

Karakterisering van Grubbs-tipe-prekatalisatore met behulp van kernmagnetieseresonansiespektrometrie

Authors:

Frans Thomas Ignatius Marx^a, Daniel Petrus Otto^a, Christo de Lange^a, Johannes Hendrik Lodewikus Jordaan^a, Hermanus Cornelius Moolman Vosloo^a

Affiliations:

^a Navorsing Fokusarea vir Chemiese Hulpbronveredeling, Katalise- en Sintesegroep, Noordwes-Universiteit, Privaatsak X6001, Potchefstroom 2520, Suid-Afrika

Corresponding author:

Dr Johan Jordaan,
Johan.Jordaan@nwu.ac.za
Tel.: (018) 299-2349
Faks: (018) 299-1667

Dates:

Received: 25/09/2018
Accepted: 20/11/2018
Published:

How to cite this article:

Frans Thomas Ignatius Marx, Daniel Petrus Otto, Christo de Lange, Johannes Hendrik Lodewikus Jordaan, Hermanus Cornelius Moolman Vosloo, Karakterisering van Grubbs-tipe-prekatalisatore met behulp van kernmagnetieseresonansiespektrometrie, *Suid-Afrikaanse Tydskrif vir Natuurwetenskap en Tegnologie* 38(1) (2019)

Copyright:

© 2019. Authors.
Licensee: *Die Suid-Afrikaanse Akademie vir Wetenskap en Kuns*. This work is licensed under the Creative Commons Attribution License.

Sedert die ontdekking van die ruteniumbevattende prekatalisatore, Grubbs 1 (1) en Grubbs 2 (2), is 'n toename in die ontwikkeling van soortgelyke prekatalisatore getoon. Daar is egter nie met die karakterisering van die prekatalisatore met behulp van kernmagnetieseresonansiespektrometrie (KMR) tred gehou nie. Die gerapporteerde KMR-analises en -karakterisering is meestal tot ¹H-, ³¹P-, COSY-analise beperk met seldsame vermelde ¹³C-analise. Die hoë natuurlike isotoopvoorkoms van ¹H- en ³¹P-kerne, 99.98% en 100% onderskeidelik, is 'n bydraende faktor tot die vinnige en eenvoudige opname van hierdie spektra. Die leemte in literatuurdata en opnameparameterstelle aangaande ¹³C-KMR-analise, word aan die lae natuurlike isotoopvoorkoms van ¹³C-kerne (1.10%) en die ingeperkte stabiliteit van die katalisatore in oplossing toegeskryf.

In hierdie ondersoek is prekatalisator 1 gebruik om 'n KMR-parameterstel te ontwikkel. Daarna is twee verdere kommersiële Grubbs-tipe-prekatalisatore, 2 en 3, met behulp van hierdie KMR-parameterstel geanaliseer. Die KMR-spektra is weens die lang opnametyd en die onstabielheid van die prekatalisatore in oplossing in drie stappe opgeneem. Eerstens, is ¹H-, COSY-, HSQC- en HMBC-spektra opgeneem, wat altesaam vier ure geduur het. Tweedens, is DEPT135-spektra opgeneem, wat drie ure in beslag geneem het. Laastens is die ¹³C-spektra opgeneem waarvoor 7 ure in beslag geneem is.

Die KMR-parameterstel wat vanaf die kommersiële prekatalisatore afgelei is, is gevolglik aangewend om ses verdere gesintetiseerde, nie-komersiële Grubbs-tipe-prekatalisatore, 4 tot 9, gedeeltelik te karakteriseer. Deur die voorkoms van oorvleuelende pieke in die aromatische en alifatiese gebiede is die spektrumresolusie verlaag. Gevolglik is die volledige karakterisering nie moontlik gemaak nie.

Sleutelwoorde: Grubbs-tipe-prekatalisator, kernmagnetieseresonansiespektrometrie, KMR-parameterstel, KMR-karakterisering

Characterisation of Grubbs-type precatalysts with nuclear magnetic resonance spectrometry: Since the discovery of the ruthenium-based precatalysts (1) and (2), an increase in the development of similar precatalysts has been observed. However, the nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopic characterization of these precatalysts could not parallel the development in the field. The NMR analyses and characterisation, reported in the literature, is limited to ¹H, ³¹P, COSY and in rare cases ¹³C analyses. The ease and short duration of the spectral recording of ¹H and ³¹P nuclei are ascribed to their high, natural isotope abundance of 99.98% and 100% respectively. The lack of reported ¹³C NMR data of these precatalysts is attributed to the low natural isotope abundance of ¹³C-nuclei (1.10%) and the observed instability of the catalysts in solution. In this investigation, precatalyst 1 was employed to determine a NMR parameter set, after which two additional commercial Grubbs-type precatalysts, 2 and 3, were analysed with the deduced NMR parameter set. The obtained peak shift values were compared with literature reported values. The excessive recording time and the instability of the precatalysts in solution necessitated recording the NMR spectra in three steps. Firstly, the ¹H, COSY, HSQC and HMBC spectra were recorded over a total duration of four hours. Secondly, DEPT135-spectra were recorded, over a period of three hours. Lastly, the ¹³C-spectra were recorded over seven hours.

Subsequently, the developed NMR parameter set was applied to partially elucidate the structure of six synthesised, non-commercial Grubbs-type precatalysts, 4 to 9. The overlapping peaks, in the aromatic and aliphatic regions of the spectra, decreased the resolution and consequently hampered total structure elucidation.

Inleiding

KMR-spektrometrie is met die ondersoek van molekulêre strukture gemoeid. Dié spektrometriese tegniek berus op die wisselwerking tussen 'n versameling van kerne en 'n afwisselende elektromagnetiese veld wat deur radiofrekwensiebestraling teweeggebring word (Macomber, 1997). Die wisselwerking tussen kerne en die aangebringde magneetveld wek

die kerne op tot 'n hoër energievlak as in die onopgewekte toestand. Nadat die radiofrekwensiebestraling opgehef word, keer alle kerne tot hulle onopgewekte toestand terug. Tydens hierdie ontspanningsproses word die opwekkingenergie weer uitgestraal. Elke kern keer teen sy eie tempo tot die onopgewekte toestand terug. Gevolglik kan hierdie uitstraling vir elke verskillende kern as resonansiesignaal waargeneem word (Macomber, 1997).

Hierdie analise-metode kan dus tydens die ondersoek van katalitiese reaksies waardevolle inligting rakende die katalisatorstruktuur en meganisme van die reaksie onthul. Die verandering in die katalisator-, substraat- en produksamestelling word dus geredelik met behulp van KMR-spektrometrie gemoniteer. Hierdie tegniek mag veral in die veld van homogene metatese, spesifiek olefienmetatese, beduidend wees.

Olefienmetatese beskryf reaksies waartydens die bindings in die middel van die twee alkeen-koolstowwe gesplyt word. Gevolglik vind 'n posisie-ruiswisseling van atome tussen die twee gevormde alkeenmolekules plaas om twee nuwe alkenes te lewer (Grey, 2000). Die Grubbs-tipe-prekatalisator word gebruik in die olefienmetatesereaksie wat vir die eerste keer in die 1950s waargeneem is (Grey, 2000, Rouhi, 2005). Verbeteringe in die aktivering van die metaalkarbene het daartoe gelei dat die reaksie meer aftrek in navorsing begin geniet het (Grey, 2000, Rouhi, 2005). Grubbs-tipe-prekatalisator het die gebruik van olefienmetatese vir chemici by uitstek vergemaklik. Hierdie vergemakliking spruit uit die gerief waarmee die prekatalisator tydens laboratoriumskaalondersoek hanteer kan word (Rouhi, 2005).

Van der Schaaf *et al.* (1999) het die stabiliteit van die eerste en tweede generasie Grubbs-tipe-prekatalisator (1 en 2 in Figuur 1) by verhoogde temperature in oplossing verbeter deur 'n chloor en 'n PCy_3 -ligand met 'n piridinielalkohololigand te vervang. Die piridinielalkohololigand stabiliseer die rustoestand van die Grubbs-tipe-prekatalisator en by verhoogde temperature word 'n oopkoördinasiesetel gelewer (Ledoux, 2007). Die piridinielalkohololigand-prekatalisator van 1 en 2 (4 tot 9 in Figuur 1) is tydens die huidige ondersoek volgens die metode van Denk *et al.* (2002) gesintetiseer. KMR-spektrometrie is tot op hede nie ten volle benut om die piekverskuiwingswaardes van die Grubbs-tipe-prekatalisator, veral die voorbeelde in Figuur 1, ten volle te bepaal nie. Die maklikste analise-metodes soos byvoorbeeld 1H -, ^{31}P - en COSY-analises en by uitsondering ^{13}C -analises is in die literatuur beskryf (Gallagher *et al.*, 2008, Huijismans, 2009, Jordaan, 2007, Louie en Grubbs, 2002, Schachner *et al.*, 2011, Schwab *et al.*, 1996). 'n Moontlike verklaring vir hierdie verskynsel is dat hierdie KMR-karakteriseringsmetode lank neem en duur is. Tydens hierdie ondersoek is vasgestel dat ongeveer 17 ure per prekatalisator benodig word om die reeks KMR-spektra op te neem. Eerstens is 1H -, COSY-, HSQC- en HMBC-spektra

opgeneem, wat altesaam vier ure geduur het. Tweedens, is DEPT135-spektra opgeneem wat drie ure in beslag geneem het. Laastens is die ^{13}C -spektra oor sewe ure opgeneem. Die Grubbs-tipe-prekatalisator het 'n kort leeftyd in oplossing en dit beteken dat 'n enkele KMR-monster nie vir al die analises gebruik kan word nie. Nuwe monsters moet gereeld tydens die KMR-analise berei word waardeur die opname van die spektra verder bemoeilik is. Tydens hierdie ondersoek is drie kommersiële prekatalisator, 1 tot 3, gebruik om 'n KMR-parameterstel saam te stel. Die doel was spesifiek om 'n versterkte parameterstel af te lei wat toekomstige ondersoek van soortgelyke prekatalisator sou vergemaklik. Die ooreenkomstige tussen die piekverskuiwingswaardes van 1 tot 3, in hierdie ondersoek bepaal, met literatuurwaardes, bekragtig die parameterstel se bruikbaarheid. Vervolgens is ses nie-komersiële Grubbs-tipe-prekatalisator, 4 tot 9, gesintetiseer. Voorts is die saamgestelde KMR-parameterstel gebruik om die struktuur van hierdie prekatalisator te ondersoek. Die bepaalde piekverskuiwingswaardes van 4 tot 9 het goeie ooreenkomste met die literatuurwaardes vertoon. Daar is bevind dat 'n KMR-parameterstel onvoldoende is om die struktuur van al die moontlike Grubbs-tipe-prekatalisator ten volle te bepaal. Verdere verfyning van die parameterstel sal in toekomstige ondersoek uitgevoer word om die piekverskuiwingswaardes van die katalisator te bepaal. Die meganistiese verloop van die metatesereaksies sou moontlik ook hierdeur beter gemoniteer kan word.

Materiaal en metodes

Materiaal

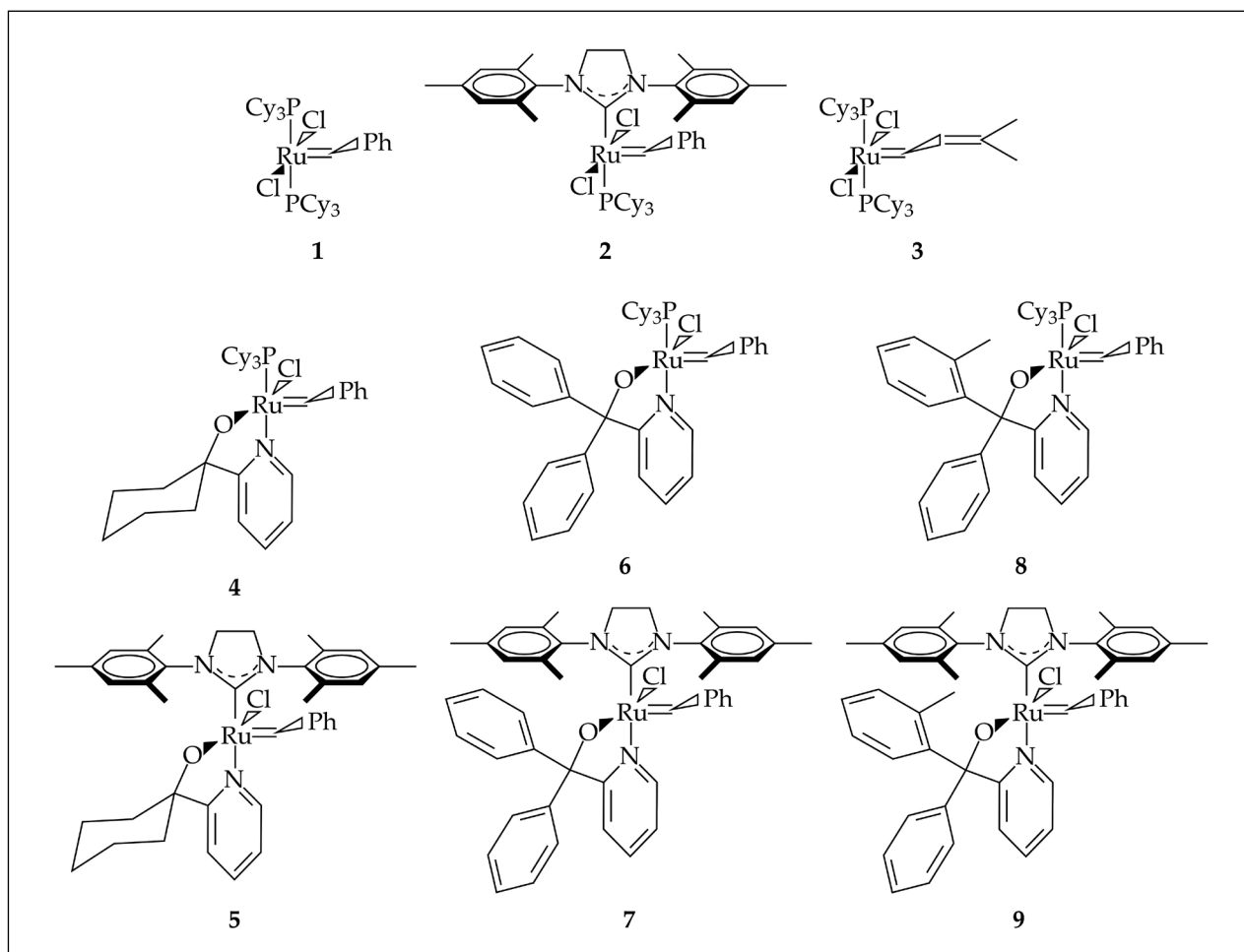
n-Butyllitium, 2-broompiridien, bensofenoon, 2-metielbensofenoon, Grubbs 1 en 2, sikloheksanoon (Sigma-Aldrich) en die prekatalisator, 3, wat in Sigma-Aldrich se ruteniummetatese stel (687944-1KT) voorkom, is gebruik soos ontvang is. Tetrahydrofuraan (Sigma-Aldrich) en diëteleer (Labchem) is onder 'n stikstoflaag (Afrox) oor natrium (Riedel-de Haën) en bensofenoon (Merck) gedistilleer. Tolueen en n-pentaan (beide Sigma-Aldrich) is oor kalsiumhidried (Aldrich) onder 'n stikstoflaag (Afrox) gedistilleer.

Sintese van die piridinielalkohololigand en die ooreenkomstige Grubbs-tipe-prekatalisator

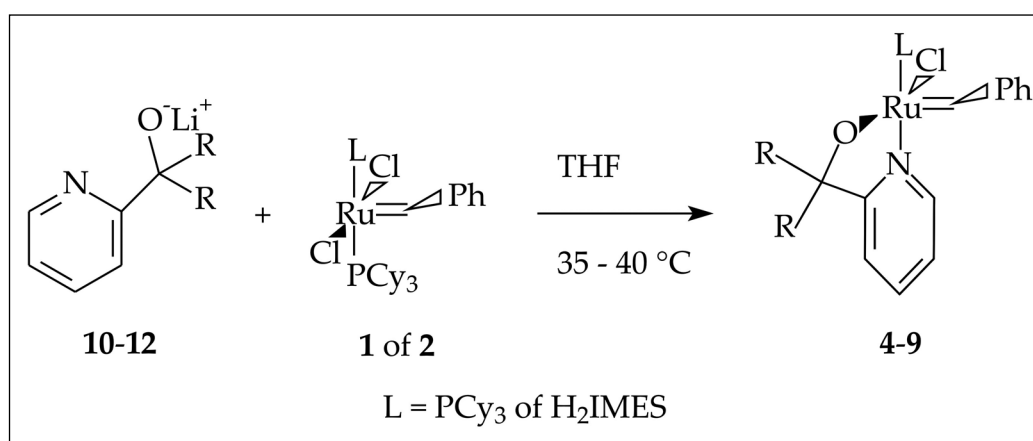
'n Kort beskrywing van die algemene gerapporteerde sintese-prosedures vir die piridinielalkohololigand (Herrmann *et al.*, 1997), piridinielalkohololigand (Herrmann *et al.*, 2000) en die Grubbs-tipe-prekatalisator 4 tot 9 (Huijismans, 2009, Jordaan, 2007), word in Figuur 2 uitgebeeld. Die volledige piekverskuiwingswaardetoe-kennings van die onderskeie verbindings kan in die bylaag gevind word.

KMR-buisvoorbereiding

Om skade aan die pylstif te voorkom, is dit belangrik om die KMR-buis deeglik voor gebruik vir krapmerke, krake en onoplosbare stowwe in of op die buise te ondersoek. 'n Pypskoonmaker en aseton is gebruik om die buise skoon



FIGUUR 1: Die drie kommersiële (1 tot 3) en die ses nie-komersiële (4 tot 9) Grubbs-tipe-prekatalisatore wat met behulp van KMR-spektrometrie tydens hierdie ondersoek gekarakteriseer is (Ph = bensiel, C_6H_5).



FIGUUR 2: Algemene sintese-prosedure vir die Grubbs-tipe-prekatalisatore 4 tot 9.

te was, vervolgens is enige oorblywende aseton met gedeïoniseerde water uit die buis gespoel waarna dit met stikstof droog geblaas is en in 'n desikkator geberg is totdat dit benodig word.

KMR-oplosmiddelvoorbereiding

Die gedeutereerde oplosmiddel is in 'n Schlenkbuis, kwartweg gevul met geaktiveerde 4 Å molekulêre sifmateriaal, tot ongeveer twee derdes bo die sifmateriaal

oorgedra. Die oplosmiddel is gevries deur die Schlenkbuis, met die klep gesluit, in vloeibare stikstof te plaas. Die Schlenkbuis is uit die vloeibare stikstof verwyder en onder vakuum geplaas totdat die eerste druppels oplosmiddel gevorm is. Die Schlenkbuis is vervolgens met argon gespoel totdat die oplosmiddel heeltemal vervloei het. Die vloeibare stikstof vriesdrogingsproses is twee maal herhaal. Die oplosmiddel is oor molekulêre sifmateriaal in 'n desikkator geberg om te verseker dat dit droog en kontaminasievry bly.

Die gedeutereerde chloroform ^1H -spektra is vir 'n waterpiek by 1.5 dpm ondersoek om te bevestig dat die chloroform watervry is. Die oplosmiddel is elke keer voor gebruik met stikstof ontgas om suurstof te verwyder.

KMR-monstervoorbereiding

Die KMR-buis is voor gebruik vir 10 minute met argon in 'n Schlenkbuis uitgespoel. Alle gasdigte spuite is voor gebruik met argon gespoel. Die prekatalisatormonster (20 mg) is in 'n Pasteurpipet met 'n wattepluisie in die voorpunt afgewee. Voorts is die monster met 0.5 mL gedeutereerde oplosmiddel in die KMR-buis oorgedra. Die KMR-buis is, indien nodig, met verdere oplosmiddel tot 'n hoogte van ongeveer vier sentimeter opgevol waarna dit met 'n prop en Parafilm[®] geseël is. Die KMR-buis is vervolgens met gedeutereerde chloroform afgevee om te verseker dat die buis skoon is. Die plastiëkturbine, waarmee die KMR-buis in die instrument geplaas word, is ook afgevee om te verseker dat dit stofvry is. Die plastiëkturbine is op die dieptebepaler geplaas en die KMR-buis is daarin tot op die bodem van die dieptebepaler geskuif. Die dieptebepaler verseker dat die KMR-buis nie die maksimale diepte in die pylstif oorskry en dit beskadig nie. Dit verseker ook dat die middel van die monsteroplossing in die korrekte posisie in die pylstif geplaas word. Die KMR-buis is vanuit die dieptebepaler verwyder en weer skoongevee om te verseker dat geen kontaminante na die pylstif oorgedra word nie.

KMR-parameterinstellings

Die onderskeie KMR-parameters is met behulp van die Topspin-rekenaarprogrammatuur verstel voordat die opnames uitgevoer is. Tabel 1 vat die verstellings saam.

Analises

Gaschromatografie/massaspektrometrie (GC/MS)

Die GC/MS-analises is hoofsaaklik gebruik om die suiwerheid van die gesintetiseerde piridinielalkohololigande te bepaal. 'n Agilent 6890N GC toegerus met 'n HP-5 30 m \times 320 μm \times 0.25 μm filmdikte kapillêre kolom

is aan 'n Agilent 5973 massaselektiewedetektor (MSD) gekoppel. Die heliumdraergas is teen 'n vloeitempo van 1.5 mL/min ingestel. Die waardes vir die onderskeie parameters is soos volg ingestel: inspuittingsverdelingsverhouding: 50:1, verdelingsvloei: 74.9 mL/min, inlaatemperatuur: 250 °C, en spuitvolume 0.2 μL . Die oondverhittingssiklus is soos volg opgestel: 120 °C, handhaaf vir 2 minute, oondverhitting: 120 tot 290 °C teen 10 °C/min en handhaaf vir 5 min teen 290 °C.

Infrarooispektrometrie (IR)

IR-spektra is met 'n Bruker ALPHA-P ATR-IR (uitgedoofde totale refleksie infrarooispektrometrie) opgeneem. Die monsters is direk op die ATR-kristal vir opname geplaas. Opus, weergawe 6.5 rekenaarprogrammatuur is vir analise van die spektra gebruik.

Smeltpunte

Die smeltpunte van die piridinielalkohololigande is met 'n Buchi B-540 gemeet.

Kernmagnetieseresonansspektrometrie (KMR)

Die KMR-spektra is met behulp van 'n Bruker Ultrashield Plus 600 Avance III-spektrometer toegerus met 'n BBO-pylstif (direkte breëbandwaarneming, BBO) of met 'n indirekte TBI-pylstif (drievoudige, indirekte breëbandwaarneming, TBI) opgeneem. Die frekwensies van die verskillende KMR-spektra opnames is soos volg: ^1H -KMR (600 MHz), ^{13}C -KMR (150 MHz), ^{31}P -KMR (242 MHz), DEPT135 (150 MHz), COSY (600 MHz) HSQC en HMBC (600 MHz vir ^1H -waarneming en 150 MHz vir denkbeeldige ^{13}C -spektra). Die spektra is met die Topspin 2.1, opgraderingsvlak (PL) 6, rekenaarprogrammatuur geanaliseer.

Massaspektrometrie (MS)

Beide atmosferiesedruk chemiese-ionisering (APCI) en elektronsproei-ionisering (ESI) spektra is met behulp van 'n Bruker microTOF-Q II-massaspektrometer opgeneem. Die opnameparameters vir die APCI-analise is soos volg: skanderinggebied: 50 tot 1 500 m/z, ioonpolariteit: positief,

TABEL 1: Die parameters wat in die Topspinprogram verstel is.

Parameter	Beskrywing
PULPROG	Die pulsprogram wat gebruik word.
TD	Die tydsdomein (TD) bepaal die aantal roudatapunte wat gebruik word om die vrygeïnduseerde ontspanningskurwe (FID-kurwe) te definieer. Die resoluëie van die spektrum mag deur die aantal roudatapunte beïnvloed word.
NS	Die aantal skanderings (NS) is 'n heelgetalwaarde waarvan die minimumwaarde deur die pulsprogram gedefinieer word. Die sein-tot-geraasverhouding kan as funksie van die vierkantswortel van die aantal skanderings verbeter word.
d1	Die ontspanningsvertragingstydperk (d1) tussen skanderings vind aan die begin van die pulsvolgrees plaas. Dié tydperk mag 'n beduidende invloed op die piekintensiteit, gevolglik die integrasiewaarde van die pieke, teweegbring (Mainz, 2004).
DS	Die aantal skynskanderings ("dummy scans"). Geen seinopname vind gedurende hierdie skanderings plaas nie. Dit is belangrik vir die T1-ontspanningstyd om plaas te vind asook vir die stabilisering van temperatuur.
SW	Die spektraalwydte (SW) in dpm (dele per miljoen) is onafhanklik van die frekwensie van die spektrometer, alhoewel die spektraalwydte in Hz wel verandering sal toon.
AQ	Die tydsduur van 'n volledige, enkele opname.
O1P	Bepaal die middelpunt van die spektraalwydte in dpm.

eindplaatverstelling: -500 V, botsingsselradiofrekwensie (RF): 100.0 V_{pp}, nebuliseerder: 1.6 bar, droë verwarmer: 200 °C en droëgas (stikstof) vloeitempo: 8.0 mL/min.

Die opname parameters vir die ESI-analise is soos volg: skanderinggebied: 50 tot 1 500 m/z, ioonpolariteit: positief, eindplaatverstelling: -500 V, botsingssel RF: 100.0 V_{pp}, nebuliseerder: 0.4 bar, droë verwarmer: 180 °C en droëgas (stikstof) vloeitempo: 4.0 mL/min. Die monsters is voorberei deur 1 mg prekatalisator in 1 mL chloroform op te los. Vervolgens is 2 µL van hierdie oplossing in 998 µL chloroform verdun. 'n Monster is uit die verdunning deur middel van 'n direkte infusiepomp na die inlaatanaliseerder vir analise oorgedra.

Matriksgesteunde laserdesorpsie/ionisering vlugtyd MS-analises (matrix assisted laser desorption ionisation-time of flight mass spectrometry, MALDI-TOF-MS) is met behulp van 'n Bruker autoflexTOF/TOF-MS/MS massaspektrometer opgeneem. Die opname parameters vir die MALDI-TOF-analise is soos volg: laserbestralingstempo: 1 000 Hz, aantal bestralings: 600, teikenplaat: growwestaal en spanningspolariteit: positief. Monsters is voorberei deur 1 mg prekatalisator in 1 mL chloroform op te los. 'n 1 µL deelvolume is met die *trans*-2-[3-(4-*ters*-butielfeniel)-2-metiel-2-propenielideen]malonnitriël-matriks, wat oor 'n konsentrasie van 20 mg per mL beskik, vermeng. Laastens is 1 µL van die mengsel op die teikenplaat toegedien en toegelaat om droog te word voordat die teikenplaat in die spektrometer geplaas is.

Resultate en Bespreking

Bepaling van die KMR-parameterstel

Die onderskeie parameterstelle, soos in die onderliggende afdelings uiteengesit is, bied 'n stel verstekwaardes vir die ondersoek van Grubbs-tipe-prekatalisatore. Hierdie opnamemetodes kan tydens toekomstige ondersoeke verder verfyn word indien dié waardes nie die verlangde resolusie tydens die KMR-analise lewer nie. Die afgeleide waardes wat uit hierdie studie volg spreek die leemte in die literatuur soos dit tans ervaar word, gedeeltelik aan. Ten spyte van die leemtes sal dit 'n bydra tot die metateseveld lewer.

¹H-parameterstel

Die SW-parameterwaarde is vanaf 1.00 tot 22.97 dpm gevarieer. Die gekose gebied verseker dat die karbeensein (Ru=CH), wat bo 17 dpm waargeneem word, ingesluit is. Die O1P-parameterwaarde (die middel van die spektrum) is na 10.1 dpm verander om 'n breër standaardspektrum te verkry. Die ¹H-parameterstel word in Tabel 2 saamgevat.

¹³C-parameterstel

Die SW-parameterwaarde is vanaf 238.9 na 345.0 dpm verander. Alhoewel die karbeensein in die gebied verwag word, is dit aanvanklik nie waargeneem nie. Schachner *et al.* (2011) het 'n NS-waarde (aantal skanderings) van 15 000 gebruik. Gevolglik is daar op 'n NS-waarde van 15 104

TABEL 2: ¹H-parameterstel.

Offset [dpm] ^a	21.58572
Pulprog ^b	zg30
TD	65 536
d1 [s]	1.000
NS	16
DS	2
SW [dpm] ^a	22.9712
AQ [s]	2.3768
O1P [dpm] ^a	10.1

^a Hierdie versettingswaarde na die positiewe as bly onveranderd vir alle 2D-analises wat met die ¹H-kanaal uitgevoer word.

^b Die pulsprogram stel dat 'n 30° puls gebruik word.

skanderings vir hierdie studie besluit. Die groot aantal skanderings het die opnametydsduur van die analise buitensporig verleng. Gevolglik is moontlikhede om die opnametyd te verkort oorweeg. Die instruksie SINO (sein-tot-geraasverhouding) is oor die karbeenseingebied toegepas met behulp van die rekenaarprogrammatuur om die sterkte van die karbeensein te bepaal. Sodra die gekose drempelwaarde van SINO oorskry is, word die dataopname gestaak. Die ontspanningstydwaarde, d1, is vanaf 1 sekonde na 2 sekondes verstel om 'n SINO-waarde van 3.6 te lewer. Die moontlikheid van ooropwekking is oorweeg en die ontspanningstydperk is na 4 sekondes verleng; 'n SINO-waarde van 3.6 is steeds waargeneem. Gevolglik is die d1-waarde op 2 sekondes vir die opvolgende ¹³C-analises ingestel. NOE opbouing ("Nuclear-Overhauser" oordrag van polarisasie van een stel kerne na 'n ander stel kerne) is onderdruk deur van die pulsprogram "zgig" gebruik te maak (die protonontkoppelaar is gedurende die opname, sowel as gedurende die ontspanningstyd aangeskakel) en het 'n SINO-waarde van 2.84 opgelewer. 'n Verdere poging om die opnametyd te verkort deur van pulse met 'n korter tydsduur gebruik te maak, is aangewend. Die P0-parameterwaarde (pulshoek) is na 2.33 µs verander en die gevolglike 23.3° puls het 'n SINO-waarde van 4.46 opgelewer. Die spektra was egter as gevolg van 'n tekort aan genoegsame resolusie onbruikbaar. Meervoudige verfynings sou benodig word om die verlangde, eenduidige data op te lewer. Laastens is die TD-waarde vanaf 16 3840 na 8 192 verander, maar het daartoe gelei dat 'n basislyn gevorm is wat onmoontlik geïntegreer kon word. Die ¹³C-parameterstel wat tydens hierdie ondersoek ontwikkel is, word in Tabel 3 saamgevat.

TABEL 3: ¹³C-parameterstel.

Offset [dpm]	323.72900
Pulprog ^a	zpgg30
TD	16 3840
d1	2.000
NS	15 104
DS	4
SW [dpm]	345.0698
AQ [s]	1.7695220
O1P [dpm]	150.997

^a Die ontkoppelaar is, soos tydens die ³¹P-analises, gedurende die opname aangeskakel.

³¹P-parameterstel

Die verstekwaardes, soos in die Topspin 2.1 rekenaar-programmatuur ingestel is, is tydens hierdie ondersoek gebruik; die ³¹P-parameterstel word in Tabel 4 saamgevat.

TABEL 4: ³¹P-parameterstel.

Offset [dpm]	323.72900
Pulproga	zggg30
TD	16 3840
d1 [s]	2.000
NS	15 104
DS	4
SW [dpm]	345.0698
AQ [s]	1.7695220
O1P [dpm]	150.997

^a "pg" is die afkorting vir "power gated" (die ontkoppelaar is gedurende die opname aangeskakel) en is die pulsprogram wat vir roetine ³¹P-KMR-analises gebruik word. Die pieke word as singulette, weens protonontkoppeling, aangedui.

^b 'n Lae krag, breëband, heterokernige ontkoppelingproses wat geskoei is op die gebruik van 'n reeks saamgestelde radiofrekwensiepulse (waltz16 en mlev) van 90°, 180° en 270°, wat in 'n herhalende- of supersiklus uitgevoer word.

DEPT135-parameterstel

Die SW-parameterwaarde is vanaf 238.4 na 306.7 dpm verander, om te verseker dat die karbeensein waargeneem kon word. Die TD0-parameterwaarde, wat die aantal herhalings wat deur die pulssiklus uitgevoer word bepaal, is vanaf 1 na 15 verander. 'n Enkele siklus neem 256 skanderings in beslag en gevolglik is 3 840 skanderings uitgevoer indien die waarde op 15 gestel is. Die data is na elke 256 skanderings op die rekenaar se hardeskyf gestoor om sodoende die moontlike verlies van data tot 'n minimum te beperk. Deur die opnametyd vanaf 0.911 tot 0.707 te verlaag, is die spektrumresolusie genoegsaam verbeter om eenduidige piekverskuiwings waar te neem. Die volledige DEPT135-parameterstel word in Tabel 5 weergegee.

TABEL 5: DEPT135-parameterstel.

Offset [dpm]	304.57471
Pulprog ^a	dept135
TD	65 536
d1 [s]	2.000
NS	256
DS	4
AQ [s]	0.7078338
J-pass filter ^b	145.00

^a Multiplisiteitsgeredigeerde ¹³C-spektra.

^b die koppelingskonstante deurlatingsfilter verwyder vinnig-ontwikkelende proton-koolstof spin-spin koppelingsfrekwensies ("spin-spin coupling coherences"), m.a.w. slegs die frekwensies kleiner as die drempelwaarde van die filter word vir die spektrum opgeneem.

COSY-parameterstel

Die SW-parameterwaarde is vanaf 13.35 na 20.55 dpm verander. Die d1-parameterwaarde is vanaf 1.486 na 4.474 sekondes verleng om volledige ontspanning te verseker. Die COSY-parameterstel word in Tabel 6 opgesom.

TABEL 6: COSY-parameterstel.

	F2		F1
Pulprog ^a		cosygpqf	
TD	2 048		128
d1 [s]		4.474	
NS		1	
DS		8	
AQ [s]	0.1278452		0.0079875

^a "qf" (quantum filter, kwantumfilter) dui aan dat die pulsprogram betrekking het op die y-as en tot die verbetering van die resolusie bydra. Fasekorreksie van die 2D spektra hoef nie toe gepas te word nie. "gp" = gradiëntpuls.

HSQC-parameterstel

Die SW-parameterwaarde van die F2-direkte opnamekanaal asook die d1-parameterwaarde, is ooreenstemmend met die COSY-analise na onderskeidelik 20.55 dpm en 4.474 sekondes verstel. Voorts is die SW-parameterwaarde van die F1-indirekte opnamekanaal vanaf 165.63 na 306.72 dpm verstel. Die HSQC-parameterstel word in Tabel 7 uiteengesit.

TABEL 7: HSQC-parameterstel.

	F2		F1
Pulprog ^a		hsqcedetgp	
TD	1 024		256
d1 [s]		4.474	
NS		2	
DS		16	
AQ [s]	0.0639476		0.0051202

^a Fase sensitiewe 2D multiplisiteitsgeredigeerde HSQC-opname.

HMBC-parameterstel

Die parameterwaardeverstellings van die HSQC-analise is sonder wysiging na die HMBC-analise oorgedra. Die HMBC-parameterstel word in Tabel 8 opgesom.

TABEL 8: HMBC-parameterstel.

	F2		F1
Pulprog ^a		hsqcedetgp	
TD	4 096		128
d1 [s]		4.474	
NS		8	
DS		16	
AQ [s]	0.2556404		0.0019093

^a Inverse waarnemings van proton-koolstof-langafstandskorrelasie met gradiëntpulsseleksie en geen ontkoppeling gedurende opname nie. Dit is 'n heterokernige analise.

Herhaalbaarheid van KMR-analises

Die KMR-analises is ten minste driemaal herhaal. Die eerste twee herhalings is met behulp van 'n 5 mm BBO-pylstif opgeneem, gevolg deur 'n enkele opname met behulp van 'n 5 mm TBI-pylstif. Die TBI-pylstif is sodanig vervaardig dat die ¹H-observasiewindings die naaste aan die KMR-buis geleë is. Die buitenste observasiewindings word gebruik om X-kerne oor die wydste moontlike radiofrekwensiegebied waar te neem. Die TBI-pylstif kan vir toekomstige ondersoeke van organometalkomplekse gebruik word.

Daar is twee nadele aan die pylstif verbonde. Eerstens moet handgedrewe radiofrekwensiepassing en -versterking van die pylstif uitgevoer word wat tot gevolg kon hê dat die resultate wisselvallig is weens onnoukeurige instelling van die pylstif. Tweedens, is die X-kernobservasiewindings verder vanaf die KMR-buis geleë. Laasgenoemde is nadelig vir die sensitiviteit van opnames waarvoor kerne, insluitend koolstof, 'n lae natuurlike isotoopvoorkoms het. Die data wat hierdeur verkry is, is gedeeltelik bruikbaar. In die resonansiegebiede waar daar oorvleuelende pieke voorkom, soos in die aromatiese gebied, kon toekennings egter nie uitgevoer word nie. Die X-kernobservasiewindings van die BBO-pylstif is nader aan die KMR-buis geleë en vervolgens is meer bruikbare ^{13}C -analiseresultate hiermee opgelewer. Die outomatiese radiofrekwensiepassing en -versterking het, in ooreenstemming met 'n soortgelyke ondersoek waartydens 'n 5 mm TXI-Z pylstif (Hendrickx *et al.*, 2010) aangewend is, tot verbeterde resoluë tydens die KMR-analises gelei.

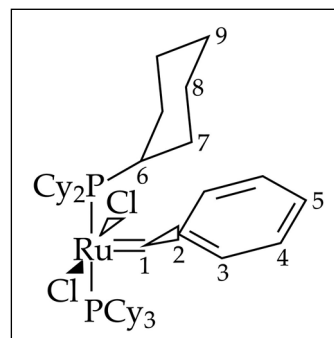
Prekatalisatorpiekverskuiwingswaardetoe-kening

Die voorkoms van, hoofsaaklik, molekulêre simmetrie het gelei tot die besluit om al die atome in die onderstaande strukture nie te numereer nie. Die simmetrie kan aan die voorkoms van chemiese- en magnetiese ekwivalensie van die prekatalisatore toegeskryf word.

Grubbs-1-prekatalisator (1)

Die genumereerde struktuur vir prekatalisator 1 word in Figuur 3 uitgebeeld. Schwab *et al.* (1996) het hierdie prekatalisator gesintetiseer en op 'n 500 MHz KMR met CD_2Cl_2 as oplosmiddel geanaliseer en gekarakteriseer. Die KMR-parameterstel wat deur Schwab *et al.* (1996) gebruik is, is onbekend. 'n Vergelyking van die ^1H - en ^{13}C -KMR waardes verkry, met die parameterstel wat tydens hierdie ondersoek ontwikkel is, word met die waardes van Schwab *et al.* (1996) in Tabel 9 uitgebeeld

Die ^{31}P -sein wat by 35.7 dpm tydens hierdie ondersoek waargeneem is, stem goed ooreen met die sein by 36.6 dpm wat deur Schwab *et al.* (1996) gerapporteer is. Jordaan (2007) het



FIGUUR 3: Die genumereerde Grubbs-1-prekatalisator (1) struktuur.

die prekatalisator ondersoek en die PCy_3 -fosforsein by 35.63 dpm waargeneem. Die piekverskuiwingswaardetoe-kening vir koolstowwe C7 en C8, verkry tydens hierdie ondersoek, verskil nie noemenswaardig van die waardes wat deur Schwab *et al.* (1996) gerapporteer is nie. Die toekening van C7 is tydens die ondersoek met HMBC-korrelasie-analise bevestig. Die piekverskuiwingswaardetoe-kening van koolstof C8 is deur die ooreenkomst tussen die waargenome en literatuurwaarde van koolstof C9 bekragtig. Hierdie piekverskuiwingswaardevergelyking bevestig dat die KMR-parameterstel, wat tydens die ondersoek ontwikkel is, geskik is om hierdie prekatalisator ten volle te karakteriseer.

Grubbs-2-prekatalisator (2)

Scholl *et al.* (1999) het die sintese en gedeeltelike ^1H -KMR-karakterisering van prekatalisator 2 gerapporteer. Vervolgens het Gallagher *et al.* (2008) 'n lae-temperatuur KMR-ondersoek in CDCl_3 as oplosmiddel uitgevoer. Volledige ^1H -piekverskuiwingswaardes is deur Gallagher *et al.* (2008) gerapporteer. Die analises is op 'n laer-resoluë KMR-spektrometer (300 MHz) uitgevoer by lae temperatuur. Die gewense, hoër-resoluë spektra is hierdeur opgelewer. Die ^1H -KMR-piekverskuiwingswaardevergelyking van prekatalisator 2 word in Tabel 10 saamgevat. Die toegekende piekverskuiwingswaardes van Gallagher *et al.* (2008) vir die H4 en H5 protone verskil van die waardes wat tydens hierdie ondersoek gevind is. Die piekverskuiwingswaardes kon nie met behulp van die lae resoluë COSY-spektrum bekragtig word nie maar, die

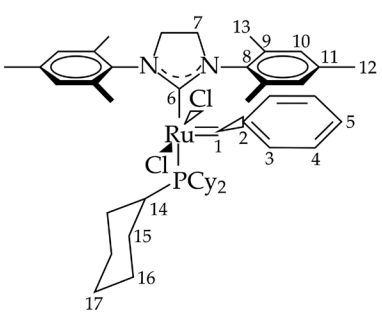
TABEL 9: Vergelyking van die waargenome en literatuur (Schwab *et al.*, 1996) gerapporteerde ^1H - en ^{13}C -piekverskuiwingswaardes^a van prekatalisator 1.

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

^a ^1H -Spektrum: 600 MHz, ^{13}C -Spektrum: 150 MHz, oplosmiddel CDCl_3 .

^b Multiplisiteit word as volg aangedui: hoofletters dui op direk gekoppelde protone aan koolstowwe en kleinletters dui op die multiplisiteit wat op die spektra waargeneem kon word. S/s = singulet, D/d = doeblet, T/t = triplet, k = kwartet, m = multiplet.

TABEL 10: Vergelyking van die eksperimentele en literatuur (Gallagher *et al.*, 2008) gerapporteerde ^1H -piekverskuiwingswaardes^a van prekatalisator 2.

Katalisator	Proton	Huidige ondersoek δ ^1H (J _H in Hz) ^b	Literatuur δ ^1H
	1	19.11 s	19.16
	3	6.99 s	6.90
	4	7.32 (7.2) t	7.10
	5	7.06 s	7.40
	7	3.78 s	–
	10	5.79 s	6.28
	12	1.88 s	1.90
	13	2.29 s	2.28
	14	2.17 (11.2) k	–
	15	0.77 m	–
	16	1.49 m	–
	17	0.97 m	–

^a ^1H -Spektrum: 600 MHz, oplosmiddel CDCl_3 .

^b Kleinletters dui op die multiplisiteit wat op die spektra waargeneem kon word. s = singulet, t = triplet, k = kwartet, m = multipliet.

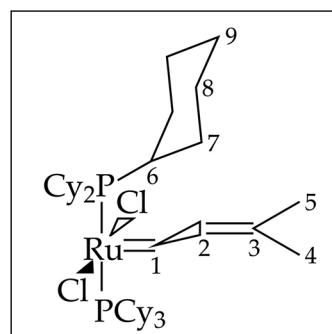
HMBC-spektra het die toekennings bevestig. Scholl *et al.* (1999) het die fosforpiekverskuiwingswaarde van die PCy_3 -ligand as 31,41 dpm gerapporteer, terwyl die verskuiwing as 28,92 dpm deur Jordaan (2007) gerapporteer is. Die ondersoek van Scholl *et al.* (1999) vermeld nie of 'n verwysingstandaard tydens die KMR-analise gebruik is nie. Die verskil in die fosforpiekverskuiwingswaarde kan moontlik aan die oplosmiddel, C_6D_6 , wat deur Scholl *et al.* (1999) gebruik is, toegeskryf word. Die PCy_3 -fosforpiekverskuiwingswaarde van 29,04 dpm, wat tydens die hierdie ondersoek opgelewer is, stem goed ooreen met die waarde, wat deur Jordaan (2007) gerapporteer is. Prekatalisator 2 is, dienooreenkomstig met 1, ten volle met die KMR-parameterstel, wat tydens hierdie ondersoek ontwikkel is, gekarakteriseer.

Grubbs-tipe-prekatalisator 3

Die ^1H - en ^{13}C -KMR-piekverskuiwingswaardes van prekatalisator 3 (Figuur 4) word in Tabel 11 saamgevat. Die waargenome piekverskuiwingswaardes stem goed ooreen met die beperkte waardes wat deur Wilhelm *et al.* (1997) gerapporteer is. Die ^1H -piekverskuiwingswaardes van die prekatalisator is feitlik volledig onderskei deur van die KMR-parameterstel wat tydens hierdie ondersoek ontwikkel is gebruik te maak. Die resolusie van die onder-

skeie spektra was tydens analise onvoldoende om die metielkoolstofpiekverskuiwingswaardes van C4 en C5 vanaf koolstof C9 te onderskei. Die resolusie van die spektra kan moontlik in toekomstige ondersoeke verbeter word deur die spektraalwydte te vernou sodat net die alifatiese gebied beskou word.

Voorts kan ondersoek ingestel word na die aanwending van gevormde, adiabatiese pulsprogramme om die spektrumresolusie te verbeter. Die verbeterde resolusie sou moontlik die toekenning van hierdie koolstofpiekverskuiwingswaardes vergemaklik. Die PCy_3 -ligand se fosforpiekverskuiwingswaarde is tydens hierdie ondersoek

**FIGUUR 4:** Die genumereerde Grubbs-tipe-prekatalisator 3 struktuur.**TABEL 11:** Die KMR-piekverskuiwingswaardes^a van prekatalisator 3.

Proton/ Koolstof	Huidige ondersoek δ ^1H (J _H in Hz) ^b	Literatuur δ ^1H (J _H in Hz)	Huidige ondersoek δ ^{13}C (dpm) ^b	Literatuur δ ^{13}C (dpm)
1	19.23 (11.2) d	19.26 (11.7) d	288.0 D	288.4 D
2	7.88 (11.3) d	7.81 (11.7) d	146.6 D	146.9 D
3	–	–	133.7 S	133.5 S
4	1.50 k (12.4)/1.25 m ^c	–	20.2/27.7/28.7 T ^d	–
5	1.50 k (12.4)/1.25 m ^c	–	20.2/27.7/28.7 T ^d	–
6	2.52 s	–	31.7 D	–
7	1.42 (11.9) k	–	29.4 T	–
8	1.65 (9.4) d	–	26.4 T	–
9	1.20 m	–	20.2/27.7/28.7 T ^d	–

^a ^1H -Spektrum: 600 MHz, ^{13}C -Spektrum: 150 MHz, oplosmiddel CDCl_3 .

^b Multiplisiteit word as volg aangedui: hoofletters dui op direk gekoppelde protone aan koolstowwe en kleinletters dui op die multiplisiteit wat op die spektra waargeneem kon word. S/s = singulet, D/d = doeblet, T/t = triplet, k = kwartet.

^c Protone kon nie onderskei of toegeken word nie

^d Koolstowwe kon nie onderskei of toegeken word nie.

by 24.08 dpm waargeneem. Dit is teenstrydig met die 31.41 dpm-waarde wat deur Wilhelm *et al.* (1997) gerapporteer is. Die gebruik van 'n verwysingstandaard tydens die KMR-analise deur Wilhelm *et al.* (1997), wat as verklaring van die verskil kan dien, word nie vermeld nie. Die karakterisering van die struktuur van prekatalisator 3 is noemenswaardig met die ontwikkelde KMR-parameterstel verbeter.

Grubbs-tipe-prekatalisator 4

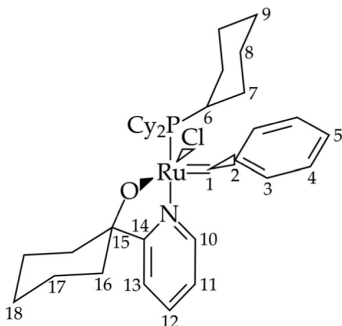
Die PCy₃-ligand se fosforpiekverskuiwingswaarde vir 4 is deur Jordaan (2007) by 41.5 dpm en deur Denk *et al.* (2002) by 49.8 dpm waargeneem. Tydens hierdie ondersoek is egter gevind dat die piek by 40.26 dpm voorkom. Die piekverskuiwingswaarde van die geoksideerde fosfienligand, OPCy₃, is tydens die ondersoek by 50.3 dpm waargeneem. Die moontlikheid dat Denk *et al.* (2002) die OPCy₃ ligand waargeneem het, kan as verklaring vir die verskil in die waargenome fosforpiekverskuiwingswaardes dien. Die ¹H-KMR piekverskuiwingswaarde vergelyking van prekatalisator 4 word in Tabel 12 saamgevat.

Die piekverskuiwingswaarde vir H1 stem met die gerapporteerde literatuurwaardes ooreen. Die toekenning van piekverskuiwingswaardes vir H15 tot H18 en C15 tot C18 in die 0 tot 3 dpm gebied op onderskeidelik die ¹H-spektrum en in die 20 tot 50 dpm gebied op die ¹³C-spektrum, is deur die lae piekresolusie in die COSY- en HSQC-spektra belemmer. Daar is wel voldoende HSQC- en HMBC-spektrumresolusie waargeneem om sodoende die piekverskuiwingswaardes vir H11 tot H13 te bevestig. Die tekort aan HSQC- of HMBC-analise in die literatuurondersoeke mag die verskil tussen die piekverskuiwingswaardes verklaar. Die toekenning van piekverskuiwingswaardes van prekatalisator 4 is met dié KMR-parameterstel verbeter. Ruimte bestaan vir verfyning in toekomstige ondersoeke om die absolute toekenning van al die piekverskuiwingswaardes te verbeter.

Grubbs-tipe-prekatalisator 5

Die ¹H-KMR piekverskuiwingswaarde vergelyking van prekatalisator 5 word in Tabel 13 saamgevat.

TABEL 12: Vergelyking van die waargenome en literatuur (Denk *et al.*, 2002, Jordaan, 2007) gerapporteerde ¹H-piekverskuiwingswaardes^a van prekatalisator 4.

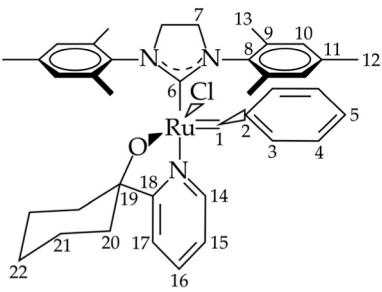
Katalisator	Proton	Huidige ondersoek δ ¹ H (J _H in Hz) ^b	Literatuur δ ¹ H	Literatuur δ ¹ H
	1	17.75 (17.1) d	17.85	17.30
	3	7.02 (7.2) t ^c	7.08	–
	4	6.96 (7.1) t ^c	6.96	7.25
	5	7.43 (7.1) t ^c	7.38	7.71
	6	2.35 (12.2) k	–	2.44
	7	1.78 m	–	2.44-0.85
	8	2.09 (15.2) t	–	2.44-0.85
	9	1.26 m	–	2.44-0.85
	10	9.04 s	8.95	9.14
	11	6.95 (7.1) t ^c	6.90	–
	12	7.43 (7.1) t	6.96	–
	13	7.22 (7.1) t	7.02	–

^a ¹H-Spektrum: 600 MHz, oplosmiddel CDCl₃.

^b Kleinletters dui op die multiplisiteit wat op die spektra waargeneem kon word. s = singulet, d = doeplet, t = triplet, k = kwartet, m = multiplet.

^c Protone kon nie onderskei of toegeken word nie.

TABEL 13: Vergelyking van die waargenome en literatuur (Jordaan, 2007) gerapporteerde ¹H-piekverskuiwingswaardes^a van prekatalisator 5.

Katalisator	Proton	Huidige ondersoek δ ¹ H (J _H in Hz) ^b	Literatuur δ ¹ H
	1	18.00 s	17.96
	3	6.93 d	7.24
	4	7.34 (7.7) d	6.88
	5	7.67 (7.7) t	7.04 – 7.15
	7	3.98 m	3.85
	10	6.71 s	6.66/6.88
	12	2.59/2.42/2.59 s ^c	2.15
	13	2.59/2.42/2.59 s ^c	2.40/2.55
	14	9.45 (5.4) d	9.55
	15	6.85 (6.3) t	6.78
	16	7.17 m	7.04 – 7.15
	17	8.49 (4.5) d	6.60
	20	1.66	1.25
	21	1.07	1.45
22	1.83-0.86 ^c	1.65	

^a ¹H-Spektrum: 600 MHz, oplosmiddel CDCl₃.

^b Kleinletters dui op die multiplisiteit wat op die spektra waargeneem kon word. s = singulet, d = doeplet, t = triplet, m = multiplet.

^c Protone kon nie onderskei of toegeken word nie.

Die waarneming van onvoldoende resolusie in die COSY- en HSQC-spektra het die moontlikheid van absolute piekverskuiwingswaardetoekenning van die kerne in **5** belemmer. Die KMR-parameterstel was egter voldoende om die toekenning van die piekverskuiwingswaardes van **5** in enkele gevalle te verbeter. Die noodsaak om die parameterstel in toekomstige ondersoeke verder te verfyn word weer duidelik.

Grubbs-tipe-prekatalisator 6

Die ¹H-KMR piekverskuiwingswaardes van prekatalisator **6** in Tabel 14 vertoon variasie in vergelyking met die literatuurwaardes (Jordaan, 2007). Die voorkoms van onvoldoende resolusie asook oorvleuelende pieke in verskeie van die spektra het die toekenning van die piekverskuiwingswaardes, soos tydens die analise van die spektra van **4** en **5** ook waargeneem is, verhoed. Die analise van **6** se KMR-spektra bekragtigt weer die noodsaaklikheid om die KMR-parameterstel in toekomstige ondersoeke van die piridinielalkoholoprekatalisatore verder te verfyn.

Grubbs-tipe-prekatalisator 7

Die toegekende ¹H-KMR-piekverskuiwingswaardes van prekatalisator **7** (Tabel 15) verskil van die literatuurwaardes (Jordaan, 2007). Die voorkoms van onvoldoende resolusie in verskeie spektra het weereens absolute toekenning van al die piekverskuiwingswaardes belemmer. Karbeenpiekverskuiwingswaardes van H1 (17.39 dpm) en C1 (262.1 dpm) is deur Schachner *et al.* (2011) vermeld. Daarenteen het die huidige ondersoek waardes van onderskeidelik 17.10 dpm en 290.5 dpm getoon. Die opname van die KMR-spektra in benseen (C₆D₆) in teenstelling met chloroform wat tydens hierdie ondersoek gebruik is, mag hierdie verskille moontlik verklaar. Die ruimte vir verdere verfyning van die KMR-parameterstel in toekomstige ondersoeke word dus weer benadruk.

Grubbs-tipe-prekatalisator 8

Die ¹H- en ¹³C-KMR-piekverskuiwingswaardes van die nuut gesintetiseerde prekatalisator **8** word in Tabel 16

TABEL 14: Vergelyking van die waargenome en literatuur (Jordaan, 2007) gerapporteerde ¹H-piekverskuiwingswaardes^a van prekatalisator **6**.

Katalisator	Proton	Huidige ondersoek δ ¹ H (J _H in Hz) ^b	Literatuur δ ¹ H
	1	17.58 (17.4) d	17.63
	3	7.08 (7.5) d	6.54
	4	6.50 (7.5) d	7.01
	5	6.96-7.33 ^c	7.20
	10	9.60 s	9.61
	11	7.10 m	7.14
	12	6.74 (7.6) d	7.34
	13	7.31 m	6.78
	17	6.96 m	7.10/7.27
	18	6.96-7.33 ^c	7.01/7.27
	19	6.96-7.33 ^c	7.34

^a ¹H-Spektrum: 600 MHz, oplosmiddel CDCl₃.

^b Kleinletters dui op die multiplisiteit wat op die spektra waargeneem kon word. s = singulet, d = doeplet, m = multiplet.

^c Protone kon nie onderskei of toegeken word nie.

TABEL 15: Vergelyking van die waargenome en literatuur (Jordaan, 2007) gerapporteerde ¹H-piekverskuiwingswaardes^a van prekatalisator **7**.

Katalisator	Proton	Huidige ondersoek δ ¹ H (J _H in Hz) ^b	Literatuur δ ¹ H
	1	17.10 s	17.18
	3	6.73 (7.5) t	6.43
	4	7.02 t	6.77
	5	6.64 s	7.19
	7	4.00 m	4.05
	10	6.96/7.13 m ^c	6.71/6.98
	12	2.19/2.61 s ^c	2.20
	13	2.19/2.61 s ^c	2.30/2.65
	14	9.60 (5.3) d	9.67
	15	6.90 m	7.03
	16	6.36 (7.6) d	7.19
	17	7.15 m	6.64
	21	6.96 m	7.12 – 7.19
	22	6.58-7.34 ^c	7.12 – 7.19
	23	6.58-7.34 ^c	7.12 – 7.19

^a ¹H-Spektrum: 600 MHz, oplosmiddel CDCl₃.

^b Kleinletters dui op die multiplisiteit wat op die spektra waargeneem kon word. s = singulet, d = doeplet, t = triplet, m = multiplet.

^c Protone kon nie onderskei of toegeken word nie.

saamgevat. Die PCy_3 -fosforpiekverskuiwing is by 42.58 dpm en 38.66 dpm waargeneem en die OPCy_3 -piek is by 50.06 dpm uitgevys.

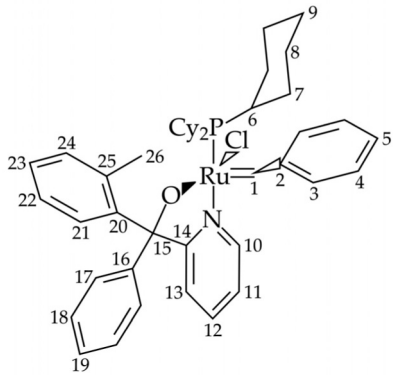
Verdere KMR-analise het op die teenwoordigheid van verskeie onsekbare isomere gedui. Die absolute toekenning van die KMR-piekverskuiwingswaardes is hierdeur belemmer. 'n Lae produkopbrengs (0.28 g, 33%) tydens die sintese van **8** het daartoe gelei dat, byvoorbeeld, die DEPT90-analise om die piekverskuiwingswaarde van die C20 metielgroepe toe te ken, nie uitgevoer is nie.

Die geskiktheid van die KMR-parameterstel vir die absolute karakterisering van hierdie prekatalisator kan nie eenduidig bepaal word totdat 'n verbeterde isolasiemethode vir hierdie prekatalisator ontwikkel is nie.

Grubbs-tipe-prekatalisator 9

Die ^1H -KMR-piekverskuiwingswaardes van prekatalisator **9** wat in Tabel 17 saamgevat is vertoon gedeeltelike oorstemming met die waardes wat deur Huijismans (2009) gevind is.

TABEL 16: Die ^1H - en ^{13}C -piekverskuiwingswaardes^a van prekatalisator **8**

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

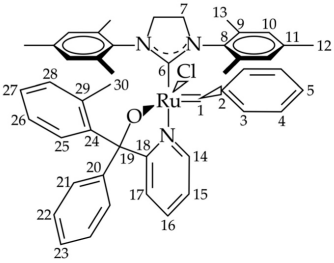
^a ^1H -Spektrum: 600 MHz, ^{13}C -Spektrum: 150 MHz, oplosmiddel CDCl_3 .

^b Multiplisiteit word as volg aangedui: hoofletters dui op direk gekoppelde protone aan koolstowwe en kleinletters dui op die multiplisiteit wat op die spektra waargeneem kon word. S/s = singulet, D/d = doeblet, t = triplet, m = multiplet.

^c Protone kon nie onderskei of toegeken word nie.

^d Koolstowwe kon nie onderskei of toegeken word nie.

TABEL 17: Vergelyking van die waargenome en literatuur (Huijismans, 2009) gerapporteerde ^1H -piekverskuiwingswaardes^a van prekatalisator **9**.

Katalisator	Proton	Huidige ondersoek δ ^1H (J_{H} in Hz) ^b	Literatuur δ ^1H
	1	17.12/17.31 s	17.32
	3	6.81/6.71 (7.3) t	6.35 – 6.16
	7	3.97 m	3.72 – 3.46
	12	2.71/2.24/2.16 s ^c	2.49 – 1.83
	13	2.71/2.24/2.16 s ^c	2.49 – 1.83
	14	9.52 (5.4) d	9.75 – 9.52

^a ^1H -Spektrum: 600 MHz, oplosmiddel CDCl_3 .

^b Kleinletters dui op die multiplisiteit wat op die spektra waargeneem kon word. s = singulet, d = doeblet, t = triplet, m = multiplet.

^c Protone kon nie onderskei of toegeken word nie.

Die voorkoms van onskeibare isomere in die geïsoleerde produk is ook tydens die KMR-analise geïdentifiseer. Die opname van DEPT90-spektra kan moontlik die toekenning van die metielkoolstof C30 se piekverskuiwingswaarde vergemaklik. Die KMR-parameterstel wat tydens hierdie ondersoek ontwikkel is, kan slegs regverdig vir hierdie prekatalisator geëvalueer word indien 'n verbeterde isolasie metode ontwikkel is.

Gevolgtrekking

Gedurende hierdie ondersoek is 'n KMR-parameterstel ontwikkel wat gebruik is om 'n reeks kommersiële en nie-komersiële prekatalisatore te analiseer. Die resolusie van die ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -, DEPT135- en HMBC-KMR-spektra van die kommersiële prekatalisatore 1, 2 en 3 was genoegsaam om die waargenome piekverskuiwingswaardes aan die onderskeie kerne toe te ken. Die KMR-karakterisering van die nie-komersiële piridinielalkoholoprekatalsatore 4 tot 9 is, in vergelyking met die literatuurpiekverskuiwingswaardes, verbeter. 'n Tekortkoming is egter geïdentifiseer ten opsigte van die lae resolusie van verskeie van die KMR-spektra, veral die nie-komersiële prekatalisatore. Die absolute karakterisering van die kerne van die prekatalisatore is dus hierdeur belemmer. Dit word dus voorgestel dat die afgeleide KMR-parameterstel wat tydens die ondersoek ontwikkel is, verfyn moet word. Die noodsaaklikheid van verfyning vir die struktuuropklaring sou waarskynlik meer lig op die meganisme van die metatesereaksie kon werp. Indien onvoldoende resolusie op die spektra waargeneem word, mag die meganistiese ondersoek belemmer of selfs verhoed word.

Verskeie voorstelle om die KMR-spektra se resolusie te verbeter kan oorweeg word. Die resolusie van die COSY-KMR-spektra opname kan moontlik verbeter word deur die aantal herhalende siklusse van skanderings (TD0) vanaf een na vier te verhoog. In toekomstige ondersoekes kan die invloed van die DQF-pulsprogram op die resolusie van die COSY-opnames met die GPQF-pulsprogram vergelyk word. Die DQF-pulsprogram sou moontlike langafstand COSY-koppeling verskuil teenoor die GPQF waar hierdie koppeling steeds waargeneem sou kon word. Die invloed op die resolusie van die HSQC-spektra opname kan ondersoek word deur die spektraalwydte tot slegs die alifatiese of die aromatiese gebied op die spektrum te beperk. Die spektra opnametydsduur kan ook verkort word deur die TD-waarde vanaf 1 024 na 512 te verander wat die aantal siklusse van herhalende skanderings (TD0) tot twee sal beperk. Koppelingskonstantefilters ("J-pass filters") kan ook geoptimeer word om kort- en langafstandkoppeling te onderskei. Verder kan artefakte in homo- en heterokernige koppeling (COSY- en HSQC- of HMBC-spektra onderskeidelik) sowel as protonontkoppelde spektrumopnames, byvoorbeeld DEPT-spektra ook deur die koppelingskonstantefilters uitgeskakel word.

Die opname van DEPT90-spektra kan tesame met DEPT135-spektra gebruik word om die onderskeid tussen die metien- en metielkoolstofpiekverskuiwingswaardes te verbeter. Die resolusie van die DEPT90-spektra kan moontlik verbeter word deur, soos vir die COSY-spektra voorgestel is, die spektraalwydte tot onderskeidelik 0-60 dpm vir alifatiese kerne te beperk. Soortgelyk kan die spektraalwydte tot 100-150 dpm beperk word sodat slegs die aromatiese kerne ondersoek word.

Verder word die aanwending of ontwikkeling van gevormde, adiabatiese pulsprogramme aanbeveel. Hierdie pulse kan die volledige ontspanning van alle kerne toelaat wat tot 'n hoër sein-tot-geraasverhouding (SINO) in die opnames lei. Voorts sou die aanwending van gevormde, adiabatiese pulse verbeterde resolusie van oorvleuelende multipllette teweegbring.

Die waarneming is gemaak dat die oplosmiddelpiek op verskeie van die spektra, in vergelyking met die analietpieke, oorheersend voorkom. Die moontlikheid van oplosmiddelpiekonderdrukking deur middel van 'n selektiewe voorversadigingspulsprogram word in toekomstige studies voorgestel.

Hendrickx *et al.* (2010) het, aanvullend tot die spektra wat in hierdie ondersoek geanaliseer is, TOCSY-, ROESY- en HSQC-TOCSY-spektra tydens die karakterisering van 'n reeks Grubbs-tipe-prekatalisatore opgeneem. Die HSQC-TOCSY-spektrum is 'n 3D-opname waarin totale protonkorrelasies (TOCSY) gekombineer word met HSQC (^1H - en ^{13}C -korrelasies) wat beduidend tot die toekenning van die piekverskuiwingswaardes van die kerne kan bydra. Die herhaling van Hendrickx *et al.* (2010) se KMR-analises is, soos feitlik al die vorige ondersoekes, deur 'n tekort aan 'n gerapporteerde KMR-parameterstel bemoelilik. Hierdie loodsondersoek het betekenisvolle waarde toegevoeg deur 'n KMR-parameterstel te ontwikkel wat die toekenning van die piekverskuiwingswaardes aan die onderskeie kerne van die Grubbs-tipe-prekatalisatore te verbeter. Die noodsaaklikheid van verdere verfyning van die KMR-parameterstel in toekomstige ondersoekes word egter benadruk om te verseker dat die Grubbs-tipe-prekatalisatore ten volle met behulp van KMR-analises gekarakteriseer kan word.

Erkenning

Ons bedank die Noordwes-Universiteit, die NNS en die CRB vir hul finansiële bydrae tot die studies van C de Lange. Ons bedank ook die Suid-Afrikaanse Akademie vir Wetenskap en Kuns vir hul finansiële bydrae tot die studies van F Marx. Ons bedank die Noordwes-Universiteit vir die gebruik van hul laboratoria. Ons wil ook graag mnr A Joubert bedank vir raad en inset tydens die KMR-analises asook Dr J Jordaan vir die MS-analises.

Mededingende belange

Die outeurs verklaar geen konflik van belange nie.

Outeursbydrae

J.H.L.J. (Noordwes-Universiteit), C.d.L. (Noordwes-Universiteit) en H.C.M.V. (Noordwes-Universiteit) was vir die ontwerp van die projek en eksperimente verantwoordelik. C.d.L. het al die eksperimentele werk onder leiding van J.H.L.J. en H.C.M.V. uitgevoer. F.T.I.M. (Noordwes-Universiteit) en D.P.O. (Noordwes-Universiteit) was verantwoordelik vir die manuskrip konseptualisering en voorbereiding, met hersiening en redigering deur H.C.M.V..

Verwysings

- Denk, K., Fridgen, J. , Herrmann, W. A. 2002. *N*-Heterocyclic Carbenes, Part 33. Combining Stable NHC and Chelating Pyridinyl-Alcoholate Ligands: A Ruthenium Catalyst for Applications at Elevated Temperatures. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 344, 666-670.
- Gallagher, M. M., Rooney, A. D. , Rooney, J. J. 2008. Variable temperature ¹H NMR studies on Grubbs catalysts. *Journal of Organometallic Chemistry*, 693, 1252-1260.
- Grey, R. A. 2000. The 2000 Benjamin Franklin Medal in Chemistry presented to Rober H. Grubbs. *Journal of the Franklin Institute*, 337, 793-805.
- Hendrickx, P. M. S., Drozdak, R., Verpoort, F. , Martins, J. C. 2010. Assignment and conformational investigation of asymmetric phenylindenylidene ruthenium complexes bearing N,O-bidentate ligands. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 48, 443-449.
- Herrmann, W. A., Haider, J. J., Fridgen, J., Lobmaier, G. M. , Spiegler, M. 2000. Chiral molybdenum(VI) and tungsten(VI) 2'-pyridinyl alcoholate complexes. Synthesis, structure and catalytic properties in asymmetric olefin epoxidation. *Journal of Organometallic Chemistry*, 603, 69-79.
- Herrmann, W. A., Lobmaier, G. M., Priermeier, T., Mattner, M. R. , Scharbert, B. 1997. New dioxomolybdenum(VI) catalysts for the selective oxidation of terminal n-alkenes with molecular oxygen. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 117, 455-469.
- Huijsmans, C. a. A. 2009. *Modelling and synthesis of Grubbs-type complexes with hemilabile ligands*. M.Sc.-verhandeling, Noordwes-Universiteit.
- Jordaan, M. 2007. *Experimental and Theoretical investigation of New Grubbs-type Catalysts for the Metathesis of Alkenes*. Ph.D.-proefskrif, Noordwes-Universiteit.
- Ledoux, N. 2007. *Ruthenium olefin metathesis catalysts: tuning of the ligand environment*. Ph.D.-tesis, Ghent Universiteit.
- Louie, J. , Grubbs, R. H. 2002. Metathesis of Electron-Rich Olefins: Structure and Reactivity of Electron-Rich Carbene Complexes. *Organometallics*, 21, 2153-2164.
- Macomber, R. S. 1997. *A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy*, New York, John Wiley & Sons Inc.
- Mainz, V. V. 2004. *Basic NMR Concepts: A Guide for the Modern Laboratory*. Illinois: University of Illinois.
- Rouhi, M. 2005. Olefin Metathesis Gets Nobel Nod. *Chemical & Engineering News Archive*, 83, 8.
- Schachner, J. A., Cabrera, J., Padilla, R., Fischer, C., Van Der Schaaf, P. A., Pretot, R., Rominger, F. , Limbach, M. 2011. A Set of Olefin Metathesis Catalysts with Extraordinary Stickiness to Silica. *ACS Catalysis*, 1, 872-876.
- Scholl, M., Ding, S., Lee, C. W. , Grubbs, R. H. 1999. Synthesis and Activity of a New Generation of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene Ligands. *Organic Letters*, 1, 953-956.
- Schwab, P., Grubbs, R. H. , Ziller, J. W. 1996. Synthesis and Applications of RuCl₂(=CHR')(PR₃)₂: The Influence of the Alkylidene Moiety on Metathesis Activity. *Journal of the American Chemical Society*, 118, 100-110.
- Van Der Schaaf, P. A., Muehlebach, A., Hafner, A. , Kolly, R. 1999. *Heterocyclyl ligand containing ruthenium and osmium catalysts*. WO9929701 (A1).
- Wilhelm, T. E., Belderrain, T. R., Brown, S. N. , Grubbs, R. H. 1997. Reactivity of Ru(H)(H₂)Cl(PCy₃)₂ with Propargyl and Vinyl Chlorides: New Methodology To Give Metathesis-Active Ruthenium Carbenes. *Organometallics*, 16, 3867-3869.