Grubbs 1 katalisator is baie bruikbaar in ringopeningmetatesepolimerisasie en ringsluitingmetatese.[12] In 'n onlangse publikasie deur Forman *et al.*[13] word die alisikliese fosfienverbinding **3** as 'n nuwe ligand vir die Grubbs 1 katalisator gerapporteer.[14-16] Katalisator **5** (L = **3**) is op verskeie metatesereaksies getoets en daar is gevind dat dit meer stabiel is by hoër temperature en ook hoër aktiwiteit, beter selektiwiteit en korter reaksietye vertoon het.[13] Die sukses van die alisikliese fosfienverbinding **3** as 'n ligand vir Grubbs-tipe katalisatorsisteme dien as motivering om ander alisikliese fosfienverbindings wat as ligande vir Grubbs 1 kan optree te ondersoek.

Katz *et al.*[17,18] het in 1970 die sintese van verbinding **1** gerapporteer. Die verbinding is stabiel omdat aanvallende basisgroepe aan die fosforatoom bind en nie die koolstofskelet aanval nie.[19] Fosforderivate **1** en **2** behoort soortgelyke eienskappe as **3** te vertoon as dit in die Grubbs-tipe katalisatorsisteem gebruik word.



Figuur 1.1 Die verskillende ligande van **5**.

1.2 Doel van die ondersoek

Slegs beperkte aandag is aan alisikliese fosfienverbindings gegee wat as ligande vir die Grubbs-tipe katalisatorsisteem kan optree. Die eerste doel van hierdie studie is om alisikliese fosfienverbindings in die literatuur te identifiseer wat moontlik in die Grubbs-tipe katalisatorsisteem gebruik kan word. 'n Verskeidenheid algemene sintesemetodes van fosfienverbindings in die literatuur sal ook ondersoek word.

Molekuulmodellering is die laaste paar jaar suksesvol gebruik vir die bestudering van chemiese reaksies wat deur oorgangsmetale gekataliseer word.[20-22] Molekuulmodellering bied 'n kragtige metode om die sintese van alisikliese fosfiene en die katalitiese reaksiemeganisme van alkeenmetatese, waar ruteniumkarbene gebruik word, vooraf te ondersoek. Volledige teoretiese studies op die Grubbs-tipe katalisatorsisteem is beperk.[21,22] Die tweede doel van hierdie studie is om die volledige katalitiese siklus van die katalisatorsisteme **5** (L = **1**, **2**, **3**) met molekuulmodellering te ondersoek om te bepaal of die fosfienverbindings **1** en **2** soos **3** geskikte ligande vir die Grubbs-tipe katalisatorsisteem sal wees.

Verbindings **1** en **2** is nog nie as ligande vir Grubbs-tipe katalisatorsisteme gebruik nie. Verbinding **2** is ook nog nie in die literatuur gerapporteer nie. Die derde doel van hierdie studie is om uit die sintese metode van **1**[17,18] 'n metode te ontwikkel om verbinding **2** te sintetiseer. Verbindings **1** en **2** se sintese, en karakterisering, met behulp van infrarooispektrometrie, massaspektrometrie en kernmagnetiese resonansspektroskopie, sal uitgevoer word.

1.3 Literatuurverwysings

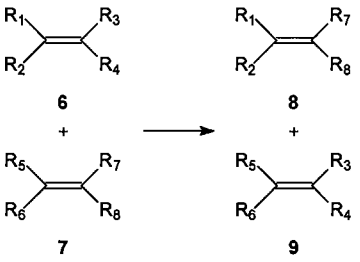
1. A. Buhling, P.C.J. Kamer en P.W.N.M. van Leeuwen, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1995, **98**, 69
2. A. Buhling, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen en J.W. Elgersma, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1997, **116**, 297

3. M. Tanaka, T. Hayashi en I. Ogata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1977, **50**, 2351
4. B. Cornils en E. Wiebus, *Chemtech*, 1995, **25**, 33
5. W. Goertz, W. Keim, D. Vogt, U. Englert, M.D.K. Boele, L.A. van den Veen, P.C.J. Kamer en P.W.N.M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 2981
6. F.A. Cotton en G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons (New York), 1988, p. 35-83
7. C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 1977, **77**, 313
8. E. Osawa en O. Yonemitsu, *Carbocyclic cage compounds*, VCH (New York), 1992
9. J.H.L. Jordaan, *Die Sintese van Geselekteerde C_{11}-tetrasikliese aminosuurderivate*, Ph.D.-proefskrif, PU vir CHO, 2005
10. C.E. Read, *Die Sintese van Tioonderivate van Pentasiklo[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]undekaan*, Ph.D.-proefskrif, PU vir CHO, 2003
11. J. Roshcer, *Die Sintese en Chemie van Tetrasiklo[6.3.0.0^{4,11}.0^{5,9}]undek-2-een-6-oon*, (M.Sc.-verhandeling), PU vir CHO, 1998
12. R.H. Grubbs, *Handbook of Metathesis*, Wiley-VCH (Duitsland), 2003
13. G.S. Forman, A.E. McConnell, M.J. Hanton, A.M.Z. Slavin, R.P. Tooze, W. Janse van Rensburg, W.H. Meyer, C. Dwyer, M.M. Kirk en D.W. Serfontein, *Organometallics*, 2004, **23**, 4824
14. P. Schwab, M.B. France and J.W. Ziller, R.H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 2039.
15. P. Schwab, M.B. France and J.W. Ziller, R.H. Grubbs, *Angew. Chem.*, 1995, **107**, 2179
16. P. Schwab, R.H. Grubbs and J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 100
17. T.J. Katz, J.C. Carnahan, Jr., G.M. Clarke en N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 734
18. T.J. Katz, C.R. Nicholson en C.A. Reilly, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 3832
19. E.W. Turnblom en T.J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 4065
20. O.M. Aagaard, R.J. Meier en F. Buda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 7174
21. M. Jordaan, P. van Helden, C.G.C.E. van Sittert en H.C.M. Vosloo, *J. Mol. Catal A: Chem.*, 2006, **254**, 145
22. M. Jordaan, *Experimental and theoretical investigation of new Grubbs-type catalysts for the metathesis of alkenes*, NWU, Ph.D.-proefskrif, 2007

2. Literatuurstudie

2.1 Alkeenmetatese

Metatese is 'n bimolekulêre reaksie wat die uitruil van bindings tussen twee chemiese verbindings wat reageer behels en tot die vorming van produkte met soortgelyke of identiese bindingtipes lei.[1] Om te illustreer: twee chemiese verbindings AB en CD reageer om die produkte AD en CB te gee. Die chemiese verbindings kan of ionies of kovalent wees. Alkeenmetatese is 'n reaksie tussen twee verbindings wat dubbelbindings bevat.[2] Die dubbelbindings van die koolstofatome word gebreek en herverdeel tussen die twee verbindings om twee nuwe verbindings wat dubbelbindings bevat te produseer (**Skema 2.1**).[2,3] Die vorming van 'n *cis*- of 'n *trans*-isomeer word deur die oriëntasie wat die verbindings aanneem as hulle koördineer aan die katalisator bepaal, asook die steriese eienskappe van die substituente op die dubbelbinding van die nuwe verbinding wat vorm. Die katalisators wat deur Richard R. Schrock en die deur Robert H. Grubbs ontwikkel is, is effektief vir die reaksie.[2,3]



Skema 2.1 Die alkeenmetatese van **6** en **7** om **8** en **9** te lewer.

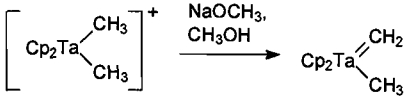
Die alkeenmetatesereaksie is vir die eerste keer in die 1950's waargeneem.[4,5] In 1971 het Chauvin en Hérisson voorgestel dat die reaksie deur 'n metaalkarbeen geïnisieer word, wat dan met 'n alkeen reageer om 'n nuwe alkeen en 'n nuwe metaalkarbeen te vorm.[4,5] Verbeterings in die aktivering van die metaalkarbeen het daartoe gelei dat die reaksie meer gebruik is. Schrock en Grubbs was leiers in die ontwikkeling van katalisators wat alkeenmetatese uitgebrei het.[5] Schrock se molibdeenkatalisators en Grubbs se ruteniumkatalisators het die gebruik van alkeenmetatese vir chemici vergemaklik, omdat die katalisators maklik is om te gebruik. Die bydra van Yves Chauvin, Richard R. Schrock en Robert H. Grubbs tot alkeenmetatese is in 2005 herken toe hulle as die wenners van die Nobelprys vir Chemie aangewys is.[5]

2.2 Katalisators

Heterogene katalise beskryf katalise waar die katalisator in 'n ander fase (gas, vaste stof of vloeistof) as die reagense is.[6] Homogene katalise beskryf katalise waar die katalisator in dieselfde fase as die reagense is.[6] Dit is die teenoorgestelde van heterogene katalise. Twee vloeistowwe kan in verskillende fases wees. Die petrochemiese alkileringsproses is 'n voorbeeld van heterogene katalise ten spyte daarvan dat beide die katalisator (suur) en reagense (koolwaterstowwe) vloeistowwe is.[6] Die hidrolise van esters is 'n voorbeeld van homogene katalise, alle reagense en die katalisator is opgelos in water: $CH_3CO_2CH_3(aq) + H_2O(\ell) \leftrightarrow CH_3CO_2H(aq) + CH_3OH(aq)$ – met H^+ as katalisator. Hidroformulering, Ziegler-Natta polimerisasie, waterstofoordrag katalise, hidrogenering en C-H aktivering is voorbeelde van homogene katalise waar metaalkomplekse as katalisators gebruik word. Homogene katalisators kan in twee hoof kategorieë verdeel word: swak gedefinieerde prekatalisators (Ziegler-Natta) en goed gedefinieerde prekatalisators (Schrock en Grubbs).

'n Ziegler-Natta-katalisator is 'n reagens wat in die produksie van onvertakte, stereoreëlmatige vinielpolimere gebruik word.[7] Ziegler-Natta-katalisators is tipies op titaanchloried en organometaal trialkielaluminium verbindings gebaseer, byvoorbeeld $(CH_3)_6Al_2$.[8] Ziegler-Natta-katalisators word gebruik om terminale alkene te polimeriseer, $nRCH{=}CH_2 \rightarrow -[RCH\text{-}CH_2]_n-$. Die 1963 Nobelprys vir Chemie is aan Karl Ziegler, vir sy ontdekking van die titaan gebaseerde katalisator, en Giulio Natta, vir die gebruik van die katalisator om stereoreëlmatige polimere te berei, toegeken.[8]

Die eerste nukleofiele karbeenkompleks is deur Schrock berei in 'n poging om 'n homoleptiesetantalium(V)alkyn te berei.[9] Schrock-karbeenkomplekse word gewoonlik deur 'n vroeë oorgangsmetaal in 'n hoë oksidasietoestand met sterk skenker en swak π-ontvanger ligande gekarakteriseer (**Skema 2.2**). Schrock-karbeenkomplekse is bekend vir hulle aktiwiteit in alkeenmetatese[10-12] en hulle vermoeë om as plaasvervangers vir fosforyliede in die Wittig reaksie op te tree.[13] Schrock en medewerkers het wolfram en molibdeen alkilideenkomplekse ontwikkel.[14]



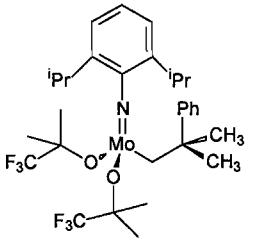
10 **11**

Skema 2.2 Sintese van 'n tipiese Schrock-karbeenkompleks (**11**).

Schrock-karbeenkomplekse tree as nukleofiele op as gevolg van die gedeeltelike negatiewe lading wat op die karbeenkoolstofatoom voorkom, as gevolg van die polarisasie van die elektrone wat

tussen die elektropositiewe metaal en 'n meer elektronegatiewe karbeenkoolstofatoom gedeel word.[15]

Tydens metatesereaksies is Schrock se karbeenkatalisators baie aktief.[10,11,14] Schrock het verskeie katalisators ontwikkel, maar die belangrikste is die arielimidokomplekse (die imidoligande word ook na verwys as imiede of nitrene) van molibdeen met die algemene formule $(Ar'N)(RO)_2Mo=CHR'$, waar Ar' tipies 2,6-diisopropielfeniel is, R' 'n verskeidenheid ligande is en R neopentiel (Np) of neofiel (CH_2CMePh) is (**Figuur 2.1**). Die katalisators is baie reaktief en voer metatese op meer as 1000 ekwivalente *cis*-2-penteen per een ekwivalent katalisator uit. Nog 'n voordeel van die katalisators is dat hulle reaktiwiteit aangepas kan word.[10,11,14]



12

Figuur 2.1 Kommersieel beskikbare Schrock-karbeenkompleks (**12**).

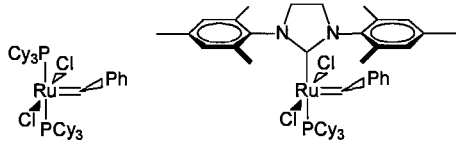
Schrock[14] en Grubbs[16] se katalisators is stabiel ten opsigte van 'n wye verskeidenheid funksionele groepe, maar die gemak waarmee Grubbs se katalisators in die lug gehanteer kan word maak dit vir chemici meer bruikbaar. Homogene katalise sal dus verder ondersoek word deur slegs die Grubbs-tipe prekatalisator te bestudeer.

2.3 Grubbs-prekatalisators

2.3.1 Struktuur en sintese

Die Grubbs 1 katalisator is 'n oorgangsmetaal karbeenkompleks vernoem na die chemikus wat dit eerste gesintetiseer het, Robert H. Grubbs. Die Ru-alkilideen gedeelte is nie so nukleofilies soos die alkilidene in Schrock-tipe komplekse nie.[2] Die vyfkoördinaat, 16-elektronmetaalkern is baie stabiel ten opsigte van water, suur en baie ander funksionele groepe. Daar is twee generasies van die katalisator soos vertoon in **Figuur 2.2**.[2,3] Grubbs se katalisators verdra ander funksionele

groepe op die alkene en is versoenbaar met 'n wye reeks oplosmiddels wat in teenstelling met ander alkeenmetatesekatalisators is.[17] Daarom is Grubbs se katalisators baie veelsydig.



13 **14**

Figuur 2.2 Die Grubbs 1 (**13**) en Grubbs 2 (**14**) katalisators.

Grubbs 1 word gereeld in organiese sintese gebruik om alkeenkruismetatese (CM), ringopeningsmetatesepolimerisasie (ROMP) en ringsluitingsmetatese (RCM) te bewerkstellig. Dit word maklik vanaf $RuCl_2(PPh_3)$, fenieldiasometaan en trisikloheksielfosfien in 'n een stap sintese berei.[16,18] Grubbs 1 is 'n relatiewe stabiele kompleks in lug wat die hantering daarvan vergemaklik.

Grubbs 1 het in die ruimtevaartindustrie 'n interessante gebruik gevind.[19] 'n Ruimtetuig se romp moet van 'n baie sterk materiaal gemaak word, maar met die verloop van tyd kan klein mikrokrakies in die struktuur vorm. 'n Nuwe materiaal met die potensiële toepassing in die konstruksie van ruimtetuie se rompe bevat Grubbs 1 asook kapsules disiklopentadieen, wat ringopeningsmetatesepolimerisasie kan ondergaan.[19] Wanneer 'n kraak in die romp vorm word die kapsules gebreek en kom die inhoud in kontak met Grubbs 1 wat die disiklopentadieen polimeriseer en die kraak seel.

Grubbs 2 het dieselfde gebruike in organiese sintese as Grubbs 1, maar met hoër aktiwiteit.[2,3] Die katalisator is ook lug stabiel en word maklik vanaf Grubbs 1 en alkoksi-beskermde 1,3-dimesitiel-4,5-dihidroïmidasool-2-ilideen gesintetiseer.[18] Die ligand is 'n N-heterosiklieseкarbeen (NHC) en die rutenium is nou aan twee karbeengroepe gekoördineer. Beide generasie katalisators is kommersieel beskikbaar.

'n Verskeidenheid derivate van **13** bevattend monodentaat en/of chelerende N-, O-, P- en Cl-skenkerligande is berei en as katalisators vir alkeenmetatesereaksies ondersoek.[2] In baie gevalle vertoon die komplekse verbeterde eienskappe (verhoogde katalitiese aktiwiteit, verhoogde termiese stabiliteit, hoër funksionele groep toleransie, ens.) ten opsigte van Grubbs 1. Geen van die komplekse het **13** vervang in terme van algehele beskikbaarheid en bruikbaarheid nie.[2]

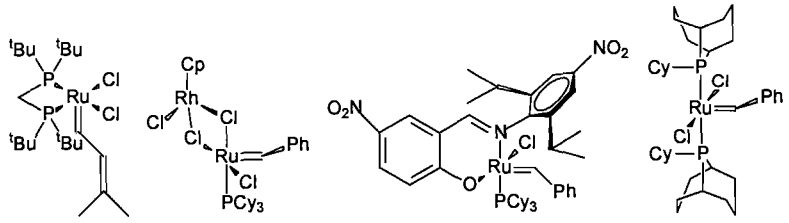
'n Eerste klas van veranderde Grubbs 1 alkeenmetatesekatalisators bevat die gecheleerde bis-fosfienligand, bis(di-ters-butielphosphaniel)metaan (dtbpm) (verteenwoordig deur **15** in **Figuur 2.3**).[2] Die komplekse se samestelling is soortgelyk aan **13**, hulle bevat twee steries lywige en elektronskenker fosfiene en twee chloriedligande. Die *cis*-oriëntasie en die chelerende aard van die dtbpm-ligand lei tot 'n dramatiese afname in metateseaktiwiteit.[2]

'n Volgende klas veranderde Grubbs 1 katalisatorsisteem is die chloorgebrugde bimetaalkompleks (**16**) (**Figuur 2.3**). Kompleks **16** en die se derivate, bevattend (*p*-simeen)$RuCl_2$ en (*p*-simeen)$OsCl_2$ brugeenhede, vorm uit die reaksie van **13** met 'n 0.5 ekwivalent van $[(L)MCl_x]_2$ (waar L = *p*-simeen, M = Rh, Os of Ru).[2] Die komplekse vertoon hoë reaktiwiteit ten opsigte van sikliese en asikliese alkeensubstrate en voer ringopeningsmetatesepolimerisasie van siklooktadieen tot 80 keer vinniger as **13** uit. Alkeenmetateseaktiwiteit verhoog as die brugmetaal vanaf Ru na Rh gevarieer word. Die rol van die sekondêre metaalkern is om elektrondigtheid vanaf die brugchlooratome te onttrek.[2] Die waargenome tendens van aktiwiteit (k_{obs} (ROMP) Ru ~ Os < Rh) stem met die toenemende elektronegatiwiteit van die metale ooreen.

Die derde klas veranderde Grubbs 1 alkeenmetatesekatalisators word deur die bidentate Schiff-basis ruteniumadduk **17** geïllustreer (**Figuur 2.3**). Kompleks **17** en sy derivate word geredelik vanaf die reaksie van **13** met die talliumsout van die Schiff-basis ligande berei.[2] Die merkwaardigste kenmerk van die ruteniumsout addukte is hulle hoë stabiliteit ten opsigte van beide lug/vog en termolise.[2] Alhoewel **17** en sy derivate oor die algemeen nie by kamertemperatuur so reaktief vir alkeenmetatese is nie, neem hulle reaktiwiteit dramaties by verhoogde temperature toe.

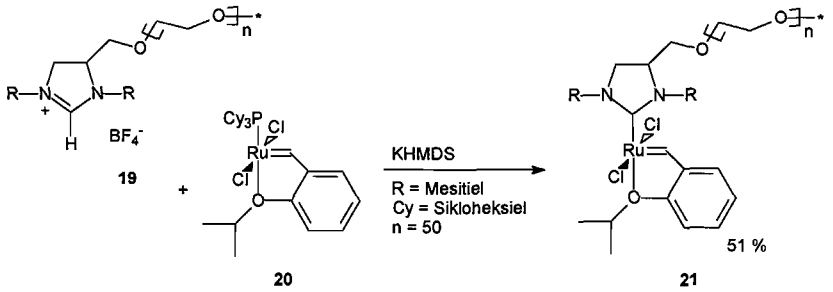
In 2004 het Forman *et al.*[20] kompleks **18** (**Figuur 2.3**) as 'n nuwe derivaat van Grubbs 1 gerapporteer.[16,21] Volgens Forman *et al.*[20] was **18** tydens verskeie metatesereaksies by hoër temperature meer stabiel as **13**. As gevolg van die beter stabiliteit het die katalisator (**18**) hoër aktiwiteit, beter selektiwiteit en korter reaksietye vertoon.

In die eerste generasie Hoveyda-Grubbs katalisator (**20**) is een van die fosfienligande vervang met 'n isopropieloksigroep wat aan die benseenring gebind is.[2,3] Die komplekse bied die voordeel dat hulle dieselfde aktiewe spesie – $(PCy_3)(Cl_2)Ru{=}CHR'$ – as katalisator **13** produseer, terwyl hulle baie hoë stabiliteit ten opsigte van vog en lug vertoon.[2] Kompleks **20** inisieer amper 30 keer stadiger as **13**. Die stadige inisiëring is moontlik as gevolg van die ongunstige dissosiasie van die gecheleerde eter ligand as gevolg van chelaat effekte.[2] In een studie is 'n wateroplosbare Grubbs-tipe katalisator (**21**) berei deur 'n poliëtileenglikolketting aan die imidasoolgroep te bind (**Skema 2.3**).[22] Die wateroplosbare katalisator word gebruik om ringsluitingsmetatese op 'n dieen (**22**) in 'n waterige medium uit te voer (**Skema 2.4**).



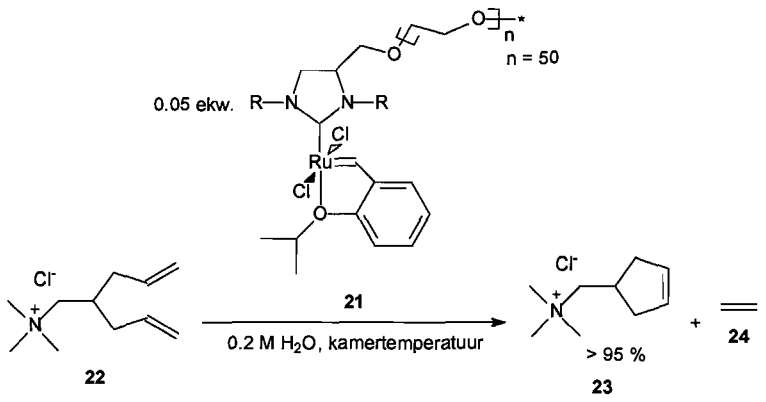
15 16 17 18

Figuur 2.3 Veranderde Grubbs **1** katalisatorsisteme.



19 20 21

Skema 2.3 Die bereiding van 'n wateroplosbare Grubbs-tipe katalisator (**21**).

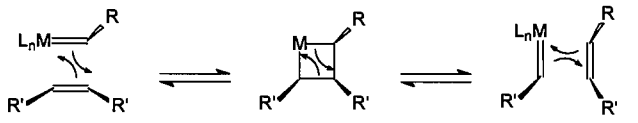


22 21 23 24

Skema 2.4 Die ringsluitingsmetatese van 'n wateroplosbare ammoniakdieensout.

2.3.2 Meganisme

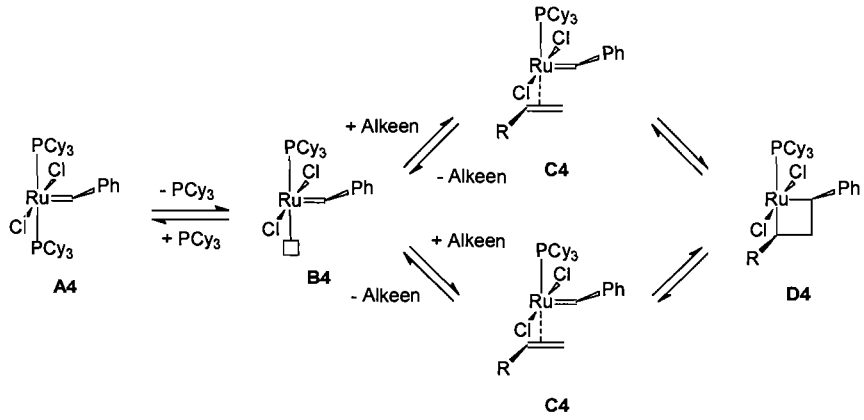
Die algemeen aanvaarde meganisme vir die alkeenmetatesereaksie is deur Chauvin voorgestel en behels 'n [2 + 2]-sikloaddisiereaksie tussen 'n oorgangsmetaal alkilideenkompleks en die alkeen om 'n intermidiêre metallosiklobutaanring te vorm (**Skema 2.5**).[23,24] Die metallosiklobutaan breek dan op in die teenoorgestelde manier as tydens die vorming om 'n nuwe alkilideen en 'n nuwe alkeen te lewer. As die reaksie genoegsaam herhaal word sal 'n ewewigsmengsel van alkene verkry word.[23,24] Sulke sikloaddisies tussen twee alkene om siklobutane te lewer is simmetrie verbode in die grondtoestand en vind slegs fotochemies plaas. Die teenwoordigheid van d-orbitale op die metaalalkilideenfragment breek die simmetrie en gevolglik vind die reaksie maklik plaas.[25]



25 **26** **27**

Skema 2.5 'n [2 + 2]-sikloaddisie tussen 'n oorgangsmetaalalkilideenkompleks en die alkeen.

Die algemene katalitiese siklus van Grubbs 1 (**A4**) word in **Skema 2.6** uitgebeeld. Die eerste stap, katalisatorinisiëring, behels dissosiasie van een PCy_3 ligand om die hoogs reaktiewe intermidiêr **B4** te lewer.[2] In 'n tweede stap reageer **B4** met 'n alkeen om die monofosfien/alkeen kompleks **C4** te lewer. In 'n derde stap koppel die alkeen en alkilideenligand binne die koördinasie sfeer van die rutenium om die metallosiklobutaanring **D4** te lewer.[2] Die metallosiklobutaanring kan ontbind om 'n nuwe alkeen en 'n nuwe alkilideen te lewer, of dit kan afbreek en die oorspronklike uitgangstowwe lewer. Die volledige alkeenmetatese meganisme van Grubbs 1 sal in diepte deur middel van molekuulmodellering in **Hoofstuk 3** ondersoek word.



Skema 2.6 Die algemene katalitiese siklus van Grubbs 1 (**A4**).

2.4 Fosfienverbindings

2.4.1 Inleiding

In 1669 het 'n sakeman van Hamburg, Henning Brandt, vir goud in gekonsentreerde urine gesoek.[26] Hy het 'n vreemde luminessensie waargeneem wat ons nou weet van fosfor afkomstig was. Drie eeue na fosfor se ontdekking word fosfor in alle velde van die Chemie en Biochemie gebruik.[26]

In koördinasiechemie word 'n ligand beskryf as 'n groep wat elektrone kan skenk of kan ontvang.[27] Fosfiene word wyd as ligande in oorgangsmetaalkomplekse gebruik. Die oplosbaarheid van metaalkomplekse in 'n wye verskeidenheid organiese oplosmiddels word deur fosfiene bevorder.[27] Die meeste fosfiene is nie oplosbaar in water nie, alhoewel wateroplosbare fosfiene tussen die gesulfoneerde fenielfosfiene en piridielfosfiene voorkom.[28-31] Fosfiene is bruikbaar in homogene katalise as gevolg van die vermoë van fosfiene om lae oksidasietoestande van metaalatome te stabiliseer.[27] So byvoorbeeld, word asimmetriese fosfiene vir stereoselektiewe katalise ontwerp.[27] Hidroformilering,[30-32] hidrogenering[28] en hidrosianering[33] is voorbeelde van reaksies waar fosfienmetaalkomplekse as katalisators gebruik word.

Om die rol van fosfiene in oorgangsmetaalkomplekse beter te verstaan sal fosfiene onder die volgende hoofde bespreek word:

- Struktuur,
- Alisikliese fosfienligande,
- Algemene sintesemetodes.

2.4.2 Struktuur

Tot 1950 het alle organofosforverbindings wat gerapporteer is, of drie atome of vier atome direk aan die fosfor gebind gehad.[34] Die verbindings was onderskeidelik as trikovalent (trivalent) of tetrakovalent (tetravalent, soms pentavalent as die fosforielgroep, P=O, teenwoordig was) beskryf. In die laaste drie dekades is verbindings met een, twee, vyf en ses atome wat aan die fosforatoom gebind is ontdek. Om die nuwe verbindings te klassifiseer word daar eers 'n koördinasiegetal, wat 'n aanduiding van die aantal sigmabindings wat aan die fosforatoom gebind is, aan die fosfor toegeken.[34] Dus word R_3P fosfiene, wat vroeër as trikovalent beskryf is, nou as 3-koördinaatverbindings beskryf. Die koördinasiegetal word deur die Griekse letter sigma en 'n boskrif beskryf. 'n Fosfien word dus as σ^3 beskryf. Die Griekse letter lambda word gebruik om die totale aantal bindings, insluitend π-bindings, te beskryf en stel dus die valensie van fosfor voor. Die algemene fosfiene word dus meer volledig as $\sigma^3\lambda^3$ beskryf. In **Tabel 2.1** word 'n organisatoriese uitleg vir organofosforverbindings verskaf.[34] Enige verbinding met 'n sigmagetal <3 word as lae koördinasie geklassifiseer en enige verbinding met 'n lambdagetal van 5 maar 'n sigmawaarde <4 word ook as 'n lae koördinasieverbinding geklassifiseer.[34]

Tabel 2.1 Die organisasie van verskeie algemene organofosforverbindings[34]

Beskrywing	Struktuur	Naam van klas
	A. Koördinasiegetal 1	
$\sigma^1\lambda^1$	R-P	Fosfinidene
$\sigma^1\lambda^3$	R-C≡ P	Fosfaalkyne
	B. Koördinasiegetal 2	
$\sigma^2\lambda^3$	R_2C=PR	Fosfaalkene
	RO-P=O	Oksofosfiene
	R-P=S	Tioksofosfiene
	R-N=P	Iminofosfine
	RP=PR	Difosfene
$\sigma^2\lambda^2$	R_2P^+	Fosfeniumkatione
	C. Koördinasiegetal 3[a]	
$\sigma^3\lambda^3$	R_3P	*Fosfiene*
	RPX_2	Alkielfosfoniesedihaliede
	R_2PX	Dialkielfosfiniesehaliede
	$RP(OR)_2$	Dialkielfosfoniete
	$(RO)_3P$	Trialkielfosfiete
$\sigma^3\lambda^5$	$R\text{-}PO_2$	Dioksofosforane
	$RO\text{-}PO_2$	Alkielmetafosfate
	$RP(O)(=CH_2)$	Metileenoksofosforane
	$RP(=CR_2)_2$	Bis(metileen)fosforane
	D. Koördinasiegetal 4[a]	
$\sigma^4\lambda^4$	R_4P^+	Fosfoniumione
$\sigma^4\lambda^5$	$RP(O)(OH)_2$	Fosfoonsure
	$R_2P(O)(OH)$	*Fosfiensure*
	$R_3P(O)$	Fosfienoksiede
	$RO\text{-}P(O)(OH)_2$	Alkielfosfate
	$(RO)_2P(O)(OH)$	Dialkielfosfate
	$(RO)_3P(O)$	Trialkielfosfate
	E. Koördinasiegetal 5[b]	
$\sigma^5\lambda^5$	R_5P	Fosforane
	F. Koördinasiegetal 6[b]	
$\sigma^6\lambda^6$	R_6P^-	Geen algemene naam

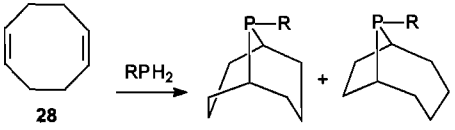
[a] Om die voorstelling te vereenvoudig is die baie strukturele moontlikhede waar S, Se of RN= vir (O) kan vervang en RS of R_2N vir RO kan vervang nie aangedui nie.

[b] RO, RS, R_2N en halogene kan R vervang.

2.4.3 Alisikliese fosfienligande

Deur die substituente op die fosforligande te verander word opmerklike verskille in die fosforligande en die eienskappe van hulle oorgangsmetaalkomplekse waargeneem.[35] Voor 1970 is dit hoofsaaklik aan elektroniese effekte met 'n paar verwysings na steriese effekte toegeskryf. Sedertdien het verskeie artikels verskyn wat toon dat steriese effekte net so belangrik soos elektroniese effekte is en dat dit selfs in sekere gevalle oorheers.[35] Deur dit in gedagte te hou kan bestaande en potensiële ligande bestudeer word.

Verbinding **29** (met R = Ph) is in 1966 deur Shell in die hidroformilering van alkene gebruik.[36] 'n Laboratorium sintese vir **29** en **30** (R = H) is in 1985 deur Harris en Pretzer[37] gerapporteer (**Skema 2.7**). Die verhouding van **29** tot **30** is 2:1 wat ontstaan as gevolg van die 1,5- en 1,4-addisie van PH_3 aan 1,5-siklooktadieen (**28**).[37] Die mengsel kan effektief deur die metode van Downing *et al.*[38] geskei word, wat 'n reeks hidrofosfinatering/dehidrofosfinatering stappe behels.

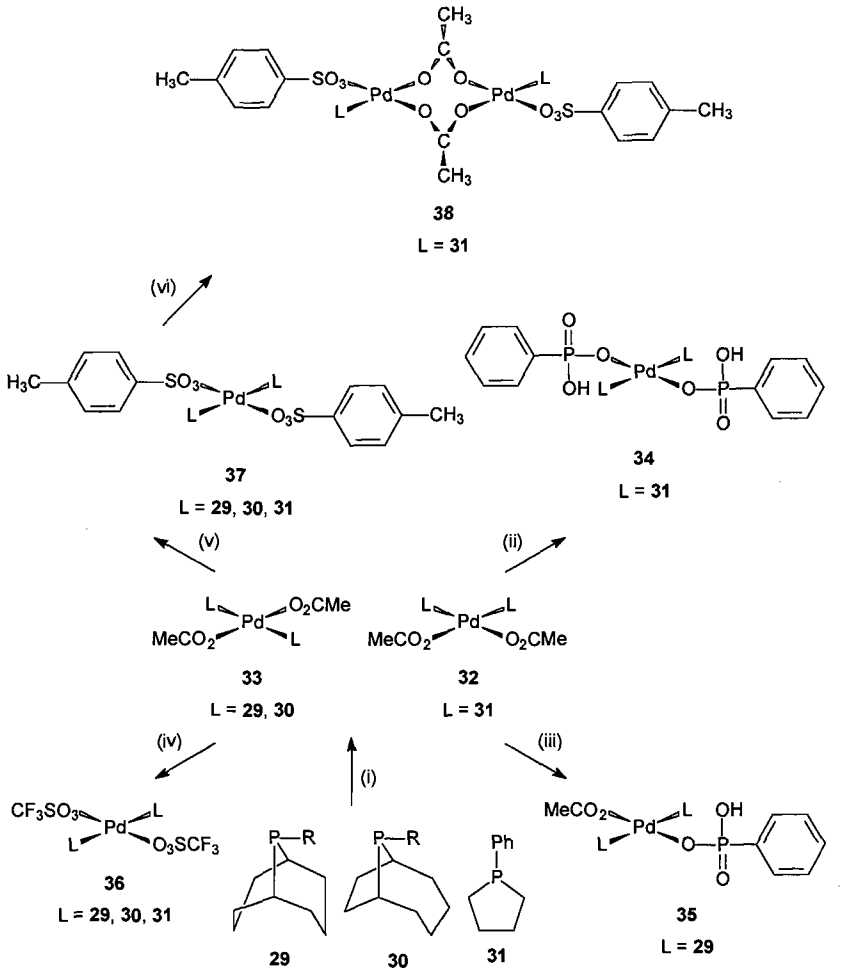


28
R= H, Ph

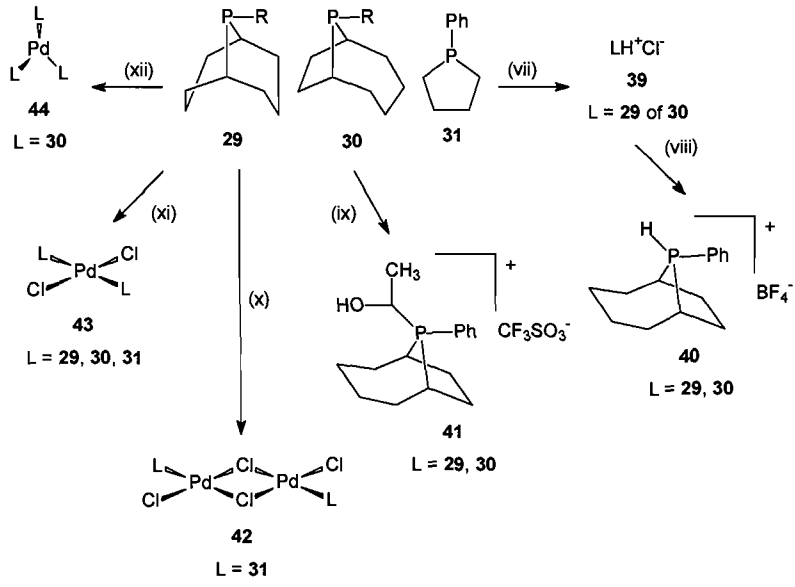
29 **30**

Skema 2.7 Die sintese van **29** en **30** vanaf **28**.

Verbindings **29** (met R = Ph) en **30** (met R = Ph) is in 1997 deur Coles *et al.*[39] gebruik vir die *sintese en karakterisering van verskeie palladium(II)komplekse. Die reduksie van* $[Pd^{II}(O_2CMe)_2(4,2,1\text{-PPBN})_2]$ (4,2,1-PPBN = 9-feniel-9-fosfabisiklo-[4.2.1]nonaan (**30**)) na $[Pd^0(4,2,1\text{-PPBN})_3]$ in metanoliese oplossings vind aansienlik vinniger plaas as die ooreenstemmende reduksie van die 3,3,1-PPBN (3,3,1-PPBN = 9-feniel-9-fosfabisiklo-[3.3.1]nonaan (**29**)) analoog wat belangrike implikasies vir katalise kan hê. Sistematiese strukturele vergelykings van PPBN komplekse dui daarop dat daar distorsies in die 4,2,1-PPBN komplekse is wat nie so opmerklik in die 3,3,1-PPBN analoë is nie.[39] Die distorsies mag as 'n moontlike verklaring van die reduksietempo verskil tussen 3,3,1-PPBN en 4,2,1-PPBN komplekse dien. Die sintese van palladiumkomplekse en fosfoniumsoute word in **Skema 2.8** en **Skema 2.9** uitgebeeld.

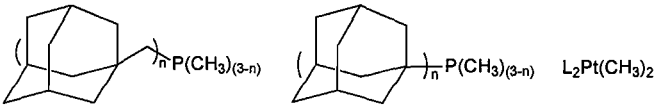


Skema 2.8 Die sintese van palladiumkomplekse en fosfoniumsoute (R = Ph).
(i) $[Pd(O_2CMe)_2]$:2L, PhMe;
(ii) $2PhP(O)(OH)_2$:1$[Pd(O_2CMe)_2L_2]$, MeOH;
(iii) $2PhP(O)(OH)_2$:1$[Pd(O_2CMe)_2L_2]$, MeOH;
(iv) $2CF_3SO_3H$:1$[Pd(O_2CMe)_2L_2]$, PhMe;
(v) $2MeC_6H_4SO_3H$:1$[Pd(O_2CMe)_2L_2]$, PhMe;
(vi) $2MeCO_2H$, $2MeC_6H_4SO_3H$:1$[Pd(O_3SC_6H_4Me)_2L_2]$, PhMe.



Skema 2.9 Die sintese van palladiumkomplekse en fosfoniumsoute (R = Ph).
(vii) 1HCl:0.5L, EtOH; (viii) 1.5$AgBF_4$:1L, THF;
(ix) 1$PdCl_2$:2$Ag(O_3SCF_3)$:2L, EtOH, 80 °C;
(x) 1$[PdCl_2(NCPh)_2]$:1L, PhMe;
(xi) 1$[PdCl_2(NCPh)_2]$ of 1$PdCl_2$:2L, PhMe;
(xii) 1$K_2[PdCl_4]$:2KOH:3.5L, EtOH, refluks 20 min.

'n Literêre voorbeeld van 'n sikliese fosforverbinding wat aan 'n oorgangsmetaal gebind is, is in 1987 deur Hackett en Whitesides[40] gerapporteer. Dimetielbis(trialkielfosfien)platinum(II)komplekse met gemengde fosfienligande, $R_nP(CH_3)_{3-n}$ (R = 1-adamantielmetiel, 1-adamantiel; n = 1-3) is gerapporteer (**Figuur 2.4**). Daar is gehoop dat die komplekse meer bestand sou wees tot intramolekulêre reaksies as organoplatinumkomplekse wat oor alkielgroepe, soos byvoorbeeld trialkiel- en triarielfosfiene, besit. Hulle het die sintese van die fosfiene **45-47** en die dimetielbis(trialkielfosfien)platinum(II)komplekse **50-52** gerapporteer.[40] Daar was gevind dat die fosfiene (1-adamantielmetiel)dimetielfosfien **45**, bis(1-adamantielmetiel)metielfosfien **46**, en (1-adamantiel)dimetielfosfien **48** nie inert t.o.v. intramolekulêre reaksies is nie. Platinumkomplekse van **45** en **46** ontbind deur siklometallering van 'n 1-adamantielmetiel funksionele groep en komplekse van **48** ontbind deur swak gedefinieerde weë.[40]



45 (n = 1)
46 (n = 2)
47 (n = 3)

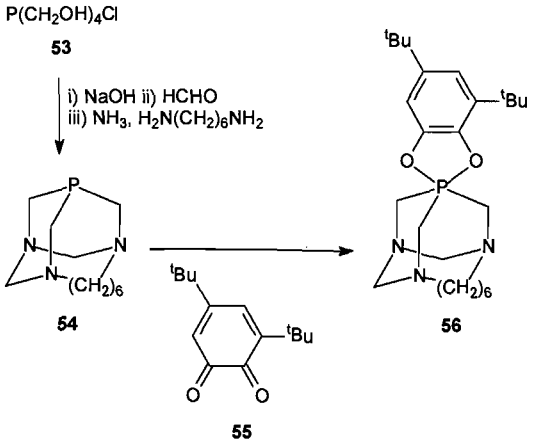
48 (n = 1)
49 (n = 2)

50 (L = **45**)
51 (L = **46**)
52 (L = **48**)

Figuur 2.4 Dimetielbis(trialkielfosfien)platinum(II)komplekse met gemengde fosfienligande, $R_nP(CH_3)_{3-n}$ (R = 1-adamantielmetiel, 1-adamantiel; n = 1, 2, 3).

Die sukses van Hackett en Whitesides om 'n sikliese adamantaanderivaat fosforverbinding aan 'n oorgangsmetaal te koppel bied motivering om ander adamantaanderivaat fosforverbindings te bestudeer wat die potensiaal het om aan oorgangsmetale verbind te word.

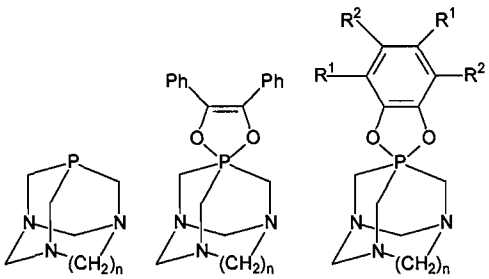
1,3,10-Triasa-12-fosfa[8.3.1.1^{3,12}]trisiklopentadekaan, **54**, word verkry deur tetrakis(hiroksimetiel)-fosfoniumsout $[P(CH_2OH)_4Cl]$ met waterige formaldehied en heksametileendiamien in basiese medium te reageer. Byvoeging van α-kinoon lei tot die ooreenstemmende P^V-derivaat **56** (**Skema 2.10**).[41]



Skema 2.10 Die sintese van **56** uit 1,3,10-triasa-12-fosfa[8.3.1.1^{3,12}]trisiklopentadekaan (**54**).

Fosfor(III)adamantaan **57** (n = 2) reageer met bibensoïel om die spirofosforaan **58** te lewer.[42] Soortgelyk, 9,10-fenantreenkinoon of 3,5-di-ters-butiel-*o*-bensokinoon reageer met

fosfor(III)adamantaan **57** (n = 0, 1, 2, 6) om die ooreenstemmende fosforane **59** te lewer (**Figuur 2.5**).



Figuur 2.5 Die sintese produkte **58** (n = 2) en **59** (n = 1, 2, 6) wat vanaf die fosfor(III)adamantaan **57** (n = 1, 2, 6) verkry word.

PTA (1,3,5-triasa-7-fosfa-adamantaan) (**62**) word gesintetiseer deur trishidroksiemetielfosfien met formaldehied en heksametileentersamien (**61**) in yswater te kondenseer (roete a).[43] 'n Alternatiewe sintese is die byvoeging van 'n ammoniak oplossing en formaldehied (roete b). Latere navorsing het aangetoon dat 'n hoër opbrengs verkry kan word as die trishidroksimetielfosfien $P(CH_2OH)_3$ (**60**) *in situ* gevorm word.[43] $P(CH_2OH)_3$ (**60**) word vanaf goedkoper tetrakis(hidroksimetiel)fosfoniumchloried, $P(CH_2OH)_4Cl$ (**53**), met natriumhidroksied berei (**Skema 2.11**).

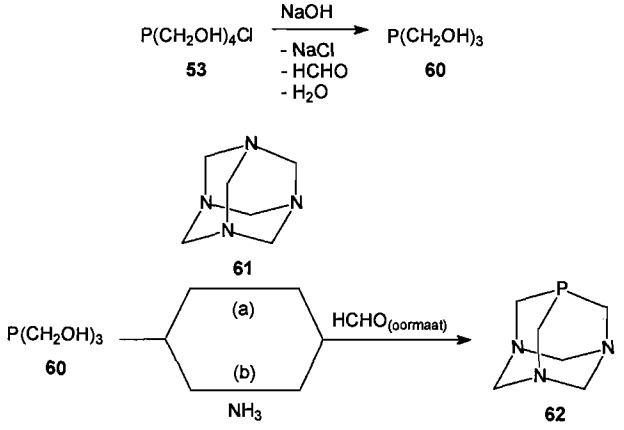
Skema 2.12 illustreer van die reaksies van PTA (**62**) wat lei tot P(III) en P(V) derivate wat die oorspronklike fosfa-adamantaanskelet behou.[43] Die algehele reaktiwiteit van PTA is vergelykbaar met ander alkielfosfiene met die uitsondering dat PTA stabiel is t.o.v. suurstof blootstelling, in teenstelling met PMe_3 en PEt_3 wat beide in lug aan die brand slaan. PTA blyk ook om 'n hoër weerstand teen oksidasie as ander wateroplosbare fosfiene, insluitend TPPMS (natrium trifenielfosfien monosulfaat) en TPPTS (trinatrium trifenielfosfien trisulfoon) te bied.[43] PTA kan met waterstof peroksied, salpetersuur of stikstof tetraoksied en CH_3ReO_3 as katalisator geoksideer word om die ooreenstemmende fosfien oksied, PTA(O), **71** te vorm.[43]

Meeuwissen *et al.*[44] het die sintese van 1-fosfa-adamantaan, **73**, in 1983 gerapporteer. Die KMR-spektra van **73** vertoon 'n fosfor chemiese verskuiwing van δ = -59.0 dpm wat laer as verwagting is, in vergelyking met sy struktuuranaloog **62** (δ = -101.6 dpm). Dit vergelyk gunstig met die chemiese verskuiwings van normale tersiêre fosfiene.[44] 'n Empiriese benadering het 'n

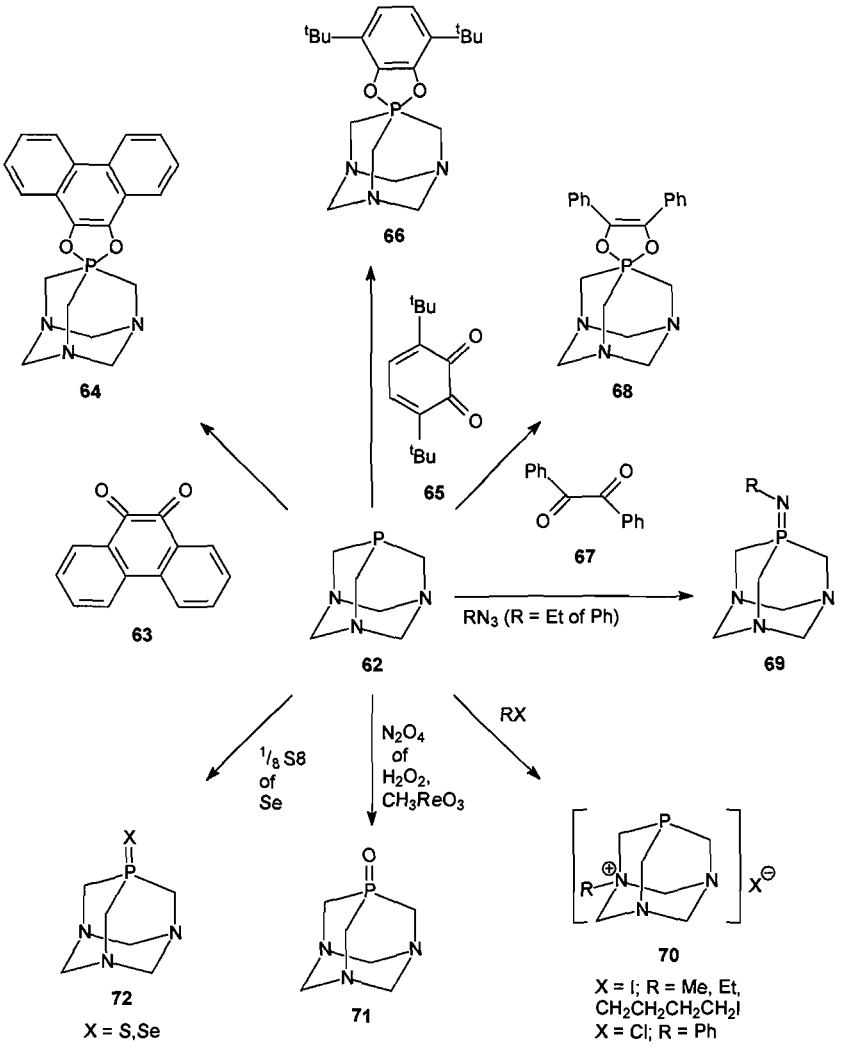
δ = -45.5 dpm verskuiwing voorspel. Die effense veld op verskuiwing van **73** kan met die nodige voorsorg as bewys vir blywende spanning in die molekule geneem word.[44]

Die sintese en strukturele karakterisering van gesubstitueerde difosfane en hidrasiene (soos byvoorbeeld $Mes_2B(1\text{-Ad})PPPh_2$, **74**, (waar Mes = 2,4,6-$Me_3C_6H_2$ en 1-Ad = adamantiel)) is uitgevoer om die invloed van rehibridisasie en π-binding in N-N- en P-P-dubbelbindingslengtes te bepaal.[45] Die struktuur van **74** is in teenstelling met die gepubliseerde difosfaan strukture. Die mees opvallende kenmerk is die planariteit (of naby planariteit) van die boriel-fosforkern.[45] Die gemengde difosfaan **74** het 'n P-P-bindingslengte (2.173 Å) wat tussen die lengtes van normale enkel en dubbel P-P-bindings (2.22 Å en 2.02 Å) val. Kort P-P-bindingslengtes van 2.129 Å, 2147 Å en 2.118 Å is waargeneem by gespanne hokverbindings wat P-P-verbindings bevat.[45] Die waarneming word deur berekeninge aan die alkeenkarakter van die verbinding toegeskryf. In die geval van **74** dui die eksperimentele bewyse op 'n verkorting van die P-P-binding as gevolg van 'n hibridisasie verandering by die fosforatome.[45]

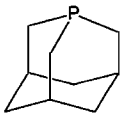
Makrosikliese poliëters wat fosfoniel-, fosforiel-, tiofosforiel- en iminofosforielgroepe bevat, kan berei word deur die dinatriumsoute van oopketting poliëters met $RPCl_2$, $RP(X)Cl_2$, $R_3P{=}NP(O)Cl_2$ te behandel.[41] Die makrobisikliese derivaat **75** word deur siklisering van o-$NaOC_6H_4O(CH_2CH_2O)_nC_6H_4ONa$-o (n = 2, 3) met adamantaandifosfoniesedichloried gevorm.



Skema 2.11 Die sintese van PTA (**62**) uit $P(CH_2OH)_3$.

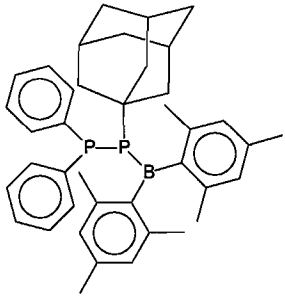


Skema 2.12 Die reaksies van PTA (**62**) wat lei tot P(III) en P(V) derivate.



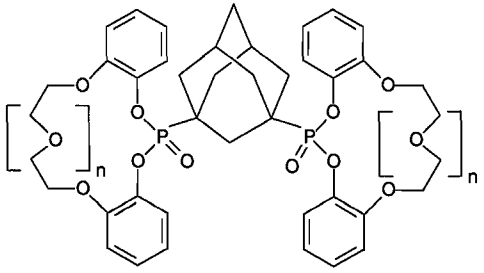
73

Figuur 2.6 Die struktuuranaloog van **62**, 1-fosfa-adamantaan, **73**.



74

Figuur 2.7 Die gesubstitueerde difosfaan **74**, $Mes_2B(1\text{-}Ad)PPPh_2$ (Waar Mes = 2,4,6-$Me_3C_6H_2$ en 1-Ad = adamantiel).

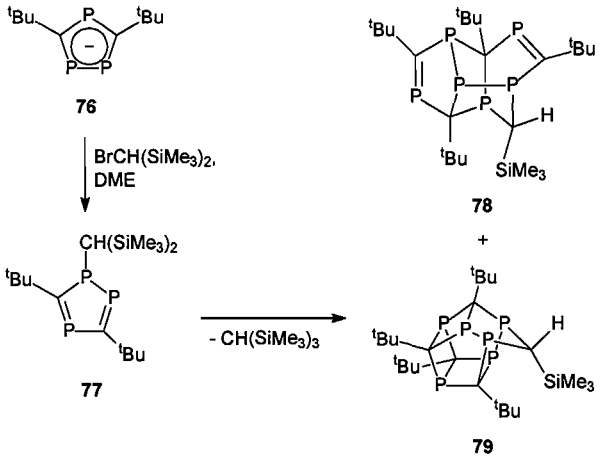


75

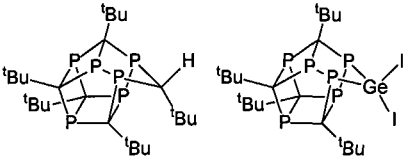
Figuur 2.8 Die makrobisikliese derivaat **75** gevorm deur siklisering van o-$NaOC_6H_4O(CH_2CH_2O)_nC_6H_4ONa$-o (n = 2, 3) met adamantaandifosfoniesedichloried.

'n Laaste paar sikliese fosforverbindings wat aandag sal geniet, voordat sikliese fosforverbindings aan die hand van die verskillende sintesemetodes wat bestaan in die volgende onderafdeling

bespreek word, is verbindings **76**, **77**, **78** en **79**. Verbindings **78** en **79** is vanuit die reaksie van stoïgiometriese hoeveelhede **76** met $BrCH(SiMe_3)_2$ in DME gesintetiseer.[46] Die meganisme vir die vorming van beide isomere is onduidelik. Daar word verwag dat dit plaasvind via die bekende 1,2,4-trifosfool **77** wat ook in die reaksiemengsel geïdentifiseer is en moontlik dimeriseer om **78** en **79** met verlies van $CH(SiMe_3)_3$, wat nie geïsoleer is nie, te lewer.[46] Verbinding **78** ($P_6C_4Bu^t_4CHSiMe_3$) is 'n nuwe onversadigde verbinding wat uit die oksidatiewe koppelingsreaksie van **76** berei word.[46] Die nuwe hokverbinding het 'n oop struktuur met twee P-C-dubbelbindings en 'n $CHSiMe_3$-groep wat die twee fosforatome oorbrug. Die ander isomeer **79** het 'n versadigde struktuur, soortgelyk aan verbindings **80** en **81** (**Figuur 2.9**), maar met 'n $CHSiMe_3$-fragment in die oorbrugging posisie in plaas van 'n ^{t}BuCH- en GeI_2-fragment.[46]



Skema 2.13 Die sintese van verbindings **78** en **79** vanuit stoïgiometriese hoeveelhede **76** met $BrCH(SiMe_3)_2$ in DME.

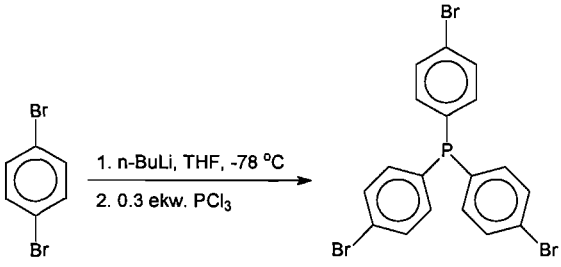


Figuur 2.9 Verbindings **80** en **81** wat albei struktuurverwant aan **79** is.

2.4.4 Algemene sintesemetodes

2.4.4.1 Gehalogeneerde fenielverbindings met fosfor

Ravindar *et al.*[47,48] het 'n sintesemetode vir die bereiding van funksionele arielfosfiene vanaf 1,4-dibromobenseen, **82**, en trichlorofosfien gerapporteer (**Skema 2.14**). Dit het gelei tot die vorming van triarielfosfiene met halied funksionele groepe op die arielringe (**83**). Die reaksie word uitgevoer met of 'n Grignard-reagens of n-butiellitium (^{n}BuLi) om halogeenuitruiling te bevorder. ^{n}BuLi het 'n hoër opbrengs gelewer.[49]

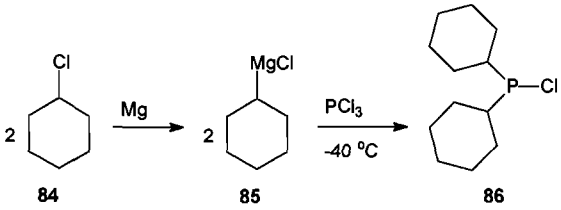


82 **83**

Skema 2.14 Die sintese van triarielfosfiene (**83**), met halied funksionele groepe op die arielringe, vanuit **82**.

2.4.4.2 Grignard-tipe reaksies met fosfor

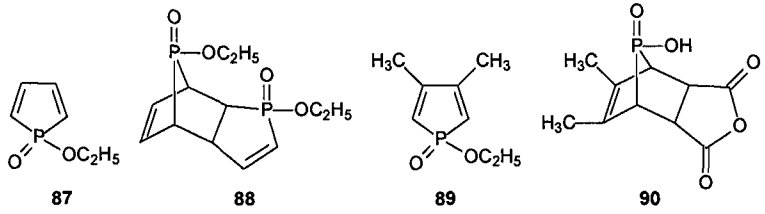
Om die hidrogenering van aromatiese ringe te vermy, wat probleme kan veroorsaak, kan 'n reaksie roete gevolg word wat van sikloheksielfosfiendichloried en sy derivate gebruik maak.[50] Die fosfiene is kommersieel te koop, maar is baie duur. Tomori *et al.*[50] verskaf die bereiding van disikloheksielfosfienchloried (**86**) via 'n Grignard-reaksie. **Skema 2.15** vertoon die bereiding van magnesiumchloried sikloheksiel (**85**) vanaf die ooreenstemmende halied en geaktiveerde magnesium draad. Die reaksie van PCl_3 met **85** by 0 °C lewer **86** as die produk.



Skema 2.15 Die bereiding van disikloheksielfosfienchloried (**86**) via 'n Grignard-reaksie.

2.4.4.3 Diels-Alder-sintese van sikliese fosfienverbindings

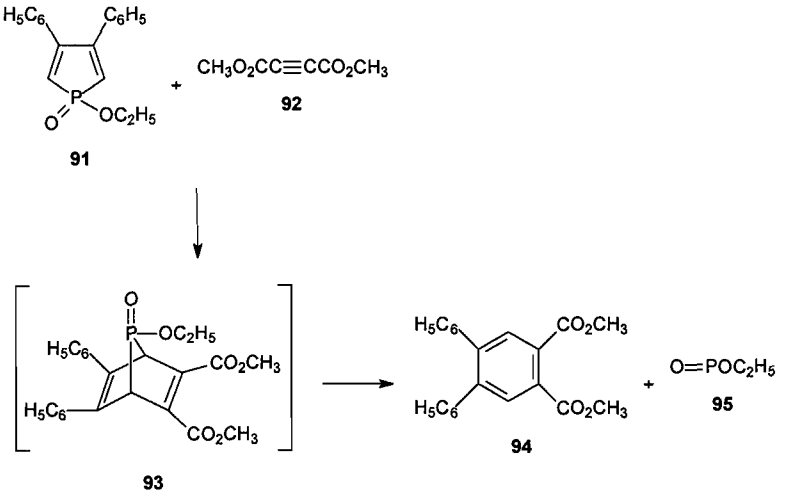
'n Alternatief tot beide die vorige twee metodes word deur Diels-Alder-reaksies gebied. Volgens Kluger *et al.*[51] reageer 1-etoksifosfool-1-oksied (**87**) nie geredelik met diënofiele nie, maar dimeriseer teen 'n tempo van 0.51 mol^{-1} sekonde by 25 °C om **88** te lewer. Kluger *et al.*[51] het ook die sintese van 3,4-dimetiel-1-etoksifosfool-1-oksied (**89**) uitgevoer, aangesien dit op grond van ooreenkoms met ander diene 'n beter dieen en swakker diënofiel as **87** is. 'n Onsuiwer mengsel van **89** reageer met maleïensuuranhidried om **90** na hidrolise te lewer (**Figuur 2.10**).[51]



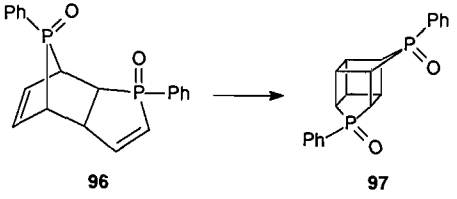
Figuur 2.10 Die Diels-Alder-produkte (**88** en **90**) bereibaar uit **87** en **89**.

Volgens Clarke en Westheimer[52] reageer verbinding **91**, wat aan **87** verwant is, nie geredelik met die meeste diënofiele nie, maar wel met dimetielasetileen-dikarboksilaat om dimetiel-4,5-difenielftalaat (**94**) te lewer (**Skema 2.16**).

Tomioka *et al.*[53] het die sintese van die hokverbinding **97** vanaf **96** gerapporteer. Verbinding **96** is bestraal in 1:3 asetoon:benseen vir twee ure om **97** in amper kwantitatiewe opbrengs te lewer (**Skema 2.17**).[53]



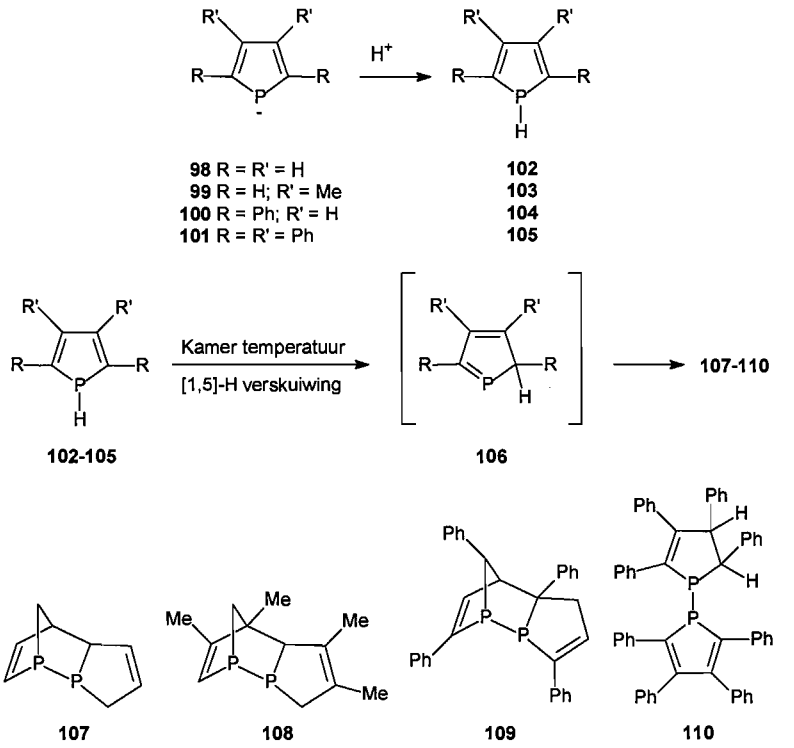
Skema 2.16 Die sintese van dimetiel-4,5-difenielftalaat, **94**, uit 1-alkoksi-3,4-difenielfosfool-1-oksied, **91**.



Skema 2.17 Die [2 + 2]-sikloaddisie van **96** om **97** te lewer.

Volgens Carrier *et al.*[54] word die stabiliteit van fosfoalkene deur steriese hindernis of sikliese delokalisasie verkry. In albei gevalle is die reaktiwiteit van die P=C-dubbelbinding noemenswaardig verlaag. Daar bestaan min voorbeelde van Diels-Alder-tipe reaksies waar die dubbelbindings optree as diënofiele. [4+2]-dimere kan wel maklik verkry word deur die protonering van fosforielanione.[54] Die monomere kan 2*H*-fosfole lewer deur verhitting by matige temperature (~100 °C). Die 2*H*-fosfole so verkry, word nie deur steriese hindernis of sikliese delokalisasie gestabiliseer nie. Dit wil voorkom asof dié meer reaktief as diene en diënofiele is.[54] Die 1*H*-fosfool derivate **102 – 105** is onstabiel by kamertemperatuur en word omgeskakel na 2*H*-fosfool dimere (**107 – 110**) (**Skema 2.18**).[54] Die koördinasie toestand van fosfor beïnvloed die migrasie geneigdheid van die funksionele groepe; die geneigdheid neem af in die orde pentakoördinaat P

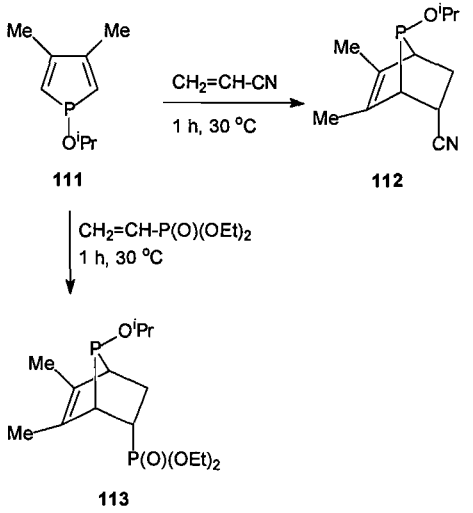
>> trikoördinaat P > tetrakoördinaat P. Stabiele 1*H*-fosfole kan egter berei word as alkoksiderivate gesintetiseer word. Die migrasie neem af volgens die orde H >> Ph>> OR. Die lae migrasie geneigdheid kan aan die sterkte van die P-O-binding gekoppel wees.[54]



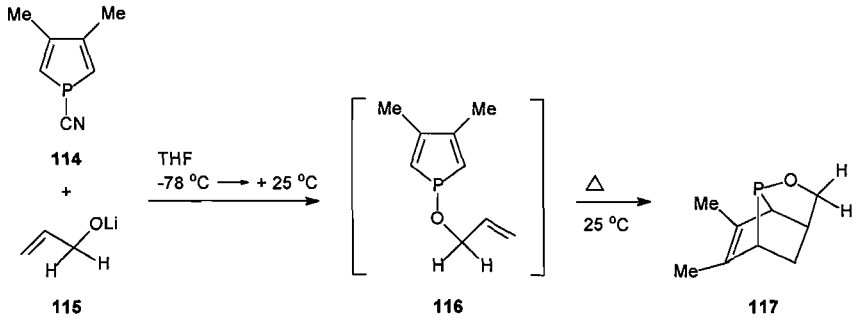
Skema 2.18 Sintese van 2*H*-fosfool dimere **107 – 110**.

Mattmann *et al.*[55] beskryf Diels-Alder-reaksies waar 1-isopropoksi-3,4-dimetielfosfool (**111**) baie reaktief is tot akrilonitriel asook diëtielvinielfosfonaat (**Skema 2.19**). Die eksperimente demonstreer dat dit moontlik is om die reaktiwiteit van fosfole te beheer deur die geskikte funksionele groepe op die fosforatoom te kies. In 'n volgende artikel beskryf Mattmann *et al.*[56] die intramolekulêre Diels-Alder-sikloaddisie van alliel-OLi (**115**) en 1-siano-3,4-dimetielfosfool (**114**) om verbinding **117** te lewer (**Skema 2.20**). In verbinding **117** is die som van die intersikliese hoeke by fosfor 289.3° wat beteken dat 'n hoë koördinasie moontlikheid vir oorgangsmetale bestaan.[56] Vervolgens het Mattmann *et al.*[56] intramolekulêre Diels-Alder-sikloaddisie uitgevoer met die *N,N*-((alliel)-

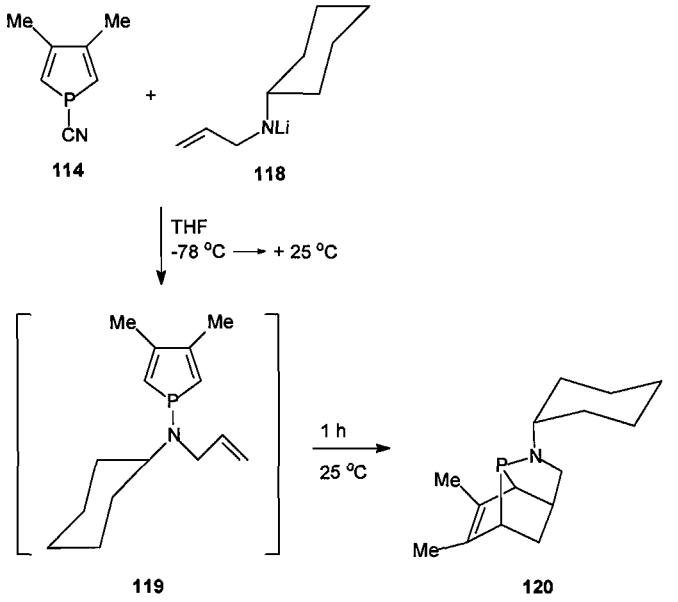
sikloheksiel)amino substituent (**118**) om verbinding **120** te lewer (**Skema 2.21**). Dit bewys dat aminogroepe ook 'n aktiverende effek op fosfole, net soos alkoksifunksionele groepe, tot gevolg kan hê.



Skema 2.19 Die Diels-Alder-reaksies van **111** om **112** en **113** te lewer.

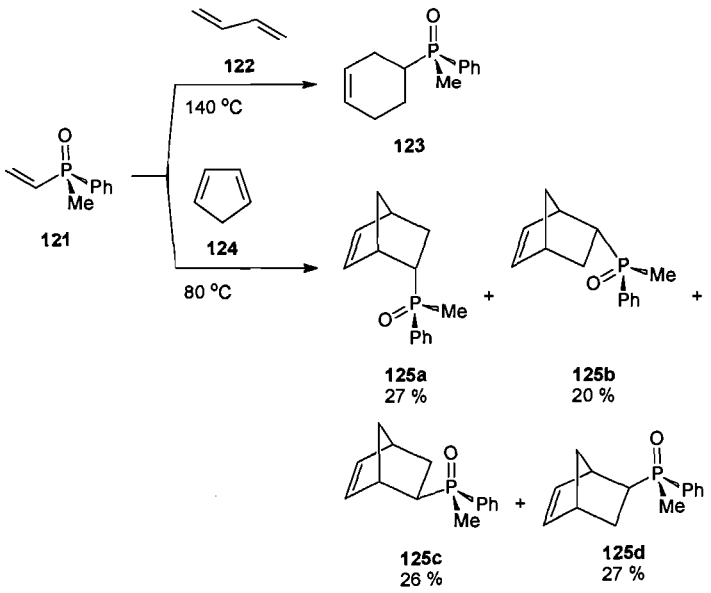


Skema 2.20 Die intramolekulêre Diels-Alder-sikloaddisie van alliel-OLi (**115**) en 1-siano-3,4-dimetielfosfool (**114**) om **117** te lewer.



Skema 2.21 Die intramolekulêre Diels-Alder-sikloaddisie met die N,N-((alliel)-sikloheksiel)amino substituent (**118**) om **120** te lewer.

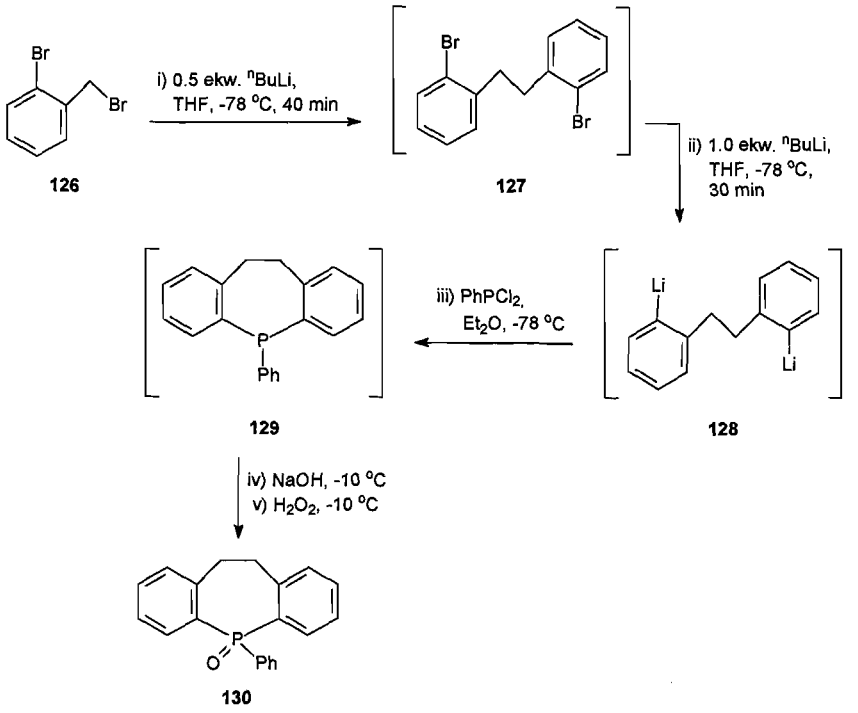
Die laaste Diels-Alder-reaksie wat beskou sal word is die bereiding van chirale fosfiene. Die bruikbaarheid van die S-enantiomeer, **121**, as 'n diënofiel tydens sikloaddisies is ondersoek en het 'n metode verskaf om sy vinielgroepe in karbosikliese groepe om te skakel (**Skema 2.22**).[57] Geen fosfor na koolstof induksie word tydens die vorming van **123** waargeneem nie. Tydens die reaksie van **121** met siklopentadieen word 'n 22% induksievlak in die endo benadering en amper geen in die bevoordeelde ekso benadering waargeneem nie.[57] X-straal studies op die hoofproduk (S_{c2})-**125a** het daarop gedui dat die bevoordeelde aktiewe konformasie van **121** in die *endo* benadering *s-trans* was. Dit is in teenstelling met waarnemings dat tydens 1,3-dipolêre sikloaddisies en in die grondtoestand **121** asook baie ander vinielfosfiene die *s-cis* konformasie bevoordeel het.[57]



Skema 2.22 Omskakeling van verbinding **121** se vinielgroepe in karbosikliesegroepe (**123** en **125**), as die S-enantiomeer optree as 'n diënofiel tydens sikloaddisies.

2.4.4.4 Sintese van fosfienverbindings uit litiumsoute

Warren en Wyatt[58] het in 1998 'n verbeterde sintese van **130** gerapporteer. Deur die normale sewe stappe te kombineer in 'n sogenaamde eenpotsintese kon hulle die algehele opbrengs dramaties verbeter. Behandeling van **126** met 0.5 ekwivalente ^{n}BuLi in THF by -78 °C vir 40 minute het **127** gelewer.[58] Die oplossing is sonder isolering behandel met 'n verdere 1.0 ekwivalent ^{n}BuLi in THF by -78 °C vir 30 minute om 2,2'-dilitiumbisbensiel (**128**) te lewer wat hierna geblus is met $PhPCl_2$ om die fosfien (**129**) te lewer wat dadelik geoksideer is na die fosfienoksied (**130**) (**Skema 2.23**). Die vorige beste opbrengs van 21% is verbeter na 75%.[58]



Skema 2.23 Die eenpotsintese van **130**.

Wat duidelik in die kort literatuuroorsig geïllustreer word is die diversiteit van sikliese fosfienverbindings wat al reeds vir oorgangsmetaalkomplekse gesintetiseer is. Daar bestaan ook verskeie metodes om nuwe sikliese fosfienverbindings te sintetiseer wat die potensiaal het om as ligande vir oorgangsmetaalkomplekse gebruik te word.

2.5 Literatuurverwysings

1. P. Muller, *Pure. Appl. Chem.*, 1994, **66**, 1077
2. R.H. Grubbs, *Handbook of Metathesis*, Wiley-VCH (Duitsland), 2003
3. S.I. Murahashi, *Ruthenium in Organic Synthesis*, Wiley-VCH (Duitsland), 2004
4. R.A. Grey, *J. Franklin Inst.*, 2000, **337**, 793
5. A.M. Rouhi, *Chem. Eng. News*, 2005, **83**, 8

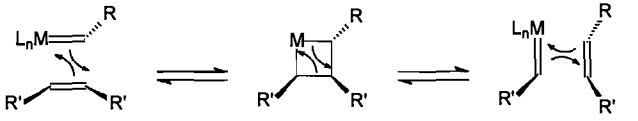
6. C. Elschenbroich en A. Salzer, *Organometallics: A Concise Introduction*, Wiley-VCH (New York), 1992, p. 423-425
7. P. Corradini, G. Guerra en L. Cavallo, *Acc. Chem. Res.*, 2004, **37**, 231
8. T. Takahashi, *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons (Chichester), 2001
9. R.R. Schrock, *Acc. Chem.* Res.,1979, **12**, 98
10. J.S. Murdzek, R.R. Schrock, *Organometallics*, 1987, **6**, 1373
11. R.R. Schrock, S.A. Krouse, K. Knoll, J. Feldman, J.S. Murdzek, D.C. Young, *J. Mol. Cat.*, 1988, **46**, 243
12. A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 2000, **39**, 3012
13. S.H. Pine, G.S. Shen, H. Hoang, *Synthesis*, 1991, 1615
14. R.R. Schrock, J.S. Murdzek, G.C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 3875
15. R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 6796
16. P. Schwab, R.H. Grubbs en J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 100
17. T.M. Trnka en R.H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 18
18. M. Scholl, S. Ding, C.W. Lee en R.H. Grubbs, *Org. Lett.*, 1999, **1**, 953
19. S.R. White, N.R. Sottos, P.H. Geubelle, J.S. Moore, M.R. Kessler, S.R. Sriram, E.N. Brown en S. Viswanathan, *Nature*, 2001, **409**, 794
20. G.S. Forman, A.E. McConnell, M.J. Hanton, A.M.Z. Slavin, R.P. Tooze, W. Janse van Rensburg, W.H. Meyer, C. Dwyer, M.M. Kirk en D.W. Serfontein, *Organometallics*, 2004, **23**, 4824
21. P. Schwab, M.B. France, J.W. Ziller en R.H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 2039; *Angew. Chem.*, 1995, **107**, 2179
22. S.H. Hong en R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*,2006, **128**, 3508
23. A.M. Rouhi, *Chem. Eng. News*, 2002, **80**, 29
24. K.J. Irvin en J.C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press (London), 1997
25. A.M. Rouhi, *Chem. Eng. News*, 2002, **80**, 34
26. G. Bertrand, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 1161
27. F.A. Cotton en G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons (New York), 1988, p. 35-83
28. B. Cornils en E. Wiebus, *Chemtech*, 1995, **25**, 33
29. A.S.C. Chan, C.C. Chen, R. Cao, M.R. Lee, S.M. Peng en G.H. Lee, *Organometallics*, 1997, **16**, 3469
30. A. Buhling, P.C.J. Kamer en P.W.N.M. van Leeuwen, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1995, **98**, 69
31. A. Buhling, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen en J.W. Elgersma, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1997, **116**, 297

32. M. Tanaka, T. Hayashi en I. Ogata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1977, **50**, 2351
33. W. Goertz, W. Keim, D. Vogt, U. Englert, M.D.K. Boele, L.A. Van den Veen, P.C.J. Kamer en P.W.N.M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 2981
34. L.D. Quin, *A Guide to Organophosphorus Chemistry*, Wiley-Interscience (New York), 2000, p. 8-10
35. C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 1977, **77**, 313
36. F. Wattimena, *(Shell Oil Co.) Nederlandse Patent 6 604 094*, 1966; *Chem. Abstr.*, 1967, **66**, 65101r
37. T.V. Harris en W.R. Pretzer, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 4437
38. J.H. Downing, V. Gee en P.G. Pringle, *Chem. Commun.*, 1997, 1527
39. S.J. Coles, P.G. Edwards, M.B. Hursthouse, K.M.A. Malik, J.L. Thick en R.P. Tooze, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 1821
40. M. Hackett en G.M. Whitesides, *Organometallics*, 1987, **6**, 403
41. A.M. Caminade, J.P. Majoral, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 1183
42. .H. Osman en F.A. El-Samahy, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 629
43. A.D. Phillips, L. Gonsalvi, A. Romerosa, F. Vizza en M. Peruzzini, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 955
44. H.J. Meeuwissen, T.H.A. Van der Knaap en F. Bickelhaupt, *Tetrahedron*, 1983, **39**, 4225
45. D.C. Pestana en P.P. Power, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 528
46. M.H. Araujo, D.A. Rajão, A.C. Doriguetto, J. Ellena, E.E. Castellano, P.B. Hitchcock en V. Caliman, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2002, **13**, 555
47. V. Ravindar, H. Hemling, H. Schumann en J. Blom, *Synth. Commun.*, 1992, **22**, 841
48. V. Ravindar, H. Hemling, H. Schumann en J. Blom, *Synth. Commun.*, 1992, **22**, 1453
49. H. De Bod, *Synthesis and Application of Polar Phosphine Ligands*. Ph.D.-proefskrif, RAU, 2003, p. 35-170
50. H. Tomori, J.M. Fox, en S.L. Buchwald, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 5334
51. R. Kluger, F. Kerst, D.G. Lee en F.H. Westheimer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 3919
52. F.B. Clarke III en F.H. Westheimer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 4541
53. H. Tomioka, Y. Hirano, Y. Izawa, *Tetrahedron Lett.*, 1974, **51**, 4477
54. C. Carrier, H. Bonnard, G. De Lauzon en F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 6871
55. E. Mattmann, D. Simonutti, L. Richard, F. Mercier en F. Mathey, *J. Org. Chem.*, 2001, **66**, 755
56. E. Mattmann, F. Mercier, L. Richard en F. Mathey, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 5422
57. K.M. Pietrusiewicz en M. Zablocka, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 1375
58. S. Warren en P. Wyatt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1998, 249

3. Molekuulmodelleringstudie

3.1 Inleiding

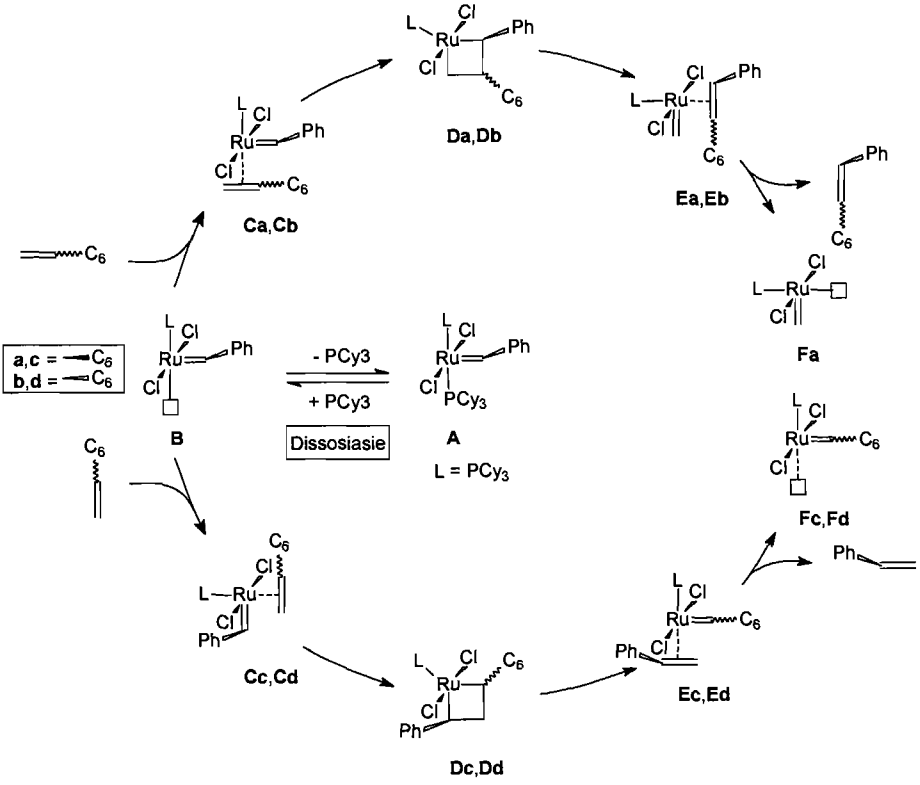
Soos reeds in Hoofstuk 2 genoem is, is die algemeen aanvaarde meganisme vir die alkeenmetatese reaksie deur Chauvin[1,2] voorgestel. Dit sluit onder andere 'n [2 + 2]-sikloaddisiereaksie tussen 'n oorgangsmetaalalkilideenkompleks en die alkeen om 'n intermediêre metallosiklobutaanring te vorm in (**Skema 3.1**). Die metallosiklobutaanring breek dan in die teenoorgestelde manier as die vorming op om 'n nuwe alkilideen en 'n nuwe alkeen te lewer. As die reaksie genoegsaam herhaal word sal 'n ewewigsmengsel van alkene verkry word.[1,2]



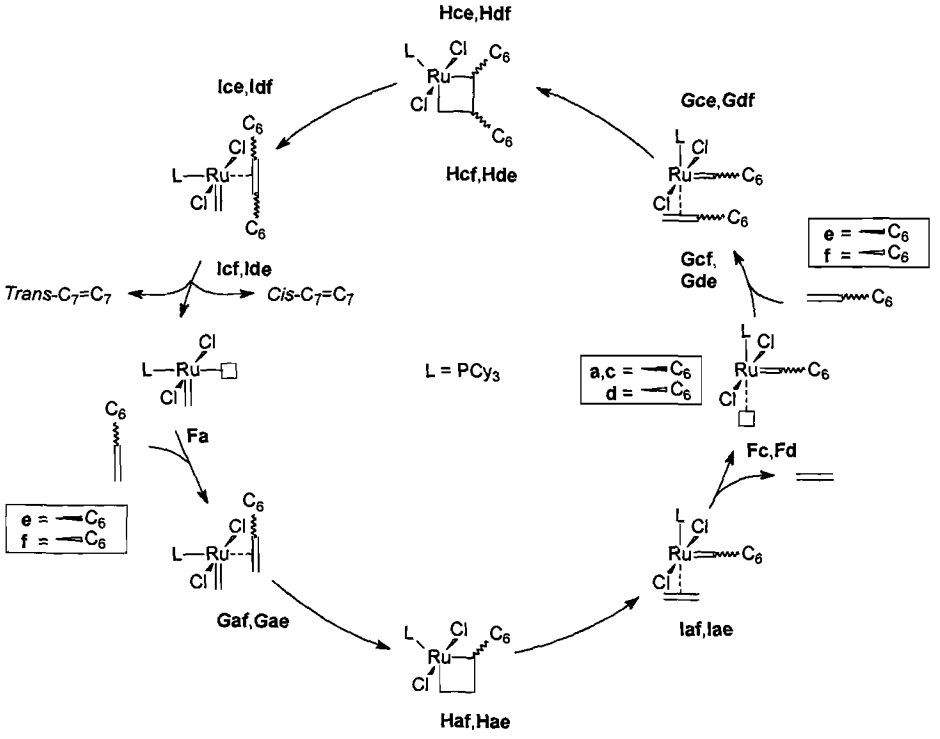
Skema 3.1 'n [2 + 2]-sikloaddisie tussen 'n oorgangsmetaalalkilideenkompleks en die alkeen.

Teoretiese studies is baie bruikbaar om die effek van ligandkoördinasie op te los en om 'n dieper insig in die meganisme van die katalitiese reaksie te verkry. Onlangs het verskeie publikasies verskyn wat meganistiese parameters bereken of eksperimentele werk met teoretiese studies op die alkeenmetatesemeganisme met ruteniumkarbene gekombineer het.[3-13] In die studies is die katalitiese siklus en liganddissosiasie van die metilideenspesie $RuCl_2(PR_3)_2(=CH_2)$ (**Fa**) breedvoerig bestudeer (**Skema 3.2** en **Skema 3.3**). In baie van die studies is van modelligande [PR_3 (R = H, Me)] en/of eteen as 'n modelsubstraat gebruik gemaak, met die metilideenkompleks **Fa** om berekeningskoste te verlaag. Dit laat ruimte vir interpretasie oor die steriese en elektroniese invloed van die werklike ligande (PCy_3 teenoor PR_3, (R = H, Me)) en substrate (1-okteen teenoor eteen) met die bensilideenkompleks (teenoor die metilideenkompleks) as prekatalisator.[17,18]

Jordaan *et al.*[17,18] het die eerste volledige studie sonder vereenvoudiging op die dissosiasiestap (**A** tot **B**), aktiveringstap (**B** tot **Fa/Fc/Fd**) en katalitiese siklusse (**Fa** tot **Fc/Fd** of **Fc/Fd** tot **Fa**) van Grubbs 1 met behulp van molekuulmodellering uitgevoer. Die katalitiese siklusse deur Jordaan *et al.*[17,18] bestudeer word in **Skema 3.2** en **Skema 3.3** uiteengesit. In **Skema 3.2** en **Skema 3.3** dui



Skema 3.2 Die dissosiasie- (**A** tot **B**) en aktiveringstappe (**B** tot **F**) tydens die produktiewe metatese van 1-okteen met $RuCl_2(PCy_3)_2L(=CHPh)$ (L = PCy_3).[17,18]



Skema 3.3 Die katalitiese siklusse tydens die produktiewe metatese van 1-okteen met $RuCl_2(PCy_3)_2L(=CHPh)$ (L = PCy_3).[17,18]

die hoofletters telkens op die huidige stap in meganisme en die kleinletter dui op die oriëntasie van die alkeenketting (in die vlak (**b**, **d** en **f**) of uit die vlak (**a**, **c** en **e**) van die papier) wat aan die katalisator koördineer. In **Skema 3.3** dui die dubbelkleinletter op die oriëntasie van die twee verskillende alkeenkettings wat op daardie stadium aan die katalisator gekoördineer is.

Aldhart *et al.*[4] het verskeie meganistiese weë voorgestel wat verdeel kan word in twee hoofkategorieë: 'n assosiatiewe en dissosiatiewe meganisme. Onlangse studies het aangedui dat die dissosiatiewe meganisme, wat geïnisieer word deur die dissosiasie van 'n fosfienligand vanaf $RuX_2(PR_3)_2(=CHR)$ om 'n 14-elektronspesie te vorm, bevoordeel word.[3,4,14] Chen *et al.*[5] het dit bevestig deur 'n 14-elektronspesie deur middel van gasfase ESI-MS/MS te identifiseer. Die tempo van fosfiendissosiasie en inisiëring van die alkeenmetatese reaksie deur $RuX_2(PR_3)_2L(=CHR)$-tipe prekatalisators is teoreties en eksperimenteel deur Sanford *et al.*[3] bestudeer.

Alhoewel baie aspekte van die alkeenmetatese meganisme in die teenwoordigheid van Grubbs 1 verklaar is deur verskeie tegnieke, insluitend kinetiese metings, is daar steeds aspekte wat ondersoek moet word.[15,16] Dit sluit in bepaling van die spesie wat die aktiefste in die metatesereaksie is, asook die verklaring van die meganisme as die bensilideen, en nie die metilideen nie, as prekatalisator gebruik word.[17,18] 'n Konseptuele model van die volledige meganisme vir die produktiewe dissosiatiewe meganisme van die 1-okteenmetatese reaksie in die teenwoordigheid van Grubbs 1 is onlangs gepubliseer.[17,18] Die resultate sal aan die hand van die model bespreek word.

3.2 Hardeware

Twee tipes hardeware is vir die molekuulmodellering ondersoek gebruik: twee lessenaarrekenaars met een SVE en 'n trosrekenaar met 52 SVE's is gebruik vir wiskundige verwerking. Die spesifikasies van die lessenaarrekenaars is soos volg:

Bedryfstelsel : Microsoft Windows© XP Service Pack 2
Prosesseerder: Intel Pentium 4© SVE 3.00 GHz
Geheue : 1.49 GB LSG

'n HP Proliant CP4000 Linux Beowulf trosrekenaar is gebruik met Procurve Gb/E Interconnect op die berekeningsnodes. Ander spesifikasies is soos volg:

1 x Meesternode	: HP DL385, 2 x 2.8 MHz AMD Opteron 64, 2 GB LSG
12 x Berekeningnodes	: HP DL145G2, 2 x 2.8 MHz AMD Opteron 64, 2 GB LSG
Bedryfstelsel	: Redhat Enterprise Linux 4
Trosrekenaar bestuursagteware	: HPC CMU v3.0 cluster

3.3 Berekeningmetodes

3.3.1 Geometrieoptimisering

Alle geometrieoptimisering berekeninge is met behulp van die DMol^3 digtheidfunksionaalteorie-kode (DFT)[19,20,21] van Accelrys Materials Studio© 3.2 en 4.2 uitgevoer. Die DFT-kode is gebruik omdat dit realistiese geometrieë, relatiewe energieë en vibrasie frekwensies vir oorgangsmetaalverbindings gee. Die GGA funksionaal van Perdew en Wang (PW91) is vir alle geometrieoptimiserings gebruik.[22] Die konvergensie kriteria vir die optimiserings bestaan uit drempel waardes van 2 x 10^{-5} Ha, 0.004 Ha/Å en 0.005 Ha/Å vir onderskeidelik energie, gradiënt en verplasing konvergensie, terwyl 'n selfonderhoubare veld ("self-consistent field", SCF) digtheid konvergensie drempel waarde van 2 x 10^{-5} Ha gespesifiseer is. Die menigvuldigheid is as outomaties gespesifiseer om die grondtoestand spin te bepaal met behulp van 'n spin-onbeperkte berekening. DMol^3 gebruik 'n basisstel van numeriese atoomfunksies wat presiese oplossings vir die Kohn-Sham-vergelykings vir die atoom is.[23] Die basisstelle is oor die algemeen meer volledig as 'n vergelykbare stel lineêre onafhanklike Gauss-tipe-funksies en daar is gedemonstreer dat dit klein basisstel superponeringsfoute het.[23] In die studie is 'n gepolariseerde gesplete valensbasisstel, genaamd dubbelnumeries-gepolariseerde-basisstel (DNP) gebruik. Alle geometrieoptimiserings gebruik hoogs effektiewe gedelokaliseerde interne koördinate.[24] Die gebruik van die gedelokaliseerde koördinate reduseer die aantal geometrieoptimisering iterasies nodig om groot molekules te optimiseer in vergelyking met die gebruik van tradisionele Cartesiaanse koördinate.

Die optimaliseringsproses bestaan uit twee stappe[25]:

1. Energie-evaluering

   Die energie-uitdrukking [Die koördinate van 'n struktuur gekombineer met 'n kragveld vorm 'n energie-uitdrukking (of teiken funksie). Die energie-uitdrukking is die vergelyking wat die potensiële energie oppervlak van 'n bepaalde struktuur as 'n funksie van sy atoomkoördinate beskryf] moet gedefinieer en geëvalueer word vir 'n gegewe konformasie. Energie-uitdrukkings wat eksterne beperkingsterme insluit om die optimalisering te bevooroordeel kan in addisionele energieterme gedefinieer word.

2. Konformasie-aanpassing

   Die konformasie word aangepas om die waarde van die energie-uitdrukking te verlaag. 'n Minimum kan verkry word na een aanpassing of mag duisende iterasies nodig hê afhangende van die aard van die algoritme, die vorm van die energie-uitdrukking en die grootte van die struktuur.

Die effektiwiteit van die optimalisering word beoordeel deur beide die tyd benodig om die energie-uitdrukking te evalueer en die aantal strukturele aanpassings (iterasies) wat nodig is om op die minimum te konvergeer.

DMol[3] is 'n digtheidsfuksionaalteorie-kwantummeganiese-kode (DFT) wat gebruik kan word om probleme in die gasfase-, oplosmiddel- en vastestofomgewings te bestudeer.[25] Die sogenaamde veralgemeende gradiënt gekorrigeerde ("generalized gradient approximation", GGA) funksionaal van Perdew en Wang[22] (PW91) is afgelei deur lae en hoë digtheidstelsels te beskou en verskeie optelreëls toe te pas.

'n Groter variasie vryheid word verkry deur groter basisstelle te verskaf. 'n Volledige tweedestel funksies word verkry deur die basisstel grootte te verdubbel, dit word 'n dubbelnumeriese (DN) stel genoem. Vir die eerste ry atome word billike dubbelbasisstelfunksies van die +2 ione verskaf.[25] 'n Goeie polarisasiefunksie vir elk van die atome word vir 'n waterstofagtige driedimensionele orbitaal van 'n Z = 5 kern verkry. 'n Waterstofagtige 2p funksie vir Z = 1.3 word vir waterstof gebruik. Die gebruik van verskeie kernladings om polarisasiefunksies te genereer is ooreenkomstig aan die variasie van zeta wat in Gauss-tipe-basisstelle gebruik word. Vir metale word 4p polarisasiefunksies gegenereer deur die atoomvergelykings vir 'n 4s → 4p opgewekte toestand op te los.[25] Basisstelgehalte is volledig deur Delley[19] geanaliseer. **Tabel 3.1** beskryf die basisstelle wat in Accelrys Materials Studio® 3.2 en 4.2 gebruik word.

Tabel 3.1 Die basisstelle wat deur DMol[3] in Accelrys Materials Studio® 3.2 en 4.2 gebruik word[25]

Basisstel	Beskrywing	Voorbeelde
MIN	Minimale Basis. Een AO vir elke besette atoomorbitaal. Verskaf lae akkuraatheid maar vinnige berekening.	H: 1s C: 1s 2s 2p Si: 1s 2s 2p 3s 3p
DN	Dubbelnumeries. MIN plus 'n tweede stel valens AO'e. Verbeterde akkuraatheid oor MIN.	H: 1s 1s' C: 1s 2s 2p 2s' 2p' Si:1s 2s 2p 3s 3p 3s' 3p'
DND	Dubbelnumeries plus d-funksies. Soos DN met 'n gepolariseerde d-funksie op alle nie-waterstofatome. Die basisstel, verskaf redelike akkuraatheid vir matige berekenings koste.	H: 1s 1s' C: 1s 2s 2p 2s' 2p' 3d Si:1s 2s 2p 3s 3p 3s' 3p' 3d
DNP	Dubbelnumeries plus polarisasie. Soos DND insluitend 'n polarisasie p-funksie op alle waterstofatome. Beste akkuraatheid, hoogste kostes. Belangrik vir waterstofbinding.	H: 1s 1s' 1p C: 1s 2s 2p 2s' 2p' 3d Si:1s 2s 2p 3s 3p 3s' 3p' 3d

3.3.2 Oorgangstoestandsoektog

Voorlopige oorgangstoestandberekeninge is onderwerp aan dieselfde GGA/PW91/DNP-vlak van teorie. Die voorlopige oorgangstoestande is verkry deur die geïntegreerde lineêre-sinchroniese-oorgang/kwadratiese-sinchroniese-oorgang ("linear synchronous transit/quadratic synchronous transit", LST/QST) algoritme, beskikbaar in Materials Studio© 3.2 en 4.2, toe te pas.

Alle oorgangstoestande is met sinchroniese oorgangsmetodes verkry. Deur te begin by die reagense en produkte, interpoleer sinchroniese oorgangsmetodes 'n reaksieweg om 'n oorgangstoestand te vind. Die metodes wissel die soeke vir 'n energie maksimum af met 'n begrensde soektog vir 'n minimum, om die oorgangstoestand beter te verfyn. Om die beste resultate te verkry is die strukture van die reagense en produkte geoptimaliseer voor die oorgangstoestand weg gegenereer is.[25]

Die lineêre-sinchroniese-oorgang-metode (LST) voer 'n enkel interpolasie tot 'n maksimum energie uit. Die vierkantsvergelyking-sinchroniese-oorgang-metode (QST) wissel soektogte vir 'n energie maksimum met begrensde minimaliserings af om die oorgangstoestand te verfyn. 'n Volledige LST/QST-berekening begin deur 'n LST-optimalisering berekening uit te voer. Die oorgangbenadering wat op die manier verkry word, word gebruik om 'n QST-maksimalisering uit te voer. Hierna word nog 'n toegevoegde gradiënt minimalisering uitgevoer. Die siklus word herhaal totdat 'n stasionêre punt bereik word, of die maksimum aantal toegelate QST-stappe uitgeput is. Die metode is meer akkuraat as meeste ander metodes.[25]

3.3.3 Frekwensieberekeninge

Frekwensieberekeninge van al die voorlopige oorgangstoestande is op dieselfde GGA/PW91/DNP-vlak van teorie uitgevoer. Meeste van die oorgangstoestande het meer as een imaginêre frekwensie in die reaksiekoördinaat vertoon. Dit dui aan dat die strukture verfyn moet word en oorgangstoestand optimiserings gedoen moet word. In die meeste gevalle was een van die imaginêre frekwensies verteenwoordigend van 'n moontlike oorgangstruktuur en moet dus verder ondersoek word.

Aan die einde van 'n suksesvolle oorgangstoestandberekening sal 'n stasionêre punt beskikbaar wees. Dit is moeilik om te bewys dat 'n stasionêre punt 'n oorgangstoestand is. Om dit te doen moet 'n vibrasie analise uitgevoer word. 'n Ware oorgangstoestand sal slegs een imaginêre vibrasie frekwensie hê wat se normale modus sal ooreenstem met die reaksiekoördinaat. Alle ander eiewaardes sal reëel wees. 'n Struktuur met meer as een imaginêre frekwensie is nie 'n ware oorgangstoestand nie.[25]

3.3.4 Konformasiesoektog

Alle konformasiesoektogte is met die Conformers molekuulmeganika kode van Accelrys Materials Studio© 4.2 uitgevoer. Die Conformers-kode verskaf metodes om die konformeerruimte van nie-periodiese molekulêre sisteme te ondersoek om 'n billike bewys van die lae energiekonformasies af te lei.[25] Die diëderhoeke in die molekulêre sisteem is die primêre vryheidsgrade wat ondersoek word. 'n Sistematiese ruitenetsoektog ("systematic grid scan") is uitgevoer waar 'n sistematiese soekmetode gebruik is om elke diëderhoek oor 'n ruitenet van gelyk gespasieerde waardes te varieer. Die strukture is nie geoptimiseer nie. Die parameters van die sistematiese ruitenetsoektog is op die verstekwaardes gelos:

- Van der Waals radiusskaal: 40%,
- Visinale radiusskaal: 40%,
- H-binding radiusskaal: 40%,
- Kragkonstante bedwing op 1000 kkal mol^{-1} rad^{-2},
- Versteuring van die vorige konformeer, gemerk.

Die Van der Waals radiusskaal spesifiseer die hoeveelheid, in persentasie, waarmee die Van der Waals (vdW) radius van al die atome in 'n konformeer geskaal sal word.[25] Die Conformers-kode keur potensiële konformere af as die vdW-radius van enige van die atome mekaar sny. Deur die radius te skaal kan die aanvaardingskriteria vir potensiële konformere gewysig word.[25]

Die visinale radiusskaal spesifiseer die hoeveelheid, in persentasie, waarmee die vdW-radius van die visinale atome tot die veranderende diëderhoeke in die invoerdokument geskaal sal word.[25] Deur die waarde tot 'n waarde te stel wat verskil van al die ander atome in die struktuur kan die aanvaardingskriteria vir potensiële konformere bevooroordeel word tot die gebied of weg van die gebied van 'n konformeer wat die veranderende diëderhoeke omring.

Die H-binding radiusskaal spesifiseer die hoeveelheid, in persentasie, waarmee die vdW-radius van die atome in 'n konformeer wat vatbaar vir waterstofbinding is, geskaal sal word.[25] Deur die waarde tot 'n waarde te stel wat verskil van al die ander atome in die struktuur kan die aanvaardingskriteria vir potensiële konformere bevooroordeel word tot die gebied of weg van die gebied van 'n konformeer wat verantwoordelik vir intramolekulêre interaksies is.

Die kragkonstantebedwingopsie spesifiseer die krag wat teenwerk, in kkal mol^{-1} rad^{-2}, wat toegepas sal word om die rotasie van bedwonge diëderhoeke te beperk.[25]

Die versteuring van die vorige konformeer opsie dui aan dat die ongeoptimiseerde struktuur van die vorige aanvaarde konformeer versteur sal word om die volgende konformeer te genereer as van een ruitenetpunt na die volgende beweeg word.[25]

Die aantal konformeerstappe is op 100 gestel sodat 'n nuwe konformeer elke 3.6° gegenereer sal word vanaf die invoerstruktuur se diëderhoek.

Die energiekragveld is op universeel gestel. Die lading is op die huidige lading gestel. In die nie-binding opsies is die optelmetode op atoomgebaseer ("atom based") vir beide die elektrostatiese en Van der Waals gestel. Geen filteropsies is gekies nie.

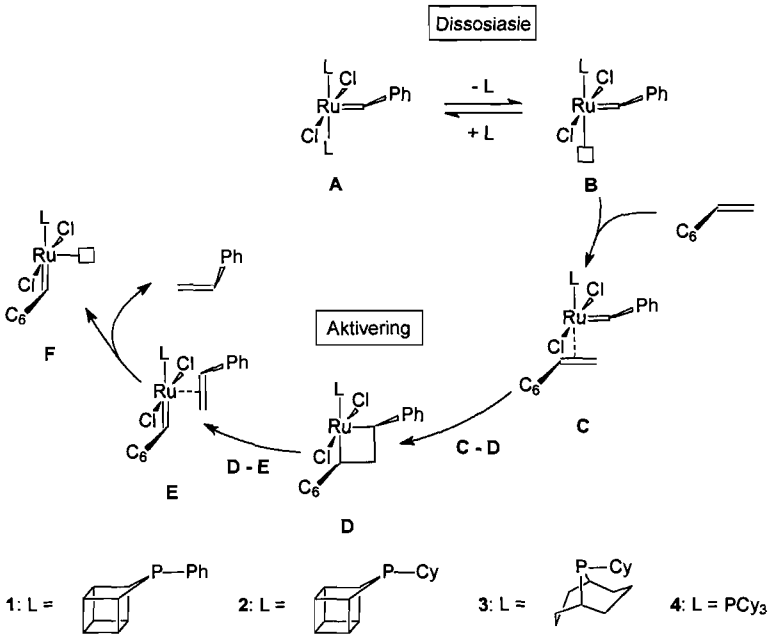
Die universele kragveld is 'n suiwer diagonale harmoniese kragveld.[25] Bindingstrekking word deur 'n harmoniese term beskryf, hoekbuiging deur 'n drieterm kosinus-Fourier-uitbreidingsterm, en torsies en inversies deur kosinus-Fourier-uitbreidingsterme. Die Van der Waals interaksies word deur die Lennard-Jones-potensiaal beskryf.[25] Elektrostatiese interaksies word beskryf deur atomiese monopole en 'n gesifte (afstandsafhanklike) Coulomb-term. 'n Maklike manier om langafstand nie-bindende interaksies te bereken, is die direkte metode waar nie-bindende interaksies slegs bereken word tot 'n afsnypunt en interaksies verby die punt geïgnoreer word.[25] In die geval van atoomgebaseerde optel is dit gewoonlik nie nodig om 'n afsnymetode te gebruik nie, aangesien die energie slegs vir klein pare konfigurasies geëvalueer word.

3.4 Modelleringsisteem en -notasies

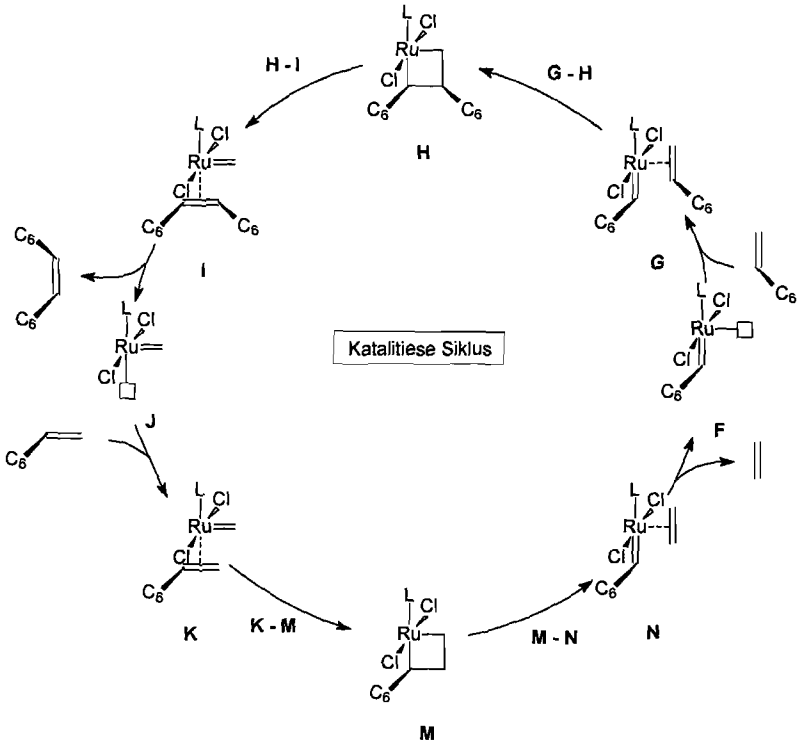
Die produktiewe metatese van 1-okteen na *cis*-7-tetradeseen in die teenwoordigheid van Grubbs-tipe karbeenkomplekse word in **Skema 3.4** en **3.5** geïllustreer (die skemas is gebaseer op **Skema 3.2** en **Skema 3.3**, maar is vereenvoudig om eenduidig aan te toon wat ondersoek word).

Die meganistiese model is gebaseer op die meganisme wat deur Grubbs *et al.*[3,14] voorgestel is en deur Adlhart en Chen[4] en Jordaan *et al.*[17,18] gemodelleer is. Die simbole **A-N** word vir die verskillende spesies in die reaksiemeganisme gebruik en 'n numeriese agtervoegsel dui op 'n spesifieke prekatalisator, bv. **A1** verwys na die fenielfosfahomokubaanprekatalisator, **Skema 3.4** en **3.5**. Weens die omvang van die berekeninge en 'n beperking wat rekenaartyd betref, is slegs die *cis*-meganisme, die vorming van *cis*-7-tetradeseen, gemodelleer. Die inleidende studie van die invloed van verskillende katalisatorsisteme op die metatese van 1-okteen sal wel op 'n latere stadium uitgebrei word om die *trans*-meganisme in te sluit.

Die meganisme begin met die dissosiasie van 'n fosfienligand vanaf die 16-elektronspesie, **A**, om die aktiewe 14-elektronspesie, **B**, te vorm. Dit word deur die aktiveringstappe, **B-F**, en die stappe **F-N** in die katalitiese siklus gevolg. Die siklus bestaan uit verskeie opeenvolgende formele [2 + 2]-sikloaddisies om 'n metallosiklobutaanring te vorm en siklo-ontbindings om die onderskeie



Skema 3.4 Dissosiasie- (**A** tot **B**) en aktiveringstappe (**B** tot **F**) in die meganisme van die produktiewe metatese van 1-okteen met **A1**, **A2**, **A3** en **A4**.



Skema 3.5 Katalitiese siklus van die produktiewe metatese van 1-okteen met **A1**, **A2**, **A3** en **A4**.

katalities aktiewe spesies te vorm. Die prekatalisator moet eers deur 'n aktiveringstap gaan, waarin die katalisator omgeskakel word vanaf 'n bensilideenkompleks, **A**, na 'n metilideenkompleks, **F**, voordat dit aan die katalitiese siklus kan deelneem. Die aktivering vind plaas as 1-okteen koördineer aan die 14-elektron intermediêr, **B**, om 'n π-kompleks, **C**, te vorm, wat 'n formele [2 + 2]-sikloaddisie ondergaan om 'n metallosiklobutaanring, **D**, te vorm, wat terugkeer na 'n nuwe π-kompleks, **E**. Vrystelling van die alkeen vanaf die nuwe π-kompleks lei tot 'n katalities aktiewe heptilideenspesie, **F**, wat die katalitiese siklus binnegaan. Stireen word vanaf die heptilideenspesie, **F**, vrygestel met die alkielketting van die karbeen wat uit die vlak van die papier wys. Binne die katalitiese siklus word die heptilideen telkens na die metilideen, **J**, omgeskakel wat op sy beurt weer na die heptilideen, **F**, omgeskakel word totdat al die 1-okteen opgebruik is of die katalisator ontbind het. Gedurende die omskakeling van die heptilideen na die metilideen vorm *cis*-7-tetradeseen, terwyl eteen vorm as die metilideen na die heptilideen omgeskakel word. 'n Massabalans is vir die geïsoleerde sisteem op alle resultate in die gasfase uitgevoer. Die energiewaardes in die resultate is die elektroniese energieë by 0 K en dus word slegs elektroniese effekte in die studie oorweeg.

3.5 Bevestiging van die berekeningsmetode

Om die verskillende Grubbs-tipe prekatalisators te vergelyk is dit nodig om 'n paar bindingslengtes en -hoeke met die van Grubbs 1 (**A4**) te vergelyk (**Tabel 3.2**). Die berekende bindingslengtes en -hoeke word met kristallografiese data van Nguyen *et al.*[26] en berekende waardes van Jordaan *et al.*[17,18] vergelyk om die berekeningsmetode te bevestiging. Die bindingslengtes en -hoeke van die sogenaamde Phobcat-prekatalisator (**A3**) word met die berekende data van Dwyer *et al.*[27] vergelyk. Laastens word die bindingslengtes en -hoeke van die nuwe kubaanprekatalisators, Ph-kub (**A1**) en Cy-kub (**A2**), met die Grubbs 1- (**A4**) en Phobcat-prekatalisators (**A3**) vergelyk om te bepaal of die sisteme moontlik ooreenstem.

Tabel 3.2 Kristallografiese en teoretiese waardes van essensiële bindingslengtes en -hoeke van Grubbs-tipe-katalisatorsisteme

	Grubbs 1	Grubbs 1		Phobcat (ttA boot)		Ph-kub (ctA)	Cy-kub (ctA)
	Nguyen[26]	Jordaan[18]	Bereken[a]	Dwyer[27]	Bereken[a]	Bereken[a]	Bereken[a]
Bindingslengtes (Å)							
Ru=C	1.838	1.878	1.877	–	1.882	1.887	1.881
Ru-Cl_{gem}	2.390	2.452	2.451	–	2.453	2.433	2.455
Ru-P_{gem}	2.416	2.490	2.491	2.445	2.445	2.393	2.405
Bindingshoeke (°)							
Cl-Ru-Cl	168.21	160.97	160.51	–	167.65	161.12	164.81
P(1)-Ru-P(2)	161.90	163.35	163.72	159.60	159.56	165.40	162.34
Ru=C-R	136.70	136.04	136.10	–	137.03	133.34	135.38

[a] DMol[3] GGA/PW91/DNP – vol DFT-berekening van geometrieë.

Soos reeds deur Jordaan *et al.*[17,18] gerapporteer is, word 'n aanvaarbare korrelasie verkry as die berekende bindingslengtes en -hoeke vergelyk word met kristallografiese data. As die berekende waardes van Grubbs 1 (**A4**) met mekaar vergelyk word is dit duidelik dat die twee stelle waardes baie goed ooreenstem. Slegs beperkte data vir die Phobcat-prekatalisator (**A3**) was uit die werk van Dwyer *et al.*[27] verkrygbaar. Die beskikbare data toon klein verskille in die waardes. Die klein verskille kan moontlik aan verskille in die berekeningsmetode toegeskryf word, asook die feit dat hulle die diëderhoek van die een ligand op 175° gehou het. Die ideaal sou wees om die berekende data met kristallografiese data te vergelyk, wat tans nog nie beskikbaar is nie. Wat wel duidelik gesien kan word is dat die bindingslengtes en -hoeke van die Grubbs 1- en Phobcat-prekatalisators in dieselfde orde grootte is. As die kubaanprekatilisators, **A1** en **A2**, met dié vergelyk word is dit duidelik dat die bindingslengtes en -hoeke ook in dieselfde orde grootte is, met die verskil dat die gemiddelde Ru-P-bindingslengte van die kubaanprekatalisators ongeveer 0.1 Å korter as die van Grubbs 1 (**A4**) en 0.04 Å korter as die van Phobcat (**A3**) is. In die volgende afdelings sal die individuele fases en stappe in die meganisme onder die volgende hoofde meer volledig bespreek word:

- Inisiëringstap,
- Aktiveringstap,
- Katalitiese siklus.

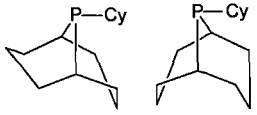
3.6 Inisiëringstap

Die katalisatorsisteme is telkens geïnisieer deur die dissosiasie van een van die fosfienligande vanaf die katalisator om 'n 14-elektronspesie te lewer, soos algemeen aanvaar word vir die $RuX_2(PR_3)L(=CHR)$-sisteme.[3,4,14] Die voorkoms van konformere van Phobcat is reeds deur Dwyer *et al.*[27] gerapporteer. Die voorkoms van die stoel- (**3s**) of bootkonformasie (**3b**) van 9-fosfabisiklononaan op die Phobcat katalisator (**A3**) is nie deur Dwyer *et al.*[27] ondersoek nie (**Figuur 3.1**). 'n Konformasiesoektog is vir prekatalisators **A1**, **A2** en **A3** (beide die boot- en stoelkonformasie) uitgevoer (**Figure 3.2**, **3.3**, **3.4** en **3.5**). Die oriëntasie van die sikloheksiel- en fenielringe ten opsigte van die bensilideenligand word gebruik om die oriëntasie te beskryf vir die drie moontlike isomere. **Figure 3.2**, **3.3**, **3.4** en **3.5** illustreer die oriëntasie:

- Albei ringe lê *cis* (*cis-cis*), **Figure 3.2 a – 3.5 a**,
- Albei ringe lê *trans* (*trans-trans*), **Figure 3.2 b – 3.5 b** (**ttA**),
- Een ring lê *cis* en een ring lê *trans* (*cis-trans*), **Figure 3.2 b – 3.5 b** (**ctA**).

Wat duidelik sigbaar is uit **Figure 3.2 – 3.5**, is die voorkoms van twee energiebulte as die ligand verby die twee chlooratome geroteer word. Van die konformere is uitgelaat aangesien die energiewaardes te hoog was vir die verbinding om nog te bestaan. Die rede hiervoor is moontlik die feit dat die konformere nie by elke rotasiestap geoptimiseer is nie. Dwyer *et al.*[27] het reeds

gerapporteer dat die isomere, waar die ligand bo die chlooratome lê, te hoog in energie is om gemaklik voor te kom. **Figure 3.2 – 3.5** bevestig die waarneming. Die geometrie geoptimiseerde isomere met die laagste energie lê telkens in die valleie tussen die bulte. Die diëderhoeke van die geoptimiseerde strukture in **Figure 3.2 – 3.5** is as volg gemeet: $C_{karbeen}$-Ru-P_{onder}-$C_{Ph/Cy}$. Die posisie van die geoptimiseerde strukture is op die isomeersoektog grafieke (**Figure 3.2 – 3.5**) aangedui.



3s **3b**

Figuur 3.1 Die stoel- en bootkonformere van **3**.

Die energieverskil tussen die drie geoptimiseerde isomere van **A1**, **A2** en **A3** (beide die boot en stoel) word in **Tabel 3.3** saamgevat. **Tabel 3.3** toon dat die geoptimiseerde strukture van die drie moontlike isomere slegs 'n klein energieverskil het. Vir **A1** is die verskil slegs 1.97 kkal/mol, vir **A2** is dit 3.33 kkal/mol en vir **A3** is dit 5.08 kkal/mol vir die stoelkonformasie en 2.22 kkal/mol vir die bootkonformasie. Soos reeds deur Dwyer *et al.*[27] gerapporteer is, sal die oriëntasie met die laagste energie in die kristalvorm die stabielste wees. Gevolglik sal die stabielste struktuur tydens katalisatorinisiëring die hoogste dissosiasie-energie hê. Die klein energieverskil tussen die *trans-trans*, *cis-cis* en *cis-trans* isomere bevestig Dwyer *et al.*[27] se waarneming dat al drie sal voorkom. In **Tabel 3.4** word die dissosiasie-energieë vir **A1**, **A2** en **A3** (beide die boot- en stoelkonformere) vergelyk vir die drie moontlike isomere. Dit is duidelik dat die stabielste katalisator volgens **Tabel 3.3** die hoogste dissosiasie-energie het. Die klein verskil in dissosiasie-energieë tussen die isomere van die drie katalisators dien as bewys dat die tempo van katalisatorinisiëring vir die isomere nie veel van mekaar sal verskil nie.

Om 'n moontlike verklaring vir die verskil in dissosiasie-energieë te kan gee is dit nodig om die data in **Tabel 3.2** gerapporteer vir die ander isomeer moontlikhede uit te brei (**Tabel 3.5**). As na die gemiddelde Ru-P-bindingslengtes gekyk word soos dit bereken is, word dit duidelik dat Grubbs 1

Tabel 3.3 Die energieverskil (in kkal/mol) tussen die drie geoptimiseerde konformere van **A1**, **A2** en **A3**

	Cis-cis	*Trans-trans*	*Cis-trans*
Ph-kub	1.97	0.00	0.64
Cy-kub	3.33	0.00	1.47
Phobcat (stoel)	-5.08	0.00	-3.06
Phobcat (boot)	2.22	0.00	0.65

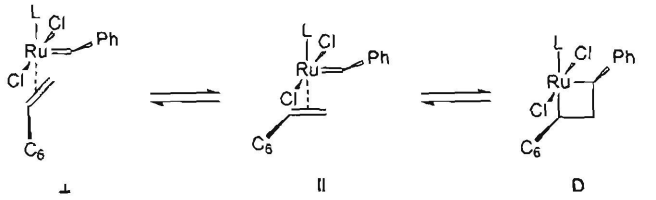
Tabel 3.4 Die dissosiasie-energieë (kkal/mol) van katalisators **A1**, **A2**, en **A3** vir die drie moontlike konformere

	Stap	*Cis-cis*	*Trans-trans*	*Cis-trans*
Ph-kub	**A1-B1**	27.57	31.82	31.18
Cy-kub	**A2-B2**	28.28	35.00	33.53
Phobcat (stoel)	**A3-B3**	28.71	25.23	28.25
Phobcat (boot)	**A3-B3**	30.20	37.62	36.89

met die langste gemiddelde Ru-P-bindingslengte van 2.491 Å die laagste dissosiasie-energie het, 21.89 kkal/mol (**Figuur 3.12**). Die isomere met die kortste gemiddelde Ru-P-bindingslengtes het die hoogste dissosiasie-energieë. Korter Ru-P-bindings is 'n aanduiding van sterker bindings en dus lei dit tot hoër dissosiasie-energieë.

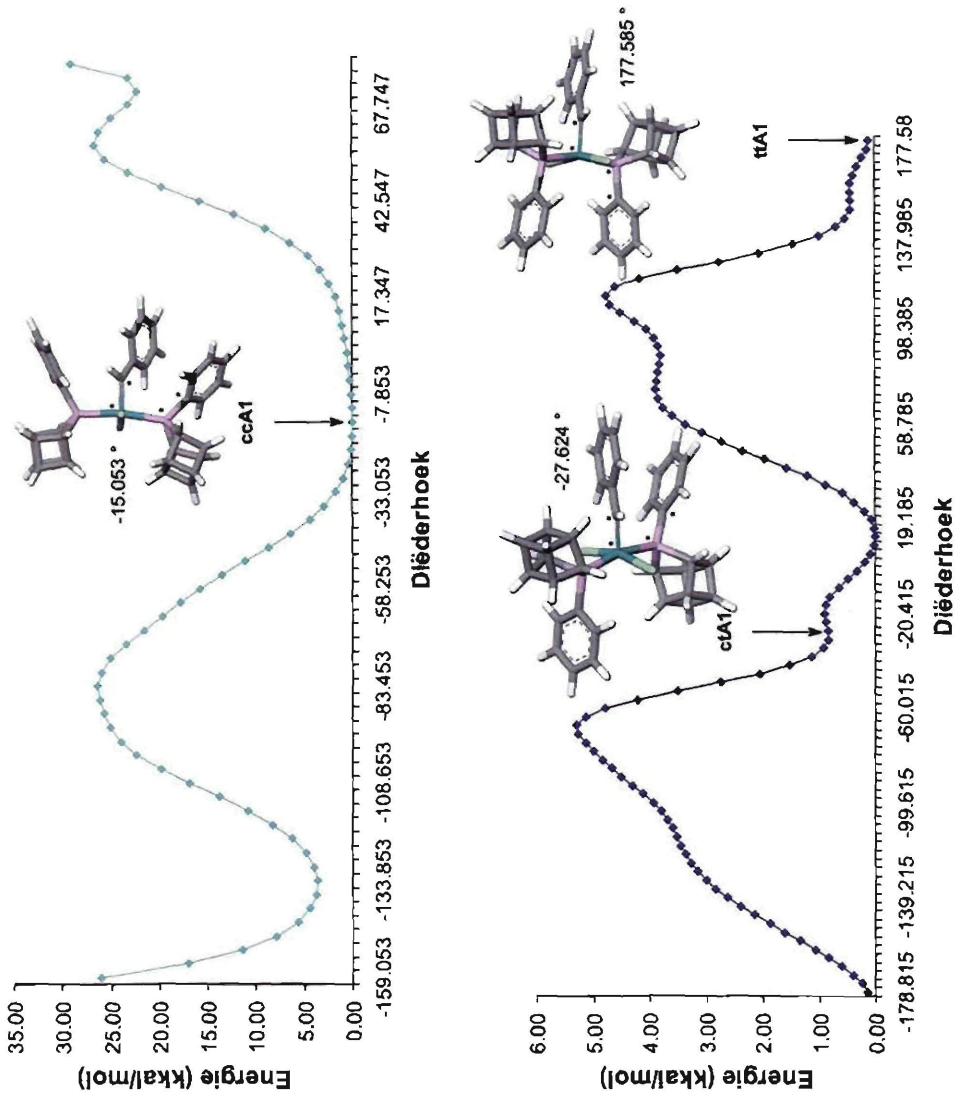
3.7 Aktiveringstap

Na katalisatorinisiëring koördineer 'n alkeen aan die onversadigde intermediêr **B** om die ooreenstemmende π-kompleks **C** te vorm. Volgens Chen *et al.*[4] kan die alkeen op 2 maniere aan die Ru=C sisteme koördineer. In die studie is slegs die geval ondersoek waar die alkeen parallel aan die Ru=C vlak koördineer, $C_{\parallel}$. Dit stem ooreen met die onlangse studie van Janse van Rensburg *et al.*[13] wat aandui dat die parallelle koördinasie, $C_{\parallel}$, energeties meer gunstig as die loodregte koördinasie, $C_{\perp}$, is (**Skema 3.6**).



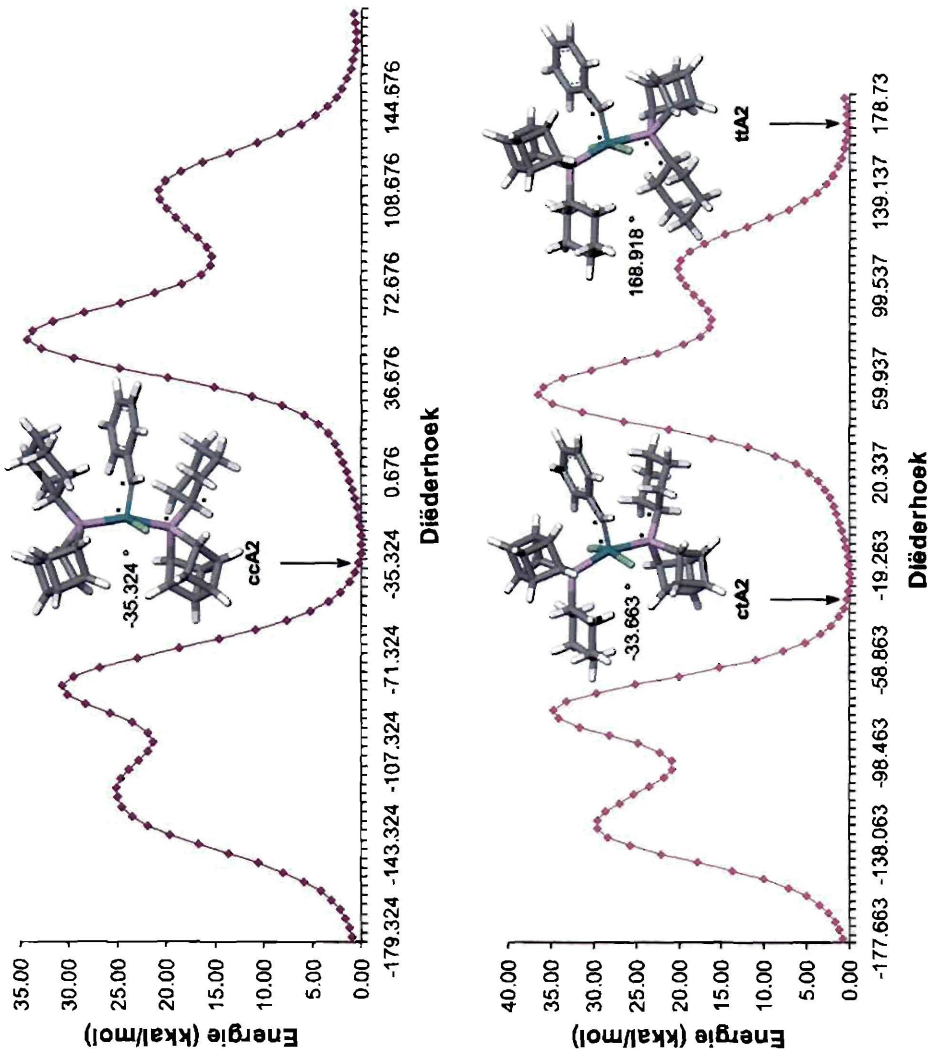
Skema 3.6 Alkeenkoördinasie in die dissosiatiewe weg vir die Grubbs-tipe katalisators.

Soos reeds in **§ 3.6** beskryf is bestaan daar vir **A1**, **A2** en **A3** 'n moontlikheid van konformeer vorming. In **§ 3.6** is ook bewys dat die tempo van katalisatorinisiëring vir die drie moontlike isomere nie werklik van mekaar verskil nie. Daarom sal die aktiveringstap van die drie moontlike isomere van die prekatalisators **A1**, **A2** en **A3** (boot- en stoelkonformere) eers in diepte ondersoek moet word voordat een van die isomere gekies word om met Grubbs 1, **A4**, te vergelyk. Die aktivering van **A1** se isomere sal eerste ondersoek word, gevolg deur **A2** se isomere en laaste **A3** se isomere.



a) *Cis-cis* b) *Trans-translcis-trans*

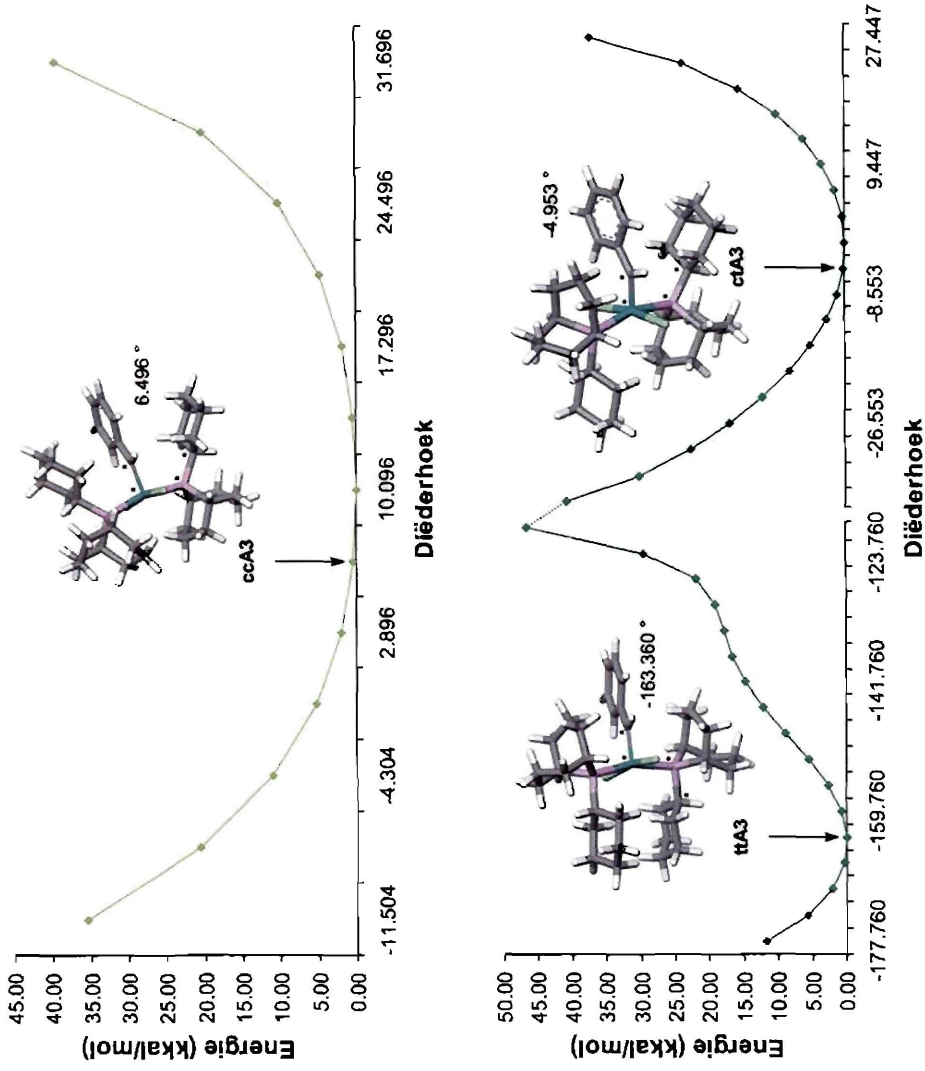
Figuur 3.2 *Konformasiesoektog vir die drie moontlike oriëntasies van* **A1**.



a) *Cis-cis*

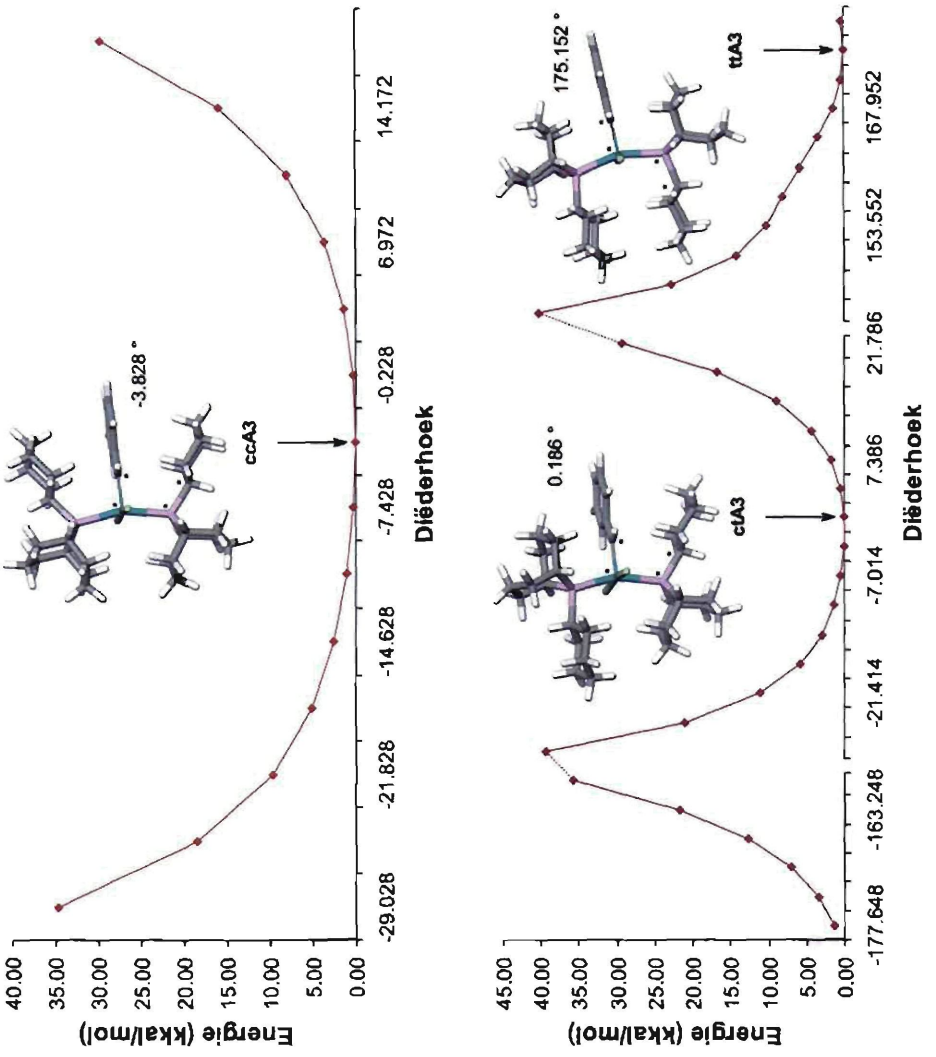
b) *Trans-trans/cis-trans*

Figuur 3.3 Konformasiesoektog vir die drie moontlike oriëntasies van A2.



a) *Cis-cis* b) *Trans-trans/cis-trans*

Figuur 3.4 Konformasiesoektog vir die drie moontlike oriëntasies van **A3** (stoelkonformeer).



a) *Cis-cis* b) *Trans-trans/cis-trans*

Figuur 3.5 Konformasiesoektog vir die drie moontlike oriëntasies van A3 (bootkonformeer).

Tabel 3.5 Teoretiese waardes van essensiële bindingslengtes en -hoeke van Grubbs-tipe-katalisatorsisteme (DMol[3] GGA/PW91/DNP – vol DFT-berekening van geometrieë)

	Ph-kub		Cy-kub		Phobcat (boot)		Phobcat (stoel)		
	Cis-cis	***Trans-trans***	***Cis-cis***	***Trans-trans***	***Cis-cis***	***Cis-trans***	***Cis-cis***	***Cis-trans***	***Trans-trans***
Bindingslengtes (Å)									
Ru=C	1.885	1.885	1.881	1.882	1.881	1.881	1.883	1.877	1.882
Ru-Cl_{gem}	2.420	2.441	2.454	2.450	2.457	2.456	2.458	2.449	2.457
Ru-P_{gem}	2.410	2.380	2.416	2.400	2.465	2.451	2.466	2.473	2.461
Bindingshoeke (°)									
Cl-Ru-Cl	159.74	162.65	164.14	164.85	170.37	168.69	168.45	166.92	167.84
P(1)-Ru-P(2)	168.50	163.99	160.07	165.64	159.93	159.51	163.03	161.55	161.25
Ru=C-R	134.11	134.20	134.68	135.34	137.42	137.11	136.94	135.71	137.04

Die aktiveringstappe van die drie moontlike konformere van **A1** se elektroniese energieprofiele vir die produktiewe metatese van 1-okteen word in **Figuur 3.6** uitgebeeld. Om 'n isomeer te kies om met Grubbs 1 te vergelyk (**Figuur 3.12**) is dit nodig om die verskeie energiebulte tydens die aktivering te bestudeer om die snelheidsbepalende stap te bepaal. Sodoende kan die isomeer wat die maklikste geaktiveer word met Grubbs 1 vergelyk word.

In **Figuur 3.6** verskil die waardes van die *trans-trans* en *cis-trans* isomere telkens slegs met 0.64 kkal/mol. Die verklaring hiervoor is al in **Tabel 3.3** sigbaar. Aangesien die prekatalisators slegs met 0.64 kkal/mol van mekaar in energie verskil en al die strukture na dissosiasie van die onderste fosfienligand identies is, sal die twee isomere se energiewaardes deurgaans met dieselfde waarde as die prekatalisators van mekaar verskil. In **Tabel 3.6** word daar dus gesien dat die energieverskil vir die *trans-trans* en *cis-trans* isomere identies is. Dit is dus slegs nodig om een van die isomere met die *cis-cis* isomeer te vergelyk. Aangesien die *cis-trans* isomeer van **A1** laer in energie is, sal dit met die *cis-cis* isomeer vergelyk word. In **Tabel 3.6** en al die tabelle wat volg, verwys die **ΔE**-waarde (die onderskrif dui aan watter waarde word van die ander afgetrek) na die energieverskil tussen die twee punte op die energieprofiel wat in die blokhakkies aangedui is.

Uit **Tabel 3.6** is dit duidelik dat die grootste energiebult by die eerste oorgang van die *cis-cis* isomeer voorkom ($\Delta E_{(C-D)\,-\,C}$). Dit is die snelheidsbepalende stap vir **ccA1**. Die energieverskil tussen die *cis-cis* isomeer en die *cis-trans* isomeer is 8.92 kkal/mol. Die verskil by $\Delta E_{(D-E)\,-\,D}$ tussen die *cis-cis* isomeer en die *cis-trans* isomeerbult is slegs 3.51 kkal/mol. Die enigste bult waar die *cis-cis* isomeer die minste energie benodig is $\Delta E_{F\,-\,E}$. Maar die energieverskil is dan slegs 2.02 kkal/mol. Die *cis-trans* isomeer het dus minder energie nodig om oor die verskeie energiebulte te kom. Die *cis-trans* isomeer sal daarom hieronder met Grubbs 1 vergelyk word (**Figuur 3.12**). Die *cis-trans* isomeer se snelheidsbepalende stap in **Figuur 3.6** is die dissosiasiestap (**A** na **B**).

Tabel 3.6 Die energieverskil (kkal/mol) vir die verskeie energiebulte tydens die aktivering van **A1** se drie moontlike isomere

Energieverskil	*Cis-cis*	*Trans-trans*	*Cis-trans*
$\Delta E_{(C-D)\,-\,C}$ [C na (C-D)]	28.21	19.29	19.29
$\Delta E_{(D-E)\,-\,D}$ [D na (D-E)]	10.35	6.84	6.84
$\Delta E_{F\,-\,E}$ [E na F]	14.13	16.15	16.15

Die aktiveringstappe van die drie moontlike konformere van **A2** se elektroniese energieprofiele vir die produktiewe metatese van 1-okteen word in **Figuur 3.7** uitgebeeld. In **Figuur 3.7** verskil die waardes van die *trans-trans* en *cis-trans* isomere telkens slegs met 1.47 kkal/mol. In **Tabel 3.7** word weer gesien dat die energieverskil vir die *trans-trans* en *cis-trans* isomere identies is.

Aangesien die *cis-trans* isomeer van **A2** laer in energie is, sal dit met die *cis-cis* isomeer vergelyk word.

Uit **Tabel 3.7** is dit duidelik dat die eerste energiebult van die *cis-cis* en *cis-trans* isomere ($\Delta E_{(C-D)} - _C$) slegs met 0.77 kkal/mol van mekaar verskil. Die verskil by $\Delta E_{(D-E)} - _D$ is slegs 2.14 kkal/mol tussen die twee isomere. Die enigste bult waar die *cis-trans* isomeer die minste energie benodig is $\Delta E_{F} - _E$, maar die energieverskil is dan slegs 5.23 kkal/mol. Die *cis-trans* isomeer het dus slegs 'n netto laer energie van 2.32 kkal/mol nodig om oor die verskeie energiebulte te kom. Alhoewel die verskil baie klein is, sal die *cis-trans* isomeer hieronder met Grubbs 1 vergelyk word (**Figuur 3.12**). Die keuse sal in **§ 3.8** verder bespreek word waar die energiewaardes van die katalitiese siklus met mekaar vergelyk word en die energieverskil tussen die twee isomere duidelik sigbaar is. Albei isomere se snelheidsbepalende stap in **Figuur 3.7** is die dissosiasiestap (A na B).

Tabel 3.7 Die energieverskil (kkal/mol) vir die verskeie energiebulte tydens die aktivering van **A2** se drie moontlike isomere

Energieverskil	*Cis-cis*	*Trans-trans*	*Cis-trans*
$\Delta E_{(C-D)} - _C$ [C na (C-D)]	10.04	10.81	10.81
$\Delta E_{(D-E)} - _D$ [D na (D-E)]	12.70	14.84	14.84
$\Delta E_{F} - _E$ [E na F]	20.42	15.19	15.19

Voordat die konformeer van **A3** gekies kan word om met Grubbs 1 te vergelyk (**Figuur 3.12**), is dit nodig om eers te bepaal of 9-fosfabisiklononaan se boot- of stoelkonformeer van **A3** makliker geaktiveer kan word. Volgens Dwyer *et al.*[27] sal die *trans-trans*-bootkonformeer van **A3** die kristalstruktuur van voorkeur wees. Omdat metatesereaksies meestal by verhoogde temperature uitgevoer word bestaan daar 'n behoefte om die moontlikheid van stoel- en bootisomerisasie te ondersoek aangesien die omskakeling maklik by verhoogde temperature sal kan plaasvind. Die aktiveringstappe van die *cis-cis* en *trans-trans* konformere van **A3** (stoel- en bootkonformere) se elektroniese energieprofiele vir die produktiewe metatese van 1-okteen word in **Figuur 3.8** uitgebeeld. Soos hierbo al genoem is, sal die *trans-trans* isomeer verteenwoordigend vir die *cis-trans* isomeer wees.

In **Tabel 3.8** word die verskeie energiebulte tydens aktivering van **A3** vergelyk. Wat dadelik sigbaar is, is die feit dat die twee oorgangstoestande van die *cis-cis*-bootkonformeer aansienlik meer energie as die *cis-cis*-stoelkonformeer sal benodig om oor die bulte te kom; 17.39 kkal/mol vir $\Delta E_{(C-D)} - _C$ en 31.75 kkal/mol vir $\Delta E_{(D-E)} - _D$ (die snelheidsbepalende stap vir **ccA3** boot). Die bindingslengtes en die elektrofiliese Fukui-funksies van stap D vir die *cis-cis* boot- en stoelisomere word vergelyk in **Figuur 3.9**. Die elektrofiliese Fukui-funksie dui die punt(e) aan waar 'n verbinding

gevoelig vir elektrofiele aanval sal wees, met ander woorde 'n area van hoë elektrondigtheid word aangedui. 'n Blou of groen kleur dui op 'n area van lae elektrondigtheid, terwyl geel op hoër elektrondigtheid en rooi op baie hoë elektrondigtheid dui. Slegs elektrofiliese Fukui-funksies word in die studie met mekaar vergelyk.

Wat duidelik te sien is in **Figuur 3.9**, is dat die stoelkonformeer se boonste Ru-C-binding van die metallosiklobutaanring baie langer is as die boot se boonste Ru-C-binding (0.237 Å). Wat ook sigbaar is, is dat die regterkantste C-C-binding van die metallosiklobutaanring van die stoelkonformeer alreeds naby aan 1.5 Å is. Die onderste C-C-binding van die stoelkonformeer is ook langer as die boot s'n (0.041 Å), en die linkerkantste Ru-C-binding is korter as die boot s'n (0.393 Å). Dit gekoppel met die Fukui-funksie, wat duidelik wys dat die elektrondigtheid op die stoelkonformeer meer egalig oor die metallosiklobutaanring versprei is, dien as bewys dat die stoelkonformeer se metallosiklobutaanring makliker sal kan ontbind as die bootkonformeer, soos sigbaar is uit die energieë. Dit dien as 'n moontlike verklaring hoekom die bootkonformeer soveel meer energie nodig het om **D3** te vorm en te ontbind. Die $\Delta E_{F\,.\,E}$ verskil is slegs 3.6 kkal/mol tussen die *cis-cis* isomere.

As die *trans-trans* stoel- en bootisomere vergelyk word, is dit duidelik uit **Tabel 3.8** dat $\Delta E_{(C\text{-}D)\,.\,C}$ slegs 0.13 kkal/mol tussen die twee konformere is. Albei sal dus maklik 'n metallosiklobutaanring kan vorm. As $\Delta E_{(D\text{-}E)\,.\,D}$ vergelyk word is daar 'n 9.63 kkal/mol verskil tussen die twee konformere. Die bindingslengtes en Fukui-funksies vir die *trans-trans* stoel- en bootisomere is vergelyk (**Figuur 3.10**). Dieselfde tendens as die *cis-cis* isomere word waargeneem. Die boonste en onderste bindings van die metallosiklobutaanring is langer vir die stoelkonformeer (0.37 Å en 0.20 Å onderskeidelik). Die linker- en regterkantste bindings is korter vir die stoelkonformeer (0.146 Å en 0.38 Å onderskeidelik). Gevolglik sal die stoelkonformeer makliker kan ontbind as die bootkonformeer. Die *trans-trans* bootisomeer se metallosiklobutaanring is nie so verwring soos die *cis-cis* bootisomeer nie. Dit dien as 'n moontlike verklaring hoekom die ring vorming nie veel meer energie as die stoelkonformeer nodig het nie ($\Delta E_{(C\text{-}D)\,.\,C}$). Die laaste bult van die *trans-trans* isomere, $\Delta E_{F\,.\,E}$, verskil met slegs 6.82 kkal/mol van mekaar.

Tabel 3.8 Die energieverskil (kkal/mol) vir die verskeie energiebulte tydens die aktivering van **A3** (stoel en boot) se *cis-cis* en *trans-trans* isomere

	Stoel		Boot	
Energieverskil	*Cis-cis*	*Trans-trans*	*Cis-cis*	*Trans-trans*
$\Delta E_{(C\text{-}D)\,.\,C}$ C na (C-D)	9.66	16.28	27.05	16.41
$\Delta E_{(D\text{-}E)\,.\,D}$ D na (D-E)	3.59	8.30	35.34	17.93
$\Delta E_{F\,.\,E}$ [E na F]	16.96	23.72	13.36	16.90

Wat duidelik uit **Figuur 3.8** is, is dat die stoelkonformeer *oor* die algemeen minder energie vir aktivering benodig as die bootkonformeer. As gevolg hiervan is besluit om nie die bootkonformeer se katalitiese siklus te ondersoek nie. In verdere vergelykings sal **A3** se siklusse deur die stoelkonformeer verteenwoordig word. Die snelheidsbepalende stap vir *cis-cis* stoel, *trans-trans* stoel en *trans-trans*-bootkonformere is die dissosiasiestap (**A** na **B**) in **Figuur 3.8**.

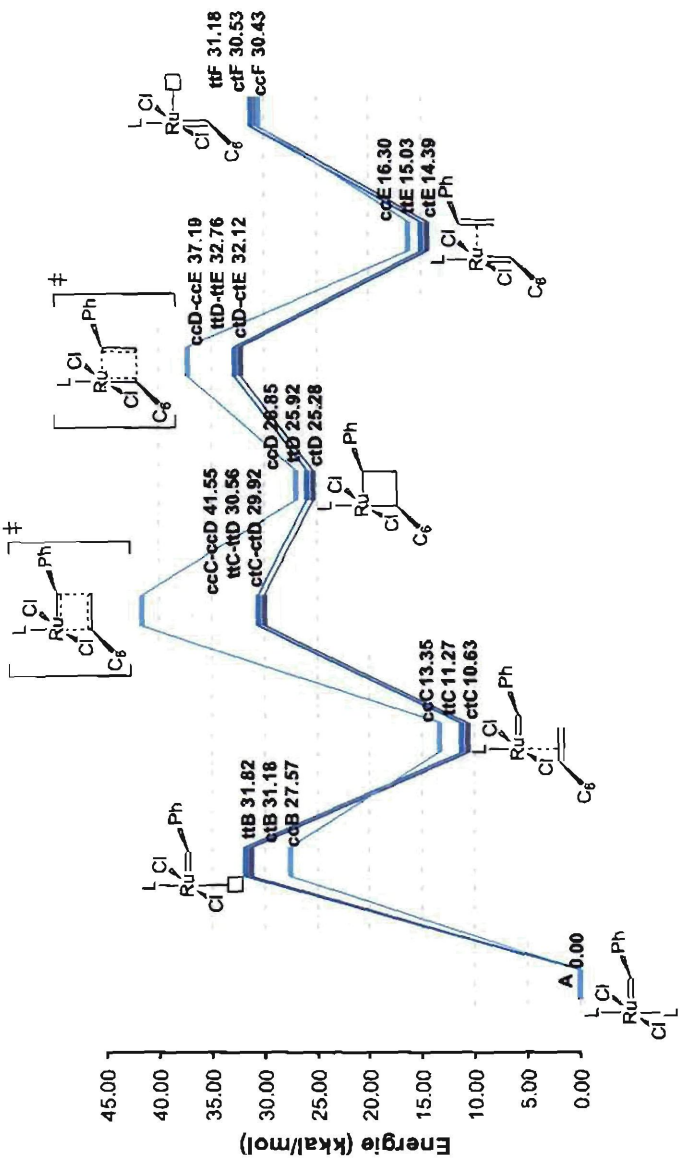
Die aktiveringstappe van die drie moontlike konformere van **A3** (stoelkonformasie) se elektroniese energieprofiele vir die produktiewe metatese van 1-okteen word in **Figuur 3.11** uitgebeeld. In **Figuur 3.11** verskil die waardes van die *trans-trans* en *cis-trans* isomere telkens slegs met 3.02 kkal/mol. In **Tabel 3.9** word weer gesien dat die energieverskil vir die *trans-trans* en *cis-trans* isomere identies is. Aangesien die *trans-trans* isomeer van **A3** laer in energie is, sal dit met die *cis-cis* isomeer vergelyk word.

Tabel 3.9 Die energieverskil (kkal/mol) vir die verskeie energiebulte tydens die aktivering van **A3** se drie moontlike isomere

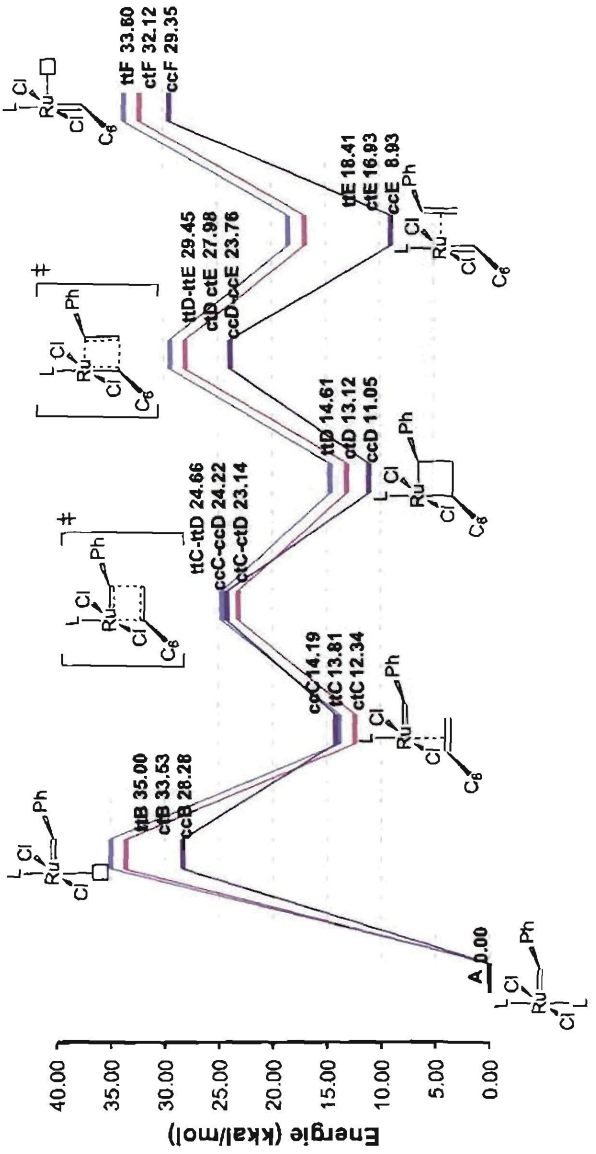
Energieverskil	*Cis-cis*	*Trans-trans*	*Cis-trans*
$\Delta E_{(C-D)\,.\,C}$ [C na (C-D)]	9.66	16.28	16.28
$\Delta E_{(D-E)\,.\,D}$ [D na (D-E)]	3.59	8.30	8.30
$\Delta E_{F\,.\,E}$ [E na F]	16.96	23.72	23.72

Uit **Tabel 3.9** is dit duidelik dat die eerste energiebult van die *cis-cis en trans-trans* isomere ($\Delta E_{(C-D)\,.\,C}$) slegs met 6.62 kkal/mol van mekaar verskil. Die verskil by $\Delta E_{(D-E)\,.\,D}$ is slegs 4.71 kkal/mol tussen die twee isomere. Die $\Delta E_{F\,.\,E}$ bult verskil met 6.76 kkal/mol van mekaar. Die *trans-trans* isomeer het dus by al drie die bulte meer energie nodig om geaktiveer te word. Die verskil is klein by elke bult. Anders as hierbo sal die *cis-cis* isomeer nie die een wees wat met Grubbs 1 vergelyk word nie, maar die *trans-trans* isomeer sal wel (**Figuur 3.12**). Die keuse sal in **§ 3.8** verder bespreek word waar die energiewaardes van die katalitiese siklus met mekaar vergelyk word en die energieverskil tussen die twee isomere duidelik sigbaar is.

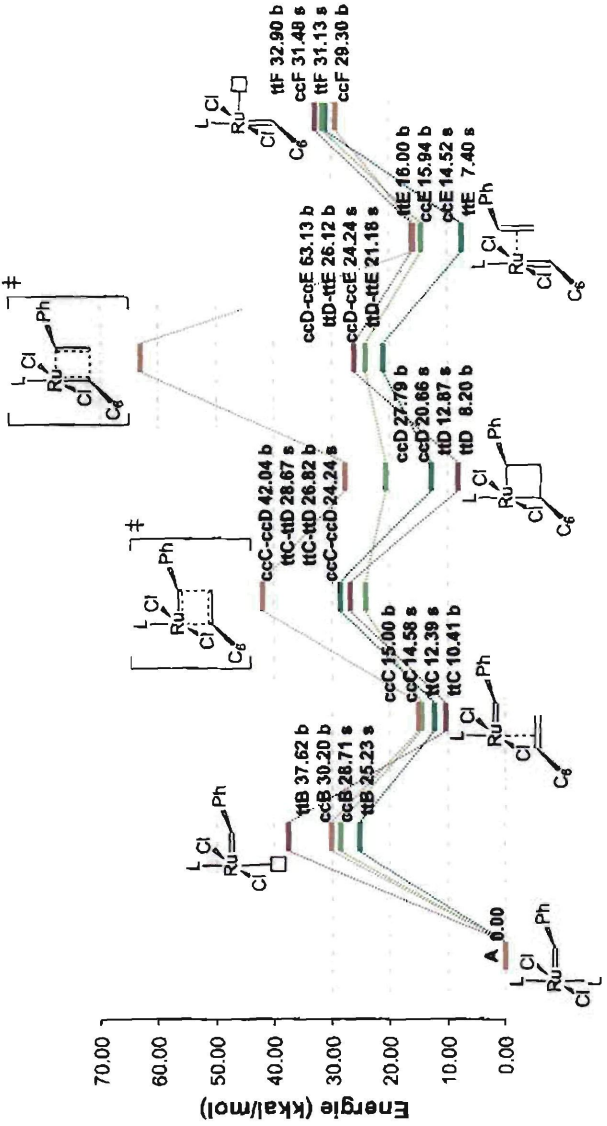
Die koördinasie van 'n substraat aan die 14-elektronspesie (**B** na **C**) is in mededinging met die herkoördinasie van die fosfienligand (**B** na **A**). In die teoretiese sisteem is daar slegs een substraat wat meeding met een fosfien, in 'n werklike katalitiese sisteem met katalisator tot substraat verhoudings van 1:500 of meer is die mededinging statisties ten gunste van die substraat. Die teoretiese model sluit die statistiese mededinging uit. Die mededinging kan beskryf word deur die verhouding van die koördinasie-energie van die fosfien, $\Delta E_{B\,.\,A}$, met die koördinasie-energie van die substraat, $\Delta E_{B\,.\,C}$, te neem. Die verhouding word in **Tabel 3.10** deur $\Delta E_{B\,.\,A}/\Delta E_{B\,.\,C}$ beskryf.



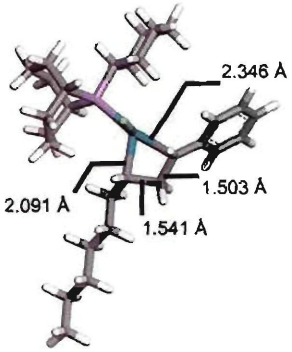
Figuur 3.6 'n Vergelyking van die volledige berekende elektroniese energieprofiele van die aktiveringstap van 1-okteenmetatese met **A1** se drie isomeer moontlikhede.



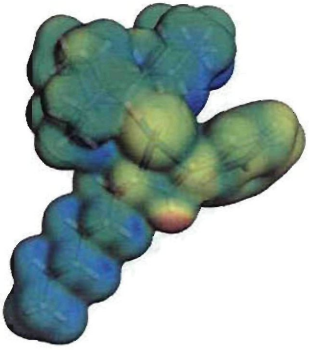
Figuur 3.7 'n Vergelyking van die volledige berekende elektroniese energieprofiele van die aktiveringstap van 1-okteenmetatese met **A2** se drie isomeer moontlikhede.



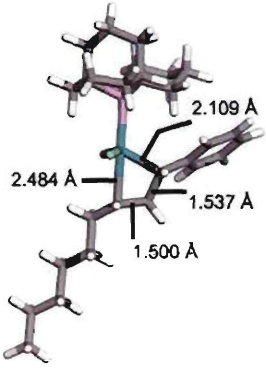
Figuur 3.8 'n Vergelyking van die volledige berekende elektroniese energieprofiele van die aktiveringstap van 1-okteenmetatese met **A3** (stoel en boot) se *cis-cis* en *trans-trans* isomeer moontlikhede.



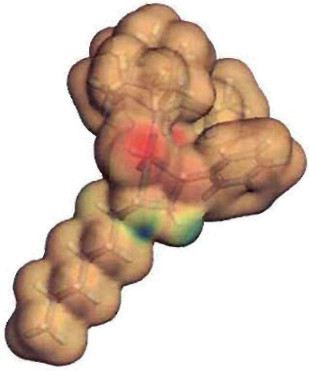
a) Bindingslengtes (**ccD3** (stoel))



b) Fukui-funksie (**ccD3** (stoel))

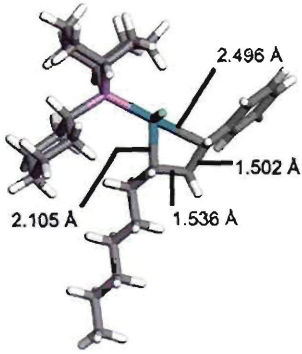


c) Bindingslengtes (**ccD3** (boot))

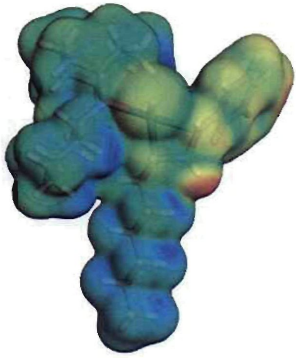


d) Fukui-funksie (**ccD3** (boot))

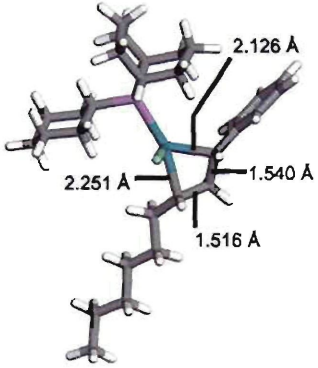
Figuur 3.9 Bindingslengtes en Fukui-funksies van D3 se *cis-cis* stoel- en bootisomere.



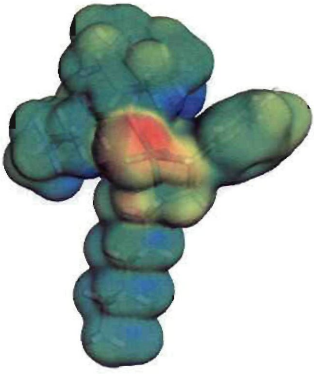
a) Bindingslengtes (**ttD3** (stoel))



b) Fukui-funksie (**ttD3** (stoel))

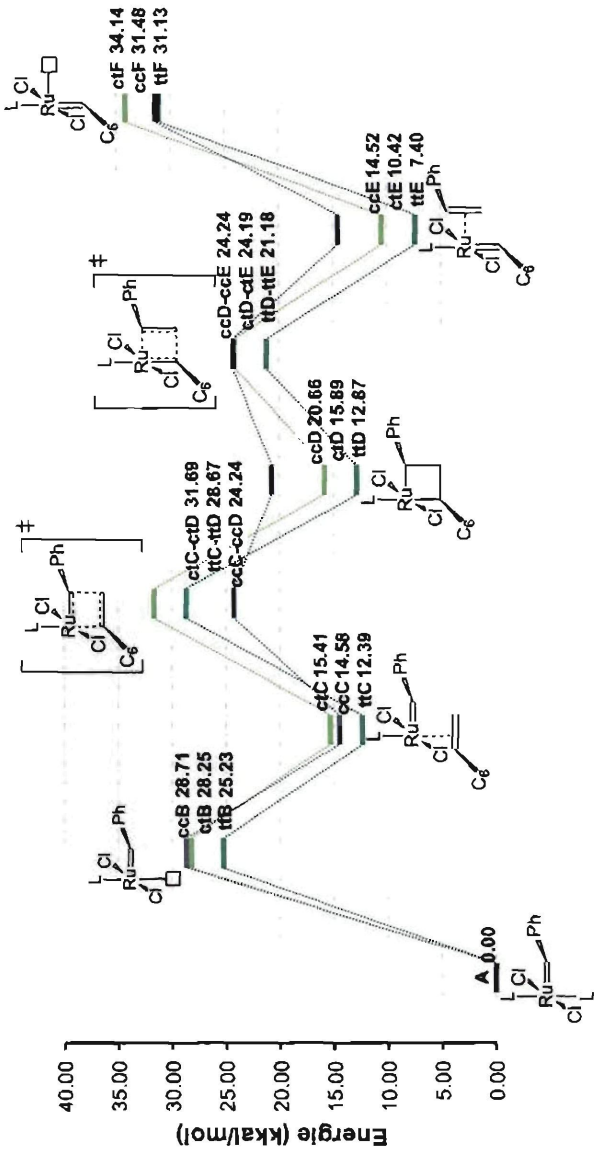


c) Bindingslengtes (**ttD3** (boot))



d) Fukui-funksie (**ttD3** (boot))

Figuur 3.10 Bindingslengtes en Fukui-funksies van D3 se *trans-trans* stoel- en bootisomere.



Figuur 3.11 'n Vergelyking van die volledige berekende elektroniese energieprofiele van die aktiveringstap van 1-okteenmetatese met A3 (stoel) se drie isomeer moontlikhede.

Tabel 3.10 Vergelyking van die elektroniese energieë van die π-gekoördineerde intermediêr vir **A1**, **A2** en **A3**

Katalisatorsisteem	Energie verhouding $\Delta E_{B-A}/\Delta E_{B-C}$	ΔE_{B-C} [B na C] kkal/mol
Ph-kub	1.52	- 20.55
Cy-kub	1.58	- 21.20
Phobcat	1.96	- 12.84

Grubbs *et al.*[3,14,28] het eksperimenteel bewys dat die verhouding van die tempo van fosfienherkoördinasie (k_{-1}) en eteen koördinasie (k_2) aan die 14-elektron kompleks **B** tot die aktiwiteit van 'n metatese katalisator gekorreleer kan word. Hulle het gevind dat die k_{-1}/k_2 verhouding vir Grubbs 1 vier keer groter as die Grubbs 2 verhouding was. Die beter alkeenkoördinasie selektiwiteit van Grubbs 2 ten opsigte van die hoër eksperimentele aktiwiteit word hierdeur verklaar. Jordaan[18] het 'n soortgelyke tendens waargeneem in haar modelleringsresultate, waar die fosfienherkoördinasie vir Grubbs 1 bevoordeel word, terwyl Grubbs 2 'n groter affiniteit vir die koördinasie van 1-okteen vertoon het (**Tabel 3.11**). As die $\Delta E_{B-A}/\Delta E_{B-C}$ verhouding van katalisatorsisteme **A1**, **A2** en **A3** met die van Grubbs 1 vergelyk word, blyk dit dat die sisteme soos Grubbs 2 'n groter affiniteit vir die binding van 1-okteen sal hê.

Tabel 3.11 Vergelyking van die elektroniese energieë van die π-gekoördineerde intermediêr vir $RuCl_2(PCy_3)L(=CHPh)$ bevattend eteen en 1-okteen

Katalisatorsisteem	Energie verhouding $\Delta E_{B-A}/\Delta E_{B-C}$[18]	ΔE_{B-C} [B na C] kkal/mol[18]
Gr 1 + eteen	2.11	-10.39
Gr 1 + 1-okteen	2.39	-9.16
Gr 2 + eteen	1.63	-15.90
Gr 2 + 1-okteen	1.79	-14.45

As die energieprofiele vir die katalisatorsisteme **A1**, **A2**, **A3** en **A4** vergelyk word (**Figuur 3.12**) is dit duidelik dat 1-okteen amper ewe goed aan **B1** – **B4** koördineer, om **C1** – **C4** te lewer. Die energieverskil tussen die vier sisteme is slegs 2.1 kkal/mol. Die elektroniese energie van aktivering van **C** na **D** ($\Delta E_{C-(C-D)}$) word in **Tabel 3.12** saamgevat. Die aktivering van 1-okteen blyk om in die rangorde van **A2>A4>A3>A1** te wees. Die vorming van **D** vanaf **C** is slegs in die geval van **D4** eksotermies (ΔE_{C-D}). Die snelheidsbepalende stap is vir **A4** die ontbinding van die metallosiklobutaanring (**D4** na **E4**), $\Delta E_{D-(D-E)}$, en vir **A1**, **A2** en **A3** die dissosiasie van die fosfienligand (**A** na **B**). Die ontbinding van die metallosiklobutaanring, $\Delta E_{D-(D-E)}$ blyk om in die rangorde van **A1>A3>A2>A4** te wees. 'n Moontlike aanduiding van 'n onstabiele

metallosiklobutaanring, is sigbaar uit die ΔE_{C-D} waarde vir **A1** wat 19.94 kkal/mol is. **D1** se energie is 12.15-16.79 kkal/mol hoër as die van **D2 – D4**.

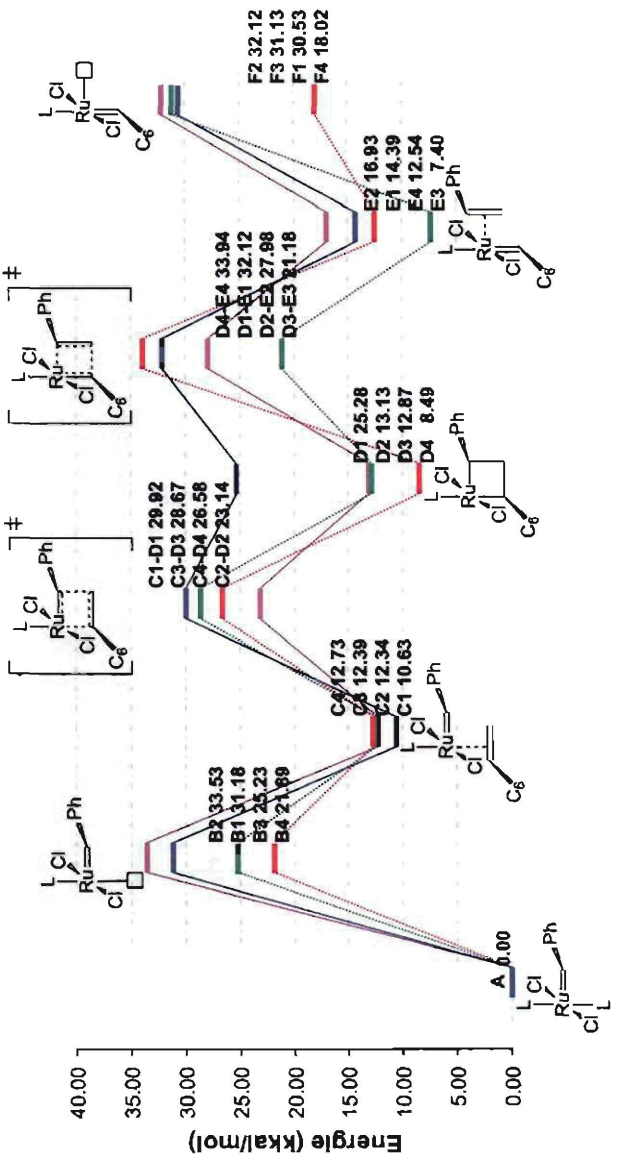
Die bindingslengtes en Fukui-funksies vir **D1 – D3** word in **Figuur 3.10** en **Figuur 3.13** vertoon. Die metallosiklobutaanring vir **D1** is baie verwring. Die lang linkerkantste C-C-binding van 2.428 Å, gekoppel met die lang boonste Ru-C-binding (2.099 Å) kan 'n aanduiding wees dat die metallosiklobutaanring baie onstabiel is. Die Fukui-funksie van **D1** wys ook dat die elektrondigtheid eweredig versprei is oor die metallosiklobutaanring. Die boonste Ru-C-binding van **D2** is die kortste van die drie verbindings (2.043 Å) en die regterkantste C-C-binding is die langste van die drie verbindings (1.579 Å). Dit gekoppel met die Fukui-funksie, wat aandui dat die elektrondigtheid hoofsaaklik op die linkerkantste Ru-C-binding geleë is, bied 'n moontlike verklaring vir **D2** se hoë ontbindingsenergie. Die stireen is nog nie stabiel genoeg om te dissosieer nie. Die metallosiklobutaanring van **D3** is ook verwring soos die van **D1**. Die boonste Ru-C-binding is die langste van die drie verbindings (2.496 Å) en die regterkantste C-C-binding is die kortste van die drie verbindings (1.502 Å). Ten spyte hiervan blyk dit uit die energieë en die Fukui-funksie, wat wys dat die elektrondigtheid, soos **D1**, meer eweredig versprei is, dat die ring 1.47 kkal/mol meer energie as **D1** nodig het om te ontbind, maar makliker as die van **D2** sal ontbind. Die globale energie verandering van **B** na **F** word in **Tabel 3.12** deur ΔE_{B-F} beskryf, wat vir al die sisteme behalwe **A3** eksotermies is.

Tabel 3.12 Vergelyking van die elektroniese energieë van **A1**, **A2**, **A3** en **A4**

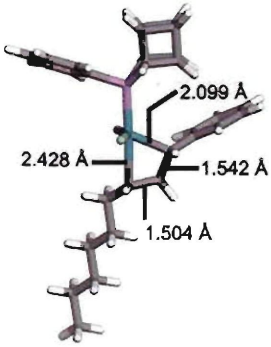
Katalisatorsisteem	$\Delta E_{C-(C-D)}$ [C na (C-D)] kkal/mol	ΔE_{C-D} [C na D] kkal/mol	$\Delta E_{D-(D-E)}$ [D na (D-E)] kkal/mol	ΔE_{B-F} [B na F] kkal/mol
Ph-kub	19.29	14.65	6.84	-0.65
Cy-kub	10.80	0.79	14.85	-1.41
Phobcat	16.28	0.48	8.31	5.90
Grubbs 1	13.85	-4.24	25.45	-3.87

3.8 Katalitiese siklus

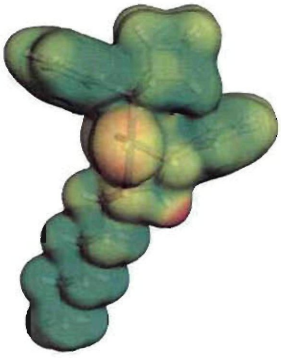
Die katalitiese siklus is ondersoek deur die heptilideen, **F**, te gebruik. 'n 1-Okteenmolekuul koördineer aan die katalitiese aktiewe spesie **F** om **H** te lewer (**Skema 3.5**). Soos reeds genoem is (**§ 3.7**) kan die 1-okteen stereochemies op twee maniere koördineer, die heksielgroepe *trans* of *cis*. Slegs die *cis* geval is sover ondersoek. Daar is belangstelling in die selektiewe vorming van óf *cis* óf *trans* alkeen produkte.[29,30] Jordaan *et al.*[17,18] het bepaal dat die *trans*-koördinasie van 1-okteen deur Grubbs 1 bevoordeel word. Die *cis* geval is ondersoek om te bepaal of die *cis* koördinasie meer gunstig vir die nuwe katalisatorsisteme is. Die *cis*-koördinasie van 1-okteen word in **Skema 3.5** geïllustreer. Die katalitiese siklus van die drie moontlike konformere van **A1** se



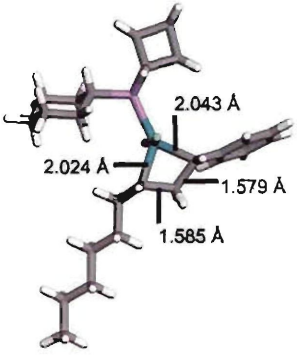
Figuur 3.12 'n Vergelyking van die berekende en literatuur elektroniese energieprofiele van die aktiveringstappe van 1-okteenmetatese met **A1**, **A2**, **A3** en **A4**.



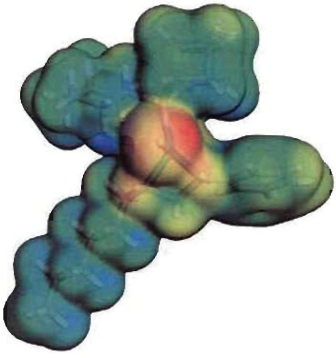
a) Bindingslengtes (ctD1)



b) Fukui-funksie (ctD1)



a) Bindingslengtes (ctD2)



b) Fukui-funksie (ctD2)

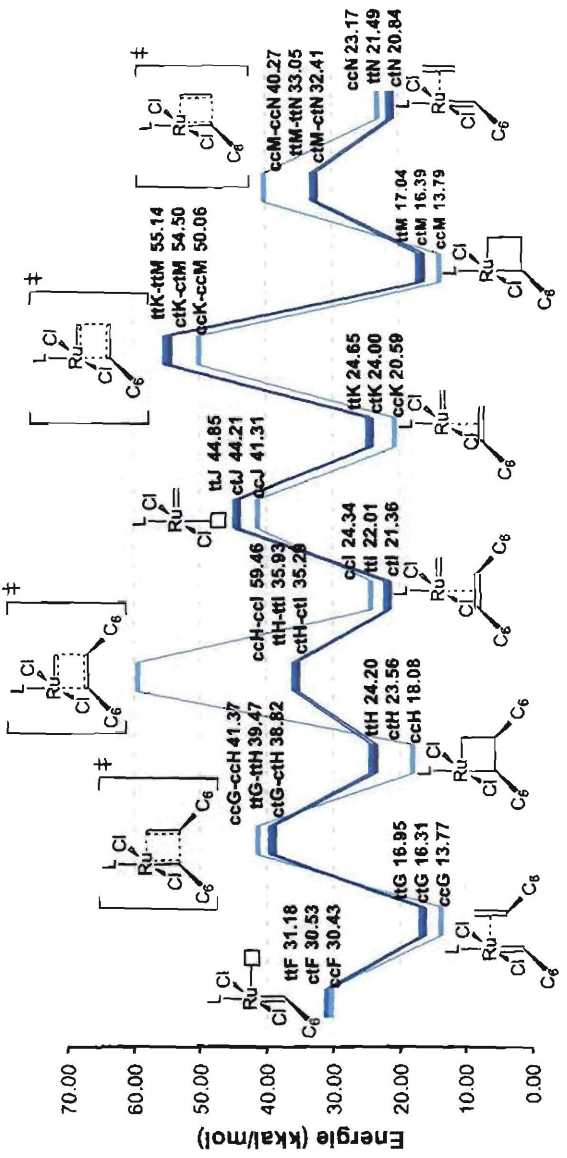
Figuur 3.13 Bindingslengtes en Fukui-funksies van D1 en D2 se *cis-trans* isomere.

elektroniese energieprofiele vir die produktiewe metatese van 1-okteen word in **Figuur 3.14** uitgebeeld. Om die aanname in **§ 3.7** te bevestig dat die *cis-trans* isomeer se katalise van 1-okteen meer gunstig sal wees, is dit weer nodig om die verskeie energiebulte tydens die katalitiese siklus te bestudeer om die snelheidsbepalende stap te bepaal. Die *cis-trans* isomeer van **A1** sal weer met die *cis-cis* isomeer van **A1** vergelyk word.

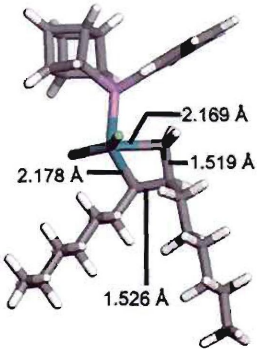
Tabel 3.13 Die energieverskil (kkal/mol) vir die verskeie energiebulte tydens die katalitiese siklus van **A1** se drie moontlike isomere

Energieverskil	*Cis-cis*	*Trans-trans*	*Cis-trans*
$\Delta E_{(G\text{-}H)\,-\,G}$ [G na (G-H)]	27.60	22.51	22.51
$\Delta E_{(H\text{-}I)\,-\,H}$ [H na (H-I)]	41.38	11.74	11.74
$\Delta E_{J\,-\,I}$ [I na J]	16.97	22.85	22.85
$\Delta E_{(K\text{-}M)\,-\,K}$ [K na (K-M)]	29.47	30.49	30.49
$\Delta E_{(M\text{-}N)\,-\,M}$ [M na (M-N)]	26.48	16.02	16.02

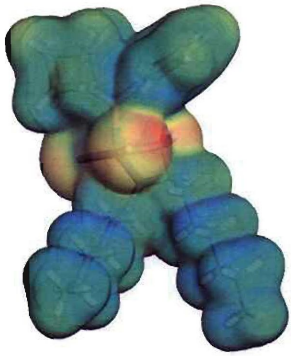
Uit **Tabel 3.13** is dit duidelik dat die eerste energiebult van die *cis-cis* en *trans-trans* isomere ($\Delta E_{(G\text{-}H)\,-\,G}$) met slegs 5.09 kkal/mol van mekaar verskil. Die verskil by $\Delta E_{(H\text{-}I)\,-\,H}$ is 29.64 kkal/mol tussen die twee isomere. Die bult is die snelheidsbepalende stap vir die *cis-cis* isomeer. **Figuur 3.15** beeld die berekende metallosiklobutaanringbindingslengtes en Fukui-funksies van **H1** uit. Die *metallosiklobutaanring van die* **ccH1** *isomeer se boonste en linkerkantste bindings is* verleng. Dit wil voorkom volgens die Fukui-funksie dat daar 'n hoër elektrondigtheid op die Ru-CH_2 gedeelte van die ring voorkom. Daarenteen is al die bindings van die **ctH1** se metallosiklobutaanring verleng. Dit wil ook voorkom uit die Fukui-funksie dat die elektrondigtheid meer egalig oor die ring versprei is. Die $\Delta E_{(H\text{-}I)\,-\,H}$ verskil van slegs 11.74 kkal/mol vir **ctH1** dui daarop dat die metallosiklobutaanring makliker as die **ccH1** ring kan ontbind. Die $\Delta E_{J\,-\,I}$ verskil tussen **ccH1** en **ctH1** is 5.88 kkal/mol. Die $\Delta E_{(K\text{-}M)\,-\,K}$ verskil is slegs 1.02 kkal/mol. Die oorgang is die snelheidsbepalende stap vir die *cis-trans* isomeer. Die laaste energieverskil van die katalitiese siklus, $\Delta E_{(M\text{-}N)\,-\,M}$, wys weer dat die ontbinding van die metallosiklobutaanring by die *cis-cis* isomeer moeiliker sal verloop as die *cis-trans* isomeer aangesien die isomeer se oorgang 10.46 kkal/mol hoër is. Dit is dus duidelik uit die katalitiese siklus dat die keuse om die *cis-trans* isomeer met Grubbs 1 (**Figuur 3.22**) te vergelyk die regte keuse was, aangesien die ontbinding van die metallosiklobutaanring telkens makliker sal verloop tydens die katalitiese siklus as die *cis-cis* isomeer se ontbinding.



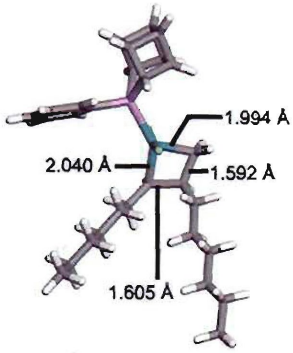
Figuur 3.14 'n Vergelyking van die volledige berekende en literatuur elektroniese energieprofiele van die katalitiese siklus van 1-okteenmetatese met A1.



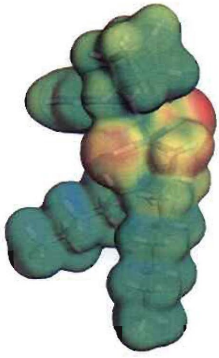
a) Bindingslengtes (**ccH1**)



b) Fukui-funksie (**ccH1**)



c) Bindingslengtes (**ctH1**)



d) Fukui-funksie (**ctH1**)

Figuur 3.15 Bindingslengtes en Fukui-funksies van **H1** se *cis-cis* en *cis-trans* isomere.

Tabel 3.14 Die energieverskil (kkal/mol) vir die verskeie energiebulte tydens die katalitiese siklus van **A2** se drie moontlike isomere

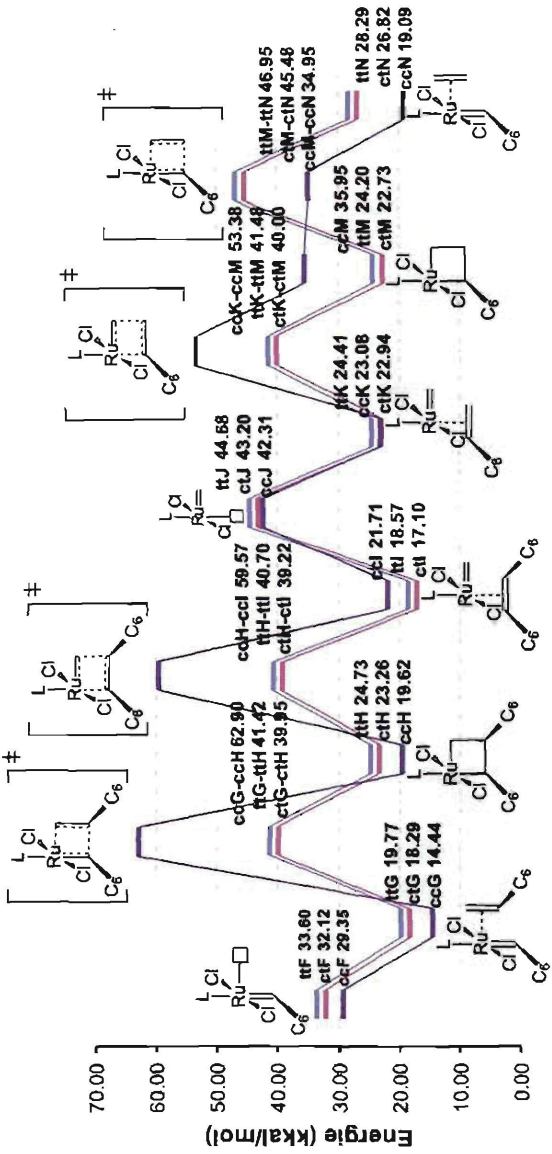
Energieverskil	*Cis-cis*	*Trans-trans*	*Cis-trans*
$\Delta E_{(G\text{-}H)\text{-}G}$ [G na (G-H)]	48.47	21.65	21.65
$\Delta E_{(H\text{-}I)\text{-}H}$ [H na (H-I)]	39.94	15.96	15.96
$\Delta E_{J\text{-}I}$ [I na J]	20.60	26.10	26.10
$\Delta E_{(K\text{-}M)\text{-}K}$ [K na (K-M)]	30.30	17.07	17.07
$\Delta E_{(M\text{-}N)\text{-}M}$ [M na (M-N)]	-0.60	22.75	22.75

Die katalitiese siklus van die drie moontlike konformere van **A2** se elektroniese energieprofiele vir die produktiewe metatese van 1-okteen word in **Figuur 3.16** uitgebeeld. Om die aanname in **§ 3.7** te bevestig dat die *cis-trans* isomeer se katalise van 1-okteen meer gunstig sal wees, is dit weer nodig om die verskeie energiebulte tydens die katalitiese siklus te bestudeer om die snelheidsbepalende stap te bepaal. Die *cis-trans* isomeer van **A2** sal weer met die *cis-cis* isomeer van **A2** vergelyk word.

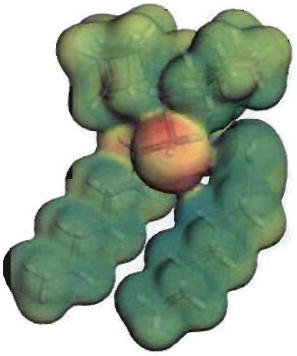
Uit **Tabel 3.14** is dit duidelik dat die eerste energiebult van die *cis-cis* en *trans-trans* isomere ($\Delta E_{(G-H)\,.\,G}$) met 26.82 kkal/mol van mekaar verskil. As die Fukui-fuksies van **ccG2** en **ctG2** vergelyk word (**Figuur 3.17**) is daar nie 'n beduidende verskil nie. Die HOMO-orbitale in **Figuur 3.17** illustreer baie deeglik waar die aktiewe punt op die katalisator geleë is. Die vorming van die metallosiklobutaanring (**G** na **H**) is die snelheidsbepalende stap vir **ccA2** se katalitiese siklus. Die verskil by $\Delta E_{(H-I)\,.\,H}$ is 23.98 kkal/mol tussen die twee isomere. **Figuur 3.18** beeld die metallosiklobutaanringbindingslengtes en Fukui-funksies van **H2** uit. Die metallosiklobutaanring van die **ccH2** isomeer se boonste en linkerkantste bindings is verleng. Dit wil voorkom volgens die Fukui-funksie dat daar 'n hoër elektrondigtheid op die Ru-CH_2 gedeelte van die ring voorkom. Daarenteen is al die bindings van die **ctH2** se metallosiklobutaanring verleng. Dit wil ook voorkom uit die Fukui-funksie dat die elektrondigtheid meer egalig oor die ring versprei is. Die $\Delta E_{(H-I)\,.\,H}$ verskil van slegs 15.96 kkal/mol vir **ctH2** dui daarop dat die metallosiklobutaanring makliker as die **ccH2** ring kan ontbind.

Die $\Delta E_{J\,.\,I}$ bult verskil met 5.50 kkal/mol van mekaar. Die bult is die snelheidsbepalende stap vir die *cis-trans* isomeer. Die $\Delta E_{(K-M)\,.\,K}$ energieverskil van slegs 13.23 kkal/mol tussen die isomere dui daarop dat die vorming van die metallosiklobutaanring vir die *cis-cis* isomeer hier ook baie moeiliker sal vorm as die *cis-trans* isomeer s'n. Die laaste energieverskil van die katalitiese siklus, $\Delta E_{(M-N)\,.\,M}$, wys weer dat die ontbinding van die metallosiklobutaanring by die *cis-cis* isomeer baie makliker sal verloop as die *cis-trans* isomeer aangesien die isomeer se oorgang 22.75 kkal/mol hoër is. Dit is dus duidelik uit die katalitiese siklus dat die keuse om die *cis-trans* isomeer met Grubbs 1 (**Figuur 3.22**) te vergelyk die regte keuse was, aangesien die ontbinding van die metallosiklobutaanring tydens die vorming van *cis*-7-tetradeseen (**H-I**) baie makliker sal verloop tydens die katalitiese siklus as die *cis-cis* isomeer se ontbinding.

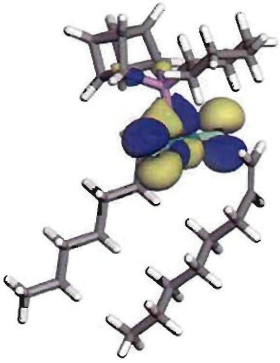
Die katalitiese siklus van die drie moontlike konformere van **A3** (stoelkonformasie) se elektroniese energieprofiele vir die produktiewe metatese van 1-okteen word in **Figuur 3.19** uitgebeeld. Om die aanname in **§ 3.7** te bevestig dat die *trans-trans* isomeer se katalise van 1-okteen meer gunstig sal wees, is dit weer nodig om die verskeie energiebulte tydens die katalitiese siklus te bestudeer om die snelheidsbepalende stap te bepaal. Die *trans-trans* isomeer van **A3** sal weer met die *cis-cis* isomeer van **A3** vergelyk word.



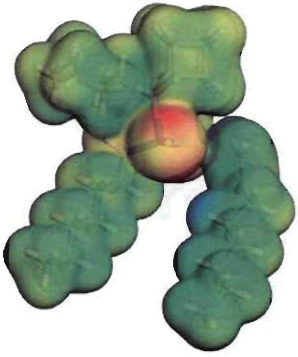
Figuur 3.16 'n Vergelyking van die volledige berekende en literatuur elektroniese energieprofiele van die katalitiese siklus van 1-okteenmetatese met **A2**.



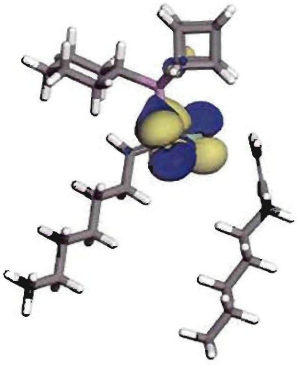
a) Fukui-funksie (**ccG2**)



b) HOMO-orbitaal (**ccG2**)

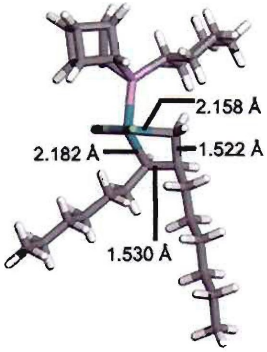


c) Fukui-funksie (**ctG2**)

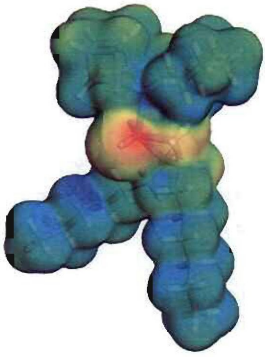


d) HOMO-orbitaal (**ctG2**)

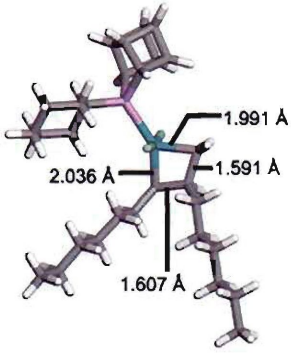
Figuur 3.17 Fukui-funksies en HOMO-orbitale van **G2** se *cis-cis* en *cis-trans* isomere.



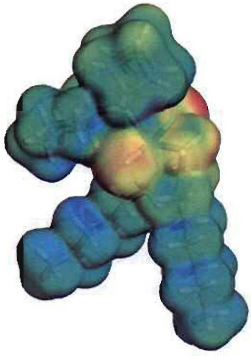
a) Bindingslengtes (ccH2)



b) Fukui-funksie (ccH2)



c) Bindingslengtes (ctH2)



d) Fukui-funksie (ctH2)

Figuur 3.18 Bindingslengtes en Fukui-funksies van **H2** se *cis-cis* en *cis-trans* isomere.

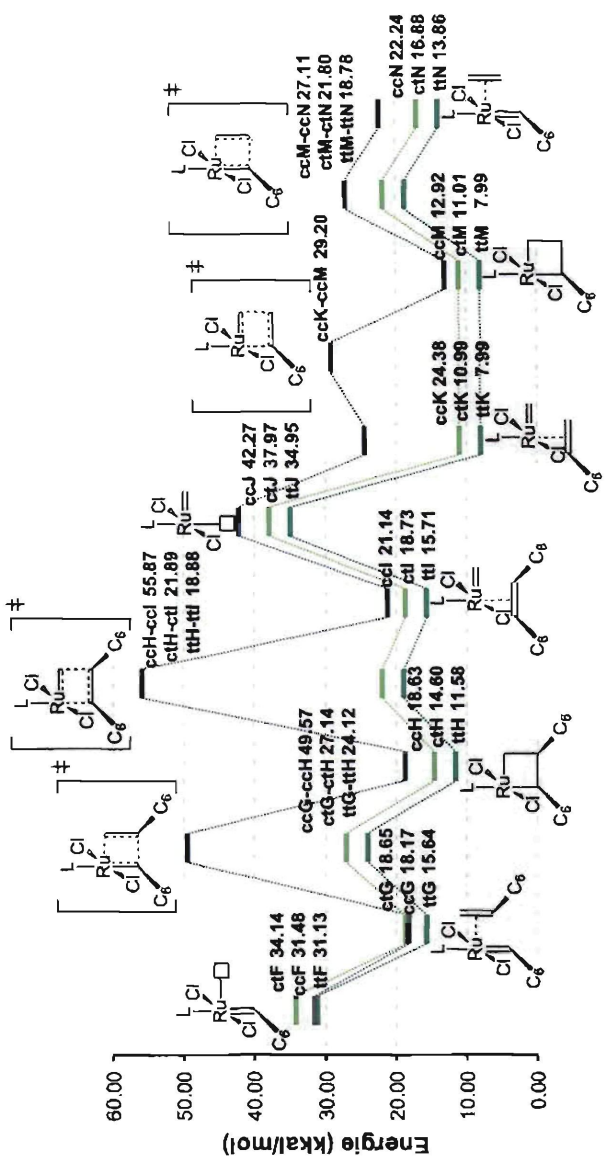
Tabel 3.15 Die energieverskil (kkal/mol) vir die verskeie energiebulte tydens die katalitiese siklus van **A3** se drie moontlike isomere

Energieverskil	*Cis-cis*	*Trans-trans*	*Cis-trans*
$\Delta E_{(G\text{-}H)\,\cdot\,G}$ [G na (G-H)]	31.40	8.49	8.49
$\Delta E_{(H\text{-}I)\,\cdot\,H}$ [H na (H-I)]	37.24	7.30	7.30
$\Delta E_{J\,\cdot\,I}$ [I na J]	21.13	19.24	19.24
$\Delta E_{(K\text{-}M)\,\cdot\,K}$ [K na (K-M)]	4.82	0.00	0.00
$\Delta E_{(M\text{-}N)\,\cdot\,M}$ [M na (M-N)]	14.19	10.79	10.79

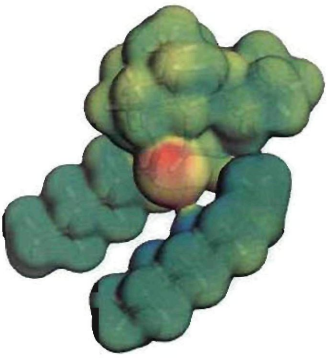
Uit **Tabel 3.15** is dit duidelik dat die eerste energiebult van die *cis-cis* en *trans-trans* isomere ($\Delta E_{(G-H)\,.\,G}$) met 22.81 kkal/mol van mekaar verskil. As die Fukui-fuksies van **ccG3** en **ttG3** vergelyk word (**Figuur 3.20**), is daar nie 'n beduidende verskil nie. Die HOMO-orbitale in **Figuur 3.20** illustreer baie deeglik waar die aktiewe punt op die katalisator geleë is. Die verskil by $\Delta E_{(H-I)\,.\,H}$ is 29.94 kkal/mol tussen die twee isomere. Die bult is die snelheidsbepalende stap vir die *cis-cis* isomeer. **Figuur 3.21** beeld die metallosiklobutaanringbindingslengtes en Fukui-funksies van **H3** uit. Die metallosiklobutaanring van die **ccH2** isomeer se boonste en linkerkantste bindings is verleng. Dit wil voorkom volgens die Fukui-funksie dat daar 'n hoër elektrondigtheid op die Ru-CH_2 gedeelte van die ring voorkom. Daarenteen is al die bindings van die **ctH2** se metallosiklobutaanring verleng. Dit wil ook voorkom uit die Fukui-funksie dat die elektrondigtheid meer egalig oor die ring versprei is, maar met 'n verhoogde elektrondigtheid op die Ru-gedeelte van die ring. Die $\Delta E_{(H-I)\,.\,H}$ verskil van slegs 7.30 kkal/mol vir **ttH3** dui daarop dat die metallosiklobutaanring makliker as die **ccH3** ring kan ontbind. Die $\Delta E_{J\,.\,I}$ bult verskil slegs met 1.89 kkal/mol van mekaar. Die bult is die snelheidsbepalende stap vir die *trans-trans* isomeer. Pogings om 'n struktuur te optimaliseer wat ooreenstem met **ttK3** het spontaan 'n struktuur wat ooreenstem met die metallosiklobutaanring **ttM3** gelewer. Die 1-okteen koördineer dus aan **ttJ3** om **ttM3** te lewer sonder die voorkoms van 'n energiegrens. Die $\Delta E_{(K-M)\,.\,K}$ verskil van slegs 4.82 kkal/mol tussen die isomere dui daarop dat die vorming van die metallosiklobutaanring vir albei isomere redelik gemaklik sal plaasvind.

Die laaste energieverskil van die katalitiese siklus, $\Delta E_{(M-N)\,.\,M}$, wys weer dat die ontbinding van die metallosiklobutaanring vir albei isomere ongeveer dieselfde hoeveelheid energie sal benodig, aangesien die verskil slegs 3.40 kkal/mol tussen die twee isomere is. Dit is dus duidelik uit die katalitiese siklus dat die keuse om die *trans-trans* isomeer met Grubbs 1 (**Figuur 3.22**) te vergelyk die regte keuse was, aangesien die ontbinding van die metallosiklobutaanring tydens die vorming van *cis*-7-tetradeseen (H-I) makliker sal verloop tydens die katalitiese siklus as die *cis-cis* isomeer se ontbinding.

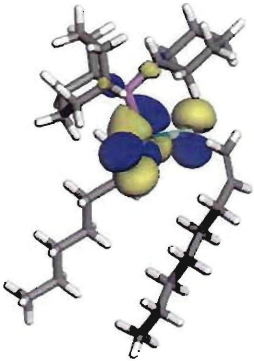
Die berekende reaksie-energie vir die vorming van die metallosiklobutaanring, H, vanaf die π-kompleks, G, word in **Tabel 3.16** deur $\Delta E_{G\,.\,H}$ beskryf. Slegs **H3** en **H4** is eksotermies. Die oorgangstoestande word beskryf deur $\Delta E_{G\,.\,(G-H)}$. Die metallosiklobutaanring, **H**, ontbind om die primêre metatese produk *cis*-7-tetradeseen te lewer. Wat duidelik sigbaar word is stap J waar die metilideen se energie vir Grubbs 1 amper dieselfde is as in stap I waar die *cis*-7-tetradeseen steeds gekoördineer is. Vir **J1 - J3** is die waarde verhoog. Dit is dan ook die grootste energiegrens vir **A2** en **A3** in die katalitiese siklus en dus die snelheidsbepalende stap, $\Delta E_{J\,.\,I}$ in **Tabel 3.16**.



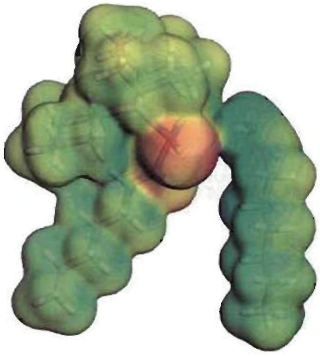
Figuur 3.19 'n Vergelyking van die volledige berekende en literatuur elektroniese energieprofiele van die katalitiese siklus van 1-okteenmetatese met A3.



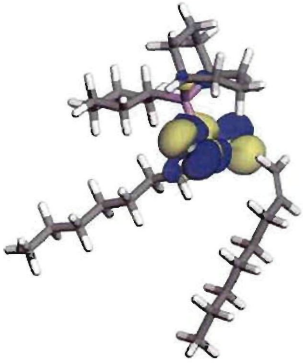
a) Fukui-funksie (**ccG3**)



b) HOMO-orbitaal (**ccG3**)

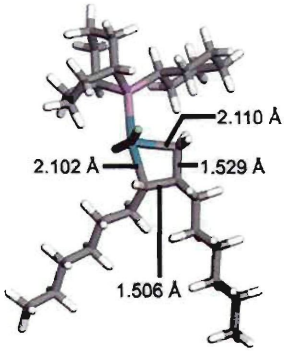


c) Fukui-funksie (**ttG2**)

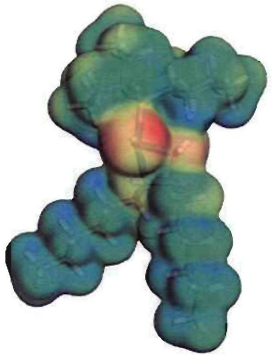


d) HOMO-orbitaal (**ttG2**)

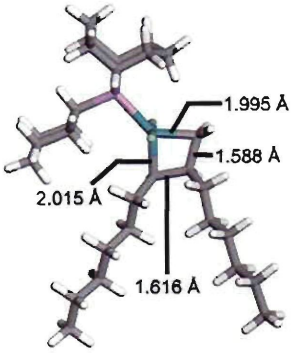
Figuur 3.20 Fukui-funksies en HOMO-orbitale van **G2** se *cis-cis* en *trans-trans* isomere.



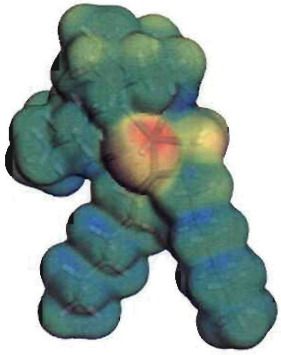
a) Bindingslengtes (ccH3)



b) Fukui-funksie (ccH3)



c) Bindingslengtes (ttH3)

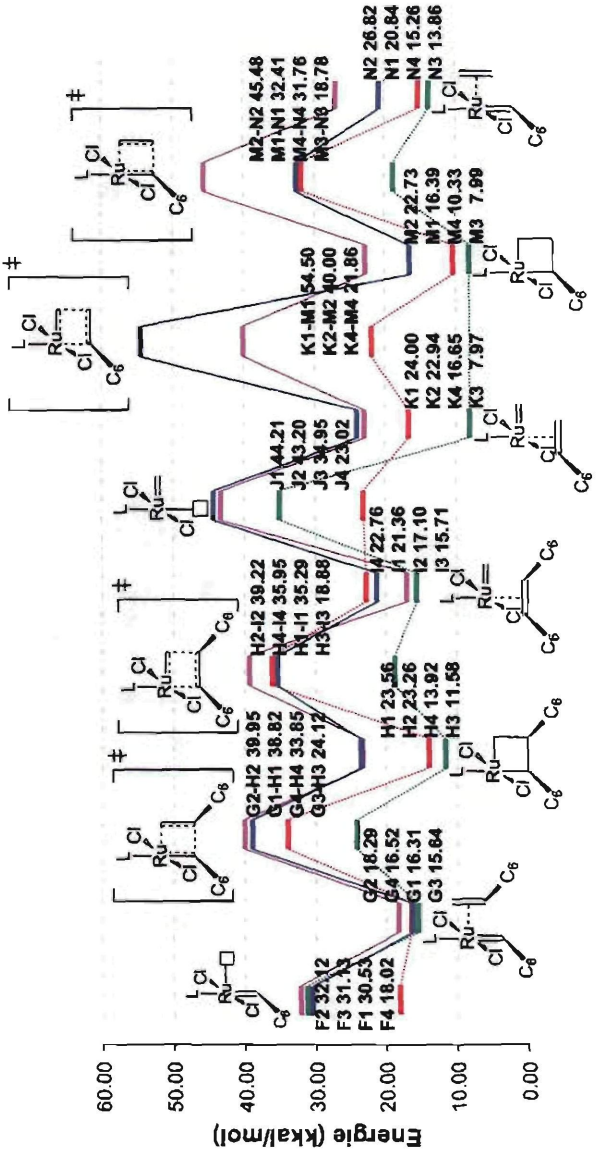


d) Fukui-funksie (ttH3)

Figuur 3.21 Bindingslengtes en Fukui-funksies van **H3** se *cis-cis* en *trans-trans* isomere.

Tabel 3.16 Vergelyking van die elektroniese energieë van **A1**, **A2**, **A3** en **A4**

Katalisatorsisteem	$\Delta E_{G-(G-H)}$ [G na (G-H)] kkal/mol	ΔE_{G-H} [G na H] kkal/mol	ΔE_{J-I} [I na J] kkal/mol
Ph-kub	21.66	7.25	22.85
Cy-kub	22.61	4.97	26.10
Phobcat	8.48	-4.06	19.24
Grubbs 1	17.33	-2.60	0.26



Figuur 3.22 'n Vergelyking van die berekende en literatuur elektroniese energieprofiele van die katalitiese siklus van 1-okteenmetatese met **A1**, **A2**, **A3** en **A4**.

Die snelheidsbepalende stap in die katalitiese siklus vir **A1** is **K** na (**M-N**), 30.50 kkal/mol, en vir **A4** is dit **H** na (**H-I**), 22.03 kkal/mol. Die laaste noemenswaardige verskynsel op die energieprofiel is die afwesigheid van 'n (**K3-M3**) oorgangstoestand. Pogings om 'n struktuur te optimaliseer wat ooreenstem met **K3** het spontaan 'n struktuur wat ooreenstem met die metallosiklobutaanring **M3** gelewer. Die 1-okteen koördineer dus aan **J3** om **M3** te lewer sonder die voorkoms van 'n energiegrens (**Figuur 3.22**). Dit mag op 'n verhoogde aktiwiteit van die metilideenkompleks (**J3**) dui.

Nadat die volle meganistiese siklus beskou is kan 'n beeld van die katalitiese aktiwiteit van die katalisator verkry word. Die snelheidsbepalende stap van die vier sisteme vir die algehele energieprofiel is die stappe geïdentifiseer tydens analise van die aktiveringstap. Die algehele snelheidsbepalende stap vir **A4** is die ontbinding van die metallosiklobutaanring (**D** na **E**), en vir **A1**, **A2** en **A3** die dissosiasie van die fosfienligand (**A** na **B**). Jordaan *et al.*[17,18] het bewys dat die aktiveringstap en die katalitiese siklus gelyktydig plaasvind en dus vorm die aktiewe spesie deurentyd. Die aktiveringstap vertraag dus die katalitiese siklus want die aktiewe spesie vorm nie vinnig genoeg nie. In 'n werklike sisteem waar daar 'n oormaat van die substraat teenwoordig is sal die katalitiese siklus telkemale herhaal word voordat die katalisator gedeaktiveer word en dus moet die aktiveringstap en katalitiese siklus se snelheidsbepalende stappe apart beskou word as die algehele siklus ondersoek word. Die snelheidbepalende stap van die vier sisteme vir die katalitiese siklus is dus die stappe geïdentifiseer tydens analise van die katalitiese siklus.

Uit Janse van Rensburg *et al.*[13] se werk is dit duidelik dat die Gibbs vrye-energie (ΔG) korreksies aan die elektroniese energieë vir vibrasie, translasie en rotasie energieë vir die molekule gemaak moet word. Hierdeur kan die termodinamiese eienskappe van die reaksie bereken word en sodoende kan die snelheidsbepalende stap van die reaksie meer akkuraat bepaal word. Janse van Rensburg *et al.*[13] het uit die koördinasie van eteen aan Grubbs 1 bewys dat elektroniese energieë een koördinasie manier as die laagste energie vorm voorspel het, terwyl na ΔG-korreksies 'n ander aangewys is as die ware laagste energietoestand. Om die ΔG-korreksies te bepaal sal die tydrowende berekeningsmetode van vibrasie modus van atome in die molekule, benodig word.

3.9 Literatuurverwysings

1. A.M. Rouhi, *Chem. Eng. News*, 2002, **80**, 29
2. K.J. Irvin en J.C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press (London), 1997
3. M.S. Sanford, J.A. Love en R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 6543
4. C. Adlhart en P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 3496
5. C. Adlhart, C. Hinderling, H. Baumann en P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 8204

6. J. Louie en R.H. Grubbs, *Organometallics*, 2002, **21**, 2153
7. J. Huang, E.D. Stevens, S.P. Nolan en J.L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 2674
8. S.F. Vyboishchikov, M. Bühl, en W. Thiel, *Chem. Eur. J.*, 2002, 8, 3962
9. K.A. Burdett, L.D. Harris, P. Margl, B.R. Maughon, T. Mokhtar-Zadeh, P.C. Saucier en E.P. Wasserman, *Organometallics*, 2004, **23**, 2027
10. L. Cavallo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 8965
11. F. Bernardi, A. Bottoni en G.P. Miscione, *Organometallics*, 2003, **22**, 940
12. S. Fomine, S.M. Vargas en M.A. Tlenkopatchev, *Organometallics*, 2003, **22**, 93
13. W. Janse van Rensburg, J.P. Steynberg, M.M. Kirk, W.H. Meyer en G.S. Forman, *J. Organomet. Chem.*, 2006, **691**, 5312
14. M.S. Sanford, M. Ulman en R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 749
15. E.L. Dias, S.T. Nguyen en R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 3887
16. M. Ulman en R.H. Grubbs, *Organometallics*, 1998, **17**, 2484
17. M. Jordaan, P. Van Helden, C.G.C.E. Van Sittert en H.C.M. Vosloo, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 2006, **254**, 145
18. M. Jordaan, *Experimental and theoretical investigation of new Grubbs-type catalysts for the metathesis of alkenes*, NWU, Ph.D.-proefskrif, 2007
19. B. Delley, *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**, 508
20. B. Delley, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 6107
21. B. Delley, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 7756
22. J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 1992, **45**, 13244
23. B. Delley, in: J.M. Seminario, P. Politzer (Eds.), *Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry, Theoretical and Computational Chemistry, Vol. 2*, Elsivier (Amsterdam), 1995
24. J. Andzelm, R.D. King-Smith, G. Fitzgerald, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **335**, 321
25. Materials Studio© 3.2 en 4.2 Help, Accelrys, 2005
26. S.T. Nguyen en T.M. Tmka, in Handbook of Metathesis, R.H. Grubbs, Ed., Vol. 1, Whiley-VCH, 2003, p. 61
27. C.L. Dwyer, M.M. Kirk, W.H. Meyer, W. Janse van Rensburg en G.S. Forman, *Organometalics*, 2006, **25**, 3806
28. J.A. Love, M.S. Sanford, M.W. Day en R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 10103
29. O. Fujimura en R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 2499
30. J.B. Alexander, D.S. La, D.R. Cefalo, A.M. Hoveyda en R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 4041

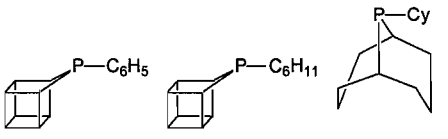
4. Eksperimentelestudie

4.1 Reagense

Alle reaksies van die fosfoniumverbindings met die organolitiumreagense is onder stikstof in droë 250 mL, drienek rondeboomflesse toegerus met 'n stikstofinlaat, septumprop, prop en magnetiese roerder uitgevoer. Droë diëtieleter en pentaan is berei deur dit oor Na en $CaCl_2$ te distilleer. Die pentaan is oor 5 Å molekulêre siwwe gestoor. Droë dichlorometaan is voorberei deur dit oor CaH_2 te distilleer en oor 5 Å molekulêre siwwe te stoor. Alle chemikalieë is verkry vanaf Sigma-Aldrich tensy anders vermeld. Alle chemikalieë is gebruik sonder verdere suiwering tensy anders vermeld.

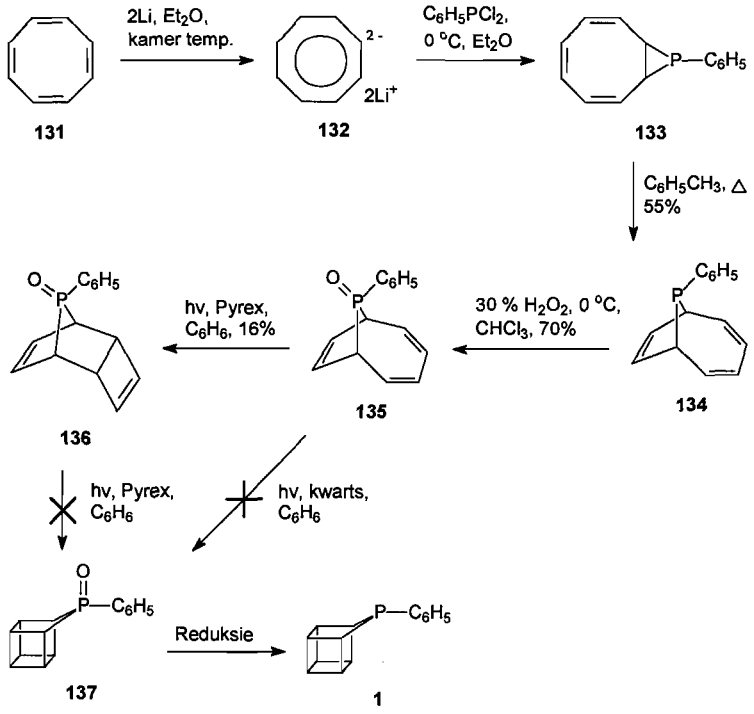
4.2 Eksperimentele prosedures

Die sintese van **1** is alreeds in 1970 deur Katz *et al.*[1] gerapporteer (**Skema 4.1**). Deur die metode van Katz *et al.*[1,3,4] te volg is die sintese van **1** aangepak. Die metodes is op verskeie plekke aangepas om die sintese te vergemaklik. Verbinding **2** is nog nie in die literatuur gerapporteer nie. Deur die sintese metodes van **1** te volg is gepoog om verbinding **2** te sintetiseer. Geen bewyse kon in die literatuur gekry word dat **1** al as 'n ligand vir metatesereaksies gebruik is nie. Verbindings **1** en **2** is alisikliese fosforverbindings, net soos 9-sikloheksiel-9-fosfa-9*H*-bisiklononaan (**3**) (**Figuur 4.1**) wat in 2004 deur SASOL as 'n nuwe ligand vir Grubbs 1 gerapporteer is.[2] As gevolg van die ooreenkomste is besluit om **1** en **2** as ligande te ondersoek. Soos reeds in **Hoofstuk 3** aangetoon is, het **1** en **2** die potensiaal om as ligande vir Grubbs 1 gebruik te word.



Figuur 4.1 Die alisikliese fosforverbindings **1**, **2** en **3**.

4.2.1 Die sintese van 9-feniel-9-fosfabisiklo[4.2.1]nonatrieenoksied (135)



Skema 4.1 Die sintese van **137** uit siklooktatetraeen (**131**).

'n Oond gedroogde 500 mL, drienek rondeboomfles, toegerus met 'n meganiese roerder, distillasie passtuk met 'n N_2 inlaat, uitlaat en prop, is onder 'n N_2 atmosfeer geplaas. 'n Litiummetaal dispersie (1.775 g, 102 mmol) (40% per gewig in mineraalolie) is bygevoeg en die olie is verwyder deur dit drie keer agtereenvolgend met droë pentaan te was. Na die laaste was is die oorblywende pentaan met 'n N_2 stroom afgeblaas. Anhidriese diëtieleter (125 mL), gevolg deur 6 mL (5.550 g, 53 mmol) vars gedistilleerde siklooktatetraeen (COT) (kp. 42-44 °C by die suigbuis) is by die reaksiemengsel gevoeg, gevolg deur 'n verdere 100 mL diëtieleter. Die reaksiemengsel is vir 12 ure geroer. (Die kleur het verander van geel na bruin (10 min), met die dianioon (**132**) wat as 'n wit vaste stof vanaf die geelbruin reaksiemengsel gepresipiteer het (**Skema 4.1**)).

Die reaksiemengsel is na 0 °C afgekoel, waarna 14 mL dichlorofenielfosfien [kp. 58 °C (0.3 mm)] direk in die fles met 'n gasdigte spuit gespuit is. 'n Verdere 125 mL diëtieleter is by die

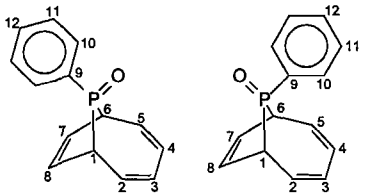
reaksiemengsel gevoeg en die reaksiemengsel is vir 1 uur by 0 °C geroer. 'n Helder geel neerslag het gevorm. Na 1 uur is die reaksiemengsel met 100 mL water wat drupsgewys bygevoeg is gehidroliseer. 'n Helder geel reaksiemengsel het gevorm met onoplosbare reste wat daarin dryf. Die reaksiemengsel is na hidrolise met 20 mL versadigde $NaHCO_3$ geneutraliseer. Die reaksiemengsel is deur selliet gefiltreer, waarna die filterkoek met 150 mL diëtieleter gewas is.

Die gefiltreerde reaksiemengsel is geskei. Die waterlaag is met twee 10 mL diëtieleter fraksies geëkstraheer. Die gekombineerde organiese lae is oor $MgSO_4$ gedroog, waarna dit gefiltreer is. Twee pieke met identiese molêre massa (*m/z* 228 ([M^+])) is op die GC-MS waargeneem, soos verwag is vir die twee isomere van **134** wat kan vorm. 100 mL Tolueen is by die gefiltreerde reaksiemengsel gevoeg. Die reaksiemengsel is oorgedra in 'n 500 mL kegelfles en verhit op 'n stoombad met stikstof wat deur geborrel is. Die volume het verminder soos die diëtieleter verdamp het en die reaksiemengsel het van geel na donkerbruin verkleur. Nadat die reaksiemengsel donkerbruin gekleur het, is dit vir nog 1 uur verhit.

Die tolueen reaksiemengsel is oorgedra na 'n rondeboomfles en op 'n snelverdamper ingedamp. 'n Neerslag is in die kegelfles waargeneem. Die neerslag in die rondeboomfles, na indamping, asook die neerslag in die kegelfles wat nie meer oplosbaar in tolueen was nie, is gekombineer (6.267 g). Die neerslag is in 125 mL chloroform opgelos en in 'n ysbad afgekoel. Die fosfien is deur 20 mL 30% H_2O_2 by die chloroform reaksiemengsel te voeg, geoksideer. Die reaksiefles is toegemaak en vir 12 ure geroer, waartydens die bruin reaksiemengsel heeltemal geel gekleur het. Die oksidasie stap is deur middel van GC-MS gemonitor. Twee nuwe pieke is verkry wat met die twee oksidasie produkte **135**, soos verwag, ooreengestem het. Die reaksiemengsel is met 10 mL water verdun waarna die lae geskei is. Die waterlaag is twee maal met 10 mL chloroform geëkstraheer. Die gekombineerde organiese lae is met 20 mL versadigde Na_2SO_3 gewas om oorblywende waterstofperoksied te vernietig. Die organiese laag is oor $MgSO_4$ gedroog en gefiltreer, waarna die chloroform ingedamp is. Die produk is uit benseen gerekristaliseer. Die produk **135** is met behulp van KMR geanaliseer, wat getoon het dat die verlangde produk **135** gevorm het, 4.763 g (55%). Die KMR-spektra was identies aan die literatuur.[3,4,5]

IR-spektrum: (KBr)ν_{maks} 3300, 2850, 1660, 1580, 1480, 1300, 1280, 1120, 1080, 805, 730, 710 cm^{-1}.

MS-spektrum: (GC-MS): *m/z* 228 ([M^+]).



135a **135b**

Figuur 4.2 Die *anti*- (**135a**) en *syn*-isomere (**135b**) van 9-feniel-9-fosfabisiklo[4.2.1]nonatrieenoksied.

'n ^{1}H-, ^{13}C en ^{31}P-KMR-ondersoek wat in $CDCl_3$ uitgevoer is ondersteun die toegekende struktuur van **135a** en **135b** (**Figuur 4.2**). Die ^{1}H- en ^{13}C-data van **135a** en **135b** word in **Tabelle 4.1** en **4.2** saamgevat. Toekennings van resonansseine aan spesifieke kerne is uit die data van Quin *et al.*[5] verkry. Die KMR-spektra was identies aan die in die literatuur.[4,5] Uit die ^{31}P-KMR-ondersoek is gevind dat **135a** 'n piek by 29.193 dpm (literatuur[4,5] 28.6 dpm) vertoon en **135b** 'n piek by 41.956 dpm (literatuur[4,5] 38.0 dpm) vertoon. Uit die ^{31}P-piekintensiteit is die **135a**:**135b** verhouding as 1:3 bepaal.

Tabel 4.1 ^{1}H-KMR-data[a] van **135a** en **135b**

Waterstof	135a[b]	135b[b]
	δ_H[c] (dpm)	δ_H[c] (dpm)
1, 6	3.18 t[d]	3.42 t[d]
2, 5	5.73-5.80 d[d]	5.42-5.58 d[d]
3, 4	5.80-5.85 m[d]	5.88-5.95 s[d]
7, 8	6.01-6.22 d[d]	5.95-6.09 s[d]
9	-	-
10	7.79-7.90 t[d]	7.62-7.79 t[d]
11, 12	7.45-7.62 d[d]	7.30-7.45 d[d]

[a] ^{1}H-Spektrum: 300 MHz.
[b] Oplosmiddel $CDCl_3$.
[c] Kleinletters verwys na koppelings oor meer as een binding. s = singulet, d = dublet, t = triplet, m = multiplet.
[d] Protone kon nie onderskei word nie.

Tabel 4.2 ^{13}C-KMR-data[a] van **135a** en **135b**

Koolstof	135a[b]	135a[b]	135b[b]	135b[b]
	δ_C[c] (dpm)	J_{CP} (Hz)	δ_C[c] (dpm)	J_{CP} (Hz)
1, 6	39.972 & 40.801 D[d]	62.5	42.352 & 42.189 D[d]	63.2
2, 5	129.835 & 129.884 D[d]	3.7	129.283 & 129.306 D[d]	1.7
3, 4	128.382 & 128.448 D[d]	4.9	126.645 & 126.682 D[d]	2.8
7, 8	124.753 & 124.911 D[d]	11.9	123.158 & 123.244 D[d]	6.5
9	130.651 S		128.295 S	
10	131.360 & 131.471 D[d]	8.4	130.577 & 130.708 D[d]	9.9
11	128.642 & 128.809 D[d]	12.6	128.029 & 128.191 D[d]	12.3
12	131.849 D		131.220 D	

[a] ^{13}C-Spektrum: 75 MHz.
[b] Oplosmiddel $CDCl_3$.
[c] Hoofletters verwys na splitsingpatrone wat ontstaan vanaf direk gebonde protone. S = Singulet, D = Dublet.
[d] *Twee ekwivalente koolstofatome wat nie onderskei kon word nie.*

4.2.2 Die sintese van 9-feniel-9-fosfatrisiklo[4.2.1.0^{2,6}]nona-3,7-dieenoksied (136)

135 (4.7628 g) in 300 mL benseen opgelos, is in verskillende eksperimente deur 'n kwartsbuis in die son (114 ure), 'n Pyrexbuis in die son (148 ure) en 'n Pyrexbuis met behulp van 'n 1000 W medium druk UV-lamp (12 ure) bestraal. Slegs die bestralings deur Pyrex in die son en met behulp van die UV-lamp het die produk, **136**, gelewer (0.7825 g) (**Skema 4.1**). Die bestraling deur kwarts het breë ^{1}H-KMR-resonansseine vertoon, wat 'n aanduiding van swak oplosbaarheid van die verbinding in DMSO kan wees, asook die moontlikheid van polimerisasie. Die produk uit die kwartsbuisbestraling in die son verkry was nie in chloroform oplosbaar nie, wat teenstrydig met die literatuur was.[1,3,4] Die verbinding is nie verder gekarakteriseer nie.

Die reaksiemengsel verkry uit die Pyrexbestralings is op 'n silikagel F60 kolom met 'n 9:1 benseen:metanol as elueermiddel geskei. Die verskillende fraksies is uit n-heksaan gerekristaliseer. Die reaksiemengsel is telkens gedekanteer en gekombineer. Wit naaldvormige kristalle van **136** is versamel nadat die oplosmiddel ingedamp is. KMR-analise op die kristalle het getoon dat die wit kristalle verbinding **136a** is (smeltpunt 106.3 °C; literatuur[5] 106-109 °C).

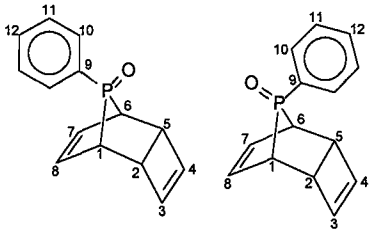
IR-spektrum: (KBr)ν_{maks} 3300, 3000, 2850, 2800, 1580, 1480, 1340, 1290, 1090, 1060, 820, 720 cm^{-1}.

MS-spektrum: (GC-MS): *m/z* 228 ([M$^+$]).

'n ^{1}H-, ^{13}C en ^{31}P-KMR-ondersoek wat in $CDCl_3$ uitgevoer is ondersteun die toegekende struktuur van **136a** (**Figuur 4.3**). Uit 'n HETCOR en COSY eksperiment kon die ^{1}H- en ^{13}C-KMR-data van **136a** in **Tabel 4.3** saamgevat word. Toekennings van resonansseine aan spesifieke kerne is uit

die data van Quin *et al.*[5] verkry. Die KMR-spektra was identies aan die in die literatuur.[4,5] Uit die ^{31}P-KMR-ondersoek is gevind dat **136a** 'n piek by 95.391 dpm (literatuur[4,5] 95.0 dpm) vertoon.

'n Moontlike verklaring vir die lae opbrengs van **136a** (16%) is uit die werk van Quin *et al.*[5] verkrygbaar. Hulle het gevind dat **136a** meer stabiel as **136b** is. Tydens die sintese van **135** vorm **135b**, wat die voorloper van **136b** is, by voorkeur. Gevolglik sal slegs 'n lae opbrengs van **136a** verkry word. 'n Metode om **135b** om te skakel na **135a** sal verkry moet word om 'n hoër opbrengs van **136a** te verseker. Geen verklaring kon verkry word vir die afwesigheid van **136b** in die produkmengsel nie. In geen van die bestralingseksperimente deur Pyrex of kwarts kon die kubaanoksied (**137**) verkry word nie. Slegs verbinding **136a** kon uit die Pyrexbestralings verkry word. Katz *et al.*[1,3,4] het Corex-glas gebruik vir hulle bestralings, maar die glas word nie meer vervaardig nie.



136a **136b**

Figuur 4.3 Die *anti-* (**136a**) en *syn*-isomeer (**136b**) van 9-feniel-9-fosfabisiklo[4.2.1]nonatrieenoksied.

Tabel 4.3 ^{1}H- en ^{13}C-KMR-data[a] van **136a**

Koolstof/Waterstof	δ_H[b] (dpm)	δ_C[b] (dpm)	J_{CP} (Hz)
1, 6	3.07 m[c]	41.825 & 42.639 D[d]	61.4
2, 5	3.79 d[c]	44.221 & 44.473 D[d]	19.2
3, 4	5.79 s[c]	134.962 & 135.092 D[d]	9.8
7, 8	6.00 m[c]	128.012 & 128.157 D[d]	10.9
9	-	130.357 S	
10	7.61-7.70 m[c]	131.829 & 131.935 D[d]	7.9
11	7.30-7.48 m[c]	127.815 & 127.966 D[d]	11.4
12	7.30-7.48 m[c]	131.462 D	

[a] ^{1}H-Spektrum: 300 MHz, ^{13}C-Spektrum: 75 MHz.
[b] Oplosmiddel $CDCl_3$. Hoofletters verwys na splitsingpatrone wat ontstaan vanaf direk gebonde protone en kleinletters na koppelings oor meer as een binding. S/s = singulet, D/d = doeblet, M/m = Multiplet. C-H koppelings is met 'n HETCOR en COSY eksperiment bepaal.
[c] Protone kon nie onderskei word nie.
[d] Twee ekwivalente koolstofatome wat nie onderskei kon word nie.

4.2.3 Die sintese van dichlorosikloheksielfosfienoksied (140)

138 **139** **140**

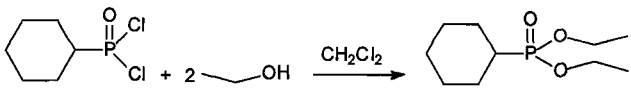
Skema 4.2 Die sintese van **140** uit **138**, **139** en $AlCl_3$.

4 mL sikloheksielchloried (**138**) gevolg deur 6 mL fosfortrichloried (**139**) is met behulp van 'n gasdigte spuit in 'n kegelfles, in 'n ysbad, oorgedra. 9.784 g $AlCl_3$ is laaste bygevoeg (**Skema 4.2**).[6] Die fles is geseël en vir 15 min by kamertemperatuur geskud. Die deursigtige vloeistof wat gevorm het is in 50 mL dichlorometaan opgelos. Die reaksiemengsel is in 'n ysbad na ongeveer -20 °C verkoel. Die ysbad is berei deur ongeveer 200 g ys en 100 mL etanol te meng. Na afkoeling is 90 mL water stadig bygevoeg. 'n Wit suspensie vorm aanvanklik wat met verdere byvoeging van water weer oplos. Die reaksiemengsel is gefiltreer om enige vaste stof reste te verwyder. Die lae is geskei en die water laag is eenmaal met 10 mL dichlorometaan geëkstraheer. Die gekombineerde organiese lae is op 'n waterbad geplaas en die dichlorometaan is ingedamp om 'n deursigtige vloeistof te lewer. GC-MS analise het 'n produkmengsel aangedui (verbinding **140** en 'n byproduk wat nie gekarakteriseer kon word nie). Die produkmengsel kon nie met behulp van distillasie tegnieke geskei word nie. Dit wil voorkom asof die verbindings se kookpunte te naby aan mekaar was om maklik geskei te word. 'n Silikagel F60 kolomskeiding is met 1:1 petroleumeter:dichlorometaan uitgevoer. Slegs lae konsentrasies van die produkmengsel was uit die kolomskeiding verkrygbaar. Die skeiding was onsuksesvol aangesien die verbindings moontlik tydens skeiding ontbind of met die kolom reageer. Alhoewel die hoeveelheid water wat tydens die reaksie bygevoeg is streng beheer is bestaan daar ook 'n moontlikheid dat die P-Cl-binding met die water gereageer het en gevolglik die produk vernietig het. Geen verdere pogings is aangewend om die verbinding te karakteriseer nie.

IR-spektrum: (KBr)ν_{maks} 2940, 2880, 1460, 1290 cm^{-1}.

MS-spektrum: (GC-MS): *m/z* 200 ($[M^+]$).

4.2.4 Die sintese van diëtielsikloheksielfosfien (142)



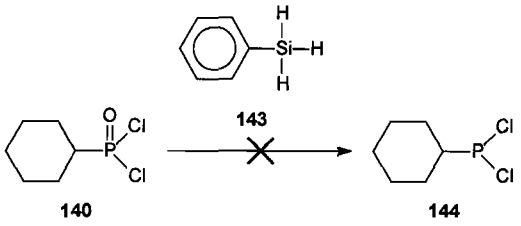
140 **141** **142**

Skema 4.3 Die verestering **140**, om **142** te lewer.

Om die sintese van **140** te bevestig is die sintese van **140** herhaal soos hierbo beskryf (4 mL $C_6H_{11}Cl$, 6 mL PCl_3 en 10.610 g $AlCl_3$), maar water is nie by die reaksiemengsel gevoeg nie. Die produkmengsel is direk in 50 mL dichlorometaan opgelos. Etanol (50 mL) is bygevoeg en die reaksiemengsel is vir 20 min geroer (**Skema 4.3**).[6] Die reaksiemengsel is met behulp van GC-MS geanaliseer. Slegs een van die pieke wat tydens die sintese van **140** waargeneem is, het na 'n nuwe posisie verskuif. Die nuwe piek se massa stem met die van verbinding **142** ooreen. Die MS-spektra fragmentasie patroon is bestudeer. Die piek by *m/z* = 205 stem ooreen met die verlies van 'n CH_3-groep vanaf verbinding **142** (*m/z* = 220). Die piek by *m/z* = 191 stem ooreen met die verlies van 'n C_2H_5-groep vanaf **142** (*m/z* = 220) as gevolg van 'n α-splyting vanaf die etoksiegroep. Die piek by *m/z* = 83 stem ooreen met die van 'n sikloheksielgroep. Voorts het Hoffmann *et al.*[7] die sintese metode van Kinnear en Perren[6] in diepte ondersoek en gevind dat die verestering reaksie verloop soos dit hier beskryf is. Uit die voorafgaande stem die verkrygde spektra ooreen met die literatuur.[6,7] Die verestering is vir die doeleindes van die ondersoek as bewys geneem dat **140** wel gesintetiseer is en dat slegs een van die verbindings in die reaksiemengsel reaktief is.

MS-spektrum: (GC-MS): *m/z* 220 ($[M^+]$).

4.2.5 Die reduksie van 140 na dichlorosikloheksielfosfien (144)



140 **144**

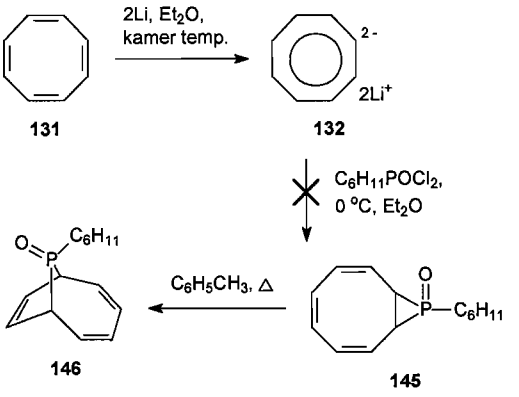
Skema 4.4 Die reduksie van **140** na **144**.

In 'n tweenek peerfles, toegerus met 'n septum, 'n reflukskoeler en 'n stikstof inlaat en uitlaat, is 8 g produkmensel van **140**, gesintetiseer volgens die metode beskryf in **§ 4.2.3**, saam met 3 mL

fenielsilaan, **143**, geplaas (**Skema 4.4**). Die reaksiemengsel is onder stikstof op 'n waterbad verhit. Die eksotermiese reaksie verloop spontaan na aanvanklike verhitting. Na ongeveer 30 min het die spontane opbruising gestop en is die reaksie vir 'n verdere 60 min op die waterbad verhit. Die twee oorspronklike pieke was nie meer met behulp van GC-MS waarneembaar nie, geen ander pieke is waargeneem nie. As die monster aan die atmosfeer bloot gestel word, vorm die twee oorspronklike pieke weer. Die fenielsilaan is onder stikstof by 115-120 °C afgedistilleer. Die deursigtige vloeistof vorm 'n wit jellieagtige vaste stof na afkoeling. Die EI-massaspektrometrie analise vertoon 'n massa van *m/z* 549 ([M^+]) wat aandui dat die fenielsilaan met **140** of **144** het tydens die distillasie of reduksie proses gereageer het om 'n onverlangde produk te lewer. Die fosfienoksied, **140**, is as gevolg hiervan in verdere sintese reaksies gebruik sonder suiwering of reduksie. Geen verdere karakterisering is uitgevoer nie.

MS-spektrum: (EI): *m/z* 549 ([M^+]).

4.2.6 Die sintese van 9-sikloheksiel-9-fosfabisiklo[4.2.1]nonatrieenoksied (146)



Skema 4.5 Die sintese van **146** uit siklooktatetraeen.

'n Oond gedroogde 250 mL, drienek rondeboomfles, toegerus met 'n meganiese roerder, distillasie passtuk met 'n N_2 inlaat, uitlaat en prop, is onder 'n N_2 atmosfeer geplaas. 'n Litiummetaal dispersie (0.357 g, 20 mmol) (40% per gewig in mineraalolie) is bygevoeg en die olie is verwyder deur dit drie keer agtereenvolgend met droë pentaan te was. Na die laaste was is die oorblywende pentaan met 'n N_2 stroom afgeblaas. Anhidriese diëtieleter (25 mL), gevolg deur 1.2 mL (1.564 g, 15 mmol) vars gedistilleerde siklooktatetraeen (COT) (kp. 42-44 °C by die suigbuis) is by die

reaksiemengsel gevoeg. Die reaksiemengsel is vir 12 ure geroer. (Die kleur het verander van geel na bruin (10 min), met die dianioon (**132**) wat as 'n wit vaste stof vanaf 'n geelbruin reaksiemengsel gepresipiteer het (**Skema 4.5**)).

Die reaksiemengsel is na 0 °C afgekoel, waarna 4 mL dichlorosikloheksielfosfienmengsel (vars gesintetiseer volgens die metode van **§ 4.2.3**) opgelos in 20 mL diëtieleter en afgekoel in 'n ysbad oor 10 minute direk in die fles met 'n gasdigte spuit gespuit is. 'n Verdere 50 mL diëtieleter is by die reaksiemengsel gevoeg en die reaksiemengsel is vir 1 uur by 0 °C geroer ('n bruin reaksiemengsel vorm). Na 1 uur is die reaksiemengsel met 50 mL water wat drupsgewys bygevoeg is gehidroliseer. 'n Helder geel reaksiemengsel vorm met onoplosbare reste wat daarin dryf. Die reaksiemengsel is na hidrolise met 20 mL versadigde $NaHCO_3$ geneutraliseer. Die reaksiemengsel is deur selliet gefiltreer, waarna die filterkoek met 50 mL diëtieleter gewas is.

Die gefiltreerde reaksiemengsel is geskei. Die waterlaag is met twee 10 mL diëtieleter fraksies geëkstraheer. Die gekombineerde organiese lae is oor $MgSO_4$ gedroog, waarna dit gefiltreer is. 50 mL tolueen is by die gefiltreerde reaksiemengsel gevoeg. Die reaksiemengsel is oorgedra in 'n 250 mL kegelfles en verhit op 'n stoombad met stikstof wat deur geborrel is. Die volume het verminder soos die diëtieleter verdamp het en die reaksiemengsel het van geel na donkerbruin verkleur. Nadat die reaksiemengsel donkerbruin gekleur het, is dit vir nog 1 uur verhit.

Die tolueen is oorgedra na 'n rondeboomfles en op 'n snelverdamper ingedamp. 'n Neerslag is in die kegelfles waargeneem. Die olie in die rondeboomfles, na indamping, asook die neerslag in die kegelfles wat nie meer oplosbaar in tolueen was nie, is gekombineer. GC-MS analise het getoon dat die oorspronklike dichlorosikloheksielfosfien piek nie meer sigbaar is nie, maar geen nuwe pieke was waarneembaar nie.

Die produkmengsel is op 'n silikagel F60 kolom met 'n 9:1 benseen:metanol geskei. Twee komponente is geïsoleer. Die verbindings is geanaliseer om die struktuur te probeer opklaar. ^{1}H-KMR het breë resonansseine vertoon, wat 'n aanduiding van swak oplosbaarheid van die verbindings in chloroform kan wees asook die moontlikheid van polimerisasie. Geen poging is aangewend om die verbindings verder te karakteriseer nie.
IR-spektrum (Fraksie 1): (KBr)ν_{maks} 2900, 2850, 1460, 1380, 1290 cm^{-1}.
MS-spektrum (Fraksie 1): (GC-MS): *m/z* 234).

IR-spektrum (Fraksie 2): (KBr)ν_{maks} 2900, 2850, 1710, 1450, 1170, 890 cm^{-1}.
MS-spektrum (Fraksie 2): (GC-MS): *m/z* 234).

4.3 Analises

4.3.1 Infrarooispektrometrie

Monsters is voorberei deur ongeveer 2 mg produk en ongeveer 300 mg oondgedroogde KBr met behulp van 'n amalgamiseerder te vermeng en tot 'n pil te pers. Die pil is met behulp van 'n Nicolet MAGMA-FTIR 550 Series II Spektrofotometer afgetas tussen 4000 en 400 cm^{-1} teen 'n resolusie van 4 cm^{-1}. In die geval van 'n vloeistof is die KBr saamgepers en die vloeistof aan die een kant van die pil aangebring.

4.3.2 Kernmagnetiese resonansspektroskopie

Monsters is voorberei deur ongeveer 50 mg produk in $CDCl_3$ in 'n KMR-monsterbuis op te los. ^1H-, ^{13}C- en ^{31}P-spektra is met behulp van 'n Varian Gemini 300 breëband spektrometer verkry.

4.3.3 Massaspektrometrie

EI-spektra is met 'n Micromass Autospec TOF massaspektrofotometer verkry. Die analises is in die positiewe-ioon modus uitgevoer met die volgende verstellings: Elektronenergie 70 eV; filament uitstralingstroom 100 µA; brontemperatuur 200 °C en versnellingspanning 4 kV. Die magnetiese analiseerder is teen 'n snelheid van 2 sekondes per dekade (500 – 30 Dalton) geskandeer onder digitale beheer. Monsters is in die ioonbron geplaas met behulp van 'n standaard verhitbare/verkoelbare sondeerder en verhit tot tussen 80 en 120 °C.

4.3.4 Smeltpunte

Ongekorrigeerde smeltpunte van die produkte is met 'n Buchi B-540 smeltpuntapparaat bepaal.

4.3.5 GC-MS

Die reaksieverloop is gemonitor deur gebruik te maak van 'n Agilent Technologies 6890 N GC (draergas: He, 7683 series injector) met 'n 5973 mass selective detektor.
Die volgende was vir die GC analise van toepassing:
Kolom: ZB-1, 30.0 m × 320 µm × 1.00 µm,
Temperatuurprogram: 120 °C aanvangstemperatuur, 120 °C tot 270 °C teen 10 °C/min,
Splitverhouding: 100:1,
Splitvloei: 150 mL/min,
Inlaat: 250 °C, 35,5 kPa,

Draergasvloei: 1.5 mL/min He,

Inspuitvolume: 0.2 µl,

Detektor: 50 – 500 Dalton massaverspreiding, skandeerspoed van 2.94 sekondes per dekade.

4.4 Literatuurverwysings

1. T.J. Katz, J.C. Carnahan Jr., G.M. Clarke en N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 734
2. G.S. Forman, A.E. McConnell, M.J. Hanton, A.M.Z. Slavin, R.P. Tooze, W. Janse van Rensburg, W.H. Meyer, C. Dwyer, M.M. Kirk en D.W. Serfontein, *Organometallics*, 2004, **23**, 4824
3. E.W. Turnblom en T.J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 4292
4. T.J. Katz, C.R. Nicholson en C.A. Reilly, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 3832
5. L.D. Quin, N.S. Rao, R.J. Topping en A.T. McPhail, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 4519
6. A.M. Kinnear en E.A. Perren, *J. Chem. Soc.*, 1952, 3437
7. F.W. Hoffmann, T.C. Simmons en L.J. Glunz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 3570

5. Samevatting en Gevolgtrekkings

In hierdie studie is daar gepoog om nuwe fosfienligande te identifiseer wat die potensiaal het om as ligande vir Grubbs-tipe katalisators gebruik te word. Die verskeidenheid algemene sintesemetodes van fosfienverbindings in die literatuur is ook ondersoek. Die produktiewe metatese van 1-okteen met die nuwe katalisatorsisteme is met behulp van molekuulmodellering ondersoek. Laaste is die sintese van die fosfienligande ondersoek.

5.1 Molekuulmodelleringstudie

Teoretiese studies is baie bruikbaar om die effek van ligand koördinasie op te los en om 'n dieper insig in die meganisme van katalitiese reaksie te verkry. Onlangs het verskeie publikasies verskyn wat meganistiese parameters bereken of eksperimentele werk met teoretiese studies op die alkeenmetatesemeganisme met ruteniumkarbene gekombineer het.[1-11] In baie van die studies is van modelligande [PR_3 (R = H, Me)] en/of eteen as 'n modelsubstraat gebruik gemaak, met die metilideenkompleks **Fa** (**Skema 3.2** en **Skema 3.3**) om berekeningskoste te verlaag. Dit laat ruimte vir interpretasie oor die werklike steriese en elektroniese invloed van die werklike ligande (PCy_3 teenoor PR_3, (R = H, Me)) en substrate (1-okteen teenoor eteen) met die bensilideenkompleks (teenoor die metilideenkompleks) as prekatalisator.[12,13] Jordaan *et al.*[12,13] het die eerste volledige studie sonder vereenvoudiging op die dissosiasiestap (**A** tot **B**), aktiveringstap (**B** tot **Fa/Fc/Fd**) en katalitiese siklusse (**Fa** tot **Fc/Fd** of **Fc/Fd** tot **Fa**) van Grubbs 1 met behulp van molekuulmodellering uitgevoer (**Skema 3.2** en **Skema 3.3**).

Die modelleringstudie toon, net soos die werk van Jordaan *et al.*[12,13], aan dat 'n dieper insig in die meganisme van die katalitiese reaksie verkry word as geen vereenvoudiging op die dissosiasiestap (**A** tot **B**), aktiveringstap (**B** tot **Fa/Fc/Fd**) en katalitiese siklusse (**Fa** tot **Fc/Fd** of **Fc/Fd** tot **Fa**) van Grubbs 1 uitgevoer word nie.

5.1.1 Inisiëringstap

Deur die gemiddelde Ru-P-bindingslengtes (**Tabel 5.1**) van die verskillende Grubbs-tipe-katalisatorsisteme te vergelyk kan 'n voorspelling gemaak word van die prekatalisator stabiliteit (**Tabel 3.3** word hier as **Tabel 5.2** weergegee). Dit word duidelik geïllustreer dat die prekatalisator stabiliteit van die konformere nie noodwendig 'n voorspelling van die tempo van aktivering kan gee nie. Die katalisator met die laagste dissosiasie-energie word nie noodwendig die maklikste geaktiveer nie. Dieselfde geld vir die katalitiese aktiwiteit. Dit word geïllustreer dat die klein verskille in prekatalisator stabiliteit van die konformere nie die groot verskille in katalitiese aktiwiteit

kan voorspel nie. Die laaste waarneming is dat alhoewel die tempo van katalisatorinisiëring vir die isomere nie veel van mekaar sal verskil nie (**Tabel 3.4**), daar 'n beduidende verskil in die tempo van aktivering en katalitiese aktiwiteit is.

Tabel 5.1 Ru-P_{gem}-bindingslengtes van Grubbs-tipe-katalisatorsisteme

Katalisator	Ru-P_{gem} (Å)
Grubbs 1	2.491
Phobcat (ttA boot)	2.445
Phobcat (ctA boot)	2.451
Phobcat (ccA boot)	2.465
Phobcat (ttA stoel)	2.461
Phobcat (ctA stoel)	2.473
Phobcat (ccA stoel)	2.466
Ph-kub (ttA)	2.380
Ph-kub (ctA)	2.393
Ph-kub (ccA)	2.410
Cy-kub (ttA)	2.400
Cy-kub (ctA)	2.405
Cy-kub (ccA)	2.416

Tabel 5.2 Die energieverskil (in kkal/mol) tussen die drie geoptimiseerde konformere van **A1**, **A2** en **A3**

	Cis-cis	*Trans-trans*	*Cis-trans*
Ph-kub	1.97	0.00	0.64
Cy-kub	3.33	0.00	1.47
Phobcat (stoel)	-5.08	0.00	-3.06
Phobcat (boot)	2.22	0.00	0.65

5.1.2 Aktiveringstap

Soos reeds in **§ 3.6** beskryf is, bestaan daar vir **A1**, **A2** en **A3** 'n moontlikheid van konformeer vorming. In **§ 3.6** is ook bewys dat die katalisatorinisiëringstempo vir die drie moontlike isomere nie werklik van mekaar verskil nie. Daarom moes die aktiveringstap van die drie moontlike isomere van die prekatalisators **A1**, **A2** en **A3** (boot- en stoelkonformere) eers in diepte ondersoek word voordat een van die isomere gekies kon word om met Grubbs 1, **A4**, te vergelyk. Wat duidelik geïllustreer is, is dat die klein energieverskil tussen die aktiveringstempo van die verskillende konformere (**Figuur 3.6**, **3.7**, **3.8** en **3.11**; **Tabel 3.6 – 3.9**) nie die duidelike verskil in die katalitiese aktiwiteit kon voorspel nie.

Wat duidelik uit **Tabel 3.10** en **Tabel 3.11** gesien word, is dat die katalisators **A1** en **A2** 'n groter affiniteit vir die binding van 1-okteen as Phobcat (**A3**) en Grubbs 1 (**A4**) vertoon. Die groter affiniteit

kan moontlik op 'n beter alkeenkoördinasie selektiwiteit van **A1** en **A2** dui. Die aktiveringsenergieë van die katalisatorsisteme **A1** – **A4** word in **Figuur 3.12** vergelyk. 'n Moontlike verklaring vir die 12.15-16.79 kkal/mol energieverskil tussen **D1** en **D2** – **D4** is gesoek deur die bindingslengtes van die metallosiklobutaanring en die elektrofiliese Fukui-funksies van die verskillende verbindings met mekaar te vergelyk (**Figuur 3.10** en **Figuur 3.13**). Wat duidelik gesien is, is dat die metallosiklobutaanring bindingslengtes en elektrofiliese Fukui-funksies nie 'n eenduidige verklaring vir die verhoogde energie van **D1** verskaf nie. Die steriese of elektroniese effekte wat verantwoordelik is vir die verhoogde energie van **D1** is moeilik sigbaar uit die modelleringsresultate en sal verder ondersoek moet word.

Dit wil wel voorkom uit **Tabel 3.12** dat die vormingsenergie van **D1** – **D3** ($\Delta E_{C-(C-D)}$) direk verwant is aan die ontbindsenergie ($\Delta E_{D-(D-E)}$). **D1**, met die hoogste vormingsenergie, het die laagste ontbindingsenergie, terwyl **D2** met die laagste vormingsenergie die hoogste ontbindingsenergie het. Die tendens word nie waargeneem as Grubbs 1 in ag geneem word nie. Dit is dus nodig om nog alisikliese fosfienligande soos **1** – **3** (**Figuur 1.1**) te ondersoek om te bepaal of dit 'n eienskap van die alisikliese fosfienverbindings is en of dit net toeval is vir die drie ligande wat hier ondersoek is.

5.1.3 Katalitiese siklus

Die katalitiese siklus van die drie moontlike isomere van die prekatalisators **A1**, **A2** en **A3** is weer eers in diepte ondersoek (**Figuur 3.14**, **3.16** en **3.19**; **Tabel 3.13** – **3.15**) voordat een van die isomere met Grubbs 1, **A4**, vergelyk is. Wat weer uit die konformeer vergelyking duidelik is, is dat die isomere se energieë baie naby aan mekaar lê, behalwe vir **H1** – **H3** se *cis-cis*-isomeer vorming en ontbinding.

Om 'n moontlike verklaring vir die hoë energieverskil tussen die metallosiklobutaanring vorming van die isomere te soek is die bindingslengtes van die metallosiklobutaanringe en die elektrofiliese Fukui-funksies van die verskillende verbindings weer met mekaar vergelyk (**Figuur 3.15**, **3.18**, en **3.21**). Wat weer gesien word, is dat die metallosiklobutaanring bindingslengtes en elektrofiliese Fukui-funksies nie 'n eenduidig verklaring vir die verhoogde energie van **H1** – **H3** se *cis-cis*-isomere verskaf nie. Die steriese of elektroniese effekte wat verantwoordelik is vir die verhoogde energie van die isomere is moeilik sigbaar uit die modelleringsresultate en sal verder ondersoek moet word.

As die vormings- en ontbindingsenergieë van die **H1** – **H3** isomere (**Figuur 3.22**) vergelyk word in **Tabel 5.3**, lyk dit asof die tendens vir die vorming en ontbinding van **D1** – **D3** (**Figuur 3.12**) omgekeerd is. **H2**, met die hoogste vormingsenergie het die hoogste ontbindingsenergie, terwyl **H3**

met die laagste vormingsenergie die laagste ontbindingsenergie het. Weer word die tendens nie waargeneem as Grubbs 1 in ag geneem word nie. Die noodsaak om nog alisikliese fosfienligande soos **1 – 3** te ondersoek om te bepaal of dit 'n eienskap van die alisikliese fosfienverbindings is en of dit net toeval is vir die drie ligande wat hier ondersoek is, word verder hierdeur beklemtoon.

Tabel 5.3 Vergelyking van die elektroniese energieë van **A1**, **A2**, **A3** en **A4**

Katalisatorsisteem	$\Delta E_{G-(G-H)}$ [G na (G-H)] kkal/mol	$\Delta E_{H-(H-I)}$ [H na H-I] kkal/mol
Ph-kub	21.66	11.73
Cy-kub	22.61	15.96
Phobcat	8.48	7.30
Grubbs 1	17.33	22.03

Die laaste noemenswaardige verskynsel op die energieprofiel (**Figuur 3.22**) is die afwesigheid van 'n (**K3-M3**) oorgangstoestand. Pogings om 'n struktuur te optimaliseer wat ooreenstem met **K3** het spontaan 'n struktuur wat ooreenstem met die metallosiklobutaanring **M3** gelewer. Die 1-okteen koördineer dus aan **J3** om **M3** te lewer sonder die voorkoms van 'n energiegrens (**Figuur 3.22**). Dit mag op 'n verhoogde aktiwiteit van die metilideenkompleks (**J3**) dui.

Jordaan *et al.*[17,18] het bewys dat die aktiveringstap en die katalitiese siklus gelyktydig plaasvind en dus vorm die aktiewe spesie deurentyd. Die aktiveringstap vertraag dus die katalitiese siklus want die aktiewe spesie vorm nie vinnig genoeg nie. In 'n werklike sisteem waar daar 'n oormaat van die substraat teenwoordig is sal die katalitiese siklus telkemale herhaal word voordat die katalisator gedeaktiveer word en dus moet die aktiveringstap en katalitiese siklus se snelheidsbepalende stappe apart beskou word as die algehele siklus ondersoek word. Die snelheidsbepalende stap van die vier sisteme vir die aktiveringstap is vir **A4** die ontbinding van die metallosiklobutaanring (**D** na **E**), en vir **A1**, **A2** en **A3** die dissosiasie van die fosfienligand (**A** na **B**). Die snelheidbepalende stap van die vier sisteme vir die katalitiese siklus is vir **A2** en **A3** die dissosiasie van *cis*-7-tetradeseen (**I** na **J**), vir **A1** is dit die **K** na (**M-N**) metallosiklobutaanring vorming en vir **A4** is dit die **H** na (**H-I**) metallosiklobutaanring vorming.

5.2 Eksperimentelestudie

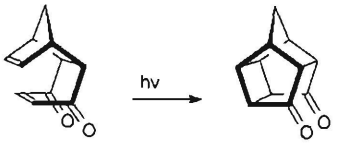
5.2.1 Die sintese van 9-feniel-9-fosfatrisiklo[4.2.1.0^{2,6}]nona-3,7-dieenoksied (136)

Verbinding **135** is suksesvol gesintetiseer en gekarakteriseer (**Skema 4.1**)[14-16] en verbinding **136a** is uit verbinding **135** gesintetiseer. 'n Moontlike verklaring vir die lae opbrengs van **136a** (16%) is

uit die werk van Quin *et al.*[14] verkrygbaar. Hulle het gevind dat **136a** meer stabiel as **136b** is. Tydens die sintese van **135** vorm **135b**, wat die voorloper van **136b** is, by voorkeur. Gevolglik sal slegs 'n lae opbrengs van **136a** verkry word. 'n Metode om **135b** om te skakel na **135a** sal verkry moet word om 'n hoër opbrengs van **136a** te verseker. Geen verklaring kon verkry word vir die afwesigheid van **136b** in die produkmengsel nie. Alhoewel ontbinding tydens die bestraling 'n moontlikheid is.

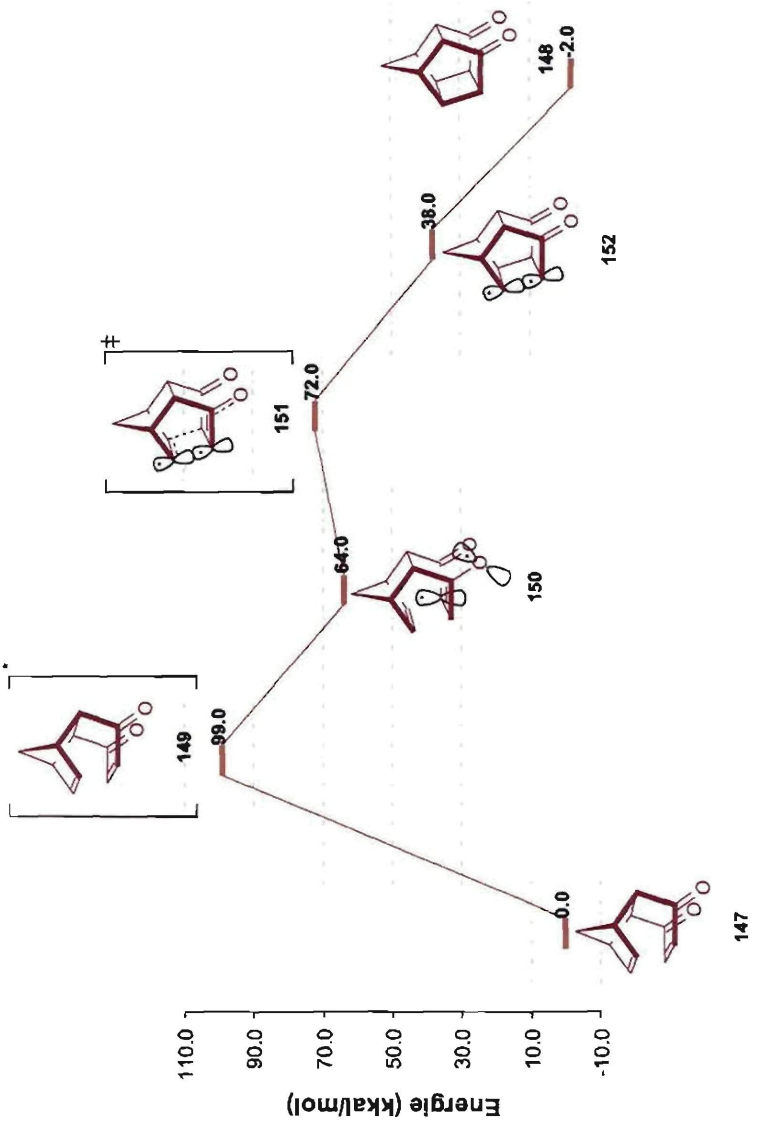
In geen van die bestralingseksperimente in Pyrex of kwarts kon die kubaanoksied (**137**) verkry word nie. Die onvermoë om 'n kwarts buis te kry wat ordentlik seël mag 'n moontlike verklaring vir die onsuksesvolle bestraling deur kwarts wees. Aangesien die buis nie ordentlik geseël was nie kon die produk ontbind het soos dit gevorm het. Slegs verbinding **136a** kon uit die Pyrex-bestralings verkry word. Katz *et al.*[14,16,17] het Corex-glas vir hulle bestralings gebruik, maar die glas word nie meer vervaardig nie. Die onvermoë om **137** te sintetiseer het gelei tot 'n molekuulmodelleringsondersoek van die vorming van **137** uit **136**, wat hieronder bespreek sal word.

Verskeie publikasies het al verskyn wat deur eksperimentele ondersoek daarop gedui het dat fotochemiese siklisieringsreaksies soos die een in **Skema 5.1** deur diradikale tripletintermediêre verloop.[18-21] Marchand *et al.*[22] het die fotochemiese siklisieringsreaksie in **Skema 5.1** met behulp van molekuulmodellering ondersoek en hulle resultate het die eksperimenteel voorgestelde meganisme en die energiewaardes gerapporteer ondersteun (**Figuur 5.1**). In **Figuur 5.1** stel **149** 'n opgewekte singulet toestand voor en **151** 'n diradikale tripletintermediêre oorgangstoestand.



147 **148**

Skema 5.1 Die fotochemiese siklisering van **147** na **148**.



Figuur 5.1 Die intramolekulêre fotochemiese [2π + 2π]-sikloaddisie van 147.[22]

Die fotochemiese siklisering van 136 om 137 te vorm is ondersoek om te bepaal of dit deur 'n diradikale tripletintermediere of intramolekulere fotochemiese [2TT + 2TT]-sikloaddisie sal plaasvind. Dieselfde metode soos uiteengesit in § 3.2 en 3.3 is gebruik. Die enigste verskil was die menigvuldigheid wat as triplet vir die diradikale strukture gespesifiseer is

Katz *et al*[17] het die vorming van 137 deur Corex-glas gerapporteer. Die deurlaatbaarheid van Corex is A ^ 280 nm, terwyl die deurlaatbaarheid vir Pyrex A £ 300 nm is.[17] Hulle het ook die ultravioletspektrum van 135 gerapporteer.[15] in die ultravioletspektrum is dit duidelik sigbaar dat 135 in die gebied van 250-300 nm absorbeer. Aangesien die sintese van 137 aanvanklik vanaf 135 gerapporteer is en dit bekend isdat 136 eers moet vorm voordat 137 kan vorm, volg dit dus, as die deurlaatbaarheid van die glas in ag geneem word, dat die vorming van 137 in die gebied van 280-300 nm sal plaasvind. Dit stem met energies van 95.37-102.18 kkal/mol ooreen. Vir 137 om te vorm moet ten minste die finale stap tydens die fotochemiese siklisering in die energie gebied plaasvind. Figuur 5.2 en 5.3 beeld die intramolekulere fotochemiese [2TT + 2Tr]-sikloaddisie en diradikale tripletintermediere fotochemiese [2TT + 2iT]-sikloaddisie siklisenngsreaksies uit. Die golflengtes van die onderskeie energieoorgangswaardes word in Tabel 5.4 saamgevat.

Die 136a-137a en 136b-137b oorgange in Figuur 5.2 is onderskeidelik 86.73 en 83.98 kkal/mol. Die energiewaardes is dus 8.64 en 11.39 kkal/mol te taag om in die Corex-bestralingsgebied te val. Die energiewaardes stem ooreen met golflengtes wat 30 en 41 nm bo die Corex-gebted le. Die 154a-137a en 154b-137b oorgange in Figuur 5.3 is onderskeidelik 114.20 en 113.15 kkal/mol. Die energiewaardes is dus 12.02 en 10.97 kkal/mol te hoog om in die Corex-bestralingsgebied te val. Die energiewaardes stem ooreen met golflengtes wat 29 en 27 nm onder die Corex-gebied le. Die res van die energieoorgangswaardes le in die Pyrex-bestralingsgebied.

Tabel 5.4 Golflengtewaardes van die energieoorgange

Stap	Energie (kkal/mol]	Mm)
136a-137a	86.73	330
136b-137b	83.98	341
153 a'-154a	81.48	368
153b'-154b	79.66	351
153a-154a	77.64	386
153b-154b	74.11	359
154a-137a	114.20	251
154b-137b	113.15	253