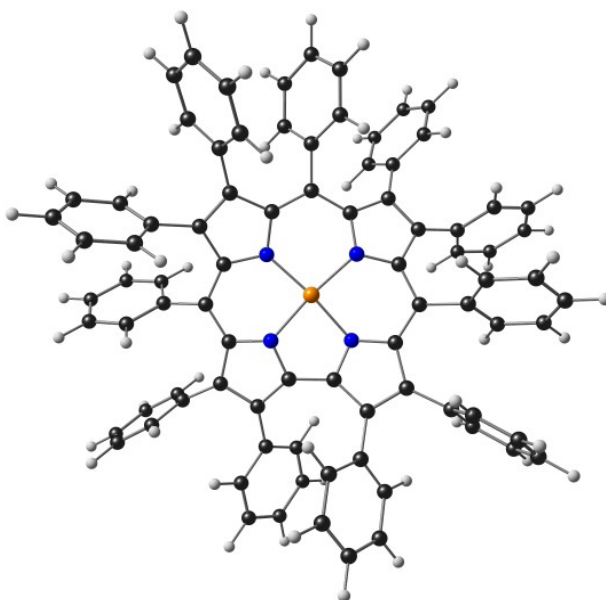


Corroler for Kjemiundervisning og Formselektive Katalysatorer

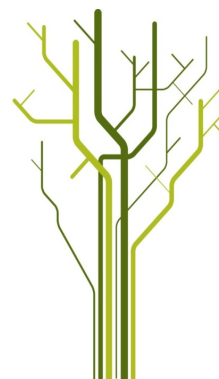


Steffen Berg

KJE-3906 Masteroppgave i kjemi

Lektorutdanning

Mai 2012



**Corroler for Kjemiundervisning og
Formselektive Katalysatorer**

Av

Steffen Berg

Forord

Lektorutdanningen er et integrert masterprogram der studentene fordypet seg i to fag. Mine fordypningsfag er kjemi (95 stp.) og biologi (80 stp.) med hovedvekt på kjemi. I løpet av studiet er det integrert ett år med pedagogikk og praksis, der didaktikk undervises. Studiet har vært 5 læringsrike år der jeg har fått utviklet meg både faglig og styrket min interesse for læreryrket.

Masteroppgaven for lektorstudenter skal inneholde både en kjemifaglig del, og en fagdidaktisk del. Begge aspektene er dekket i denne oppgaven. For å styrke min didaktisk kunnskap, har det blitt studert hvordan elever lærer av praktisk arbeid. For å styrke mine kjemifaglige kunnskaper, har jeg deltatt i et forskningsprosjekt der det er det lagt stor vekt på praktisk arbeid.

Arbeidet med masteroppgaven (30stp) har vært krevende og læringsrikt, men det hadde ikke latt seg gjøre uten de dyktige personene jeg har arbeidet med. Jeg vil derfor rette et stort takk til min veileder, professor Abhik Ghosh. Han har hatt stor tillit til meg og introdusert meg til corrolkjemi. Støtten og veiledningen jeg har fått fra deg har vært overveldende, tusen takk! Mitt kjemiske arbeid hadde heller ikke latt seg gjøre uten veiledning fra Kalle Ekaney Thomas som har gjort en grundig jobb med å lære meg det praktiske laboratoriearbeidet, og hjulpet med data tolking. Jeg vil også takke resten av laboratoriegruppen; Abraham Alemayehu, Can Capar, Hans-Kristian Norheim, Simon Larsen og Sumit Ganguly for kloke ord og et godt arbeidsmiljø. Takk til Jeanet Conradie for "space-filling" modellen hun har laget. I den didaktiske delen av oppgaven har jeg fått god veiledning av Hans-Georg Køller, jeg vil derfor takke deg også. Til korrekturlesing har jeg fått meget god hjelp av Hans-Kristian, du har gjort en fantastisk jobb! Jeg vil takke pappa, min bror og mine "svigerforeldre" for meget god og nyttig hjelp.

Utenom den faglige støtten har mine foreldre støttet meg gjennom hele studiet. Dere fortjener et stort takk. Jeg vil også rette et stort takk til min kjære samboer, Cathrine for all støtten du gir meg.

Sammendrag

Denne oppgaven belyser problematikken mellom praktiske kjemiøvelser og teoretisk læring. Til tross for det store potensialet som ligger i elevøvelser, tyder mye forskning på at elever ikke presterer bedre i kjemi ved å utføre praktisk arbeid. Det er i denne oppgaven undersøkt om det teoretiske læringsutbyttet kan økes, ved å utføre bevisste didaktiske tiltak ut i fra litteraturen. Undersøkelsen viser at klare læringsmål og vektlegging av teori, vil øke læringsutbyttet. Det praktiske arbeidet burde ikke prioriteres bort, men ha et mål om teoretisk læring, i tillegg til den praktiske læringen. Et større fokus på teoretisk læring under elevøvelsene vil trolig gi elevene en motiverende læringsform, som styrker dem både teoretisk og praktisk.

For å øke mine egne praktiske ferdigheter i laboratoriet, ville jeg delta i et forskningsprosjekt innen organisk og uorganisk kjemi. Jeg ville spesielt lære meg å håndtere luftsensitive stoffer og reaksjoner. Disse eksperimentene har ført til tre nye metall-corroler og lagt grunnlaget for videre arbeid, som blant annet kan føre til formselektive katalysatorer. Syntesen som er utviklet har vist seg å være meget generell, noe som styrker dens posisjon innen corrolkjemien.

Erfaringene fra den didaktiske undersøkelsen og mitt eget forskningsarbeid, er brukt til å vise at corrolkjemi kan brukes i elevøvelser. Det er vist at en corrolsyntese vil gi elever muligheten til å utføre mange praktiske og nyttige teknikker, som er relevant for læreplanen i kjemi 2. Corroløvelsen viser at tiltakene som er vist å øke det teoretiske læringsutbyttet også kan benyttes her. Dette vil trolig gi en elevøvelse som er praktisk og teoretisk læringsrik.

Forkortelser og symboler

COSY: "Correlation spectroscopy"

Cu[(4-CF₃Ph)₈TPC]: Kobber 2,3,7,8,12,13,17,18-okta(4-trifluormetylfenyl)-5,10,15-trifenylcorrol

Cu[(4-CH₃Ph)₈TPC]: Kobber 2,3,7,8,12,13,17,18-okta(4-metylfenyl)-5,10,15-trifenylcorrol

Cu[Ph₈T(*p*-F-P)C]: Kobber 2,3,7,8,12,13,17,18-oktafenyl-5,10,15-tris(4-fluorofenyl)

Cu[UPC]: Kopper 2,3,5,7,8,10,12,13,15,17,18-undekafenylcorrol

CV: Syklisk voltammetri ("cyclic voltammetry")

DAP: Dodekaarylporfyrinen DBA: Dibenzylidenaceton

DCM: Diklormetan

DDQ: 2,3-Diklor-5,6-dicyano-*p*-benzokinon

DFT: tetthetsteori ("Density functional theory")

DMSO: Dimetyl sulfoksid

DSSC: Farge sensitisert solceller ("Dye-sensitized solar cell")

ekv.: Ekvivalent

EtOH: Etanol

HOMO: Høyeste okkuperte molekylorbital ("Highest Occupied Molecular Orbital")

HR-ESI: Høy oppløselig elektrospray ionisering, ("High resolution Electrospray Ionization")

KO^tBu: Kalium *t*-butoksid

LUMO: Laveste okkuperte molekylorbital ("Lowest Occupied Molecular Orbital")

MALDI: Matriks-assistert laser desorpsjon/ionisering ("Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization")

MS: Masse spektroskopi (Mass Spectrometry)

NMR: Kjernemagnetisk resonans ("Nuclear Magnetic Resonance")

OAc: Acetat gruppe

OTf: Triflat gruppe

OTs: Tosyl gruppe

p: *para*

PLC: Forberedende tynnsjikt-kromatografi

PPh₃: trifenylfosfin

ppm: "Parts Per Million"

RNS: "Reactive nitrogen species"

ROS: "Reactive oxygen species"

THF: Tetrahydrofuran

TPC: 5,10,15-Trifenylcorrol

TPCF: Tris(pentafluorfenyl)corrol

TPP: 5,10,15,20-Tetrafenylporfyrin

UPC: 2,3,5,7,8,10,12,13,15,17,18-undekafenylcorrol

UV-vis: Ultrafiolett spektroskopi, ("Ultraviolet visible spectroscopy")

α : *alpha*

β : *beta*

Forord	i
Sammendrag	iii
Forkortelser og symboler	v
Innledning	1
Kapittel 1 - Kjemididaktikk	3
Abstrakt	3
1.1 Kjemididaktisk teori	3
1.1.1 Kjemiøvelser i skolen.....	3
1.1.2 Læringseffekten av elevøvelser.....	4
1.1.3 Hvorfor en negativ effekt?	6
1.1.4 Delvis åpne forsøk.....	10
1.1.5 Praktisk læring	11
1.1.6 Motivasjon	12
1.2 Didaktisk metode	13
1.2.1 Gjennomføring av undervisningsopplegget for gruppe 2.....	15
1.3 Didaktiske resultater	20
1.3.1 Resultater fra generell del av spørreskjema.....	20
1.3.2 Resultater fra spesifikk del av spørreskjema	23
1.4 Diskusjon av det didaktiske arbeidet	27
Kapittel 2 - Introduksjon til Corroler	33
Abstrakt	33
2.1 Corroler, porfyriner og porfyrinanaloger.....	33
2.2 Corrolsynteser	36
2.3 Kobber-Corrol.....	39
2.4 Katalysator	41
2.5 Nytteverdier av corroler	42
2.6 Pd katalysator og C-C koblinger.....	44
2.7 Suzuki-kobling.....	47
Kapittel 3 - Syntese av nye sterisk hindrede corroler	53
Abstrakt	53
3.1 Formselektive katalysatorer	53
3.2 Syntesebakgrunn for kobber undekafenylcorrol Cu[UPC]	58
3.3 Syntese-metode av startmaterialene til Cu[UPC].....	61
3.4 Syntese av Cu[UPC]	62
3.5 Syntese av Cu[(4-CH ₃ Ph) ₈ TPC]	63
3.6 syntese av Cu[(4-CF ₃ Ph) ₈ TPC].....	64
3.7 Synteseresultater og diskusjon	65
3.7.1 Substituenteffekt i kobber undekaarylcorroler	67
3.8 Videre arbeid.....	70
Kapittel 4 - Elevøvelse basert på corrolkjemi	71
Abstrakt	71
4.1 Corroløvelse teori	71

4.2 Gjennomføring av elevøvelse basert på corrolkjemi:.....	74
Kapittel 5 - Avslutning og konklusjon	79
Abstrakt:	79
Oppsummering av oppnåelse og videre mål.....	80
Referanseliste	83
Appendiks:	87
1. Didaktikk	87
1.1 Dibenzalacetone-referanse øvelse	87
1.2 Dibenzalacetone-forbedret øvelse	89
1.3 Spørreskjema	94
2. Syntetisk prosedyre	97
2.1 Materialer	97
2.2 Instrumenter	97
2.3 5,10,15- <i>meso</i> -trifenylcorrol H ₃ [TPC].....	98
2.5 Syntese av β -oktabrom- <i>meso</i> -trifenylcorrol Cu[Br ₈ TPC]	99
2.6 Syntese av β -oktabromo- <i>meso</i> -trifenylcorrol H ₃ [Br ₈ TPC]	100
2.7 Syntetisk prosedyre av Cu[UPC]-analoger	101
2.7.1 Generell prosedyre for syntese av kobber undekaarylcorrol	101
2.7.2 Syntese av kobber 2,3,5,7,8,10,12,13,15,17,18-undekafenylcorrol Cu[UPC]	101
2.7.3 Kobber 2,3,7,8,12,13,17,18-okta(4-methylfenyl)-5,10,15-trifenyl-corrol Cu[(4-CH ₃ Ph) ₈ TPC]	102
2.7.4 Syntese av kobber 2,3,7,8,12,13,17,18-okta(4-trifluormetylfenyl)-5,10,15- trifenylcorrol Cu[(4-CF ₃ Ph) ₈ TPC].....	103
3. Spektre.....	104
3.1 MS-resultater	104
3.2 NMR-resultater	111

Innledning

Da jeg startet på PPU-studiet skulle vi notere ned et personlig mål med studiet, som skulle styrke oss som lærere. Mitt personlige mål var faglig tyngde, og kunnskap til å ta bevisste didaktiske valg i undervisningen. Jeg innser at faglig tyngde krever jevnlig oppdatering og er en livslang prosess. Det samme gjelder for didaktikken, som stadig er i utvikling. For å styrke min kjemiske kompetanse har jeg valgt å basere min hoveddel av masteroppgaven på praktisk arbeid innen kjemien. Mitt mål var å utvikle ferdigheter slik at jeg kunne håndtere luftsensitive stoffer, og utføre synteser med dem. Jeg vil bruke min erfaring fra det praktiske laboratoriearbeidet til å utvikle et praktisk undervisningsopplegg på bakgrunn av bevisste didaktiske valg. Laboratoriearbeid er en stor del av kjemi 1 og kjemi 2 i den videregående skole. Derfor ønsket jeg å fordype meg selv innen kjemisk laboratoriearbeid og undersøke hva elevene selv lærer av laboratoriearbeid. En del av min motivasjon for å bli lærer, er å hjelpe andre til å nå sitt potensial, da er det viktig med bred kunnskap både innen kjemi og didaktikk.

Denne oppgaven blir basert på mitt kjemiske arbeid og fagdidaktikk. Under den fagdidaktiske delen vil det bli gitt en presentasjon av kjemiøvelser i skolen, og drøfte hvordan det teoretiske læringsutbytte av øvelsene kan økes. Det er også gjennomført en undersøkelse med elever, for å se deres meninger om elevøvelser og se hva de lærer. I mitt forskningsprosjekt har jeg arbeidet med corroler. Oppgaven gir en presentasjon av corroler, analoge forbindelser og corrolkjemiens bruksområder. Det vil også bli gitt en beskrivelse av mitt forskningsarbeid og mine resultater. Videre blir det vist hvordan generelle didaktiske tiltak kan overføres til corrolkjemi for å lage en motiverende, forskningsbasert og læringsrik elevøvelse.

Min masteroppgave på 30 studiepoeng har hatt en rekke aspekter ved seg både innen kjemi og didaktikk. Oppgaven har et spenn fra mestring av luftsensitive stoffer til organisering av skoleklasser. Alle disse aspektene ved mitt masterarbeid har gjort at jeg

ikke har hatt mulighet til å fordypet meg i enkelte teknikker jeg brukte under mitt masterarbeid, slik som 2D NMR og CV. Jeg håper å utforske disse metodene videre som Ph.D-student.

Innledningsvis skriver jeg at jeg ved praktisk arbeid ønsker å styrke min faglige tyngde. Selv om jeg trekker klare paralleller mellom praktisk arbeid og kjemisk kompetanse er det ikke nødvendigvis noen sammenheng mellom dem. Som skoleelev og student har jeg sett at det er vanskelig å få et godt teoretisk utbytte av de praktiske øvelsene. Som lærer ser jeg på nytt at mange elever ikke har et tilstrekkelig utbytte av elevøvelsene som gjennomføres. I min praksisperiode gjorde jeg en undersøkelse som viste at mange elever ikke vet hvorfor de utfører elevøvelsen og ser liten eller ingen sammenheng mellom det praktiske og det teoretiske, Dette er til tross for at læreplanen klart sier at det skal være en sammenheng mellom det eleven gjør i elevøvelsene og det de lærer i teorien:

”Opplæringen i kjemi skal knytte teori til praktisk laboratoriearbeid” ^[1, s.1]. Jeg vil derfor se på sammenhengen mellom praktisk arbeid og teoretisk læring. Innenfor mitt eget laboratoriearbeid vil jeg fokusere på utvikling av luft sensitive teknikker. Ved hjelp av luft sensitive teknikker vil jeg undersøke om det er mulig å syntetisere sterkt sterisk hindret Cu-undekafenylcorroler med en kommersielt tilgjengelig katalysator. Gjennom dette arbeidet berører jeg flere læreplanmål for kjemi 2 elever, blant annet planlegge og gjennomføre forsøk og vurdere risiko, feilkilder og resultater, omkrystallisering, kromatografi, og analysemetoder.^[1] Jeg vil avslutningsvis beskrive hvordan jeg kan lage en elevøvelse for kjemi 2 elever som baserer seg på mitt forskningsprosjekt på corroler.

Min problemstilling vil være: hvordan kan laboratoriearbeid legges opp for å få bedre teoretisk læring og er det mulig å utvikle en generell syntese for Cu-undekaarylcorrol.

Kapittel 1 - Kjemedidaktikk

Abstrakt

Litteraturen viser at praktiske elevøvelser ofte er lite effektive for å oppnå teoretisk læring. Det vil bli belyst argumenter som viser hvorfor læringseffekten er begrenset, og nevnt tiltak for å øke utbyttet av praktisk arbeid. For å undersøke effekten av tiltakene ble det først gjort en kontrolløvelse, deretter ble det utført et forbedrede undervisningsopplegg.

1.1 Kjemedidaktisk teori

1.1.1 Kjemiøvelser i skolen

Den norske læreplanen slo i 1922 fast at elever skulle utføre enkle aktiviteter i kjemiundervisningen.^[2] I denne oppgaven vil jeg definere elevøvelser som praktiske aktiviteter slik som Millar skriver: ”Any science teaching and learning activity in which the student, working individually or in small groups, observe and/or manipulate the objects or materials they are studying.”^[3, s.109] Etter store omveltninger i internasjonale læreplaner på 1960 tallet, fikk elevøvelsene større plass i læreverket.^[4] Dette førte blant annet til en reform i Storbritannia som anbefalte at skoleelever tilbrakte like mye tid i laboratoriet som i klasserommet.^[5] Dette påvirket også Norge. ”Reform 94” fastsatte at naturfagsundervisningen skulle inneholde minimum 20 timer med praktiske forsøk, og klare praktiske krav til kjemiøvelsene ble satt.^[6] Dagens læreplan, ”Kunnskapsløftet” (K06) fastsetter ikke hvor mange timer elevene skal bruke på praktiske øvelser. Det gjøres likevel klart at praktisk arbeid skal utføres i kjemiundervisningen. Det settes blant annet krav til utførelse av forsøk innen en rekke kompetanseområder. Det fastsettes også at teori og praksis skal knyttes tett sammen: ”Opplæringen i kjemi skal knytte teori til praktisk laboratoriearbeid”.^[1, s.1] Læreplanen sier med dette at teori skal være en viktig del av det praktiske arbeidet. K06 viser samtidig at praktisk arbeid er et mål i seg selv: ”Mål for opplæringen er at eleven skal kunne planlegge og gjennomføre forsøk og

vurdere risiko, feilkilder og resultater”.^[1, s.3] Elevforsøk står meget sterkt i den norske skolen, og mange lærere bevilger mye tid og ressurser for å gjennomføre øvelser. For mange er det selvsagt at praktisk arbeid skal stå sentralt i opplæringen. Det var lenge en selvfølge at praktiske øvelser automatisk førte til bedre læring.^[7] Undervisningen på 1960 og 1970 tallet var preget av utsagn som dette:

”...it is impossible for me to require even a slight knowledge of chemistry without either making experiments or seeing them performed”...^[8, s.2106]

”The laboratory has won its place in school; its introduction has proved successful. It is designed to revolutionize education. Pupils will go out from our laboratories able to see and do.”^[9, s.4]

På 1970 og 1980 tallet begynte enkelte å betvile effekten av praktiske øvelser, de mente at læringseffekten ikke var så selvfølgelig som det ble hevdet.^[7]

1.1.2 Læringseffekten av elevøvelser

Det var lenge en selvfølge for meg at elevøvelser styrket elevene teoretisk. Jeg tenkte på de forsøkene jeg selv utførte i på grunnskolen. Jeg kan erindre at det var smell, lukt og farger. Jeg kan også erindre en enkelttime der vannet i forsøket luktet bassengvann. Det var min klare intensjon at mine egne elever skulle utføre mange elevøvelser, slik at de lærte mer. Etter å ha rettet rapporter fra min første elevøvelse under praksisperioden, ble jeg meget overrasket. Elevene skulle finne ut om ”likt løser likt”. De hadde hatt grundig teori dagen før, og skulle bruke to timer for å teste hypotesen. Elevene brukte vann og heksan som løsemidler. De fant ut at vannet var polart og heksan var upolart. Deretter fikk de en rekke polare og upolare stoffer som de skulle blande med løsemidlene. Samtlige elever konkluderte med følgende; olje blander seg i heksan, altså er olje upolart, og teorien stemmer. Ingen av elevene viste at oljen var upolar, for deretter å sjekket om den blandet seg med heksan. Hadde oljen ikke blandet seg med heksan, hadde elevene fortsatt bekreftet hypotesen. Elevene hadde beskrevet at olje og heksan ikke kunne blandes, altså er olje polart. Elevene skrev som konklusjon, ”vi har tydelig sett at teorien stemmer”. Det var oppsiktsvekkende at ingen av elevene testet hypotesen slik de burde

gjøre. Metoden elevene brukte kunne ikke motbevise teorien. Jeg tenkte da tilbake på min egen skolegang. Hva var det egentlig som luktet, smalt og laget farge? Hadde jeg forståelse av det som skjedde den gangen det luktet badebasseng? Svaret mitt er nei. Elevøvelsen var kun en opplevelse av et arbeid. Det var lite teori som opplevelsen kunne forstås med. Som en reaksjon på min oppdagelse begynte jeg å undersøke litteraturen, for det er publisert mye forskning på læringseffekten av elevøvelser.

Forskningen er klar; læringseffekten er svært begrenset, og ofte har elevene lite utbytte av den tiden de tilbringer i laboratoriet. Hofstein og Lunetta skrev allerede i 1982: “ The research has failed to show simplistic relationships between experiences in the laboratory and student learning.”^[4, s.29] Det er i senere tid påvist en negativ korrelasjon mellom laboratoriearbeid og teoretisk læring. Osborne (1998) sier ut fra sine studier at praktisk arbeid har en begrenset rolle i undervisning, og denne undervisningsformen har en liten læringsverdi.^[10] Han får støtte av Hodson (1991) som sier at: ” As practised in many countries, it is ill-conceived, confused and unproductive. For many children, what goes on in the laboratory contributes little to their learning of science”.^[10, s.59]

De svake læringsresultatene er også påvist i Norge. Rapporten til PISA 2006 ” tid for tunge løft”, viser en klar negativ korrelasjon mellom praktisk arbeid og naturfagsskår.^[11] PISA er et internasjonalt prosjekt der 15 år gamle skoleelever i 65 land testes i lesing, matematikk og naturfag. Undersøkelsen gjennomføres hvert 3.år, og ved hver undersøkelse har ett av fagene hovedfokus.^[12] I år 2006 var hovedfokuset på naturfag. Resultatet viste at Norge presterte under gjennomsnittet.^[11] Denne undersøkelsen belyser også kompetansenivået innen ulike deler av naturfagen. Undersøkelsen viste skoleverket at elevene presterer dårligere ved gjennomføring av elevøvelser. I 2008 lanserte John Hattie en bok der det ble utført meta-analyser av over 800 studier som omhandler læring. Hattie rangerer læringseffekten på en skala fra -0.2 til 1.2. Når elevenes normale utviklingszone og effekten av en lærer trekkes fra, må læringsverdien ”d” overstige 0.4 for at handlingen i seg selv har effekt. En av meta-undersøkelsene omhandlet læringsutbyttet av praktisk arbeid. En av analysene er utført på 57 studier der totalt 13000 elever er testet. Hattie viser at læringseffekten ”d”, i denne analysen kun er 0.35. Det

viser at øvelsene i seg selv ikke har en positiv effekt. Realfagsstudier som kjemi burde ha en fordel i undervisningen, siden det er mulighet for mye praktisk arbeid. Hattie konkluderer med at utbyttet av realfagsundervisningen er på 0.4, og derfor ingen effekt i seg selv. Tallene for laboratoriearbeid viser at elevøvelser gir teoretisk læring på kun 0.33 og resonnerende ferdigheter på 0.06.^[13]

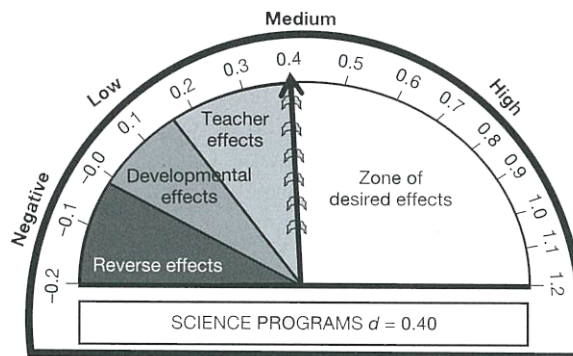


Figure 1: Hatties barometer som indikerer læringseffekten av realfagsundervisning. Figuren er hentet fra [13, s.147].

Det er tydelig at det i løpet av de siste 26 årene, fra rapporten til Hofstein og Lunetta i 1982, til Hattie sine metaundersøkelser i 2008, har vært vanskelig å påvise noen teoretisk læringseffekt av elevøvelser. Det er til tross for at det burde ligge et enormt potensial i de praktiske øvelsene.

1.1.3 Hvorfor en negativ effekt?

Elevøvelsene har et potensial i seg til å la elever lære kjemien på en forståelig og konkret måte, der de benytter kritisk- og logisk-tenking for å forstå fenomener.^[14] Elevene kan involvere seg aktivt i kjemien der de stiller spørsmål, undersøker litteratur, utarbeider og utfører eksperiment. Elevene kan også analysere resultater, forklare resultatene ut i fra litteraturen, lage nye hypoteser og teste dem. Deretter kan den nye og personlige kunnskapen formidles til andre elever. Roth (1994) skriver at det enorme potensialet øvelsene kan ha, ikke er realisert enda.^[7]

Det kan være mange faktorer som begrenser læringsutbyttet. En oversikt over sentrale

argumenter er listet opp nedenfor. Viktigheten av argumentene øker nedover i listen.

- Elevene oppfatter elevøvelsen som en sosial avkobling fra kjemien.^[15]
 - En stor britisk undersøkelse viser at elevene trives godt i laboratoriet. Argumentene som elevene bruker henviser ofte til det sosiale aspektet og friheten fra lærerens undervisning.^[15]
- Elevenes hovedmål er å bli ferdig med øvelsen så fort som mulig.^[16]
 - Læreren gir ofte elevene for liten tid til resonering. Samtidig viser en australsk forskningsgruppe fra Monash University at elevenes mål for øvelsen er å bli fortrest mulig ferdig. Interessante observasjoner eller avvik fra øvelsen utelates ofte for å spare tid og ekstraarbeid. Elevene henvender seg til lærer eller gir opp når de møter på problemer, fremfor å utarbeide en løsning.^[16]
- Elevene er mest opptatt av å oppnå det “rette” svaret, fremfor å utføre forsøket korrekt.^[15]
 - En stor undersøkelse utført for QCA (Qualifications and Curriculum Development Agency) i Storbritannia, viste at elevene fokuserte på å oppnå best mulige karakterer ved å rapportere det de oppfattet som lærerens rette svar. Flere elever svarte : “You fiddled quite a bit . . . if a result wasn’t in line you changed it” og “It’s more about getting a good mark than learning science”^[15, s.103]
- Elevene ser på laboratoriearbeidet som mindre viktig enn den teoretiske delen av kjemien.^[7]
 - Laboratoriearbeid er noe elever sjeldent blir testet i. Mange lærere kan også ha en holdning som tilsier at laboratorieferdighetene verdsettes lite. Det mangler også klare mål for hva elevene skal oppnå i laboratorieferdigheter, derfor nedprioriterer trolig lærere og elever dette arbeidet.

- Elevene konsentrerer seg så mye om det tekniske arbeidet at de ikke har mulighet til å resonnerer over hva de gjør.^[15]
 - En australsk undersøkelse utført av Millar og Abrahams i 2009 viste at elevene konsentrerte seg om utstyrshåndtering fremfor teoretisk forståelse. Lærerens fokus var også rettet mot det tekniske arbeidet, og ikke forståelse. Flere lærere kunne bruke halve undervisningen på utstyrshåndtering, men nevnte sjeldent hva elevene skulle reflektere over under øvelsen.^[10] Hodson (1993) sier at "...the principal focus of laboratory activities should not be limited to learning specific scientific methods or particular laboratory techniques; instead, students in the laboratory should use the methods and procedures of science to investigate phenomena, solve problems, and pursue inquiry and interest".^[7, s.31]

- Elevene har ikke kunnskap nok til å gjøre de viktige observasjonene eller forstå det de observerer.^[17]
 - "Knowing what to observe, knowing how to observe it, observing it and describing the observations are all theory- dependent and therefore fallible and biased"^[17, s.44] Det som observeres er sterkt knyttet til elevenes kunnskaper om emnet. Det er naivt å tro at elever skal kunne observere det forskere har brukt tiår på å oppdage uten tilstrekkelig teoriundervisning. Elevene vil observere det de forventer å observere. Om svaret skulle vise seg å ikke stemme med teorien, kan forsøket skape vrangforestillinger hos eleven.^[17]

- Elevene utfører øvelser som er utformet som "kokebokoppskrifter".^[4]
 - Mange elevøvelser er utformet som rene oppskrifter der elevene ikke utfordres mentalt. Elevene trenger ikke vite hva de gjør eller hvorfor forsøket utarbeides på den gitte måten. Dette tror jeg er et av hovedproblemene med elevøvelsene i norsk skole. Elevøvelsene er et rent teknisk arbeid, der det stilles få krav til forståelse og resonnering. Elevene bruker ikke tid på forberedelser og kritiske spørsmål når øvelsen kan utføres uten det ekstra arbeidet. Noen elevøvelser er trolig vanskelige å utforme som åpne oppgaver, men undersøkelser viser at de

fleste elevøvelser utføres med et standard oppsett, uansett tema.^[10]

- Elevene ser ikke sammenhengen mellom elevøvelsene og det de har lært i teorien.^[7]
 - Det viser seg at elever oppfatter elevøvelser som noe som er adskilt fra teorien. Elevøvelsen blir dermed ikke noe som er med på å styrke teorien, og den fører heller ikke til at elevene husker teorien bedre.
- Elevene vet ikke hva som er formålet med forsøket, og de vet ikke hva som skal læres.^[4]
 - Metaanalysen til Hattie viser at elever som får beskjed om hva de skal lære, lærer langt mer enn elever som ikke får denne beskjeden.^[13] Når elevene ikke vet hva som forventes av dem og hva de skal lære av elevøvelsen, er det naturlig at de også lærer mindre. Harley (1999) hevder at mange lærere ikke vet hvorfor de utfører øvelser, og at det utføres som følt pliktarbeid.^[15] Det er en rekke undersøkelser gjengitt av Hofstein og Lunetta (2003) som viser at elever som er bevisst på læringsmålene, har stor innflytelse på læringsutbyttet.^[7]

Argumentene over er de viktigste faktorene som gjør at elever har en negativ læringseffekt av elevøvelser. Punktene er selvsagt ikke gjeldene i alle øvelser, og enkelte klasser og elever vil trolig lære mye av elevøvelsene de gjennomfører. Det er i løpet av de siste 30 årene gjort store fremskritt innenfor didaktikken, og vi vet i dag langt mer om hvilke faktorer som påvirker læringsprosessen. Elever som har et godt utbytte av elevøvelsene har trolig lærere som gjør bevisste valg i henhold til litteraturen. Det finnes også forskning som bekrefter at elever lærer teori av elevøvelser. Millar viser til over 100 eksperimentelle studier av 27 realfagsprogram. Dette studiet konkluderer med at elever som gjør mange praktiske øvelser presterer bedre i fagene.^[3] Denne positive effekten er trolig knyttet til lærerens didaktiske valg. Det er likevel mange lærere som ikke kjenner til eller unngår å benytte den nye undervisningskunnskapen, dermed gjennomføres elevøvelsene slik det ble gjort for 30 år siden.^[4]

1.1.4 Delvis åpne forsøk

Miller refererer til Johnstone og Wham (1982) som hevder at elevøvelser er preget av mye ”støy” som tar fokuset bort fra læring.^[10] I tillegg til det faglige som gir aktiviteten mening må elevene bruke maskiner, materialer, være nøye, planlegge rekkefølger, gjøre målinger og ta hensyn til andre elever. Med en helt åpen øvelse vil det bli for mange faktorer elevene må konsentrere seg om. Det teoretiske vil bli nedprioritert fremfor de praktiske gjøremålene som må gjennomføres for å bli ferdig med øvelsen.

Educational Psychologist publiserte en artikkel i 2006 der de viste at åpne forsøk med få instruksjoner ga dårligere læring for elever med både gode og mindre gode forkunnskaper.^[18] Det forklares på et kognitivt plan for læring, og læring defineres som endringer i langtidsminet. Kort forklart hevdes det at alle tanker først må lagres i arbeidsminnet før de blir lagret i langtidsminet. Arbeidsminnet kan kun lagre en svært begrenset mengde informasjon, dermed blir arbeidsminnet fort overbelastet. Det som ikke blir lagret i arbeidsminnet kan ikke lagres i langtidsminet, dermed vil det ikke bli noen endring i langtidsminet. Derfor er det viktig at arbeidsminnet ikke overbelastes av praktiske gjøremål.^[18] Videre refererer de til flere forskningsprosjekter og sier : ”Controlled experiments almost uniformly indicate that when dealing with novel information, learners should be explicitly shown what to do and how to do it^[18, s.79] Det blir dermed viktig å velge hva eleven skal konsentrere seg om under elevøvelsen. Hvis formålet med øvelsen er å bekrefte en teori, kan ikke eleven bruke for mye tid og konsentrasjon på utførelsen. Det er viktigere at eleven vet hva de gjør i øvelsen, enn at det utføres mye arbeid. Mye arbeid kan fort gi rene ”kokebokøvelser”. I rene kokebokøvelser vil vi få det Hofstein beskriver som ..” a hands-on but not a minds-on activity”^[4, s.202]. Hattie refererer til forskning på åpne undervisningsformer som viser at kjemi har det laveste læringsutbyttet av alle realfagene; fysikk (0.27), biologi (0,30) og kjemi (0.10).^[13]

1.1.5 Praktisk læring

Det meste av forskningen viser som nevnt en begrenset læringseffekt av det praktiske arbeidet. Konklusjonen i mange forskningsprosjekter er klar: elever som utfører mange elevøvelser presterer dårligere enn elever som utfører færre øvelser. Denne konklusjonen kan virke overraskende på mange, men når vurderingsformen er teoretisk, er det forståelig. Elever kan ikke oppdage teorier fra observasjoner og erfaringer alene. Det må undervises i teori for å lære teori. Det er imidlertid grunn til å tro at det er andre verdier enn teori som også er viktig i elevøvelsene. Jeromon Bruner mener det finnes noe enkelt og grunnleggende i alle fag. Bruner sier at elevene først må forstå kjernen i faget før de kan starte nyanseringen av faget. Deretter sier han at det mest sentrale i alle fag er fagets tenkemåter og metoder.^[19] I kjemi er arbeidsmåten, tenkemåten, nøyaktigheten, behandling av utstyr, planleggingen, tolkningen og nøytrale observasjoner noe av det mest sentrale i faget. Dette er kunnskap elevene ikke kan lære fra teoriboken, det er ferdigheter som må læres praktisk.

Kjemi er i utgangspunktet et praktisk fag, der det arbeides på et laboratorium for å utforske stoffer og fenomener. Teori kan beskrives som en forenklet forklaring på det praktiske og virkelige. Uten de praktiske ferdighetene vil vi ikke kunne benytte oss av kjent teori eller oppdage ny teori, på grunn av unøyaktig laboratoriearbeid.

Hodson (1990) nevner fem sentrale punkter for hvorfor elevøvelser bør gjennomføres:

- To motivate pupils, by stimulating interest and enjoyment
- To teach laboratory skills
- To enhance the learning of scientific knowledge
- To give insight into scientific method, and develop expertise in using it
- To develop certain 'scientific attitudes' such as open-mindedness, objectivity and willingness to suspend judgement

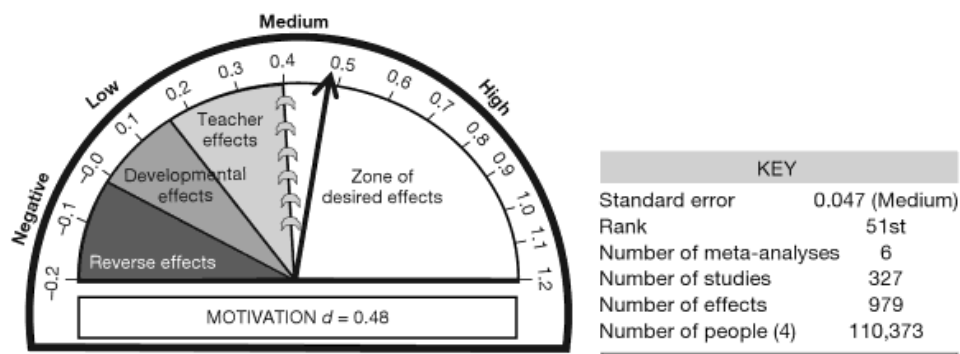
[20, s.33-40]

Det er kun et av fem punkter som omhandler teoretisk kunnskap. Resten av punktene peker på praktiske ferdigheter og metodekunnskap. Dette er kunnskap som er likeverdig den teoretiske kunnskapen. Det vil derfor være feil å si at elevene lærer lite av

elevøvelser, det er kun ren lærebokteori som har en begrenset læringseffekt i øvelsene. Forskningen er også klar på at det læres mye av elevøvelsene. Elever som gjennomfører mange elevøvelser er bedre til å håndtere kjemisk utstyr, er mer nøyaktige og er flinkere til å utføre forsøk.^[3] Forskning viser at manipulative ferdigheter har en verdi ”d” på 1.26. Hattie viser også at elevøvelser som blir brukt til spørsmålsbesvarelser, forklaringer og motiverer til tenking på et høyt kognitivt plan, har et utbytte på hele 0.57.^[13] Hofstein V. N. (2003) hevder at slike ferdigheter ikke blir verdsatt i skolen.^[7] Elever som er flinke i elevøvelsene får ikke uttelling for sine ferdigheter, for karakterene blir satt på et teoretisk grunnlag.

1.1.6 Motivasjon

Hudson (1990) sier at den største hovedgrunnen til å utføre forsøk er for å utvikle interesse og motivasjon.^[20] Det er kun ekskursjoner som elevene synes er mer motiverende enn elevøvelser.^[21] 71% synes elevøvelser er 1 av 3 faktorer som gjør faget mer motiverende. Man skulle tro at elevene ble motivert av å lære, og derfor følte at de også lærte mye av elevøvelser. Imsen skriver at økt forståelse også vil gi økt interesse og en indre motivasjon.^[19] Det er derimot kun 38% som synes at elevøvelser er 1 av 3 undervisningsformer som de lærer mest av.^[21] Dette kan tyde på at elevene liker øvelser, men lærer lite av det. Det samsvarer ikke med Hudson sine resultater, men er i tråd med undersøkelser fra TIMS og PISA. Hofstein refererer til resultater fra TIMS og PISA som viser at elever ikke synes naturfagundervisningen verken er relevant eller motiverende.^[14] Motivasjon er en viktig del av undervisningen når elevene skal lære over lengre tid. Hattie viser også at motivasjon har en positiv effekt på elevenes læring, se figur 2.



Figur 2: Hatties læringsbarometer over motivasjonseffekt. Figuren er fra [13, s.48].

1.2 Didaktisk metode

For å undersøke hva elevene lærer og synes om elevøvelser, gjennomførte jeg en undersøkelse i to omganger. Først en kontrollgruppe, der det ble gjennomført et ferdig opplegg på en standardisert måte. Det var ikke beskrevet læringsmål for elevene, øvelsen oppfordret ikke til kognitiv engasjement, teori og praksis var ikke knyttet sammen og metodeforståelse ble ikke vektlagt. Deretter gjennomførte jeg det samme opplegget med bevisste didaktiske forbedringer, ut i fra litteraturen som er beskrevet.

I kontrollgruppen var det 85 kjemi 2 elever fra Nordland, Troms og Finnmark som deltok. Alle elevene gjennomførte en elevøvelse og fikk undervisning i analysemetoder. Undersøkelsen ble utført på en kvantitativ metode der spørreskjema ble benyttet. Det ble også utført metodetriangulering, der intervju ble benyttet for å oppnå en dypere forståelse av enkelte spørsmål. Spørreskjemaet er vedlagt i appendiks **1.3**.

Det var spesielt tre av punktene under **1.1.3** jeg ville undersøke. (1) Ser elevene generelt liten sammenheng mellom teori og praksis, og er det også tilfelle i min undervisning? (2) Vet elevene generelt ikke hva de skal lære i elevøvelser, og er det også tilfelle i min undervisning? (3) Utfører elevene generelt ”kokebokøvelser”, der de ikke lærer teori eller metodeforståelse, og er det også tilfelle i min undervisning?

For å få svar på mine generelle spørsmål, besvarte elevene først en generell del av spørreskjemaet (appendiks **1.3**). Der ble det stilt spørsmål som: Hvor ofte gjør dere forsøk? Ser du en sammenheng mellom det dere gjør i teoriundervisningen og elevøvelsene? Hvor mye teori føler du at du lærer av elevøvelser? Hvor motiverende er elevøvelsene, og hvor ofte kan du velge fremgangsmåte selv. Deretter fikk elevene spørsmål som var knyttet til den aktuelle øvelsen jeg utførte med dem. Hvor godt så du sammenhengen mellom elevøvelsen og teorien som ble undervist? Hvor mye teori følte du ble lært av elevøvelsen? Hvor motiverende var elevøvelsen? Hvor godt forstod du metodene som ble benyttet og fikk du velge fremgangsmåte selv? Elevene fikk også teoretiske spørsmål til øvelsen, for å se om de forstod hva de gjorde (appendiks **1.3**).

Opplegget kontrollgruppen utførte er et forsøk Universitetet i Tromsø tilbyr skoler. Forsøket er en aldol-kondensasjon av benzaldehyd og aceton, der produktet blir dibenzalacetone. I kontrollforsøket ble det gitt en gjennomgang av det praktiske utstyret, før syntesen ble startet fra en klar protokoll. Se appendiks 1.1 for forsøksbeskrivelse. Omkrystallisering og separasjon var en sentral del av øvelsen. Denne øvelsen dekker læreplanen godt. For læreplanen for kjemi 2 sier: Mål for opplæringen er at eleven skal kunne; ”gjøre rede for og utføre kromatografi, destillasjon og omkrystallisering.”^[1, s.4] Øvelsen tok ca. 3 timer og etter øvelsen fikk elevene undervisning i ¹H-NMR og MS. Denne undervisningen dekket et annet læreplanmål enn syntesen. Mål for opplæringen er at eleven skal kunne; ”utføre analyser med kolorimetri og tolke enkle massespektre og ¹H-NMR-spektre.”^[1, s.4] Siden elevøvelsen og undervisningen dekket to ulike mål i læreplanen, ble de behandlet som to separate aktiviteter, som ikke var knyttet sammen.

Den nye undersøkelsen for gruppe nummer 2, ble utført med 61 Kjemi 2 elever fra Troms og Finnmark. Flere av de samme skolene som deltok i kontrolløvelsen deltok også i den nye undersøkelsen. Sammenlikningsgrunnlaget skal dermed være godt. I det nye undervisningsopplegget ble det gjort følgende modifikasjoner:

- Teori og praksis ble knyttet tettere sammen
- Elevene skulle bevisstgjøres på læringsmålene
- Det ble laget en delvis åpen oppgave der elevene måtte gjøre noen valg selv, og tenke gjennom hvorfor de ulike metodene ble benyttet
- Øvelsen ble også utformet slik at den virket mer interessant og relevant

Tiltakene ble utført i den samme øvelsen som kontrollgruppen gjennomførte. Etter øvelsen ble elevene også undervist i ¹H-NMR og MS, slik som kontrollgruppen. Det ble derimot laget en forbindelse mellom elevøvelsen og analyseundervisningen, for å knytte sammen teori og praksis. Det var allerede oppnådd en generell forståelse av hvordan elevene vanligvis utførte forsøk fra kontrollgruppen, den generelle delen av spørreskjemaet ble derfor utelatt for gruppe nummer 2. Utenom denne endringen var spørreskjemaet det samme.

1.2.1 Gjennomføring av undervisningsopplegget for gruppe 2

Undervisningsdagen startet med å vise elevene helheten i opplegget. Elevene ble fortalt at de skulle prøve å syntetisere et molekyl (dibenzalaceton), for deretter å lære en metode ($^1\text{H-NMR}$ og MS) slik at de kunne se om de hadde klart å syntetisere stoffet. Metoden ble presentert som et svært nyttig verktøy som elevene kunne benytte. Det ble analysert en av prøvene elevene hadde laget, for deretter å lære og tolke resultatene fra denne prøven. Ved å analysere det stoffet de selv har laget, vil de få et eierforhold til øvelsen som gjør at de engasjerer seg mer. Elevene skulle jobbe som om de var forskere som prøvde å syntetisere et nytt stoff. Siden enkeltmolekyler ikke kan ses, så viste det at det var et behov for en analysemetode som kan se om det er riktig produkt, og om det har blitt startet med de riktige reaktantene. For å gjøre øvelsen mer interessant ble det også vist at dibenzalaceton blir brukt i solkrem, og hva som gir molekylet de beskyttende egenskapene.

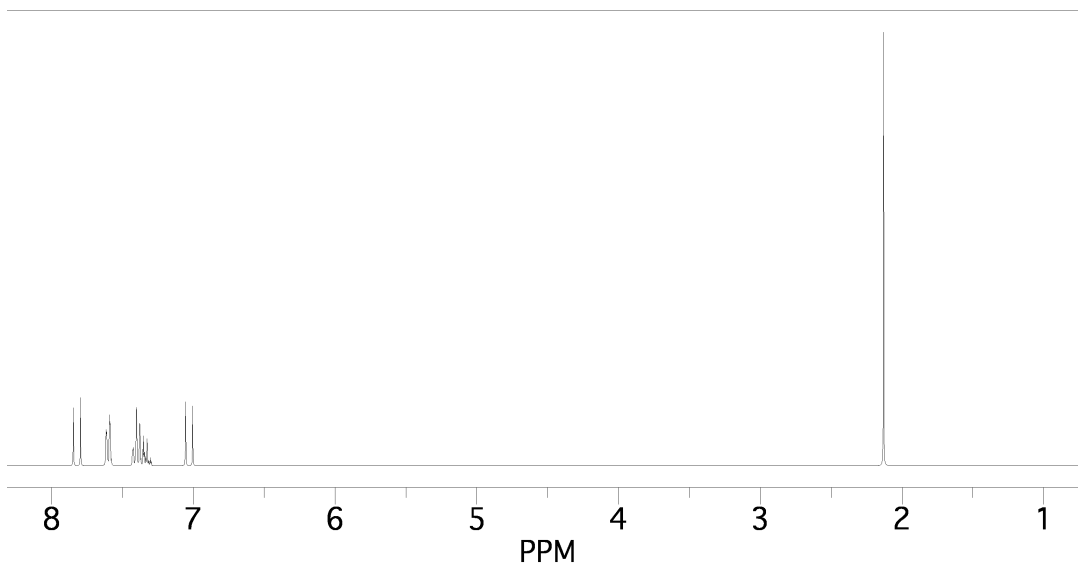
På tavla ble læringsmålet for øvelsen presisert: Utføre to separasjonsmetoder, filtrering og omkrystallisering, og forstå hvorfor og hvordan omkrystalliseringen utføres. Mesteparten av tiden før elevøvelsen ble benyttet til å belyse hvorfor vi gjorde som vi gjorde, og ikke kun de praktiske gjøremålene. For å sikre at elevene tenkte gjennom øvelsen og bevisstgjøre dem hvorfor metodene ble benyttet, ble det stilt spørsmål underveis i øvelsesbeskrivelsen, se appendiks 1.2. Til metodene det ikke ble stilt spørsmål til i beskrivelsen av øvelsen, ble det forklart hvorfor det ble gjort på tavla eller til de enkelte gruppene. Et eksempel er: I stedet for å skrive: ”Sett løsningen til avkjøling på is”, slik kontrolløvelsen beskrev, ble det nå skrevet: ”Produktet avkjøles på is til omkrystalliseringen er fullført, og du har fått tilbake krystallene i væsken”. Slik forstår elevene hvorfor steget utføres. I tillegg måtte elevene svare på spørsmål under øvelsen for å bevisstgjøre dem hvorfor det ble gjort slik. Øvelsen åpnes også mer opp. Elevene ble ikke fortalt hvor store begerglass og hvilke glassutstyr de skulle benytte, dette måtte de beregne selv. Enkelte steder var det ikke oppgitt hvor mye vann det burde skylles med, det måtte elevene selv vurdere. De måtte også finne ut hvor mye etanol som trengtes for å løse opp krystallene. Til slutt skulle elevene isolere produktet. De ble ikke bedt om å isolere det ved hjelp av Büchner-trakt, slik kontrolløvelsen beskrev. Ved at de selv finner

frem til at de trenger en Büchner-trakt i siste steget, viser de at de kan videreføre det de lærte tidligere i øvelsen, da de benyttet en Büchner-trakt. Som en viktig del av forståelsen i øvelsen, måtte elevene selv regne ut hvor mye aceton de måtte starte med ut ifra 2:1 forholdet i reaksjonslikningen, når mengden benzaldehyd var oppgitt.

Etter øvelsen gikk klassen felles gjennom spørsmålene for å diskutere hva som var lært og oppsummerte hvorfor metodene ble utført slik som de gjorde. En slik oppsummering har vist seg å ha god effekt.^[13] Deretter analyserte vi produktet elevene hadde syntetisert i MS- og NMR-maskinen. Der fikk elevene se hvordan analysen ble utført, og stilt spørsmål til de ansvarlige for MS og NMR analysen. Da analyseundervisningen begynte fikk elevene nye mål som ble skrevet på tavlen. Etter undervisningen skulle elevene kunne: ”tolke enkle MS og ¹H-NMR spektre”. Elevene ble fortalt hvorfor analysemetoder er viktig å kunne, og det ble pekt på nyttige bruksområder. Som eksempler ble det fortalt at analysemetodene kan finne dopingmidler i blod eller urin. Det ble fortalt at isotoper kunne analyseres, at ⁶⁰Fe kun finnes i verdensrommet, MS kan derfor vise om en gjenstand stammer fra verdensrommet eller jorden. Det ble også fortalt at molekyler som gir gitte egenskaper til planter og dyr, kan oppdages og med analysemetodene. Det ble vist et konkret eksempel med kråkeboller. Kråkebollen innehar trolig et stoff som gjør at alger ikke kan vokse på dem. Ved å isolere dette stoffet kan det trolig masseproduseres og brukes i bunnen på skip, for å hindre algevekst og senke transportkostnadene. Det er tenkelig at man ved hjelp av MS og NMR analyser kan finne et slikt stoff. Det ble også forklart at NMR benyttes på sykehus som MRI og hvordan dette fungerer. En slik introduksjon ble gitt for å vise elevene at analysemetoder handler om mer enn abstrakt teori som elektronspinn og energinivåer.

Under hele undervisningen ble det benyttet toveiskommunikasjon, slik at elevene ble en del av undervisningen. For å holde oppe konsentrasjonsnivået hadde elevene også et ark med spørsmål som skulle besvares. Det var det samme arket som elevøvelsen ble beskrevet på, slik at noe håndfast fulgte dem fra elevøvelse til teoriundervisning, se appendiks 1.2. Der var det spørsmål som: ”Hvor forventer du å finne signal fra aceton” og ”hvor mange signaler forventer du fra benzaldehyd?”. Disse spørsmålene ble berørt

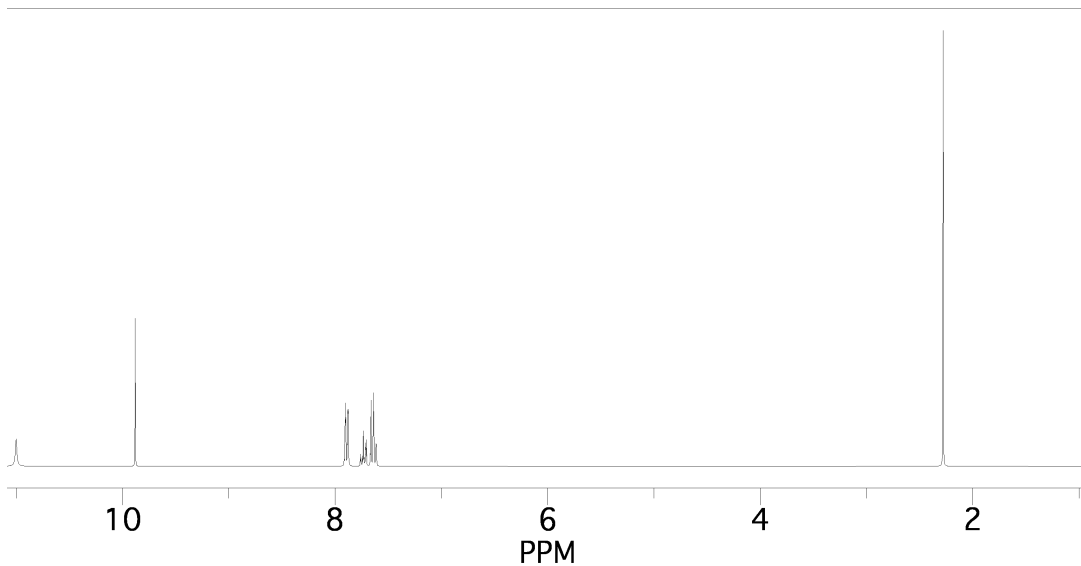
underveis i undervisningen, slik at de måtte følge med for å kunne besvare spørsmålene. Spørsmålene ble besvart som et etterarbeid for elevene, siden etterarbeid er en av de aller viktigste faktorene for læring.^[13] Det ble også laget fiktive spektre som ble benyttet for å avgjøre om produktet var rent. Elevene kjente igjen toppene til dibenzalacetone (7-8 ppm) og skulle avgjøre om de trodde det var aceton i en fiktiv prøve av produktet.



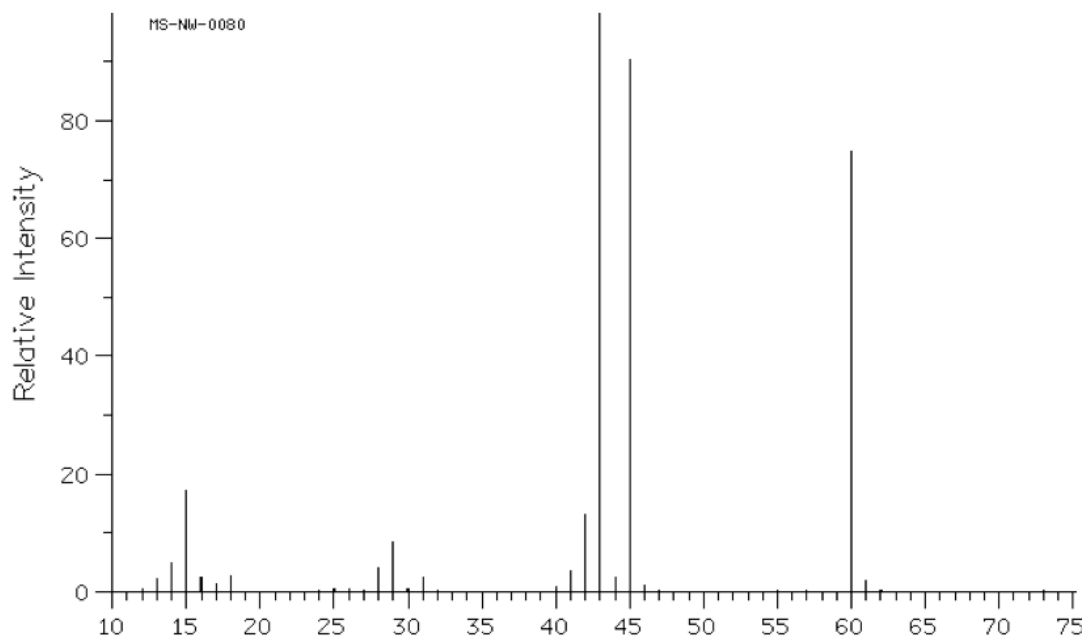
Figur 3: $^1\text{H-NMR}$ spekter av dibenzalacetone i området 7-8 ppm, og aceton rundt 2 ppm.

Flere slike spektre med ulik vanskelighetsgrad ble analysert.

Elevene skulle også som en siste oppgave finne ut hvordan molekyl dibenzalacetone var forurenset med. Dette ble utført ved hjelp av et fiktivt $^1\text{H-NMR}$ spekter av hele prøven, og et MS spekter av urenheten. Figur 4 og 5 viser spektrene.

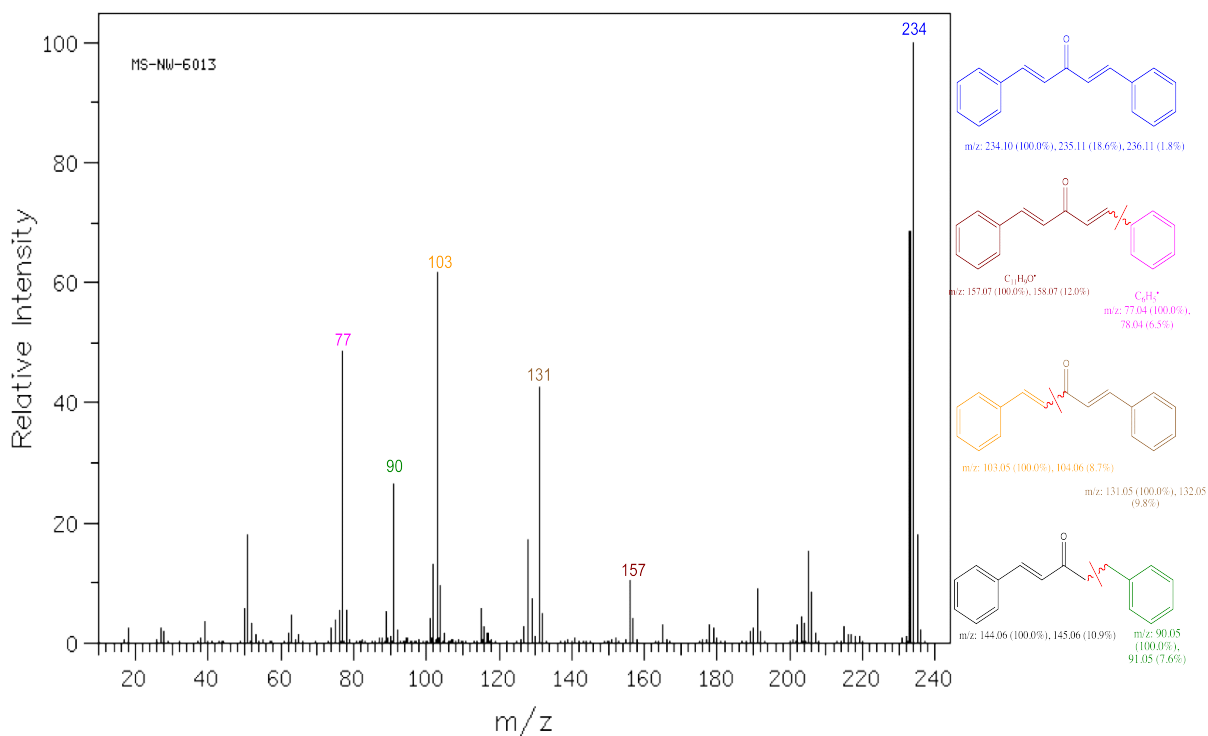


Figur 4: $^1\text{H-NMR}$ spekter av dibenzalacetone fra 7-10 ppm og eddiksyre ved 2 og 11 ppm.



Figur 5: Fragmenter og molekylion av urenheten (eddiksyre).

Elevøvelsen og teorien ble hele tiden tett knyttet sammen og læringsmålene var klare gjennom øvelse og teori. I undervisningen ble spektrene til benzaldehyd, aceton og dibenzalaceton mye brukt slik at elevene så at det ble arbeidet videre med laboratorieøvelsen. For å lære fragmentering ble det blant annet vist en animasjonsfilm av aceton som dannet fragmenter. For å lære teoretisk tenkelige fragmenter ble MS-spekteret til dibenzalaceton løst:



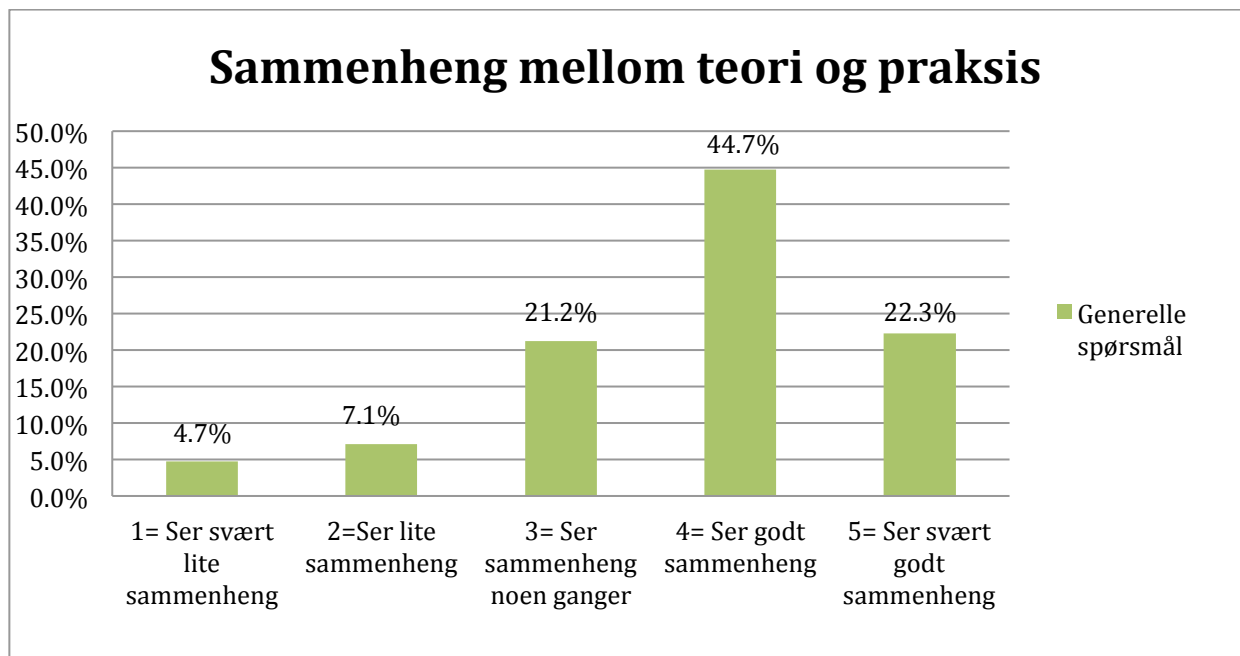
Figur 6: Teoretiske fragmenter av dibenzalaceton.

Det ble hele tiden bevisst brukt stoffer i undervisningen, som var benyttet under elevøvelsen. Det ble også holdt et klart fokus på hva som skulle læres både under elevøvelsen og i undervisningen. Elevene ble vist at det de gjorde på laboratoriet hadde en teoretisk verdi, og at elevøvelse og teori henger sammen. Det blir derfor ikke så abstrakt å lære om MS og NMR.

1.3 Didaktiske resultater

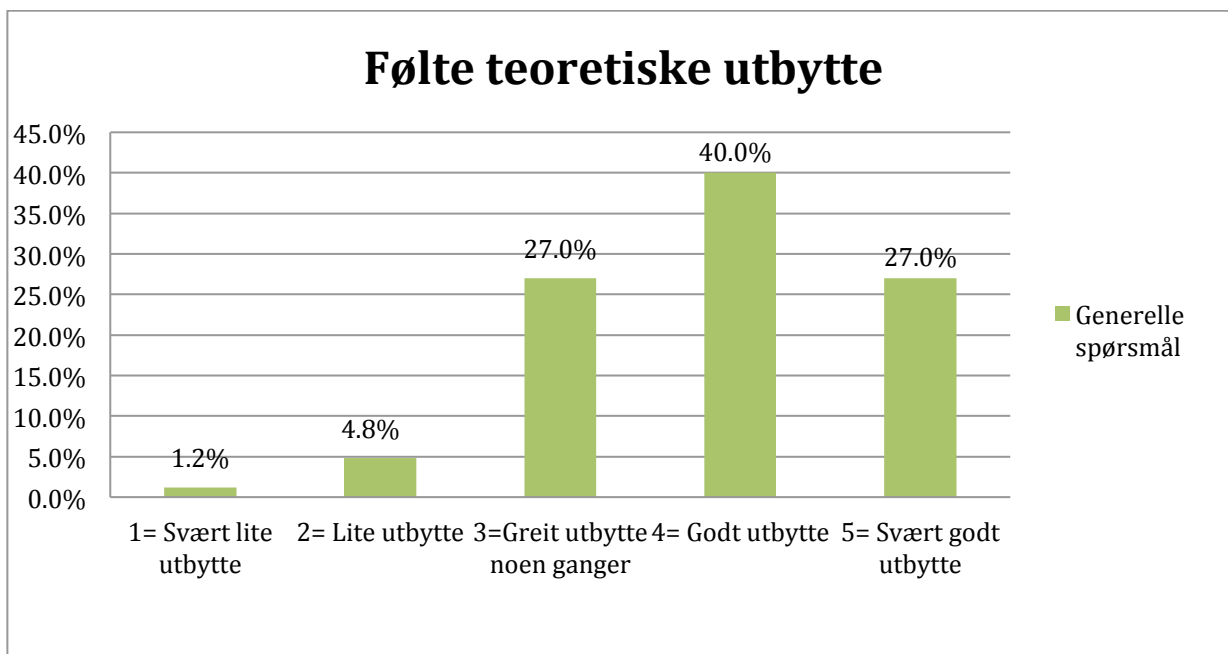
1.3.1 Resultater fra generell del av spørreskjema

Dette er resultatene fra den generelle delen av spørreskjemaet. I denne delen har kontrollgruppen besvart spørsmål som beskriver hvordan de vanligvis gjennomfører øvelser, og hvor mye de føler at de lærer av elevforsøkene. Resultatene viser at 33% av elevene som regel ikke ser en klar sammenheng mellom teori og praksis, og 67% ser en klar sammenheng.



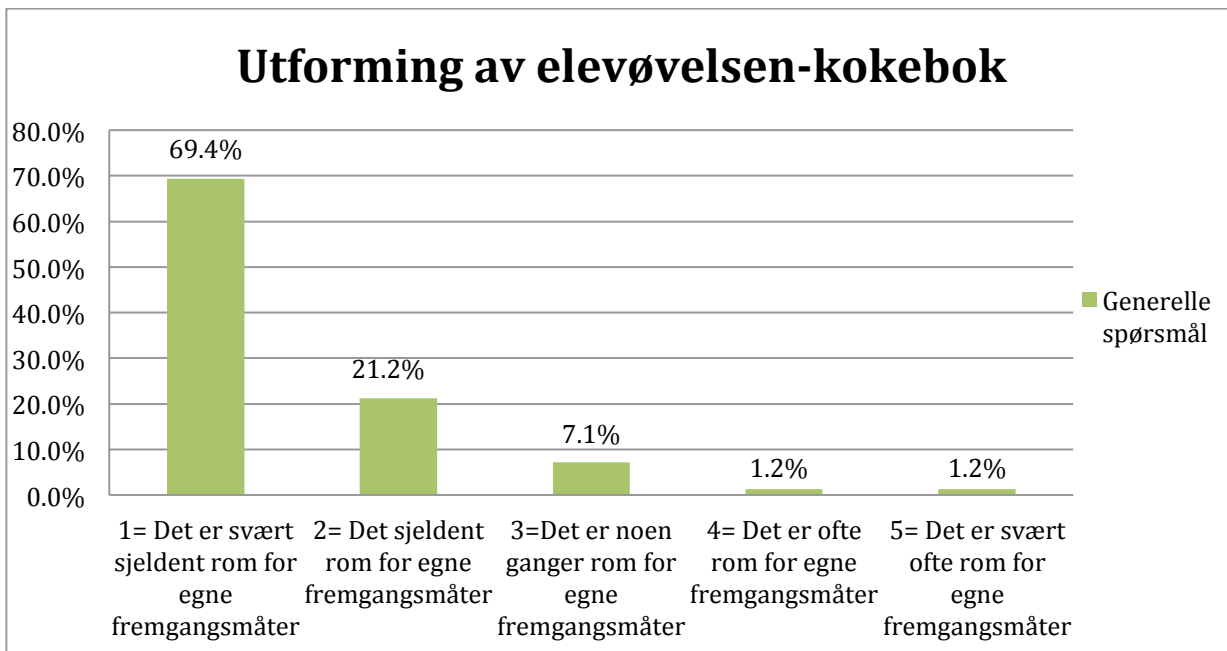
Figur 7: Den generelle sammenhengen mellom teori og praksis i prosent.

Det er også 67% som føler at de generelt har et godt teoretisk utbytte av elevøvelser. Det var 33% som generelt mente at de lærte lite eller noen ganger av elevøvelsene, det er vist i figur 8.



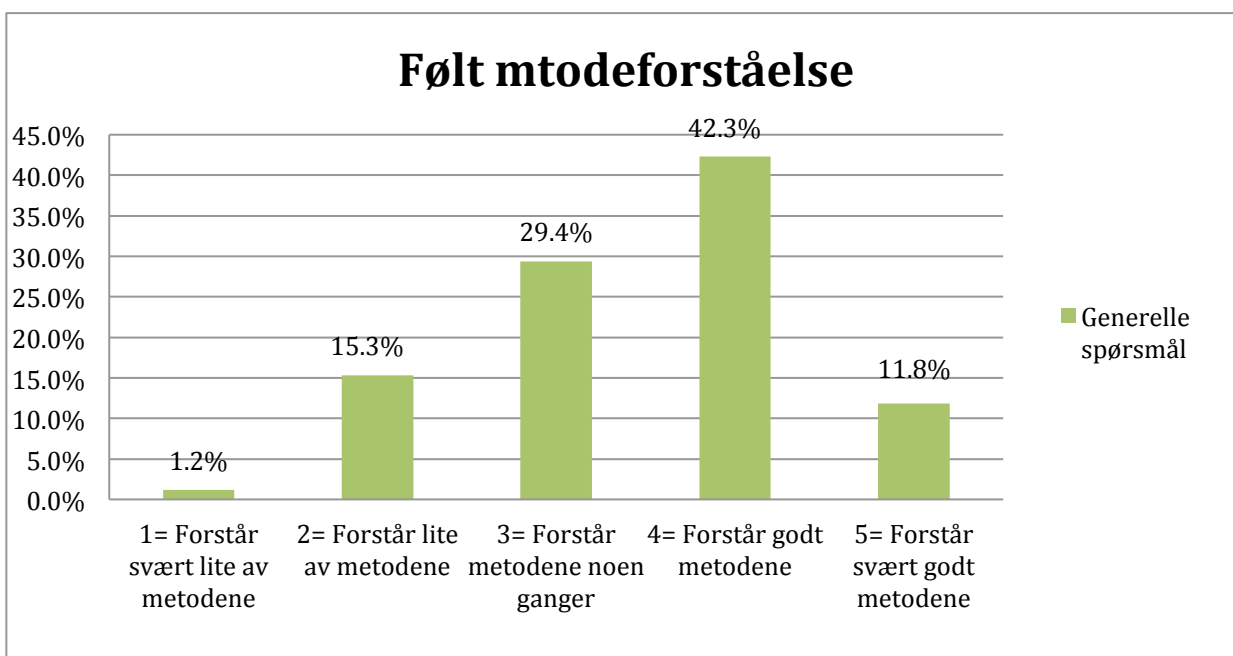
Figur 8: Elevenes følte teoretiske utbytte fra den generelle delen av spørreskjemaet.

Til spørsmålet om ”kokebokoppskrifter” ble det forklart hva som menes med ”kokebokoppskrifter”. Det ble sagt at det var øvelser der utstyr og fremgangsmåte var gitt eller delvis gitt i detalj. Nesten 70% svarte at de svært sjeldent trengte å finne ut selv hvordan de skulle teste en hypotese, eller gjennomføre øvelsen.



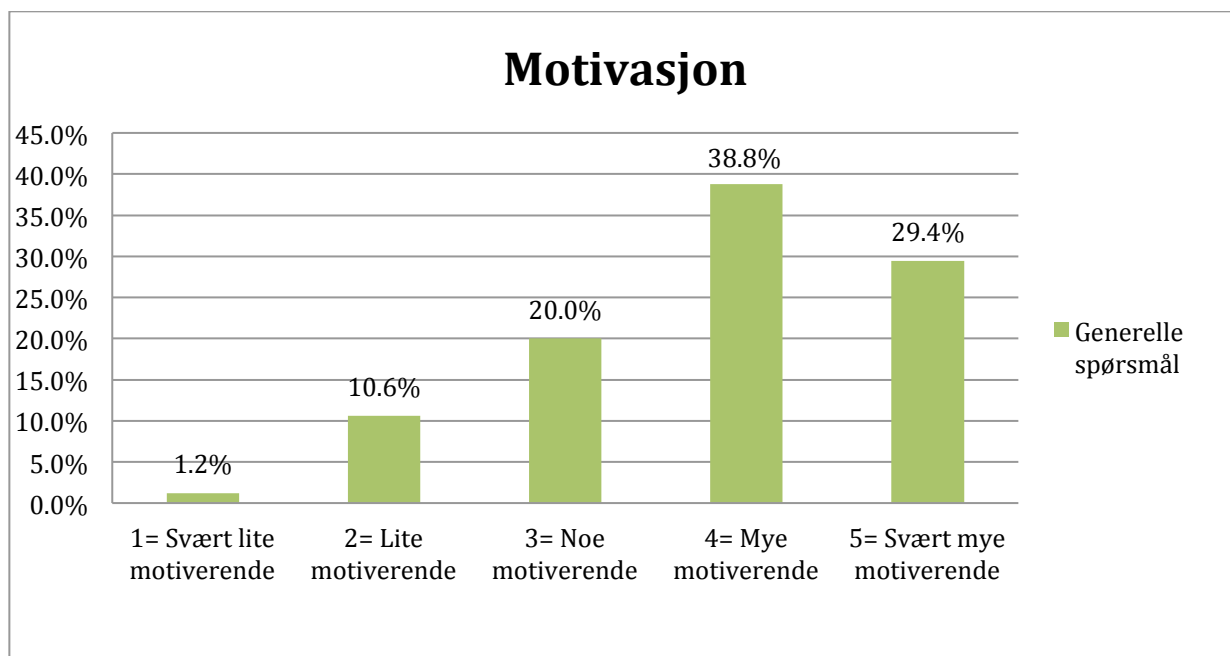
Figur 9: Diagram fra den generelle delen som viser at 91.1% av elevene mener det generelt ikke er rom for egne fremgangsmåter i elevøvelsene.

På spørsmål hvor godt elevene generelt forstår metodene som brukes i elevøvelsene svarer 54.1% at de som regel forstår det de gjør i øvelsene. Det er vist i figur 10.



Figur 10: Diagram som indikerer den følte metodeforståelsen i elevøvelser.

På spørsmålet om hvor motiverende elevforsøk generelt er, svarte neste 70 % at det er motiverende å gjennomføre elevforsøk.

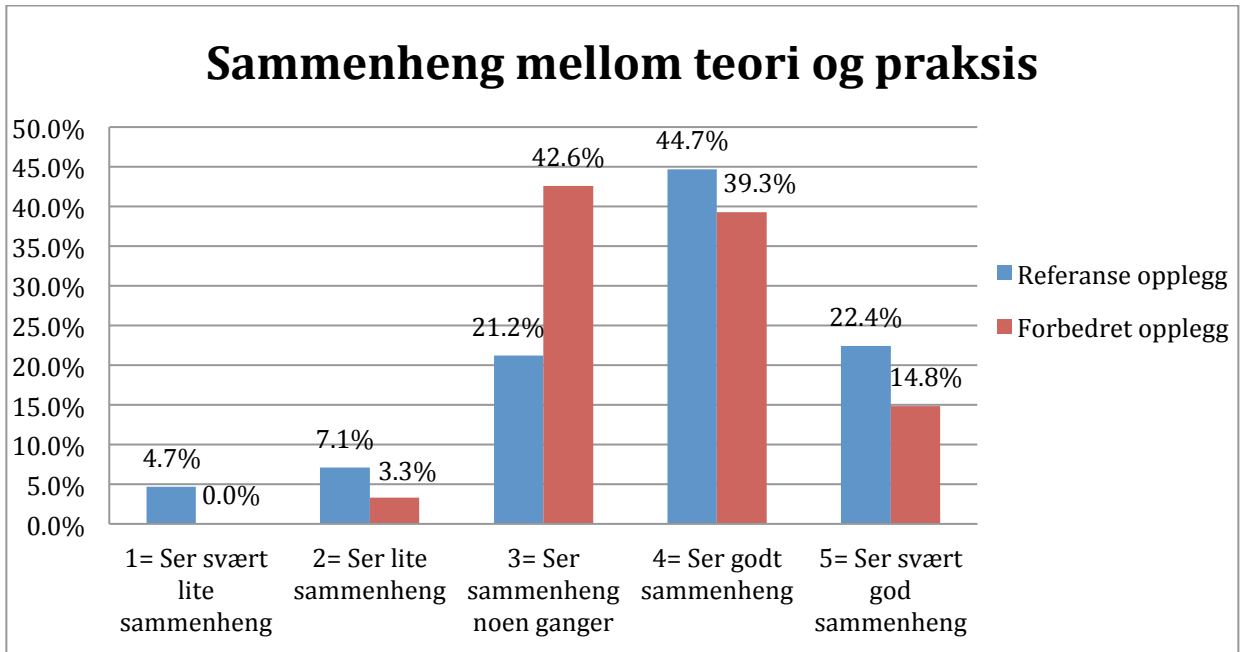


Figur 11: Resultat fra generell del av spørreskjema der 68.2% svarer at elevforsøk er mye eller svært mye motiverende.

1.3.2 Resultater fra spesifikk del av spørreskjema

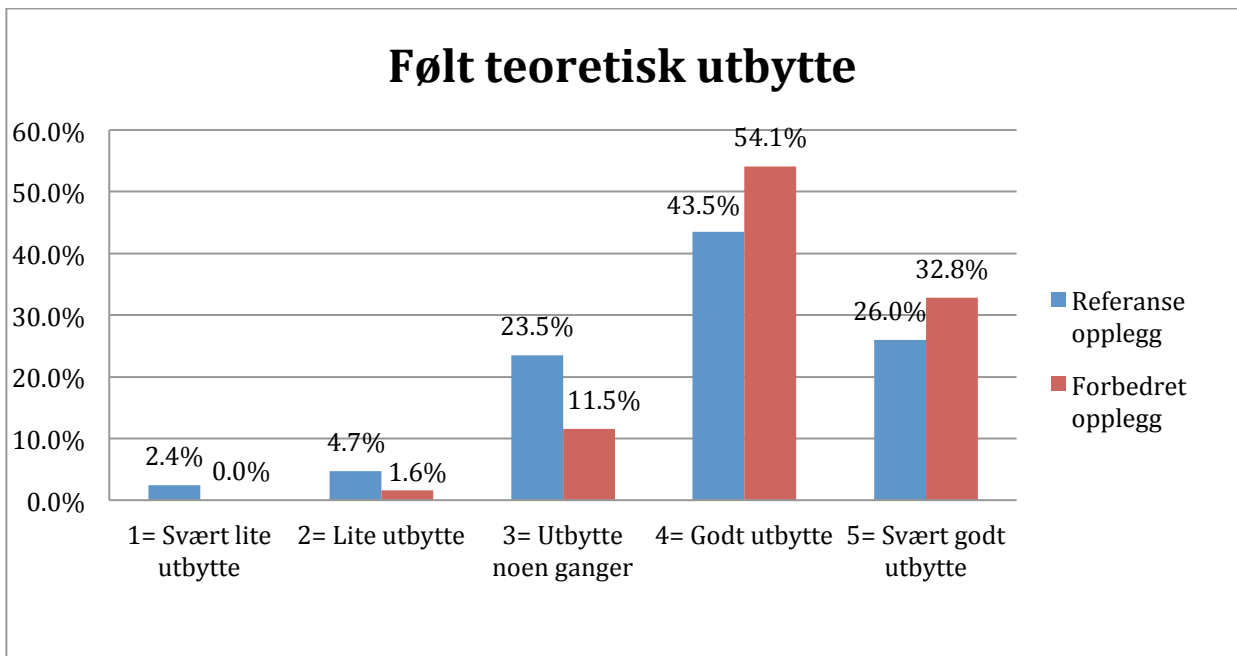
Denne delen beskriver resultatene fra spørreskjemaet, der elevene i kontrollgruppen utførte et referanseopplegg og gruppe 2 utførte et forbedret undervisningsopplegg. Spørsmålene elevene har besvart er knyttet til elevøvelsen jeg utførte med dem. På spørsmål om hvor godt elevene så sammenheng mellom teori og praksis i referanseopplegget, ser man i figur 12. Figuren viser at 12.3% ser liten eller svært liten sammenheng mellom det som ble utført i elevøvelsen og det som ble undervist. 67% ser god eller svært god sammenheng mellom elevøvelsen og undervisningen. Det forbedrede opplegget viste at 3.3% ser liten sammenheng, og 54.1% ser god eller svært god sammenheng mellom elevøvelse og analyseteorien. Det er altså flere som ser en god

sammenheng i kontrollgruppen, enn i det forbedrede opplegget. Det er derimot færre som sier at de ser en liten eller svært liten sammenheng under det forbedrede opplegget.



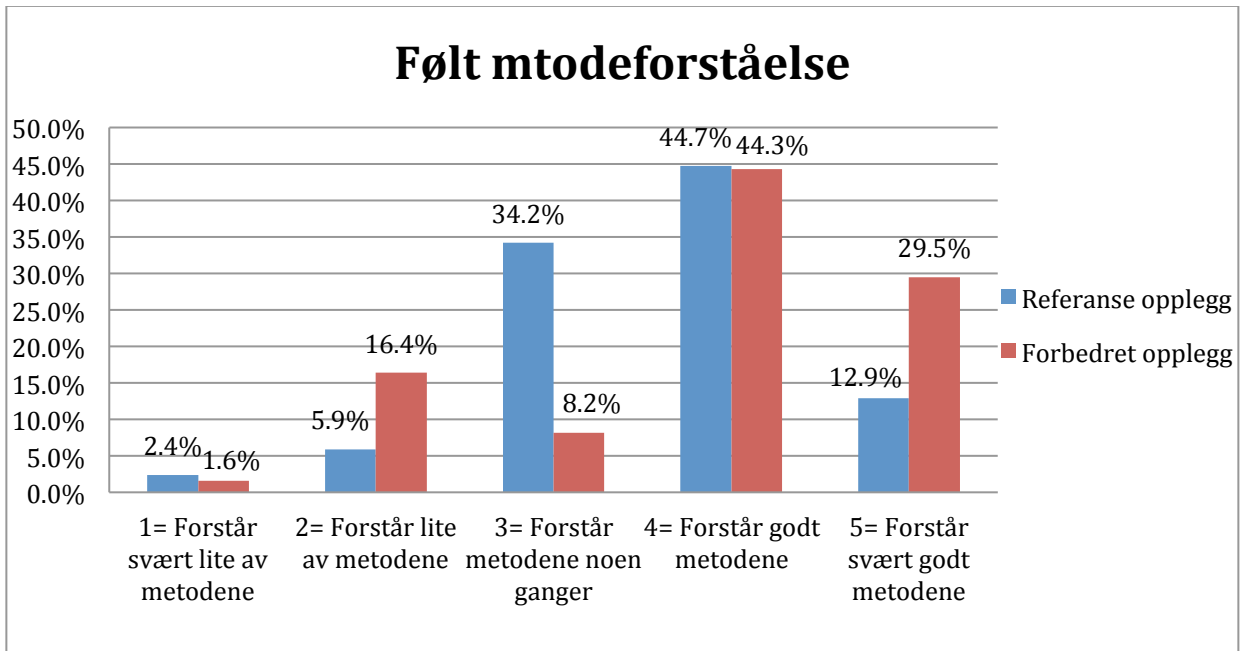
Figur 12: Diagrammet viser hvor godt elevene så sammenhengen mellom det som ble utført i elevøvelsen og det som ble undervist.

Når elevene i kontrollgruppen ble spurt hvor godt deres teoretisk utbytte av øvelsen var, svarte hovedvekten at de hadde et godt utbytte av elevøvelsene. Det var 69,5% som følte de hadde et godt eller svært godt utbytte i referanseopplegget. Under det forbedrede opplegget var det 86.9% som følte de hadde et godt eller svært godt utbytte. Det forbedrede opplegget hadde ingen som sa at de lærte svært lite, og kun én elev følte det ble lærte lite (1.6%). Resultatene for det følte teoretiske utbyttet kan ses i figur 13.



Figur 13: Det teoretiske utbyttet av elevøvelsen, hvor mye elevene følte de lærte.

På spørsmål hvor godt elevene følte de forsto metodene i kontrollgruppen er det 57.6 % som hevder at de forstod metodene godt eller svært godt. Da forbedringer var utført svarte 73.8% at de forsto metodene godt eller svært godt. 18% svarte at de ikke forsto metodene så godt i det forbedrede opplegget, og kun 8.3% svarte det samme i referanseopplegget.



Figur 14: Metodeforståelse, hvor godt forstår elevene hvorfor metoden benyttes.

Da jeg ved intervju spurte elevene hva de skulle lære under øvelsen og hvorfor vi utførte øvelsen var et typisk svar fra kontrollgruppen, ”vi skal lære å lage dibenzalaceton”. Gruppen som fikk det forbedrede opplegget svarte enten: ”det står på tavlen”, eller ”vi skal lære og omkrystallisere og se om vi har klart å lage produktet ved hjelp av MS og NMR”. Elevene ble også spurt om de oppfattet øvelsen som en ”kokebokoppskrift”, det virket som begge gruppene følte de utførte ”kokebokøvelser”.

1.4 Diskusjon av det didaktiske arbeidet

Resultatene viser at elevene generelt blir motivert av å utføre elevøvelser, det er kun 11.8% som ikke synes det er motiverende å utføre elevøvelser. Det er et meget godt utgangspunkt for den praktiske kjemiundervisningen. Som Hattie bekrefter har motivasjon en positiv effekt når det skal læres over lengre tid.^[13]

Sammenheng mellom teori og praksis

Resultatene fra den generelle delen viste at 33% av elevene som regel ikke ser en klar sammenheng mellom teori og praksis. Det er et ganske høyt tall når læreplanen sier: ”Opplæringen i kjemi skal knytte teori til praktisk laboratoriearbeid”.^[1, s.1] Læreplanen viser helt klart at læreren må knytte teori og praksis sammen, og formålet med en slik sammenheng må være at elevene ser den. Resultatet fra kontrollgruppen viste den samme trenden som den generelle delen, 32% så ingen klar sammenheng. Jeg ble overrasket over at hele 68% så en klar sammenheng, for slik jeg vurderte referanseopplegget ble det vist svært liten sammenheng mellom teori og praksis. Det var overraskende å se at flere så en sammenheng i kontrollgruppen enn i det forbedrede opplegget. I det forbedrede opplegget var det kun 54% som så en god, eller svært god sammenheng. Det er trolig fordi elevene var bevisste på at det skulle være en sammenheng, men fikk reflektert over at sammenhengen ikke var så sterk. Det er jeg enig i, for det er begrenset hvor tydelig man kan gjøre en sammenheng mellom omkrystallisering og NMR-teori. Til tross for at flere så en klar og svært klar sammenheng i referanseopplegget, er gruppen med elever som ikke så en sammenheng betydelig redusert. Det er ingen som ikke så en sammenheng, og kun 3.3% som så en liten sammenheng i det forbedrede opplegget. Det forbedrede opplegget har prosentvis flest elever som mener de ser en sammenheng noen ganger, det stemmer med min oppfatning av opplegget. Resultatene i dette avsnittet kan tyde på at de flinkeste elevene som følger godt med vil se en sammenheng uavhengig av lærerens fokus, mens de mindre motiverte trenger å bli gjort oppmerksom på sammenhengen.

Følt teoretisk utbytte

I undersøkelsen fra generell del viste det seg at 67% føler at de lærer teori ofte eller svært ofte av elevøvelsen. Fra undersøkelsen på kontrollgruppen var resultatet nesten 70%, og det forbedrede opplegget viste hele 86.9%. Dette avviker klart fra litteraturen og trengte nærmere analyse. Det er de samme elevene som ser sammenhengen mellom teori og praksis som svarer at de lærer mye av elevøvelsen. For å se hvor mye de faktisk hadde lært av øvelsen analyserte jeg teorisvarene på spørreskjemaet. Da kontrollgruppen ble analysert viste det seg at kun 37% av elevene som hevder de lærte mye teori av øvelsen kunne svare på hvorfor man omkrystalliserte. 52% av elevene som hevdet de lærte mye eller svært mye av elevøvelsen visste heller ikke hvilke separasjonsmetoder de hadde brukt. Dette til tross for at de hadde brukt mesteparten av tiden i øvelsen til å filtrere og omkrystallisere. Vanskeligere spørsmål kunne ingen svare på. Jeg satt derfor igjen med et inntrykk av at elevene trodde de hadde lært lang mer teori enn de faktisk hadde. Det er svært vanlig at elevene tror de har lært mer enn de kan dokumentere.

I det forbedrede opplegget var det nesten 17% mer enn kontrollgruppen som mente de hadde et godt eller svært godt teoretisk utbytte. Det er bare 1,6% (1 person) som har svart at det teoretiske læringsutbyttet var lite. Når dette blir analysert nærmere viser det seg at hele 90,2% kunne svare på hvorfor man omkrystalliserte og 88.5% av elevene totalt kunne nevne separasjonsmetodene som ble brukt. Det er en stor forbedring fra referanseprosjektet. Det viser at elevene både føler de lærer mer og at de faktisk lærer mer når teori i øvelsen vektlegges. Det er grunn til å tro at en elevøvelse også virker mer meningsfull for elevene når de lærer. På den måten kan teori bidra til at elever føler praktisk arbeid som viktig. Det er nok ingen stor overraskelse at elevene kunne svare på spørsmålene om separasjonsmetoder og omkrystallisering når det hadde blitt gjennomgått og fokusert på. Likevel viser det at elevene som fikk det forbedrede opplegget lærte mer teori uten at det går på bekostning av den praktiske læringen. Det er derfor svært viktig å bevisstgjøre elevene på teorien i øvelsen, slik at elevene faktisk lærer teori, og ikke kun tror de har lært teori.^[11]

Metodeforståelse

Elevene i kontrollgruppen svarte at de hadde en moderat forståelse av metodene som ble brukt. 57.6% svarte at de forstod metodene godt eller svært godt. I det forbedrede opplegget var det hele 73.8% som forstod metodene godt eller svært godt. Det er mer enn referanseopplegget og deres generelle oppfatning av elevøvelser. Det er hele 16.2% flere som føler de har god eller svært god metodeforståelse i det forbedrede opplegget. Det overraskende var at hele 18% mener de ikke forstod metodene så godt, mot 8,2% i kontrollgruppen. Det tror jeg er fordi noen elever faktisk innså at de ikke forstod metodene, selv om jeg hadde forklart dem det. I kontrollgruppen tror jeg flere trodde de forstod det, selv om de egentlig ikke gjorde det. Elevene i kontrollgruppen visste trolig ikke hva de skulle forstå. I det forbedrede opplegget ser det ut som gruppen har delt seg mellom de som føler de forstod, og de som ikke forstod da jeg forklarte. Det er veldig få som forstod noen av metodene, enten forstod de, eller så forstod de ikke. Når vi ser på de generelle tallene fra elevforsøk, svarte 54.1% at de som regel forstår metodene de benytter. Det kan virke som et greit resultat, men det vil også si at 45.9% som regel ikke forstår metodene de benytter. I en klasse med 30 elever vil nesten 14 stk. ikke forstå hvorfor de utfører øvelsen med den bestemte metoden. Det er veldig mange og det er ikke noe godt resultat. Dette belyser at det må fokuseres på hvorfor metoden brukes, og ikke bare på hvordan metoden utføres. I det forbedrede opplegget der det ble fokusert på metodeforståelse, er det kun 26.2% som ikke føler de forstår godt, eller svært godt. Det er en klar forbedring fra kontrollgruppen (42.4%) og de generelle resultatene.

Kokebokøvelser

Jeg er enig med elevene i at begge øvelsene er forholdsvis kokebokbaserte, selv om det er noe mer frihet i den forbedrede øvelsen. Som beskrevet under teorien var det et bevisst valg å ikke åpne øvelsen for mye opp. Selv om en åpen øvelse er helt i tråd med læreplanen. For under beskrivelsen av hovedpunktene til analysekjemien skriver K06:

“Hovedområdet handler om kjemiske analysemetoder som blir brukt til å kontrollere både kvalitet og kvantitet i mange sammenhenger. Videre dreier det seg om åpne forsøk og instrumentelle analyser”^[1, s.2]. Elevene fikk noen valg som beskrevet tidligere og

måtte svare på spørsmål underveis i øvelsen. Det ble fokusert mer på forklaringer og spørsmålsbesvarelse enn en helt åpen øvelse, siden for mange valg vil svekke læringsutbyttet^[13].

Generelle kommentarer

Målet er ikke å vise at man lærer mer teori av å gjøre øvelser. For hadde jeg utelatt elevøvelsen og kun fokusert på teori, ville elevene antagelig gjort det langt bedre teoretisk. Målet er å vise at praktisk arbeid også kan gi teoretisk læring, om teorien blir belyst. Det som er overraskende er at ikke en slik undervisningsmetode er så opplagt at flere benytter den. Jeg tror det vil være naivt å tro at elevene forstår teorien av seg selv, teori som forskere har brukt tiår på å oppdage. Elevene kan trolig se en sammenheng mellom det som utføres i øvelsen og teorien ved at de leser eller hører de samme begrepene, men forståelsen vil mangle.

Som beskrevet under **1.1.5** ”Praktisk læring” er det mange fordeler med å utføre elevforsøk utover den teoretiske læringen. Bruner sier at fagets egenart er metodene og tenkemåten. Jeg tror det praktiske er kjemiens egenart og noe elevene bør kunne håndtere. Det er derfor svært viktig med elevøvelser. Hvis det praktiske tas bort fra kjemien, tar man bort en viktig del av elevenes kjemiske kunnskap. Tar man bort det praktiske i kjemien vil det være som å ta bort det praktiske fra heimkunnskapen, og kun pugge oppskrifter. Selv om de praktiske ferdighetene er viktige og læres gjennom øvelser, tror jeg også øvelsene har et stort potensiale når det gjelder teoretisk læring. Jeg synes at skolens overordnede mål må være at teori skal læres gjennom praktisk arbeid. Skolene kan ikke godta at det kun er praktisk læring under øvelsene, fordi forskning viser at det teoretiske utbyttet er lite. Lærere og skoleledelse må gjøre tiltak for å øke det teoretiske utbyttet i øvelsene. Noen av tiltakene som kan utføres er belyst i dette kapitlet.

Resultatene fra ”følt utbytte” og ”metodeforståelse” er høye for begge gruppene. Det er grunn til å tro at elevene trolig føler de lærer mer enn de faktisk gjør. Tall fra PISA viser at elevene ofte har høy selvtillit når de gjelder egen læring. Rapporten til PISA 2006, ”Tid for tunge løft” viser at elevene presterer dårligere enn de forventer å gjøre.^[11]

Resultatene mine sier derfor lite om hvor bra elevene gjør det, men det er grunn til å tro at gruppene kan sammenliknes. Ved å sammenlikne gruppene kan man se at det er mulig å øke det teoretiske utbyttet av elevøvelsene. Det ble også bekreftet da elevene besvarte de teoretiske spørsmålene i spørreskjemaet.

Når elevene kjenner igjen lærebokteorien i elevøvelsen, tror jeg også at de vil huske den bedre og styrke sin kompetanse både teoretisk og praktisk. I mitt prosjekt ble det skapt et eierforhold til øvelsen ved at elevene analyserte sitt eget produkt. Elevene var svært interessert i å finne ut om stoffet var rent og om det var riktig produkt. For å gjøre øvelsen og undervisning så relevant som mulig, ble det fokusert på bruksområder elevene kjente til. Det ble også gitt et etterarbeid slik at det ble kontinuitet i elevøvelsen også etter at laboratoriarbeidet var ferdig. Syntesen av dibenzalaceton er en god øvelse der det skjer en drastisk og observerbar endring fra de to blanke væskene (benzaldehyd og aceton) til det gule faste produktet. Øvelsen berører også klare læreplanmål på en grundig og god måte uten at øvelsen krever for mye tid. Selv om det er positive sider ved øvelsen, viste resultatene at en god øvelse i seg selv ikke er nok. Det faglige i øvelsen må poengteres, diskuteres og forstås for at utbyttet skal bli godt. Jeg tror elevøvelser har et enormt potensial, men som Roth skrev i 1994 er ikke potensialet realisert enda.^[7] Ved bruk av klare læringsmål og øvelser som elevene kan relatere seg til, tror jeg vil bidra til et økt læringsutbytte. Jeg tror også det er viktig med delvis åpne øvelser, tydelig sammenheng mellom teori og praksis og et etterarbeid. Ved å gjennomføre en slik undervisning, tror jeg elevene blir motiverte og styrkes både praktisk og teoretisk.

Mine resultater viser at elever synes øvelser generelt er motiverende. Skulle det teoretiske fokuset gjøre elevøvelsen mindre motiverende, er det grunn til å vurdere verdien av et teoretisk fokus. Det er imidlertid grunn til å tro at elever synes det er enda mer motiverende om de lærer mer. For økt forståelse vil også gi økt interesse og en indre motivasjon.^[19] Mer teoretisk læring i elevøvelsene vil trolig få en motiverende og relevant læringsform, som styrker elevene teoretisk og faglig. Skoler har et stort behov for en slik undervisningsform, for som forskningen til TIMS og PISA viste, var naturfagundervisningen verken relevant eller motiverende.^[14]

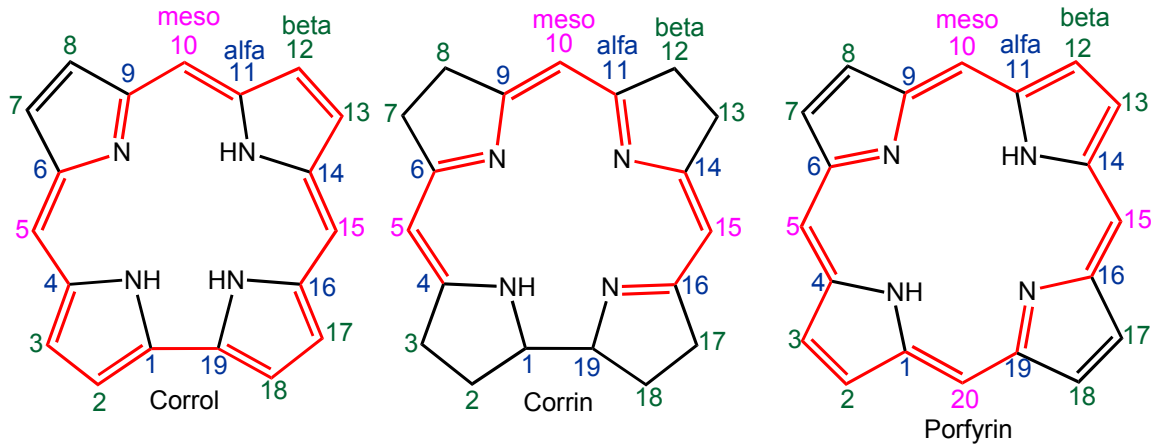
Kapittel 2 – Introduksjon til Corroler

Abstrakt

Dette kapitlet vil gi en innføring i porfyriner, corroler og relaterte makrosykler. Disse makrosyklene danner grunnlaget for mitt forskningsarbeid. Teorien til palladiumkatalysatorer vil også bli belyst, da dette var en viktig del av mitt prosjekt. Palladiumkatalysatorerene ble benyttet til å danne karbon-karbon bindinger for en ny serie med undekafenylcorroler.

2.1 Corroler, porfyriner og porfyrinanaloger

Corrol er en aromatisk makrosykel som inneholder fire pyrrolringer og tre ”*meso*” karboner. Til sammen utgjør disse 18 konjugerte π -elektroner, som vist i figur 15. Allerede i 1960 rapporterte Johnson og Price: ”We have discovered a relatively simple synthesis of a series of metallic derivatives of pentadehydrocorrin for which the name corrole is suggested.”^[22, s.1649] Tre år senere publiserte de en ny artikkel der de skrev: ”... a re-examination of our product has shown that it is the palladium derivative of the cyclic ether.”^[23, s.2336] Det var altså ingen corrol som var syntetisert, men i 1964 lyktes Johnson og Kay i å syntetisere den første corrolen.^[24] Gjennombruddet kom i forbindelse med et forsøk på å lage en syntetisk modell av vitamin B₁₂, som dessverre mislyktes. Navnet corrol stammer fra kobolt kjernen (”core”), til vitamin B₁₂, som kalles corrin.^[25]

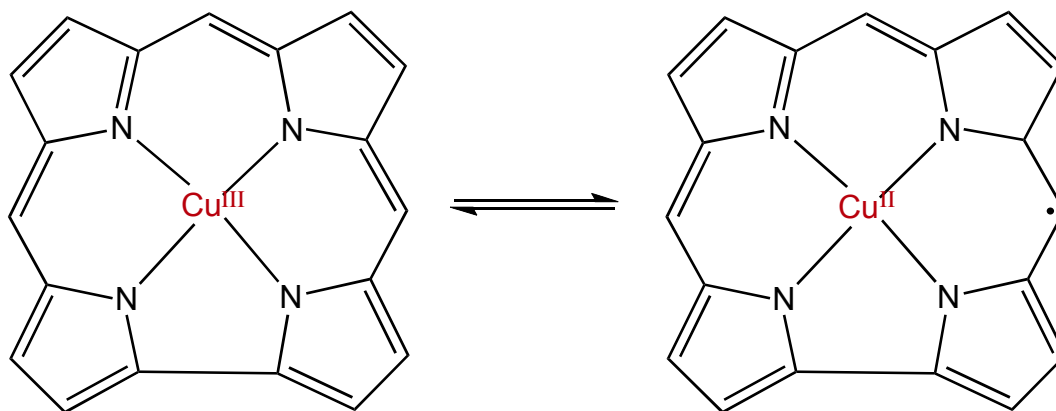


Figur 15: Strukturen til corrol (t.v.), corrin og porfyrin (t.h.). Karbonatomene er nummerert etter IUPAC-standard. Den lengste konjugerte corrol/porfyrin strukturen og den delvis konjugerte corrin strukturen er merket i rødt. Figuren indikerer også at corrol og corin mangler karbon nummer 20 sammenliknet med porfyrin.

Corrin er som nevnt skjelettet rundt Co i vitamin B₁₂. Det analoge skjelettet rundt Fe i myoglobin og hemoglobin er porfyrin. Corrol er svært lik porfyrin, begge er konjugert makrosykliske molekyler, se figur 15. Corrol skiller seg fra porfyrin ved at et *meso*-karbon er erstattet med en direkte pyrrol-pyrrol binding mellom C1 og C19. Det er ikke kjent noen naturlig forekomst av corroler, men porfyriner ble trolig en del av biologien allerede ved livets opprinnelse. For porfyriner finnes i alle former for liv, archaea, bakterier og eukaryoter.^[26] Klorfyll, cytochrom P₄₅₀, cytochrom b og c, myoglobin og hemoglobin er trolig de mest kjente porfyrinanalogene.^[26] Porphyrin og liknende molekyler er i mange anledninger kalt "livets farger", på grunn av den store biologiske relevansen og den karakteristiske lilla farge (porphura).^[27] Corrolkjemien har lenge ligget i skyggen av porfyrinkjemien. Etter 1999 og oppdagelsen av effektive synteseveier for corroler, har forskningen på corroler økt betydelig.^[25b]

Corroler binder også metaller slik som corrin og porfyriner gjør. Corroler skiller seg fra porfyriner ved at de er trianioniske ligander, når de er fullt deprotonert. Redoks potensialet til corroler er lavt, det gjør at de kan forme komplekser og stabilisere kationer med uvanlig høyt oksidasjonstall, slik som Cr^V, Mn^{IV}, Cu^{III}, Fe^{IV}, og Fe^{III•}.^[28] For porfyriner vil høye oksidasjonstilstander bare opptre som svært reaktive intermediater.

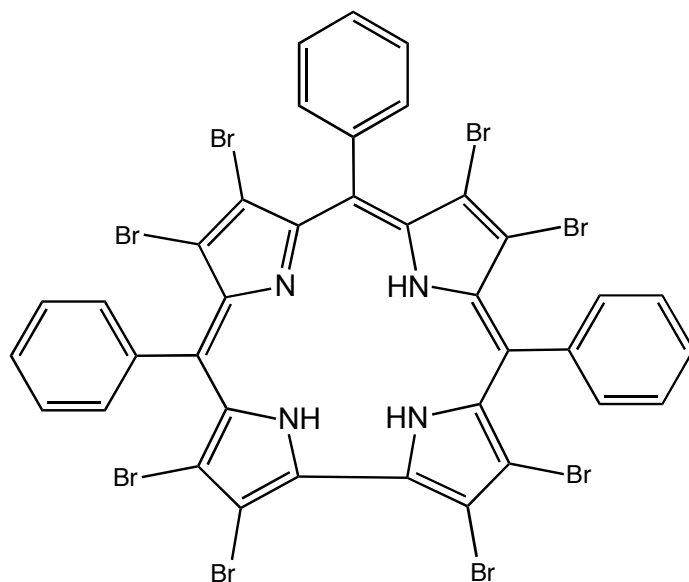
Oksidasjonstilstanden for metallioner bundet til corroler er vanligvis 1 enhet høyere enn for porfyriner.^[26] Det manglende *meso*-karbonet gjør kjernen noe mindre og makrosykkelen stivere, dermed passer store metallioner dårligere, og høyvalente metaller bedre.^[28e] Metall-corroler er i mange tilfeller ”non-innocent”, der liganden best er beskrevet som corrol^{•2-} isteden for corrol³⁻, se figur 16. I grunntilstanden av Cu-corroler vil for eksempel Cu formelt foreligge som Cu^{III}-corrol³⁻, men Cu^{II}-corrol^{•2-} tilstanden har kun litt høyere energi. Temperaturavhengig NMR indikerer også en likevekt mellom Cu^{III} tilstanden og π -radikalen med noe høyere energi.^[29]



Figur 16: Skisse av en ”non-innocent” kobber-corrol. Likevekt mellom Cu^{III}-corrol³⁻ og Cu^{II}-corrol^{•2-}.

Som nevnt oksideres corroler lett, og lettere enn porfyriner, det gjør at corrolen lettere degraderes i kontakt med oksygen.^[30] De lettest tilgjengelige corrolene er *meso*-triarylcorrol. Ved å substituere en stabil fenylgruppe på hver av *meso*-posisjonene vil corrolen stabiliseres.^[25b] Ved også å tilføre corrolen elektrontiltrekkende grupper som Br på β -posisjonene, vil det være lavere elektrontetthet rundt corrolens kjerne, og dermed kan man stabilisere høyvalente metaller bedre. Dette gjør corrolen vanskeligere å oksidere.^[31] β -brom grupper beskytter også corrolen av steriske årsaker. Derfor vil fullt substituerte corroler med mange elektronegative substituenten ofte gi de mest stabile metall-corrol katalysatorene.^[32] Det er årsaken til at en ligand som H₃[Br₈TPC] (figur 17) danner stabile metall-komplekser og katalysatorer. Denne typen fri-base ligander var ikke tilgjengelig for en lang periode. De ble først syntetisert av en kollega, og jeg har videre utviklet en syntese uten bruk av kromatografi, som diskutert i kapittel 3. Den elektronrike

eller elektronfattige karakteren til en corrol kan studeres med syklisk voltammetri (CV). Dette har blitt utført med corrolene jeg har utviklet (kapittel 3).



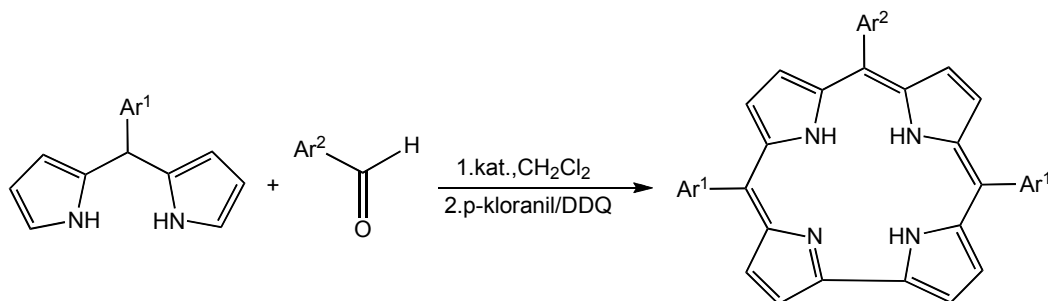
Figur 17: Skisse av β -octabom-meso-triphenylcorrol ($H_3[Br_8TPC]$) som har meso-substituerte fenyilgrupper, og β -substituerte brom, som øker stabiliteten.

2.2 Corrolsynteser

Syntesen av corroler har utviklet seg mye fra Johnson og Kay sin syntese. Denne syntesen var tidskrevende og startmaterialene måtte syntetiseres.^[24] Allerede i 1935 eksisterte det en effektiv ”one-pot” syntese av porfyriner, dette ga porfyrinforskningen en fordel, fremfor corrolkjemien.^[33] I dag finnes det effektive og raske ”one-pot” synteser også for corroler. Paolesse *et al.* viste allerede i 1994 at meso-arylsubstituerte corroler kunne lages med ”one-pot” synteser.^[34] Rose *et al.* oppdaget to år senere at 5-10% av produktet i porfyrinsyntesen de utførte var av corroler.^[35] Likevel var det ikke før i 1999, da Gross og Paolesse uavhengig presenterte hver sin ”one-pot” pyrrol-aldehyd kondensasjon, at forskningen på corroler intensiverte. Paolesse presenterte en syntese av TPC der pyrrol og aldehyd (3:1) reflukset i eddiksyre, og utbytte ble 6%.^[36] Gross og hans medarbeidere laget tris(pentafluorfenyl)corrol fra en ”one-pot” syntese uten syre eller løsemiddel. Gross varmet pyrrol og aldehyd (1:1) sammen med aluminiumoksid til

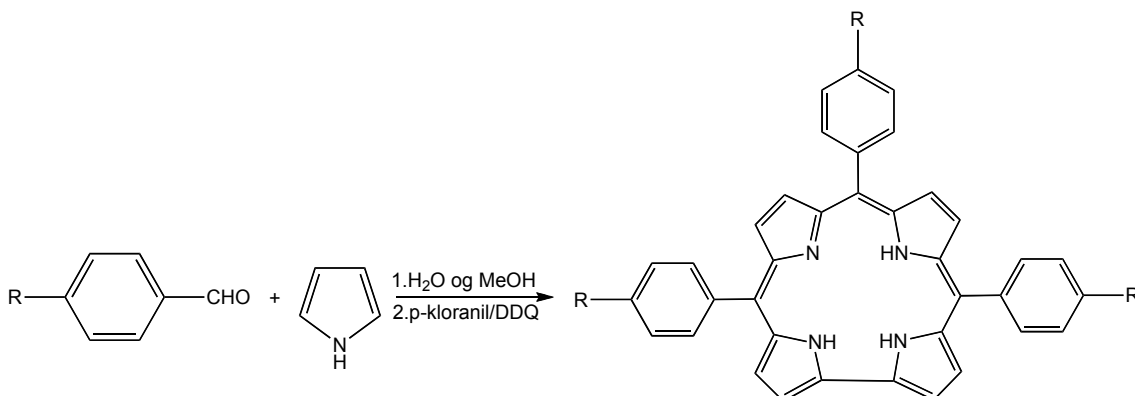
100°C i en åpen rundkolbe. Etter 4 timer ble reaksjonsmiksturen behandlet med DDQ. Det endelige utbyttet var 8 %.^[37]

Syntesene er i dag forbedret og finnes i flere varianter. Gryko sin forskningsgruppe presenterte i 2003 en syntese som forbedret utbyttet betraktelig og senket reaksjonstiden til kun 15min.^[38] Gryko forbedret også syntesen videre. I 2006 ble det publisert en ny syntesevei som gir opp til 32% utbytte for A₃ TPC, og hele 56% for en A₂B-corrol. A₂B-corroler har to ulike substituenten på *meso*-fenylgruppen, se figur 18. Det vanligste er at posisjon 5 og 15 er like, det kalles *trans*-A₂B. Corroler som innehar tre like fenylgrupper på *meso*-posisjon kalles A₃-corroler, se figur 19. Er alle *meso*-fenyllene ulike kalles corrolen ABC-corrol, se figur 20. Grykogruppen optimaliserte reaksjonen ved å prøve en rekke ulike løsemidler. Det optimale aldehyd/pyrrol- forholdet var 1:2, og løsemiddelet var MeOH/H₂O (1:1). Gross var inspirert av Kral *et al.* som hadde vist at aldehyd/pyrrol løste seg godt i H₂O, og at MeOH kondenserte det videre fra dipyrrometan.^[39] HCl_(aq) ble brukt for å katalysere den elektrofile substitusjonen, og mengden HCl_(aq) påvirket utbyttet lite. For å lukke den åpne kjeden av det tetrapyrroliske bilan-intermediatet, ble det brukt en direkte oksidasjon med DDQ, basert på arbeidet til Lee *et al.* Denne gruppen isolerte ikke bilan (intermediat) før videre oksidasjon, slik det tidligere ble utført.^[40] Paolessesyntesen i 1999 ble utført uten tilsatt oksidasjonsmiddel, men reaksjonen lot seg ikke fullføre under en inert atmosfære.^[37] Det tyder på at det var oksygen fra luften som oksiderte bilan til corrol. Gryko viste at oksidasjonen gikk fortest med DDQ, men utbyttet ble høyest med *p*-kloranil i CH₃CN (72%). Det er et vanlig valg å bruke *p*-kloranil i CHCl₃ fordi det gjør renseprosessen er enklere.



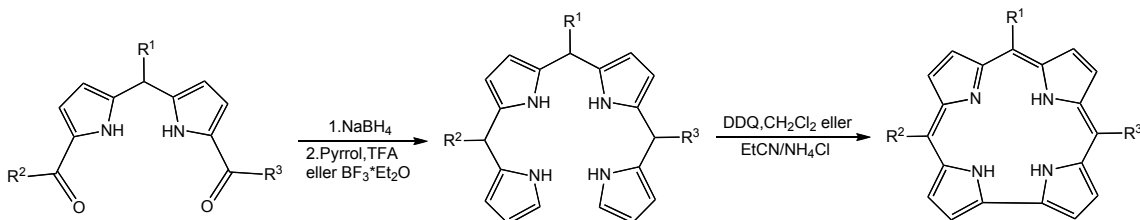
Figur 18: Gryko sin generelle metode for å syntetisere A₂B-corroler. Figuren er modifisert fra [41, s.3712].

Trans-A₂B corroller syntetiseres fra arylidipyrrometan og aldehyd. Det gir et høyere utbytte enn A₃-syntesen, men krever at dipyrrometan syntetiseres som et ekstra steg. Uten det ekstra steget er syntesen svært lik A₃ syntesen, men A₂B oksidasjonen bruker lengre tid. Utbyttet er opptil 56%.^[41]



Figur 19: Gryko sin generelle metode for å syntetisere A₃-corroller. Figuren er modifisert fra [41, s.3709].

ABC corroller syntetiseres fra dipyrrometane-dicarbinal og pyrrol ved tilnærmet samme metode som, A₃ og A₂B corroller, det brukes derimot andre løsemidler.



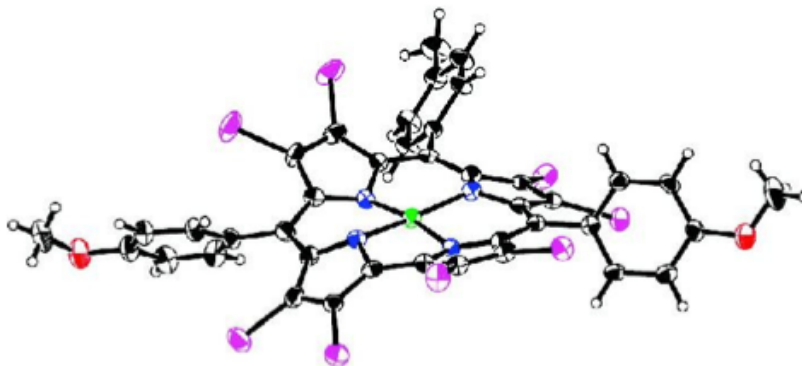
Figur 20: Gryko sin generelle metode for å syntetisere ABC-corroller. Figuren er modifisert fra [42, s.4492].

I de tilfellene der fri-base A₃ corroller skal syntetiseres med substituerte β -posisjoner, benyttes synteseveien med dipyrrometan for å oppnå et respektabelt utbytte.^[43] Utviklingen har vært enorm, og de nye og enkle synteseveiene gjør det mulig å syntetisere en rekke corroller på en effektiv måte.

2.3 Kobber-Corrol

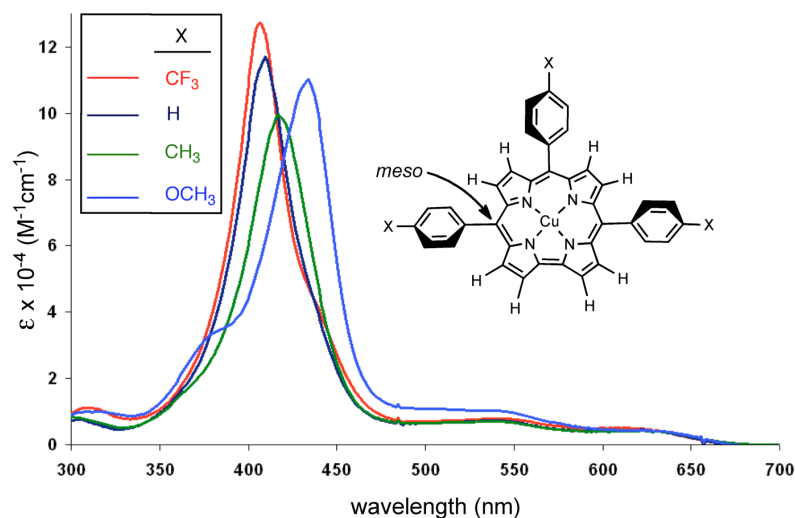
Kobber kan enkelt settes inn i corroler, og kobber-corroler er nyttige startmaterialer for utarbeidelse av andre corroler, spesielt β -brominerte corroler.

Røntgenkrystallografi har vist at kobber corroler har en salformet ("saddled") konformasjon.^[28e] Det vil si at pyrrolringene ligger vekselvis opp og ned ut fra skjelettet, der *meso*-karbonene ligger i planet. På grunn av sin stive struktur er de fleste corrolene plane. Vanligvis er alle komplekser av TPC, Br₈TPC og (CF₃)₈TPC plane, men når kobber innsettes blir de derimot salformet.^[28e] Denne konformasjonen er i overensstemmelse med DFT- beregninger, og kan ses i figur 21.^[44]



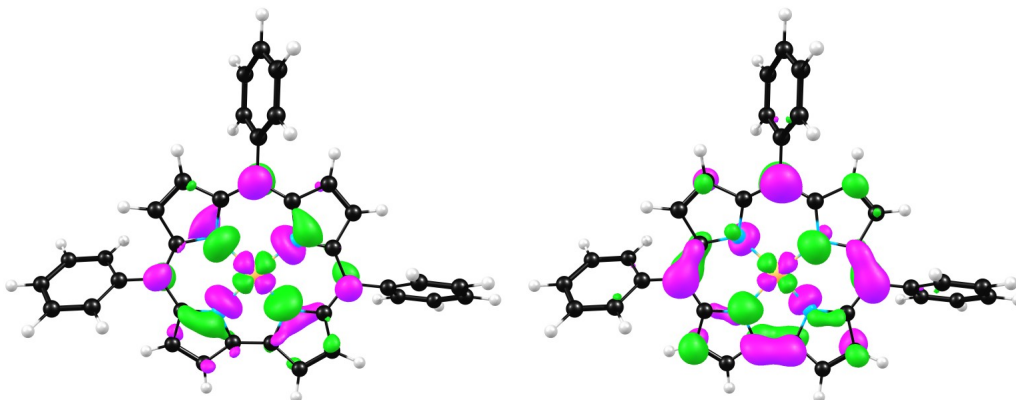
Figur 21: Struktur av Br₈TPC som innehar salformasjon (saddled formation). Figuren er hentet fra [45, s.7609].

Salkonformasjonen i kobber-corroler skyldes ikke en sterisk effekt, slik som i salformede porfyriner. Både sterisk- hindrede og uhindrede kobberkomplekser er salformet.^[44] En sterisk uhindret Cu-corrol som Cu[TPC] viser for eksempel ganske sterk salkonformasjon. Salkonformasjonen dannes fordi rundt 50% av corrolens π -HOMO- elektroner kan flyte over i Cu^{II} ionets LUMO, $d_{x^2-y^2}$. Dette betyr at kobberionet har delvis Cu^{II}- karakter, som nevnt under 2.1. Steriske krefter kan påvirke salkonformasjonen ytterligere. Ved introduksjon av forgrenede β -substituenten, vil salformasjonen bli enda tydeligere.^[28e] Cu-corrol vil miste C_{2v} symmetrien, og få en C₂ symmetri når den er salformet.^[44] Det finnes også andre konformasjoner for porfyriner, slik som "ruffled", "domed" og "waved". "Domed" er ikke uvanlig for metallcorroler, men "ruffling" er ikke kjent og blir sitert som den forbudte konformasjon.^[28e]



Figur 22 : Figuren viser *meso*-substitusjonseffekten på Soret-båndet av $Cu[T(p-X)P]C$. Figuren er modifisert fra [31, s.8111].

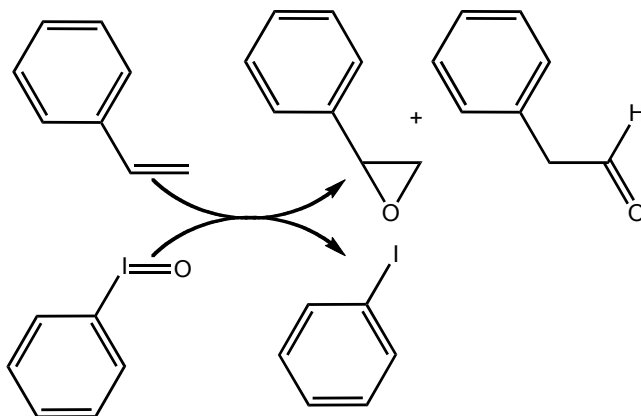
Et annet aspekt ved Cu-corroler er at UV-vis spekteret varierer mye med ulike *meso*-fenyl substitusjoner. Elektron-donerende grupper på *meso*-posisjon gir et rødt skift i Soret-båndet, se figur 22. Dette skiftet vises ikke for fri-base corroler. For Cu-corroler er det ikke bare π -systemet som påvirker Soret-båndet. Soret-regionen har også betydelig $Ph \rightarrow Cu$ "charge transfer" karakter. Det vil si at elektroner eksiteres fra fenylgruppen til kobbermetallet.^[46] Denne transisjonen er trolig forårsaket av amplituden til LUMO (og HOMO), som er størst på *meso*-posisjonene, se figur 23.^[31] Effekten av β -substituentene på kobber-corrolen er ikke studert i detalj. Mitt arbeid i denne oppgaven kan benyttes til å oppnå en bedre beskrivelse av β -substituenteffekten på kobber-corrolen (kapittel 3).



Figur 23: HOMO (t.v.) og LUMO (t.h.) for $Cu[TPC]$ Figuren er hentet fra [46, s.1860].

2.4 Katalysator

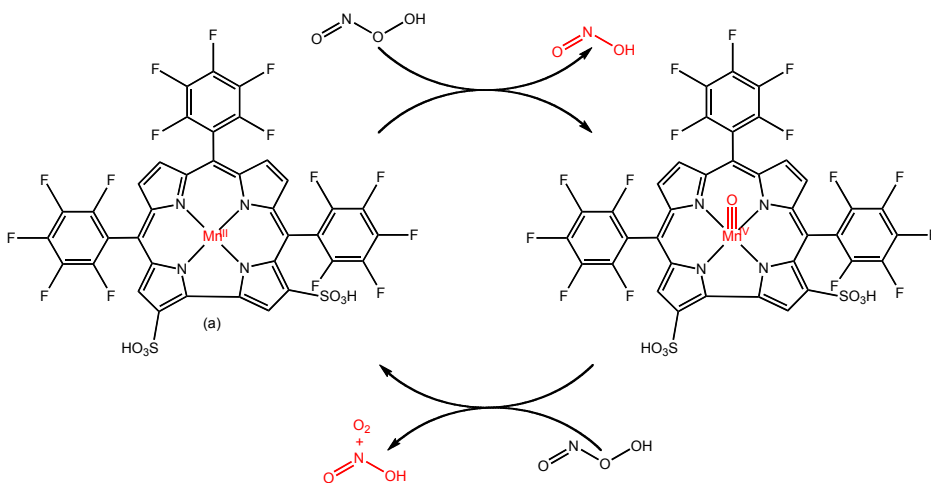
I 1999 publiserte Gross, Simkhovich og Galili en artikkel der det for første gang ble vist at corroler kunne virke som katalysatorer. Det var for øvrig også den første corrolbaserte applikasjonen. De viste at $\text{Fe}(\text{TPFC})\text{Cl}$, [TPFC = tris(pentafluorfenylcorrol)] fungerte godt til å katalysere oksygenering av hydrokarboner med iodosylbenzen, se figur 24. Deretter har det vært en rekke eksempler på at corroler fungerer godt som katalysatorer.



Figur 24: Skissert katalyse av styren med $\text{Fe}(\text{TPFC})\text{Cl}$, der iodosylbenzen er oksygen donor. Modifisert fra [47, s.599].

Etter 1999 ble det blant annet vist at $\text{Mn}(\text{TPFC})(\text{O})$ er et intermediat under epoksideringen av styrene med iodosylbenzen, se figur 25. Corrolen stabiliserer det høyvalente Mn^{V} -metallet, men den eksakte mekanismen for oksygenoverførselen er ikke kjent enda.^[25b] Denne egenskapen har senere vist seg å kunne være nyttig innen medisin. Reaktive oksygenarter og nitrogenforbindelser (ROS og RNS) i kroppen er vist i en rekke sykdommer, som Alzheimers, Parkinsons og Huntingtons sykdom.^[25b, 48] HOONO dannes i kroppen som en del av immunsystemet, det er et sterkt oksidasjonsmiddel og kroppens egne celler og lipidmembran blir også oksidert.^[49] HOONO kan under spontan nedbrytning gå over til reaktive $\cdot\text{OH}$ og $\cdot\text{NO}_2$ radikaler. Problemet med peroxynitritt (ONOO^-) er at kroppen forsvarer seg dårlig mot det.^[48] En Mn-corrol har vist seg å forkorte halveringstiden til peroxynitritt fra 1.8 sek til 0,31 sek. Det er også gjort undersøkelser der vitamin B_{12} er brukt i behandling av nitrosaktivt stress (ONOO^-), og vitamin B_{12} derivater er vist å katalysere reaksjonen $\cdot\text{NO}_2$ til N_2 .^[50] Videre er det gjort

forsøk *in vivo* på musceller der det ble vist at mus som ble behandlet med en Fe-corrol utviklet betydelig mindre åreforkalkninger.^[48]



Figur 25: Foreslått reaksjonsmekanisme for peroxynitritt med Mn^{III}-corrol, der Mn(TPFC)(O) er et intermediat. Modifisert fra [48, s.8392].

2.5 Nytteverdier av corroler

Katalyser er kun en del av corrolens mulige bruksområder. Det er blant annet vist at corroler kan fungere som pH-indikatorer og som karbonmonoksidsensorer.^[25b] Et annet nyttig bruksområde er innen medisin og kreftforskning. Corrol (a) i figur 25 er vannløselig og binder seg til serumproteinet albumin. Det gjelder også for fri-basen og galium-corrolen av corrol (a) i figur 27.^[25b] Fordi corrolen binder seg til albumin kan legemidlet transporteres rundt i kroppen. Flere av dagens ikke-corrolbaserte legemidler har vist at albumin kan binde metaller som (gallium, gull, platina og ruthenium), slik som cisplatin som er et metallkompleks brukt i kreftbehandling.^[51] Corroler kan binde til andre transportproteiner som transferrin. Transferrin fraktes gjennom spesifikke reseptorer som er spesielt uttrykt i umodne erythrocytter, placentale celler, endotelceller i blod- hjernebarrieren, og i celler som deler seg raskt. Et transferrinbundet legemiddel kan dermed brukes til spesifikt å ramme kreftceller i et gitt vev. På grunn av pH- endringer fra 7.4 ekstracellulært til 5.5 intracellulært og transferrinens binding til reseptorer

intracellulært, vil corrolen frigjøres når den har nådd målcellen.^[52] Corrolbaserte legemidler har den fordelen at de tas dårlig opp i celler når det ikke er bundet til transportproteiner, dermed blir det et spesifikt legemiddel.^[52] Forsøk på mus har vist at Ga-versjon av corrol (a) i figur 27 har reduserte brystkrefttumorer fra mennesker. Den rød-fluoriserende egenskapen til denne corrolen gjør at tumoren kan detekteres i IR-nært lys. Ga-corrolen var også spesifikk, og skadet ikke hjerteceller eller normalt celledøve.^[53]

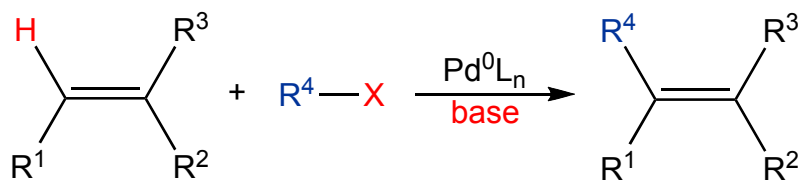
Corrolers fluoriserende egenskaper benyttes også innenfor fargestoffsensitiserte solceller (DSSC).^[54] Det er ingen nødvendighet at molekylet fluoriserer, men det kan være en fordel. Når corrolen bindes til en halvleder, vanligvis TiO_2 som har en stor overflate, kan de eksiterte elektronene fra HOMO til LUMO injekteres inn i titans tomme d-orbitaler (d^0). For å øke sjansen for at elektronene ikke relakserer tilbake til corrolens HOMO, kan det benyttes et d^{10} kompleks som Ga^{III} . Elektronene diffunderer til anoden der de blir videreført til katoden. På katoden blir tri-jodid oksidert til jodid og elektronene føres tilbake til corrolen.^[55] For å binde corrolen til TiO_2 blir det ofte brukt en karboksylgruppe som er festet *para* på *meso*-fenylen.^[56] Det er corrolens evne til å absorbere synlig lys i området 400 nm (Soret-band) og rundt 600 nm (Q band) som gjør at corrolen er meget interessant, til bruk i solceller. Corrolen har også den nødvendige egenskapen at LUMO ligger høyt i energi, slik at elektronene relakserer til TiO_2 orbitalet. HOMO ligger lavt i energi, slik at elektronene kan vende tilbake etter oksidasjonen av tri-jodid.^[55]

2.6 Pd katalysator og C-C koblinger

I mitt forskningsprosjekt syntetiserte jeg kobber undekafenylcorroler (UPC). For å syntetisere disse corrolene brukte jeg palladium katalysatorer for å danne karbon-karbon (C-C) bindinger. Under vil det derfor bli gitt en introduksjon til noen viktige palladium katalyserte C-C koblingsreaksjoner og palladiumkatalysatorer.

Helt siden Kolbe syntetiserte eddiksyre i 1845 og gjennomførte den første C-C koblingen, har C-C koblinger hatt en enorm betydning for kjemiske synteser i både medisin og industri.^[57] Forskerne som har utviklet C-C koblingene har ved flere anledninger blitt hedret med Nobelprisen i kjemi, i 2010 gikk prisen til Heck, Negishi og Suzuki.^[57b, 58] Sammen med Sonogashira- og Stille- reaksjon er det de mest brukte C-C koblingene og preger dagens kjemi. Transisjonsmetallene begynte på slutten av 1900 tallet å bli en viktig del av kjemien. Det ble utviklet en rekke transisjonsmetall katalyserte reaksjoner for organiske molekyler, som har fått stor betydning. Dannelsen av C-C bindinger er en viktig del av d-blokkkjemien. Selv om blant annet Cu, Ni og Fe er nyttige til dannelse av C-C bindinger er palladium (Pd) den mest brukte. Det finnes ikke noe annet transisjonsmetall som tolererer så mange ulike funksjonelle grupper som Pd.^[59] Det er nærliggende å tro at Ni og Pt som er i samme gruppe innehar de samme egenskapene, men også her er Pd unik. Pt er mer stabil enn Pd, grunnet stabiliteten går den reductive eliminasjonen for seint til at katalysen fullføres.^[58] Ni er mer reaktiv enn Pd. Ni er ekstremt sensitiv for oksygen og mer tilbøyelig mot oksidasjonstilstand Ni^I, i tillegg til den nødvendige Ni^{II} tilstanden. Dette gjør reaksjonsprosessen mer uren og komplisert.^[58-59] Palladium er et meget viktig metall for C-C koblinger og under er det gitt en kort oppsummering av noen av de viktigste Pd-katalyserte C-C koblingene.

Heck-reaksjon^[60]



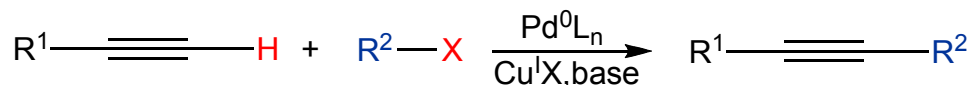
R⁴ = vinyl, (hetero)aryl, alkyl (uten β-hydrogen)

X = Cl, Br, I, OTf

Figur 26: Skisse av en generell Heck-reaksjon.

Heck reaksjonen kobler et alken med et halid (R⁴-X) eller triflat og danner et nytt alken. Det er den eldste av de nevnte reaksjonene, men likevel en av de mest effektiv. Den brukes blant annet til å danne polyener, lukke aromater og sette på sidekjeder.

Sonogashira-reaksjon^[60a, 61]



R¹ = vinyl, (hetero)aryl

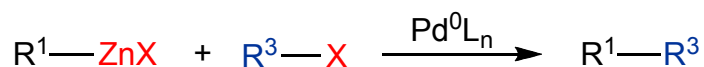
R² = vinyl, (hetero)aryl, benzyl

X = Cl, Br, I, OTf

Figur 27: Skisse av en generell Sonogashira-reaksjon.

Sonogashira-kobling kan betraktes som en alkyne versjon av Heck-reaksjonen der et Cu^I salt er kokatalysator. Det er en god metode for å syntetisere konjugerte acetylen-systemer, som brukes i farmasøytisk industri.

Negishi-reaksjon^[60a, 62]



R¹ = vinyl, (hetero)aryl, alkynyl, alkyl

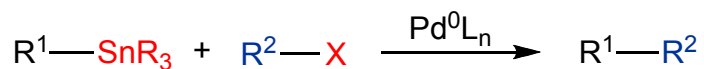
R³ = vinyl, (hetero)aryl, benzyl, acyl

X = Br, I, OTf, OTs

Figur 28: Skisse av en generell Negishi-reaksjon.

Negishi-reaksjonen skiller seg fra de andre reaksjonene ved at sink (Zn) reagerer med halidet. Organosink forbindelser blant de mest reaktive nukleofile metallene i Pd-katalyserte reaksjoner, og sørger for en hurtig transmetallasjon. Negishi-reaksjonen egner seg bra i intermolekylære reaksjoner og lykkes ofte der Stille- og Suzuki- reaksjonene mislykkes.

Stille-reaksjon^[60a, 63]



R¹ = vinyl, (hetero)aryl, alkyl, alkynyl

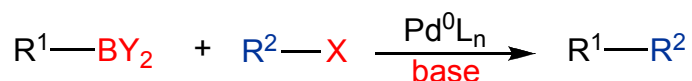
R² = vinyl, (hetero)aryl, acyl, allyl, benzyl, alkynyl

X = Cl, Br, I, OTf, OAc, OP(=O)(OR)₂

Figur 29: Skisse av en generell Stille-reaksjon.

Stille C-C koblinger blir mye benyttet til kobling av både aromater og vinylsystemer. Det hevdes at denne reaksjonen står for over halvparten av dagens krysskoblingsreaksjoner.^[64] Stille-reaksjonen er allsidig, tolererer mange funksjonelle grupper og reaksjonsforholdene er vanligvis milde.

Suzuki-Miyaura kobling^[60a, 65]



R^1 = vinyl, (hetero)aryl, alkyl, alkynyl^[60a]

R^2 = vinyl, (hetero)aryl, alkynyl, alkyl, benzyl

X = Cl, Br, I, OTf, OTs, OP(=O)(OR)₂

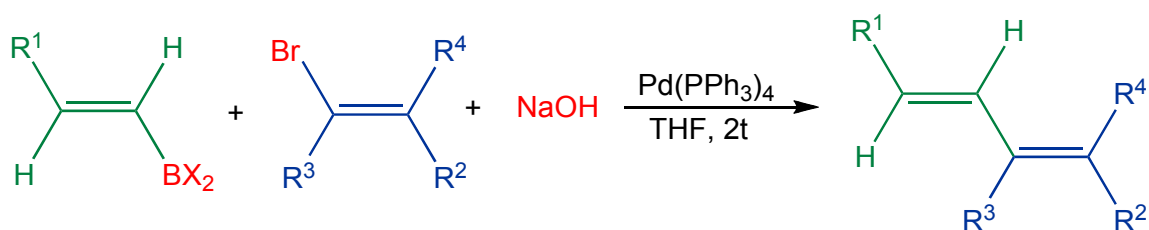
Y = alkyl, OH

Figur 30: Skisse av en generell Suzuki-reaksjon.

Suzuki-Miyaura kobling også kalt Suzuki-kobling, er en reaksjon som er ekstremt nyttig og mye brukt. Elektrophile grupper som aryl- og alkenyl-halider kobles sammen med en organobor gruppe. Suzuki-kobling brukes til å lage polymerer, konjugerte diener, biaryler og ikke minst til å substituere halogener med aryl, som i mitt prosjekt. Suzuki-koblingen har mange fordeler og det kan være nyttig å studere reaksjonen nærmere, for å senere forstå min syntese.

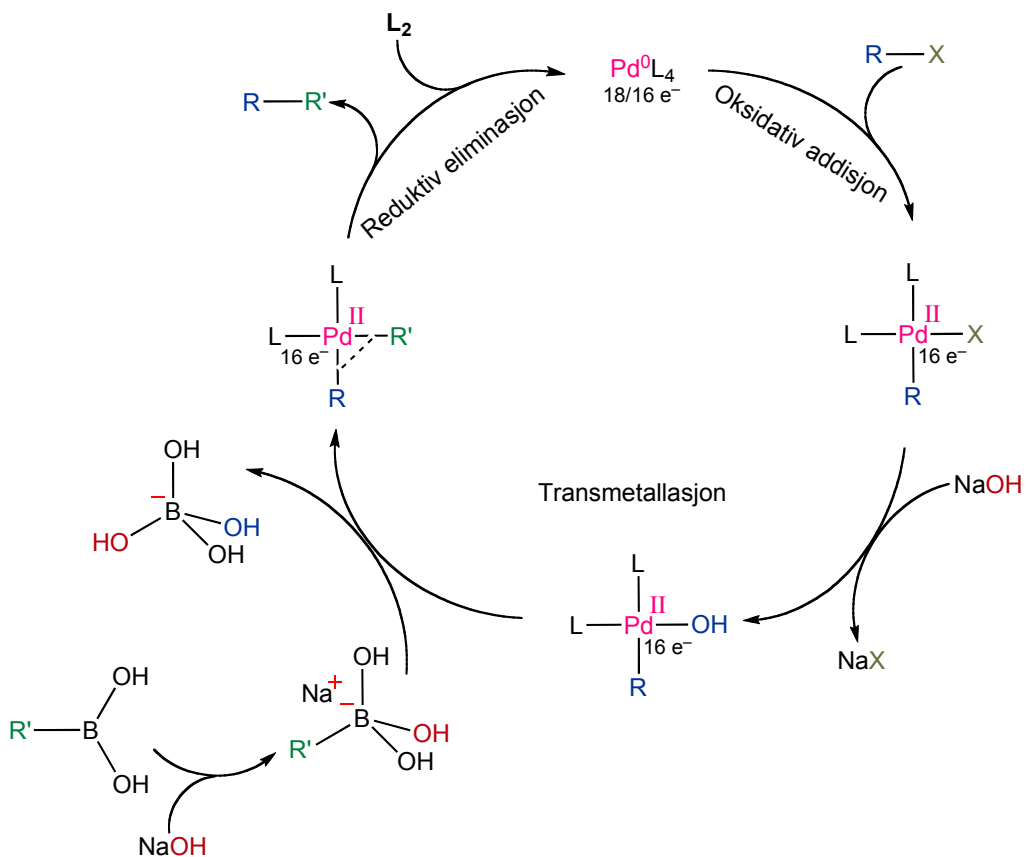
2.7 Suzuki-kobling

I 1979 publiserte Suzuki og hans medarbeidere to artikler der de viste at organobor-forbindelser kunne brukes i C-C koblinger, sammen med base og en Pd-katalysator. Suzuki koblet sammen alkenylbor (1 ekv.) og 1-alkenylhalid (1 ekv.) ved hjelp av tetrakis(trifenylphosphine)palladium(0) [Pd(PPh₃)₄] (1 mol%) til en dien. Uten base ga reaksjonen kun 2% utbytte. Reaksjonen ble beskrevet som mislykket slik som Baba og Negishi rapporterte 3 år tidligere. Da Suzuki tilsatte base og reflukset reaksjonen med tetrahydrofuran (THF) i 2 timer ble utbyttet hele 59%.^[65]



Figur 31: Skisse av Suzuki sin første krysskobling av to alkenylgrupper for å danne en dien.

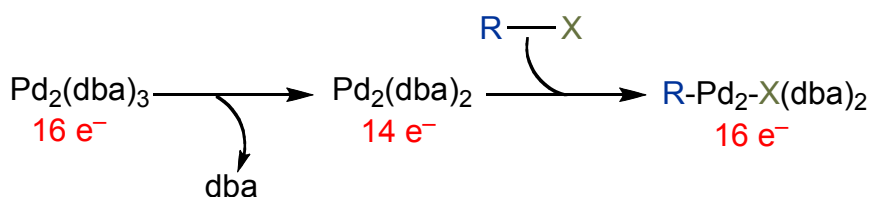
Reaksjonen skjer gjennom tre trinn, oksidativ addisjon, transmetallasjon og reduserende eliminasjon.^[64] Trinnene er vist i figur 32 nedenfor.



Figur 32: Skisse av en generell Suzuki-kobling. Pd^0 blir oksidert til Pd^{II} og bryter σ -bindingene til organo halidet R-X . Gjennom transmetallasjon og reductiv eliminasjon blir Pd på nytt redusert til Pd^0 . Figuren er modifisert fra [66, s.9637].

Oksidativ addisjon

Det første steget kalles oksidativ addisjon, fordi Pd blir oksidert ved at R og X adderes. I starten har Pd ofte 18 e^- med koordinasjonsnummer fire, slik som $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, eller 16 e^- slik som $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$. Når Pd tilsettes reaksjonen vil den opptre med færre koordinerte ligander, slik at Pd får 14 e^- . Det er når Pd har 14 e^- at den oksidative addisjonen skjer. Det dannes først et π -komplekse med Pd og σ -bånd mellom X-Pd-R. Pd med 14 e^- er meget reaktiv og kan bryte σ -båndet mellom X-R.^[65] Siden elektronene i det første komplekset ikke deltok i bindingen, øker oksidasjonstallet fra Pd^0 til Pd^{II} når de deltar.^[58] X og R blir først addert cis for hverandre, men går deretter over til trans.^[59, 64]

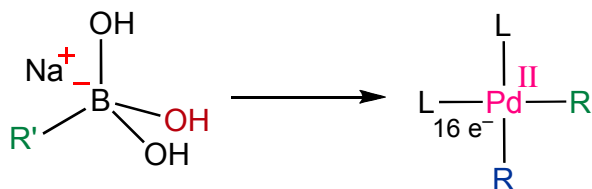


Figur 33: Skisse av Pd som mister sitt koordinerte dba (L) og blir svært reaktiv med 14 e^- kompleks, som reagerer med halidet (R-X).

Oksidasjonen er drevet av høy elektrontetthet rundt Pd, og σ -donor ligander vil derfor øke hastigheten til oksidasjonen.^[59] Elektrontiltrekkende grupper på organohalidet vil også øke hastigheten til oksideringen.^[67] Det er oksidasjonen som er det hastighetsbestemmende steget og hastigheten varierer i stor grad med hvilket halogen som benyttes.^[65, 67] Jod er mest reaktive og fluor blir betegnet som inert, $\text{I} > \text{Br} >>> \text{Cl} >>> \text{F}$.^[59] Det bør nevnes at reaksjonsmekanismen for den oksidative addisjonen ikke er fullstendig kartlagt, og teoriene fungerer derfor kun som arbeidshypoteser.^[58] Siden det første steget gjennomgår en oksidasjon av metallet, er det nødvendig at Pd har et lavt oksidasjonstall, som Pd^0 . Den mest brukte katalysatoren er $\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_4$, men andre Pd^0 -fosfin katalysatorer er mye brukt. Ved hjelp av fosfin kan også Pd^{II} -katalysatorer benyttes.^[58] Pd^{II} -metallet koordinerer da fosfin og blir redusert til Pd^0 , som kan gjennomgå oksidativ addisjon. Katalysatorer som ikke inneholder fosfin kan også være ekstremt effektive, slik som $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ og $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$.^[57b, 66]

Transmetallasjon

I dette steget overføres (”transfer”) R fra et halvmetall, bor, til et metall, Pd. En generell beskrivelse av transmetallasjon ville vist at X går i den andre retningen, og blir overført til hovedgruppe metallet (M) som danner MX.^[64] Suzuki-transmetallasjonen ville da gitt XB(OH)_2 . Suzuki-transmetallasjonen er derimot langt mer komplisert og mye diskutert.^[68] De to vanligste teoriene er: (1) $\text{R}'\text{-B(OH)}_2$ reagerer med base og gir $\text{R}'\text{-B}^-(\text{OH})_3$, for så å reagere med L_2XPdR og gi $\text{R}'\text{-R}$. (2) L_2XPdR substituerer X med OH og gir L_2RPdOH , for deretter å reagere med et nøytralt $\text{R}'\text{-B(OH)}_2$ og gi $\text{R}'\text{-R}$.^[68] Begge reaksjonsveiene er rapportert og det kan tyde på at begge reaksjonene skjer. I 2011 ble det utført en undersøkelse med ”arylboronic acid” som viste at det antagelig er (2) som reagerer raskest.^[68]

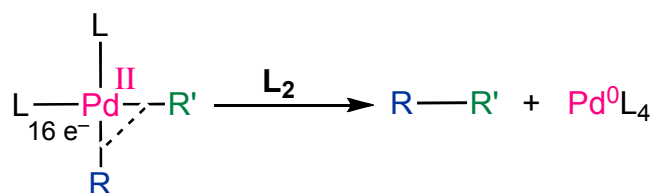


Figur 34: Skisse av R' som bytter metall fra bor til palladium.

Det er flere artikler som hevder at transmetallasjonen er det hastighetsbestemmende trinnet, i motsetning til Suzuki (1979).^[64, 69] Basen har derfor en viktig rolle som akselerator på dette trinnet, for å danne $\text{R}'\text{-B}^-(\text{OH})_3$ fra $\text{R}'\text{-B(OH)}_2$. Trikoordinert organobor er veldig elektrofil, men den organiske gruppen (R') på boratomet er bare svakt nukleofil. Når den mer reaktive $\text{R}'\text{-B}^-(\text{OH})_3$ dannes ved at basen koordinerer OH^- , er M mer nukleofil og transmetallasjonen vil lettere skje.^[67] Det er nødvendig at Pd er mer elektronegativ enn M, for at R' skal overføres.^[59] Forsøk som er utført med ”arylboronic acid” viser at det er vanskeligere å gjennomføre transmetallasjonen når arylgruppen er elektronfattig.^[69] Ved bruk av elektrondonerende arylgrupper, vil transmetallasjonen gå hurtigere. Forsøk viser også at ”arylboronic acid” lett kan rammes av hydrolyse når vann er tilstede, spesielt om arylgruppen er elektronfattig.^[57b] Effekten er størst om den elektrontiltrekkende gruppen er på *ortho* posisjon, uansett er det en fordel med vannfrie baser når ”arylboronic acid” benyttes.^[57b] Den vanligste basen er Na_2CO_3 , men den har liten effekt om reaksjonen er sterisk hindret, da er Ba(OH)_2 eller K_3PO_4 bedre. Andre vanlige baser er Cs_2CO_3 , K_2CO_3 , TiOH, KF og NaOH.^[66]

Reduktiv eliminasjon

Etter transmetallasjonen er begge R gruppene på samme metall og Pd skal reduseres fra Pd^{II} til Pd⁰ ved at R-gruppene elimineres. σ -Bindingene til Pd brytes og dannes i det samme steget, prosessen er motsatt av oksidativ addisjon. Dette skjer ofte lett med d⁸ metaller, slik som Pd^{II}. For at C-C bindingen skal dannes må R' og R stå cis for hverandre, trolig slik at π -orbitalene kan interagere. I de tilfellene formasjonen er trans, må trikoordinert Pd dannes ved å miste en L-gruppe, slik at R- gruppene blir stående cis.^[67] R' og R danner σ -bindingene uten at strukturen deres endres. Når C-C bindingen dannes vil Pd^{II}L₂ reduseres, og deretter kan Pd koordinere to ligander (L) og foreligge som Pd⁰L₄, slik slutføres sirkelen. Deretter skjer den oksidative addisjonen igjen.



Figur 35: Skisse av de to karbongrupper som skal krysskobles i det reductive eliminasjonssteget (R og R'). Som figuren indikerer må de stå cis for hverandre.

Oppdagelsen i 1979 ga grunnlaget for det enkelte hevder er den viktigste C-C koblingen i moderne kjemi, ¼ av dagens Pd katalyserte C-C koblinger skjer ved hjelp av Suzuki-kobling.^[64, 69] Påstanden kan begrunnes med: Reaksjonen foregår generelt under milde forhold og med borforbindelser som ofte er lite giftige.^[69] Reaksjonen krever kun en liten mengde av katalysatoren, og katalysatoren kan i mange tilfeller gjenvinnes.^[66, 69] Det er en stor fordel siden Pd er et kostbart metall. I enkelte synteser kan reaksjonen utledes i romtemperatur, men som regel brukes varme, siden Pd-katalysatoren også er termisk stabil. Suzuki-reaksjonen er i mange tilfeller inert for vann og oksygen.^[67] Reaksjonen kan brukes i stor skala og borforbindelsene er ofte enkle å rense bort fra reaksjonen.^[66] De største fordelene med Suzuki-koblingen er antagelig muligheten for å benytte en rekke funksjonelle grupper, og syntetisere sterkt sterisk hindrede molekyler. Borforbindelser som benyttes er også ofte kommersielt tilgjengelige.^[66] Bruksområdene er mange, biaryler benyttes i en rekke molekylforbindelser innen medisin, polymerer, flytende krystaller og ligander i organometallisk kjemi.^[66] Suzuki-koblinger brukes blant

annet i syntese av en potensiell antitumor agent, anti HIV agenter og syntese av caparratriene som brukes mot leukemi.^[57b, 66, 70]

Selv om det er mange fordeler med Suzuki-koblingen er det også noen ulemper. Kun arylgrupper med jod eller brom er effektive i C-C koblingen, reaksjoner med klor går veldig sakte. Corroler er fortsatt ikke syntetisert med jod på β -posisjon, dermed er reaksjonen begrenset til kun brom. Selvkobling kan også forekomme, der for eksempel fosfin bindes til aryl.^[66] Når ”boronic acid” benyttes i et vannfritt miljø kan syren koble seg sammen og danne boroxin.^[69] I medisin brukes det ofte fluorerte aromater for å hindre oksidasjon på aromatringsen, endre vei for metabolisme og styre medikamentdistribusjonen. Siden slike elektronfattige aromater syntetiseres sent med Suzuki-kobling, er dette en ulempe i medisinsk sammenheng.^[69]

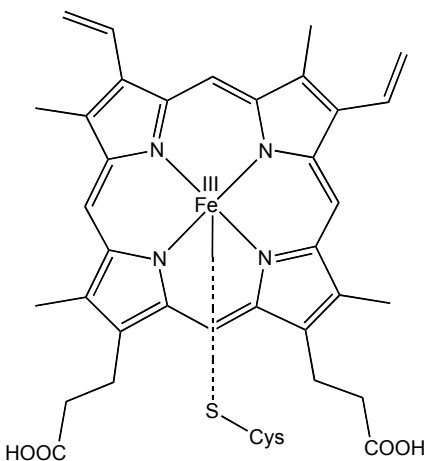
Kapittel 3 – Syntese av nye sterisk hindrede corroler

Abstrakt

Sterkt sterisk hindrede corroler kan potensielt bli brukt som formselektive katalysatorer. I den anledning er det utviklet en effektiv og generell syntese av undekafenylcorrol derivater.

3.1 Formselektive katalysatorer

Det finnes mange gode grunner til å syntetisere sterisk hindrede corroler. En av dem er muligheten for å skape formselektive katalysatorer. Slike katalysatorer er allerede syntetisert for porfyriner, og cytokrom P450 har en slik egenskap fra naturens side. P450-systemet anses som det viktigste enzymesystemet for metabolisme av legemidler og andre fremmede substanser i kroppen.^[71] Forskning på P450 har foregått helt siden 1940 tallet og har lagt grunnlaget for utvikling av porfyrin- og corrol-katalysatorer.^[71]

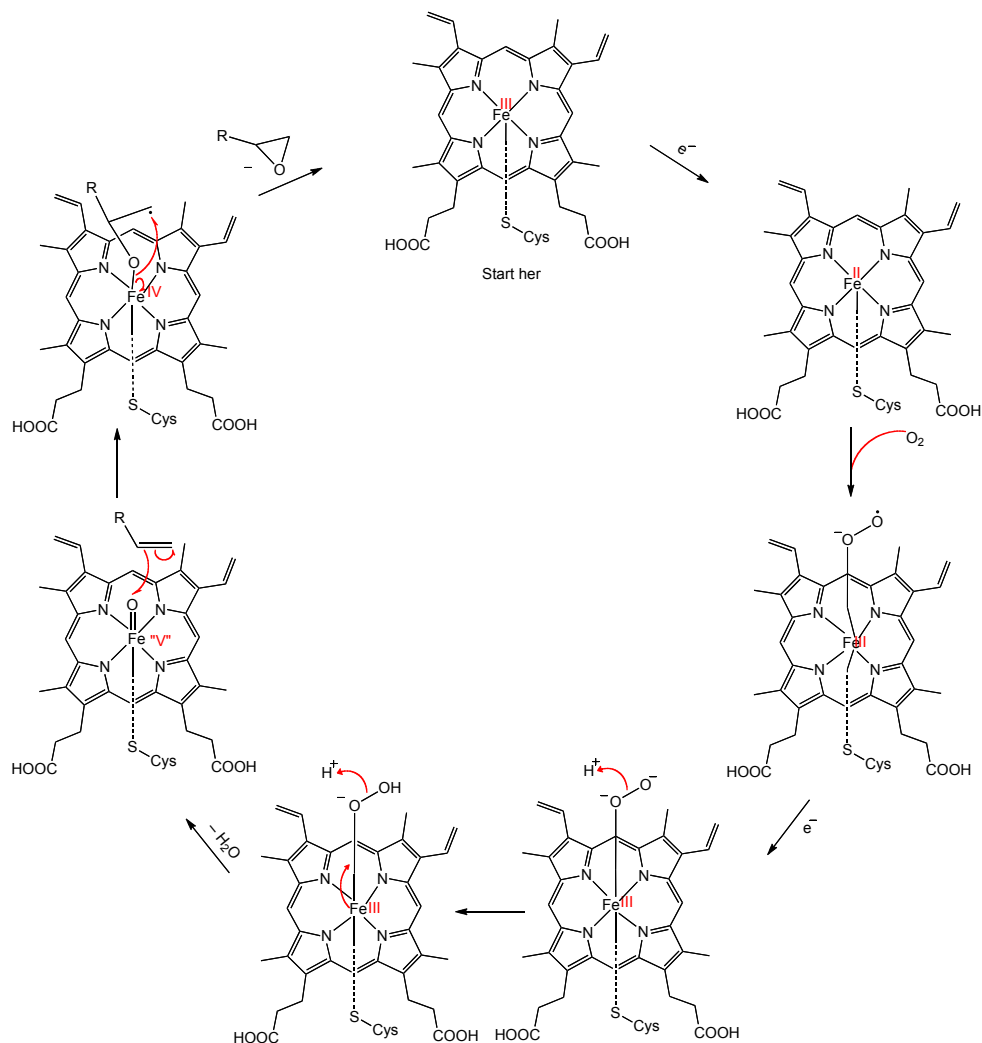


Figur 36: En generell struktur av de rundt 2000 medlemmene av P450 familien. Figuren er modifisert fra [72, s.2].

P450-enzymene er potente oksidasjonsmidler for en rekke hydrokarboner. Vanlige oksidasjoner er hydroksylering av mettede C-H bindinger, ekpoksidering av dobbeltbindinger, oksidering av heteroaromater, og dealkylering.^[73] P450 bruker O₂ for å oksidere substratet (S), ikke oksygen fra H₂O som man lenge trodde.^[72] Det andre O₂ atomet blir redusert til H₂O ved hjelp av NAD(P)H, se figur 37.

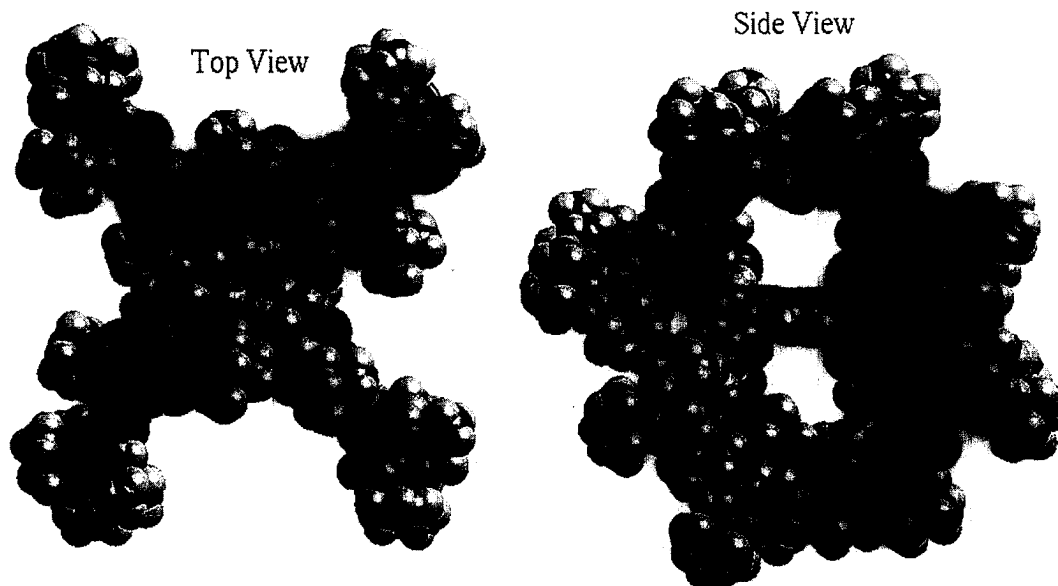


P450 metaboliserer arakidonsyre og andre fysiologiske viktige substanser ved ekpoksidering.^[74]



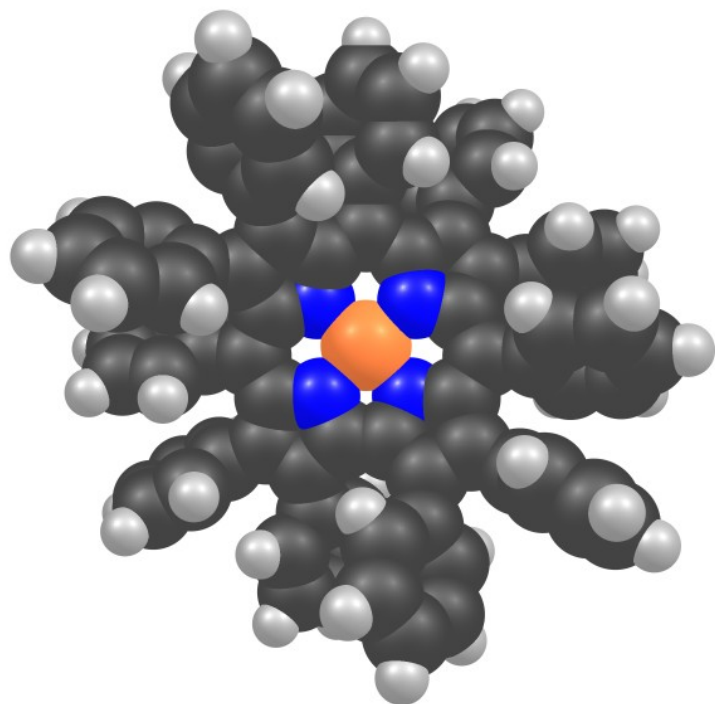
Figur 37: En generell reaksjonsmekanisme av epoksidering av en mettet C-H binding ved hjelp O₂ og P450. Modifisert fra [73, s.3953-3968].

P450 sin gode evne til å danne epoksider har motivert forskere verden over til å utvikle denne egenskapen, av økonomiske grunner.^[72] Effektivitet og brukervennlighet er to viktige egenskaper ved katalysatorer, men selektivitet er også svært viktig.^[75] Selektivitet forhindrer eller senker uønskede produkter i reaksjonen.^[76] På grunn av P450 sine gode katalyseegenskaper har flere syntetisert formselektive P450 modeller.^[75, 77] Formselektive katalysatorer kan defineres som: "...the molecular-sieving function in action during a catalytic reaction that distinguishes between the reactant, the product or the transition state species in terms of the relative sizes of the molecules and the pore space where the reaction occurs".^[76, s.4] Formselektive katalysatorer brukes også i reaksjoner der det ikke benyttes "molecular-sieves" eller zeolitt. I disse tilfellene er det kun molekylet selv som begrenser substratets adgang. Når sterisk hindrede porfyriner syntetiseres, øker formselektiviteten for epoksidering av alkener.^[78] Dette ble vist ved å utføre katalyser med sterisk hindret $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TMP})\text{Cl}$ (mangan(III) *meso*-tetramesitylporfyrin-klorid) og $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ (mangan(III) *meso*-tetrafenylporfyrin-klorid) som er mindre sterisk hindret. $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TMP})\text{Cl}$ viste en selektivitet for epoksidering av alkener opptil 98 %.^[78] Metallsenter til Mn^{III} porfyrin-dendrimerer er sterisk hindret og har også vist stor selektivitet når det gjelder epoksidering av sykliske og lineære alkener.^[79] Selektiviteten var to til tre ganger høyere enn $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$, og viste en høy selektivitet mot 1-alken. En "space-filling" modell av $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}$ viser at substratet ikke har adgang til metallet fra oversiden, det er kun to lommer fra siden (figur 38).^[79] Det gjør at store alkener ikke vil nå inn til metallet. Den begrensede adgangen til metallet er årsaken til at epoksidering er favorisert 1-alkener, da andre alkener vil kreve større plass. Forsøk med Mn^{III} 5,10,15,20-tetrakis(4-*N*-metylpyridyl)porfyrin i zeolitt viser at utbyttet av epoksideringen går ned og reaksjonstiden er lengre ved lange 1-alkener. Utbyttet går også ned når 2-alkener benyttes.^[77]



Figur 38: Figur av en sterisk hindret Mn^{III} porfyrin, som viser at et eventuelt substrat har meget begrenset tilgang til corrolens metall. Det er kun to åpninger (bis-pocket) fra siden av corrolen, vist t.h. Figuren er hentet fra [79, s.113].

Det er nå vist flere eksempler på at sterisk hindrede Mn-porfyriner har vist stor formselektivitet, under 2.4 er det vist at $Mn^V(O)$ -corroler er gode katalysatorer til epoksidering. Om sterkt sterisk hindrede $Mn^V(O)$ -corroler syntetiseres er det derfor tenkelig at de viser stor selektivitet for epoksidering, og innehar andre egenskaper enn $Mn^V(O)$ -porfyriner. Ved å syntetisere mangan undekafenylcorrol ($Mn[UPC]$), kan adgangen til metallet bli sterkt begrenset. Kun små grupper har da mulighet til å nå metallet. Et steroid vil for eksempel kun nå metallet med en spesifikk orientering. $Mn[UPC]$ kan muligens binde oksygen hvis den utsettes for ozon. $Mn^V[UPC](O)$ kan da være en selektiv katalysator for epoksidering av små terminale 1-alken grupper, slik som beskrevet ovenfor. Større, ikke-terminale grupper vil ikke orientere seg til metallet. "Space-filling" modellen som er vist i figur 39, viser at fenylgruppene til $Cu[UPC]$ ikke ligger i planet, men bidrar til å skjerme metallet. Ved å substituere orto-posisjon kan tilgangen til metallet bli enda mer begrenset. Ved å innsette et metall som Mn er det en mulighet for at det er syntetisert en formselektiv katalysator.



Figur 39: "Space-filling" modell av Cu[UPC] som viser at fenylgruppene ikke ligger i planet og dermed skjerner metallet. Modellen er basert på DFT-optimalisering.

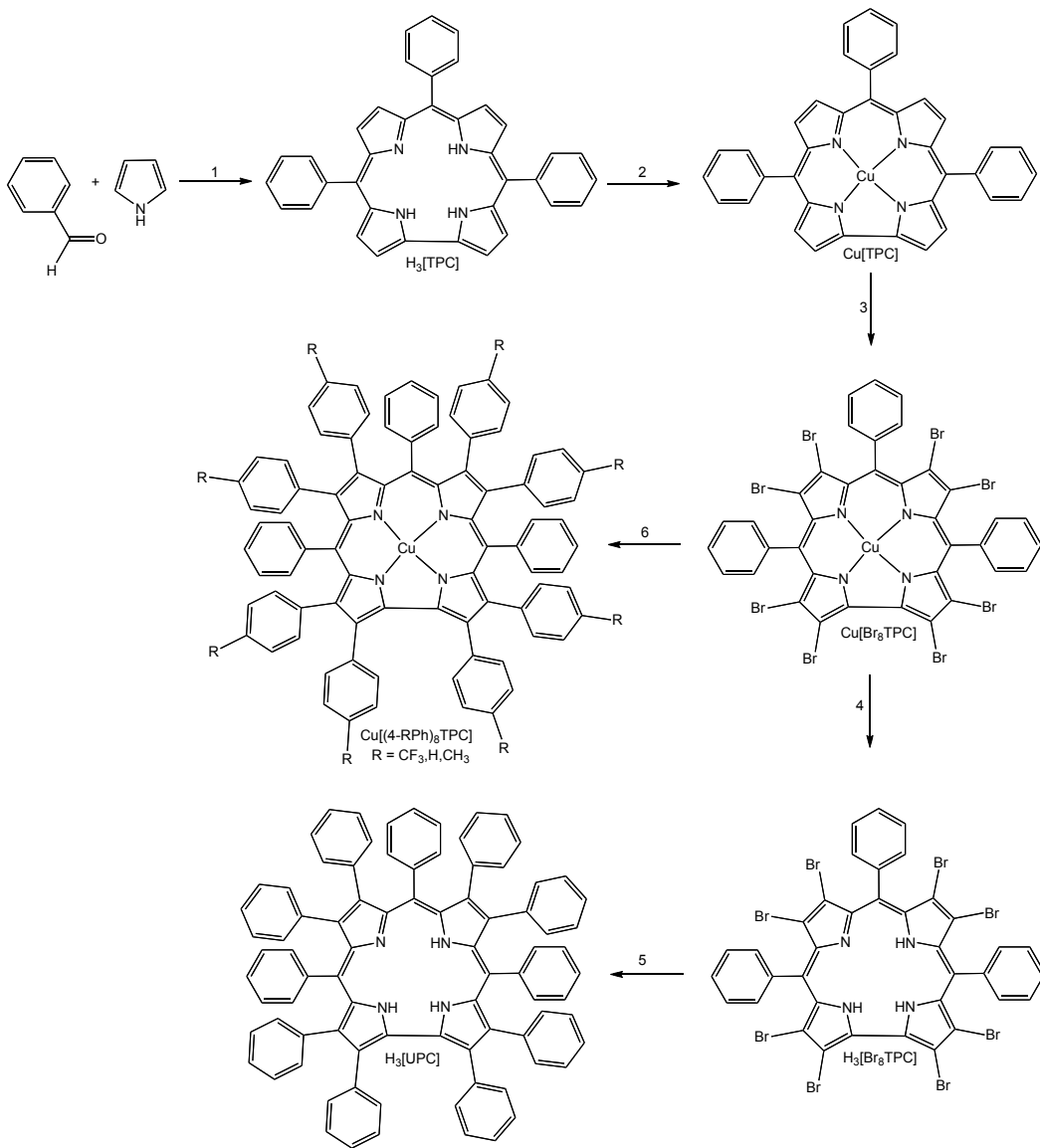
3.2 Syntesebakgrunn for kobber undekafenylcorrol Cu[UPC]

Siden Chan *et al.* publiserte den første dodekaarylporfyrinen (DAP) ved hjelp av Suzuki-kobling, er det blitt publisert en rekke synteser av β -arylporfyriner.^[79,113, 80] I 1966 ble det publisert en artikkel av Chan *et al.* som viste en detaljert studie av DAP.^[81] DAP ble syntetisert ved hjelp av en β -brominert tetramesitylporfyrin $H_2[Br_8TMP]$, "fenylboronic acid" (20 ekv.), 25-30 mL toluen, vannfri K_2CO_3 (40 ekv.) og $Pd(PPh_3)_4$ (15mol%). Oksygen ble fjernet ved "freeze-pump-thaw" metoden, og syntesen ble utført under N_2 i $100^\circ C$. Etter 7 dager var utbyttet 53%. Denne syntesen ble også utført med 4-klorfenyl "boronic acid" med et utbyttet på hele 88%. Med 4-metylfenyl "boronic acid" var utbyttet 56%. Det tyder på at reaksjonen gir høyest utbytte med en elektrontiltrekkende gruppe på *p*-posisjon. I 1999 ble det derimot publisert en ny artikkel hvor det ble rapportert at 4-klorfenyl ga dårligere utbytte enn en borsyrefenylgruppe som ikke var substituert (48% mot 58%).^[82] Det kunne derfor vært interessant å se hvordan denne effekten ville påvirke Cu[UPC]. Til nå er Cu[UPC] kun rapportert én gang i litteraturen, i en artikkel av Paolesse *et al.* og den viser Cu-oktakis(4-klorfenyl)TPC.^[83] Pd-katalysatoren gruppen brukte for Suzuki-koblingen krever svært mye arbeid å syntetisere, og det tar trolig mange dager/uker å lage den.^[84] Mitt mål var derfor å syntetisere Cu[UPC] på en effektiv måte med en lett tilgjengelig katalysator. Jeg ønsket å se om Cu[UPC] kunne syntetiseres med ulike *p*-substituerte fenylgrupper, både elektrondonerende og elektrontiltrekkende grupper. For porfyriner er både metall-DAP og fribasen syntetisert. Fribasen $H_3[UPC]$ er ikke syntetisert enda, men gruppen som syntetiserte Cu-okta(4-klorfenyl)TPC har forsøkt.^[83]

Det er svært vanskelig å forutse effekten av en katalysator. Det er ofte anbefalt å prøve seg frem for å finne den rette katalysatoren, både Pd^0 - og Pd^{II} -katalysatorer burde prøves.^[59] Som nevnt under 2.7 er Pd et kostbart metall. For å senke kostnadene og øke muligheten for å lykkes ble det utført et grundig litteratursøk for å se hva andre grupper har erfart. Siden liknende forsøk på corroler er svært begrenset, måtte jeg studere reaksjoner utført på porfyriner, og sterisk hindrede molekyler. Jeg fokuserte spesielt på Suzuki-koblinger som var utført på både *orto*- og *meta*-posisjon på samme aromat.

Resultatet ble følgende Pd-katalysatorer: Pd⁰(dba)₂, Pd⁰₂(dba)₃·CHCl₃, Pd⁰₂(dba)₃, Pd^{II}(1,5-syklooktadien)Cl₂ og Pd^{II}Cl₂. Pd⁰(PPh₃)₄ er under del **2.7** beskrevet som den mest brukte katalysatoren. Den ble ikke vektlagt i mitt litteratursøk, da tidligere forsøk jeg har utført har vist at Pd⁰(PPh₃)₄ har vært lite effektiv. For å finne base studerte jeg ulike DAP synteser og Suzuki-koblinger på porfyriner. Litteraturen viser at den mest brukte basen er K₂CO₃ for *okta*-substituerte porfyrinanaloger.^[81-83, 85] Forsøk på DAP har også vist at andre baser som KO^tBu og NaOH ikke fungerer like godt.^[85b] Løsemidlet ble valgt til toluen da DAP og Cu-okta(4-klorfenyl)TPC syntesene ble utført med dette løsemidlet. Det er vist at Suzuki-kobling generelt fungerer bedre med polare løsemidler.^[86] På grunn av løseligheten til corrolen er polare løsemidler ikke et alternativ. Som elektron-donerende gruppe ble 4-metylphenyl ”boronic acid” benyttet. Det ble også brukt 4-trifluormetyl ”boronic acid” som elektron-tiltrekkende gruppe og ”phenylboronic acid” uten substituert *p*-posisjoner.

Jeg ønsket å syntetisere H₃[UPC], Cu[UPC], Cu[(4-CH₃Ph)₈TPC] og Cu[(4-CF₃Ph)₈TPC]. Synteseveien kan skisseres i 6 trinn som vist i figur 40. For trinn 5 og 6 ble artikkelen til Chan *et al.* og syntesen til Paolesse *et al.* brukt til inspirasjon.^[81, 83] Syntesen av trinn 5 er på grunn av tidsbegrensninger kun i utviklingsfasen og videre arbeid vil bli utført i en Ph.D.



Figur 40: Skjematisk skisse av syntesestegene som ble utført i mitt prosjekt.

3.3 Syntese-metode av startmaterialene til Cu[UPC]

Fullstendige synteser for prosjektet er beskrevet i appendiks 2. Her blir det kun gitt kommentarer og enkelte beskrivelser.

Steg 1: Kondensasjon av aldehyd og pyrrol for å syntetisere $H_3[TPC]$, ble utført i henhold til kjent litteratur.^[41]

Steg 2: Syntese av $Cu[TPC]$ ble modifisert noe fra litteraturen.^[31] Det ble brukt en større mengde $H_3[TPC]$, og mindre pyridin. Reaksjonstiden ble økt fra 15 til 50 minutter. Modifikasjonene ble utført fordi laboratoriegruppen har erfart at det var en bedre metode.

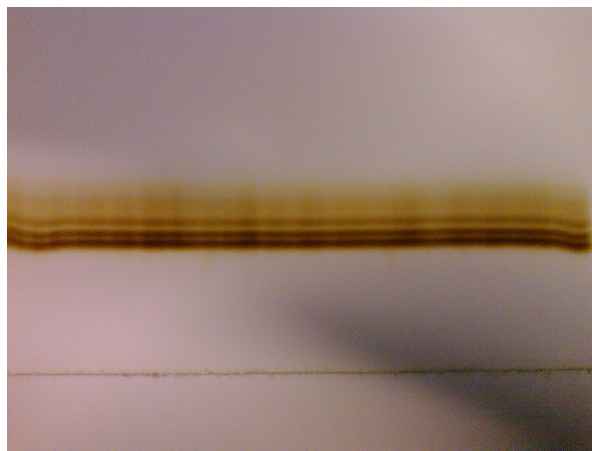
Steg 3: Syntese av $Cu[Br_8TPC]$ ble noe modifisert fra litteraturen.^[31] Startmengden av $Cu[TPC]$ ble økt fra 0.075 mol til 0.175 mol. Dermed økte også mengden av de andre reagensene med tilnærmet samme forhold (2,4). Under renseprosessen av $Cu[Br_8TPC]$ ble det gjort en vesentlig forandring. Litteraturen beskriver at rensingen ble utført med en silika kolonne. Etter å ha utført en svært tidskrevende kolonne, som krevde ca 3.5L løsemiddel, ble renseprosessen endret. Etter ”work-up” ble det urene $Cu[Br_8TPC]$ produktet direkte krystallisert med 1:1 MeOH/ $CHCl_3$ over natten. Ved å gjennomføre en omkrystallisering viste MS at produktet var renere enn ved kolonnekromatografi og krystallisering. Se appendiks 3.1 for MS-spektre.

Steg 4: Demetalleringen av $Cu[Br_8TPC]$ ble utført i henhold til litteratur.^[87] Renseprosessen ble derimot modifisert. Kolonnekromatografien som beskrives i litteraturen var tidskrevende slik som renseprosessen til $Cu[Br_8TPC]$. Renseprosessen ble derfor endret. Etter ”work-up” ble det urene produktet satt til krystallisering over natten med 1:1 MeOH/ $CHCl_3$. MS-spekter viser at en krystallisering gir tilnærmet samme renhet som kolonnekromatografi og krystallisering. Se appendiks 3.1 for MS-spekter.

3.4 Syntese av Cu[UPC]

Beskrivelse av syntesen finnes i appendiks 2.7.2. Denne syntesen ble først utført med 5 mg Cu[Br₈TPC], videre forsøk benyttet 20 mg. Mengden Cu[Br₈TPC] påvirket ikke reaksjonstiden eller utbyttet. Det ble regelmessig utført MS-analyser under reaksjonen. Det var vanskelig å bruke UV-vis til å spore endringer, da soret-maksimum ikke endret seg fra startmaterialet, se tabell 2, seksjon 3.7.1. Reaksjonen ble stoppet etter 2 dager, selv om MS-spekteret viste at det fortsatt var noe usubstituert startmateriale. Grunnen var at MS-spekteret indikerte flere urenheter, om reaksjonen gikk i 3 dager.

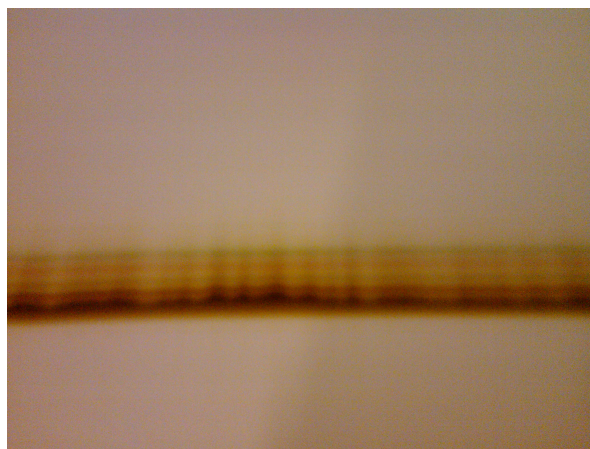
Det første brune båndet i kolonnekromatografien var urenheter, det neste brune båndet var derimot det riktige produktet. I dette båndet var det fortsatt 1 og 2 usubstituerte β -karboner. Det ble forsøkt å sette produktet til krystallisering etter kolonnen, men produktet ble ikke rent med denne metoden. For å rense bort urenheterne ble det benyttet forberedende tynnsjikt-kromatografi (PLC). Etter mange forsøk viste det seg at separasjonen var størst med 7:3 n-heksan:CH₂Cl₂. De ulike båndene på PLC-platen var meget tette, men separasjonen var likevel mulig. Produktet ble oppbevart i -18°C under argon. MS-spekter, ¹H-NMR-spekter, ¹H-NMR og ¹H-¹H COSY-spekter av Cu[UPC] kan ses i appendiks 3.



Figur 41: *Bilde av PLC-platen som inneholder Cu[UPC] i det nederste båndet.*

3.5 Syntese av Cu[(4-CH₃Ph)₈TPC]

Beskrivelse av syntesen finnes i appendiks 2.7.3 Denne syntesen ble også utført med både 5 mg og 20 mg av startmaterialet uten at reaksjonstiden eller utbyttet endret seg. Reaksjonen ble monitorert ved hjelp av UV-vis og MS. MS analyse viste at reaksjonen var renest etter 1.5 døgn. Det brune produktet ble renset med kolonnekromatografi. De to første fraksjonene var en brun og en gul, som begge var urenheter. Etter det gule fragmentet fulgte et brunt, som inneholdt produktet. Produktet ble videre renset med PLC, men separasjonen mellom båndene var minimal. Produktet var det nederste båndet i figur 42. For å unngå urenheter ble den øverste delen av båndet med produktet, ikke kuttet av platen. Deretter ble det gjenværende av produktet og båndet over, på nytt renset med PLC. På grunn av liten separasjon ble det trolig mistet noe produkt under renseprosessen. Utbyttet ble dermed forholdsvis lavt. Det rene produktet ble oppbevart i -18°C under argon. MS-spekter, ¹H-NMR-spekter og ¹H-¹H COSY-spekter av Cu[(4-CH₃Ph)₈TPC] kan ses i appendiks 3.



Figur 42: Bilde av PLC-platen som inneholder Cu[(4-CH₃Ph)₈TPC] i det nederste båndet.

Reaksjonen med Cu[(4-CH₃Ph)₈TPC] ble forsøkt utført uten en inert gass, for å se betydningen av det oksygenfrie miljøet reaksjonene var syntetisert under. Etter 12 timer kunne produktet spores i prøven, men det var mange urenheter. Etter 12 timer virket det som produktet gradvis ble brutt ned. Etter 1.5 døgn viste MS-analyse kun få tegn til produktet.

3.6 syntese av Cu[(4-CF₃Ph)₈TPC]

Beskrivelse av syntesen finnes i appendiks 2.8. Denne syntesen ble også utført med både 5 mg og 20 mg av startmaterialet, uten at reaksjonstiden eller utbyttet endret seg. Reaksjonen ble monitorert ved hjelp av MS, da UV-vis ikke endret seg, se tabell 2, seksjon 3.7.1. Reaksjonen brukte vesentlig lengre tid enn Cu[UPC] og Cu[(4-CH₃Ph)₈TPC]. Etter 2.5 døgn ble reaksjonen stoppet, og renses med kolonnekromatografi og PLC. Det første båndet i kolonnen inneholdt produktet. Det brune produktet ble gult når det ble fortynnet. PLC-platen viste at produktet lå mellom to røde bånd. Separasjonen på PLC-platen var klart bedre for Cu[(4-CF₃Ph)₈TPC] enn Cu[UPC] og Cu[(4-CH₃Ph)₈TPC]. Løseligheten til Cu[(4-CF₃Ph)₈TPC] var dårlig i den mobile fasen under PLC-separeringen. Derfor kunne kun 1.5 mg appliseres på PLC-platen. Det rene produktet ble oppbevart i -18°C under argon. MS-spekter, F-NMR-spekter og ¹H-¹H COSY-spekter av Cu[(4-CF₃Ph)₈TPC] kan ses i appendiks 3.



Figur 43: *Bilde av PLC-platen som inneholder Cu[(4-CF₃Ph)₈TPC] i det nederste båndet.*

Seksjon 3.5 beskriver at Cu[(4-CH₃Ph)₈TPC] syntesen ikke var vellykket uten en inert gass. Det ble antatt at Cu[(4-CF₃Ph)₈TPC] ville være mer resistent mot oksidering siden fenygruppen har en elektrontiltrekkende gruppe, som beskrevet under 2.1. Cu[(4-CF₃Ph)₈TPC] viste derimot samme tendens som Cu[(4-CH₃Ph)₈TPC]. Det var minimalt med produkt etter 2.5 døgn når reaksjonen ble utført under aerobe forhold.

3.7 Synteseresultater og diskusjon

Under renseprosessen av $\text{Cu}[\text{Br}_8\text{TPC}]$ og $\text{H}_3[\text{Br}_8\text{TPC}]$ ble det gjort viktige oppdagelser, begge corrolene kan renses uten en tidskrevende kolonnekromatografi. Dette er to corroler som er mye syntetisert, fordi de er stabile produkter i syntesen av andre corroler. Denne oppdagelsen forenkler renseprosessen vesentlig. Det tar ofte en dag å syntetisere $\text{Cu}[\text{Br}_8\text{TPC}]$, deretter renses det med kolonnekromatografi dagen etter. Om det er syntetisert mye $\text{Cu}[\text{Br}_8\text{TPC}]$ tar renseprosessen flere timer. I mitt prosjekt ble kromatografikolonnen forsøkt utført med ca. 0.5g $\text{Cu}[\text{Br}_8\text{TPC}]$, denne prosessen tok 5 timer. Det er mulig å syntetisere $\text{Cu}[\text{Br}_8\text{TPC}]$ for deretter å løse det i 1:1 MeOH/ CHCl_3 på en dag. Morgenen etter trengs det kun å filtrere løsningen, for å få et rent produkt. Det samme gjelder for $\text{H}_3[\text{Br}_8\text{TPC}]$. Prosessen er da vesentlig forenklet.

Resultatene fra Suzuki-koblingen viser at det er syntetisert tre nye corroler som ikke tidligere er dokumentert i litteraturen. De tre nye molekylene er $\text{Cu}[\text{UPC}]$, $\text{Cu}[(4\text{-CH}_3\text{Ph})_8\text{TPC}]$, og $\text{Cu}[(4\text{-CF}_3\text{Ph})_8\text{TPC}]$. Produktet som er løst i DCM kan ses i figur 44.



Figur 44: Bilde av $\text{Cu}[\text{UPC}]$ løst i DCM.

Syntesen ble utført med $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$, det er en kommersielt tilgjengelig katalysator. Denne syntesen har vist seg å være meget *generell* og virker for både elektronrike og elektronfattige "arylboronic acids". Ved hjelp av denne syntesen har en kollega nå syntetisert $\text{Cu}[\text{Ph}_8\text{T}(p\text{-F-P})\text{C}]$, noe som indikerer at metoden også fungerer for *p*-substituerte *meso*-fenyl grupper. Selv om reaksjonen er utført med kobber virker den

samme strategien lovende for både H₃[UPC] om Mn[UPC]. Dette åpner muligheten for å syntetisere formselektive metall-corrolkatalysatorer. Elektroneffekten kan da varieres på både *meso*- og *β*-posisjon på arylgruppene.

Paollesse har som nevnt rapportert ett Cu[UPC]-derivat med *p*-klorfenyl substituerer.^[83] Syntesen av katalysatoren var tidskrevende, og utbyttet av Cu[(4-ClPh)₈TPC] syntesen, var langt lavere enn utbyttet av Cu[(4-CF₃Ph)₈TPC]. Paollesse rapporterte i 2004 at de arbeidet med å syntetisere flere UPC derivater.^[83] De har til nå ikke blitt publisert flere UPC strukturer, noe som tyder på at gruppens reaksjonsbetingelser ikke kunne videreføres til andre UPC-derivater.

På grunn av et relativt kort prosjekt var det ikke mulig å optimalisere reaksjonsbetingelsene i syntesen jeg gjennomførte. Det er enda mye som kan forsøkes for å senke reaksjonstiden. Som beskrevet under **2.7** er Ba(OH)₂ og K₃PO₄ beskrevet som effektive baser under en sterisk hindret Suzuki-kobling, disse kunne vært prøvd. Det kan også tenkes at THF, sammen med toluen ville forbedret reaksjonen. Det er fordi Suzuki-koblingen generelt fungerer bedre med polare løsemidler som vist under **3.2**. Forholdet mellom de ulike reagensene kunne også vært variert. Chan *et al.* bruker blant annet kun 20 ekv. med ”arylboronic acid”, jeg bruker 40 ekv. Mengden Pd₂(dba)₃•CHCl₃ kunne også vært forandret. Det er i mitt eksperiment brukt hele 10 mol% av denne katalysatoren, noe som er høyt i Suzuki-koblinger. Det kunne derfor vært prøvd en lavere katalysatormengde. Det burde også vært prøvd de andre katalysatorene som er nevnt under **3.2**. Ved å optimalisere reaksjonen gjennom de nevnte tiltakene vil antagelig reaksjonstiden for Cu[(4-CH₃Ph)₈TPC] kunne forkortes betraktelig, og utbyttet endret.

Reaksjonstiden mellom elektronrike og elektronfattige ”arylboronic acids” var helt klart merkbar. Elektrontiltrekkende gruppe på *p*-posisjon økte reaksjonstiden med et døgn, sammenliknet med en elektrondonerende gruppe på *p*-posisjon. Utbyttet ble derimot størst med den elektronfattige syren, hele 88%. Den kan tyde på at den raskeste syntesen også produserer mange andre urenheter, noe PLC-platen viser. Resultatene samsvarer med resultatene til Chan *et al.* som er beskrevet under **3.2**. Chan *et al.* rapporterer et

høyere utbytte og lengre reaksjonstid ved bruk av elektrontiltrekkende grupper.^[81] Dette stemmer med litteraturen, som under 2.7 viser at elektrondonerende grupper på ”arylboronic acid” øker hastigheten til transmetallasjonen. Begrunnelsen for det høye utbyttet kan være fordi elektrontiltrekkende grupper på corrolen generelt fører til et mer stabilt kompleks. Som nevnt tidligere er noe av grunnen til det lave utbyttet av Cu[(4-CH₃Ph)₈TPC] også tilknyttet renseprosessen.

Ingen av undekaarylcorrolene kunne dannes under aerobe forhold. Hypotesen var at Cu[(4-CF₃Ph)₈TPC] ville bli syntetisert uten den inerte gassen, på grunn av den elektrontiltrekkende CF₃ gruppen. Forklaringen på at denne syntesen mislyktes, ligger trolig i 2.7. Denne delen viser at elektronfattige ”arylboronic acids” lettere hydrolyseres enn elektronrike ”arylboronic acids”. Dermed vil det i utgangspunktet bli dannet lite Cu[(4-CH₃Ph)₈TPC] når oksygen er tilstede. Det er likevel kanskje størst sannsynlighet for at katalysatoren oksideres, slik at prosessen stanser.

3.7.1 Substituenteffekt i kobber undekaarylcorroler

Serien med Cu[UPC] derivater gir mulighet til en av de første systematiske studiet på effekten av β -substituenten i metallcorroler. Det er nå mulig å direkte sammenlikne elektroneffekten av β -posisjonene, siden den er substituert med en fenylgruppe som *meso*-posisjonene. Som figur 22 viser, vil effekten på *meso*-posisjon skille seg klart fra β -posisjon, på grunn av den spesifikke formen til HOMO og LUMO. Det er i dette prosjektet utført CV og UV-vis analyser av β -effekten. Figur 45 viser det sykliske voltammogramet, og tabell 1 oppgir det første (av to) oksidasjons og reduksjons potensialet til kobber undekaarylcorroler, og kobber *meso*-trifenylcorroler. Det er normalt to oksidasjonspotensialer for kobbercorroler, men det er ikke diskutert. Tabell 1 viser at oksidasjonspotensialet til Cu[(*p*-X-Ph)₈TPC] varierer lite fra Cu[T(*p*-X-P)C]. Det er kanskje ikke så rart når Ph og H har tilnærmet lik elektronegativitet.

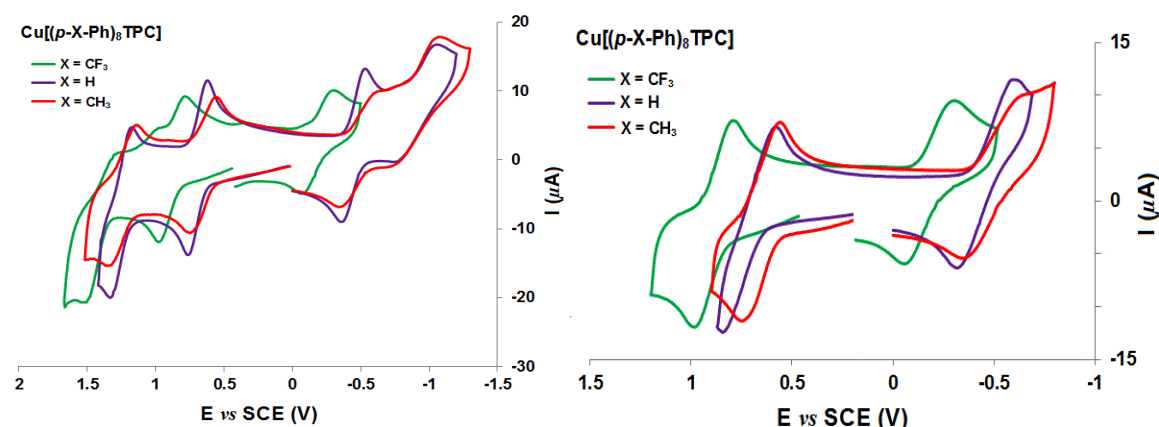
Reduksjonspotensialet derimot er vesentlig lavere for undekaarylcorrolene enn β -usubstituert *meso*-triarylcorroller. Tabell 1 viser at forskjellen er litt over 200 mV. Dette indikerer at forskjellen mellom HOMO og LUMO for kobber-undekacorroler er rundt

200 mV høyere enn *meso*-triarylcorrol kompleksene. Årsaken til denne forskjellen er foreløpig ukjent. Både oksidasjonspotensialet og reduksjonspotensialet av Cu[Br₈T(*p*-X-P)C] er klart høyere enn kobber undekaarylcorrolene og Cu[T(*p*-X-P)C]. Det er grunnet de elektronegative Br-atomene.^[31]

Para-substituentene på β -fenyl gruppene har en signifikant effekt på både oksidasjonen og reduksjonen. Selv om denne effekten er lavere enn *para*-substituerte *meso*-fenyl grupper, er effekten av β -fenyl gruppene signifikant. Mellom Cu[(*p*-CF₃-Ph)₈TPC] og Cu[(*p*-CH₃-Ph)₈TPC] øker oksidasjonspotensialet med 230 mV og reduksjonspotensialet med 320 mV. Ellers er det naturlig at de elektrokjemiske verdiene for Cu[(*p*-H-Ph)₈TPC] vil ligge mellom Cu[(*p*-CF₃-Ph)₈TPC] og Cu[(*p*-CH₃-Ph)₈TPC]. Dette stemmer godt med teorien som er beskrevet under 2.2, som beskriver at elektrontiltrekkende grupper gjør corrolen mer stabil mot oksidasjon.

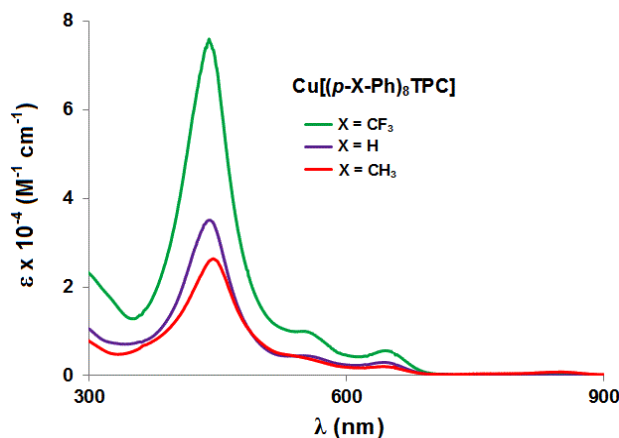
Tabell 1: Redoks potensialene til corroler med *meso*-fenylgrupper, sammenliknet med corroler med *b*-fenylgrupper. Verdier er tatt opp i forhold til SCE og med CH₂Cl₂ som løsningsmiddel.

	E _{1/2 oks}			E _{1/2 red}		
	CF ₃	H	CH ₃	CF ₃	H	CH ₃
Cu[T(<i>p</i> -X-P)C]	0.89	0.76	0.70	-0.08	-0.20	-0.26
Cu[Br ₈ T(<i>p</i> -X-P)C]	1.24	1.14	1.12	0.25	0.12	0.07
Cu[(<i>p</i>-X-Ph)₈TPC]	0.88	0.73	0.65	-0.17	-0.44	-0.49



Figur 45: Syklisk voltammogram av kobber undekaarylcorrol i CH₂Cl₂ som inneholder 0.1M TBAP. Hele området (t.v.) og delvis område (t.h.).

Tabell 2 gir en oversikt over Soret-maksimumskiftet, av ulike para-substituerte *meso*-fenyler og *para* substituerte β -fenyler i Cu[UPC]. Som tabellen viser er skiftet for Cu[T(*p*-CF₃-P)C] til Cu[T(*p*-CH₃-P)C] hele 17 nm. Skiftet mellom Cu[T(*p*-CF₃-P)C] og Cu[T(*p*-CH₃-P)C] er 12 nm. Skiftet mellom Cu[(*p*-CF₃-Ph)₈TPC] og Cu[(*p*-CF₃-Ph)₈TPC] er derimot kun 6 nm. Dette svake skiftet i Soret-båndet for kobber-undekakorrolene kan ses i figur 46. Tabell 2 viser også at skiftet endret seg minimalt fra startmaterialet i min syntese Cu[Br₈T(*p*-H-P)C] til de ulike kobber-undekaarylcorrolene. Detaljerte forklaringen for denne lave effekten av β -substituentene er ikke fullstendig klarlagt. Det er grunn til å tro at denne effekten skyldes at amplituden av elektroner er på *meso*-posisjonene. Som beskrevet under 2.3 vil elektrondonerende grupper på *meso*-posisjon gi et rødt skift i Soret-båndet, som vist i figur 25. Dette røde skiftet er forklart med en ladningsoverføring fra arylgruppen til Cu (charge-transfer character) i Soret-området. Det indikeres med Tabell 2, som viser at skiftet ikke endres for fribasen, men endres vesentlig i Cu-corroler. Et svakt rødt skift kan også ses observeres når elektrondonerende β -substituerte fenylgrupper benyttes. Det indikerer figur 46 og tabell 2.



Figur 46: UV-vis spekter av kobber undekaarylcorroles i CH₂Cl₂.

Tabell 2. λ_{max} verdier ulike *meso*-substituerte fenylgrupper, sammenliknet med *b*-substituerte fenylgrupper for Cu[(*p*-X-Ph)₈TPC]. Verdier er tatt opp i CH₂Cl₂.

	CF ₃	H	CH ₃
H ₃ [T(<i>p</i> -X-P)C]	417	417	417
Cu[T(<i>p</i> -X-P)C]	407	413	418
Cu[Br ₈ T(<i>p</i> -X-P)C]	436	439	453
Cu[(<i>p</i>-X-Ph)₈TPC]	439	441	445

3.8 Videre arbeid

Dette prosjektet har lagt et viktig grunnlag for videre arbeid. Som nevnt bør reaksjonen optimaliseres, ved blant annet å prøve andre katalysatorer, dette for å få ned reaksjonstiden. Det kunne også vært forsøkt å bruke "boronic acid" analoger som kalium aryltrifluorborat i syntetisen av Cu[UPC].

Det er et ønske om å løse strukturen til Cu[UPC], Cu[(4-CH₃Ph)₈TPC], og Cu[(4-CF₃Ph)₈TPC] krystallografisk. Det er allerede vært forsøkt å krystallisere corrolene, for røntgenkrystallografi. Forskjellige metoder som fordampning og diffusjon med DCM/CHCl₃ og MeOH har blitt utført.

Det vil også være et mål å syntetisere H₃[UPC]. Det kan enten gjøres ved direkte arylering av H₃[Br₈TPC] slik som beskrevet for de andre Cu[UPC] analogene, eller ved demetallisering av Cu[UPC]. Når fribasen er syntetisert kan ulike metaller settes inn. Da er mangan av katalytiske grunner naturlig å prøve. Syntesen av Cu[UPC] har gitt en rekke nye muligheter som burde utforskes videre.

Kapittel 4 – Elevøvelse basert på corrolkjemi

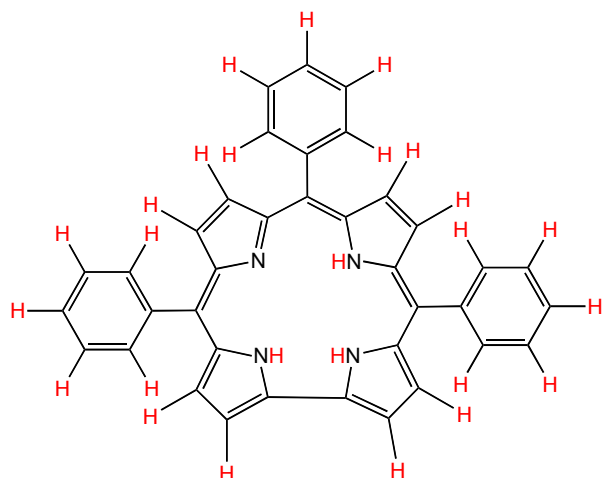
Abstrakt

Kapittel 1 viste at det trolig kan innføres effektive tiltak for å bedre læringsutbyttet i elevøvelser. Kapittel 2 viste at corroler har stor nytteverdi og kapittel 3 har vist syntesen i mitt prosjekt. Det vil her bli beskrevet hvordan en øvelse basert på mitt prosjekt kan gi en nyttig elevøvelse med god læringseffekt.

4.1 Corroløvelse teori

Under syntesen av dibenzalacetone ble det vist at klare læringsmål, øvelser som elevene kan relatere seg til, tydelig sammenheng mellom teori og praksis og delvis åpne forsøk, trolig øker læringsutbyttet av elevøvelser. Dette er generelle tiltak som kan gjennomføres i alle øvelser. I min forskningsdel av masteroppgaven utførte jeg flere synteser, og enkelte av dem dekker flere læreplanmål for kjemi 2 elever. I forskningsarbeidet jeg utførte kan disse generelle tiltakene nyttiggjøres for å lage en engasjerende elevøvelse, der læringsmålene er separasjons- og analyse-metoder. Trinn 1 i figur 40 passer godt som en elevøvelse, der formålet er separasjon- og analyse-metoder.

Litteraturen beskriver allerede en elevøvelse for laveregradsstudenter der en porfyrinsyntese brukes som utgangspunkt for $^1\text{H-NMR}$ -analyse.^[88] Corroler er som nevnt svært like porfyriner, men mangler *meso*-karbon nummer 20. Dermed er to pyrrolringer direkte koblet til hverandre mellom karbon 1 og 19. Dette fører til at corrolen får C_{2v} symmetri og en ekstra N-H binding. Molekyler med symmetri er svært god trening for elever, da de lærer å finne sammenfallende topper i $^1\text{H-NMR}$ -spekteret. Symmetri forenkler også $^1\text{H-NMR}$ -spekteret. Det har vist seg at kjemi 2 elever ofte bruker tid på å finne hydrogenatomene når strekformelen er oppgitt. For å rette elevene elevenes konsentrasjon mot symmetri, antall signaler, spinn-spinn kobling, plassering og arealet av $^1\text{H-NMR}$ toppene, bør hydrogenatomene vises. Et eksempel er gitt i figur 47.



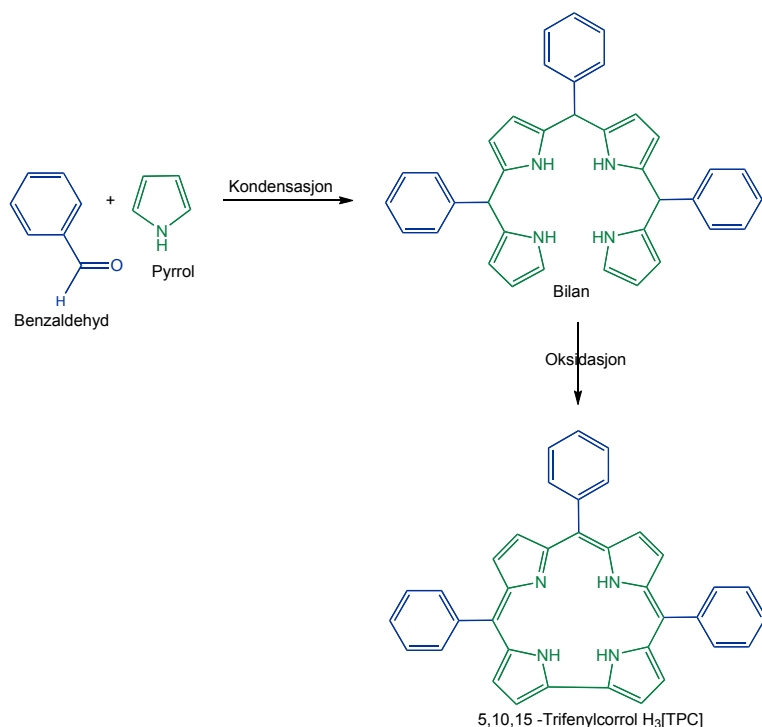
Figur 47: Skisse av $H_3[TPC]$ der hydrogenatomene er markert.

Mink og medarbeidere ved California State University publiserte en artikkel i 1996 der det ble argumentert for at porfyriner passer godt som elevøvelser, både for studenter ved universitet og elever ved videregående skole: ”The study of porphyrins is well-suited to college and university laboratories because of their importance and several other reasons. Specifically, their synthesis involves a range of basic techniques”^[89, s.1188] I corrolsynteser utføres de samme basisteknikkene som ved porfyrinsynteser. Produktet vil også inneha en klar fargeendring fra reaktantene. To blanke væsker gir en blåfarge som er fluoriserende og som lett fascinerer elevene. I artikkelen publisert av Mink *et al.* studeres UV-vis egenskapene til porfyrinen. En artikkel publisert tre år senere vises at også 1H -NMR øvelser passer for porfyriner. Der studeres egenskapene til tetrafenylporfyrin $H_2[TPP]$, hvor fenylgruppene har ulike substituentter på para-posisjon.^[88] Det varieres mellom elektrontiltrekkende og elektrondonerende grupper, for å vise hvordan skiftet endrer seg. Dette vil være for avansert for mitt formål, men eksemplet viser at $H_2[TPP]$ kan brukes i elevøvelser, det er da naturlig at også trifenylcorrol $H_3[TPC]$ kan benyttes. Syntesen av $H_3[TPC]$ er det første steget i mitt forskningsprosjekt, se figur 40.

Jeg vil vise hvordan corrolekjemi kan benyttes som elevøvelse i like stor grad som syntesen av dibenzalacetone og H₂[TPP].

Syntesen og rensing av H₃[TPC] består av 4 steg:

- (1) Kondensasjon av benzaldehyd og pyrrol i en løsning av vann og metanol. Dette gir bilan, som er vist i figur 48
- (2) Oksidasjon av bilan med *p*-kloranil som oksidasjonsmiddel gir H₃[TPC]
- (3) Rensing av H₃[TPC] ved hjelp av kolonnekromatografi
- (4) Rask krystallisering av H₃[TPC], ved å tilsette heksan til eluatet.



Figur 48: Syntese av H₃[TPC] via oksidasjon av bilan. Farger blir benyttet for å tydeligere vise elevene hva som skjer i syntesen.

Denne syntesen dekker to sentrale læreplanmål:

Elevene skal kunne:

- gjøre rede for reaksjonstypene oksidasjon, substitusjon, addisjon, eliminasjon, kondensasjon og hydrolyse, og gjøre forsøk med minst to av dem.^[1]

Ved denne syntesen dekkes kravet med å utføre forsøk med to av reaksjonstypene, kondensasjon og oksidasjon.

Deretter skal $H_3[TPC]$ renses ved hjelp av kolonnekromatografi og krystallisering.

Dette punktet dekker også læreplanen godt:

Elevene skal kunne:

- gjøre rede for og utføre kromatografi, destillasjon og omkrystallisering.^[1]

Øvelsen vil dekke to av tre separasjonsteknikker.

En av fem hovedområder i læreplanen for kjemi 2 omhandler analysemetoder, her skrives det:

- Hovedområdet handler om kjemiske analysemetoder som blir brukt til å kontrollere både kvalitet og kvantitet i mange sammenhenger. Videre dreier det seg om åpne forsøk og instrumentelle analyser ^[1].

Syntesen kan enkelt utføres som et delvis åpent forsøk der elevene selv bestemmer noe av fremgangsmåten. Om elevøvelsen utføres på et skolelaboratorium ved et universitet kan reagensene og produktet analyseres kvalitativt med MS og 1H -NMR. Dette viser at en elevøvelse basert på corroler passer godt for kjemi 2 elever. Som nevnt i kapittel 1, er jeg skeptisk til forsøk som er helt åpne. Et forslag er å oppgi blandingsforholdene og tilgjengelig utstyr, for kondensasjonen og oksidasjonen. Med slike retningslinjer blir elevene styrt, slik at de ikke bruker for mye tid og kapasitet på utførelsen. Samtidig blir det gjort noen selvstendige vurderinger valg.

4.2 Gjennomføring av elevøvelse basert på corrolkjemi:

Før elevøvelsen starter bør elevene bli introdusert for corroler på en måte som vekker interessen. Corrolkjemien kan knyttes til solceller eller til medisinske sammenhenger, slik som beskrevet i kapittel 2. Forsøket kan også fremstilles som en forskningsoppgave der elevene først prøver å syntetisere $H_3[TPC]$, for deretter å analysere produktet ved MS og 1H -NMR, for å se hva som er laget. Elevene kan få vite at det er en mulighet for at noen helt nytt kan syntetiseres, siden corrolkjemi er et forholdsvis nytt forskningsfelt. En slik fremgangsmåte kan kreve tid, derfor må fremgangsmåten legges opp etter hvor mye tid det er til rådighet. Deretter bør læringsmålene presiseres slik at det er klart hva som skal lære. Ovenfor er det nevnt en rekke læringsmål som syntesen dekker, hvilke læringsmål

som velges avhenger av lærerens mål med syntesen. Om læringsmålet er separasjonsmetoder, bør det kun nevnes at syntesen er en kondensasjon og oksidasjon. Det kan fort bli for mye for elevene og overbelaster arbeidsminnet slik som artikkelen i *Educational Psychologist* beskrev.^[18] Likevel bør det nevnes, slik at elevene får en forståelse av hva som gjøres.

Den praktiske utførelsen av kondensasjonen er forholdsvis enkel. Benzaldehyd og pyrrol løses i metanol, og destillert vann tilsettes, deretter tilsettes litt saltsyre. Kondensasjonen tar 3 timer. Denne tiden kan brukes til å gjennomgå MS og ¹H-NMR teori. Elevene vil bli forklart sammenhengen mellom det de gjør i øvelsen og analysemetodene, slik det ble gjort under syntesen av dibenzalacetone. Undervisningen må knytte teori og praksis tett sammen ved å benytte spekterene til benzaldehyd, pyrrole og metanol i undervisningen. Disse spektrene er noe enklere enn corrolspekteret, og egner seg bedre til trening. Spekteret til H₃[TPC] kan benyttes som en øvelse på slutten av timen, slik at elevene kan teste sine kunnskaper. Det burde også benyttes hypotetiske spektrer til å finne urenheter, slik det ble gjort i øvelsen med dibenzalacetone. Det må presiseres at formålet med undervisningsøkten er å kunne løse enkle MS- og ¹H-NMR-spektrer.

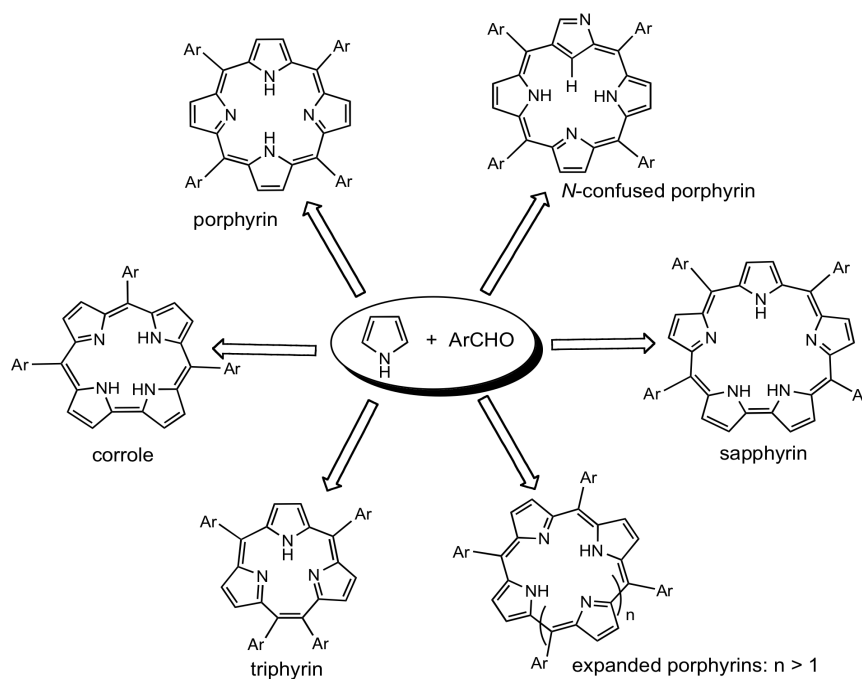
Undervisningsopplegget som ble benyttet under dibenzalacetonsyntesen tok ca 2.5 timer, det er forventet at analyseundervisningen med corroler vil ta like lang tid.

Etter undervisningen kan elevene gå videre i syntesen og starte oksidasjonen. Elevene må først tilsette miksturen i en separasjonstrakt og deretter tilsette DCM. DCM-fasen tappes ut og ristes med destillert vann. DCM fasen tas på nytt ut, filtreres over Na₂SO₄ og tilsettes *p*-kloranil for oksidering.

Løsningen skal røres med varme i en time, før oksidasjonen er ferdig. Denne tiden kan elevene bruke på å forberede kolonnekromatografien. Kolonnekromatografien er forholdsvis enkel. Det strøs litt sand i kolonnen, silikagel blandes med 1:1 heksan/DCM og tilsettes kolonnen. Det mørkeblå eluatet er produktet, og dette må samles i et eget beger. Etter kolonnekromatografien utføres en rask krystallisering ved å tilsette ren heksan, til begeret som inneholder produktet. Elevene har da H₃[TPC]. Det er også mulig å utføre en omkrystallisering med heksan/DCM. Produktet kan tas med til MS- og NMR-

maskinen for analyse. En slik analyse av eget produkt kan være veldig givende for elevene. Denne syntesen og renseprosessen er en kortversjon av den jeg utførte i mitt prosjekt. Det er derfor grunn til å tro at elevene vil få et lavere utbytte enn i mitt eget prosjekt.

Elevene får utført syntese, kolonnekromatografi, krystallisering, filtrering og brukt separasjonstrakt. Dette er meget nyttige og læringsrike teknikker. Som diskutert i kapittel 1 må det forklares hvorfor disse teknikkene utføres, for å gi en forståelse av øvelsen. Øvelsesbeskrivelsen burde i tillegg inneholde spørsmål som får elevene til å undre. Det kan stilles spørsmål som: hvorfor kan ikke ren DCM benyttes i kolonnen, eller hvorfor benyttes Na_2SO_4 ? Det blir som nevnt dannet et eierforhold til øvelsen der de har et ønske om å løse spekteret for å se om de virkelig klarte å lage produktet. De løser ikke spekteret fordi læringsmålet sier at de skal kunne det, men fordi de har en indre motivasjon til å finne ut om de lyktes i syntesen. For å motivere elevene til å løse spekteret kan det nevnes at corrolkjemi er et nytt felt der elevene kan bidra til virkelig forskning. For i denne syntesen vil det ikke kun bli dannet $\text{H}_3[\text{TPC}]$, men også andre typer corroler eller porfyriner, som vist i figur 49.



Figur 49: Skisse av mulige produkter fra pyrrol-aldehyd kondensasjon. Figuren er hentet fra [26, s.41].

Ved å se på MS og NMR spekteret kan det tenkes at det oppdages en ny porfyrin-analog. *N*-confused- og expanded-porfyrin ble begge oppdaget ved en tilfeldighet, ved at studenter gjorde små endringer av prosedyren i syntesen av porfyriner.^[90] Det er altså tenkelig at når mange studenter utfører denne syntesen kan det bli dannet porfyrin-analoger som ikke er oppdaget enda. Det har vist seg at forholdet mellom metanol og vann kan være avgjørende for hva som blir dannet.^[41] Endrer elevene metanol/vann forholdet, eller gjør andre endringer kan produktet også endres. Elevøvelsen kan gjøres både forskningsbasert og delvis åpen ved at elevene får gjøre egne valg under øvelsen. Det er en rekke muligheter ved denne elevøvelsen. Elevene får trening i viktige laboratorieteknikker og det er mulig å knytte mye relevant teori til øvelsen.

Forsøket og utførelsen setter krav til utstyr og kjemikalier. Utførelsen egner seg derfor best på et skolelaboratorium ved et universitet, slik som dibenzalacetone syntesen. Dersom alle elevene skal analysere sitt eget produkt, er det nødvendig med tilgjengelig personell som kan utføre analysene. Detaljene rundt syntesen avhenger av tid og antall elever, det er derfor kun gitt en generell beskrivelse av forsøket. Den generelle beskrivelsen er gitt for å belyse at corrolkjemi kan være svært lærerikt. Personlig har jeg lært mye i mitt eget praktiske arbeid, som kan knyttes direkte til læreryrket. Ved å utføre corrol-øvelsen og analyseundervisningen med klare læringsmål, beskrivelse av metodene, en klar sammenheng mellom teori og praksis, og et delvis åpent forsøk, vil øvelsen trolig bli motiverende og læringsrik, slik som beskrevet i kapittel 1.

Kapittel 5 - Avslutning og konklusjon

Abstrakt:

Denne delen vil gi svar på problemstillingen jeg stilte i kapittel 1. Det vil også bli gitt en oppsummering av prosjektet der oppnåelser og videre mål defineres.

I min masteroppgave har jeg utført elevøvelser og teoriundervisning med kjemi 2 elever, for å se hvordan det teoretiske læringsutbyttet kan økes. Jeg har utført bevisste tiltak ut i fra litteraturen for å besvare min problemstilling: Hvordan kan laboratoriearbeid legges opp for å få et bedre teoretisk læringsutbyttet? Jeg har sett at elevene lærer mer når: teori og praksis knyttes tett sammen, elevene vet hva de skal lære gjennom klare læringsmål, elevøvelsene legger vekt på metodeforklaringer, øvelsen åpnes og elevene utfordres til å tenke gjennom det de skal utføre. Ved å legge elevøvelsen opp på en slik måte, tror jeg også elevøvelsen blir mer motiverende og læringsrik for elevene. Undersøkelsen min har vist at det trolig er mulig å lære mye teori i tillegg til det praktiske i en elevøvelse.

Praktisk arbeid burde derfor anses som en god mulighet til å lære teori, og ikke kun for å lære praktiske ferdigheter. Jeg anser de praktiske ferdighetene som en meget viktig del av kjemien og teoriundervisning må ikke erstatte de praktiske undervisningen, men støtte den. Et argument for praktisk arbeid er at teori huskes bedre. Uten å gå videre inn i temaet, kan det nevnes at praktisk arbeid også huskes bedre med teori.

Under mitt eget praktiske laboratoriearbeid har jeg deltatt i et reelt forskningsprosjekt, for å oppnå en mer avansert forståelse av praktisk laboratoriearbeid. Med den forståelsen kan jeg relatere det praktisk arbeid elevene utfører til reelle forskningssituasjoner. På den måten vil jeg gi dem en bedre kjemiforståelse. Jeg ønsket å utvikle gode praktisk luft-sensitive teknikker, slik at jeg også utvider mine syntetiske ferdigheter. Jeg har i denne oppgaven brukt disse teknikkene til å syntetisere tre nye molekyler som ikke tidligere er rapportert, $\text{Cu}[\text{UPC}]$, $\text{Cu}[(4\text{-CH}_3\text{Ph})_8\text{TPC}]$, og $\text{Cu}[(4\text{-CF}_3\text{Ph})_8\text{TPC}]$. Jeg har utviklet en *generell* prosedyre for syntese av $\text{Cu}[\text{UPC}]$ -derivater, og det er benyttet en kommersiell tilgjengelig katalysator. Dette arbeidet åpner mange muligheter, det er

sannsynlig at også $H_3[UPC]$ og $Mn[UPC]$ kan syntetiseres ved denne metoden. Min problemstilling var: er det mulig å utvikle en generell syntese for $Cu[UPC]$.

Forskningsarbeidet jeg har utført viser at jeg har lyktes i å utvikle en generell syntese for $Cu[UPC]$. Syntesen er trolig så *generell* at den også dekker synteser av $H_3[UPC]$.

Tiltakene som førte til bedre teoretisk læring i min undersøkelse er ikke begrenset til en spesifikk elevøvelse. Det er tiltak som kan utføres av alle og i de fleste praktiske oppgaver. Jeg har vist at deler av mitt laboratoriearbeid kan ta i bruk tiltakene og trolig gi en læringsrik elevøvelse, både teoretisk og praktisk.

Oppsummering av oppnåelse og videre mål

Didaktisk oppnåelse:

- Opparbeidet nyttig kunnskap om elevenes læring under elevøvelser
- Utviklet syntesen av dibenzalacetone, slik at den ga et økt læringsutbytte
- Laget en elevøvelse med corroler, som trolig er praktisk og teoretisk læringsrik

Videre mål:

- Fortsette å forbedre undervisningsopplegget, slik at det gir enda bedre læring
- Videreføre tiltakene som gir god læring til andre elevøvelser

Corrol-kjemi oppnåelse:

- Deltatt i et reelt forskningsprosjekt
- Blitt kjent med luft-sensitive synteser
- Utviklet en syntese av viktige corrol-intermediater med mindre kromatografi, $Cu[Br_8TPC]$ og $H_3[Br_8TPC]$
- Utviklet en generell syntese av UPC-derivater for ulike aryl-grupper.
- Sett at elektrondonerende *para* grupper leder til en raskere syntese av UPC komplekser
- Notert at UPC-komplekser er potensielle som formselektive katalysatorer
- Fått et av de første innblikkene av effekten til β -substituerte corroler, utført med elektrokjemi og UV-vis

Videre mål:

- Optimalisere syntesen av kobber UPC
- Utforske effekten av orto-substituerte "arylborene", for å syntetisere mer sterisk hindrede UPC-komplekser
- Lage fribasen $H_3[UPC]$
- Sette inn metaller som Mn, Ru og Fe, for å teste metall-UPC som formselektive katalysatorer
- Anskaffe krystallstruktur av de ulike UPC-derivatene

Referanseliste

- [1] Utdanningsdirektoratet i *K06-Kjemi programfag studiespesialiserende utdanningsprogram, Vol. 2012* **2006**.
- [2] K.-o. Undervisningsdepartementet, *Normalplan for landsfolkeskolen*, J.M. Stenersens forlag, Kristiania, **1922**.
- [3] J. Osborne og J. Dillon, *Good practice in science teaching: What research has to say*, Open University Press, Maidenhead, **2010**.
- [4] A. Hofstein, *Chemistry education research and practice* **2004**, 5, 247-264.
- [5] J. K. Gilbert, R. Justi, O. D. Jong og D. F. Treagust, *Chemical education: towards research-based practice*, Springer, New York, **2003**.
- [6] Utdanningsdirektoratet i *Reform 94, Vol.1 2012* **1994**.
- [7] A. Hofstein og V. N. Lunetta, *Science Education* **2003**, 88, 28-54.
- [8] W. Foster, *Journal of Chemical Education* **1929**, 6, 2104-2114.
- [9] S. O. Daramola, *Ilorin Journal of Education* **1985**, 5, 52-58.
- [10] R. Millar og I. Abrahams, *School Science Review* **2009**, 91, 59-64.
- [11] M. Kjærnsli, S. Lie, R. V. Olsen og A. Roe, *Tid for tunge løft*, Universitetsforlaget, Oslo, **2007**.
- [12] PISA i *En internasjonal undersøkelse av elevferdigheter, Vol 1. 2012* Universitetet i Oslo, Oslo, **2010**.
- [13] J. Hattie, *Visible learning : a synthesis of over 800 meta-analyses relating to achievement*, Routledge, London, **2009**.
- [14] A. Hofstein, I. Eilks og R. Bybee, *International Journal of Science and Mathematics Education* **2011**, 9, 1459-1483.
- [15] J. Wellington, *Beyond Cartesian Dualism* **2005**, 99-109.
- [16] A. Berry, P. Mulhall, R. Gunstone og J. Loughran, *Australian Science Teachers* **1999**, 45, 27-31.
- [17] A. Johnstone og A. Al-Shuaili, *University Chemistry Education* **2001**, 5, 42-51.
- [18] P. A. Kirschner, J. Sweller og R. E. Clark, *Educational psychologist* **2006**, 41, 75-86.
- [19] G. Imsen, *Elevenes verden*, Universitetsforlaget, Oslo, **2005**.
- [20] D. Hodson, *School Science Review* **1990**, 71, 33-40.
- [21] I. Murray og M. Reiss, *School Science Review* **2005**, 87, 83-93.
- [22] A. Johnson og R. Price, *Journal of Chemical Society* **1960**, 1649-1653.
- [23] A. Johnson, I. Kay og R. Rodrigo, *Journal of Chemical Society* **1963**, 2336-2342.
- [24] A. Johnson og I. Kay, *Journal of Chemical Society* **1965**, 1620-1629.
- [25] a) I. Aviv-Harel og Z. Gross, *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, 255, 717-736; b) I. Aviv og Z. Gross, *Chemical Communications* **2007**, 1987-1999.
- [26] A. Ghosh i *The Purple Planet: A Short Tour of Porphyrins and Related Macrocycles, Vol. 1* (Ed. A. Ghosh), John Wiley & Sons, Inc, New Jersey, **2011**.

- [27] L. R. Milgrom og M. J. Warren, *The colours of life: An introduction to the chemistry of porphyrins and related compounds*, Oxford University Press,, New York, **1997**.
- [28] a) A. Ghosh og E. Steene, *Journal of Biological Inorganic Chemistry* **2001**, *6*, 739-752; b) A. Mahammed, H. B. Gray, A. E. Meier-Callahan og Z. Gross, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 1162-1163; c) Z. Gross, G. Golubkov og L. Simkhovich, *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39*, 4045-4047; d) L. Simkhovich og Z. Gross, *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 8089-8092; e) A. Ghosh, A. B. Alemayehu, J. Conradie, C. M. Beavers og K. E. Thomas, **2012**, DOI: 10.1021/ar200292d; f) A. Ghosh, A. Dey og E. Steene, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 16300-16309.
- [29] A. Ghosh, T. Wondimagegn og A. B. J. Parusel, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 5100-5104.
- [30] Z. Gross og H. B. Gray, *Comments on Inorganic Chemistry* **2006**, *27*, 61-72.
- [31] I. H. Wasbotten, T. Wondimagegn og A. Ghosh, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 8104-8116.
- [32] C. Brückner, R. P. Brinas og J. A. K. Bauer, *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 4495-4497.
- [33] a) P. Rothmund, *Journal of the American Chemical Society* **1936**, *58*, 625-627; b) A. Ghosh, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 1918-1931.
- [34] R. Paolesse, S. Licoccia, G. Bandoli, A. Dolmella og T. Boschi, *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 1171-1176.
- [35] E. Rose, A. Kossanyi, M. Quelquejeu, M. Soleilhavoup, F. Duwavran, N. Bernard og A. Lecas, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 1567-1568.
- [36] R. Paolesse, S. Nardis, F. Sagone og R. G. Khoury, *The Journal of Organic Chemistry* **2001**, *66*, 550-556.
- [37] Z. Gross, N. Galili og I. Saltsman, *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, *38*, 1427-1429.
- [38] D. T. Gryko og B. Koszarna, *Organic and Biomolecular Chemistry* **2003**, *1*, 350-357.
- [39] V. Král, P. Va'sek og B. Dolensky, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **2004**, *69*, 1126-1136.
- [40] J. W. Ka, W. S. Cho og C. H. Lee, *Tetrahedron Letters* **2000**, *41*, 8121-8125.
- [41] B. Koszarna og D. T. Gryko, *Journal of Organic Chemistry* **2006**, *71*, 3707-3717.
- [42] R. Guillard, D. T. Gryko, G. Canard, J. M. Barbe, B. Koszarna, S. Brandés og M. Tasior, *Organic Letters* **2002**, *4*, 4491-4494.
- [43] R. Guillard, C. P. Gros, F. Bolze, F. Jërôme, Z. Ou, J. Shao, J. Fischer, R. Weiss og K. M. Kadish, *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 4845-4855.
- [44] A. Ghosh, E. Gonzalez, L. K. Hansen og A. B. Alemayehu, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 7794-7799.
- [45] A. B. Alemayehu, L. K. Hansen og A. Ghosh, *Inorganic chemistry* **2010**, *49*, 7608-7610.
- [46] A. Alemayehu, J. Conradie og A. Ghosh, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, *2011*, 1857-1864.
- [47] Z. Gross, L. Simkhovich og N. Galili, *Chemical Communications* **1999**, 599-600.
- [48] I. Aviv-Harel og Z. Gross, *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 8382-8394.

- [49] V. Tret'yakov, L. Min'ko og E. Rudakov, *Theoretical and Experimental Chemistry* **2004**, *40*, 309-313.
- [50] R. Mukherjee og N. E. Brasch, *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 11723-11727.
- [51] Z. Gross, H. B. Gray, J. J. Weaver, K. Sorasaenee og A. Mahammed, *Bioconjugate chemistry* **2004**, *15*, 738-746.
- [52] Z. Gross, H. Agadjanian, L. K. Medina-Kauwe og A. Haber, *Journal of Inorganic Biochemistry* **2008**, *102*, 446-457.
- [53] H. Agadjanian, J. J. Weaver, A. Mahammed, A. Rentsendorj, S. Bass, J. Kim, I. J. Dmochowski, R. Margalit, H. B. Gray og Z. Gross, *Pharmaceutical Research* **2006**, *23*, 367-377.
- [54] H. Agadjanian, J. Ma, A. Rentsendorj, V. Valluripalli, J. Y. Hwang, A. Mahammed, D. L. Farkas, H. B. Gray, Z. Gross og L. K. Medina-Kauwe, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2009**, *106*, 6105.
- [55] N. Robertson, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 2338-2345.
- [56] M. Grätzel, *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 6841-6851.
- [57] a) K. Nicolaou og T. Montagnon, *Molecules that changed the world: A brief history of the art and science of synthesis and its impact on society*, CH Verlagsgesellschaft Mbh, **2008**; b) A. Suzuki, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 6722-6737.
- [58] E. Negishi, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 6738-6764.
- [59] J. Tsuji, *Palladium reagents and catalysts : new perspectives for the 21st century*, Wiley, Chichester, **2004**.
- [60] a) K. Nicolaou, P. G. Bulger og D. Sarlah, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 4442-4489; b) R. F. Heck og J. P. Nolley, *Journal of Organic Chemistry* **1972**, *37*, 2320-2322.
- [61] K. Sonogashira, Y. Tohda og N. Hagihara, *Tetrahedron Letters* **1975**, *16*, 4467-4470.
- [62] A. O. King, N. Okukado og E.-I. Negishi, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1977**, 683-684.
- [63] D. Milstein og J. K. Stille, *Journal of the American Chemical Society* **1978**, *100*, 3636-3638.
- [64] G. Clayden, W. Warren, N. Greeves og P. Wothers, *Organic Chemistry* Oxford University Press, New York, **2001**.
- [65] N. Miyaoura, K. Yamada og A. Suzuki, *Tetrahedron Letters* **1979**, *20*, 3437-3440.
- [66] S. Kotha, K. Lahiri og D. Kashinath, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 9633-9695.
- [67] N. Miyaoura og A. Suzuki, *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 2457-2483.
- [68] B. Carrow og J. Hartwig, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 2116-2119.
- [69] T. E. Barder, S. D. Walker, J. R. Martinelli og S. L. Buchwald, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 4685-4696.
- [70] J. R. Vyvyan, E. A. Peterson og M. L. Stephan, *Tetrahedron Letters* **1999**, *40*, 4947-4949.
- [71] F. P. Guengerich, *Chemical research in toxicology* **2007**, *21*, 70-83.
- [72] J. Groves i *Models and Mechanisms of Cytochrome P450 Action, Vol. 1* (Ed. P. R. Ortiz de Montellano), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **2005**.

- [73] B. Meunier, S. P. De Visser og S. Shaik, *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 3947-3980.
- [74] A. D. N. Vaz, D. F. McGinnity og M. J. Coon, *Proceedings of the National Academy of Sciences USA* **1998**, *95*, 3555.
- [75] R. Breslow, X. Zhang, R. Xu, M. Maletic og R. Merger, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 11678-11679.
- [76] C. Song, J. M. Garces og Y. Sugi i *Introduction to Shape-Selective Catalysis, Vol. 738* (Ed. J. M. G. Chunshan Song, Yoshihiro Sugi), ACS Publications, Washington DC, **2000**.
- [77] M. Moghadam, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork og M. Moosavifar, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, *302*, 68-75.
- [78] J. P. Collman, J. I. Brauman, B. Meunier, T. Hayashi, T. Kodadek og S. A. Raybuck, *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 2000-2005.
- [79] P. Bhyrappa, J. K. Young, J. S. Moore og K. S. Suslick, *Journal of Molecular Catalysis A* **1996**, *113*, 109-116.
- [80] K. S. Chan, X. Zhou, B.-S. Luo og T. C. W. Mak, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1994**, 271-272.
- [81] X. Zhou, M. K. Tse, T. S. Wan og K. S. Chan, *Journal of Organic Chemistry* **1996**, *61*, 3590-3593.
- [82] C. M. Muzzi, C. J. Medforth, L. Voss, M. Cancilla, C. Lebrilla, J. G. Ma, J. A. Shelnutt og K. M. Smith, *Tetrahedron Letters* **1999**, *40*, 6159-6162.
- [83] A. Scrivanti, V. Beghetto, U. Matteoli, S. Antonaroli, A. Marini, F. Mandoj, R. Paolesse og B. Crociani, *Tetrahedron Letters* **2004**, *45*, 5861-5864.
- [84] S. Antonaroli og B. Crociani, *Journal of Organometallic Chemistry* **1998**, *560*, 137-146.
- [85] a) B. Zhai, L. Shuai, L. Yang, X. Weng, L. Wu, S. Wang, T. Tian, X. Wu, X. Zhou og C. Zheng, *Bioconjugate Chemistry* **2008**, *19*, 1535-1542; b) K. S. Chan, X. Zhou, A. Ming Tak og T. Chak Yue, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 3129-3136.
- [86] K. Hayashi, S. Kim, Y. Kono, M. Tamura og K. Chiba, *Tetrahedron Letters* **2006**, *47*, 171-174.
- [87] C. Capar, K. E. Thomas og A. Ghosh, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2008**, *12*, 964-967.
- [88] D. F. Marsh, R. A. E. Falvo og L. M. Mink, *Journal of Chemical Education* **1999**, *76*, 237-239.
- [89] D. Marsh og L. Mink, *Journal of Chemical Education* **1996**, *73*, 1188-1190.
- [90] a) H. Furuta, T. Asano og T. Ogawa, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 767-768; b) P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, K. Rachlewicz og T. Glowiak, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1994**, *33*, 779-781; c) J.-Y. Shin, H. Furuta, K. Yoza, S. Igarashi og A. Osuka, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 7190-7191.

Appendiks:

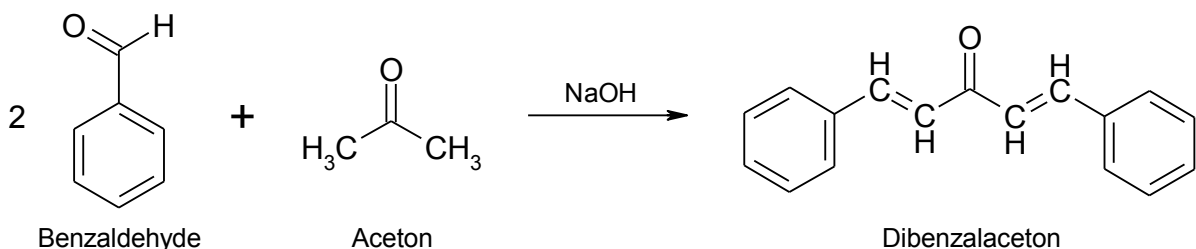
1. Didaktikk

1.1 Dibenzalaceton-referanse øvelse

Syntese av dibenzalaceton

Introduksjon

Dibenzalaceton brukes blant annet i solkrem. Aromatiske molekyler konjugert med karbonylgrupper brukes for å absorbere høyenergetisk ultrafiolett stråling og frigjøre energien som lavenergi-stråling. Derfor beskytter dette molekylet huden vår mot sola.



Fremgangsmåte

NB! Hele øvelsen skal gjøres i avtrekksskap!

1. Løs opp 2.5 g NaOH i 25 ml vann og 20 ml 96 % etanol i en 100 ml erlenmeyer-kolbe, og kjøøl ned til romtemperatur.
2. Vei opp 2.65 g Benzaldehyd og 0.73 g aceton og løst det i ca 4 ml 96 % etanol. **Vent med å veie ut aceton helt til slutt siden denne fordamper fort.**
3. Tilsett halvparten av aldehyd/aceton-blandingen til den første løsningen og la det røre 5 minutter. Tilsett resten av blandingen og la det røre i 10 minutter.



4. Filtrer produktet v.h.a en Büchner-trakt. Vask krystallene med 3x50 ml vann for å fjerne NaOH-rester.
5. Omkrystalisering: Ha dibenzalaceton krystallene i et begerglass (500/250 ml) og tilsett 150 ml 70 % etanol. Varm opp til kokepunktet under omrøring, ha et urglass over begerglasset slik at minst mulig av løsemidlet fordamper. Hvis ikke alle krystallene har løst seg opp ved kokepunktet, så tilsett litt og litt 70 % etanol til alle krystallene er løst opp.
6. Sett så løsningen til avkjøling på is.
7. Isoler, tørk og vei produktet: Bruk Büchner-trakt en gang til for å isolere produktet.
8. Beregn utbytte.

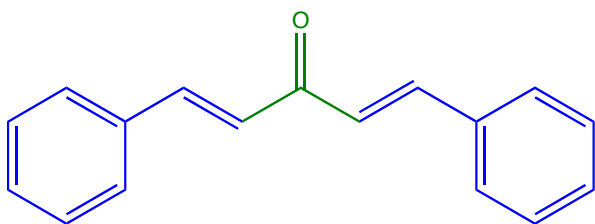
1.2 Dibenzalacetone-forbedret øvelse

Syntese av dibenzalacetone

Det viser seg at personer som smører seg inn med et ukjent gult stoff ikke blir solbrente. Forskere har et intenst ønske om å finne ut hva dette stoffet er slik at det kan masseproduseres og tilsettes i solkrem.

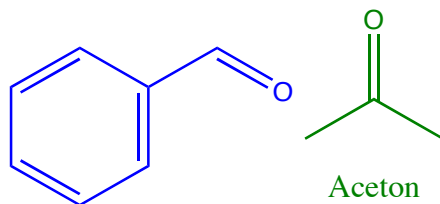
Men: Atomer er for små til å bli sett, så hvordan kan forskerne finne ut hva det gule stoffet består av, slik at de kan starte masseproduksjonen?

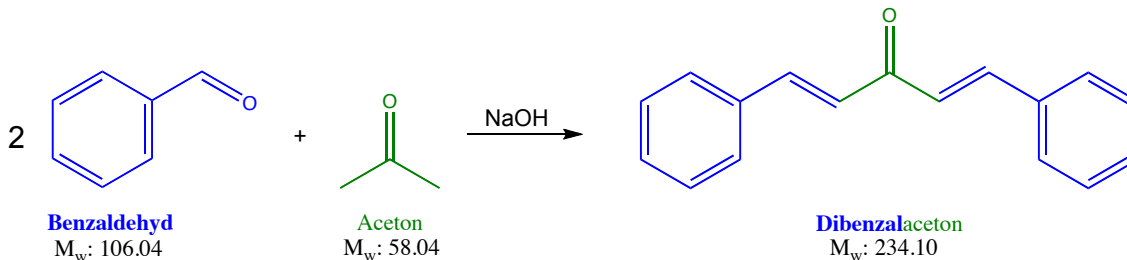
Forskerne finner ved din metode at stoffet er dibenzalacetone. Og dere bestemmer dere for å lage stoffet.



Dibenzalacetone

Ved å se på molekylet ser dere at det består av: benzaldehyd og aceton.





Dere vet at de trenger lut for å sette sammen benzaldehydet og acetonet. Dere lager derfor:

1. Løs opp 2.5 g NaOH i 25 mL vann og 20 mL 96 % etanol i en erlenmeyer-kolbe, og kjøøl ned til romtemperatur.

Dere bestemmer dere for å starte med 2,65 gram av benzaldehyd, hvor mange gram må dere ha av aceton?

2. 2,65 g av benzaldehyd og ____ g av acetonet løses i 4 mL 96% etanol.
3. Tilsett halvparten av aldehyd/aceton-blandingen til den første løsningen, og la det røre i 5 minutter. Tilsett resten av blandingen og la det røre i 10 minutter.



4. Filtrer produktet v.h.a en Büchner-trakt. Vask krystallene med vann for å fjerne NaOH-rester.

Hvorfor kunne det ikke vært brukt 96% etanol for å skylle krystallene?

Det er nå laget et stoff som forskerne tror er dibenzalaceton. For å sikre seg om at stoffet er så rent som mulig bestemmer forskerne seg for å rense det for eventuelle urenheter.

Forskerne ber deg finne fem vanlige separasjonsmetoder:

- 1
- 2
- 3
- 4
- 5

Dere bestemmer dere for å separere urenheterne fra produktet ved å benytte omkrystallisering.

5. Omkrystallisering: Ha dibenzalaceton-krystallene i et begerglass og tilsett 70 % etanol til dere finner punket der krystallene akkurat løser seg opp ved kokepunktet. Varm under omrøring, ha et urglass over begerglasset slik at minst mulig av løsemidlet fordamper.
6. Produktet avkjøles så på is til omkrystalliseringen er fullført, og du har fått tilbake krystallene i væsken.

Hvorfor velgere dere å benytte 70% etanol fremfor 96% etanol når dere omkrystalliserer? Hva er din forklaring på dette?

Nå har dere et rent produkt.

7. Isoler produktet (Få bort væsken, slik at du kun sitter igjen med de rene krystallene).
8. Tørk produktet i tørkeskapet.

Hva er det teoretiske utbyttet av syntesen?

Hva er det faktiske utbyttet av syntesen (i gram og prosent)?

Når syntesen er ferdig tar dere den videre til analyse. For å kunne tolke resultatene fra MS-analysen (massespektroskopi) må dere vite hva dere forventer å se.

Nevn 4 signaler du forventer å finne i MS-spekteret.

Som en forberedelse til NMR-analysen lurer dere på hvordan signaler dere forventer å finne. Dere vil også være sikre på at det virkelig var aceton og benzaldehyd dere startet med.

Hvor i spekteret forventer du å finne signal fra aceton?

Hvordan splitting forventer du når du bruker finstruktur til å analysere acetonet?

Hvor mange signaler forventer du fra benzaldehydet?

Hvor i spekteret forventer du signal fra hydrogenkjernene i aromaten?

Hvor mange signaler forventer du fra produktet (dibenzalaceton)?

Hvilken hydrogenkjerne tror du er mest skjermet i dibenzalaceton?

Vil det være noen arealforskjell på toppene i dibenzalaceton?

1.3 Spørreskjema

Kjønn

- Kvinne
- Mann

Spørreskjema angående elevforsøk.

Spørreskjemaet skal være anonymt og vil ikke bli vist til faglærer eller ledelse.

Resultatene fra spørreskjemaet vil heller ikke bli knyttet til skolen din eller kunne spores tilbake til deg.

Sett ett kryss på hver linje, hvor 1 er svært dårlig, aldri, svært lite, svært sjeldent, 3 er nøytral og 5 er svært god, svært ofte, svært mye.

Generelle elevforsøk spørsmål:

- | | | | | | | |
|----|---|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 1 | Hvor godt liker du faget kjemi? | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 2 | Hvor mange ganger i måneden gjør dere forsøk? | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 3 | Hvor godt liker du forsøk? | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 4 | Føler du at du lærer mye av forsøk? | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 5 | Gjør dere mange artige forsøk? | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 6 | Er det motiverende med forsøk? | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 7 | Hvor ofte går du rundt uten å vite hva du skal gjøre? | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 8 | Føler du at det er en klar sammenheng mellom den teorien dere gjennomgår og det som gjøres i forsøkene? | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 9 | Hvor godt forstår du hvorfor de ulike metodene blir brukt, når du gjennomfører forsøk? | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 10 | Hvor mye bedre forstår du teorien i boka etter du har gjennomført et forsøk? | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |

- 11 Er det mye rom for egne tanker og metoder i forsøkene dere gjennomfører. 1 er svært lite og 5 er svært mye? 1 2 3 4 5
- 12 Hvor god veiledning får du under forsøk? 1 2 3 4 5
- 13 Har dere etterarbeid / rapporter til forsøkene? 1 er aldri, 2 er sjeldent, 3 er 50:50, 4 er som regel og 5 er hver gang. 1 2 3 4 5
- 14 Hvor mye lærer du av rapportskrivning? 1 2 3 4 5
- 15 Hvor godt liker du å skrive rapporter? 1 2 3 4 5

Etter elevøvelse og undervisning:

- 16 Hvor stor sammenheng ser du mellom dette forsøket og teori dere har gjennomgått? 1 2 3 4 5
- 17 Gikk du mye rundt uten å vite hva du skulle gjøre? 1 2 3 4 5
- 18 Hvor godt forsto du hva som ble gjort under dette forsøket og metodene du brukte? 1 2 3 4 5
- 19 Hvor motiverende var dette forsøket? 1 2 3 4 5
- 20 Hvor stor valgfrihet hadde du i dette forsøket? Var det en kokebokoppskrift? 1 2 3 4 5
- 21 Hvor godt teoretisk utbytte hadde du av dette forsøket 1 2 3 4 5

Skriv bare et stikkord om du vet svar, vet du ikke svaret, ikke skriv noe. Det er ingen vits å prøve og gjette seg frem eller spør den ved siden av deg.

22) Hva er hensikten med omkrystalliseringen?

23) Er det hensiktsmessig med en tilnærmet mettet løsning av dibenzalacetone før omkrystalliseringen? Hvorfor/hvorfor ikke?

24) Hvilken renseteknikk blir brukt i forsøket?

25) Hva er hensikten med å bruke lut i forsøket?

2. Syntetisk prosedyre

2.1 Materialer

Alle kjemikaliene var kjøpt kommersielt og brukt som mottatt, hvis ikke annet er beskrevet. Toluen var fortørket med CaH_2 , reflukset og destillert fra natrium benzofenon. Silika gel 60 (0.04-0.063 mm, partikkelstørrelse; 230-400 mesh, Merck) ble benyttet i kolonnekromatografi. Videre ble silika gel 60 preparativ tynnsjikt-kromatografplater (20 x 20 cm; 0,5 mm tykk, Merck) brukt for rensing.

2.2 Instrumenter

Ultrafiolett spekter ble tatt opp med et HP 8453 spektrometer ved 25°C i CH_2Cl_2 . Syklisk voltammetri ble utført med en EG&G modell 263A. Potensiostaten hadde et tre-elektrode system: en karbon arbeidselektrode, en platina telle-elektrode og en referanseelektrode som var mettet med kvikksølvklorid (SCE). Tetra(*n*-butyl)ammonium perklorat (TBAP), som ble brukt til elektrodene var rekrystallisert to ganger fra absolutt etanol og tørket i desikator i minimum to uker. Referanseelektroden var separert fra løsningen med en fritt glassbro, som var fylt med elektrolyttløsningen. Alle redoks potensialene er referert til SCE. Løsningen med prøven ble boblet med argon i minimum 5 minutter før målingene ble utført med tørket CH_2Cl_2 (Aldrich). Prøven var under en strøm av argon under målingene. 1D og 2D ^1H NMR (600MHz) spektra ble tatt opp ved 298K med et Varian ionova spektrometer. Spektrometeret var utstyrt med en invers trippel resonans probe (2. generasjon), som var nedkjølt. ^{19}F NMR spekteret (376 MHz) ble tatt opp ved 298K med referanse til 2,2,2-trifluoroethanol- d_3 ($\delta = -77.8$) på et Mercury Plus Varian spektrometer. Høyopløselig elektropray-ionisering (HR-ESI) masse spekter ble tatt opp med et LTQ Orbitrap XL spektrometer.

Utvalget spektrere er lagt ved i appendiks 3. Det blir ikke gitt ytterligere kommentarer til NMR-spektrere, da det krever teknikker som er utenfor min kompetanse.

2.3 5,10,15-*meso*-trifenylcorrol H₃[TPC]

Syntesen ble utført i henhold til gitt litteratur.^[41] Benzaldehyd (508 μ L, 5,0 mmol) og pyrrol (697 μ L, 10,0 mmol) ble løst i MeOH (200 mL), og H₂O (200 mL) ble tilsatt. Deretter ble HCl_{aq} (36%, 4,25 mL) tilsatt og reaksjonen rørte i romtemperatur i 3t. Reaktantene ble ekstrahert med CHCl₃ og det organiske laget ble vasket to ganger med destillert vann, tørket (Na₂SO₄), filtrert og fortynnet til 300 mL med CHCl₃. *p*-Chloranil (1.23 g, 5.0 mmol) ble tilsatt og reaksjonen ble reflukset i 1t. Denne reaksjonen ble utført fem ganger.

Rensingen ble utført i henhold til gitt litteratur.^[41] Etter hver syntese ble produktet renses gjennom en kort silika kolonne med 1:1 CH₂Cl₃/*n*-heksan. Den første gule fraksjonen ble fjernet og resten av det grønne ble samlet. Det ble brukt 200 mL med eluent. De grønne fraksjonene fra de fem syntesene ble samlet og renses på nytt med en bred silika kolonne, 1:1 *n*-heksan/CH₂Cl₃. Det ble brukt 1.2 L med eluentløsningen heksan/CH₂Cl₃. Etter krystallisering med 2:1 *n*-heksan/CH₂Cl₃ over natten var corrolen ren. Gjennomsnittlig utbyttet etter omkrystallisering av de fem syntesene var 30% (1.33g). Produktene var karakterisert som beskrevet i litteraturen.^[31]

2.4 Syntese av kobber 5,10,15-*meso*-trifenylcorrol Cu[TPC]

Syntesen fra kjent litteratur er noe modifisert.^[41] H₃[TPC] (50 mg) ble løst i 12 mL pyridin og 39 mg (0,20 mmol) av Cu(OAc)₂•H₂O ble tilsatt. Løsningen ble rørt i 50-60 min i romtemperatur, og deretter ble væsken fordampet bort under lavt trykk. Denne syntesen ble utført 21 ganger og alle reaksjonene ble samlet for kolonnekromatografi.

Rensingen ble utført i henhold til gitt litteratur.^[31] Alle de 21 syntesene ble samlet i en kolonne. Kolonnekromatografien med silika ble utført med 500 mL 4:1 *n*-heksan/CH₂Cl₃, 500 mL 7:3 *n*-heksan/CH₂Cl₂, og 1 L med CH₂Cl₃. Det brune båndet med CuTPC ble samlet opp og satt til krystallisering med 3:1 etanol/CHCl₃. Utbyttet ble 39% (0,460g). Produktene var karakterisert som beskrevet i litteraturen.^[31]

2.5 Syntese av β -oktabrom-*meso*-trifenylcorrol Cu[Br₈TPC]

Syntesen fra kjent litteratur er noe modifisert.^[31] Cu[TPC] (0,105g, 0,179 mmol) ble løst i 50 mL CHCl₃ og satt til røring. Til denne løsningen ble 275 μ L (5,34mmol) flytende brom som var løst i 20 mL CHCl₃ tilsatt dråpevis over en periode på 30-40 min. Etter dråpene var tilsatt ble løsningen rørt i 1 time og deretter tilsatt 474 μ L pyridin som var løst i 20 mL CHCl₃ dråpevis over en periode på 30-40 min. Etter pyridinen var tilsatt rørte løsningen i 1 time. Reaksjonen ble stoppet ved å riste løsningen to ganger i 90 mL av 20% (w/v) natrium metabisulfit (Na₂S₂O₅). Det organiske laget ble tørket (Na₂SO₄), filtrert og fordampet under redusert trykk. Denne syntesen ble utført 5 ganger.

Rensingen fra kjent litteratur ble noe modifisert.^[31] En silika kolonnekromatografi ble laget med 7:3 *n*-heksan/CH₂Cl₂ og polariteten økt gradvis til CHCl₃. 400 mL 7:3 CH₂Cl₂/*n*-heksan, 400 mL 1:1 *n*-heksan/CH₂Cl₂, 150 mL 1:4 *n*-heksan/CH₂Cl₂, 200 mL CH₂Cl₂ og 2 L CHCl₃. Cu[Br₈TPC] kom som et brunt bånd etter 200 mL med 1:1 *n*-heksan/CH₂Cl₂, og varte helt til 2L CHCl₃ var brukt. Det brune fragmentet ble tørket under redusert trykk og satt til krystallisering med 1:1 metanol/CHCl₃ over natten. Cu[TPC] ga et utbytte på 52% (0,226g).

Kolonnekromatografien tok svært lang tid og krevde mye væske. Derfor ble krystallisering forsøkt uten å ta kolonnekromatografi først. Etter krystallisering i 1:1 metanol/CHCl₃ over natten ble den overflødige væsken filtrert bort med *n*-heksan. Krystalliseringen ble utført med maks 0,105g av gangen totalt ble 0,293g rensset på denne måten. Utbytte er på 51% (0,311g). Det ble utført en omkrystallisering med 1:1 metanol/CHCl₃ over natten. Utbyttet etter to krystalliseringer var 46% (0,280g). Totalt ble det laget 0,507g av Cu[Br₈TPC]. Produktene var karakterisert som beskrevet i litteraturen.^[31]

2.6 Syntese av β -oktabromo-*meso*-trifenylcorrol H₃[Br₈TPC]

Demetalliseringen fra kjent litteratur.^[31] Cu[Br₈TPC] (60mg, 0,049mmol) og 31,2 mg (0,246mmol) av FeCl₂ ble tilført en 50 mL rundkolbe og satt til røring. Konsentrert H₂SO₄ (2 mL) ble tilsatt dråpevis og løsningen ble vekselvis rørt i 30min og deretter sonikert i 30 min. Etter to timer med røring og sonikering ble reaksjonen stoppet med destillert vann og ekstrahert med CHCl₃. Den organiske fasen ble tørket med Na₂SO₄, filtrert og væsken fordampet under redusert trykk. Dette ble utført fire ganger, totalt 0,240g av Cu[Br₈TPC] ble benyttet.

Rensingen fra kjent litteratur ble noe modifisert.^[87] Rensingen ble først utført slik litteraturen beskriver, med silika kolonnekromatografi 1:1 *n*-heksan/CH₂Cl₂. Prosessen tok lang tid og krevde mye væske (ca1.5L). Renseteknikken ble derfor endret. De tre gjenstående reaksjonene ble hver for seg satt til krystallisering med 1:1 metanol/CHCl₃ over natten for deretter og filtreres med metanol. Det ga et utbytte på 53% (0,125g). Produktene var karakterisert som beskrevet i litteraturen.^[87]

2.7 Syntetisk prosedyre av Cu[UPC]-analoger

2.7.1 Generell prosedyre for syntese av kobber undekaarylcorrol

20 mg av kobber oktabromocorrol, "phenyl boronic acid" (40 ekv.), kaliumkarbonat (40 ekv) og 10 mol% av $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ ble tilsatt en 50 mL tre-halset rundkolbe som var festet til en reflux kondensator og inneholdt en magnetrører. Den tre-halsede rundkolben ble lukket med og reaktantene ble fylt med argon i 10 min og satt til røring. Deretter ble 8 mL tørket toluen injisert og løsningen ble boblet med argon i 10 min. Reaksjonen ble satt reflukset under argon i 107 °C i 1.5-2.5 dager. Reaksjonen ble monitorert med MS. Reaksjonen ble kjølt ned til romtemperatur og fortynnet med 10 mL CH_2Cl_2 . Reaksjonen ble vasket en gang med en mettet løsning av NaHCO_3 og en gang med destillert vann. Etter den organiske fasen var tørket med vannfritt Na_2SO_4 , filtrert og løsemiddelet fordampet under redusert trykk, ble det brune stoffet rensset med silika kolonnekromatografi. Eluenten var en blanding av *n*-heksane/ CH_2Cl_2 . Det brune båndet i kolonnen ble samlet, tørket under redusert trykk og rensset på an PLC-plate. Produktene ble lagret i fryser (-18°C) og forseglet under argon. En detaljert beskrivelse av renseprosessen er gitt under hver corrol.

2.7.2 Syntese av kobber 2,3,5,7,8,10,12,13,15,17,18-undekafenylcorrol Cu[UPC]

20 mg (0,0164 mmol) av $\text{Cu}[\text{Br}_8\text{TPC}]$ 80 mg (0,6566 mmol) av "phenyl boronic acid" ($\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OH})_2$) 91 mg (0,6566 mmol) kaliumkarbonat og 1,7 mg (0,0016 mmol) av $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ ble tilsatt en 50 mL tre-halset rundkolbe.

Reaksjonen var ferdig etter 2 d (49t) og ble stoppet som beskrevet under generell del.

Det urene produktet ble rensset med silika kolonnekromatografi (14x4 cm) der 1:3 CH_2Cl_2 : *n*-heksan var eluent. De to første fraksjonene, brun og gul, var urenheter. Den neste mørkebrune fraksjonen var produktet. Det ble brukt 0,8 L eluent. Etter det brune båndet fulgte et gult bånd med urenheter. Den brune fraksjonen ble videre tørket og rensset med TLC 7:3 *n*-heksan/ CH_2Cl_2 . Det nederste båndet (brunt) var det ønskede

produktet. Etter kolonnekromatografi og TLC var corrolen ren. Utbyttet var 56%, (11.1 mg).

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (nm), [$\epsilon \times 10^{-4}$ (M⁻¹cm⁻¹)]: 441 (3.51), 548 (0.44), 643 (0.29). ¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 7.06 (dd, 2H, 10-*o*, Ph), 6.92 (dd, 4H, 5,15-*o* Ph), 6.86 – 6.82 (m, 6H, 2,18-*m*,-*p*, Ph), 6.80 – 6.77 (m, 4H, 2,18-*o*, Ph), 6.69 – 6.52 (m, 10H, 3,17-*o*,-*m*,-*p*; 2H, 5,15-*p*; 10H, 7,13-*o*,-*m*,-*p*; 1H,10-*p*; 10H, 8,12-*o*,-*m*,-*p*, Ph), 6.46 – 6.40 (m, 6H, 5,10,15-*m*, Ph). MS (HR-ESI hovedisotopomer): M⁺ = 1194.37 (eksperimentell), 1194.37 (kalkulert).

2.7.3 Kobber 2,3,7,8,12,13,17,18-okta(4-methylfenyl)-5,10,15-trifenyl-corrol Cu[(4-CH₃Ph)₈TPC]

20 mg (0,0164 mmol) av Cu[Br₈TPC], 89 mg (0,6566 mmol) av ”*p*-tolylboronic acid” ((CH₃C₆H₄B(OH)₂), 91 mg (0,6566 mmol) kaliumkarbonat og 1,7 mg (0,0016 mmol) av Pd₂(dba)₃·CHCl₃ ble tilsatt 50 mL tre-halset rundkolbe. Reaksjonen var ferdig etter 1,5 d (39t) og ble stoppet som beskrevet under generell del.

Det urene produktet ble renset ved hjelp av silika kolonnekromatografi (14x4), 3:1 n-heksan/ CH₂Cl₂. Det første brune båndet var en urenhet men det neste brune båndet var det ønskede produktet. Når fraksjonen ble fortynnet ble den gulaktig. Kromatografien ble stoppet før det røde båndet i kolonnen. Det ble brukt 1.1L med eluent.

Det brune og gule fragmentet ble renset videre med PLC 1:3 n-heksan/ CH₂Cl₂. Det nederste brune båndet var Cu[(4-CH₃Ph)₈TPC]. Utbyttet etter kolonne og PLC var 41% (8.8 mg)

UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (nm), [$\epsilon \times 10^{-4}$ (M⁻¹cm⁻¹)]: 445 (2.64), 644 (0.20). ¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 6.98 (dd, 2H,10-*o*, Ph), 6.83 (d, 4H, 5,15-*o*, Ph), 6.73 (d, 4H, 2,18-*o*, tolyl), 6.68 (tt, 2H, 5,15-*p*, Ph), 6.63 (tt, 1H, 10-*p*, Ph), 6.59 (d, 4H, 2,18-*m*, tolyl), 6.56 (d, 4H, 3,17-*o*, tolyl), 6.47 – 6.36 (m, 8H, 7, 8, 12,13- *o*, tolyl; 12H, 3, 7, 8, 12, 13, 17-*m*, tolyl og 6H, 5, 10, 15-*m*, Ph), 2.14 (s, 6H, 2,18-*p*-CH₃, tolyl), 2.01 (s, 6H, 3,17-*p*-CH₃, tolyl), 1.98 (s, 6H, 7, 13-*p*-CH₃, tolyl) 1.94 (s, 6H, 8, 12-*p*-CH₃, tolyl). MS (HR-ESI, hovedisotopomer): M⁺ = 1307.49 (eksperimentell), 1307.50 (kalkulert).

2.7.4 Syntese av kobber 2,3,7,8,12,13,17,18-okta(4-trifluormetylphenyl)-5,10,15-trifenylcorrol Cu[(4-CF₃Ph)₈TPC]

20mg (0,0164 mmol) av Cu[Br₈TPC], 125 mg (0,6566 mmol) av 4-(trifluormetyl) "phenylboronic acid" (CF₃C₆H₄B(OH)₂) 91 mg (0,6566 mmol) kaliumkarbonat og 1,7 mg (0,0016 mmol) av Pd₂(dba)₃·CHCl₃ ble tilsatt en 50 mL tre-halset rundkolbe.

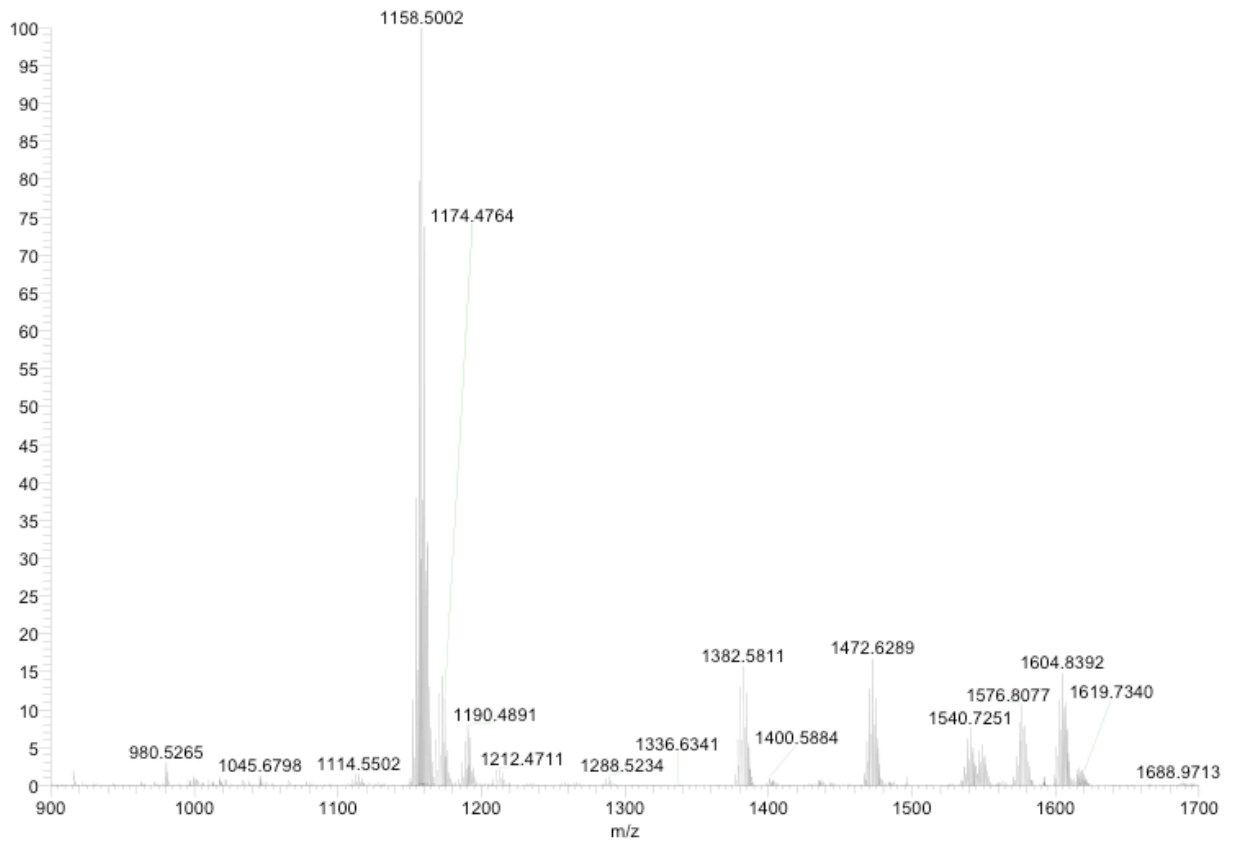
Reaksjonen var ferdig etter 2.5 d (62t), og ble stoppet som beskrevet under generell del.

Det urene produktet ble rensset med silika kolonnekromatografi (14x4 cm) 3:1 n-heksan/CH₂Cl₂. Den første fraksjonen var brunt og ble gult ved fortykning. Dette ble samlet, kolonnen ble stoppet før det neste brune båndet i kolonnen. Det ble brukt 0.8L eluent. Den brune og gule fraksjonen ble videre rensset men TLC 4:1 n-heksan/CH₂Cl₂. Det nederste brune båndet var produktet. Utbytte var 82% (23.5 mg)

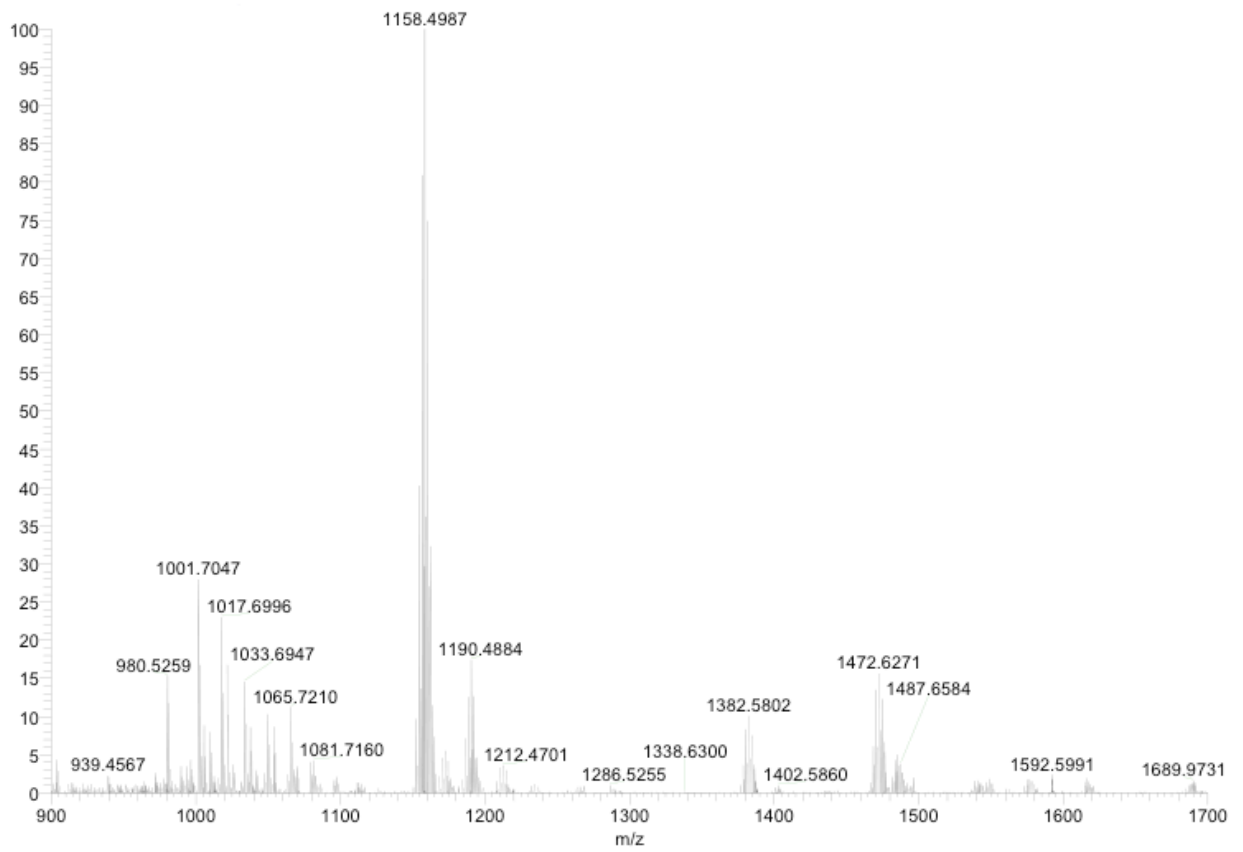
UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (nm), [ε x 10⁻⁴, (M⁻¹cm⁻¹)]: 442 (6.00) 546 (0.83), 646 (0.52). ¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 7.08 (d, 4H, 2,18-*m*, CF₃Ph), 6.99 (d, 4H, 2,18-*o*, CF₃Ph), 6.97 (dd, 2H, 10-*o*, Ph), 6.94 (d, 4H, 3,17-*m*, CF₃Ph), 6.89 (d, 4H, 7, 13-*m*, CF₃Ph), 6.85-6.83 (m, 4H, 5,15-*o*, Ph and 4H, 8,12-*m*, CF₃Ph), 6.80 (d, 4H, 3,17-*o*, CF₃Ph), 6.73 (tt, 2H, 5,15-*p*, Ph), 6.67– 6.62 (m, 1H, 10-*p*, Ph and 8H, 7, 8,12,13-*o*, CF₃Ph), 6.46 (t, 4H, 5,15-*m*, Ph), 6.42 (t, 2H, 10-*m*, Ph). ¹⁹F NMR: δ -63.29 (bs, 6F), -63.33 (bs, 6F), -63.45 til -63.42 (overlappende bs, 12F). MS (HR-ESI hovedisotopomer): M⁺ = 1739.27 (eksperimentell), 1739.27 (kalkulert).

3. Spektre

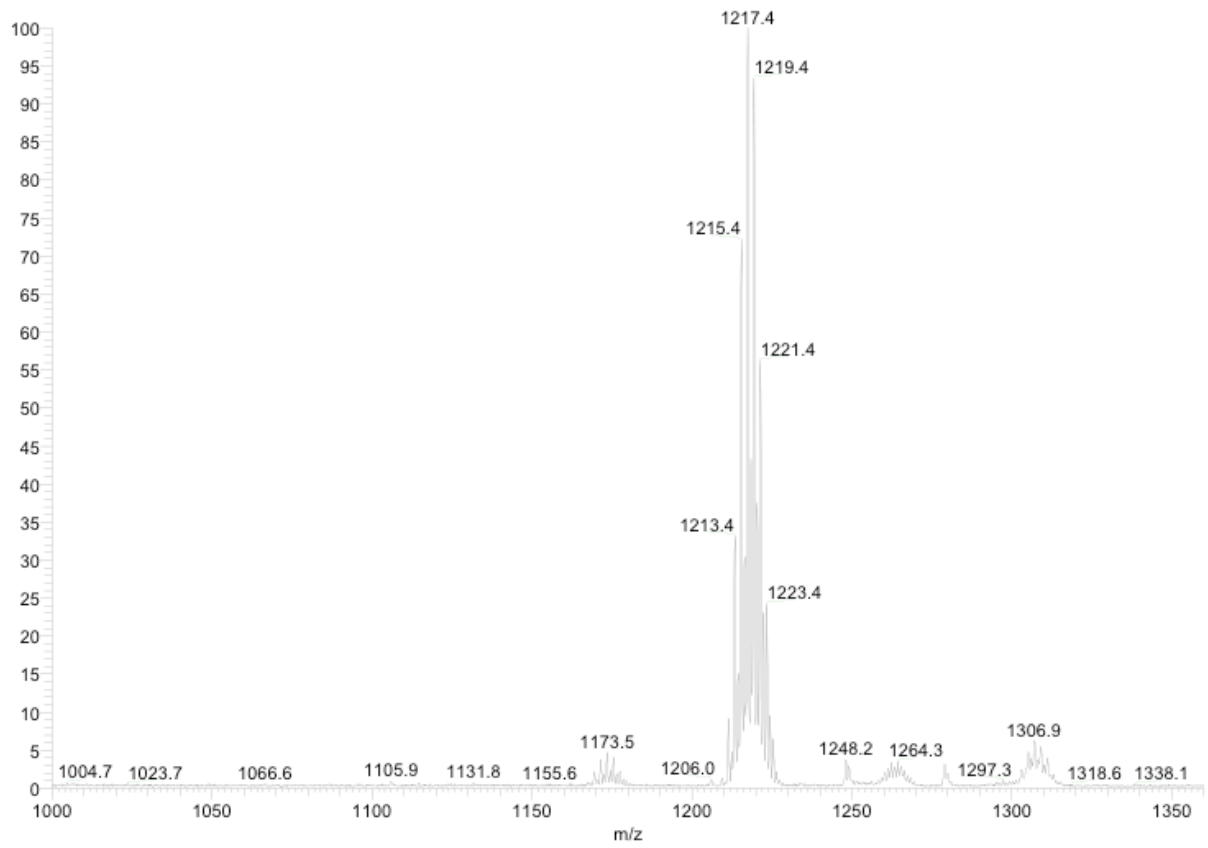
3.1 MS-resultater



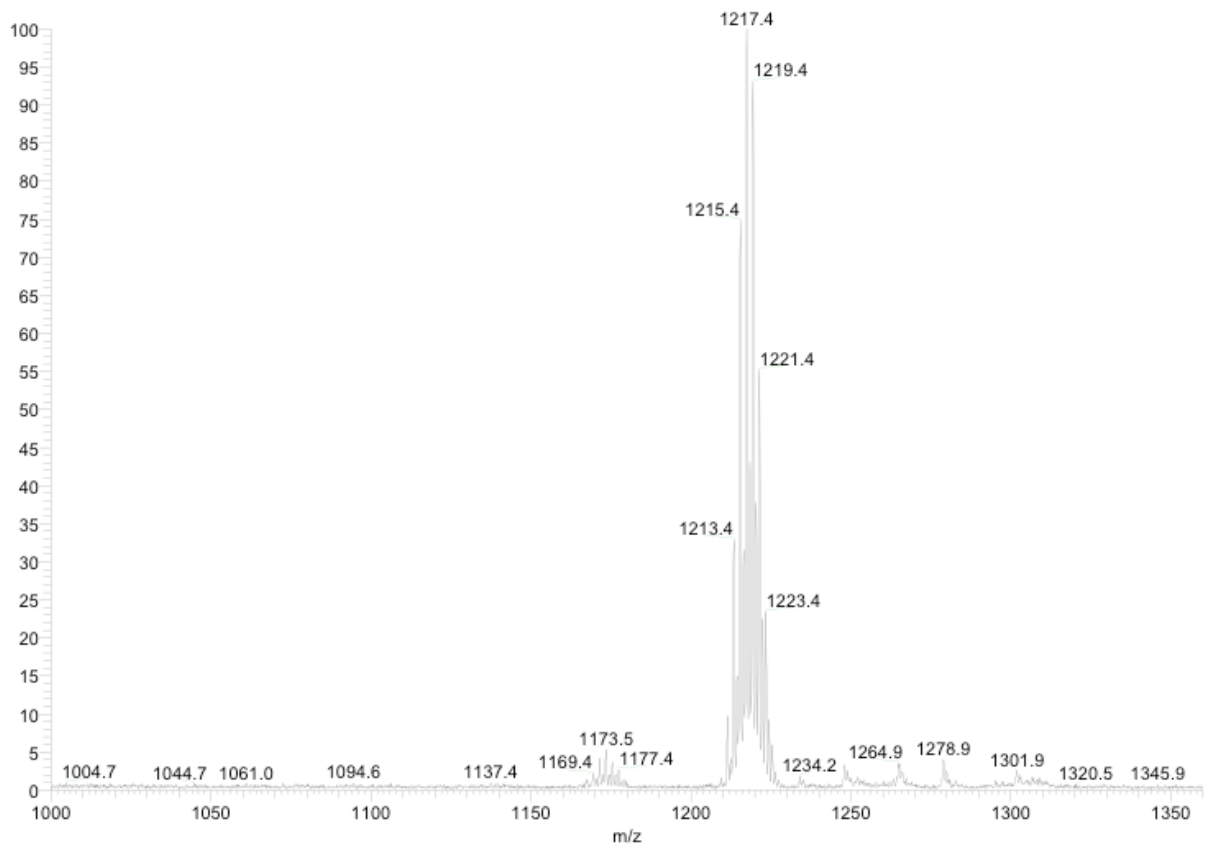
Figur 48: HR ESI spekter av $H_3[Br_8TPC]$ som er renset med kolonnekromatografi.



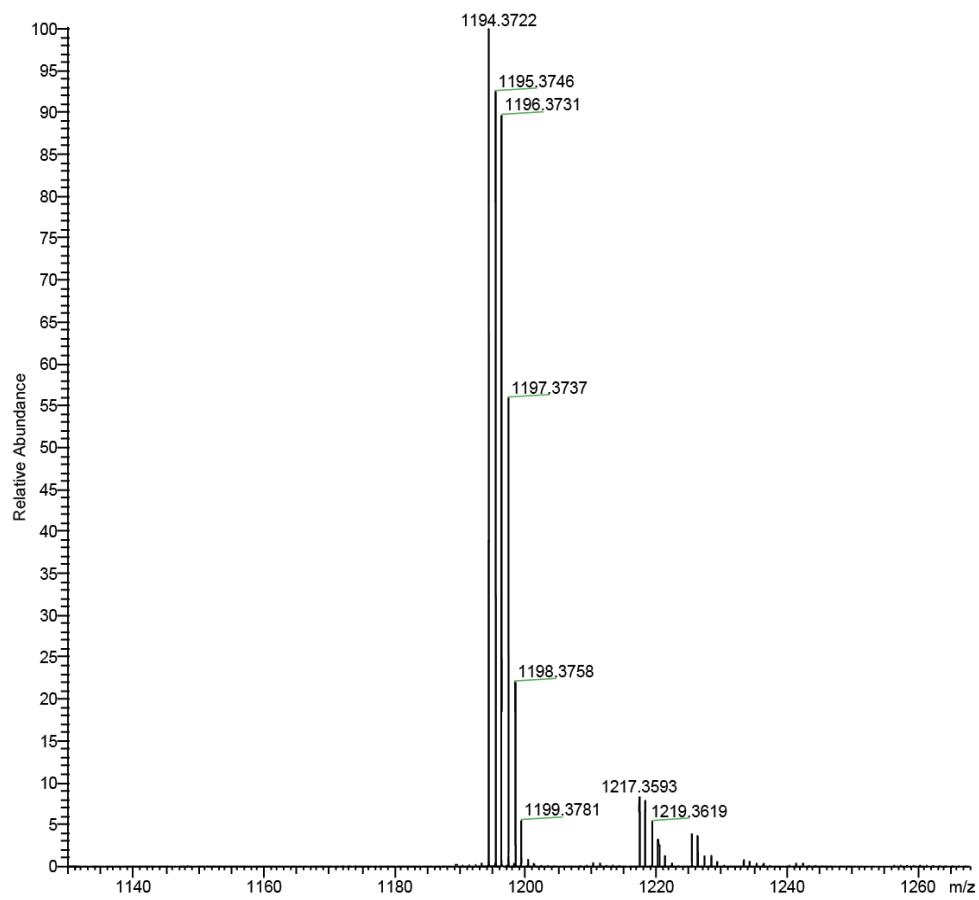
Figur 49: HR ESI spekter av $H_3[Br_8TPC]$ som er rensset med én krystallisering. Uten kolonnekromatografi.



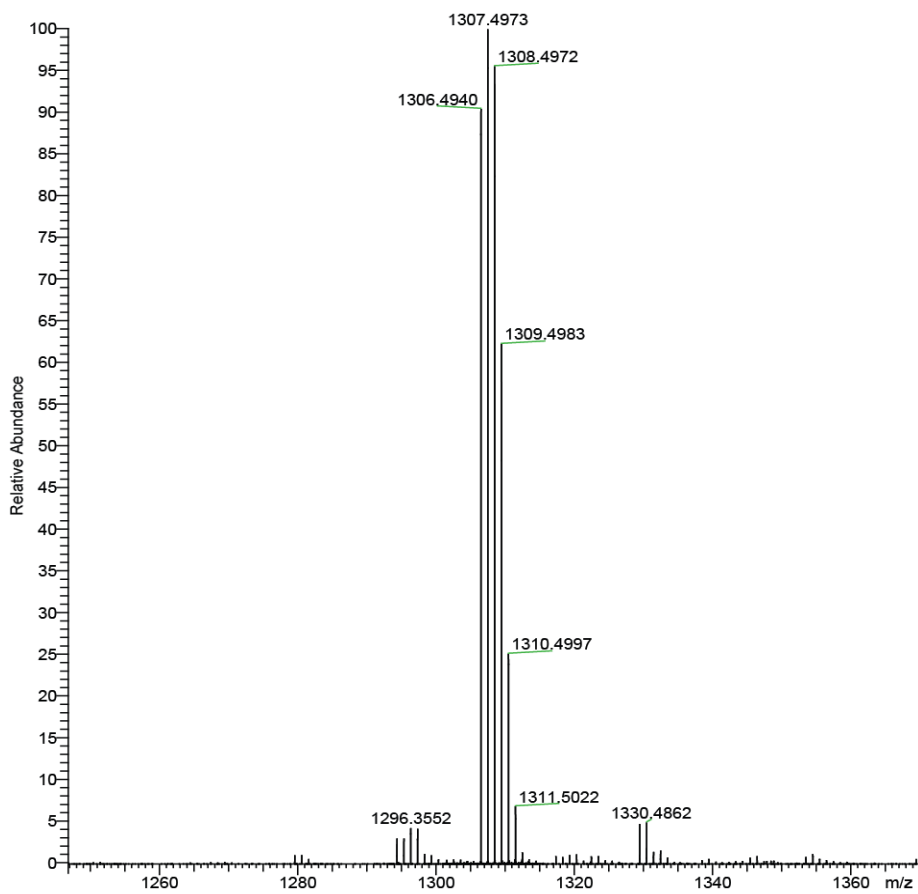
Figur 50: HR ESI spekter av $Cu[Br_8TPC]$ som er renset med kolonnekromatografi og krystallisering.



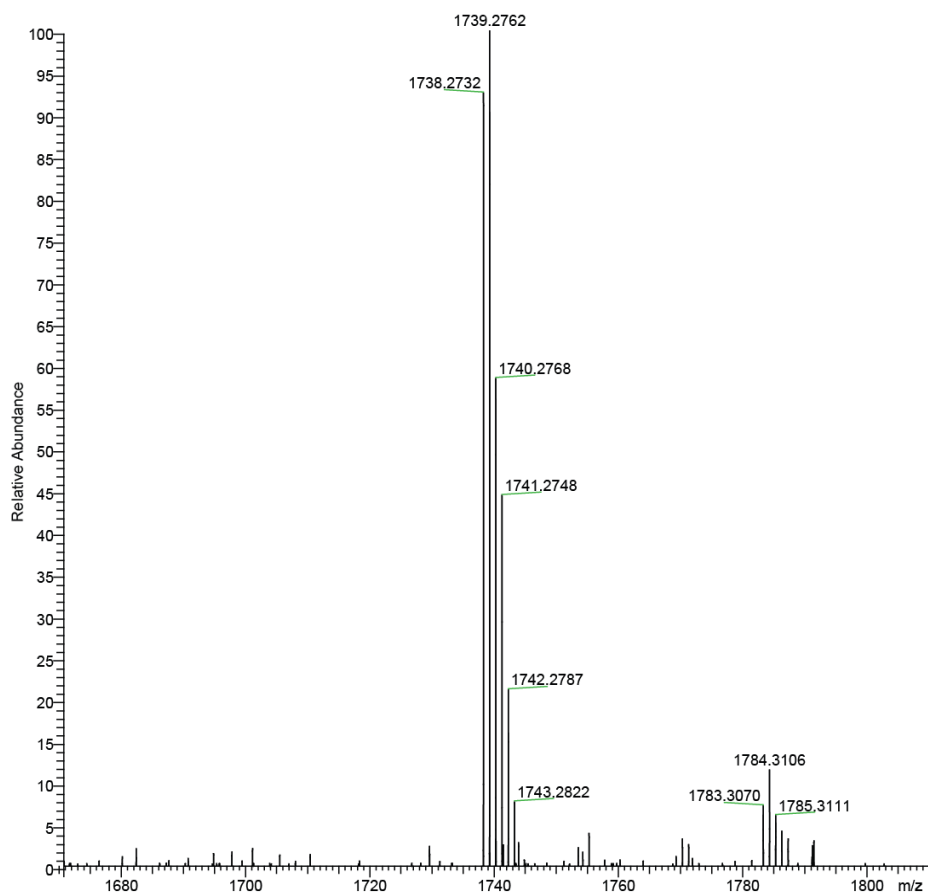
Figur 51: HR ESI spekter av $\text{Cu}[\text{Br}_8\text{TPC}]$ som er renset med to krystalliseringer. Uten kolonnekromatografi.



Figur 52: HR ESI spekter av Cu[UPC]

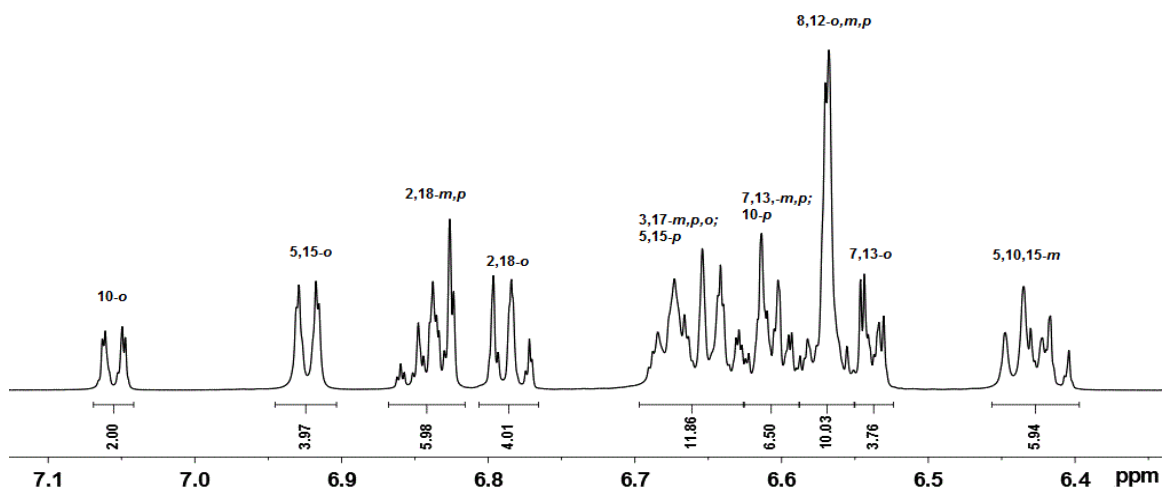


Figur 53: HR ESI spekter av $\text{Cu}[(4\text{-CH}_3\text{Ph})_8\text{TPC}]$

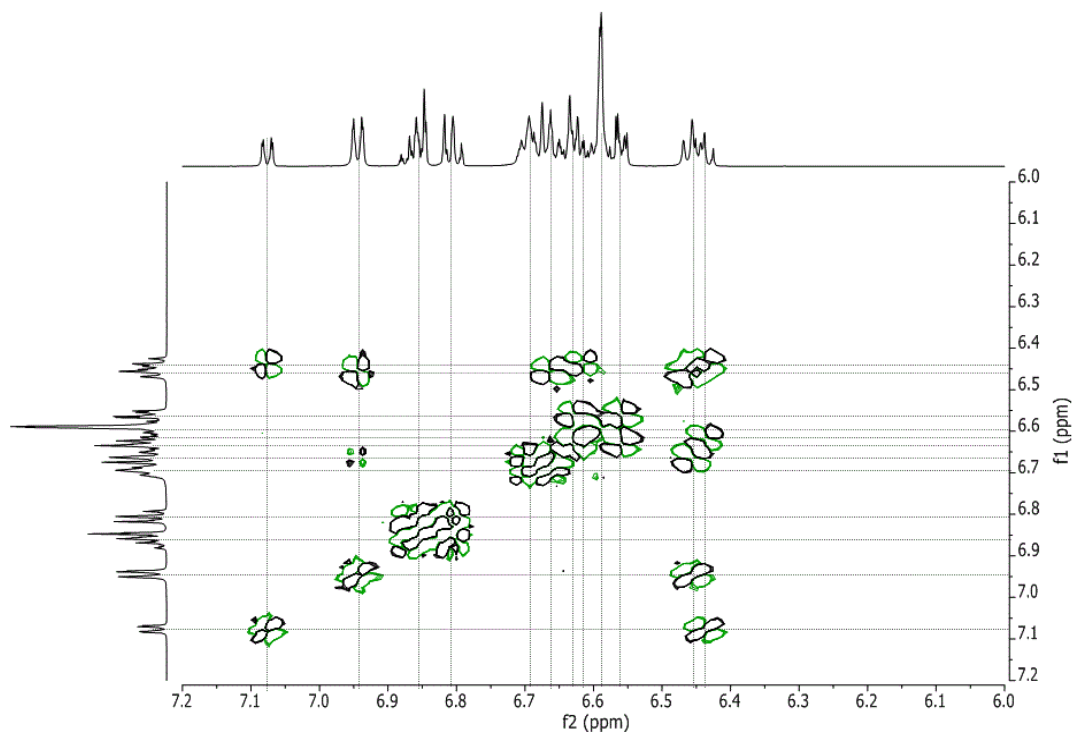


Figur 54: HR ESI spekter av $\text{Cu}[(4\text{-CF}_3\text{Ph})_8\text{TPC}]$

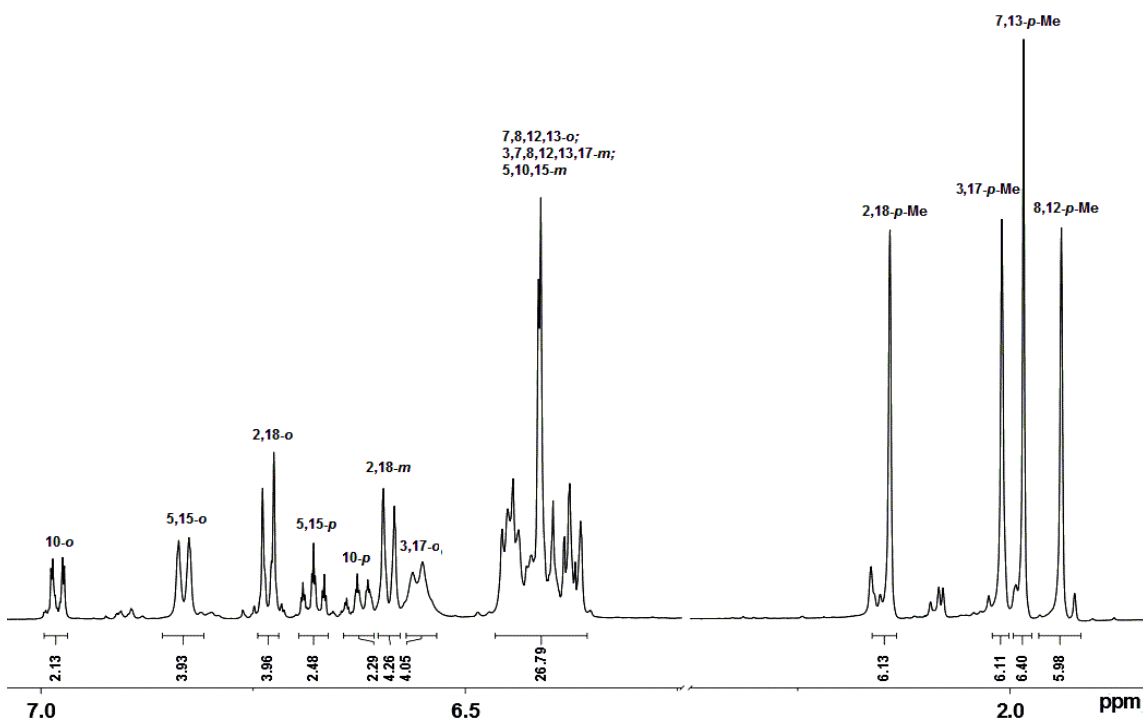
3.2 NMR-resultater



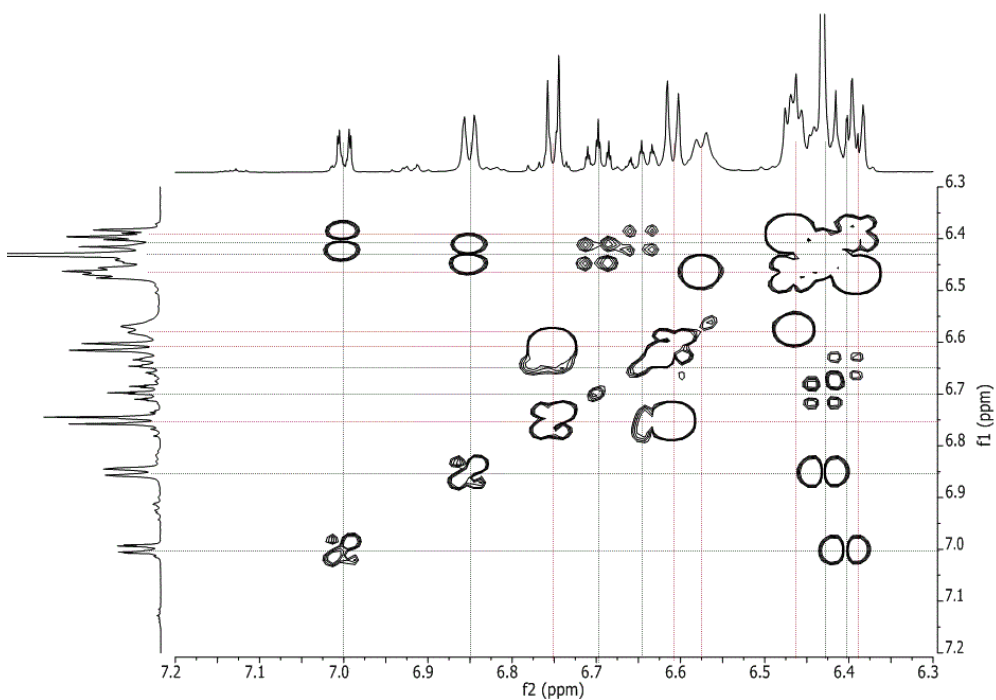
Figur 55: ¹H-NMR av Cu[UPC] i CD₂Cl₂, 600MHz.



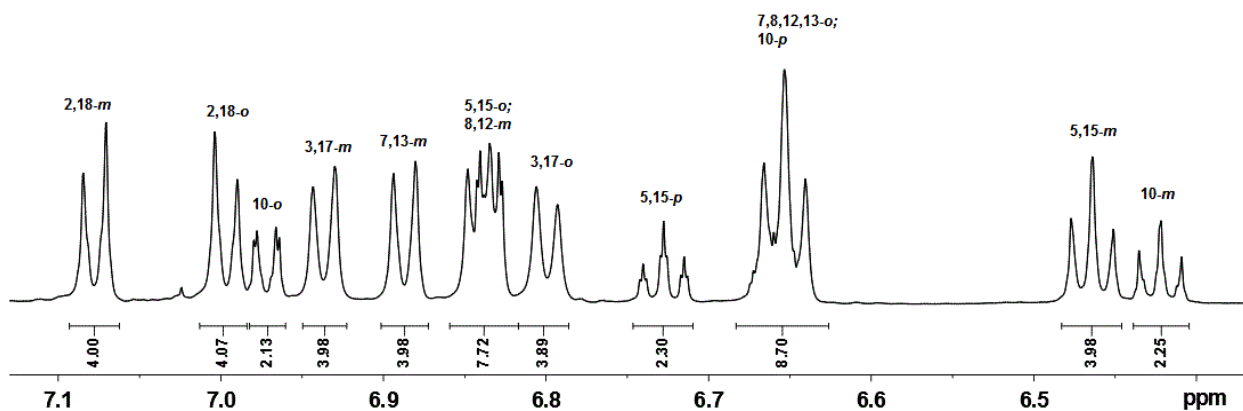
Figur 56: COSY av Cu[UPC] i CD₂Cl₂, 600MHz



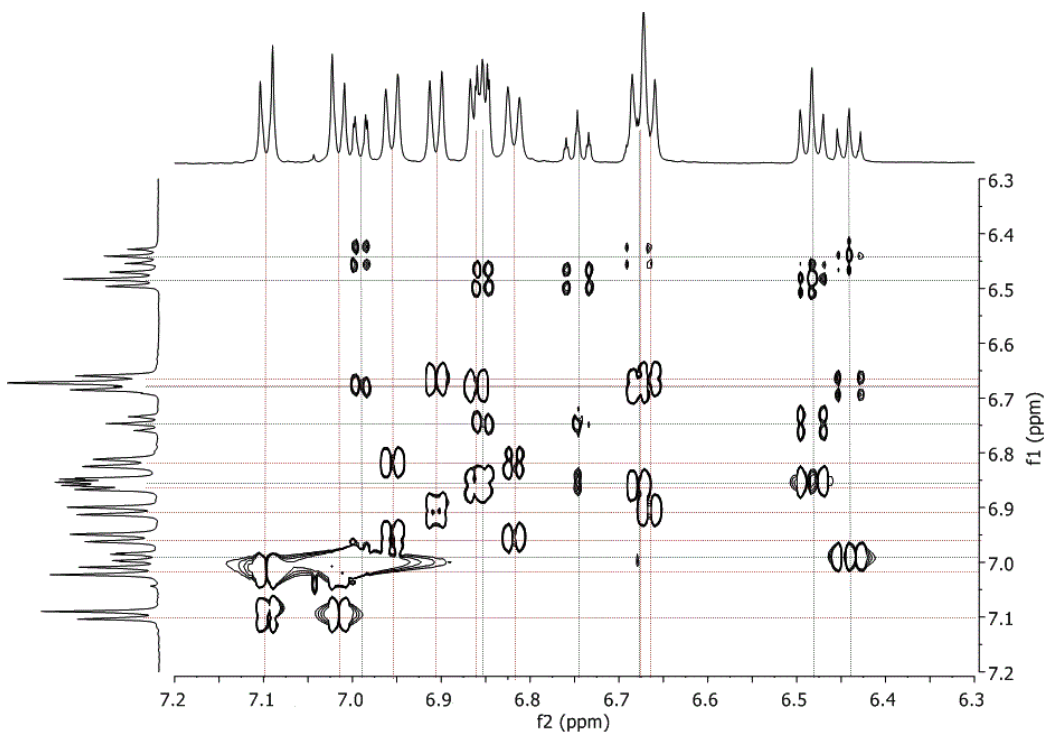
Figur 57: $^1\text{H-NMR}$ av $\text{Cu}[(4\text{-CH}_3\text{Ph})_8\text{TPC}]$ i CD_2Cl_2 , 600MHz



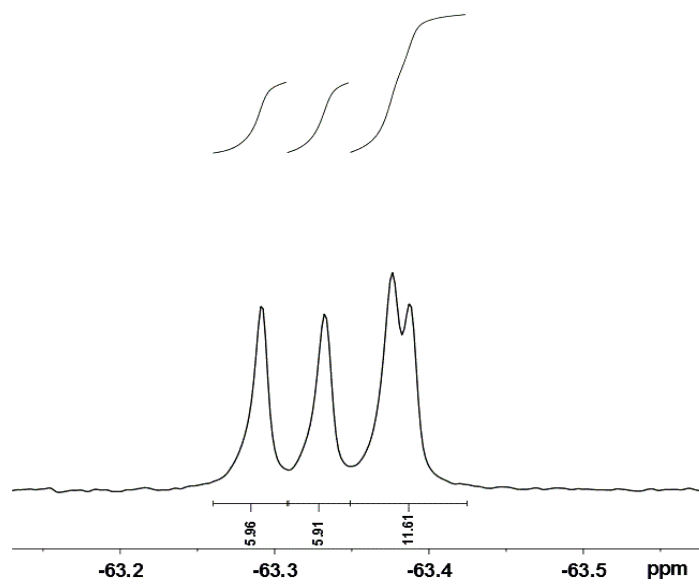
Figur 58: $^1\text{H-}^1\text{H COSY}$ av det aromatiske området av $\text{Cu}[(4\text{-CH}_3\text{Ph})_8\text{TPC}]$ i CD_2Cl_2 , 600MHz.



Figur 59: $^1\text{H-NMR}$ av $\text{Cu}[(4\text{-CF}_3\text{Ph})_8\text{TPC}]$ i CD_2Cl_2 , 600MHz



Figur 60: $^1\text{H-}^1\text{H COSY}$ av $\text{Cu}[(4\text{-CF}_3\text{Ph})_8\text{TPC}]$ i CD_2Cl_2 , 600MHz



Figur 61. ^{19}F -NMR av $\text{Cu}[(4\text{-CF}_3\text{Ph})_8\text{TPC}]$ i CD_2Cl_2 , 400MHz

