

University of Groningen

Polycyclic mono-and dications. Structure and reactivity

Kruchten, Eugène Marie Godfried André van

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1981

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Kruchten, E. M. G. A. V. (1981). *Polycyclic mono-and dications. Structure and reactivity*. Krips Repro B.V. Meppel.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

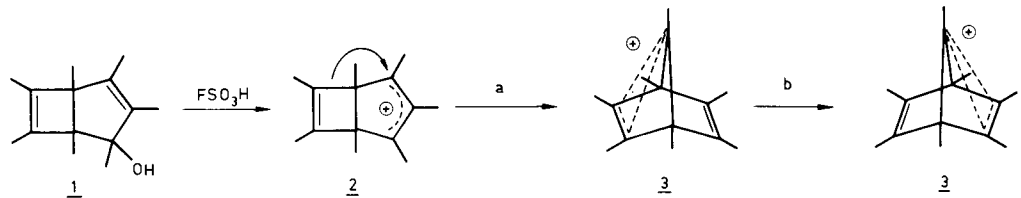
Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

S A M E N V A T T I N G

In dit proefschrift worden de resultaten beschreven van een onderzoek naar de chemische en spectroscopische eigenschappen van een aantal polymethylgesubstitueerde polycyclische mono- en dikationen. Zoals bekend, spelen kationen* een belangrijke rol als reactieve intermediaren in de (bio)organische chemie. Voorbeelden hiervan zijn de vorming van natuurstoffen (bijv. in polyeen-cyclisaties en terpeen-omleggingen) via kation-achtige deeltjes en industriële processen, zoals alkaanisomerizaties en de Koch-reactie, waarbij een alkeen wordt omgezet in een carbonzuur. Een zowel theoretisch als synthetisch interessant aspect van kationen is de neiging tot omleggingen, welke vooral in polycyclische systemen tot verrassende resultaten leiden. Omleggingen spelen een belangrijke rol in het onderzoek, dat in dit proefschrift beschreven is.

Hoofdstuk 1 heeft een inleidend karakter en geeft een kort en algemeen overzicht van het belang van kationen in de organische chemie.

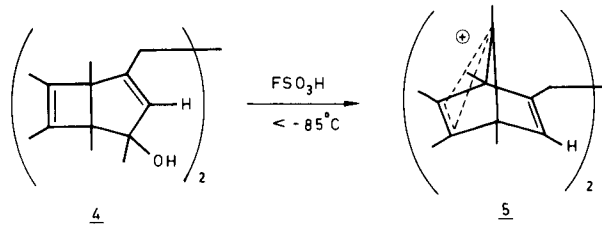
In Hoofdstuk 2 worden de omleggingen beschreven van bicyclo[3.2.0]heptadienylkationen. Het bleek dat ionisatie van bicyclo[3.2.0]heptadienolen (bijv. 1) in superzuur (FSO_3H) bij lage temperaturen resulteerde in bicyclische [3.2.0] kationen, waarvan het gedrag sterk afhankelijk was van zowel temperatuur als substitutiepatroon. In de meeste gevallen werden omleggingen tussen isomere $\text{C}_7\text{R}_7^{\oplus}$ -kationen met een [3.2.0]- en een [2.2.1] skelet waargenomen, waarbij zowel kinetische als thermodynamische factoren een rol spelen. Met behulp van deuterium-labeling werden de mechanismen van deze omleggingen bestudeerd. De conclusie is dat zowel 1,2 Wagner-Meerwein "shifts" (a) als de "bridge-flip" (b; in de bicyclische[2.2.1] kationen) de waargenomen omleggingen veroorzaken.



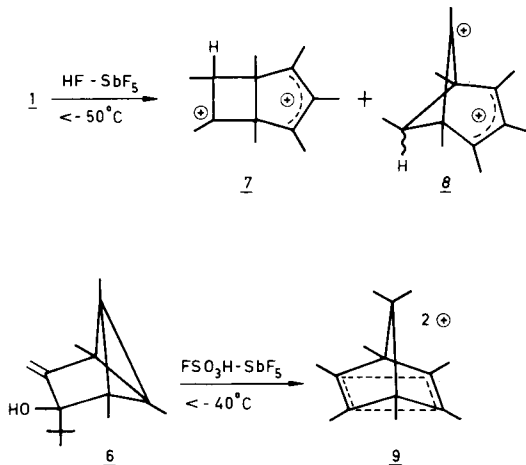
De invloed van een tweede positieve lading op de omleggingen van dit type kationen werd bestudeerd aan de hand van de dimere alcoholen (bijv. 4), waar-

* In dit proefschrift wordt de term kation steeds gebruikt voor carbokation.

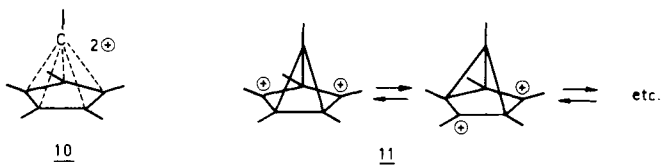
van de synthese en stereochemische aspecten in Hoofdstuk 3 besproken worden. Door de mogelijkheid van vorming van een groot aantal isomere kationen konden er geen verregaande conclusies getrokken worden met betrekking tot de exacte structuren en omliegingen van deze dikationen. Desondanks kon in het geval van verbinding 4 voor een dikation een structuur (5) worden toegekend .



Het gedrag van de alcoholen 1 en 6 in superzure oplossing is het onderwerp van discussie in Hoofdstuk 4. In plaats van de isomere monokationen 2 en 3, welke uit 1 in FSO_3H gegeneerd werden, werden in HF-SbF_5 dikationen $[(\text{CCH}_3)_7\text{H}]^{2\oplus}$ gevormd, met als waarschijnlijke structuren 7 en 8. Uitgaande van alcohol 6 werd in $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5$ een homoloog dikation $[(\text{CCH}_3)_7\text{CH}_3]^{2\oplus}$ gevormd, met als waarschijnlijke structuur 9. Beide oplossingen van de dikationen vertoonden een identiek NMR spectroscopisch gedrag, nl. een magnetische gelijkheid van zowel alle methylgroepen als alle skelet koolstofatomen tussen ongeveer -50 en -115°C . In dit Hoofdstuk wordt getracht een beeld te geven van de problematiek, welke inherent is aan het ophelderden van structuren voor kationen met dergelijke eenvoudige NMR spectra. Het werk aan alcohol 6 werd uitgevoerd door Dr. H. Carnadi, Dr. C. Giordano en Dr. R.F. Heldeweg.



Tenslotte wordt in Hoofdstuk 5 een zeer sterke voorkeur uitgesproken ten faveure van de symmetrische niet-klassieke structuur voor het pyramidale $(CCH_3)_6^{2+}$ -dikation 10 boven een stel snel equilibrerende dikationen 11. Deze voorkeur is gebaseerd op de verstoring van het ^{13}C NMR spectrum, veroorzaakt door de invoering van een of twee CD_3 -groepen.



In de Appendix worden de referentieverbindingen besproken, welke gebruikt werden voor de calibratie van de 1H en ^{13}C NMR spectra van de kationen in superzure oplossingen.

4036
 1981