

Reduksiepotensiaal van β -diketone: Die effek van elektronskenkende, aromatiese en estersubstituentgroepe

Authors:

Jeanet Conradie,^{a,b}
Nandisiwe GS Mateyise,^b
Marrigje M Conradie^b

Affiliaties:

^a Departement Chemie,
Universiteit van Tromsø,
N-9037 Tromsø, Noorweë

^b Departement Chemie,
Posbus 339, Universiteit van
die Vrystaat, Bloemfontein,
9300, Suid-Afrika

Korresponderende outeur:

Jeanet Conradie
E-pos: ConradJ@ufs.ac.za

Datums:

Ontvang: 29/07/19
Aanvaar: 04/09/19
Gepubliseer: 01/11/19

Hoe om hierdie artikel aan te haal:

Jeanet Conradie, Nandisiwe GS Mateyise, Marrigje M Conradie, Reduksiepotensiaal van β -diketone: Die effek van elektronskenkende, aromatiese en estersubstituentgroepe, *Suid-Afrikaanse Tydskrif vir Natuurwetenskap en Tegnologie* 38(1) (2019). <https://doi.org/10.36303/SATNT.2019.38.1.727>

An English copy of this paper is available online at <http://www.satnt.ac.za/index.php/satnt/article/view/727>

Kopiereg:

© 2019. Authors.
Licensee: *Die Suid-Afrikaanse Akademie vir Wetenskap en Kuns*. Hierdie werk is onder die Creative Commons Attribution License gelisensieer.

'n Elektrochemiese en berekeningschemiese studie van geselekteerde β -diketone word aangebied. Die effek van elektronskenkende, aromatiese en estergroepe op die 1 en 3 posisie van die β -diketone op die reduksiepotensiaal van β -diketone word geïllustreer en bespreek. 'n Analise van die digtheidfunksionaalteorie-berekende (DFT-berekende) spin digtheidsprofiel en molekulêre elektrostatische potensiaal van die gereduseerde β -diketone gee insig in die elektronverspreiding in die gereduseerde molekule. Daar is bevind dat die digtheidfunksionaalteorie-berekende (DFT-berekende) laagste ongevolde molekulêre orbitaal energieë (E_{LUMO}) van die β -diketoon lineêr verband hou met die eksperimentele reduksiepotensiaal. Hierdie resultaat kan gebruik word om die verwagte eksperimentele reduksiepotensiaal van nuut-ontwerpte β -diketone te bepaal.

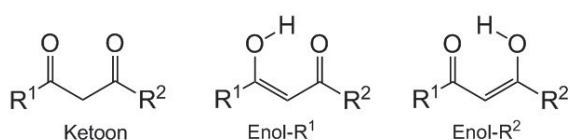
Sleutelwoorde: beta-diketoon; reduksiepotensiaal; eksperimentele-DFT verwantskappe, oligotiofeen

Reduction potential of β -diketones: Effect of electron donating, aromatic and ester substituent groups: An electrochemical and computational chemistry study of selected β -diketones is presented. The effect of electron donating, aromatic and ester groups on the 1 and 3 position of the β -diketones, on the reduction potential of β -diketones, is illustrated and discussed. An analysis of the density functional theory (DFT) calculated spin density profile and molecular electrostatic potential of the reduced β -diketone, gives insight into the electron distribution in the reduced molecule. DFT calculated lowest unoccupied molecular orbital energies (E_{LUMO}) of the β -diketone relate linearly to the experimental reduction potential. This result could be used to determine the expected experimental reduction potential of newly designed β -diketones.

Keywords: beta-diketone; reduction potential; experimental-DFT relationships, oligothioephene

Inleiding

'n β -Diketoon (1,3-gesubstitueerde-propaan-1,3-dioon), $\text{R}^1\text{COCHC}(\text{OH})\text{R}^2$, dien tipies as bidentate ligand met twee suurstofskenkingsatome. Dit is 'n tautomeriese molekule wat bestaan as 'n mengsel van enol- en ketoonvorms in ewewig met mekaar, met die enol as die oorwegende hoof vorm in oplossing (Conradie et al. 2008). β -Diketone is belangrike organiese reagense (Katritzky et al. 2004) en uitstekende chelate vir oorgangsmetale (Stary 1964), seldsame aardmetale (Gschneidner Jr et al. 2005) en aktinoïed-ione (Vigato et al. 2009). Vir al hierdie toepassings is 'n kennis van die stabiliteit van die β -diketone teenoor deprotonasie en reduksie belangrik. Die eksperimentele reduksiepotensiaal van 'n reeks van tien β -diketone, $\text{R}^1\text{COCHC}(\text{OH})\text{R}^2$, 1 – 9 en 11, soos aangetoon in Figuur 1, met verskillende substituentgroepe R^1 en R^2 op die β -diketoon, is reeds gerapporteer (Kuhn et al., 2011). Die gerapporteerde reduksiepotensiale wissel oor 'n gebied van 1.1 V tussen -1.05 en -2.14 V *vs* FcH/FcH^+ (waar FcH = ferroseen). Hierdie artikel het ten doel om (i) die gerapporteerde omvang van reduksiepotensiale van hierdie β -diketone te verhoog (Figuur 1), (ii) om verwantskappe tussen die eksperimentele reduksiepotensiale en DFT-berekende energieë te verskaf van hierdie β -diketone, en (iii) die invloed van elektronskenkende, elektrononttrekkende, aromatiese en estergroepe op die reduksiepotensiaal van 'n reeks β -diketone te illustreer.



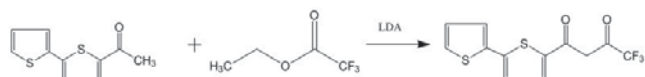
R ¹	R ²	R ¹	R ²	R ¹	R ²
1. CF ₃	<i>p</i> -C ₆ H ₄ -NO ₂	6. CF ₃	C(CH ₃) ₃	11. Ph	CH ₃
2. CF ₃	CF ₃	7. Th	Th	12. C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃
3. CF ₃	Th	8. Ph	Th	13. CH ₃	OCH ₃
4. CF ₃	Ph	9. Ph	Ph	14. CF ₃	C ₄ H ₂ S-Th
5. CF ₃	CH ₃	10. CH ₃	CH ₃	15. CF ₃	Fu

FIGUUR 1: Die isomeriese vorms en nommering van die β -diketone wat in hierdie studie gebruik word. Th = C₄H₃S, Ph = C₆H₅, Fu = C₄H₃O.

Materiaal en metodes

Sintese

Die oligotiofeen β -diketone **7** en **8** is gesintetiseer en gekarakteriseer soos beskryf in die literatuur (Conradie et al. 2008), terwyl β -diketoon **14** uit 5-asetiel-2,2'-bitiofeen gesintetiseer is soos beskryf in Skema 1. Die ander β -diketone (Sigma-Aldrich) is gebruik soos ontvang, sonder verdere suiwering.



SKEMA 1: Sintese van 1-[2,2'-bitiofeen]-5-iel-4,4,4-trifluoor-1,3-butaandioon, **14**, vanaf 5-asetiel-2,2'-bitiofeen en etieltrifluoorsaetaat.

5-Asetiel-2,2'-bitiofeen

2,2'-Bitiofeen (1.024 g, 6 mmol) is gemeng met asynsuuranhidried (1.234 g, 12 mmol) en sinkchloried (0.0245 g, 0.18 mmol). Die donkergroen oplossing is vir 'n periode van vier ure teen 'n temperatuur van 100 °C verhit. Na afkoeling, is water (40 mL) by die soliede bruin stof gevoeg. Diëtieleter is bygevoeg en die presipitaat is fyngemaal. Die fyngemaalde presipitaat is sorgvuldig gewas met diëtieleter. Die oorblywende neerslag is die byproduk, voorlopig toegeken as (CH₃CO)₂(C₄H₃S)₂, volgens die ¹H KMR spektrum. Die filtraat wat die verlangde produk bevat, is geneutraliseer met 'n natriumkarbonaatoplossing (0.05 M). Die organiese laag is met water (3 x 50 mL) gewas en met magnesiumsulfaat gedroog. Die magnesiumsulfaat is afgefiltreer en die oplosmiddel is onder verminderde druk verwyder, wat 'n oranje presipitaat tot gevolg gehad het. Die oranje presipitaat is met metanol gewas om die ongereageerde uitgangstowwe te verwyder. Die oplosmiddel is onder verminderde druk verwyder. Spektroskopie suiwer 5-asetiel-2,2'-bitiofeen (oranje poeier) is verkry (0.538 g, 41.7% opbrengs). δ_{H} (300 MHz, CDCl₃): 2.551 (3H, s, CH₃), 7.061 (1H, dd, ³J = 4 Hz, ³J = 5 Hz, CH), 7.174 (1H, d, ³J = 4 Hz, CH), 7.336 – 7.314 (2H, m, CH), 7.589 (1H, d, ³J = 4 Hz, CH).

1-[2,2'-Bitiofeen]-5-iel-4,4,4-trifluoor-1,3-butaandioon, **14**

β -diketoon **14** is gesintetiseer onder streng Schlenk toestande. Die sisteem is met 'n vlam gedroog en ontgas onder argongas. 'n Argonatmosfeer is regdeur die reaksie gehandhaaf. 5-Asetiel-2,2'-bitiofeen (2.000 g, 9.6 mmol) is in THF (15 mL) opgelos en vir 'n paar minute geroer. Litium diisopropielamied, LDA (5 mL 2.0 M oplossing in THF / heptaan / etielbenseen, 10 mmol) is stadig by die oplossing gevoeg, op 'n ysbad gehou en toegelaat om vir 15 minute by 0 °C te roer. Etiltrifluoorsaetaat (1.2 mL, 10.0 mmol) is by die oranje oplossing gevoeg. Die reaksiemengsel is vir 24 uur by kamertemperatuur geroer. Die donkerbruin oplossing is met HCl (100 mL, 0.3 M) aangesuur en met diëtieleter (2 x 50 mL) geëkstraheer. Die organiese laag is deeglik met water (2 x 100 mL) gewas en met magnesiumsulfaat gedroog. Die oplosmiddel is onder verminderde druk verwyder. Spektroskopie suiwer 1-[2,2'-bitiofeen]-5-iel-4,4,4-trifluoor-1,3-butaandioon is verkry (2.559 g, 87.6%). δ_{H} (300 MHz, CDCl₃): 6.415 (1H, s, CH), 7.090 (1H, dd, ³J = 4 Hz, ³J = 5 Hz, CH), 7.242 (1H, d, ³J = 4 Hz, CH), 7.366 – 7.391 (2H, m, CH), 7.737 (1H, d, ³J = 4 Hz, CH).

Teoretiese Berekeninge

DFT berekeninge is uitgevoer met behulp van (i) die B3LYP funksionaal met die tripel- ζ basisstel 6-311G(d,p), soos geïmplementeer in die Gaussian 16 pakket (Frisch et al. 2016), en (ii) die OLYP funksionaal met die alle elektron TZP (Tripel ζ gepolariseer) basisstel, soos geïmplementeer in die Amsterdam Digtheidsfunksionaal program (ADF2018) (Te Velde et al. 2001). Frekwensie analise is gedoen op alle verbindings om te bevestig dat die geoptimeerde strukture nie enige imaginêre frekwensie vertoon nie, dus dat dit werklike minimum energie strukture is. Berekeninge is in die gasfase gedoen, sowel as die eksperimentele oplosmiddel van die elektrochemiese studie, CH₃CN. Vir die oplosmiddelberekeninge wat Gaussian 16 gebruik, is die solvasiemodeldigtheid (SMD) (Marenich et al. 2009) polariseerbare kontinuummodel (PCM) gebruik, met 'n integrale vergelyking formalisme variant (IEF-PCM) (Skeyner et al., 2015). Vir die oplosmiddelberekeninge wat die ADF gebruik, is die COSMO (geleiersortkeuringsmodel) van solvasie (Klamt en Schüürmann 1993, Klamt 1995, Klamt en Jones 1996) gebruik.

Om die eksperimentele en berekende data van verbindings **1**, **3** – **6**, **11**, **13** – **15** te vergelyk, is 'n effektiewe berekende energie bepaal deur gebruik te maak van die verhouding van die relatiewe populasie van die twee enolisomere, soos bepaal deur die Boltzmann-vergelyking.

Om die reaktiewe gebiede vir elektrofile en nukleofiele aanvalle vir die verbindings te voorspel, is 'n molekulêre elektrostatiese potensiaal, MESP-oppervlak gesimuleer vanaf die geoptimaliseerde B3LYP-geometrie, met behulp van die sleutelwoord chelp (ladings van elektrostatiese

potensiaal) in Gaussian 16. Die MESP, $V(r)$ op 'n punt r , is bereken deur die standaardvergelyking te gebruik,

$$V(r) = \sum_A^N \frac{Z_A}{|r - R_A|} - \frac{\rho(r')d^3r'}{|r - r'|}$$

waar die sommering oor al die kerne A in die verbinding loop. Z_A is die lading op die kern A op posisie R_A , $\rho(r')$ is die elektrondigtheid en N is die totale aantal kerne (Gadre en Shirsat 2000).

Elektrochemie

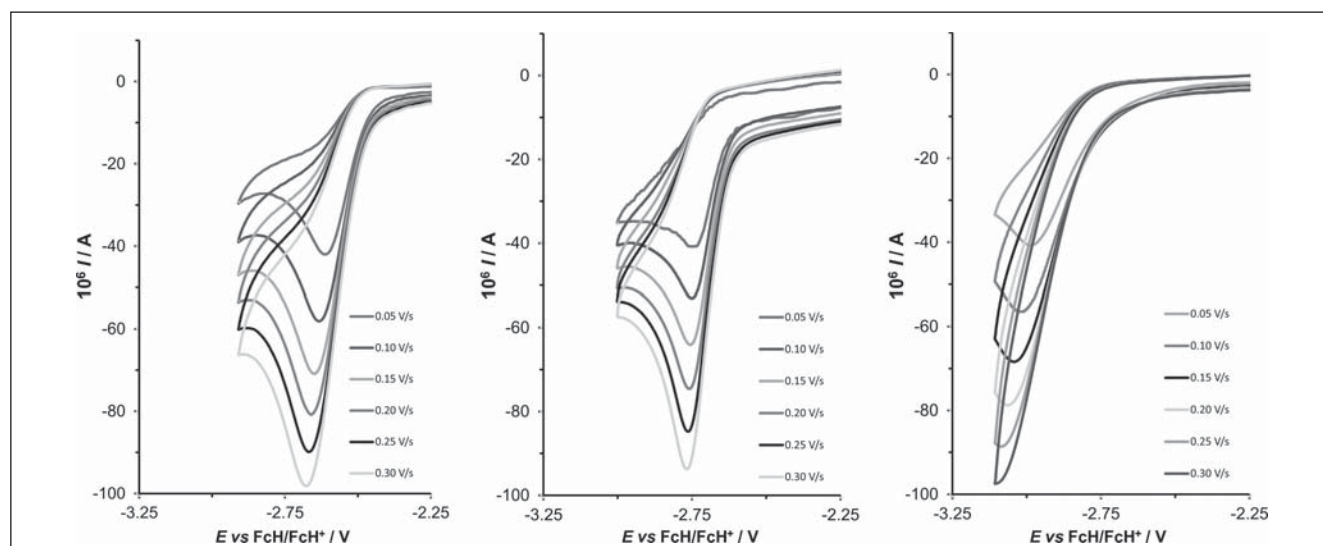
Elektrochemiese studies deur middel van sikliese voltammetrie (SV) is op 0.002 M of op versadigde verbinding oplossings van die komplekse in droë asetonitriël uitgevoer, wat 0.1 M tetra-*n*-butielammoniumheksafluorofosfaat ($[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$) bevat as ondersteunende elektroliet, onder 'n kombens van gesuiwerde argon, by 25 °C, met behulp van 'n BAS 100B/W elektrochemiese ontleder. 'n Drie-elektrodesel is gebruik, met 'n glas-koolstof (oppervlakte $7.07 \times 10^{-6} \text{ m}^2$) werkelektrode, Pt-hulpelektrode en 'n Ag/Ag⁺ (0.010 M AgNO₃ in CH₃CN) verwysingselektrode (Sawyer en Roberts 1974), gemonteer op 'n Luggin kapillêr (Evans et al. 1983). Skanderingstempo's vir die SVE is 0.05 – 5.00 V s⁻¹. Opeenvolgende eksperimente onder dieselfde eksperimentele toestande het getoon dat alle oksidasie- en reduksiepotensiale binne 0.010 V herhaalbaar was. Al die genoemde potensiale is met verwysing na FcH/FcH⁺-koppeling, soos voorgestel deur IUPAC (Gritzner en Kuta 1984). Ferroseen (FcH) het 'n piekskeiding van $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = 0.070 \text{ V}$ en piekstroomverwantskap $i_{pk}/i_{pa} = 1.00$ onder ons eksperimentele toestande vertoon (pa = piek anodies en pk = piek katodies).

Resultate en bespreking

Elektrochemie

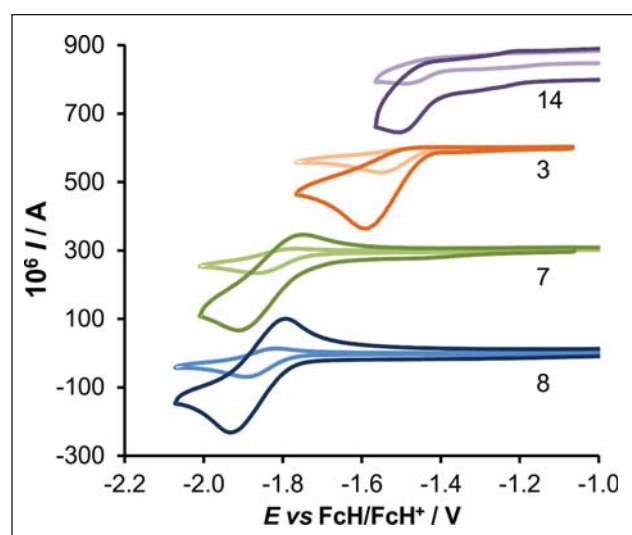
Die sikliese voltammogramme (SVE) van β -diketone (CH₃COCHC(OH)CH₃) **10**, (C(CH₃)₃COCHC(OH)C(CH₃)₃) **12** en (CH₃COCHC(OH)(OCH₃)) **13** word in Figuur 2 vertoon. Die eksperimentele reduksiepotensiaal teen 'n skanderingstempo van 0.100 V s⁻¹, soos verkry uit die SVE, word in Tabel 1 getabelleer, tesame met reeds gerapporteerde reduksiepotensiale van β -diketone, wat onder dieselfde eksperimentele toestande verkry is. Die resultate toon dat deur die elektronskenkersgroepe CH₃ of C(CH₃)₃ op die β -diketone **10** en **12** in te sluit, die eksperimentele reduksiepotensiaal na meer negatiewe waardes verskuif het, naamlik -2.618 en -2.748 V *vs* FcH/FcH⁺ onderskeidelik. Die ester groep OCH₃ op die β -diketone **13** het egter gelei tot 'n nog meer negatiewe eksperimentele reduksiepotensiaal van -3.017 V *vs* FcH/FcH⁺. Hierdie reduksie waardes is tot 0.9 V meer negatief as die mees negatiewe waarde van die gerapporteerde reduksie waardes van 'n reeks β -diketone (Kuhn et al. 2011) wat tussen -1.05 en -2.14 V *vs* FcH/FcH⁺ gewissel het. Die reduksiepotensiaal verkry vir (CH₃COCHC(OH)CH₃) **10**, -2.618 V *vs* FcH/FcH⁺, stem ooreen met 'n gepubliseerde resultaat van -2.20 V *vs* SCE (Neal en Murray 1970) wat -2.62 V *vs* FcH/FcH⁺ (Pombeiro 2005) is.

Die SVE van die β -diketone **10**, **12** en **13** is chemies en elektrochemies onomkeerbaar, soos verwag, as gevolg van die onstabiliteit van die radikale anioon wat tydens reduksie vorm (Buchta en Evans 1970, Buchta en Evans 1968). Daar is egter opgemerk dat SVE van β -diketone R¹COCHC(OH)R² waarvan beide die substituentgroepe R¹



FIGUUR 2: Sikliese voltammogramme (*vs* FcH/FcH⁺) teen die aangeduide skanderingstempo (V s⁻¹) vir β -diketone (CH₃COCHC(OH)CH₃) **10** (links), (C(CH₃)₃COCHC(OH)C(CH₃)₃) **12** (middel) en (CH₃COCHC(OH)(OCH₃)) **13** (regs), by 25°C. Oplosmiddel/elektroliet = 0.1 M [nBu_4N][PF₆]/CH₃CN.

en R^2 aromaties is, 'n her-oksidasiestepiepiek vertoon by slegs hoër skanderingstempo's. Twee aromatiese substituentte in die 1- en 3-posisie onderskeidelik, stabiliseer die radikale anioon chemies wat tydens die reduksie vorm, op die tydskaal van SVE by hoër skanderingstempo's ($> 2 \text{ V s}^{-1}$) (Kuhn et al., 2011; Buchta en Evans 1968). In Figuur 3 word die SVE van β -diketone (ThCOCHC(OH)Th) **7** en (ThCOCHC(OH)Ph) **8**, wat elk twee aromatiese substituentte bevat, vergelyk met die SV van $(\text{CF}_3\text{COCHC(OH)}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S-Th}))$ **14**, wat twee verbinde aromatiese tiëniel groepe bevat in die een substituentposisie. Ons sien dat die twee aromatiese groepe in die een substituentposisie nie tot chemiese omkeerbare gedrag by hoër skanderingstempo's gelei het nie. Die reduksiepotensiaal van $(\text{CF}_3\text{COCHC(OH)}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S-Th}))$ **14**, (-1.470 V *vs* FcH/FcH⁺) wat twee tiëniel groepe bevat, is effens meer positief as die reduksiepotensiaal van $(\text{CF}_3\text{COCHC(OH)Th})$ **3** (-1.541 V *vs* FcH/FcH⁺), wat slegs een tiëniel groep bevat.

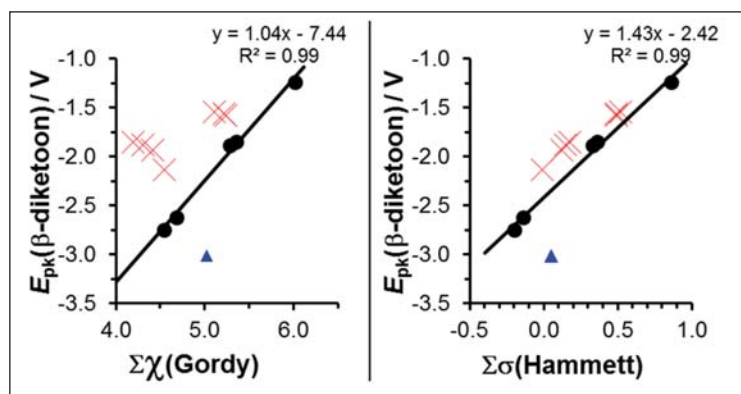


FIGUUR 3: Sikliese voltammogramme (*vs* FcH/FcH⁺) van oligotiofene β -diketone $(\text{CF}_3\text{COCHC(OH)}(\text{C}_4\text{H}_2\text{S-Th}))$ **14**, $(\text{CF}_3\text{COCHC(OH)Th})$ **3**, (ThCOCHC(OH)Th) **7** en (ThCOCHC(OH)Ph) **8**, teen skanderingstempo's 0.20 en 2.00 V s^{-1} , by 25°C . Oplosmiddel/elektroliet = $0.1 \text{ M } [{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]/\text{CH}_3\text{CN}$.

Effek van elektronskenkende en aromatiese groepe

Die R-sygroepe (R^1 en R^2) op die β -diketone, $R^1\text{COCHC(OH)}R^2$, **1 – 15**, het verskillende elektronskenkende (of elektrononttrekkende) eienskappe as gevolg van inductiewe (CF_3 en alifatiese groepe) of resonansie-effekte. Die resonansie-effek sluit elektronskenking in van aromatiese groepe (feniel, tiëniel of furiel) of van 'n alleenpaar-elektrone (op O van estergroep OCH_3). Empiriese parameters wat gebruik word om die elektronskenkende eienskappe van die R-groepe te kwantifiseer is Gordyskaal-groepelronegatiwiteit, χ_{R^1} (Wells 1968, Kagarise 1955) en Hammett-meta-substituentkonstantes, $\sigma_{\text{meta},R}$ (McDaniel en Brown 1958, Hammett 1935, Hammett 1937,

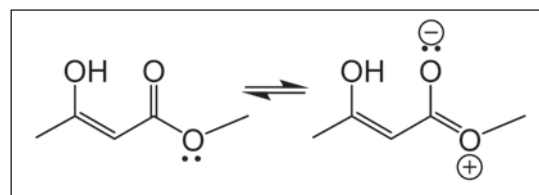
Hansch et al. 1991). As gevolg van goeie kommunikasie (*via* induksie en resonansie) tussen die R-groepe en die β -diketonato-ruggraat, is die elektroniese effek van elke groep op die β -diketoon additief, dus word die somtotaal van die elektronegatiwiteit ($\chi_{R^1} + \chi_{R^2}$) en Hammett meta substituentkonstantes ($\sigma_{R^1} + \sigma_{R^2}$) gebruik. Die invloed van die verskillende R^1 - en R^2 -groepe op die reduksiepotensiaal van β -diketone, $R^1\text{COCHC(OH)}R^2$, **1 – 15**, word in Figuur 4 geïllustreer met die gegewens wat in Tabel 1 gegee word. Wanneer daar gefokus word op komplekse **2**, **5**, **6**, **10** en **12**, waarvan die alifatiese R-groepe 'n suiwer σ inductiewe effek het, word lineêre verwantskappe verkry tussen die reduksiepotensiaal en die somtotaal van elektronskenkende (of elektrononttrekkende) effek, wanneer dit uitgedruk word as ($\sigma_{R^1} + \sigma_{R^2}$) of ($\chi_{R^1} + \chi_{R^2}$) van die betrokke R-groepe, $R = \text{CH}_3$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ of CF_3 . Die reduksiepotensiaal van β -diketoon **12** (wat twee sterk elektronskenkende $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -groepe bevat) is 1.5 V meer negatief as die reduksiepotensiaal van β -diketoon **2** (wat twee sterk elektrononttrekkende CF_3 -groepe bevat). Net so is die reduksiepotensiaal van β -diketoon **5** (wat slegs een sterk elektrononttrekkende CF_3 -groep bevat) 0.6 V meer negatief as dié van β -diketoon **2**. Die effek van 'n aromatiese R-groep op die reduksiepotensiaal van β -diketone is egter 'n wisselwerking tussen die inductiewe effek deur die σ -sisteem en 'n resonansie-effek deur die π -sisteem (sien ook die laagste onbesette molekulêre orbitaal in Figuur 7 en die verbandhoudende bespreking in die volgende afdeling). Die resonansie-effek lei tot 'n minder negatiewe reduksiepotensiaal as wat verwag word (verbinding word makliker gereduseer) indien slegs die inductiewe effekte teenwoordig sou wees. Die datapunte van al die β -diketone **1**, **3**, **4**, **7**, **8**, **9**, **11**, **14** en **15**, (aangedui met rooi kruise) in Figuur 4, wat ten minste een aromatiese groep bevat, lê bo die passingslyn wat die suiwer inductiewe effek van die R-groepe op die reduksiepotensiaal aantoon. Dit impliseer dat die stabilisering van die elektrondigtheid van die neutrale β -diketoon deur resonansie lei tot 'n hoër elektronaffiniteit van die neutrale β -diketoon om 'n elektron op te neem (om gereduseer te word). Die afwyking van β -diketone wat 'n aromatiese groep bevat vanaf die tendenslyn wat die suiwer inductiewe effek in Figuur 4 (links) toon, waar die (Gordy-skaal) groepelektronegatiwiteit in ag geneem word, is groter, omdat hierdie parameter slegs afhanklik is van inductiewe elektrononttrekkende effekte van die substituentte. Elektronskenking *via* alleenpaarresonansie (op die O van die estergroep OCH_3 in β -diketoon **13**) lei egter tot 'n meer negatiewe reduksiepotensiaal, soos verwag word deur 'n suiwer inductiewe effek (blou driehoek in Figuur 4). Die effek van elektronskenking *via* alleenpaarresonansie is dus om die neutrale β -diketoon te stabiliseer, die elektrondigtheid op die ruggraat van die β -diketoon te verhoog, wat dit moeiliker maak om by 'n laer potensiaal te reduseer (laer elektronaffiniteit), sien Figuur 5.



FIGUUR 4: Illustrasie van die invloed van R-groepe op die reduksiepotensiaal (E_{pk} in V vs FcH/FcH⁺) van β -diketone **1** - **15** in terme van die som van die Gordy-skaal groepelektronegatiwiteit ($\chi_{R1} + \chi_{R2}$) (links) en die som van Hammett-meta-substituentkonstantes ($\sigma_{R1} + \sigma_{R2}$) (regs). Datapunte van β -diketone met groepe wat 'n suiwer induktiewe effek het, word getoon met swart sirkels (\bullet), β -diketone met aromatiese groepe met rooi kruise (\times) en die β -diketone met 'n estergroep met 'n blou driehoek (\blacktriangle). Die tendenslyn is gepas deur die swart sirkels (suiwer induktiewe effek, verbindings **2**, **5**, **6**, **10** en **12**). Data in Tabel 1.

DFT resultate

Figuur 4 dui aan dat daar 'n duidelike verwantskap is tussen die elektronskenkende krag van die R-sygroep (R^1 en R^2) op die β -diketone, $R^1COCHC(OH)R^2$, **1** - **15**, en die reduksiepotensiaal E_{pk} van die β -diketone. Aromatiese en estergroepe lei egter tot 'n afwyking van die lineêre verwantskap wat verkry word as slegs β -diketone met alifatiese en CF_3 -groepe, wat 'n suiwer induktiewe effek het, oorweeg word. Die gekombineerde induktiewe en resonansie-effek van die R-sygroep in **1** - **15** op die reduksiepotensiaal E_{pk} , kan egter teoreties bepaal word deur gebruik te maak van digtheidsfunksionaalteorie berekende energieë. Figuur 6 illustreer die goeie lineêre verwantskap wat verkry is tussen reduksiepotensiaal E_{pk} van die β -diketone **1** - **15**, en digtheidfunksionaalteorie-berekende (DFT-berekende) energieë van die laagste ongevalde molekulêre orbitaal energieë (E_{LOMO}) ($R^2 = 0.97$ vir



FIGUUR 5: Elektronskenking *via* enkelaarresonansie in β -diketone **13**, wat lei tot meer elektrondigtheid op die β -diketone se ruggraat.

gasfase berekening met die GGA OLYP funksionaal en 0.98 vir berekening met CH_3CN as oplosmiddel). Daar bestaan 'n duidelike verband tussen E_{pk} en die berekende E_{LOMO} binne die reeks van hierdie studie. Soortgelyke goeie akkuraatheid is verkry deur gebruik te maak van die hibried B3LYP funksionaal: $R^2 = 0.99$ vir die gasfase berekening en 0.97 vir berekening met CH_3CN as 'n oplosmiddel. Die energie van die LOMO, die orbitaal waarby die elektron bygevoeg word tydens reduksie, beïnvloed dus die redokschemie. Die uitstekende interafhanklikheid van E_{pk} vs E_{LOMO} maak die voorspelling van die reduksiepotensiaal van β -diketone moontlik met hoë akkuraatheid, gebaseer op LOMO energieë.

Die verwantskappe verkry uit die DFT berekening wat die eksperimentele oplosmiddel (CH_3CN) in ag neem (in plaas van die gasfase), toon 'n soortgelyke akkuraatheid vir die lineêrepassing soos verkry vir die gasfase berekening. Die helling van die reduksiepotensiaal vs E_{LOMO} verwantskap is egter steiler vir die oplosmiddelberekening en beweeg na die ideale teoretiese helling van -1, veral vir die OLYP/TZP/ CH_3CN berekening waar die helling $1.04(4) e^{-1}$ is. Die teoretiese helling vir reduksiepotensiaal vs E_{LOMO} verwantskappe is -1, omdat die LOMO-energie direk verband hou met die absolute redokspotensiaal (Perdew en Levy 1997, Casida 1999; Hamel et al., 2002, Cardona et al., 2011). Dit impliseer

TABEL 1: Reduksiepotensiaal (E_{pk} in V vs FcH/FcH⁺), groepelektronegatiwiteit (Gordy-skaal) en Hammett-meta-substituent σ konstantes van die aangeduide β -diketone $R^1COCHC(OH)R^2$.

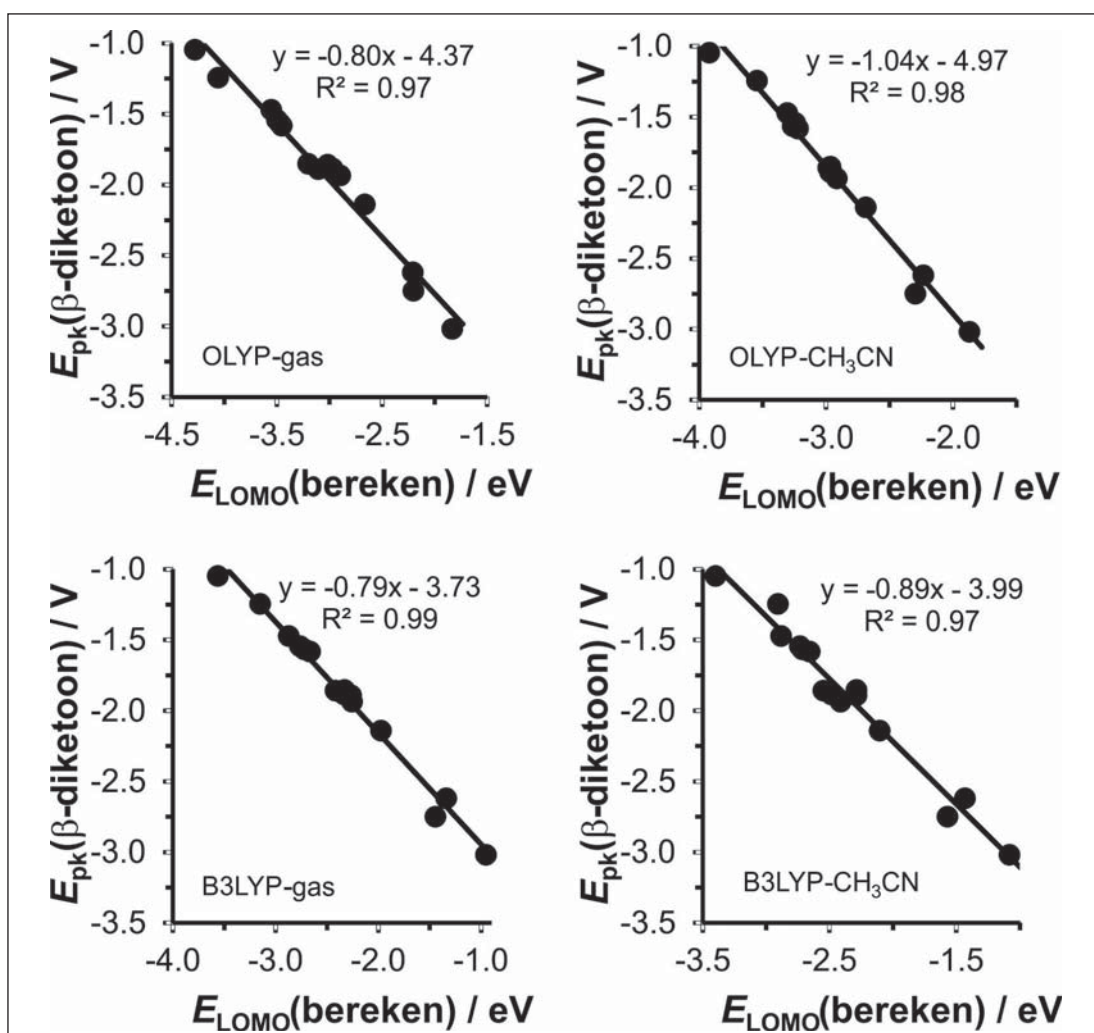
	R^1	R^2	E_{pk} / V	χ_{R1}^a	χ_{R2}^a	$\chi_{R1} + \chi_{R2}$	σ_{R1}^b	σ_{R2}^b	$\sigma_{R1} + \sigma_{R2}$
1	CF_3	$p-C_6H_4NO_2$	-1.045	3.01	-	-	0.43	-	-
2	CF_3	CF_3	-1.243	3.01	3.01	6.02	0.43	0.43	0.86
3	CF_3	Th	-1.541	3.01	2.10	5.11	0.43	0.09	0.52
4	C_6H_5	CF_3	-1.564	3.01	2.21	5.22	0.06	0.43	0.49
5	CF_3	CH_3	-1.851	3.01	2.34	5.35	0.43	-0.069	0.361
6	CF_3	$C(CH_3)_3$	-1.889	3.01	2.27	5.28	0.43	-0.10	0.33
7	Th	Th	-1.857	2.10	2.10	4.20	0.09	0.09	0.18
8	Th	Ph	-1.884	2.10	2.21	4.31	0.06	0.09	0.15
9	Ph	Ph	-1.934	2.21	2.21	4.42	0.06	0.06	0.12
10	CH_3	CH_3	-2.618	2.34	2.34	4.68	-0.069	-0.069	-0.138
11	C_6H_5	CH_3	-2.138	2.34	2.21	4.55	0.06	-0.069	-0.009
12	$C(CH_3)_3$	$C(CH_3)_3$	-2.748	2.27	2.27	4.54	-0.10	-0.10	-0.20
13	CH_3	OCH_3	-3.017	2.34	2.68	5.02	-0.069	0.12	0.051
14	CF_3	$C_4H_2S-C_4H_3S$	-1.470	3.01	-	-	0.43	-	-
15	CF_3	Fu	-1.581	3.01	2.230	5.240	0.43	0.06	0.49

a) Die groepelektronegatiwiteit uit verwysings: du Plessis et al. 1998, Kagarise 1955, Conradie et al. 2008, Klaas 2002, Conradie en Conradie 2015.

b) Die Hammett-meta-substituent σ -konstantes uit verwysings: Hammett 1935, Hammett 1937, Hansch et al. 1991.

dat die produk van E_{LOMO} met die elektronlading (-1) 'n absolute redokspotensiaal in eV gee. Die y-as afsnit van die reduksiepotensiaal vs E_{LOMO} grafiek, vermenigvuldig met die elektronlading (-1), gee die absolute redokspotensiaal van die eksperimentele verwysingstelsel - naamlik van die ferroseen redokskoppel FcH/FcH^+ . Hoë vlak ab initio molekulêre orbitaalteorie verwysingspunt berekende waardes vir die absolute redokspotensiaal van die ferroseen redokskoppeling in asetonitriël is 4.988 V (wanneer bereken word op die G3(MP2)-RAD-Full-TZ vlak, met behulp van gasfase energie en COSMO-RS solvasie energieë) (Namazian et al. 2010) en +4.97 V (wanneer bereken word op die SMD-B3LYP-D2/def2-QZVPPD//B3LYP/LanL2TZf/6-31G(d) vlak) (Romańczyk et al. 2014). Hier het ons 4.97(11) eV met behulp van die OLYP/TZP/ CH_3CN DFT-berekeninge verkry. Absolute redokspotensiale van β -diketone kan dus verkry word deur $-E_{\text{LOMO}}$ (in eV) met behulp van OLYP/TZP/ CH_3CN berekeninge. Resultate van soortgelyke akkuraatheid word deur albei funksionele (B3LYP en OLYP) verkry wanneer relatiewe energie benodig word (soortgelyke R^2 -waardes). Wanneer absolute redokspotensiaal benodig word, het die OLYP / TZP / CH_3CN DFT-berekening egter die akkuraatse resultate gelever.

Tydens die reduksieproses word die elektron by die LOMO van die β -diketoon bygevoeg. Die LOMO van geselekteerde β -diketone word in Figuur 7 getoon, waar die lokus van die bygevoegde elektron gevisualiseer word deur die spindigheidsdiagram van die gereduseerde β -diketoon. Die vorm van die spindigheidsdiagram van 'n spesifieke β -diketoon-anioon is soortgelyk aan die vorm van die LOMO van die neutrale β -diketoon. Evaluering van die spindigheidsdiagramme toon die effek van inductiewe en aromatiese groepe op die lokus van die ongepaarde elektron. Figuur 7 dui aan dat die ongepaarde elektron se digtheid van die gereduseerde β -diketoon oor die aromatiese kern van die β -diketonato-anioon versprei is en ook oor aromatiese R-groepe verleng word indien aanwesig. Die elektrondigtheid op die *pseudo*-aromatiese ruggraat van die β -diketoon neem af namate meer R-groepe aromaties word. β -diketone 2⁻, 5⁻, 6⁻, 10⁻ en 12⁻ wat twee alifatiese groepe bevat, het gemiddeld ongeveer 90% spindigtheid op die β -diketoon-ruggraat (C(OH)CHCO). β -Diketone 1⁻, 2⁻, 4⁻, 11⁻, 14⁻ en 15⁻ met een aromatiese en een alifatiese groep het egter gemiddeld ongeveer 55% spindigtheid op die β -diketoon-ruggraat (COCHC(OH)) en 30-60% op die aromatiese groep. β -diketone 7⁻, 8⁻, 9⁻ and 15⁻ met twee aromatiese groepe het gemiddeld net meer as

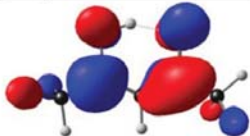
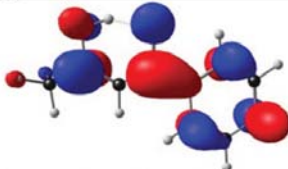
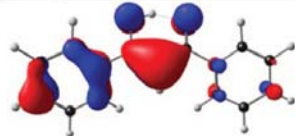
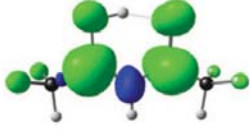
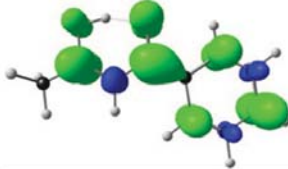
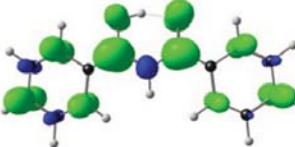


FIGUUR 6: Die verwantskappe tussen die eksperimentele reduksiepotensiaal (E_{pk} in V vs FcH/FcH^+) van β -diketone 1 – 15 en die DFT bereken LOMO-energie. Data in Ondersteunende inligting Tabel S1.

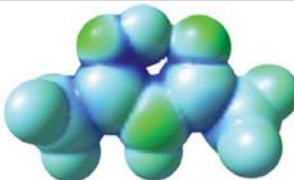
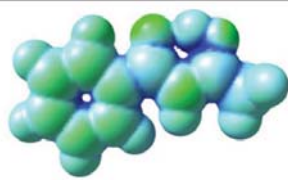
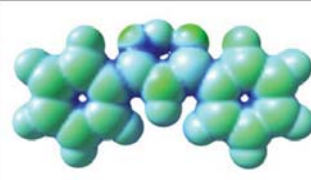
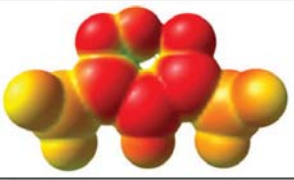
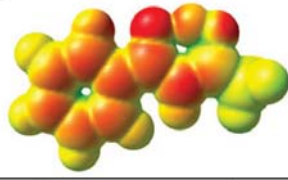
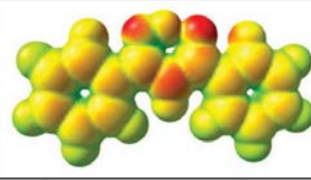

50% spindigtheid op die β -diketoon-ruggraat (COCHC(OH)) en 15–30% op elke aromtiese groep. Die groot hoeveelheid spindigtheid van 61% is op die p -C₆H₄-NO₂-groep van **1**⁻, en spruit uit 'n kombinasie van die effek van 'n elektrononttrekkende groep (NO₂) en 'n aromtiese groep (feniel).

Die Molekulêre Elektrostatische Potensiaal (MESP) oppervlak van geselekteerde molekules word geïllustreer in Figuur 8. Die elektrostatische potensiaal $V(r)$ waardes bied die positiewe en negatief- gelaaiede elektrostatische potensiaal in die molekule. Die MESP-oppervlak in die buitenste gebied van 'n molekule dui aan hoe laasgenoemde 'gesien' word deur 'n naderende reaktant. Die teken van elektrostatische potensiaal in 'n oppervlaksgebied word bepaal deur die oorheersing van bydrae tot negatiewe ladings of bydrae tot positiewe ladings. Gevolglik stel die blou kleur die positiewe gebied voor en is dit geneig tot nukleofiele aanval, die rooi kleur toon die negatiewe gebied wat die elektrofiliese aanval bevoordeel, terwyl groen neutraal is. Die MESP-oppervlak van die neutrale β -diketone is groen

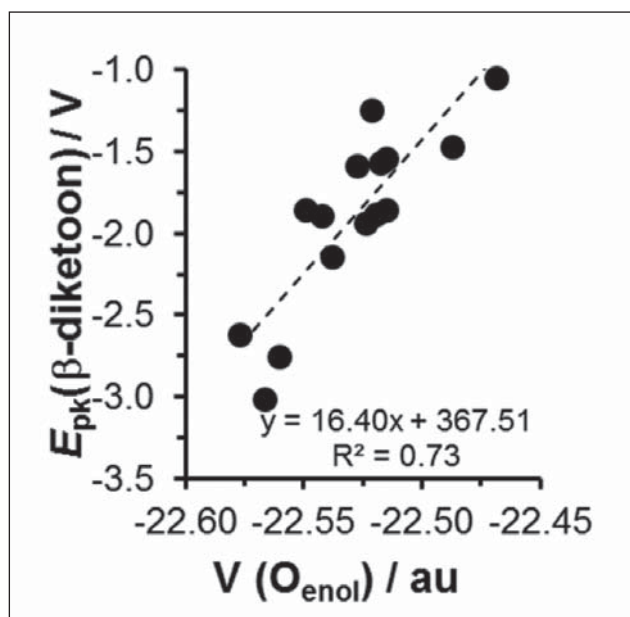
tot ligblou, wat daarop dui dat dit effens geneig is tot nukleofiele aanval, d.w.s. kan gereduseer word. Aan die ander kant is die MESP-oppervlak van die gereduseerde β -diketone geel tot rooi, wat die oortollige negatiewe lading op die β -diketone illustreer. Die negatiewe gebied van β -diketoon **10**⁻, met twee alifatiese groepe, word gekonsentreer oor die β -diketoon-ruggraat (COCHC(OH)), terwyl die negatiewe gebied van β -diketoon **11**⁻, met een aromtiese en een alifatiese groep, gekonsentreer is op beide die β -diketoon ruggraat en die aromtiese groep. Die negatiewe gebied van β -diketoon **9**⁻ met twee aromtiese groepe, word deur die hele molekule versprei. 'n Algemene neiging word waargeneem dat die elektrostatische potensiaal op die enol-O-atoom afneem (minder negatief) namate die eksperimentele reduksiepotensiaal van die β -diketoon minder negatief word, sien Figuur 9. β -Diketoon **1** met die positiefste reduksiepotensiaal, het ook die kleinste elektrostatische potensiaal van enol-O-atoom, V_{O-enol} . 'n Soortgelyke neiging word waargeneem vir die elektrostatische potensiaal van die karboniel-O-atoom.

	10 : geen aromtiese groep nie	11 : een aromtiese groep	9 : twee aromtiese groepe
LOMO neutraal β -diketoon			
spindigheidsdiagram β -diketoon			
% spin verspreiding $R^1:(C(OH)CHCO):R^2$	3:93:4	1:59:40	27:55:18

FIGUUR 7: B3LYP / 6-311G (d, p) LOMO's van die neutrale β -diketone **9**–**11** en spindigheidsdiagramme van die gereduseerde β -diketone **9**–**11**. OLYP / TZP LOMO's / spindigramme (nie getoon nie) is soortgelyk in vorm. 'n Kontouer van 0.05 en 0.005 e/ \AA^3 is onderskeidelik vir die MO en spindigramme gebruik.

Neutrale β -diketoon			
Gereduseerde β -diketoon			
-0.15  0.15	10 : geen aromtiese groep nie	11 : een aromtiese groep	9 : twee aromtiese groepe

FIGUUR 8: Molekulêre Elektrostatische Potensiaal (MESP) oppervlak van die aangeduide neutrale en gereduseerde β -diketone.



FIGUUR 9: Die korrelasie tussen die eksperimentele reduksiepotensiaal (E_{pk} in V vs FcH/FcH⁺) en die MESP atompotensiaal van die enol-O-atome van gereduseerde β -diketone **1** – **15**.

Gevolgtrekking

Die reduksiepotensiaal van β -diketone, $R^1COCHC(OH)R^2$, wat alifatiese R-groepe bevat met hoofsaaklik σ induktiewe effek ($R = CH_3, C(CH_3)_3$ of CF_3), hou lineêre verband met die somtotaal van elektronskenkende (of elektrononttrekkende) effek van die R-groepe wanneer dit uitgedruk word in terme van Hammett-konstant ($\sigma_{R1} + \sigma_{R2}$) of groep-elektronegatiwiteit ($\chi_{R1} + \chi_{R2}$) van die betrokke R-groepe. Die effek van 'n aromtiese R-groep op die reduksiepotensiaal van β -diketone is egter 'n wisselwerking tussen die induktiewe effek deur die σ -stelsel en 'n resonansie-effek deur die π -stelsel, wat lei tot 'n minder negatiewe reduksiepotensiaal as wat verwag word (verbinding word makliker gereduseer) teenoor wat die geval is as slegs die induktiewe effek teenwoordig is. Aan die ander kant lei elektronskenking *via* alleenpaarresonansie (op O van ester-groep $R = OCH_3$) tot 'n meer negatiewe reduksiepotensiaal as wat verwag word as gevolg van 'n suiwer induktiewe effek as gevolg van toenemende elektrondigtheid op die ruggraad van die β -diketon. Die DFT-berekende energie van die LOMO van die β -diketone weerspieël die gekombineerde induktiewe en resonansie-effek van die R-sy-groepe van β -diketone. Dit word aangetoon deur die lineêre verwantskap wat verkry is tussen die reduksiepotensiaal E_{pk} van die β -diketone en die digtheidfunksionaalteorie-berekende (DFT-berekende) energieë van die laagste ongevulde molekulêre orbitaal (E_{LOMO}) met $R^2 = 0.97 - 0.99$, afhange van die DFT-metode wat gebruik is.

Outeursbydrae

JC en MMC het die projek gekonseptualiseer. NGSM het die eksperimentele en berekeningswerk onder toesig van JC en MMC gedoen. NGSM was verantwoordelik vir die

opstel van die publikasie, met hersiening en redigering deur JC en MMC.

Ondersteunende inligting

Tabelle S1 – S3 en geoptimeerde koördinate van die DFT berekeninge word in die Ondersteunende Inligting verskaf.

Erkenning

Hierdie werk het ondersteuning ontvang van die Suid-Afrikaanse Nasionale Navorsingstigting (Beurs-nommers 113327, 96111 (JC) en 108960 (MMC)) en die Sentrale Navorsingsfonds van die Universiteit van die Vrystaat, Bloemfontein, Suid-Afrika. Die UV se hoëverwerkings-rekenaarfasieliteit word erken vir rekenaartyd.

Verwysings

- Buchta, RC, Evans DH. 1968. Electrochemical reduction of beta-diketones in dimethylsulfoxide. *Analytical Chemistry* 40, 2181-2186.
- Buchta RC, Evans DH. 1970. Mechanism of the electrochemical reduction of enolized 1,3-diketones. *Journal of the Electrochemical Society: Electrochemical Science* 117, 1494-1500.
- Cardona CM, Li W, Kaifer AE, Stockdale D, Bazan GC. 2011. Electrochemical considerations for determining absolute frontier orbital energy levels of conjugated polymers for solar cell applications. *Advanced Materials* 23, 2367-2371.
- Casida ME. 1999. Correlated optimized effective-potential treatment of the derivative discontinuity and of the highest occupied Kohn-Sham eigenvalue: A Janak-type theorem for the optimized effective-potential model. *Physical Review B: Condensed Matter* 59, 4694-4698.
- Conradie MM, Conradie J. 2015. Electrochemical behaviour of Tris(β -diketonato) iron(III) complexes: A DFT and experimental study. *Electrochimica Acta* 152, 512-519.
- Conradie MM, Muller AJ, Conradie J. 2008. Thienyl-containing β -diketones: Synthesis, characterisation, crystal structure and keto-enol kinetics. *South African Journal of Chemistry* 61, 13-21.
- Du Plessis WC, Vosloo TG, Swarts JC. 1998. β -Diketones containing a ferrocenyl group: synthesis, structural aspects, pKa' values, group electronegativities and complexation with rhodium(I). *Dalton Transactions* 15, 2507-2514.
- Evans DH, O'Connell KM, Petersen RA, Kelly MJ. 1983. Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education* 60, 290-293.
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016. Gaussian 16, Revision B.01.
- Gadre SR, Shiras RN. 2000. Electrostatics of Atoms and Molecules. Universities Press, India.
- Gritzner G, Kuta J. 1984. Recommendations on reporting electrode potentials in nonaqueous solvents. *Pure and Applied Chemistry* 56, 461-466.
- Gschneidner Jr. KA, Bünzli J-CG, Pecharsky VK. 2005. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Volume 35, Elsevier.
- Hamel S, Duffy P, Casida ME, Salahub DR. 2002. Kohn-Sham orbitals and orbital energies: fictitious constructs but good approximations all the same. *Journal of Electron Spectroscopy Related Phenomena* 123, 345-363.
- Hammett LP. 1935. Some relations between reaction rates and equilibrium constants. *Chemical Reviews* 17, 125-136.
- Hammett LP. 1937. The effect of structure upon the reactions of organic compounds. Benzene derivatives. *Journal of the American Chemical Society* 59, 96-103.
- Hansch C, Leo A, Taft RW. 1991. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters. *Chemical Reviews* 91, 165-195.
- Kagarise RE. 1955. Relation between the electronegativities of adjacent substituents and the stretching frequency of the carbonyl group. *Journal of the American Chemical Society* 77, 1377-1379.
- Katritzky AR, Wang Z, Wang M, Wilkerson CR, Hall CD, Akhmedov NG. 2004. Preparation of β -keto esters and β -diketones by C-acylation/deacetylation of acetoacetic esters and acetyl ketones with 1-Acylbenzotriazoles. *Journal of Organic Chemistry* 69, 6617-6622.
- Klaas P. 2002. Synthesis, electrochemical, kinetic and thermodynamic properties of new ferrocene-containing beta-diketonato rhodium(I) complexes with biomedical applications, M.Sc. Thesis, University of the Free State.

- Klamt A. 1995. Conductor-like screening model for real solvents: A new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena. *Journal of Physical Chemistry* 99, 2224-2235.
- Klamt A, Jones V. 1996. Treatment of the outlying charge in continuum solvation models. *Journal of Chemical Physics* 105, 9972-9981.
- Klamt A, Schüürmann G. 1993. COSMO: A new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* 5, 799-805.
- Kuhn A, Von Eschwege KG, Conradie J. 2011. Electrochemical and DFT-modeled reduction of Enolized 1,3-Diketones. *Electrochimica Acta* 56, 6211-6218.
- Marenich AV, Cramer CJ, Truhlar DG. 2009. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. *Journal of Physical Chemistry B* 113, 6378-6396.
- McDaniel DH, Brown HC. 1958. An extended table of Hammett substituent constants based on the ionization of substituted benzoic acids. *Journal of Organic Chemistry* 23, 420-427.
- Namazian M, Lin CY, Coote ML. 2010. Benchmark calculations of absolute reduction potential of Ferricinium/Ferrocene couple in nonaqueous solutions. *Journal of Chemical Theory and Computation* 6, 2721-2725.
- Neal TE, Murray RW. 1970. Autocatalysis of the kinetic wave of acetylacetone in acetonitrile solvent. *Analytical Chemistry* 42, 1654-1656.
- Perdew JP, Levy M. 1997. Significance of the highest occupied Kohn-Sham eigenvalue. *Physical Review B: Condensed Matter* 56, 16021-16028.
- Pombeiro AJL. 2005. Electron-donor/acceptor properties of carbynes, carbenes, vinylidenes, allenylidenes and alkynyls as measured by electrochemical ligand parameters. *Journal of Organometallic Chemistry* 690, 6021-6040.
- Romańczyk PP, Rotko G, Kurek SS. 2014. The redox potential of the phenyl radical/anion couple and the effect there on of the lithium cation: A computational study. *Electrochemistry Communications* 48, 21-23.
- Sawyer DT, Roberts Jr. JL. 1974. Experimental electrochemistry for chemists. John Wiley & Sons, New York.
- Skyner RE, McDonagh JL, Groom CR, Van Mourik T, Mitchell JBO. 2015. A review of methods for the calculation of solution free energies and the modelling of systems in solution. *Physical Chemistry Chemical Physics* 17, 6174-6191.
- Stary J. 1964. The solvent extraction of metal chelates, first ed. MacMillan, New York.
- Te Velde G, Bickelhaupt FM, Baerends EJ, Fonseca Guerra C, Van Gisbergen SJA, Snijders JG, Ziegler T. 2001. Chemistry with ADF, *Journal of Computational Chemistry* 22, 931-967.
- Vigato PA, Peruzzo V, Tamburini S. 2009. The evolution of β -diketone or β -diketophenol ligands and related complexes. *Coordination Chemistry Reviews* 253, 1099-12 01.
- Wells PR. 1968. Progress in Physical Organic Chemistry, John Wiley & Son Inc., New York, pp. 111-145.

Reduksiepotensiaal van β -diketoon: Die effek van elektronskenkende, aromatiese en estersubstituentgroepe

Ondersteunende inligting

Geoptimiseerde Cartesiese Koördinate (Å)

Al die verbindings is geoptimiseer met behulp van die OLYP funksionaal in gasfase, met die trippel- ζ -basisstel TZP.

INHOUDSOPGAWE

1.	$\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})\text{CHCO}(\text{PhNO}_2)$	10
2.	$\text{CF}_3\text{COCHC}(\text{OH})(\text{PhNO}_2)$	10
3.	$\text{CF}_3\text{COCHC}(\text{OH})\text{CF}_3$	11
4.	$\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})\text{CHCO}(\text{Th})$	11
5.	$\text{CF}_3\text{COCHC}(\text{OH})(\text{Th})$	11
6.	$\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})\text{CHCO}(\text{Ph})$	11
7.	$\text{CF}_3\text{COCHC}(\text{OH})(\text{Ph})$	11
8.	$\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})\text{CHCO}(\text{CH}_3)$	11
9.	$\text{CF}_3\text{COCHC}(\text{OH})(\text{CH}_3)$	12
10.	$\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})\text{CHCO}(\text{CMe}_3)$	12
11.	$\text{CF}_3\text{COCHC}(\text{OH})(\text{CMe}_3)$	12
12.	$\text{ThCOCHC}(\text{OH})(\text{Th})$	12
13.	$\text{ThC}(\text{OH})\text{CHCO}(\text{Ph})$	13
14.	$\text{ThCOCHC}(\text{OH})(\text{Ph})$	13
15.	$\text{PhCOCHC}(\text{OH})(\text{Ph})$	13
16.	$\text{CH}_3\text{COCHC}(\text{OH})(\text{CH}_3)$	13
17.	$\text{PhCOCHC}(\text{OH})(\text{CH}_3)$	14
18.	$\text{PhC}(\text{OH})\text{CHCO}(\text{CH}_3)$	14
19.	$(\text{CCH}_3)\text{C}(\text{OH})\text{CHCO}(\text{CCH}_3)$	14
20.	$(\text{OCH}_3)\text{COCHC}(\text{OH})(\text{CH}_3)$	15
22.	$\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})\text{CHCO}(\text{ThTh})$	15
23.	$\text{CF}_3\text{COCHC}(\text{OH})(\text{ThTh})$	15
24.	$\text{CF}_3\text{COCHC}(\text{OH})(\text{Fu})$	15
25.	$\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})\text{CHCO}(\text{Fu})$	15
Tabelle.....		16

1. $\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})\text{CHCO}(\text{PhNO}_2)$				F	3.705100000	-1.967637000	0.062385000
				F	4.919247000	-0.516226000	-1.063894000
C	-0.866198000	0.501604000	-0.021758000	F	4.896104000	-0.461328000	1.139838000
C	-1.854584000	1.503537000	0.016472000	N	-5.039453000	-0.522608000	0.021921000
C	-1.282603000	-0.843276000	-0.049350000	O	-5.855797000	0.406405000	0.050080000
H	-1.547779000	2.544696000	0.035618000	O	-5.328449000	-1.725832000	0.008485000
H	-0.563680000	-1.654763000	-0.086693000	O	3.340961000	1.583438000	-0.038266000
C	-3.208406000	1.180683000	0.031148000	O	0.877802000	2.143923000	-0.061181000
C	-2.633777000	-1.180564000	-0.037521000	H	2.447087000	2.092818000	-0.055891000
H	-3.970897000	1.952127000	0.062121000	H	1.424324000	-1.138792000	0.038370000
H	-2.953671000	-2.216988000	-0.060767000				
C	-3.584825000	-0.162780000	0.004705000	2. $\text{CF}_3\text{COCHC}(\text{OH})(\text{PhNO}_2)$			
C	0.585305000	0.916036000	-0.031371000	C	-0.853400000	0.448780000	0.075133000
C	1.639123000	-0.081473000	0.002847000	C	-1.810092000	1.450834000	-0.177135000
C	2.950208000	0.319849000	-0.002490000	C	-1.297289000	-0.871689000	0.280013000
C	4.128030000	-0.671735000	0.034248000				

H	-1.484976000	2.473425000	-0.337787000
H	-0.591618000	-1.665406000	0.506159000
C	-3.166222000	1.147690000	-0.232090000
C	-2.652701000	-1.183586000	0.235900000
H	-3.904351000	1.917080000	-0.431388000
H	-3.000713000	-2.196624000	0.407229000
C	-3.574458000	-0.168418000	-0.021097000
C	0.581929000	0.819794000	0.136259000
C	1.637691000	-0.065488000	-0.051007000
C	2.981870000	0.412866000	0.015839000
C	4.152016000	-0.623094000	-0.168232000
F	4.531373000	-1.107897000	1.054418000
F	3.781274000	-1.695155000	-0.935703000
F	5.231110000	-0.051860000	-0.749714000
N	-5.034435000	-0.496262000	-0.061330000
O	-5.820706000	0.434341000	-0.278032000
O	-5.358282000	-1.675662000	0.127733000
O	3.301744000	1.603069000	0.238493000
O	0.810469000	2.110818000	0.366922000
H	1.448561000	-1.104532000	-0.282393000
H	1.826395000	2.198363000	0.361577000

3. $\text{CF}_3\text{COCHC(OH)CF}_3$

C	1.193361000	0.414518000	-0.000034000
C	-0.010841000	-0.241545000	-0.000182000
C	-1.230815000	0.528939000	0.000023000
O	1.329412000	1.732925000	0.000307000
O	-1.271621000	1.771349000	0.000425000
H	-0.039117000	-1.323737000	-0.000560000
C	2.552205000	-0.316572000	-0.000169000
F	3.275043000	0.026994000	-1.101820000
F	3.274018000	0.024811000	1.102893000
F	2.399413000	-1.667017000	-0.001554000
H	0.382830000	2.083780000	0.000381000
C	-2.584443000	-0.282172000	-0.000128000
F	-3.659530000	0.528815000	-0.001261000
F	-2.651724000	-1.090197000	-1.103334000
F	-2.652828000	-1.088567000	1.104210000

4. $\text{CF}_3\text{C(OH)CHCO(Th)}$

C	2.251347000	-1.428725000	-0.000367000
C	1.929101000	-0.076157000	-0.000539000
S	3.379086000	0.893001000	0.000968000
C	4.373288000	-0.503628000	0.000683000
C	3.641680000	-1.672140000	0.000290000
H	1.515578000	-2.226048000	-0.000840000
H	5.453212000	-0.398879000	0.001163000
H	4.090270000	-2.662298000	0.000368000
C	0.615741000	0.585107000	-0.001282000
C	-0.587788000	-0.232350000	-0.000767000
C	-1.811212000	0.377189000	-0.000044000
C	-3.131317000	-0.411436000	0.000507000
F	-3.876606000	-0.109491000	-1.101398000
F	-2.923446000	-1.759586000	0.000551000
F	-3.875793000	-0.109296000	1.102893000
O	-1.988998000	1.691719000	0.000179000

O	0.533666000	1.849311000	-0.000090000
H	-0.535134000	-1.311426000	-0.000745000
H	-1.020411000	2.044544000	-0.000618000

5. $\text{CF}_3\text{COCHC(OH)(Th)}$

C	2.280084000	-1.462000000	-0.000095000
C	1.923414000	-0.118972000	-0.000011000
S	3.347384000	0.891012000	0.000154000
C	4.377518000	-0.477965000	0.000144000
C	3.675803000	-1.664818000	-0.000014000
H	1.561225000	-2.274833000	-0.000225000
H	5.453195000	-0.339734000	0.000240000
H	4.151416000	-2.641708000	-0.000067000
C	0.603060000	0.486079000	-0.000057000
C	-0.589898000	-0.241353000	-0.000072000
C	-1.828894000	0.448920000	0.000034000
C	-3.159219000	-0.384977000	0.000084000
F	-3.904827000	-0.093581000	-1.102670000
F	-2.944240000	-1.738397000	0.000049000
F	-3.904719000	-0.093622000	1.102921000
O	-1.953478000	1.700331000	0.000207000
O	0.584722000	1.819324000	-0.000131000
H	-0.569447000	-1.321719000	-0.000087000
H	-0.410119000	2.059818000	-0.000393000

6. $\text{CF}_3\text{C(OH)CHCO(Ph)}$

C	0.584791000	0.739664000	-0.000005000
C	-0.567355000	-0.145396000	0.001689000
C	-1.827125000	0.391009000	-0.000269000
C	-3.097113000	-0.477237000	0.001308000
F	-3.857378000	-0.224435000	-1.102467000
F	-2.805953000	-1.810140000	0.005463000
F	-3.859350000	-0.218064000	1.102226000
O	-2.080128000	1.689729000	-0.003863000
O	0.408499000	1.993501000	-0.003480000
H	-0.462886000	-1.219394000	0.004697000
H	-1.123359000	2.092395000	-0.004078000
C	1.977257000	0.181955000	0.000050000
C	3.066220000	1.074477000	0.002326000
C	2.248224000	-1.200664000	-0.002463000
C	4.376419000	0.601085000	0.002510000
C	3.560327000	-1.672123000	-0.002594000
C	4.629172000	-0.773969000	0.000047000
H	2.868853000	2.142363000	0.004153000
H	1.444693000	-1.929858000	-0.004871000
H	5.206806000	1.304891000	0.004516000
H	3.747634000	-2.744592000	-0.004802000
H	5.653295000	-1.144220000	0.000071000

7. $\text{CF}_3\text{COCHC(OH)(Ph)}$

C	0.580909000	0.656904000	-0.095996000
C	-0.561082000	-0.134374000	0.022672000
C	-1.848272000	0.466400000	-0.031356000
C	-3.116003000	-0.452100000	0.099128000
F	-3.928548000	-0.297313000	-0.982562000

F	-2.805093000	-1.783530000	0.189822000	C	-1.230390000	0.419033000	0.000073000
F	-3.830057000	-0.126137000	1.213962000	C	-2.588810000	-0.305284000	-0.000226000
O	-2.062016000	1.695511000	-0.173991000	F	-3.317853000	0.032978000	-1.102694000
O	0.467105000	1.974690000	-0.252151000	F	-2.447035000	-1.661224000	0.000174000
H	-0.474735000	-1.199565000	0.176599000	F	-3.318705000	0.033558000	1.101490000
C	1.967540000	0.145709000	-0.048122000	O	-1.349142000	1.740693000	-0.000139000
C	3.034076000	1.052099000	0.110887000	O	1.184120000	1.763417000	-0.000432000
C	2.263362000	-1.227307000	-0.161631000	H	-0.036979000	-1.325590000	0.000616000
C	4.349325000	0.597883000	0.166303000	C	2.562799000	-0.261451000	0.000153000
C	3.580631000	-1.675452000	-0.110207000	H	-0.367879000	2.047593000	-0.000111000
C	4.628638000	-0.766187000	0.057616000	C	2.641828000	-1.154137000	-1.266027000
H	2.823674000	2.113033000	0.198276000	H	1.846791000	-1.904201000	-1.302918000
H	1.470675000	-1.954086000	-0.310723000	H	2.586717000	-0.554519000	-2.180543000
H	5.160127000	1.312210000	0.294938000	H	3.598307000	-1.688762000	-1.274092000
H	3.791373000	-2.738715000	-0.206738000	C	2.642757000	-1.153194000	1.266937000
H	5.657370000	-1.119575000	0.099300000	H	1.847850000	-1.903334000	1.304925000
H	-0.537992000	2.150213000	-0.248566000	H	3.599311000	-1.687689000	1.274762000

8. $\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})\text{CHCO}(\text{CH}_3)$

C	2.178784000	-0.047440000	-0.000140000
C	0.835889000	-0.591129000	0.000126000
C	-0.229644000	0.273065000	0.000616000
C	-1.696025000	-0.194841000	-0.000126000
F	-2.349268000	0.272239000	-1.102474000
F	-1.798318000	-1.554122000	-0.000869000
F	-2.350129000	0.271095000	1.102197000
O	-0.101281000	1.587548000	0.001203000
O	2.369681000	1.200229000	0.000660000
H	0.672279000	-1.661343000	-0.000546000
C	3.365802000	-0.987948000	-0.000801000
H	3.070017000	-2.040002000	-0.007054000
H	3.990473000	-0.784574000	-0.878199000
H	3.983781000	-0.793793000	0.883536000
H	0.934585000	1.707426000	0.001829000

9. $\text{CF}_3\text{COCHC}(\text{OH})(\text{CH}_3)$

C	2.147098000	-0.113628000	0.004441000
C	0.835549000	-0.557345000	0.031414000
C	-0.239632000	0.382535000	0.033709000
C	-1.709405000	-0.179641000	0.007583000
F	-2.161228000	-0.227327000	-1.284482000
F	-1.791013000	-1.450454000	0.513136000
F	-2.554520000	0.602257000	0.720794000
O	-0.097880000	1.624918000	0.019066000
O	2.447345000	1.182808000	-0.013434000
H	0.635797000	-1.621495000	0.050818000
C	3.334922000	-1.022801000	-0.005340000
H	3.038191000	-2.072800000	0.004576000
H	3.943701000	-0.826292000	-0.896054000
H	3.966112000	-0.816405000	0.867386000
H	1.552448000	1.656223000	-0.004354000

10. $\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})\text{CHCO}(\text{CMe}_3)$

C	1.213814000	0.506550000	0.000308000
C	-0.034897000	-0.244864000	0.000419000

C	-1.230390000	0.419033000	0.000073000
C	-2.588810000	-0.305284000	-0.000226000
F	-3.317853000	0.032978000	-1.102694000
F	-2.447035000	-1.661224000	0.000174000
F	-3.318705000	0.033558000	1.101490000
O	-1.349142000	1.740693000	-0.000139000
O	1.184120000	1.763417000	-0.000432000
H	-0.036979000	-1.325590000	0.000616000
C	2.562799000	-0.261451000	0.000153000
H	-0.367879000	2.047593000	-0.000111000
C	2.641828000	-1.154137000	-1.266027000
H	1.846791000	-1.904201000	-1.302918000
H	2.586717000	-0.554519000	-2.180543000
H	3.598307000	-1.688762000	-1.274092000
C	2.642757000	-1.153194000	1.266937000
H	1.847850000	-1.903334000	1.304925000
H	3.599311000	-1.687689000	1.274762000
H	2.588185000	-0.552898000	2.181044000
C	3.744819000	0.724423000	-0.000647000
H	3.733376000	1.369375000	0.881948000
H	4.685747000	0.163871000	-0.000804000
H	3.732702000	1.368733000	-0.883699000

11. $\text{CF}_3\text{COCHC}(\text{OH})(\text{CMe}_3)$

C	1.180686000	0.399806000	0.027611000
C	-0.048175000	-0.240055000	-0.035836000
C	-1.257163000	0.517029000	-0.036043000
C	-2.609738000	-0.289571000	-0.060630000
F	-3.620304000	0.431986000	-0.596376000
F	-2.500134000	-1.452545000	-0.777547000
F	-2.965789000	-0.635225000	1.217946000
O	-1.324364000	1.765864000	0.014508000
O	1.244590000	1.728448000	0.088645000
H	-0.097696000	-1.317643000	-0.087895000
C	2.543327000	-0.294624000	0.018156000
C	2.418625000	-1.830524000	0.018723000
H	1.899455000	-2.200040000	0.908658000
H	1.897584000	-2.203334000	-0.868474000
H	3.420001000	-2.272354000	0.016935000
C	3.332900000	0.151008000	1.277084000
H	2.817086000	-0.152647000	2.194266000
H	4.320681000	-0.321293000	1.273751000
H	3.470148000	1.234197000	1.304304000
C	3.297390000	0.154737000	-1.262732000
H	3.429377000	1.238910000	-1.291006000
H	4.286679000	-0.313882000	-1.287591000
H	2.756878000	-0.149340000	-2.165381000
H	0.279297000	2.041103000	0.075400000

12. $\text{ThCOCHC}(\text{OH})(\text{Th})$

C	1.214649000	-0.527843000	-0.000055000
C	-0.004986000	0.130891000	-0.000008000
C	-1.233605000	-0.611146000	0.000042000
O	1.274277000	-1.862907000	-0.000093000
O	-1.240541000	-1.884752000	0.000074000
H	-0.020896000	1.211122000	-0.000013000

H	0.277946000	-2.141071000	-0.000070000	H	-1.801679000	2.216397000	0.075379000
C	-2.763671000	1.492042000	-0.000027000	C	-2.464257000	0.134382000	0.000387000
C	-2.512420000	0.126742000	0.000036000	C	-1.237956000	-0.676249000	-0.134188000
S	-4.010656000	-0.762860000	0.000101000	C	0.038708000	-0.014534000	-0.088770000
C	-4.933731000	0.683926000	0.000042000	H	0.091253000	1.050778000	0.081731000
C	-4.140688000	1.810085000	-0.000022000	C	1.214798000	-0.735389000	-0.187054000
H	-1.986719000	2.249524000	-0.000081000	C	2.559258000	-0.120727000	-0.094938000
H	-6.017258000	0.634577000	0.000065000	C	2.779981000	1.232894000	-0.410858000
H	-4.533810000	2.823659000	-0.000066000	H	1.965537000	1.847836000	-0.783841000
C	2.776379000	1.519560000	-0.000029000	C	4.048004000	1.794279000	-0.281224000
C	2.500018000	0.159674000	-0.000082000	H	4.202557000	2.841136000	-0.536563000
S	3.981243000	-0.760041000	-0.000197000	C	5.119740000	1.016447000	0.165448000
C	4.931509000	0.667627000	-0.000189000	H	6.108974000	1.458083000	0.271372000
C	4.158768000	1.807893000	-0.000086000	C	4.915183000	-0.331587000	0.467913000
H	2.010828000	2.288671000	0.000051000	H	5.745278000	-0.944934000	0.813091000
H	6.013020000	0.592454000	-0.000262000	C	3.649638000	-0.898761000	0.332587000
H	4.571660000	2.812990000	-0.000059000	H	3.490999000	-1.945834000	0.571718000

13. ThC(OH)CHCO(Ph)

S	-3.984530000	-0.663409000	0.041149000
O	-1.346412000	-1.907186000	-0.311546000
O	1.147231000	-2.071815000	-0.358716000
H	-0.356153000	-2.232504000	-0.365308000
C	-4.836791000	0.814893000	0.220940000
H	-5.917935000	0.806242000	0.301005000
C	-3.993757000	1.904079000	0.243473000
H	-4.338751000	2.928995000	0.348627000
C	-2.637300000	1.534982000	0.112344000
H	-1.825245000	2.254628000	0.102788000
C	-2.451367000	0.164509000	-0.006483000
C	-1.213095000	-0.591362000	-0.146492000
C	0.045826000	-0.005712000	-0.101683000
H	0.127274000	1.055898000	0.078904000
C	1.224821000	-0.809739000	-0.211750000
C	2.572826000	-0.154712000	-0.111096000
C	2.776327000	1.201890000	-0.424398000
H	1.957102000	1.811384000	-0.796017000
C	4.036193000	1.784719000	-0.291952000
H	4.175214000	2.834569000	-0.545140000
C	5.115991000	1.025032000	0.163518000
H	6.096885000	1.483593000	0.278205000
C	4.929599000	-0.326515000	0.466429000
H	5.768130000	-0.923871000	0.819681000
C	3.673633000	-0.913608000	0.320875000
H	3.525818000	-1.964148000	0.553846000

14. ThCOCHC(OH)(Ph)

S	-4.012086000	-0.663092000	0.063728000
O	-1.326725000	-1.937567000	-0.270470000
O	1.194530000	-2.062498000	-0.333293000
H	0.188807000	-2.284810000	-0.334116000
C	-4.836480000	0.835453000	0.219371000
H	-5.917816000	0.852972000	0.302142000
C	-3.974721000	1.909672000	0.222124000
H	-4.300073000	2.943204000	0.310176000
C	-2.625005000	1.509911000	0.097152000

15. PhCOCHC(OH)(Ph)

C	-1.217484000	0.787922000	-0.283683000
C	0.003878000	0.149822000	-0.145851000
C	1.236345000	0.872817000	-0.293915000
O	-1.277519000	2.089555000	-0.567156000
O	1.239744000	2.117631000	-0.544509000
H	0.020167000	-0.886281000	0.159635000
H	-0.281775000	2.365375000	-0.610164000
C	2.537371000	0.144311000	-0.105705000
C	2.657860000	-1.240298000	-0.324171000
C	3.674429000	0.858700000	0.307791000
C	3.874660000	-1.891664000	-0.124547000
C	4.886239000	0.203667000	0.523111000
C	4.991103000	-1.173633000	0.309435000
H	1.807299000	-1.817494000	-0.676218000
H	3.590181000	1.929489000	0.470226000
H	3.951158000	-2.962088000	-0.308526000
H	5.753770000	0.767526000	0.861024000
H	5.937504000	-1.685045000	0.478088000
C	-2.519288000	0.107869000	-0.095029000
C	-2.663539000	-1.277112000	-0.298783000
C	-3.642818000	0.850721000	0.308428000
C	-3.890811000	-1.901155000	-0.088069000
C	-4.866690000	0.221074000	0.527228000
C	-4.995675000	-1.156128000	0.332457000
H	-1.821828000	-1.868588000	-0.648130000
H	-3.542291000	1.920524000	0.464348000
H	-3.987247000	-2.971692000	-0.259408000
H	-5.723121000	0.807752000	0.853633000
H	-5.952606000	-1.646543000	0.501693000

16. CH₃COCHC(OH)(CH₃)

C	-1.206646000	-0.073632000	0.000028000
C	0.010418000	-0.720432000	0.000101000
C	1.244362000	0.023353000	0.000136000
O	-1.285517000	1.257510000	0.000011000
O	1.254139000	1.285770000	0.000040000
H	0.033262000	-1.805777000	0.000093000

H	-0.30209000	1.553361000	0.000071000
C	2.547552000	-0.754712000	-0.000061000
H	2.599499000	-1.408316000	0.880029000
H	2.599786000	-1.407233000	-0.880946000
H	3.401778000	-0.075736000	0.000462000
C	-2.527492000	-0.779379000	-0.000065000
H	-3.107485000	-0.484113000	-0.882528000
H	-2.400934000	-1.863895000	0.000064000
H	-3.107715000	-0.483920000	0.882180000

17. PhCOCHC(OH)(CH₃)

C	0.471368000	0.482083000	-0.171978000
C	1.461597000	-0.538247000	0.052824000
C	2.808148000	-0.239679000	0.006682000
O	0.816335000	1.679212000	-0.409621000
O	3.239938000	0.991364000	-0.257389000
C	3.887057000	-1.250196000	0.248878000
H	3.469274000	-2.234308000	0.471645000
H	4.532342000	-1.326301000	-0.634523000
H	4.519236000	-0.929736000	1.085427000
C	-0.988616000	0.131957000	-0.095379000
C	-1.922545000	1.144456000	0.183654000
C	-1.460747000	-1.178478000	-0.293932000
C	-3.281273000	0.850871000	0.284798000
C	-2.822285000	-1.468216000	-0.207604000
C	-3.736962000	-0.456045000	0.090532000
H	-1.566136000	2.160033000	0.329894000
H	-0.772698000	-1.981302000	-0.543736000
H	-3.990162000	1.643985000	0.516267000
H	-3.169535000	-2.486379000	-0.375507000
H	-4.798835000	-0.684416000	0.168454000
H	2.363709000	1.524559000	-0.375003000
H	1.169347000	-1.550105000	0.302224000

18. PhC(OH)CHCO(CH₃)

C	0.735759000	0.113121000	0.298658000
C	1.853404000	-0.611468000	-0.098429000
C	3.167403000	-0.078206000	0.099195000
O	0.894946000	1.302557000	0.870650000
O	3.349931000	1.054867000	0.643324000
C	4.372532000	-0.877764000	-0.353319000
H	4.096963000	-1.843299000	-0.786269000
H	4.932462000	-0.299970000	-1.098012000
H	5.043514000	-1.043223000	0.497086000
C	-0.668232000	-0.337939000	0.142821000
C	-1.700233000	0.422974000	0.722334000
C	-1.015203000	-1.502486000	-0.569246000
C	-3.031049000	0.030850000	0.598602000
C	-2.347046000	-1.890594000	-0.692499000
C	-3.361506000	-1.126829000	-0.108525000
H	-1.446704000	1.323229000	1.272199000
H	-0.251051000	-2.110769000	-1.043690000
H	-3.813041000	0.633112000	1.057073000
H	-2.595932000	-2.791852000	-1.249785000
H	-4.401716000	-1.431840000	-0.207244000

H	1.936198000	1.422967000	0.887900000
H	1.743696000	-1.587630000	-0.551655000

19. (CCH₃)C(OH)CHCO(CCH₃)

C	-1.222054000	-0.403550000	-0.000289000
C	-0.005677000	0.255110000	-0.000307000
C	1.232679000	-0.473338000	-0.000374000
O	-1.265588000	-1.733573000	-0.000453000
O	1.234696000	-1.740389000	-0.000223000
H	0.004489000	1.332590000	-0.000211000
H	-0.264268000	-2.001750000	-0.000760000
C	2.602257000	0.267215000	-0.000096000
C	-2.593604000	0.279573000	0.000047000
C	2.475571000	1.804739000	-0.001133000
H	1.955669000	2.177369000	-0.889902000
H	1.955168000	2.178564000	0.886839000
H	3.475110000	2.253644000	-0.001133000
C	3.376592000	-0.169704000	1.267328000
H	4.368178000	0.297250000	1.277701000
H	2.851893000	0.140600000	2.178150000
H	3.503029000	-1.254343000	1.298836000
C	3.378201000	-0.171276000	-1.265956000
H	3.504451000	-1.255969000	-1.296116000
H	2.854792000	0.138134000	-2.177829000
H	4.369892000	0.295471000	-1.275518000
C	-3.361034000	-0.171389000	1.269823000
H	-2.832881000	0.139201000	2.177961000
H	-4.355576000	0.287349000	1.284143000
H	-3.481156000	-1.256748000	1.300281000
C	-2.484752000	1.817182000	0.000055000
H	-1.966726000	2.192619000	-0.888156000
H	-3.489505000	2.252130000	0.000230000
H	-1.966422000	2.192606000	0.888095000
C	-3.361700000	-0.171314000	-1.269345000
H	-3.481650000	-1.256687000	-1.299916000
H	-4.356332000	0.287250000	-1.282998000
H	-2.834147000	0.139528000	-2.177746000

20. (OCH₃)COCHC(OH)(CH₃)

C	1.678486000	-0.089265000	0.094631000
C	0.467052000	-0.721009000	0.024389000
C	-0.772626000	0.022301000	0.095791000
O	1.799136000	1.243723000	0.231110000
O	-0.857010000	1.256759000	0.225466000
H	0.424559000	-1.798194000	-0.087588000
H	0.858527000	1.582040000	0.264444000
O	-1.865201000	-0.796535000	0.003802000
C	-3.157195000	-0.146586000	0.069975000
H	-3.285225000	0.367794000	1.027246000
H	-3.273771000	0.571265000	-0.747320000
H	-3.885459000	-0.954421000	-0.026761000
C	2.988514000	-0.809716000	0.031822000
H	3.597202000	-0.410318000	-0.787800000
H	3.548973000	-0.649118000	0.960807000
H	2.843616000	-1.881321000	-0.116770000

21. (OCH₃)C(OH)CHCO(CH₃)optimiseer tot (OCH₃)COCHC(OH)(CH₃)**22. CF₃C(OH)CHCO(ThTh)**

C	-3.808534000	0.305172000	0.017179000
C	-2.535604000	-0.187034000	-0.020843000
C	-1.402919000	0.732115000	0.000664000
O	-4.110276000	1.598260000	0.070086000
O	-1.591945000	1.984186000	0.051656000
H	-2.390539000	-1.256583000	-0.061287000
C	4.651655000	1.187641000	-0.215843000
C	3.889315000	0.035033000	-0.098059000
S	4.943612000	-1.358033000	0.045404000
C	6.355874000	-0.382874000	-0.060475000
C	6.047011000	0.949532000	-0.194577000
H	4.216249000	2.176019000	-0.327069000
H	7.333318000	-0.850180000	-0.015940000
H	6.798948000	1.729006000	-0.278968000
C	0.351831000	-1.158975000	-0.122180000
C	-0.048138000	0.170352000	-0.036506000
S	1.350574000	1.216952000	0.019778000
C	2.450558000	-0.133003000	-0.086316000
C	1.741662000	-1.330377000	-0.150190000
H	-0.338919000	-1.993580000	-0.171800000
H	2.223792000	-2.300146000	-0.228454000
C	-5.047486000	-0.602583000	-0.000237000
F	-5.820569000	-0.391679000	1.103588000
F	-5.816477000	-0.354176000	-1.100290000
F	-4.713939000	-1.925873000	-0.022775000
H	-3.183850000	2.040110000	0.073521000

23. CF₃COCHC(OH)(ThTh)

C	-3.809973000	0.404301000	0.033185000
C	-2.539399000	-0.217578000	-0.024943000
C	-1.383417000	0.571767000	0.009266000
O	-4.001255000	1.646594000	0.109250000
O	-1.474558000	1.900038000	0.098040000
H	-2.463907000	-1.293457000	-0.088692000
H	-2.483453000	2.082481000	0.121437000
C	4.584307000	1.190928000	-0.270407000
C	3.886418000	0.005911000	-0.090297000
S	5.007253000	-1.311836000	0.173082000
C	6.366115000	-0.266401000	0.028178000
C	5.988610000	1.034686000	-0.203603000
H	4.094414000	2.140568000	-0.463695000
H	7.366849000	-0.671421000	0.125418000
H	6.697186000	1.848757000	-0.327476000
C	0.378565000	-1.283846000	-0.174857000
C	-0.040159000	0.036158000	-0.043420000
S	1.338768000	1.103289000	0.060018000

C	2.457612000	-0.220143000	-0.093141000
C	1.771620000	-1.428314000	-0.202301000
H	-0.303720000	-2.123236000	-0.260474000
H	2.272874000	-2.384270000	-0.318875000
C	-5.092651000	-0.497494000	0.002207000
F	-5.849758000	-0.289712000	1.116201000
F	-5.858217000	-0.206020000	-1.087727000
F	-4.805065000	-1.837156000	-0.050410000

24. CF₃COCHC(OH)(Fu)

C	2.290442000	-1.604508000	-0.000125000
C	1.934272000	-0.270757000	-0.002556000
O	3.072281000	0.511462000	-0.005417000
C	4.128103000	-0.347012000	-0.000453000
C	3.707087000	-1.650905000	0.000588000
H	1.618993000	-2.453462000	0.001873000
H	5.106522000	0.115883000	0.000079000
H	4.336049000	-2.532837000	0.002833000
C	0.657507000	0.412871000	-0.002302000
C	-0.561799000	-0.268033000	-0.001535000
C	-1.773412000	0.470384000	0.000684000
C	-3.135045000	-0.314034000	0.000483000
F	-3.868912000	0.003185000	-1.103035000
F	-2.971109000	-1.675253000	0.002048000
F	-3.869863000	0.005458000	1.102661000
O	-1.847329000	1.725018000	-0.001374000
O	0.712750000	1.742526000	0.002258000
H	-0.579604000	-1.349119000	-0.003163000
H	-0.263952000	2.030935000	0.006468000

25. CF₃C(OH)CHCO(Fu)

C	2.253292000	-1.561048000	-0.004641000
C	1.945070000	-0.214303000	0.000027000
O	3.115893000	0.520898000	0.004250000
C	4.137014000	-0.379432000	0.000676000
C	3.666581000	-1.665963000	-0.002618000
H	1.553605000	-2.386779000	-0.008711000
H	5.134745000	0.041258000	0.002702000
H	4.260067000	-2.572571000	-0.004852000
C	0.675486000	0.521197000	0.000732000
C	-0.554435000	-0.258058000	0.000648000
C	-1.755635000	0.392418000	0.001493000
C	-3.103233000	-0.348047000	0.002734000
F	-3.838113000	-0.019646000	-1.098549000
F	-2.943200000	-1.703099000	0.002382000
F	-3.835910000	-0.019899000	1.105608000
O	-1.885925000	1.713597000	0.001052000
O	0.649319000	1.784157000	-0.001073000
H	-0.534783000	-1.338937000	0.000905000
H	-0.907576000	2.033668000	-0.001857000

TABELLE

26. Tabel S 1. B3LYP/6-311G (d,p) energietoë van 1 – 15

No	R1 en R2	isomeer	gas	E_{rel} (eV)	E_{LOMO} (eV)	E_{LOMO} , Boltzmann (eV)	CH_3CN	E_{rel} (eV)	E_{LOMO} (eV)	E_{LOMO} , Boltzmann (eV)
			E (a.e.)				E (a.e.)			
1	CF ₃ , PhNO ₂	enol-CF ₃	-1040.035539	0.02	-3.511	-3.565	-1040.045257	0.04	-3.343	-3.398
		enol-PhNO ₂	-1040.036274	0.00	-3.590		-1040.046752	0.00	-3.409	
2	CF ₃ , CF ₃	-	-941.496651	---	-3.153	-3.153	-941.501474	---	-2.907	-2.907
3	CF ₃ , Th	enol-CF ₃	-1156.247904	0.00	-2.711	-2.765	-1156.254830	0.01	-2.668	-2.735
		enol-Th	-1156.247530	0.01	-2.844		-1156.255067	0.00	-2.787	
4	CF ₃ , Ph	enol-CF ₃	-835.483274	0.03	-2.628	-2.721	-835.489262	0.05	-2.612	-2.715
		enol-Ph	-835.484281	0.00	-2.753		-835.490952	0.00	-2.732	
5	CF ₃ , CH ₃	enol-CF ₃	-643.701043	0.05	-2.238	-2.330	-643.706499	0.07	-2.142	-2.288
		enol-CH ₃	-643.702966	0.00	-2.342		-643.708919	0.00	-2.299	
6	CF ₃ , CMe ₃	enol-CF ₃	-761.672692	0.04	-2.192	-2.267	-761.677508	0.05	-2.149	-2.289
		enol-CMe ₃	-761.674320	0.00	-2.280		-761.679411	0.00	-2.308	
7	Th, Th	-	-1370.993056	---	-2.417	-2.417	-1371.002377	---	-2.548	-2.548
8	Th, Ph	enol-Th	-1050.228521	0.04	-2.360	-2.336	-1050.237007	0.05	-2.498	-2.485
		enol-Ph	-1050.230026	0.00	-2.331		-1050.238684	0.00	-2.483	
9	Ph, Ph	-	-729.465414	---	-2.256	-2.256	-729.473250	---	-2.414	-2.414
10	CH ₃ , CH ₃	-	-345.903104	---	-1.339	-1.339	-345.908716	---	-1.432	-1.432
11	Ph, CH ₃	enol-CH ₃	-537.684845	0.00	-1.967	-1.975	-537.691531	0.00	-2.106	-2.106
		enol-Ph	-537.683698	0.03	-2.000		-537.690433	0.03	-2.104	
12	CMe ₃ , CMe ₃	-	-581.844868	---	-1.446	-1.446	-581.849163	---	-1.571	-1.571
13	CH ₃ , OCH ₃	enol-CH ₃	-421.153170	0.00	-0.952	-0.952	-421.158573	0.00	-1.081	-1.081
		enol-OCH ₃	-421.139090	0.38	-0.956		-421.145392	0.36	-1.108	
14	CF ₃ , ThTh	enol-CF ₃	-1708.122729	0.00	-2.822	-2.874	-1708.131062	0.01	-2.821	-2.883
		enol-ThTh	-1708.122426	0.01	-2.945		-1708.131369	0.00	-2.927	
15	CF ₃ , Fu	enol-CF ₃	-833.260664	0.01	-2.584	-2.667	-833.268992	0.02	-2.568	-2.657
		enol-Fu	-833.260910	0.00	-2.731		-833.269640	0.00	-2.702	

27. Tabel S.2. OLYP/TZP energietoë van 1 – 15

No	R1 en R2	isomeer	gas E (eV)	E _{rel} (eV)	E _{LOMO} (eV)	E _{LOMO, Boltzmann} (eV)	CH ₃ CN E (eV)	E _{rel} (eV)	E _{LOMO} (eV)	E _{LOMO, Boltzmann} (eV)
1	CF ₃ , PhNO ₂	enol-CF ₃ enol-PhNO ₂	-150.04 -150.09	0.05 0.00	-4.249 -4.284	-4.280	-150.41 -150.49	0.09 0.00	-3.921 -3.921	-3.921 -3.921
2	CF ₃ , CF ₃	-	-86.20	---	-4.060	-4.060	-86.40	---	-3.546	-3.546
3	CF ₃ , Th	enol-CF ₃	-114.34	0.02	-3.425	-3.501	-114.57	0.06	-3.175	-3.244
4	CF ₃ , Ph	enol-Th enol-CF ₃	-114.36 -135.37	0.00 0.06	-3.530 -3.405	-3.474	-114.62 -135.55	0.00 0.09	-3.252 -3.200	-3.265
5	CF ₃ , CH ₃	enol-Ph enol-CF ₃	-135.43 -85.61	0.00 0.07	-3.481 -3.226	-3.202	-135.64 -85.80	0.00 0.09	-3.267 -2.971	-2.967
6	CF ₃ , CMe ₃	enol-CH ₃ enol-CF ₃ enol-CMe ₃	-85.68 -133.02 -133.09	0.00 0.06 0.00	-3.201 -3.066 -3.110	-3.106	-85.89 -133.17 -133.24	0.00 0.08 0.00	-2.967 -2.884 -2.972	-2.968
7	Th, Th	-	-142.33	---	-3.019	-3.019	-142.60	---	-2.983	-2.983
8	Th, Ph	enol-Th enol-Ph	-163.37 -163.41	0.03 0.00	-2.995 -2.964	-2.970	-163.65 -163.61	0.00 0.03	-2.955 -2.966	-2.957
9	Ph, Ph	-	-184.45	---	-2.898	-2.898	-184.65	---	-2.917	-2.917
10	CH ₃ , CH ₃	-	-84.98	---	-2.209	-2.209	-85.18	---	-2.234	-2.234
11	Ph, CH ₃	enol-CH ₃ enol-Ph	-134.72 -134.72	0.00 0.00	-2.664 -2.664	-2.664	-134.92 -134.91	0.00 0.01	-2.687 -2.690	-2.688
12	CMe ₃ , CMe ₃	-	-179.75	---	-2.202	-2.202	-179.87	---	-2.297	-2.297
13	CH ₃ , OCH ₃	enol-CH ₃ enol-OCH ₃	-91.44 -91.00	0.00 0.44	-1.834 -1.993	-1.834	-91.63 -91.00	0.00 0.63	-1.871 -2.025	-1.871
14	CF ₃ , ThTh	enol-CF ₃ enol-ThTh	-159.05 -159.10	0.05 0.00	-3.466 -3.569	-3.554	-159.31 -159.39	0.08 0.00	-3.239 -3.311	-3.308
15	CF ₃ , Fu	enol-CF ₃ enol-Fu	-116.81 -116.84	0.04 0.00	-3.367 -3.473	-3.454	-117.09 -117.14	0.05 0.00	-3.152 -3.230	-3.221

28. Tabel S 3. MESP potensiaal op O van B3LYP/6-311G(d,p) geoptimiseerde geometrieë van die gereduseerde 1 – 15.

No	R1	R2	isomeer	MESP Potensiaal	
				O-enol	O _{CO}
1	CF ₃	Ph-NO ₂	enol-CF ₃	-22.468	-22.52
			enol-PhNO ₂	-22.468	-22.52
2	CF ₃	CF ₃		-22.522	-22.58
3	CF ₃	Th	enol-CF ₃	-22.515	-22.58
			enol-Th	-22.512	-22.57
4	CF ₃	Ph	enol-CF ₃	-22.521	-22.58
			enol-Ph	-22.518	-22.57
5	CF ₃	CH ₃	enol-CF ₃	-22.548	-22.61
			enol-CH ₃	-22.549	-22.61
6	CF ₃	tBu	enol-CF ₃	-22.541	-22.60
			enol-tBu	-22.542	-22.60
7	Th	Th		-22.515	-22.57
8	Ph	Th	enol-Th	-22.519	-22.57
			enol-Ph	-22.520	-22.57
9	Ph	Ph		-22.524	-22.58
10	CH ₃	CH ₃		-22.577	-22.64
11	CH ₃	Ph	enol-CH ₃	-22.538	-22.60
			enol-Ph	-22.537	-22.59
12	CMe ₃	CMe ₃		-22.561	-22.62
13	OCH ₃	CH ₃	enol-CH ₃	-22.567	-22.62
			enol-OCH ₃	-22.566	-22.63
14	CF ₃	ThTh	enol-CF ₃	-22.487	-22.55
			enol-ThTh	-22.486	-22.54
15	CF ₃	Fu	enol-CF ₃	-22.529	-22.59
			enol-Fu	-22.527	-22.58