

Die metatese van alkyne

H.C.M. Vosloo

Departement Chemie, Potchefstroomse Universiteit vir Christelike Hoër Onderwys (Vaaldriehoekkampus), Posbus 1174, Vanderbijlpark 1900

J.A.K. du Plessis*

Departement Chemie, Potchefstroomse Universiteit vir Christelike Hoër Onderwys, Potchefstroom 2520

Ontvang 23 November 1990; aanvaar 28 Januarie 1991

UITTREKSEL

Die alkynmetatesereaksie is 'n direkte gevolg van navorsing oor die bekende en intensief bestudeerde alkeen- of olefin-metatesereaksie. Ongelukkig is hierdie reaksie nie so intensief bestudeer soos die alkeenmetatesereaksie nie, hoofsaaklik weens 'n gebrek aan aktiewe katalisatorsisteme. In die alkynmetatesereaksie word die koolstof-koolstof-trippebindings gebreek en herraangskik om 'n herverspreiding van alkylidengroepe te lewer. 'n Oorsig van die reaksie word onder die volgende hoofde gegee: Historiese ontwikkeling en toepassings

Aktiewe katalisatore (beide homogeen en heterogeen)

Kokatalisatore

Alkynsubstrate

Oplosmiddels en

Die verskillende meganisme wat vir alkynmetatese voorgestel is, nl. die paarsgewyse meganisme, die Diels-Alder-meganisme en die metaalkarbbyn-meganisme.

ABSTRACT

The metathesis of alkynes

The alkyne metathesis reaction is a direct result of the known and intensively studied alkene or olefin metathesis reaction. Unfortunately this reaction was never studied as intensively as the alkene metathesis reaction, mainly because of a lack of active catalytic systems. In the alkyn metathesis reaction the carbon-carbon triple bonds are broken and rearranged to give a redistribution of alkylidyne groups. A review of the reaction is given under the following headings:

Historical development and applications

Active catalysts (both homogeneous and heterogeneous)

Cocatalysts

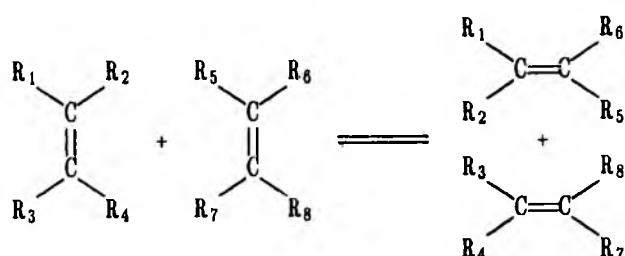
Alkyne substrates

Solvents and

The different mechanisms proposed for alkyne metathesis i.e. the pairwise mechanism, the Diels-Alder mechanism and the metal carbyne mechanism.

1. HISTORIESE OORSIG EN INLEIDING

Die termiese metatese van onversadigde organiese verbindings is reeds in 1931 waargeneem toe Schneider en Frolich¹ propeen by 725° C na eteen en buteen omgeskakel het. Die eerste katalytiese metatesereaksie van alkene is egter eers in 1964 deur Banks en Bailey² ontdek toe propeen in die teenwoordigheid van Mo(CO)₆.Al₂O₃ by 160° C metateseprodukte gelewer het. Hierdie ontdekking het daar toe aanleiding gegee dat 'n groot aantal aktiewe metatesekatalisatorsisteme ontwikkel is, en dat die metatese van alkene in dringend ondersoek is.^{3,4} Rooney en Stewart⁵ het die alkeenmetatesereaksie as 'n transalkilideneringsproses gedefinieer. Dit is 'n proses waarin koolstof-koolstof-dubbelbindings gebreek en herraangskik word om 'n statistiese herverspreiding van alkylideengroepe (R₁R₂C:) te lewer sodat ewewigkonsentrasiës van reagense en produkte bereik word. Dit kan soos volg voorgestel word:



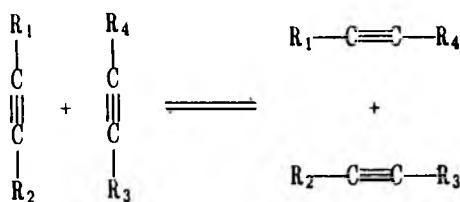
'n Wye verskeidenheid oorgangsmetaalverbindings kataliseer die metatese van alkene, maar molibdeen, wolfram en renium is die drie oorgangsmetale wat verreweg die aktiefste in klassieke katalisatorsisteme is.^{3,4} Die meeste van hierdie katalisatore het egter 'n gesikte Lewis-suur as kokatalisator nodig.

In 1968 is die metatese van alkyne die eerste keer deur Pennella *et al.*⁶ waargeneem. Hulle het die heterogene alkeenmetatesekatalisatorsisteem, WO₃.SiO₂, gebruik om die metatese van 2-pentyn by 350° C te laat plaasvind. Die reaksie was egter relatief stadig met alkynoligomeri-

*Outeur aan wie korrespondensie gerig kan word.

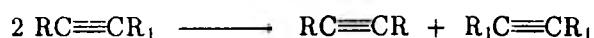
sasie as 'n newereaksie. In 1974 is die eerste homogene katalisatorsisteem vir alkynmetatese deur Mortreux en Blanchard⁷ ontdek toe $\text{Mo}(\text{CO})_6$, 'n oormaat fenolreagens (resorsinol, fenol of α -naftol), p -toliefenielasetileen en dekalien vir 3 ure saam in 'n verseëerde vakuumbuis by 160° C verhit is.

Met behulp van ^{13}C ^{8,9} en ^{14}C -isotoopmerking¹⁰ is vastgestel dat die alkynmetatesereaksie die uitruiling van alkylidynsgroepe ($\text{RC}=\text{C}^+$), met ander woorde 'n transalkilidynersingsproses, behels. Die definisie van Rooney en Stewart, aangepas vir alkyne, geld dus ook vir die alkynmetatesereaksie. Dit kan soos volg voorgestel word:

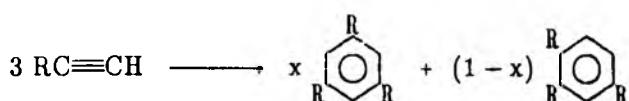


Van die wye verskeidenheid alkyne wat ondersoek is, word produktiewe metatese³ egter slegs by digesubstitueerde of interne alkyne waargeneem, terwyl monogesubstitueerde of terminale alkyne hoofsaaklik siklotrimerisasie^{10,11} of polimerisasie³ ondergaan. Die reaksies van alkyne met metatesekatalisatorsisteme kan dus in drie kategorieë ingedeel word:

(1) alkynmetatese



(2) alkynsiklotrimerisasie

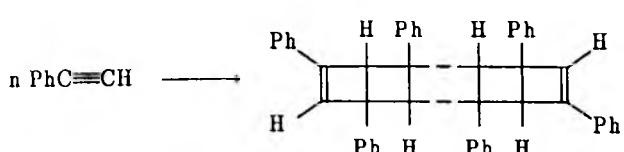


(3) alkynpolimerisasie

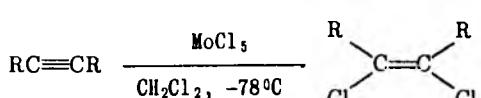


Behalwe bovenoemde reaksies word die volgende reaksies ook deur metatesekatalisatore gekataliseer:

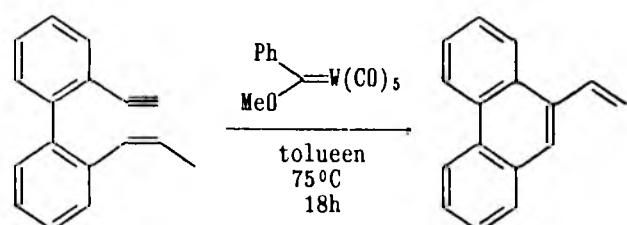
(1) leerpolimerisasie van fenielasetileen¹²



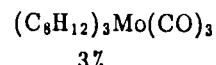
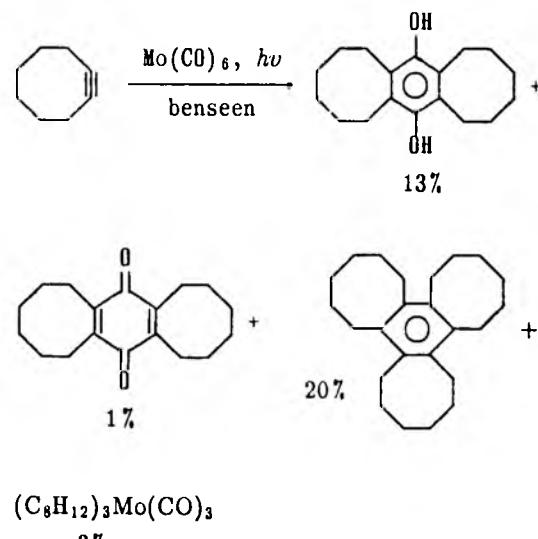
(2) halogenering van alkyne¹³



(3) molekulêre herraangskikking¹⁴

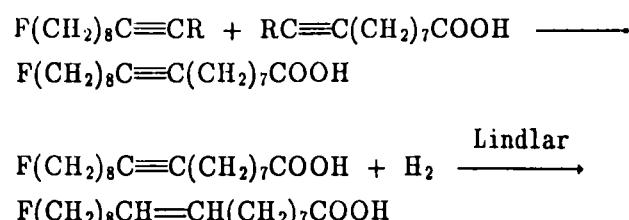


(4) fotochemiese reaksies van siklo-oktyn¹⁵



(5) Hoëtemperatuur (> 100° C) Friedel-Crafts-asilering en -alkilering van aromate met $\text{Mo}(\text{CO})_6$ of $(\text{tolueen})\text{Mo}(\text{CO})_3$ -haloalkaanverbindingmengsels.¹⁶

Die bestudering van die alkynmetatesereaksie is nog nie naastenby so omvattend en deeglik gedoen soos in die geval van alkeenmetatese nie, sodat min toepassings van alkynmetatese bekend is. 'n Betekenisvolle toepassing is die sintese van stereospesifieke feromone soos byvoorbeeld ω -fluoro-oleïensuur¹⁷, 'n komponent van die vrug van die *Dichapetalum toxicarium*-struik wat as rottegif gebruik word. ω -Fluoro-oleïensuur kan berei word deur die kruismetatese van gefunksionaliseerde alkyne¹⁸ gevvolg deur selektiewe hidrogenering¹⁹ van die metateseproduk:



As gevolg van die afwesigheid van aktiwiteit ten opsigte van gefunksionaliseerde alkene en selektiwiteit ten opsigte van E/Z-isomerie kan alkeenmetatese nie vir hierdie sintese gebruik word nie.²⁰

Verdere toepassings van alkynmetatese kom in die polimerisasieveld voor, maar dit is onduidelik of die meganisme wat hier ter sprake is, dié van metatese is.²¹

2. KATALISATORE

Metatesekatalisatore kan in drie hoofklasse verdeel word:²²

- (1) Ziegler-Natta-tipe sisteme
- (2) ondersteunde oorgangsmetaaloksiedes en -karboniele
- (3) ander oorgangsmetaalverbindings

Alkynmetatese word egter slegs deur katalisatore uit klasse (2) en (3) gekataliseer en dan hoofsaaklik katalisatore gebaseer op die Groep VI-oorgangsmetale molibdeen en wolfram. Groep VI-oorgangsmetaalverbindings wat die metatese van alkyne kataliseer, kan verder in twee subklasse verdeel word:

- (1) metaalkarboniele en derivate
- (2) metaalkarbyne

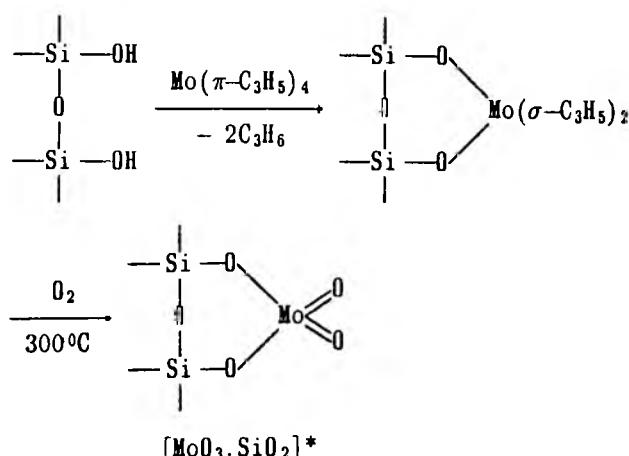
Net soos in die geval van alkeenmetatese is aanvanklik van heterogene katalisatorsisteme gebruik gemaak om die alkynmetatesereaksies te kataliseer en het 'n klemverskuiwing plaasgevind met die ontdekking van die eerste homogene sisteem. Heelwat meer homogeen as heterogene sisteme is daarom dus bekend.³ Terwyl wolframverbindings die volopste en waarskynlik belangrikste groep alkeenmetatesekatalisatore is, is molibdeenverbindings waarskynlik die belangrikste vir alkynmetatese. Molibdeen- en wolframverbindings is egter nie die enigste aktiewe alkynmetatesekatalisatore nie, enkele renium-katalisatore is ook bekend.²³

2.1 Heterogene katalisatorsisteme

Die heterogene $\text{WO}_3\cdot\text{SiO}_2$ -sisteem⁶ is die eerste alkynmetatesekatalisator wat in 'n vastebedreaktor by 350°C 2-pentyn na 2-butyn en 3-heksyn omgeskakel het. Die omskakeling het met 53% selektiwiteit plaasgevind. Geen metatese is waargeneem indien slegs SiO_2 gebruik is nie. Die $\text{MoO}_3\cdot\text{SiO}_2$ -sisteem is ook ondersoek.¹⁰ 2-Heksyn het 40% metateseprodukte gelewer, terwyl propyn slegs 90% siklotrimerisasie ondergaan het. Propyn inhibeer ook die metatesereaksie van 2-heksyn indien dit by die reaksiemengsel gevoeg word. Daar is ook gevind dat die $\text{Mo}(\text{CO})_6\cdot\text{SiO}_2$ -sisteem,^{9, 11} wat voorheen vir alkeenmetatese gebruik is, die metatese van 2-heksyn by 220°C kataliseer.

Mortreux *et al.*⁹ het gepoog om die aktiwiteit en selektiwiteit van die $\text{MoO}_3\cdot\text{SiO}_2$ -sisteem te verhoog deur die bereidingsmetodes te verbeter. Daar is gevind dat die aktiwiteit tot 52% en die selektiwiteit tot 73% toeneem indien die MoO_3 -inhoud na 30% verhoog word. Die selektiwiteit van die $\text{Mo}(\text{CO})_6\cdot\text{SiO}_2$ -sisteem is ook met voorafbehandeling verhoog.⁹ Met behulp van infrarooispektroskopie²⁴ is aangetoon dat die karbonielgroepe tydens die voorafbehandeling verdwyn en dat die aktiewe katalisator 'n molibdeenoot in 'n hoë oksidasietoestand as die nultoestand is. Na aanleiding hiervan is 'n hipotese gepostuleer⁹ dat maksimum aktiwiteit verkry kan word deur 'n impregnasiemetode te gebruik wat die afsetting van 'n uniforme monolaag Mo-atome toelaat. Hierdie monolaag is langs Si-O-Mo-bindings aan die ondersteunersmateriaal gebind. Die hipotese is bevestig deur die bereiding van 'n koördinasiekatalisator wat na oksidasie monolaag spe-

sies lewer:²⁵



Die geoksideerde produk is vir $\text{MoO}_3\cdot\text{SiO}_2$ - en $\text{MoO}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ -sisteme gepostuleer.²⁶ Die volgende verhoogde selektiwiteit is waargeneem:

geimpregneerde- $\text{MoO}_3\cdot\text{SiO}_2$	75–80%
$\text{Mo}(\alpha\text{-C}_3\text{H}_5)\cdot\text{SiO}_2$	85–90%
$[\text{MoO}_3\cdot\text{SiO}_2]^*$	95–100%

Die aktiewe katalisator blyk dus die monolaagspesie, $[\text{MoO}_3\cdot\text{SiO}_2]^*$, te wees wat van enige ongewenste aktiewe posisies, veral in dié wat tot siklotrimerisasie aanleiding gee, vry is en by lae Mo-bevattende katalisatore voorkom.^{9, 10}

Ten slotte, 'n $\text{CoO}\cdot\text{MoO}_3\cdot\text{SiO}_2$ -sisteem is voorgestel wat die metatesereaksie van terminale alkyne kataliseer.⁵ Fenielasetileen het by 'n temperatuur van 400°C en 'n ruimtesnelheid van 6 h^{-1} $\text{MoO}_3\cdot\text{SiO}_2$ wat 1% CoO bevat 30–40% difenielasetileen gelewer. Met verlaging van die ruimtesnelheid is slegs polimerisasie waargeneem, terwyl 'n verhoging in die ruimtesnelheid en temperatuur ($500\text{--}550^\circ\text{C}$) 60–70% defenielasetileen tot gevolg gehad het.

2.2 Metaalkarboniel- en -afgeleide katalisatorsisteme

Die eerste en waarskynlik bekendste katalisator vir alkynmetatese is $\text{Mo}(\text{CO})_6$.^{3, 5, 7, 21} $\text{Mo}(\text{CO})_6$ kataliseer slegs die metatese van interne alkyne en dan alleenlik indien 'n oormaat van 'n fenoliese kokatalisator teenwoordig is. Temperatuur waarby hierdie sisteme effektiief is, is heelwat laer as dié van heterogene sisteme, naamlik $110\text{--}160^\circ\text{C}$ in plaas van 350°C .^{3, 21} Tipiese resultate is 55% aktiwiteit en 88% selektiwiteit.

Verskeie $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -afgeleide katalisatore is ook ondersoek:

- $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Mo}(\text{CO})_5$,²⁷ $[\text{Bu}_4\text{N}]^+[\text{Mo}(\text{CO})_5]^-$,²⁷
- $\text{trans-}[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$,²⁸ (norbornadien) $\text{Mo}(\text{CO})_4$,²⁷
- $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$,^{28, 29} $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$,²⁸
- $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$,²⁸
- $(1, 3, 5\text{-sikloheptatrienyl})\text{Mo}(\text{CO})_3$,²⁷
- $cis-[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2]$,²⁸
- $(1, 3\text{-sikloheksadienyl})_2\text{Mo}(\text{CO})_2$,²⁷
- $\text{Mo}(\text{acac})_3$,²⁷ $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$,^{18, 27} $\text{OMo}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$,²⁷ en $\text{MO}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{py})_2$.²⁷

Die metateseaktiwiteit van bogenoemde katalisatore wissel van uitstekend (relatief tot $\text{MO}(\text{CO})_6$) tot baie swak. $\text{Mo}(\text{CO})_6\text{L}_3$ -katalisatore ($\text{L}=\text{NH}_3$ of MeCN) benodig geen fenoliese kokatalisator nie.²⁹

$\text{W}(\text{CO})_6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OH-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ kataliseer nie die alkyn-metatesereaksie nie,²⁹ terwyl slegs van een $\text{W}(\text{CO})_6$ -derivaat, naamlik $\text{W}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$, melding gemaak word, wat 'n swak katalisator vir alkynmetatese is.²⁷

2.3 Metaalkarbynkatalisatorsisteme

'n Belangrike ontwikkeling op die gebied van metatesekatalisatore was die ontdekking van metaalkarbyn- of alkildynkomplekse. Daar word tussen twee tipes onderskei:

(1) Fischer-tipe,³⁰ $\text{X}(\text{CO})_4\text{M}\equiv\text{CR}$ met $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ en $\text{M}=\text{W}, \text{Mo}$, $\text{R}=\text{alkiel- of arielgroep}$; en

(2) Schrock-tipe,³¹ $(\text{RO})_3\text{M}\equiv\text{CBu}^t$, $\text{R}=\text{alkiel- of arielgroep}$ en $\text{M}=\text{W}, \text{Mo}$.

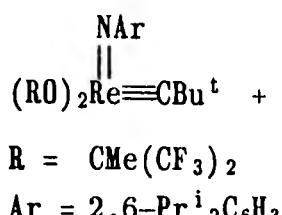
Hierdie ontdekings was belangrik, veral in die lig daarvan dat 'n metaalkarbynmechanisme vir alkynmetatese voorgestel is.³² Die Fischer-tipe metaalkarbyne is egter nie aktiewe metatesekatalisatore nie.³³ Sommige van die Schrock-tipe metaalkarbyne is egter uiters aktiewe katalisatore vir die metatese van interne alkyne (byvoorbeeld wanneer $\text{M}=\text{W}$ en $\text{OR}=\text{OBu}^t$),³¹ terwyl ander (byvoorbeeld $\text{W}(\text{CBu}^t)(\text{O}-2,6-\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3$) met interne alkyne reageer om metallasiklobutadienkomplekse van die tipe $\text{M}(\text{C}_3\text{R}^1_3)(\text{OR})_3$ te lewer. Laasgenoemde verbinding is egter swak katalisatore as gevolg van 'n stadige tempobeperkende verlies van alkyne vanuit die WC_3 -ring om $\text{W}(\text{CR}^1)(\text{OR})_3$ -komplekse te lewer.³⁴

Die volgende Schrock-tipe metaalkarbynkomplekse is aktiewe metatesekatalisatore:

$(\text{RO})_3\text{W}\equiv\text{CBu}^t$,³³ ($\text{R}=\text{Bu}^t, 2,6-\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}(\text{CF}_3)_2, \text{CCH}_3(\text{CF}_3)_2; \text{Cl}_3(\text{Et}_2\text{PO})\text{W}\equiv\text{CBu}^t$;³⁵ $\text{Cl}_3(\text{Me}_3\text{P})_3\text{W}\equiv\text{CBu}^t$;³⁵ $[\text{Et}_4\text{N}]^+[\text{Cl}_4\text{W}\equiv\text{CBu}^t]$ ³⁵ en $(\text{Pr}_2\text{N})_3\text{W}\equiv\text{CBu}^t$.³⁶

Die gebruik van hierdie wolframkarbynkomplekse hou beslislike voordele as katalisatore vir die alkynmetatesereaksie in:

- (1) Geen fenoliese kokatalisator is nodig nie.
- (2) Die meeste metatesereaksies vind by kamertemperatuur plaas.
- (3) Hoë metateseaktiwiteit (word toegeskryf aan die hoë oksidasietoestand (+6) waarin wolfram verkeer).³⁴
- (4) Ewewig word vinnig bereik. Veral die 10 min. vir die $(\text{Bu}^{\prime}\text{O})_3\text{W}\equiv\text{CBu}^t/\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}/3\text{-heksyn-sisteem}$ is indrukwekkend.³⁵



Die tempo van die metatesereaksies wat deur metaalkarbyne gekataliseer word, hang veral van twee veranderlikes af:^{31b}

(1) Keuse van die oorgangsmetaal.

Die tempo van die metatesereaksie neem drasties af met molibdeenkarbyne.³⁷

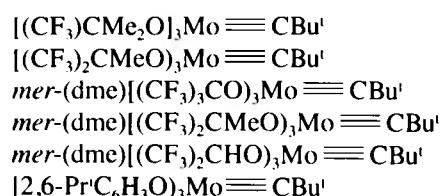
(2) Keuse van die alkoksiedligand.

Groot alkoksiedligande is in alle gevalle nodig om die deaktivering van die oorgangsmetale deur oorbruggende alkoksiedligande te voorkom.³¹ Een geval is ook bekend waar die verandering van die alkoksiedligand 'n verandering in die meganisme, van 'n tempobeperkende dissosiasie van die alkyn vanaf die metallasikliese verbinding na 'n assosiatiewe reaksie tussen die metallasikliese verbinding en die alkyn, teweeggebring het.³⁸

'n Verskeidenheid molibdeenkarbynkomplekse van die Schrock-tipe is berei in 'n poging om te bepaal of Mo(VI) alkildynkomplekse die aktiewe spesies in die molibdeensisteme is.³⁹ Aanvanklik is molibdeenkarbyne soos die aktiewe wolframkarbyne, $(\text{RO})_3\text{W}\equiv\text{CBu}^t$, berei en vir alkynmetateseaktiwiteit getoets:⁴⁰ $(\text{Bu}^{\prime}\text{O})_3\text{Mo}\equiv\text{CBu}^t$ het geen metateseaktiwiteit vertoon nie, terwyl $(\text{Pr}^{\prime}\text{O})_3\text{Mo}\equiv\text{CBu}^t$ en $(\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{O})_3\text{Mo}\equiv\text{CBu}^t$ polimere gevorm het. Laasgenoemde twee het wel aanvanklik metateseprodukte opgelewer wat later moontlik deur die polimere verbruik is.⁴⁰ Die swak metateseaktiwiteit van bogenoemde sisteme is soos volg verklaar:^{39, 40}

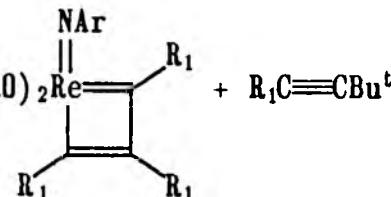
- (1) Groot alkoksiedgroepe is nodig om polimerisasie te voorkom en
- (2) Mo(VI) is baie minder elektrofilies as W(VI) .

Molibdeenkarbyne is toe berei waarin bogenoemde eienskappe uitgeskakel is deur van groot elektronentrekkende alkoksiedligande gebruik te maak:⁴⁰



Al hierdie molibdeenkarbynkomplekse kataliseer die metatese van alkyne teen omsettingsnelhede wat wissel van minder as 1 min. tot 30 min.

Ten spyte daarvan dat reniumkatalisatore bekende alkeen-metatesekatalisatore is, is hulle onbekend in alkynmetatese. 'n Renium(VII)monoimido-*bis*-alkoksineopentilidynkompleks is egter berei wat by 25°C vinnig met verskeie interne alkyne reageer om metateseprodukte en 'n renasiklobutadienkompleks te lewer:²³

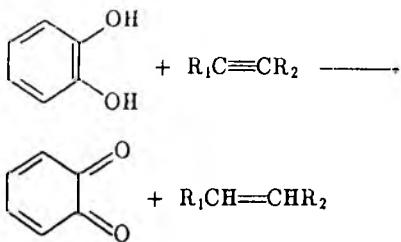


3. KOKATALISATORE

Die meeste alkynmetatesekatalisatore het 'n oormaat fenoliese kokatalisator nodig om aktief vir alkynmetatese te wees. Verskeie fenoliese verbindings word suksesvol gebruik:^{3, 21}

C_6H_5OH , $Cl^mC_6H_4OH$, $Br^pC_6H_4OH$, resorsinol en α -naftol.

Sekere fenoliese verbindings, kinol en katesjol, onderdruk alkynmetatese moontlik deur die vorming van kinone:²⁸



Verskeie sisteme is aktief in die afwesigheid van 'n fenoliese kokatalisator:

$Mo(CO)_3L_3$ ($L=NH_3$, MeCN),²⁸ metaalkarbyne^{23, 30-40}

Fenolverbindings aktiveer slegs alkynmetatese en nie alkeenmetatese nie.^{3, 41} Lewissure is nodig om aktiewe alkeenmetatesekatalisatore te lewer. Enkele katalisatore vir alkynmetatese het egter bo en behalwe 'n fenol ook 'n Lewissuur nodig:²⁷

$MoO_2(acac)_2-Et_3Al-C_6H_5OH$ en $MoO(OPh)_4-Et_3Al-C_6H_5OH$

Slegs 'n beperkte aantal Lewissure gee effektiewe mengsels:

$AlMe_3$, $AlBu'_3$, $HAIBu'_2$, $AlEt_3$, terwyl Et_2AlCl , $EtAlCl_2$, $ZnEt_2$, $SnMe_4$, $NaBH_4$ en $LiAlH_4$ totaal onaktief is.²⁷

4. ALKYNSUBSTRATE

Slegs interne alkyne, op enkele uitsonderings na, ondergaan metatese.^{3, 21} 'n Groot verskeidenheid interne alkyne ondergaan metatese:³

2-pentyne,^{6, 41} 2-heksyn,^{9, 10} 3-heptyn,^{9, 35, 42, 44} 4-nonyn,^{27, 42, 43} 1-feniel-1-butyn,^{9, 35, 42, 44} 1-feniel-1-pentyne,⁸ p-tolielfenielasetileen,^{7, 28, 36, 42, 43} en 3-heksyn en difenielasetileen.^{35, 44}

In teenstelling met die swak aktiwiteit en selektiwiteit van gefunksionaliseerde alkene ten opsigte van metatese ondergaan gefunksionaliseerde alkyne geredelik metatese.¹⁸ Die metatese van gefunksionaliseerde alkyne hou verskeie voordele in:¹⁸

- (1) hoë selektiwiteit en aktiwiteit;
- (2) geen isomerisasie van substrate en produkte kom voor nie; en
- (3) Die trippelbinding kan met behulp van selektiewe hidrogenering¹⁹ verwyder word om spesifiek E- of Z-alkene te lewer.

Verskeie gefunksionaliseerde alkyne het metatese sukses

vol ondergaan:

$Cl(CH_2)_3C \equiv CEt$,¹⁸ $CH_2 = CHCH_2C \equiv CBu$ (slegs die trippelbinding het metatese ondergaan)¹⁸ en $C_6H_5C \equiv C(CH_2)_2X$ ($X=OH$, $OCOCH_3$, Br , $COOCH_3$, CN).²⁹

Siklotrimerisasie is ook by interne alkyne waargeneem.⁴⁵

Terminale alkyne gee uitsluitlik siklotrimerisasie^{3, 10, 11} en polimerisasie². Die $CoO-MoO_3-SiO_2$ -sisteem⁵ het egter metatese met 1-pentyen en 3-metielbut-3-een-1-yn (beide die bindings het metatese ondergaan) gegee.

Siklo-alkyne ondergaan net soos die siklo-alkene ring-openingpolimerisasie.^{46, 47} Die oligomerisasie van siklodekyn om 'n reeks oligomere, $(C_{10}H_{16})_n$, $n=1-6$, te gee is 'n goeie voorbeeld.⁴⁸

5. OPLOSMIDDELS

'n Verskeidenheid oplosmiddels word in metatesereaksie gebruik,³ waarvan n-heptaan, n-oktaan, tolueen en dekaliën die meeste gebruik word. Geen studie is egter gepubliseer wat melding van die invloed van die oplosmiddel op die alkynmetatesereaksie maak nie. Die betrokkenheid van oktaan en tolueen is egter getoon in 'n voorgestelde meganisme vir die alkynmetatesereaksie.²⁸

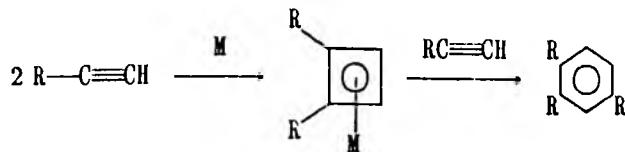
6. MEGANISME

Drie meganisme is vir die alkynmetatesereaksie voorgestel.^{3, 21, 49}

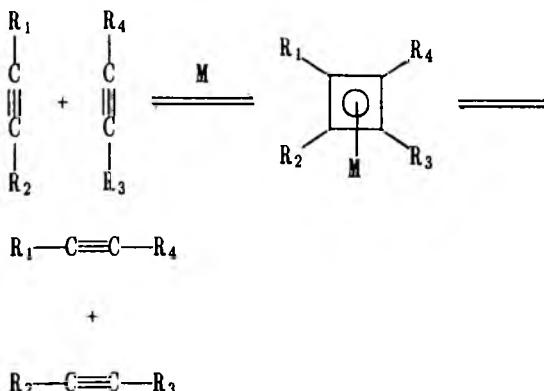
- (I) Paarsgewyse meganisme langs 'n metallosiklobutadien-

dieentussenverbinding¹⁰

Die metallosiklobutadienmeganisme is voorgestel na aanleiding van 'n meganisme wat vir die siklotrimerisasie van alkyne ondersoek is:⁵⁰

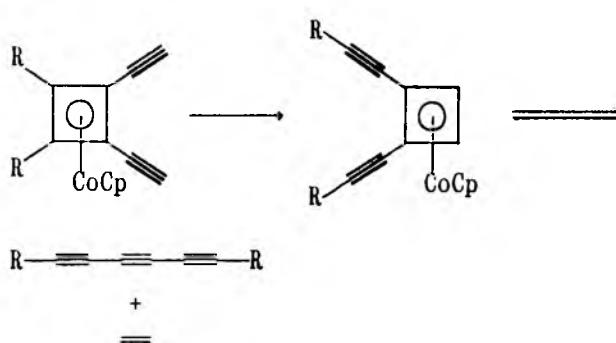


Die metallosiklobutadienmeganisme sien soos volg daaruit:



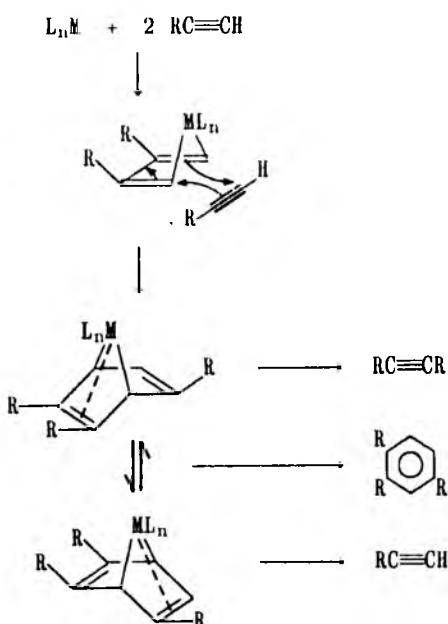
Hierdie meganisme is egter as onwaarskynlik vir alkynmetatese beskou omdat kobaltosiklobutadienkomplekse "ongewoon stabiel" is en die gekondenseerde fase termiese ontbinding van hierdie komplekse nie alkynprodukte lewer nie.^{32, 51} Fritch en Volhardt⁵² ondersteun egter hierdie meganisme nadat flits-

vakuumpirolise van η^4 -tetrafenielisiklobutadien- η^5 -siklopentadienielkobalt alkyne lewer:



(2) Diels-Alder-reaksie langs 'n metallasiklopentadien-tussenverbinding²²

Hierdie meganisme behels die aanvanklike koördinering van twee alkynmolekules aan die katalisator om 'n metallasiklopentadienverbinding te lewer wat 'n Diels-Alder-reaksie met 'n derde alkynmolekuul ondergaan. 'n Metallanorbornadien vorm as tussenverbinding wat dan op sy beurt ontbind om metatese, ont-aarde metatese en siklotrimerisasie te gee.



Hierdie meganisme is in ooreenstemming met die eksperimenteel goed ondersteunde voorgestelde aromatiseringsmeganisme van difenielasetilene deur Groep V-metaalkarboniele.⁵³ Alkynmetatese word in hierdie meganisme as 'n newereaksie van die siklotrimerisasie-reaksie beskou en nie as 'n transalkilidyneringsproses nie. Die meganisme word verder deur die volgende waarnemings ondersteun:²²

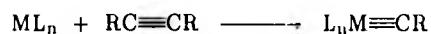
- (a) die vorming van die metateseprodukte is nie katalities nie,
- (b) die statistiese 1:2:1-verhouding van die drie moontlike alkyne is nie waargeneem nie en
- (c) die algemeen aanvaarde alkeenmetatesemeganisme het die koördinasie nodig van twee substraatmolekules en nie drie nie.

Hierdie meganisme ontvang egter min steun as 'n algemene meganisme vir die metatese van alkyne.³

(3) Metaalkarbynmeganismes langs 'n metallasiklobutadien-tussenverbinding³²

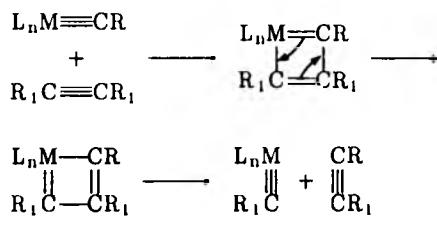
Die wye steun wat die metaalkarbeenmeganismes vir alkeenmetatese geniet het en die eerste ontdekking van metaalkarbyne^{30, 54} het daar toe aanleiding gegee dat 'n soortgelyke meganismes as die metaalkarbeenmeganismes vir alkynmetatese voorgestel is, naamlik die metaalkarbynmeganismes wat ook uit twee stappe bestaan:

stap 1 – Skepping van 'n metaalkarbyn langs twee moontlike roetes



Geen bewyse bestaan egter vir hierdie stap nie en dit is onduidelik hoe 'n Mo(VI)alkilidynkompleks vanaf $Mo(CO)_6$ gevorm kan word. Dit is egter die moeite werd om in verband hiermee te noem dat etilidyn-troskomplekse wat Mo(IV) bevat, uit 'n reaksie van asynsuur en $Mo(CO)_6$ geïsoleer is.⁵⁵

stap 2 – Propagering van die reaksie deur 'n metaalkarbyn-alkynuitruiling langs 'n metallasiklobutadien-tussenverbinding

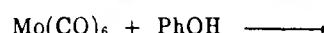


Verskeie bewyse bestaan vir stap 2:

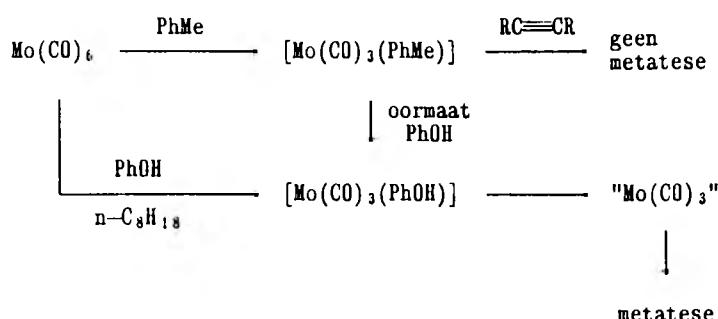
- (a) 'n Groot verskeidenheid wolfram- en molibdeenkarbyne van die Schrock-tipe is aktiewe katalisators vir alkynmetatese.³³⁻⁴⁰
- (b) 'n Uitgeruilde karbyn is geïsoleer.³⁵
- (c) In verskeie reaksies is metallasiklobutadienverbindingen geïsoleer en die struktuur bepaal.^{40, 56, 57}

Die rol van die fenoliese kokatalisator het ook heelwat aandag gekry en die volgende teorieë is gepostuleer:

- (1) Die fenolverbinding tree as voorloper op om die koördinatif onversadigde aktiewe katalisator, (" $Mo(CO)_3$ "), te lewer;^{7, 42, 43}

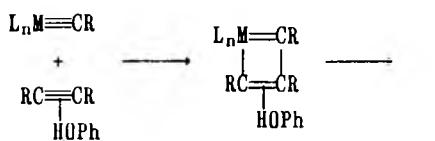


Die groot oormaat fenol is nodig om 'n beduidende konsentrasie [$Mo(CO)_3(PhOH)$] te verseker eerder as om behulpsaam te wees met die verwydering van die alkyn uit die aanvanklike molibdeenkompleks. Daar is gevind dat die reaksie onreaktief in tolueen is en dat die katalisator eers weer met fenol geregenereer moet word.²⁸

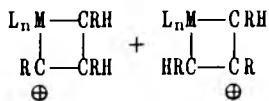
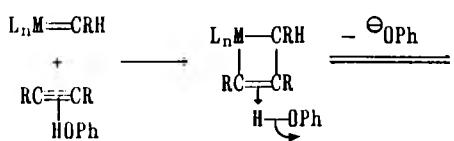


Aangesien daar ook molibdeendikarbonielkompleks bekend is wat alkynmetatese kataliseer, is dit moontlik dat die $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -spesie op die maksimum CO-inhoud van die aktiewe katalisator duig.²⁷

- (2) Die rol van die fenolverbinding is om die trippelbindingkarakter van die alkyn deur intermolekulêre waterstofbinding te verswak sodat die alkyn olefinies van aard is, en om isomerisasie van die metallasiklobutadieentussenverbinding te induseer.²⁷



'n Onlangse publikasie⁵⁸ toon dat die fenol veroorsaak dat die alkynmetatesreaksie langs 'n karbeen-meganisme kan plaasvind deurdat die alkyn in so 'n mate gepolariseer word dat 'n metallasiklobutaankatioon gevorm word:



Dit is duidelik dat daar nog nie sekerheid oor die meganistiese verloop en presiese aard van die alkyn-metatesreaksie is nie.

LITERATUURVERWYSINGS

- Aangesien daar ook molibdeendikarbonielkomplekse bekend is wat alkynmetatese kataliseer, is dit moontlik dat die ${}^{\text{“}}\text{Mo}(\text{CO})_3{}^{\text{“}}$ -spesie op die maksimum CO-inhou van die aktiewe katalisator dui.²⁷

(2) Die rol van die fenolverbinding is om die trippelbindingkarakter van die alkyn deur intermolekulêre waterstofbinding te verswak sodat die alkyn olefinies van aard is, en om isomerisasie van die metallasiklobutadien-tussenverbinding te induseer.²⁷

'n Onlangse publikasie⁵⁸ toon dat die fenol veroorsaak dat die alkynmetatesereaksie langs 'n karbeen-meganisme kan plaasvind deurdat die alkyn in so 'n mate gepolariseer word dat 'n metallasiklobutaankatioon gevorm word:

Dit is duidelik dat daar nog nie sekerheid oor die meganistiese verloop en presiese aard van die alkynmetatesereaksie is nie.

LITERATUURVERWYSINGS

 - Schneider, V & Frolich, P.K. (1931). Formation of Aromatics from lower paraffins. *Ind. Eng. Chem.*, 23, 1405.
 - Banks, R.L. & Bailey, G.C. (1964). Olefin Disproportionation. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 3, 170.
 - Ivin, K.J. (1983). *Olefin Metathesis* (Academic Press, London).
 - Vosloo, H.C.M. & Du Plessis, J.A.K. (1988). 'n Oorskig van Meganismes van die Olefinmetatesereaksie. *S. Afr. Tydskr. Natuurwet. Tegn.*, 7, 154.
 - Rooney, J.J. & Stewart, A. (1977). Olefin Metathesis. *Catalysis*, 1, 277.
 - Pennella, F., Banks, R.L. & Bailey, G.C. (1968). Disproportionation of Alkynes. *Chem. Commun.*, 1548.
 - Mortreux, A. & Blanchard, M. (1974). Metathesis of Alkynes by a Molybdenum Hexacarbonyl-Resorcinol Catalyst. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 786.
 - Mortreux, A., Petit, F. & Blanchard, M. (1978). ${}^{13}\text{C}$ Tracer Studies of Alkyne Metathesis. *Tetrahedron Lett.*, 4967.
 - Mortreux, A., Petit, F. & Blanchard, M. (1980). Improving Selectivity and ${}^{13}\text{C}$ Experiments during Metathesis of Alkynes on $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2$ Catalysts. *J. Mol. Catal.*, 8, 97.
 - Mortreux, A. & Blanchard, M. (1972). Disproportion des Hydrocarbures Acétyléniques sur un Catalyseur $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2$. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1641.
 - Moulijn, J.A., Reitsma, H.J. & Boelhouwer, C. (1972). Disproportionation and Cyclotrimerization of Alkynes Over Supported Tungsten Oxide. *J. Catal.*, 25, 434.
 - (a) Farona, M.F., Lofgren, P.A. & Woon, P.S. (1974). Polymerization of Phenylacetylene Catalyzed by Arene-Group VIB Tricarbonyls. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 246. (b) Woon, P.S. & Farona, M.F. (1974). Polymerization of Acetylenes Catalyzed by Arene-Group VIB Tricarbonyls. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 12, 1749.
 - Filippo, J.S., Sowinski, A.F. & Romano, L.J. (1975). Chlorination of Alkenes and Alkynes with Molybdenum(V)chloride. *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 1599.
 - Katz, T.J. & Sivavec, T.M. (1985). Metal-Catalyzed Rearrangement of Alkene-Alkynes and the Stereochemistry of Metallaacyclobutene Ring Opening. *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 737.
 - Kolshorn, H., Meier, H. & Müller, E. (1972). Photochemie in Gegegenwart von Metallcarbonylen II. Die Thermische und Photochemische Reaktion von Cyclooctin und Molybdänhexacarbonyl. *Tetrahedron Lett.*, 1589.
 - (a) White, J.F. & Farona, M.F. (1971). Homogeneous Catalysis of Friedel-Crafts-Type Reactions by Arene-Group VIB Tricarbonyls. *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 2826. (b) White, J.F. & Farona, M.F. (1973). Friedel-Crafts Reactions Catalyzed by Arenetricarbonylmolybdenum. *J. Organomet. Chem.*, 63, 329. (c) Tsonis, C.P. & Farona, M.F. (1976). Friedel-Crafts Reactions Catalyzed by Polystyrenetricarbonylmolybdenum. *J. Organomet. Chem.*, 114, 293.
 - Dear, R.E.A. & Pattison, F.L.M. (1963). Toxic Fluorine Compounds. XVIII. The Synthesis of the Toxic Principle of *Dichapetalum Toxicarium* (18-Fluoro-*cis*-9-octadecenoic acid) and Related ω -Fluoro Unsaturated Acids. *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 622.
 - Petit, M., Mortreux, A. & Petit, F. (1982). Homogeneous Metathesis of Functionalized Alkynes. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1385.
 - Lindlar, H. (1952). Ein Neuerer Katalysator Für Selektive Hydrierungen. *Helv. Chim. Acta.*, 35, 446.
 - Levisalles, J. & Villemain, D. (1980). Metathese D'Acetates D'Alcohols ω -Insatures. Synthese de Pheromones D'Insectes. *Tetrahedron*, 36, 3181.
 - Chaloner, Penny A. (1986). *Handbook of Coordination Catalysis in Organic Chemistry* (Butterworth, London), p. 948-951.
 - Greco, A., Pirinoli, F. & Dall'Asta, G. (1973). Reactions of Molybdenum and Tungsten Halides with Acetylenic Hydrocarbons: An Approach to the Structure and Pathways of Formation of Metathesis Catalysts. *J. Organomet. Chem.*, 60, 115.
 - Schrock, R.R., Weinstock, I.A., Horton, A.D., Liu, A.H. & Schofield, M.H. (1988). Preparation of Rhodium(VI) Monoimido Alkyldyne Complexes and Metathesis of Acetylenes via Rhenacyclobutadiene Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 2686.
 - Howe, R.F., Davidson, D.E. & Whan, D.A. (1972). Infrared Spectra and Catalytic Activity of Supported Molybdenum Hexacarbonyl. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 68, 2266.
 - Ermakov, Yu I. (1976). Supported Catalysts obtained by Interaction of Organometallic Compounds of Transition Elements with Oxide Supports. *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 13, 77.
 - Naccache, C., Bandiera, J. & Dufaux, M. (1972). An Electron Spin Resonance Study of Cation Radicals on the Surface of $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2$ Catalysts. *J. Catal.*, 25, 334.
 - Bencheick, A., Petit, M., Mortreux, A. & Petit, F. (1982). New Active and Selective Catalysts for Homogeneous Metathesis of Disubstituted Alkynes. *J. Mol. Catal.*, 15, 93.
 - Devarajan, S., Walton, D.R.M. & Leigh, G.J. (1979). Homogene-

- ous Acetylene Metathesis. Nature of the Catalytically Active Species in the $[Mo(CO)_6]/\text{Phenol}$ System. *J. Organomet. Chem.*, 181, 99.
29. Villemain, D. en Cadiot, P. (1982). Homogeneous Metathesis of Functionalised Acetylenes. *Tetrahedron Lett.*, 23, 5139.
30. Fischer, E.O., Kreis, G., Kreiter C.G., Mueller, J., Huttner, G. & Lorenz, H. (1973). Transition Metal Carbene Complexes. 60. *trans*-Halo[alkyl(aryl)carbyne]tetracarbonyl Complexes of Chromium, Molybdenum, and Tungsten. New Complex Type with Transition Metal-Carbon Triple Bond. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 12, 564.
31. (a) Clark, D.N. en Schrock, R.R. (1978). Multiple Metal-Carbon Bonds. 12. Tungsten and Molybdenum Neopentylidyne and some Tungsten Neopentylidyne Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 6774. (b) Schrock, R.R., DePue, R.T., Feldman, J., Schaverien, C.J., Dewan, J.C. & Liu, A.H. (1988). Preparation and Reactivity of Several Alkylidene Complexes of the type $W(CHR^1)(N-2,6-C_6H_3-i-Pr_2)(OR)_2$ and Related Tungstacyclobutane Complexes. Controlling Metathesis Activity through the Choice of Alkoxide Ligand. *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 1423. (c) Schrock, R.R. (1986). High-Oxidation-State Molybdenum and Tungsten Alkylidyne Complexes. *Acc. Chem. Res.*, 19, 342.
32. Katz, T.J. & McGinnis, J. (1975). The Mechanism of the Olefin Metathesis Reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 1592.
33. Weiss, K. (1988). In *Carbyne Complexes*, Fischer, H., Hofmann, P., Kreissl, F.R., Schrock, R.R., Schubert, U. & Weiss, K. (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim) p. 205.
34. Churchill, M.R., Ziller, J.W., Freudenberger, J.H. & Schrock, R.R. (1984). Metathesis of Acetylenes by Triphenyltungstenacyclobutadiene Complexes and the Crystal Structure of $W(C_3Et_3)[O-2,6-C_6H_3(i-Pr)_2]_3$. *Organometallics*, 3, 1554.
35. Wengrovius, J.H., Sancho, J. en Schrock, R.R. (1981). Metathesis of Acetylenes by Tungsten (VI)-Alkylidyne Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 3932.
36. Leigh, G.J. Rahman, M.T. en Walton, D.R.M. (1982). Carbon-Carbon Triple-bond Fission in the Homogeneous Catalysis of Acetylene Metathesis. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 541.
37. McCullough, L.G., Schrock, R.R., Dewan, J.C. & Murdzek, J.C. (1985). Preparation of Trialkoxy(molybdenum(VI))Alkylidyne Complexes, Their Reactions with Acetylenes, and the X-ray Structure of $Mo[C_3(CMe_3)_2][OCH(CF_3)_2]_2(C_5H_5)_2$. *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 5987.
38. Freudenberger, J.H., Schrock, R.R., Churchill, M.R., Rheingold, A.L. & Ziller, J.W. (1984). Metathesis of Acetylenes by (Fluoroalkoxy)tungstenacyclobutadiene Complexes and the Crystal Structure of $W(C_3Et_3)[OCH(CF_3)_2]_3$. A Higher Order Mechanism for Acetylene Metathesis. *Organometallics*, 3, 1563.
39. Schrock, R.R., Freudenberger, J.H., Listemann, M.L. en McCullough, L.G. (1985). Recent Advances in the Chemistry of Well-defined Olefin and Acetylene Metathesis Catalysts. *J. Mol. Catal.*, 28, 1.
40. McCullough, L.G. & Schrock, R.R. (1984). Metathesis of Acetylenes by Molybdenum(VI) Alkylidyne Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 4067.
41. Stockel, E. (1978). Investigations of Selected Catalysts for Olefin Metathesis. *Diss. Abstr. Int. B*, 38, 5948.
42. Mortreux, A., Dy, N. & Blanchard, M. (1975/76). Metathesis of Acetylenic Hydrocarbons on Molybdenum-based Catalysts. *J. Mol. Catal.*, 1, 101.
43. Mortreux, A., Delgrange, J.C., Blanchard, M. & Lubochinsky, B. (1977). Role of Phenol in the Metathesis of Acetylenic Hydrocarbons on Catalysts based on Molybdenum Hexacarbonyl. *J. Mol. Catal.*, 2, 73.
44. Sancho, J. & Schrock, R.R. (1982). Acetylene Metathesis by Tungsten(VI) Alkylidyne Complexes. *J. Mol. Catal.*, 15, 75.
45. Bowden, F.L. & Lever, A.B.P. (1968). The Transition Metal Chemistry of Acetylenes. *Organomet. Chem. Rev.*, 3, 227.
46. Katz, T.J. en Lee, S.J. (1980). Initiation of Acetylene Polymerization by Metal Carbenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 422.
47. Hughes, W.B. (1977). Application of Olefin Metathesis to Organic Synthesis. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 295, 271.
48. Höcker, H. en Musch, R. (1975). Oligomerization of Cyclodecyne in the Presence of a Metathesis-Catalyst. *Makromol. Chem.*, 176, 3117.
49. Grubbs, R.H. (1982). Alkene and Alkyne Metathesis Reactions. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Wilkinson, G. ed. (Pergamon Press, Oxford), 8, p. 500.
50. Whitesides, G.M. & Ehmann, W.J. (1969). The Cyclotrimerization of 2-Butyne-1,1,1-d₃ by Transition Metal Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 3800.
51. Efraty, A. (1977). Cyclobutadienemetal Complexes. *Chem. Rev.*, 77, 691.
52. Fritch, J.R. en Volhardt, K.P.C. (1979). Cyclobutadiene-Metal Complexes as Potential Intermediates in Alkyne Metathesis: Flash Vacuum Pyrolysis of Substituted η^4 -Cyclobutadiene- η^5 -cyclopentadienyl-cobalt Complexes. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 18, 409.
53. Nesmeyanov, A.N. (1972). My Way in Organometallic Chemistry. *Adv. Organomet. Chem.*, 10, 56.
54. Fischer E.O. (1976). On the Way to Carbene and Carbyne Complexes. *Adv. Organomet. Chem.*, 14, 1.
55. Bino, A., Cotton, F.A., Dori, Z. & Kolthammer, B.W.S. (1981). Trinuclear Mo-Mo-Bonded Cluster Cation with One Oxygen Atom Cap and One Ethylidyne Cap. *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 5779.
56. Pederson, S.F., Schrock, R.R., Churchill, M.R. & Wasserman, H.J. (1982). Reaction of Tungsten(VI) Alkylidyne Complexes with Acetylenes to give Tungstenacyclobutadiene and Tungsten Cyclopentadienyl Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 6808.
57. Bursten, B.E. (1983). On the Stability of Early-Transition-Metal metallocyclobutadiene Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 121.
58. Bages, S., Petit, M., Mortreux, A. & Petit, F. (1990). Etude de la Métathèse des Hydrocarbures Acyleniques Catalysée par le Système ' $O_2Mo(acac)_2-AlEt_3-PhOH$ '. *J. Mol. Catal.*, 59, L25.