Alkeenmetatese met behulp van 'n Reniumkatalisator

ALTA JANSEN VAN RENSBURG

B.Sc., Hons. B.Sc., M.Sc.

Proefskrif voorgelê vir die graad

PHILOSOPHIAE DOCTOR

in

CHEMIE

in die Fakulteit Natuurwetenskappe van die

Potchefstroomse Universiteit vir Christelike Hoër Onderwys

Promotor: Prof. J.A.K. du Plessis

Medepromotor: Dr. H.C.M. Vosloo

Potchefstroom

November 1996

Opgedra aan Herman en my ouers

INHOUDSOPGAWE

INHOUDSOPGAWE i

LYS VAN AFKORTINGS vii

DEEL 1: DOEL VAN ONDERSOEK

1. INLEIDING EN DOEL VAN DIE ONDERSOEK 3

1.1 Inleiding en historiese oorsig 3
1.2 Doel van die ondersoek 6

DEEL 2: LITERATUURROORSIG

2. MEGANISME VAN ALKEENMETATESE 9

2.1 Die paarsgewyse meganisme 9
2.2 Die metaalkarbeenmeganisme 11
2.2.1 Metodes van karbeenvorming 12
2.3 Die rol van die metaalkarbeen in die katalitiese siklus 14
2.4 Meganismes betrokke by Re_2O_7-gekataliseerde metatese 16
2.4.1 Vorming van 'n metaalkarbeen tydens die reaksie van 'n alkeen met 'n ReO_4-groep 17
2.4.2 Metaalkarbeenvorming in die teenwoordigheid van 'n SnR_4-kokatalisator .. 19
2.4.3 Die metatesereaksie 21

3. METATESEKATALISTORE 23

3.1 Inleiding 23
3.2 Homogene katalisatorsisteme 24
3.3 Heterogene katalisatorsisteme 25
3.4 Reniumbevattende heterogene katalisatorsisteme 27
3.4.1 Metieltrioksorenium 28
3.4.2 Reniumchloriedkomplekse 28
3.4.3 Re_2O_7 as metatesekatalisator 28
3.4.3.1 Die rol van Al_2O_3 in die vorming van die aktiewe Re_2O_7/Al_2O_3-katalisatorsisteem 30
3.4.3.2 Struktuur van Re_2O_7 op Al_2O_3 33
3.5 Verhoging van die metatese-aktiwiteit en selektiwiteit van die Re_2O_7/Al_2O_3-katalisatorsisteem 38
3.5.1 Die invloed van ander draermateriale 38
3.5.1.1 Silika-alumina ($SiO_2.Al_2O_3$) 38
3.5.1.2 Die invloed van $SiO_2.Al_2O_3$ op die metatese-aktiwiteit van 'n Re_2O_7-katalisatorsisteem 39

3.5.1.2.1 Die struktuur van $SiO_2.Al_2O_3$ ... 39
3.5.1.3 Aard van die suurpunte op $SiO_2.Al_2O_3$ ... 44
3.5.1.4 Die invloed van 'n fosfaatbevattende draermateriaal ... 47
3.5.1.5 $Al_2O_3.B_2O_3$ as draermetariaal ... 49
3.5.2 Die invloed van 'n derde metaaloksied ... 53
3.5.3 Die invloed van SnR_4 ... 54
3.5.3.1 Rol as kokatalisator ... 54
3.5.3.2 Rol as metatesekatalisator ... 56
3.5.4 Die invloed van $CsNO_3$ ... 57
3.5.5 Die invloed van organiese bymiddels op metatese-aktiwiteit ... 58
3.6 Deaktivering en regenerering van die katalisatorsisteem ... 59
3.6.1 Wyses van deaktivering ... 59
3.6.2 Invloed van die draermateriaal ... 61
3.6.3 Invloed van verbindings anders as alkene ... 62
3.7 Regenerering van die katalisator ... 63
3.8 Alkeenisomerisasie ... 64
3.8.1 Die alkiel- of metaalhidriedaddisie-eliminasiemeganisme ... 65
3.8.2 Die π-allielmetaalhidriedmeganisme ... 66

DEEL 3: EKSPERIMENTELE ONDERSOEK

4. EKSPERIMENTELE PROSEDURE ... 71

4.1 Reagense ... 71
4.2 Apparaat ... 71
4.3 Eksperimentele prosedure ... 72
4.3.1 Bereiding van katalisatore ... 72
4.3.2 Aktivering van katalisatore ... 73
4.3.3 Metatesereaksies in 'n kontinue vloeisisteem ... 74
4.3.4 Bereiding van $SiO_2.Al_2O_3$ ... 75
4.3.5 Bereiding van Metieltrioksorenium (MTO) ... 76
4.3.6 Reaksies met die homogene $W(O\text{-}2,6\text{-}C_6H_3Cl_2)_2Cl_4$-katalisatorsisteem ... 77
4.4 Analisering van reaksiemengsels ... 77
4.4.1 GC-analises ... 77
4.4.2 Oppervlakarea en porievolume analises ... 78
4.4.3 (-) VAB-MS-spektra ... 78
4.4.4 Induktiefgekoppelde Plasma-Atoomemissie Spektrometriese Analises (IGP-AES) ... 79
4.4.5 Temperatuurgeprogrammeerde Desorpsiestudies (TPD) ... 79
4.4.6 Infrarooi-spektra ... 79
4.5 Berekening van die metateseprodukopbrengs ... 80

DEEL 4: RESULTATE EN BESPREKING

5. $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$ AS METATESEKATALISATORSISTEEM ... 85

5.1 Inleiding ... 85
5.2 Die invloed van reaksietyd en die Re_2O_7-belading op die metatese-aktiwiteit van die $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem ... 86
5.3 Die invloed van $SnMe_4$ op die metatese-aktiwiteit van die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem ... 88
5.4 Die invloed van Cs^+ op die metatese-aktiwiteit van die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem ... 89
5.5 Die invloed van PO_4^{3-} op die metatese-aktiwiteit van die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem ... 90
5.6 Die invloed van 'n kombinasie van Cs^+- en PO_4^{3-}-ione op die metatese-aktiwiteit van die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem ... 92
5.7 Die invloed van MoO_3 op die metatese-aktiwiteit van die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem ... 93
5.8 Die invloed van B_2O_3 op die metatese-aktiwiteit van die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem ... 95
5.9 Die invloed van die katalisatorsamestelling op die suureienskappe van die draermateriaal en die metatese-aktiwiteit van die katalisatorsisteem ... 96
5.9.1 Die invloed van verskillende draermateriale op die metatese-aktiwiteit ... 97
5.9.2 Die invloed van die Re_2O_7-belading op die suureienskappe van die draermateriaal ... 98
5.9.3 Die invloed van Cs^+ op die suureienskappe van die draermateriaal ... 100
5.9.4 Die invloed van PO_4^{3-} op die suureienskappe van die draermateriaal ... 101
5.9.5 Die invloed van 'n kombinasie van ione op die suureienskappe van die draermateriaal ... 102
5.10 Samevatting ... 106

6. METIELTRIOKSORENIUM/$SiO_2.Al_2O_3$ AS METATESEKATALISATORSISTEEM ... 109

6.1 Inleiding ... 109
6.2 Die invloed van reaksietyd op die metatese-aktiwiteit van Metieltrioksorenium(MTO)/$SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem ... 110
6.3 Die invloed van ione op die metatese-aktiwiteit van MTO/$SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem ... 111
6.4 Vergelykende studie van die invloed van PO_3^{3-}- en Cs^+-ione op die metatese-aktiwiteit van die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$- en 3 % MTO/$SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem ... 112
6.5 Samevatting ... 114

7. $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$ AS METATESEKATALISATOR ... 115

7.1 Inleiding ... 115
7.2 Die invloed van die $SnMe_4$-inhoud op die metatese-aktiwiteit van die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem ... 115
7.3 Die invloed van PO_4^{3-}-ione op die metatese-aktiwiteit van die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem ... 119

7.4 Die invloed van $SnMe_4$ op die metatese-aktiwiteit van die 2 % $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem 121
7.5 Die invloed van Cs^+-ione op die metatese-aktiwiteit van die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem 124
7.6 Die invloed van $SnMe_4$ op die metatese-aktiwiteit van die 2 % $Cs^+/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem 125
7.7 Die metatese-aktiwiteit van die 2 % PO_4^{3-}/2 % $Cs^+/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem 126
7.8 Die metatese-aktiwiteit van ander draermateriale in die teenwoordigheid van $SnMe_4$ 127
7.9 Die metatese-aktiwiteit van $SiO_2.Al_2O_3$ met verskillende Al_2O_3-inhoude 129
7.10 Die invloed van reaksietemperatuur op metatese-aktiwiteit 132
7.11 Die invloed van die aktiveringstemperatuur van die draermateriaal op die metatese-aktiwiteit van die katalisator 136
7.12 Die invloed van N_2 en O_2 op die metatese-aktiwiteit 138
7.13 Samevatting 143

8. DIE INVLOED VAN SUURSTOFBEVATTENDE VERSADIGDE KOOLWATER STOWWE OP DIE METATESE-AKTIWITEIT VAN Re_2O_7-BEVATTENDE KATALISATORSISTEME 145

8.1 Inleiding 145
8.2 Die invloed van bymiddels op die metatese-aktiwiteit van die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem 146
8.3 Die invloed van bymiddels op die metatese-aktiwiteit van die 2 %Cs^+/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem 147
8.4 Die invloed van bymiddels op die metatese-aktiwiteit van die 2 % PO_4^{3-}/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem 148
8.5 Die invloed van bymiddels op die metatese-aktiwiteit van die 2 % Cs^+/2 % PO_4^{3-}/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem 150
8.6 Die invloed 'n mengsel van bymiddels op die metatese-aktiwiteit van die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem 151
8.7 Die invloed van Lewis-basisse op die metatesereaksie van $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem 153
8.8 Die invloed van Brønsted-sure op die metatesereaksie van $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem 155
8.9 Die invloed van Lewis-basisse en Brønsted-sure op die kruismetatese-aktiwiteit van $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem 156
8.10 Die invloed van Lewis-basisse en Brønsted-sure op die metatese-aktiwiteit van $MTO/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem 157
8.11 Die invloed van Lewis-basisse en Brønsted-sure op die metatese-aktiwiteit van die $W(O\text{-}2,6\text{-}C_6H_3Cl_2)_2Cl_4/SnBu_4$-katalisatorsisteem 161
8.12 Die invloed van die koolstof-koolstofkettinglengte op die metatese-aktiwiteit van Re_2O_7-katalisatorsisteme 163

8.12.1 Die verband tusssen die C-C-kettinglengte van alkohole (C_n-OH), die gebonde O-H-strekvibrasie van die OH-groep en die metatese-aktiwiteit van $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteme 164
8.12.2 Die verband tusssen die C-C-kettinglengte van sure (C_n-COOH), die gebonde O-H-strekvibrasie van die OH-groep en die metatese-aktiwiteit van $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteme 166
8.12.3 Die verband tusssen die C-C-kettinglengte van esters (C_n-OAc), die gebonde C=O-strekvibrasie van die karboniel-groep en die metatese-aktiwiteit van $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteme 167
8.12.4 Die verband tusssen die C-C-kettinglengte van 2-ketone (C_n-Ac), die gebonde C=O-strekvibrasie van die karboniel-groep en die metatese-aktiwiteit van $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteme 168
8.12.5 Die verband tusssen die C-C-kettinglengte van sure (C_n-COOH), die gebonde C=O-strekvibrasie van die karboniel-groep en die metatese-aktiwiteit van $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteme 169
8.13 Samevatting 170

9. DEAKTIVERING EN REGENERERING 171

9.1 Deaktivering van Re_2O_7-bevattende katalisatorsisteme 171
9.2 Deaktivering in 'n kontinue vloeisisteem met 2 % PO_4^{3-}/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$ as metatesekatalisator 171
9.3 Deaktivering in 'n kontinue vloeisisteem met 2 % Cs^+/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem 172
9.4 Die deaktiveringstempo van die $SnMe_4$- en die 2 % $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteme in 'n kontinue vloeisisteem 173
9.5 Die rol van suurstofbevattende bymiddels in deaktivering 175
9.5.1 Die invloed van bymiddels op die 2 % PO_4^{3-}/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-sisteem in 'n kontinue vloeireaktor 175
9.5.2 Die invloed van bymiddels op die 2 % Cs^+/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-sisteem in 'n kontinue vloeisisteem 176
9.6 Regenerering 177
9.6.1 Die invloed van ekstra $SnMe_4$ op die metatese-aktiwiteit van die 2 % PO_4^{3-}/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem 178
9.6.2 Die invloed van reaktivering op die metatese-aktiwiteit van die 3 % Re_2O_7- en 2 % PO_4^{3-}/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteme 179
9.7 Samevatting 182

10. GEVOLGTREKKING EN SAMEVATTING 183

10.1 Metatese-aktiwiteit van Re_2O_7-bevattende katalisatorsisteme 183
10.2 Faktore wat die metatese-aktiwiteit van die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem beïnvloed 183
10.2.1 Die rol van suurpunte 184
10.2.2 Die invloed van Cs^+, PO_4^{3-}, MoO_3 en B_2O_3 186
10.2.3 Die invloed van $SnMe_4$ 192

10.2.4 Die invloed van suurstofbevattende bymiddels 198
10.3 Die invloed van reaksiekondisies op die metatese-aktiwiteit van die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem 204
10.4 Die meganisme van die metatesereaksie in die teenwoordigheid van die $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem 206
10.5 Samevatting en slotopmerkings 208

BIBLIOGRAFIE 211

OPSOMMING 219

SUMMARY 223

BEDANKINGS 227

LYS VAN AFKORTINGS

1. Chemikalieë, Ligande ens.

Ac	asetielgroep, CH_3CO
Bu	butiel, $CH_3CH_2CH_2CH_2$
Et	etiel, CH_3CH_2
L_n	ligand (n dui op die aantal ligande)
M	sentrale metaalatoom in 'n verbinding
Me	metiel, CH_3
OAc	asetaatioon, $[CH_3COO]^-$
Ph	feniel, C_6H_5
Pr	propiel, $CH_3CH_2CH_2$
R	alkielgroep
t	tersiêre groep
THF	tetrahidrofuraan

2. Algemeen

GC	gaschromatografie
IR	infrarooi of infrarooispektroskopie
IGP-AES	Induktiefgekoppelde Plasma-Atoomemissie Spektrometriese Analises
t_R	retensietyd/min
TPD	Temperatuurgeprogrammeerde Desorpsiestudies
VAB-MS	Negatiewe ioon Vinnige Atoom Bombardement Massa= spektrometrie
ROMP	Ringopeningmetatesepolimerisasie

DEEL 1

DOEL VAN ONDERSOEK

1

INLEIDING EN DOEL VAN DIE ONDERSOEK

1.1 Inleiding en historiese oorsig

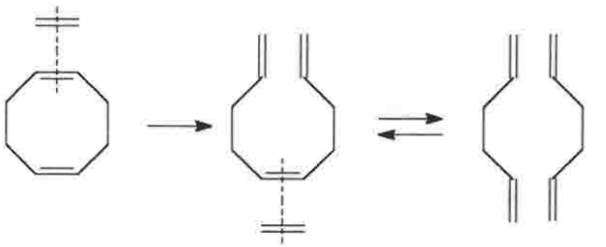
Die ontdekking van die alkeenmetatesereaksie in die vroeë sestigerjare het die weg gebaan na die ontwikkeling en studie van een van die interessantste velde in chemie - die van alkeenmetatese.[1,2] Volgens definisie [3,4,5] is die metatesereaksie 'n transalkilideneringsproses waarin koolstof-koolstofdubbelbindings gebreek en herrangskik word om nuwe alkeenmolekule te vorm wat gedeeltes van die oorspronklike reagensmolekule bevat:



Die proses is omkeerbaar en die samestelling van die finale produkte sal na 'n termodinamiese ewewig beweeg.[3,6] In beginsel kan die reaksie uitgevoer word met enige molekule wat oor 'n koolstof-koolstofdubbelbinding beskik maar termodinamiese beperkinge en steriese hindernisse kan die reaksiesnelheid vertraag of selfs die reaksie inhibeer.[1] Die metatesereaksie is ook nie net beperk tot lineêre alkene nie aangesien gesubstitueerde alkene, diene, poliene, alkyne en sikloalkene ook metatese kan ondergaan.[1,3]

Banks *et al.*[3,7] het tydens die ontwikkeling van heterogene $Mo(CO)_6$-Al_2O_3-katalisatorsisteme vir die alkilering van alkene toevallig die eerste katalitiese metatesereaksie ontdek. Ongeveer dieselfde tyd het Natta *et al.*[7] in hul studie van ringopeningpolimerisasiereaksies ook metatese waargeneem in die teenwoordigheid van sekere katalisatorsisteme. Die verband tussen die metatese van asikliese alkene en ringopeningmetatesepolimerisasie (ROMP) is aanvanklik nie raakgesien nie, aangesien aanvaar is dat ROMP via die breking van 'n dubbelbinding aangrensend

Technology) van SHELL waar 'n verskeidenheid van α,ω- en vertakte diene vervaardig kan word deur van 'n Re_2O_7/Al_2O_3-katalisator gebruik te maak.[7] So byvoorbeeld gee die reaksie tussen eteen en 1,5 siklo-oktadieen (COD) aanleiding tot die vorming van 1,5,9 dekatrieen wat met die daaropeenvolgende reaksie met eteen 1,5-heksadieen (HXD) gee:[11]



COD C_{10} HXD (C_6)

Die grootste uitdaging vir die ontwikkeling van bruikbare prosesse is egter geleë in die veld van gefunksionaliseerde alkeenmetatese.[1,2] Probleme wat in die gebied ondervind word, is egter die deaktivering van die katalisatorsisteem deur die funksionele groepe van dié alkene en die feit dat die reagense so suiwer moontlik moet wees.[1] Daar is alreeds verskeie katalisatorsisteme bekend vir die metatese van gefunksionaliseerde alkene waarvan WCl_6/SnR_4 en Re_2O_7/Al_2O_3 goeie voorbeelde is.[6,12,13] Die polêre groepe in die alkene lei tot die deaktivering van die meeste ander katalisatorsisteme.[12]

Van groot potensiële sintetiese waarde is die ko-metatese van die esters van onversadigde vetsure met eteen om korter kettingprodukte met terminale dubbelbindings te produseer:[12]

$$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOCH_3 \quad + \quad CH_2{=}CH_2$$

$$\Downarrow$$

$$CH_2{=}CH(CH_2)_7CH_3 \quad + \quad CH_2{=}CH(CH_2)_7COOCH_3$$

Die produk van dié reaksie, metiel-9-desenoaat, is byvoorbeeld 'n belangrike voorganger in die vervaardiging van 'n heuningby-feromoon.[13]

DEEL 2

LITERATUUROORSIG

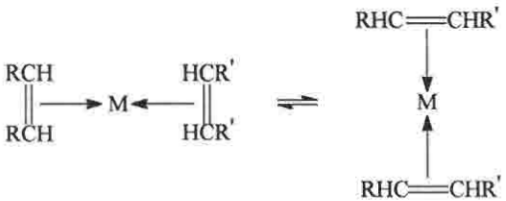
2

MEGANISME VAN ALKEENMETATESE

Heelwat navorsing oor die meganisme van alkeenmetatese is alreeds gedoen en dit het gelei tot 'n groot aantal meganistiese voorstellings.[2] Hierdie voorstellings kan hoofsaaklik in twee hooftipes ingedeel word nl. die paarsgewyse en die nie-paarsgewyse of metaalkarbeen-meganisme.[4,9]

2.1 Die paarsgewyse meganisme

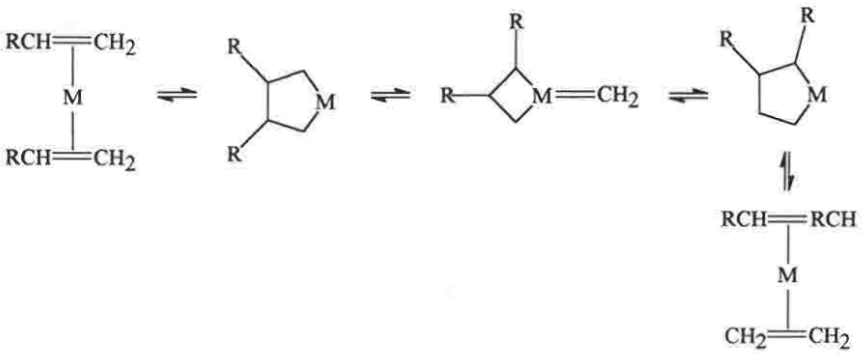
Die meganisme behels in die algemeen die omskakeling van 'n *bis*-alkeen-metaalkompleks, met twee alkeenligande *cis* ten opsigte van die metaal, na die produkkompleks:[14]



Die weg waarlangs hierdie omskakeling plaasvind het heelwat meningsverskille uitgelok en drie variasies van dié meganisme is voorgestel:

i) **Die kwasi-siklobutaanmeganisme**[10,15]

Hierdie meganisme berus op die gelyktydige koördinering van 'n paar substraatmolekule en die vorming van 'n siklobutaantussenverbinding:



Die drie meganistiese voorstellings het egter baie min steun ontvang.[14]

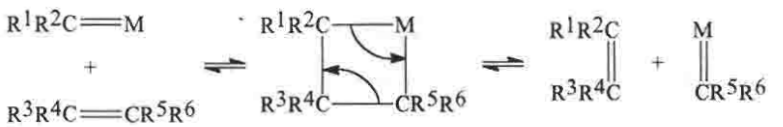
2.2 Die metaalkarbeenmeganisme

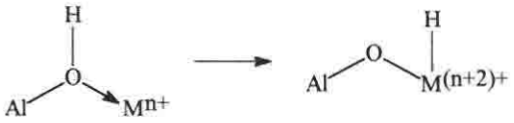
Die metaalkarbeenmeganisme is alreeds in 1970 deur Hérrison en Chauvin[18] voorgestel, maar het aanvanklik min aandag geniet. Die meganisme word egter nou redelik algemeen aanvaar as die meganisme waarvolgens metatese plaasvind.[4,10,17,19] Bewyse vir die bestaan van hierdie meganisme word deur die direkte reaksie van alkene met metaalkarbene[18] en gekompliseerde kinetiese en kruiseksperimente[9,17] gelewer.

Die metaalkarbeenmeganisme behels basies twee stappe:

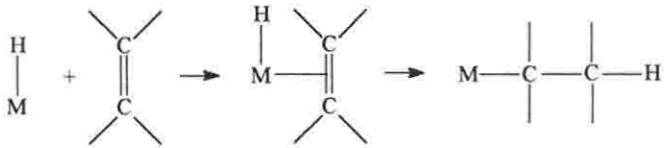
(1) die opwekking van 'n metaalkarbeen ($R^1R^2C{=}M$) en

(2) propagering deur karbeen-alkeenuitruiling langs 'n metallasiklobutaantussenverbinding:

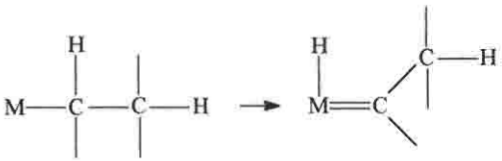




waarna vorming van die metaalalkiel plaasvind:



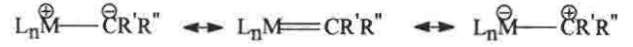
α-H-eliminasie vanaf die metaalalkiel lewer die metaalkarbeen:



Die metaalhidried kan ook in sisteme wat 'n kokatalisator met 'n β-H bevat, gevorm word.[14] Alkeenisomerisasie tydens die metatesereaksie dui gewoonlik op die teenwoordigheid van 'n metaalhidried.

In die afwesigheid van beide 'n hidried- en alkielspesie, bestaan daar twee moontlike roetes van karbeenvorming:

(1) die η^3-allielmetallasiklobutaan- of π-allielroete[20]



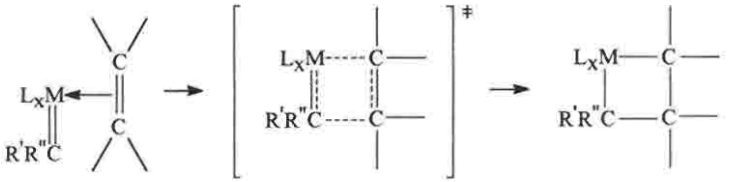
Die twee gepolariseerde resonansstrukture impliseer dat die karbeengedeelte òf as 'n nukleofiel òf as 'n elektrofiel kan optree.[4]

Twee meganismes is voorgestel vir metallasiklobutaanvorming:

(1) 'n dipolêre aanval deur 'n gepolariseerde metaalkarbeen[23]



(2) 'n ligandmigrasiereaksie[4]



Laasgenoemde meganisme behels die aanvanklike koördinering van die alkeen aan die metaalkarbeen waarna ligandmigrasie langs 'n vierkernoorgangstoestand verloop.[4]

Die gevormde metallasiklobutaantussenverbinding kan op sy beurt weer drie hooftipes reaksies ondergaan:

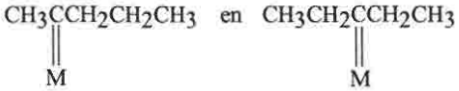
(1) reduktiewe eliminasie,[24]
(2) β-hidriedeliminasie[9] en
(3) C-C-bindingbreking[9]

2.4.1 Vorming van 'n metaalkarbeen tydens die reaksie van 'n alkeen met 'n ReO_4-groep

In die afwesigheid van kokatalisatore kan 'n metaalkarbeen slegs tussen 'n ReO_4-groep en die reagerende alkeen gevorm word.[1,25] Die metode waarvolgens die eerste metaalkarbeen gevorm word, kan lei tot die vorming van aanvanklike metateseprodukte wat verskil van die normale metateseprodukte. Die aard van die aanvanklike metateseprodukte kan insig lewer in die metode van karbeenvorming.[25] Verskeie meganismes is al in die literatuur voorgestel waarvolgens die Re_2O_7-katalisator met die alkeen kan reageer om die metaalkarbeenbinding te vorm:[25]

(1) Koördinasie gevolg deur 'n 2,1-H-verskuiwing

Vir die metatesereaksie van 2-penteen sal die aanvanklike gekoördineerde metaalkarbene soos volg lyk:



Hierdie metaalkarbene sal met 2-penteen reageer om vertakte alkene: 4-metiel-3-hepteen, 3-metiel-2-hekseen, 3-etiel-2-penteen en 4-etiel-3-hekseen te lewer. McCoy *et al.*[25] het tydens die metatesereaksie van Re_2O_7/Al_2O_3 die vorming van die aanvanklike metateseprodukte as maatstaf gebruik vir die metode van karbeenvorming. Die aanvanklike metateseprodukte van 2-penteen het geen vertakte alkene opgelewer nie en dus die 2,1-H-verskuiwing uitgeskakel as 'n metode van karbeenvorming.

(2) Breking van 'n alkeendubbelbinding

Die meganisme gee aanleiding tot die vorming van $M{=}CHCH_3$ en $M{=}CHCH_2CH_3$ vanaf 2-penteen. Dié meganisme word egter nie voorgestaan nie.[25]

(5) π-Alliel- en metallasiklobutaanvorming

Karbeenvorming *via* 'n π-allielkompleks is moontlik maar hiervoor is die reduksie van Re (vii) na Re (v) nodig. Hoewel die meganisme deur verskeie outeurs voorgestaan word, is daar tot op hede nog geen meganistiese voorstelling van hierdie reduksie gemaak nie.[1,25,27]

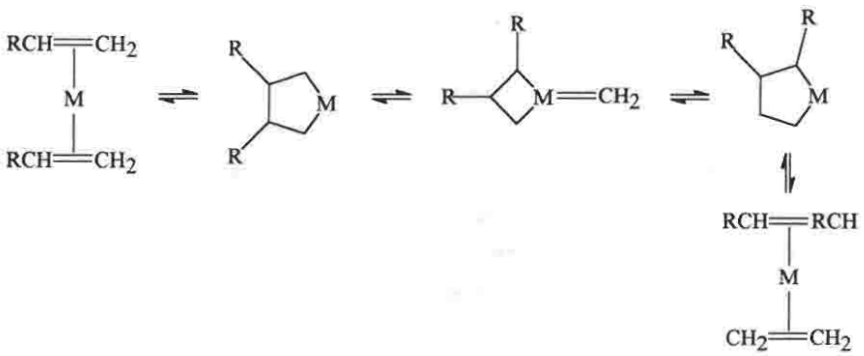
2.4.2 Metaalkarbeenvorming in die teenwoordigheid van 'n SnR_4-kokatalisator

Die bestaan van verskillende aktiewe punte op SnR_4-bevattende en onbehandelde Re_2O_7-katalisatore word uit verskeie oorde voorgestel.[1,25,27] Moloy[21] het byvoorbeeld tydens die ROMP van norborneen gevind dat Re_2O_7/Al_2O_3- en SnR_4-behandelde Re_2O_7/Al_2O_3-katalisatore verskillende polimeerprodukte lewer. Onbehandelde katalisatore was besonder selektief vir die metatese van gespanne sikliese dubbelbindings om sodoende 'n *cis*-polimeer van norborneen te lewer terwyl SnR_4-bevattende katalisatore glad nie selektief was nie en oorwegend *trans*-polimeerprodukte gelewer het. Die verskynsel is toegeskryf aan die bestaan van verskillende aktiewe punte op SnR_4-bevattende- en onbehandelde katalisatore. Twee tipes aktiewe punte op SnR_4-katalisatore is voorgestel: een soortgelyk aan die op die onbehandelde katalisator en die ander gevorm tydens die byvoeging van SnR_4. Die bestaan van die twee tipes aktiewe metatesepunte is ook deur Spronk *et al.*[1] waargeneem tydens deaktivering- en regenereringstudies van die $Re_2O_7/Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem.

Vorming van die aktiewe metaalkarbeen op SnR_4-behandelde katalisatore is deur Spronk *et al.*[1] in twee stappe verdeel, naamlik:

(1) die vorming van 'n monogealkileerde ReO_4^--oppervlakgroep en
(2) metaalkarbeenvorming vanaf die gealkileerde spesie.

Spronk *et al.*[1,29] het voorgestel dat die vorming van die monogealkileerde Re-spesie voorafgegaan word deur die homolitiese (A) of heterolitiese (B) breking van een van die C-Sn-bindings van die kokatalisator:[1]



Die drie meganistiese voorstellings het egter baie min steun ontvang.[14]

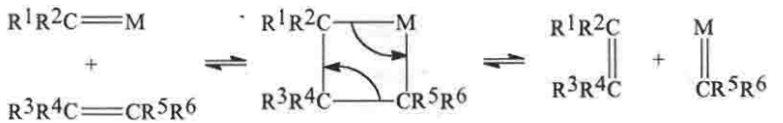
2.2 Die metaalkarbeenmeganisme

Die metaalkarbeenmeganisme is alreeds in 1970 deur Hérrison en Chauvin[18] voorgestel, maar het aanvanklik min aandag geniet. Die meganisme word egter nou redelik algemeen aanvaar as die meganisme waarvolgens metatese plaasvind.[4,10,17,19] Bewyse vir die bestaan van hierdie meganisme word deur die direkte reaksie van alkene met metaalkarbene[18] en gekompliseerde kinetiese en kruiseksperimente[9,17] gelewer.

Die metaalkarbeenmeganisme behels basies twee stappe:

(1) die opwekking van 'n metaalkarbeen ($R^1R^2C{=}M$) en

(2) propagering deur karbeen-alkeenuitruiling langs 'n metallasiklobutaantussenverbinding:



2.2.1 Metodes van karbeenvorming

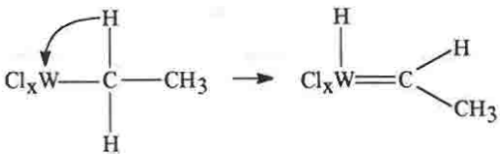
Verskeie eksperimentele bewyse bestaan wat die betrokkenheid van 'n waterstofatoom in die opwekking van die metaalkarbeen voorstel.[14,20] Die bron van waterstofatome kan ekstern, afkomstig van die kokatalisator wees, of dit kan intern vanaf die alkeen wat metatese ondergaan, opgewek word.[1,4,20] Dit is egter moontlik dat albei hierdie bronne 'n rol tydens metatese kan speel.[20,21] Uitgesonder metaalkarbeenkomplekse as metatesekatalisatore, is verskeie meganismes voorgestel waarlangs die metaalkarbeen tydens alkeenmetatese opgewek kan word naamlik:

(i) α-H-eliminasie[4]

Hierdie meganisme behels alkilering gevolg deur α-H-eliminasie. 'n Goeie voorbeeld is die reaksie tussen WCl_6 en $C_2H_5EtCl_2$ waar alkieloordrag vanf die Al-alkiel na die WCl_6 plaasvind:

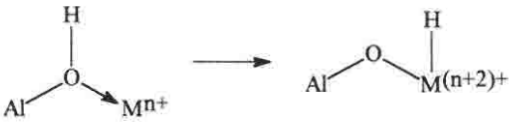
$$WCl_6 + EtAlCl_2 \longrightarrow EtWCl_5 + AlCl_3$$

waarna α-H-eliminasie vanaf die W-alkielspesie die verlangde metaalkarbeen lewer:

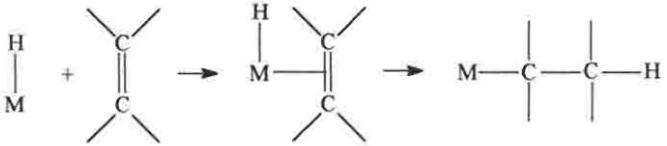


(ii) metaalhidriedroete[4]

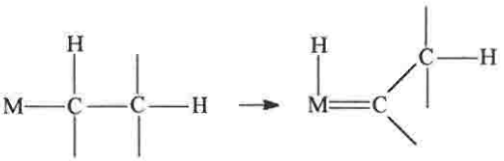
Baie van die heterogene katalisatorsisteme maak egter nie van kokatalisatore met alkielgroepe gebruik nie. As 'n bron van hidriede soos bv. OH-groepe op Al_2O_3 egter teenwoordig is, kan die metaalhidried soos volg gevorm word:[20]



waarna vorming van die metaalalkiel plaasvind:



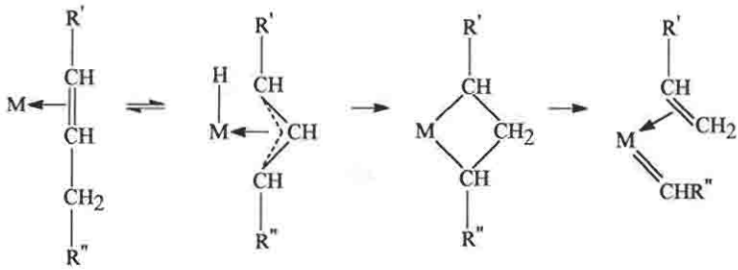
α-H-eliminasie vanaf die metaalalkiel lewer die metaalkarbeen:



Die metaalhidried kan ook in sisteme wat 'n kokatalisator met 'n β-H bevat, gevorm word.[14] Alkeenisomerisasie tydens die metatesereaksie dui gewoonlik op die teenwoordigheid van 'n metaalhidried.

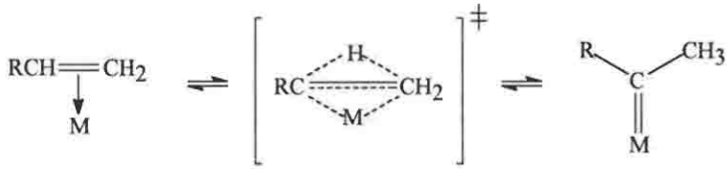
In die afwesigheid van beide 'n hidried- en alkielspesie, bestaan daar twee moontlike roetes van karbeenvorming:

(1) die η^3-allielmetallasiklobutaan- of π-allielroete[20]



In dié tipe inisiëringsreaksie word die teenwoordigheid van ten minste drie C-atome in die oorspronlike alkeen vereis.[22]

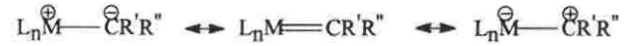
(2) 1,2-suprafasiale H-verskuiwing[4]



Hierdie meganisme vereis nie die teenwoordigheid van drie C-atome in die uitgangstof nie en word dus algemeen aanvaar as die proses vir aanvanklike karbeenvorming in die afwesigheid van òf 'n hidried òf 'n alkielbron.[22]

2.3 Die rol van die metaalkarbeen in die katalitiese siklus

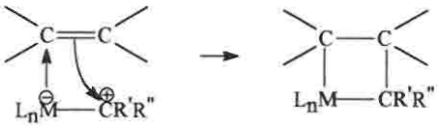
Na metaalkarbeenvorming is die volgende belangrike stap in die metatesereaksie die kombinasie van die karbeenkompleks en alkeen om die metallasiklobutaanintermediêr te vorm.[4] Die kombinering van die alkeen en die metaalkarbeen kan deur twee moontlike resonansstrukture voorgestel word:



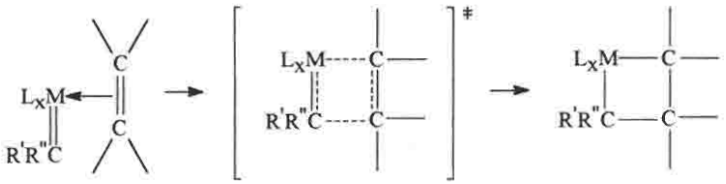
Die twee gepolariseerde resonansstrukture impliseer dat die karbeengedeelte òf as 'n nukleofiel òf as 'n elektrofiel kan optree.[4]

Twee meganismes is voorgestel vir metallasiklobutaanvorming:

(1) 'n dipolêre aanval deur 'n gepolariseerde metaalkarbeen[23]



(2) 'n ligandmigrasiereaksie[4]



Laasgenoemde meganisme behels die aanvanklike koördinering van die alkeen aan die metaalkarbeen waarna ligandmigrasie langs 'n vierkernoorgangstoestand verloop.[4]

Die gevormde metallasiklobutaantussenverbinding kan op sy beurt weer drie hooftipes reaksies ondergaan:

(1) reduktiewe eliminasie,[24]
(2) β-hidriedeliminasie[9] en
(3) C-C-bindingbreking[9]

Reaksies (1) en (2) kan moontlik tot die terminering van die metatesereaksie lei.[9] Die bestaan van

(i) 'n stabiele metaalkarbeen wat nie hoogs gepolariseerd is nie,

(ii) 'n oop koördinasiepunt op die metaal,

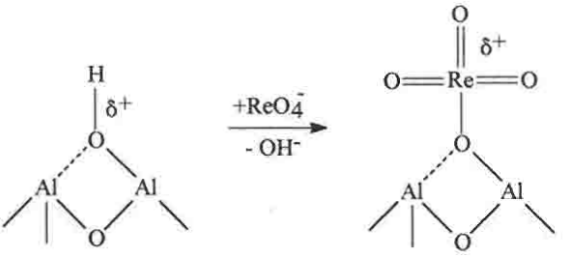
(iii) 'n vinnige $M^{n+} \rightleftharpoons M^{(n+2)+}$ oksidasietoestandverandering en

(iv) steriese faktore

sal reaksie (3) bo die termineringsreaksies bevoordeel.[9,20]

2.4 Meganisme betrokke by Re_2O_7-gekataliseerde metatese

Die vorming van Re-karbene op die katalisatoroppervlak is alleenlik moontlik indien ReO_4^--ione wat suur OH-groepe verplaas het, op die oppervlak voorkom.[1]



Hierdie gevormde reniumspesie beskik oor 'n elektrontekort by die reniumkern aangesien die ondersteuningsmateriaal as 'n Lewis-suur optree. Die elektrontekort van die reniumkern verhoog die katalitiese aktiwiteit van die katalisator.[1]

2.4.1 Vorming van 'n metaalkarbeen tydens die reaksie van 'n alkeen met 'n ReO_4^--groep

In die afwesigheid van kokatalisatore kan 'n metaalkarbeen slegs tussen 'n ReO_4^--groep en die reagerende alkeen gevorm word.[1,25] Die metode waarvolgens die eerste metaalkarbeen gevorm word, kan lei tot die vorming van aanvanklike metateseprodukte wat verskil van die normale metateseprodukte. Die aard van die aanvanklike metateseprodukte kan insig lewer in die metode van karbeenvorming.[25] Verskeie meganismes is al in die literatuur voorgestel waarvolgens die Re_2O_7-katalisator met die alkeen kan reageer om die metaalkarbeenbinding te vorm:[25]

(1) Koördinasie gevolg deur 'n 2,1-H-verskuiwing

Vir die metatesereaksie van 2-penteen sal die aanvanklike gekoördineerde metaalkarbene soos volg lyk:

$CH_3\underset{\underset{M}{\|}}{C}CH_2CH_2CH_3$ en $CH_3CH_2\underset{\underset{M}{\|}}{C}CH_2CH_3$

Hierdie metaalkarbene sal met 2-penteen reageer om vertakte alkene: 4-metiel-3-hepteen, 3-metiel-2-hekseen, 3-etiel-2-penteen en 4-etiel-3-hekseen te lewer. McCoy *et al.*[25] het tydens die metatesereaksie van Re_2O_7/Al_2O_3 die vorming van die aanvanklike metateseprodukte as maatstaf gebruik vir die metode van karbeenvorming. Die aanvanklike metateseprodukte van 2-penteen het geen vertakte alkene opgelewer nie en dus die 2,1-H-verskuiwing uitgeskakel as 'n metode van karbeenvorming.

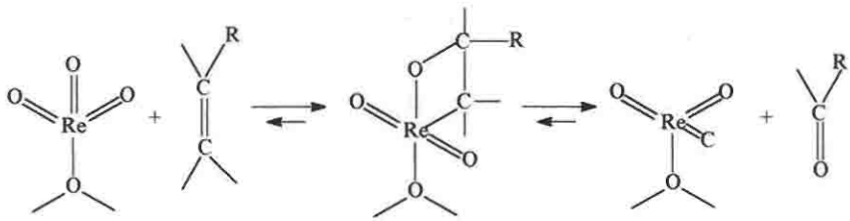
(2) Breking van 'n alkeendubbelbinding

Die meganisme gee aanleiding tot die vorming van $M{=}CHCH_3$ en $M{=}CHCH_2CH_3$ vanaf 2-penteen. Dié meganisme word egter nie voorgestaan nie.[25]

(3) H-oordrag vanaf die ondersteuningsmateriaal

Hierdie meganisme is deur Rooney[20] voorgestel (sien bespreking hierbo) en ook deur Xiaoding *et al.*[26] ondersteun. Xiaoding het die meganisme voorgestel op grond van die waarneming dat die Brønsted-suurgeaardheid toeneem met toenemende metatese-aktiwiteit. Op grond van die feit dat die aantal OH-groepe op die Re_2O_7/Al_2O_3 afneem met toenemende Re-belading[1] terwyl die katalitiese aktiwiteit toeneem met toenemende belading het Spronk *et al.*[1] egter bevind dat die deelname van protone, afkomstig van Brønsted-suurpunte, in die vorming van die metaalkarbeen onwaarskynlik is.

(4) Vorming van 'n metalla-okso-etaantussenverbinding



Die proses[1] behels die direkte alkilering van ReO_4^--ione deur die alkeen en gee aanleiding tot die vorming van karbonielverbindings tydens die vorming van die aanvanklike metaalkarbeen. Aldehiede is 'n reaksieproduk tydens dié meganisme maar die teenwoordigheid daarvan in die reaksiemengsel is nie deur McCoy *et al.*[25] of Boelhouwer *et al.*[27] waargeneem nie. Die meganisme word egter nog as waarskynlik beskou weens die feit dat aldehiede in die reaksiemengsel kan polimeriseer of met ander aktiewe punte op die katalisatoroppervlak kan reageer om sodoende nie waarneembaar in die reaksiemengsel te wees nie.[25,27] Dié meganisme vir karbeenvorming is ook deur Spronk *et al.*[1] en Danilyuk *et al.*[28] voorgestel.

(5) π-Alliel- en metallasiklobutaanvorming

Karbeenvorming *via* 'n π-allielkompleks is moontlik maar hiervoor is die reduksie van Re (vii) na Re (v) nodig. Hoewel die meganisme deur verskeie outeurs voorgestaan word, is daar tot op hede nog geen meganistiese voorstelling van hierdie reduksie gemaak nie.[1,25,27]

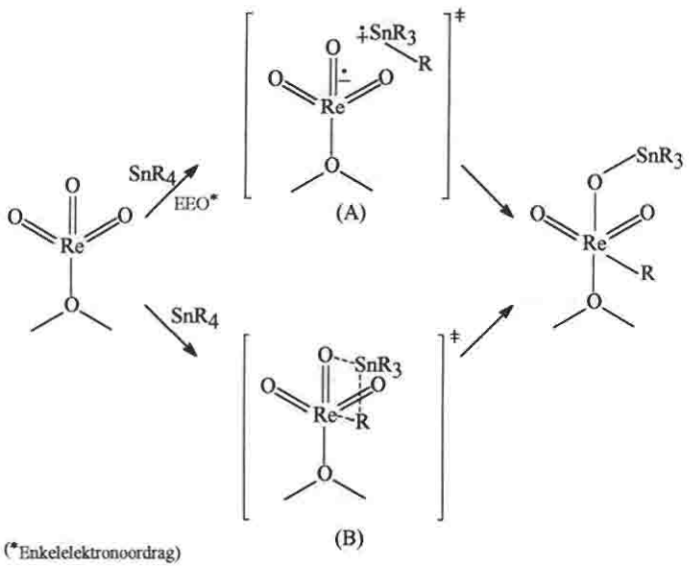
2.4.2 Metaalkarbeenvorming in die teenwoordigheid van 'n SnR_4-kokatalisator

Die bestaan van verskillende aktiewe punte op SnR_4-bevattende en onbehandelde Re_2O_7-katalisatore word uit verskeie oorde voorgestel.[1,25,27] Moloy[21] het byvoorbeeld tydens die ROMP van norborneen gevind dat Re_2O_7/Al_2O_3- en SnR_4-behandelde Re_2O_7/Al_2O_3-katalisatore verskillende polimeerprodukte lewer. Onbehandelde katalisatore was besonder selektief vir die metatese van gespanne sikliese dubbelbindings om sodoende 'n *cis*-polimeer van norborneen te lewer terwyl SnR_4-bevattende katalisatore glad nie selektief was nie en oorwegend *trans*-polimeerprodukte gelewer het. Die verskynsel is toegeskryf aan die bestaan van verskillende aktiewe punte op SnR_4-bevattende- en onbehandelde katalisatore. Twee tipes aktiewe punte op SnR_4-katalisatore is voorgestel: een soortgelyk aan die op die onbehandelde katalisator en die ander gevorm tydens die byvoeging van SnR_4. Die bestaan van die twee tipes aktiewe metatesepunte is ook deur Spronk *et al.*[1] waargeneem tydens deaktivering- en regenereringstudies van die $Re_2O_7/Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem.

Vorming van die aktiewe metaalkarbeen op SnR_4-behandelde katalisatore is deur Spronk *et al.*[1] in twee stappe verdeel, naamlik:

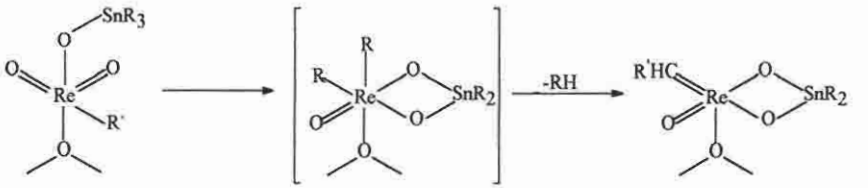
(1) die vorming van 'n monogealkileerde ReO_4-oppervlakgroep en
(2) metaalkarbeenvorming vanaf die gealkileerde spesie.

Spronk *et al.*[1,29] het voorgestel dat die vorming van die monogealkileerde Re-spesie voorafgegaan word deur die homolitiese (A) of heterolitiese (B) breking van een van die C-Sn-bindings van die kokatalisator:[1]

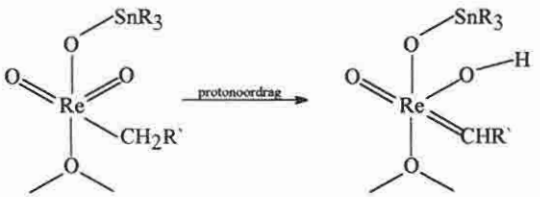


Die heterolitiese reaksie (B) behels 'n elektrofiliese aanval op die koolstof.[1] Die homolitiese breking (A) vind plaas na 'n enkelelektronoordragreaksie (EEO).[1] Die kanse van laasgenoemde reaksie sal verhoog word deur 'n lae elektrondigtheid by die Re-kern. Dit is egter onseker of 'n lae elektrondigtheid dieselfde effek sal hê op die heterolitiese reaksie.[1] Albei die reaksiemeganismes lei uiteindelik na 'n spesie waarin drie alkielgroepe aan tin gebind is en die ander groep aan renium. Hierdie struktuur is deur temperatuurgeprogrammeerde oksidasie- en Mössbauer-studies ondersteun.[1,5] Bogenoemde struktuur is ook deur Buffon *et al.*[30] m.b.v. Mössbauer- en KMR-studies bevestig.

Die reaksie tussen SnR_4 en die ReO_4^--spesie lei tot die vorming van die voorganger van die metaalkarbeen. Karbeenvorming vanaf 'n monogealkileerde spesie vind gewoonlik plaas deur 'n tweede alkilering van die oorgangsmetaal gevolg deur alkaanverlies òf deur α-H-eliminasie vanaf die alkielgroep geheg aan die oorgangsmetaal.[1,4] Buffon *et al.*[30] het die vorming van die metaalkarbeen as volg voorgestel:

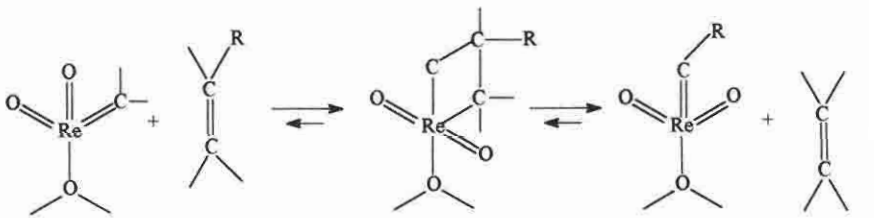


Hierdie tweede alkilering van die Re-spesie soos deur Buffon *et al.*[30] voorgestel, is egter deur Spronk *et al.*[1] as onwaarskynlik beskou weens die onstaan van 'n toegepakte koördinasiesfeer wat die metatesereaksie steries bemoeilik.[1] α-H-eliminasie vanaf die α-posisie op die alkielgroep en oordrag na die Re-ioon is ook onmoontlik aangesien die Re-spesie op die wyse gevorm oor 'n formele oksidasietoestand van 9+ sal beskik.[1] Spronk *et al.*[1] het die oordrag van 'n H' vanaf die α-posisie na een van die oksoligande as 'n moontlikheid vir karbeenvorming voorgestel:



2.4.3 Die metatesereaksie

Na vorming van die metaalkarbeen kan die metatesereaksie volgens die volgende skema verloop:[1]



3

METATESEKATALISATORE

3.1 Inleiding

'n Wye verskeidenheid van homogene en heterogene katalisatorsisteme word in die literatuur aangedui as geskikte katalisatore om metatesereaksies te inisieer.[6,13] Hierdie metatese= katalisatore kan uit slegs een komponent bestaan, maar meer algemeen is die katalisatorsisteem saamgestel uit 2 of meer komponente.[6] Verreweg die belangrikste en effektiefste metatesekatalisatorsisteme is afgelei van die groep VIB- en VIIB-oorgangsmetale nl. molibdeen, wolfram en renium.[6,30,31] Bo en behalwe die verbindings kan verbindings wat die metale titaan, sirkonium, hafnium, niobium, tantaal, rutenium, osmium of iridium bevat ook metatese in 'n mindere mate kataliseer.[6] Twee uitsonderlike voorbeelde van nie-oorgangsmetale wat metatese-aktiwiteit vertoon is Al_2O_3 en $EtAlCl_2$.[6]

Die keuse van 'n geskikte katalisator word in 'n groot mate deur die soort alkeen (terminaal, intern, reguitketting, vertak of gesubstitueerd) bepaal.[33] Groot verskille bestaan ook in die metatese-aktiwiteit van die verskillende katalisatorsisteme.[6] Faktore soos die verhouding waarin die samestellende katalisatorkomponente voorkom, die bereidingsprosedures (veral in die geval van katalisatore op ondersteuningsmateriale soos byvoorbeeld Al_2O_3), die volgorde van vermenging van die verskillende katalisatorkomponente en die reaksietydperk voor die byvoeging van die alkeen (in gevalle waar die alkeen laaste bygevoeg word) sal 'n belangrike invloed op die aktiwiteit van 'n spesifieke katalisatorsisteem hê.[6]

Metatesekatalisatore kan redelik selektief wees, maar dikwels word die selektiwiteit beïnvloed deur newereaksies soos dubbelbindingisomerisasie, oligomerisasie, polimerisasie en alkilering van aromatiese oplosmiddels.[33,34] Hierdie newereaksies kan egter redelik goed geïnhibeer word as die volgende voorsorgmaatreëls getref word:

(1) Die keuse van die geskikste katalisatorsisteem vir die bepaalde metatesereaksie.

(2) 'n Lae reaksietemperatuur.

(3) 'n Kort reaksietyd.

(4) Die gebruik van 'n oplosmiddel wat alkileringsreaksies onderdruk.

(5) Die selektiewe vergiftiging van aktiewe punte betrokke by newereaksies.[35]

In die verdere bespreking van metatesekatalisatore sal aandag gegee word aan homogene en heterogene metatesekatalisatore. Daar sal egter hoofsaaklik gekonsentreer word op heterogene katalisatorsisteme en in die besonder reniumbevattende metatesekatalisatore.

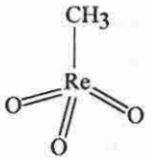
3.2 Homogene katalisatorsisteme

Weens die goeie herhaalbaarheid van resultate en maklike identifisering van aktiewe komplekse geniet homogene katalisatorsisteme baie aandag op akademiese gebied, veral om meer lig te werp op die meganisme van metatese.[32]

Alhoewel daar 'n wye verskeidenheid van homogene metatesekatalisatorsisteme bekend is, is die belangrikste van hierdie sisteme die Mo-, W- en Re-verbindings tesame met 'n kokatalisator, gewoonlik 'n organometaal- of hidriedderivaat van Groep I, II, III of IV.[10,36] Die meeste homogene metatesekatalisatore is gebaseer op wolfram.[36] Wolframkatalisatore is veral geskik vir die metatese van interne alkene en die ROMP van sikloalkene. 'n Goeie voorbeeld van 'n aktiewe wolframkatalisatorsisteem is WCl_6/SnR_4 wat besonder geskik is vir die metatese van alkene soos hekseen, norborneen en metieloleaat.[6] Molibdeenkatalisatore aan die ander kant is weer besonder effektief vir die metatese van terminale alkene en minder geskik vir bogenoemde reaksies.[6] Katalisatorsisteme afgelei van hoë valente Mo-verbindings is baie minder effektief as dié afgelei van soortgelyke W-verbindings. Katalitiese aktiwiteit kan egter in 'n aantal Mo-sisteme geïnduseer word, deur behandeling met NO-gas voor die byvoeging van die kokatalisator. 'n Goeie voorbeeld hiervan is die $MoCl_3(PhCO_2)_2$-$Me_3Al_2Cl_3$-sisteem wat na behandeling met NO 60% omsetting van 1-penteen na 4-okteen lewer in vergelyking met die 0.8% voor NO-behandeling.[2]

Homogene Re-katalisatorsisteme is baie minder effektief as W- en Mo-sisteme. Daar bestaan egter wel 'n aantal aktiewe homogene Re-bevattende metatesekatalisatore waarvan $ReCl_5$ so 'n voorbeeld is. $ReCl_5$ is veral 'n geskikte katalisator vir die ROMP van norborneen om cis-polimere as hoofproduk te vorm.[6] 'n Ander voorbeeld is die $ReCl(CO)_5/EtAlCl_2$ sisteem wat geskik is vir die metatese van asikliese alkene by temperature hoër as 90 °C.[6]

'n Katalisator wat tans besonder aandag geniet is metieltrioksorenium (MTO).[37] Dié katalisator word verkry tydens die reaksie tussen Re_2O_7 en $Sn(CH_3)_4$.[37]



MTO beskik oor uitsonderlike katalitiese eienskappe en alhoewel dit meesal deel uitmaak van 'n heterogene sisteem, is daar tog 'n aantal homogene toepassings van die verbinding en sy hoër afgeleides ($RReO_3$, R = alkiel, ariel).[37] Die sisteem MTO/R_nAlCl_{3-n} (R = CH_3, C_2H_5, n = 1, 2) is bv. besonder aktief in die metatese van 2-penteen by kamertemperatuur en ewewig in die sisteem word binne 5 minute verkry.[37] Hoër afgeleides van MTO is ook besondere goeie ROMP-katalisatore.[37]

3.3 Heterogene Katalisatorsisteme

In die literatuur word 'n groot verskeidenheid van metale en metaalkomplekse gerapporteer wat as aktiewe heterogene metatesekatalisatore kan optree.[38] Hierdie verskillende katalisatorsisteme kan in die volgende tabel saamgevat word:

Verbindings	*Oksiede*	*Sulfiede*	*Karboniele*
Metaal	Mo W Re		Mo
	V Sn Te	Mo	
	Nb Ta La		W
	Ru Os Ir	W	
	Rh Sr Ba		Re

Die oksiede en karboniele van molibdeen, renium en wolfram vertoon die grootste metatese-aktiwiteit[7] terwyl die res van die metaalverbindings baie minder effektief is.[36] Re_2O_7 op Al_2O_3 kan veral uitgesonder word weens die feit dat dié sisteem alreeds by kamertemperatuur aktief is terwyl meeste ander sisteme hoë temperature en drukke benodig vir metatese-aktiwiteit.[1,38]

As draermateriale word Al_2O_3 en SiO_2 die mees algemeenste gebruik.[36] Behalwe hierdie twee oksiede kan die van Th, Zr en Ti, die fosfate van Al, Zr, Ti, Mg en Ca asook die gemengde oksiede van sommige van bogenoemde metale ook as draermateriale ingespan word.[36]

Heterogene katalisatore word normaalweg berei deur vermenging van die droë komponente, ko-presipitasie of impregnasie.[36] Impregnasie is veral geskik vir verbindings wat ontbind by hoë temperature. 'n Goeie voorbeeld hiervan is die impregnasie van Al_2O_3 met 'n waterige oplossing van NH_4ReO_4 om Re_2O_7 op Al_2O_3 te vorm. 'n Ander tegniek is waar Re_2O_7 direk op Al_2O_3 gesublimeer kan word.[36]

Heterogene sisteme benodig meestal aktivering voor gebruik. Die aktiveringsprosedures behels gewoonlik die verhitting van die katalisatorsisteem by temperature van ± 500 °C in die teenwoordigheid van 'n inerte gas.[2,9] Die hoë temperature veroorsaak 'n chemiese interaksie tussen die katalisatorkomponente terwyl polêre materiaal wat moontlik die katalisatoroppervlak kan vergiftig desorpsie ondergaan.[1,36] Gekontroleerde behandeling van metaaloksiedkatalisatore na aktivering met gasse soos CO en H_2 kan die aktiwiteit en selektiwiteit van die katalisatore verder verhoog.[2,39]

Die aktiwiteit van sekere metaaloksiedkatalisatore kan ook verhoog word deur die byvoeging van alkali- en alkali-aardmetale of deur behandeling met anorganiese- en organiese sure (bv. HCl of asynsuur).[36] Die insluiting van verskeie bymiddels in die reagensmengsel kan ook 'n effek hê op omsetting en aktiwiteit.[36] Die byvoeging van chelaatvormende polialkene tot 'n propeenvoer oor 'n WO_3/SiO_2-katalisatorsisteem het gelei tot 'n verkorte induksieproses en verhoogde aktiwiteit. Dié verhoogde aktiwiteit is toegeskryf aan 'n toename in aktiewe punte as gevolg van 'n moontlike verandering deur die polialkene in die energievlakverspreiding van die WO_3-kerne of die verskaffing van H-atome deur die polialkene terwyl hulle dehidrogeneer na aromate.[36]

Heterogene katalisatore kan oor 'n wye temperatuurgebied aktief wees, maar die optimum temperatuur vir maksimale aktiwiteit word bepaal deur die tipe ondersteuningmateriaal en die katalisatorsisteem.[2] Molibdeen- en wolframoksiedkatalisatore vereis hoër temperature vir metatese-aktiwiteit as die ooreenstemmende wolfram- en molibdeenheksakarbonielkatalisatore. Katalisatore met SiO_2 as draermateriaal benodig ook hoër temperature in vergelyking met Al_2O_3-gebaseerde katalisatore, maar hulle het die voordeel dat weens die hoë temperature die katalisatore baie meer bestand is teen vergiftiging deur polêre groepe.[2]

Tydens gebruik deaktiveer heterogene sisteme gewoonlik en is regenerering nodig. In die geval van oksiedkatalisatore kan herhaling van die aktiveringsprosedure met 'n gekontroleerde hoeveelheid O_2, ou kooks wat op die katalisator gevorm het en die aktiwiteit van die sisteem verlaag, verwyder.[36] Hierdie regenereringsprosedure kan 'n aantal kere herhaal word, met slegs 'n klein afname in die aktiwiteit van die katalisatorsisteem.[1]

3.4 Reniumbevattende heterogene katalisatorsisteme

Re_2O_7 op 'n draermateriaal soos byvoorbeeld Al_2O_3 is 'n baie bekende en hoogs aktiewe heterogene metatesekatalisatorsisteem. Daar bestaan egter ook ander heterogene reniumsisteme wat goeie metatese-aktiwiteit vertoon en wat kortliks hieronder bespreek sal word.

3.4.1 Metieltrioksorenium

Metieltrioksorenium (CH_3ReO_3, MTO) asook hoër afgeleides ($RReO_3$, R = alkiel, ariel) neergelê op 'n gekalsineerde suur metaaloksied soos $SiO_2.Al_2O_3$ of Nb_2O_5 is 'n aktiewe metatesekata= lisator.[1,37,40,41] Die MTO/$SiO_2.Al_2O_3$-sisteem is veral geskik vir die selfmetatese van allielhaliede, eters, silane, onversadigde karboksilate en -nitriele asook die etenolise van interne alkene.[37]

MTO/$SiO_2.Al_2O_3$ is alreeds baie aktief by kamertemperatuur. Vrye MTO bly stabiel op die draermateriaal onder hoë vakuum en by temperature laer as 150 °C.[37] Hoër temperature lei egter tot ontbinding van MTO na eteen en metaan. Die sisteem ontbind ook baie vinnig na metaan, eteen en ReO_4^- op gehidrateerde draers, wat die vooraf kalsinering van die draermateriaal noodsaaklik maak.

3.4.2 Reniumchloriedkomplekse

Anorganiese chlorokomplekse soos K_2ReCl_6 en Re_2Cl_{10} kan as voorgangers vir die bereiding van bifunksionele heterogene katalisatore gebruik word. Hierdie komplekse op draermateriale soos $SiO_2.Al_2O_3$ en Al_2O_3 vertoon goeie metatese-aktiwiteit by kamertemperatuur.[42] In die teenwoor= digheid van SnR_4-verbindings is die sisteme ook geskik vir die metatese van alkene met funksionele groepe soos metieloleaat.[42] Die metatese-aktiwiteit van die sisteme word meestal oortref deur die isomerisasie-aktiwiteit. 'n Mate van alkilering vind ook plaas. Laasgenoemde twee reaksies vind waarskynlik plaas weens die chlorinering van die draer en/of Re-kerne.[42]

3.4.3 Re_2O_7 as metatesekatalisator

Soos alreeds genoem is Re_2O_7 op Al_2O_3 'n besondere goeie metatesekatalisator weens die feit dat die metatesereaksie uitgevoer kan word by temperature wat wissel vanaf kamertemperatuur tot en met 100 °C met die reagerende alkeen in die gas- of vloeistoffase.[2,6,43] Hierdie katalisator= sisteem, onder geskikte reaksiekondisies, kan die metatese van 'n beide terminale en interne alkene teweegbring.[44]

Re_2O_7/Al_2O_3 is ook een van die min sisteme geskik vir die metatese van alkene met heteroatoom funksionele groepe.[12,45] Die sisteem in die teenwoordigheid van $SnMe_4$ kataliseer byvoorbeeld die kometatese van onversadigde vetsuuresters met eteen om korterkettingprodukte met terminale dubbelbindings te produseer.[45]

$$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOCH_3 \;+\; CH_2{=}CH_2$$

$$\Downarrow\Uparrow$$

$$CH_2{=}CH(CH_2)_7CH_3 \;+\; CH_2{=}CH(CH_2)_7COOCH_3$$

Behalwe bogenoemde reaksie kan die $Re_2O_7/Al_2O_3/SnMe_4$-sisteem ook die metatesereaksies van die volgende alkene kataliseer:

(1) onversadigde ketone[12]

$$2\ CH_2{=}CH(CH_2)_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3 \rightleftharpoons CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}(CH_2)_2CH{=}CH(CH_2)_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3 + CH_2{=}CH_2$$

(2) halogeenbevattende alkene[12]

$$2\ CH_2{=}CHCH_2Br \rightleftharpoons BrCH_2CH{=}CHCH_2Br + CH_2{=}CH_2$$

en

(3) onversadigde eters[12]

$$2\ CH_2{=}CHCH_2OC_2H_5 \rightleftharpoons C_2H_5OCH_2CH{=}CHCH_2OC_2H_5 + CH_2{=}CH_2$$

3.4.3.1 Die rol van Al_2O_3 in die vorming van die aktiewe Re_2O_7/Al_2O_3-katalisatorsisteem

Die tipe draermateriaal speel 'n bepalende rol in die aktiwiteit van die Re_2O_7-katalisatorsisteem.[46] Daar bestaan 'n duidelike verband tussen die metatese-aktiwiteit van Re_2O_7-katalisatore en die Brønsted-suurgeaardheid van die draermateriaal.[26,46] Al_2O_3 word algemeen as draermateriaal vir die Re_2O_7-katalisator gebruik[47] en die suurkarakter van Al_2O_3 speel dus 'n baie belangrike rol in die vorming van die aktiewe sisteem.

Aluminas word algemeen gebruik as aktiewe katalisatore en katalisator-draermateriale.[47] In industriële prosesse word Al_2O_3 gewoonlik as ondersteuning vir oksiede, gemengde oksiede, oorgangsmetale en edelmetale aangewend.[6,47]

Verskeie vorme van Al_2O_3 kom voor, maar die η- en γ-fases is egter van die grootste katalitiese belang, weens hul groot oppervlak en redelike stabiliteit oor die temperatuurgebied van belang vir meeste katalitiese reaksies.[47,47,49] η-Al_2O_3 word gewoonlik verkry deur termiese dehidrasie van AlO(OH) by 400 °C terwyl γ-Al_2O_3 vanuit die dehidrasie van $Al(OH)_3$ berei word.[48]

Beide ondersteuningsmateriale beskik oor 'n kristalraamwerk met 'n geringe tetragonale versteuring wat die beste waarneembaar is in η-Al_2O_3.[47,49] In die kristalraamwerk van Al_2O_3 bestaan die suurstofraamwerk uit 'n diggepakte kubiese rangskikking van suurstoflae.[48] Die Al^{3+}-katione kan in twee tipes gapings in die suurstofraamwerk inpas nl. oktahedries (omring deur 6 suurstofatome) en tetrahedries (omring deur vier suurstofatome).[47,49] Die katione sal egter by voorkeur oktahedriese punte beset.[48]

Volgens die model van Knözinger en Ratnasamy[47,50] is vyf tipes OH-konfigurasies moontlik op die ideale oppervlaklaag van Al_2O_3 nl.[1,49]

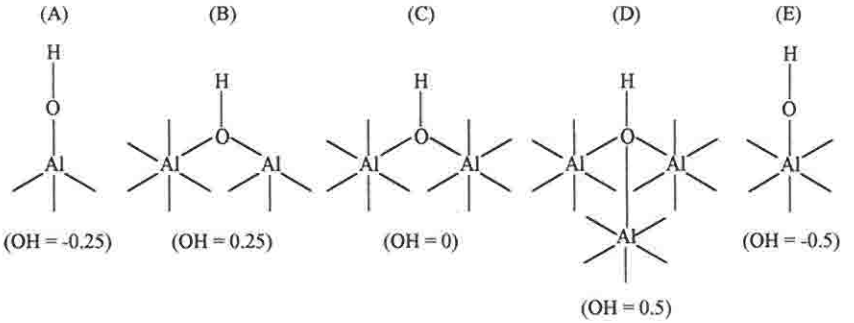
(1) 'n terminale OH-groep gekoördineer aan 'n enkele tetrahedrale Al^{3+}-ioon (A),

(2) 'n brug OH-groep geheg aan 'n tetrahedriese en oktahedriese katioon (B),

(3) 'n brug OH-groep wat twee katione in oktrahedriese posisies verbind (C),

(4) 'n brug OH-groep gekoördineer aan 3 katione in oktahedriese posisies (D)

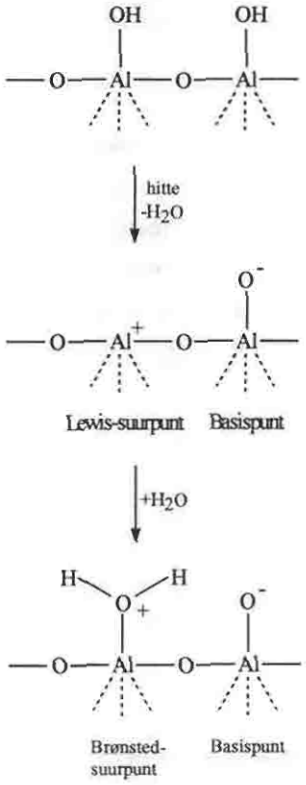
(5) en in die geval van oop katioonposisies, is dit ook moontlik vir 'n vyfde OH-groep om aan 'n enkele katioon in 'n oktahedriese posisie te koördineer (E).[47,51]



Knözinger en Ratnasamy[50] het ook die netto lading by die OH-groepe bepaal (aangedui in bogenoemde figuur).[47,51] Volgens hierdie netto ladings word verwag dat die brug OH-groep gekoördineer aan drie katione in oktahedriese posisies (D) die grootste Brønsted-suurgeaardheid sal besit aangesien die verwydering van 'n proton vanaf die groep die kleinste negatiewe lading sal laat.[48]

Deur piridienadsorpsie eksperimente is aangetoon dat die suurpunte op Al_2O_3 van die Lewis-tipe is.[52] Daar is wel Brønsted-suurpunte op Al_2O_3, maar die punte is baie swak.[52]

Die suur- en basiese punte op Al_2O_3 kan as volg aangedui word:

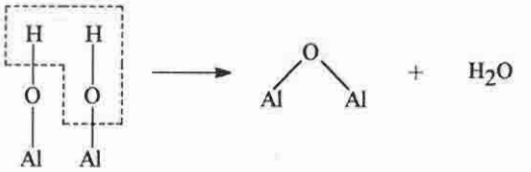


Die Lewis-suurpunt kan beskou word as 'n onvolledige gekoördineerde aluminiumatoom, gevorm tydens dehidrasie en die swak Brønsted-suurpunt as 'n Lewis-suurpunt wat vog geabsorbeer het. Die basiese punt kan as 'n negatiewe suurstofatoom beskou word.[33,47]

Aangesien katalitiese aktiwiteit van die ondersteuningmateriaal eers ontwikkel by temperature bokant 300 °C terwyl Lewis-suur- en basiesepunte alreeds vorm by temperature onder 300 °C is tot die gevolgtrekking gekom dat dié punte nie in katalitiese reaksies kan optree as aktiewe punte nie.[47] Sekere konfigurasies met lae waarskynlikheid kan egter ontwikkel tussen 300 en 400 °C wat egter oor die eienskappe gunstig vir katalitiese aktiwiteit beskik.[47] Hierdie konfigurasie kan beskou word as 'n gespanne Al-O-Al-brugbinding en 'n Al-atoom met 'n

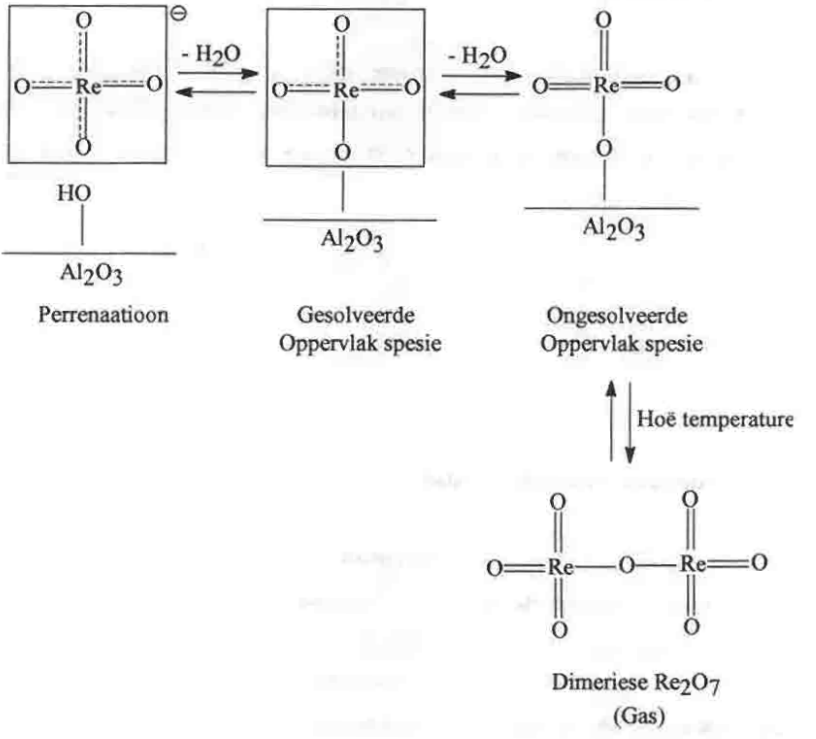
elektrontekort by of naby die brug.[48]

Die Al-O-Al-binding word redelik gemaklik gevorm tydens aanvanklike dehidroksilasie, maar soos die afstand tussen OH-groepe toeneem met toenemende dehidroksilering word die versteuring van die Al-O-Al-binding al hoe groter en lei gevolglik tot 'n toename in suursterkte.[33]



3.4.3.2 Struktuur van Re_2O_7 op Al_2O_3

Re_2O_7 word normaalweg op die draermateriaal neergelê as 'n waterige oplossing van NH_4ReO_4.[1] M.b.v. IR- en Raman-studies het Hardcastle *et al.*[53] vasgestel dat Re_2O_7 as 'n ReO_4^-(aq)-spesie in die waterige oplossing teenwoordig is.[53] Hierdie ioon reageer daarna met die Al_2O_3-oppervlak deur verplasing van 'n oppervlak OH-groep om sodoende via 'n suurstofbrug aan die Al_2O_3 oppervlak te adsorbeer ($[ReO_4^-]_{ads}$ spesie).[53,54,55] In 'n waterige omgewing is $[ReO_4^-]_{ads}$ die enigste stabiele Re_2O_7-spesie teenwoordig.[56] Tydens dehidrasie van die oppervlak word die geadsorbeerde water van die oppervlak verwyder om 'n ongesolveerde $[ReO_4^-]_{ads}$-spesie te vorm, wat oor die vermoë beskik om by hoë kalsineringstemperature van die oppervlak te diffundeer as die dimeriese Re_2O_7 in die gasfase.[53] Al bogenoemde reaksies is egter omkeerbaar.[1,53]



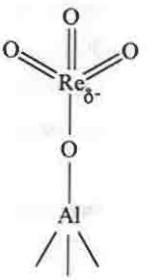
In Raman en IR-studies uitgevoer deur Vuurman *et al.*[56] is bevind dat twee Re_2O_7-spesies na dehidrasie op die Al_2O_3-oppervlak voorkom. Die eerste spesie is waargeneem by alle Re_2O_7-beladings terwyl die tweede spesie net by hoër Re_2O_7-beladings voorkom.[57] Uit die Raman- en IR-studies kon afgelei word dat altwee die spesies oor 'n tetrahedriesgekoördineerde reniumkern beskik met drie terminale Re=O-bindings en een brug Re-O-Al-brugbinding (C_{3v}-simmetrie).[56,57] Die terminale Re=O-bindings van die twee Re_2O_7-spesies verskil egter effens weens 'n verskil in die Re-O-Al-brugbindings sterkte. TPR-studies het aangetoon dat die Re-O-Al-bindings sterkte afneem met toenemende Re_2O_7-belading sodat die tweede Re_2O_7-spesie oor 'n swakker Re-O-Al-binding beskik.[56] Daar is ook gevind dat 'n verband bestaan tussen die swakker Re-O-Al-binding van die tweede Re_2O_7-spesie en die Brønsted-suurgeaardheid wat ontwikkel op Al_2O_3 by hoë Re_2O_7-beladings (≥ 6 % Re_2O_7).[56] Aangesien Al_2O_3 slegs oor Lewis-suurpunte en geen Brønsted-suurpunte beskik nie, word die Brønsted-suurpunte met die tweede Re_2O_7-spesie geassosieer.[56,57]

Twee moontlike koördinasiepunte vir die koördinasie van die suurproton is die terminale Re=O-suurstofatoom of die brug suurstofatoom tussen Re en Al.[56] Die proton koördineer egter nie aan die terminale Re-O-suurstof nie weens die besondere kort Re=O-bindingslengte ('n hoë simmetriese strekvibrasie van 1015 cm^{-1}). Enige koördinering aan dié suurstof sou tot 'n swakker Re=O-binding gelei het.[56] Die proton koördineer dus aan die gebrugde suurstofatoom tussen Re en Al, wat dan ook lei tot die swakker Re-O-Al bindingssterkte. Die koördinering van die proton aan dié suurstof is ook voorgestel deur Turek *et al.*[57] in 'n model wat die vorming van Brønsted-suurpunte by hoër Re_2O_7-beladings verklaar.

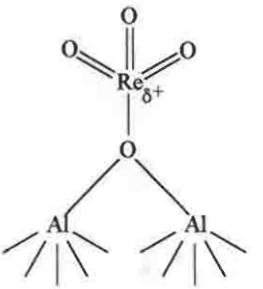
Soos alreeds aangedui kan vyf tipes OH-groep op γ-Al_2O_3 waargeneem word.[1,51] In die geval van Re_2O_7 op onbehandelde γ-Al_2O_3 reageer ReO_4^--ione by lae Re_2O_7-beladings eerstens met koördinatief onversadigde Al^{3+} oppervlakpunte (Lewis-suurpunte).[1,56,58]



Wanneer al die punte versadig is reageer die ReO_4^--ione by voorkeur met basiese OH-groepe en in 'n mindere mate met die neutrale groepe.[1] ReO_4^--ione wat met basiese OH-groepe gereageer het is elektronegatief gelaai wat die kompleksering van die elektronryke koolstof-koolstofdubbelbinding van 'n alkeen met die Re-kern onwaarskynlik maak. Hierdie ReO_4^--ione sal dus nie aktief in metatese wees nie.[46]



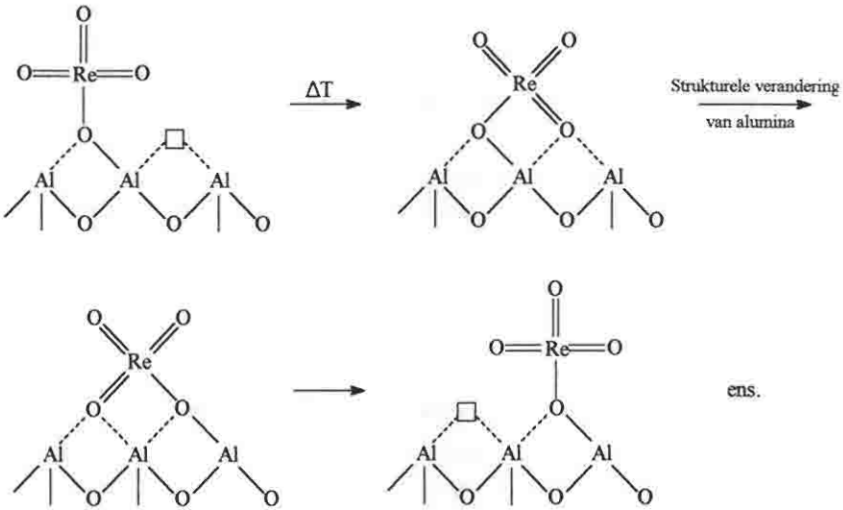
By hoër Re_2O_7-beladings (≥ 6 %) neem die aantal ReO_4^--ione wat met die suur OH-groepe rea= geer toe en dus ook die metatese-aktiwiteit van die katalisator.[2]



Vanuit hierdie kennis aangaande die reaksies tussen ReO_4^--ione en die Al_2O_3 en waargenome Raman- en IR-spektra kon Vuurman *et al.*[56] tot die gevolgtrekking kom dat die eerste van hul voorgestelde twee Re_2O_7-spesies die meer basiese OH-groepe verplaas terwyl die tweede Re_2O_7-spesie die suur OH-groepe verplaas. Aangesien die katalitiese aktiwiteit van die Re_2O_7/Al_2O_3 eksponensieel toeneem vanaf beladings ≥ 6 %[1,50,59] het Vuurman *et al.*[56] voorgestel dat die tweede Re_2O_7-spesie as voorganger van die katalities aktiewe punt optree. Vir die Re_2O_7/Al_2O_3 wil dit dus blyk asof 'n verswakking in die Re-O-Al-binding 'n meer aktiewe Re_2O_7-spesie vorm.[56]

Spronk *et al.*[1] het ook gevind dat die kalsineringsprosedures wat gevolg word tydens aktivering ook die verspreiding van die Re_2O_7 oor die Al_2O_3 kan beïnvloed. Die Re_2O_7-spesie verantwoor= delik vir metatese-aktiwiteit is geheg aan Al_2O_3-punte voorheen beset deur suur OH-punte. Dié

koördinering vind egter net plaas by hoër Re_2O_7 beladings soos alreeds aangedui.[1,56,57] Hoër kalsineringstemperature (tussen 800 en 900 °C) lei egter tot 'n willekeurige verspreiding van die ReO_4^--ione oor alle tipes punte op die Al_2O_3-oppervlak, aangesien Re_2O_7 mobiel raak op die Al_2O_3 by temperature bokant 800 °C. Sodoende word ReO_4^--ione alreeds aan die aktiewe punte noodsaaklik vir metatese-aktiwiteit geheg, selfs by lae Re_2O_7-beladings en verbeter die metatese-aktiwiteit van katalisatore met lae Re_2O_7-belading aansienlik.[1] Die meganisme voorgestel vir hierdie herverspreiding van Re_2O_7-spesies by hoë kalsineringstemperature is soos volg voorgestel:



Hierdie reaksie kan alleenlik plaasvind indien genoegsame energie beskikbaar is vir die breking van Re-O-Al-bindings en as oop koördinasiepunte op die Al_2O_3-oppervlak bestaan.[1] Aan altwee die vereistes word voldoen by hoë kalsineringstemperature. Beskikbare koördinasiepunte wat op die Al_2O_3-oppervlak ontstaan tydens dehidroksilering kan aangeval word deur een van die terminale Re=O-suurstofatome. Sodoende kan beweging van die renium plaasvind terwyl die Al_2O_3 strukturele veranderinge ondergaan tydens die beweging om elektronneutraliteit te handhaaf.[1]

3.5 Verhoging van die metatese-aktiwiteit en selektiwiteit van die Re_2O_7/Al_2O_3-katalisatorsisteem

Katalisatore met 10 tot 20 % Re_2O_7 op γ-Al_2O_3 is aktief en selektief by kamertemperatuur.[60] Renium is egter 'n baie duur verbinding en katalisatore met 'n lae reniuminhoud vertoon minimale metatese-aktiwiteit.[60] Dit is dus noodsaaklik om die aktiwiteit van katalisatore met 'n lae reniuminhoud te verhoog. Die aktiwiteit van die heterogene Re_2O_7-Al_2O_3-katalisatorsisteem kan op vier verskillende wyses verbeter word:

(1) deur die gebruik van ander draermateriale soos byvoorbeeld $SiO_2.Al_2O_3$ in die plek van Al_2O_3,[1]
(2) behandeling van die draermateriaal met 'n fosfaat of B_2O_3,[1]
(3) byvoeging van 'n derde metaaloksied soos MoO_3, V_2O_5 of WO_3 tot die katalisatorsisteem[1,61] en
(4) deur die byvoeging van 'n tetra-alkieltinkokatalisator[1]

Dit is egter nie net noodsaaklik om 'n katalisatorsisteem te ontwikkel wat hoë aktiwiteit vertoon nie, selektiwiteit t.o.v. die primêre metateseprodukte is ook van groot belang.[39] Newereaksies soos isomerisasie en polimerisasie is ongewens vir praktiese toepassings van die metatesereaksie.[39] In dié geval kan selektiwiteit verhoog word deur:

(1) die byvoeging van 'n klein hoeveelheid alkali- of alkali-aardmetale soos bv. $CsNO_3$[39] en
(2) die byvoeging van klein hoeveelhede organiese bymiddels soos esters.[34]

3.5.1 Die invloed van ander draermateriale

3.5.1.1 Silika-alumina ($SiO_2.Al_2O_3$)

$SiO_2.Al_2O_3$, 'n draermateriaal met sterk suureienskappe, word algemeen gebruik as die hoofkomponent van krakingskatalisatore en ander suurgekataliseerde prosesse.[62,63] Tipiese $SiO_2.Al_2O_3$-katalisatore bevat tussen 10 en 12 % Al_2O_3, maar sterk suureienskappe ontstaan selfs

by baie laer Al_2O_3-konsentrasies.[17] Wanneer Re_2O_7 op dié draermateriaal neergelê word, word 'n hoogs aktiewe katalisatorsisteem vir die metatese van normale alkene verkry. Die metatese-aktiwiteit van die $SiO_2.Al_2O_3$-katalisatore is ook aansienlik hoër is as die van Re_2O_7/Al_2O_3-sisteme.[63] In die teenwoordigheid van 'n geskikte kokatalisator is die $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$-sisteem ook besonder aktief vir die metatese van gefunksionaliseerde alkene.[6,62,63]

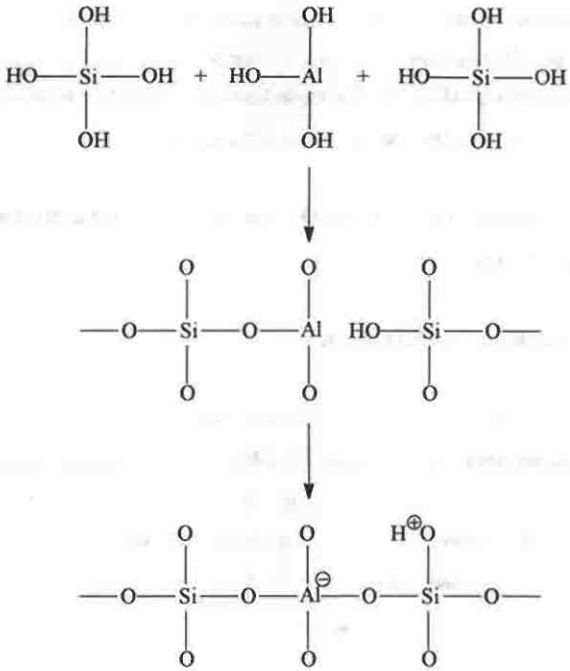
3.5.1.2 Die invloed van $SiO_2.Al_2O_3$ op die metatese-aktiwiteit van 'n Re_2O_7-katalisatorsisteem.

3.5.1.2.1 Die struktuur van $SiO_2.Al_2O_3$

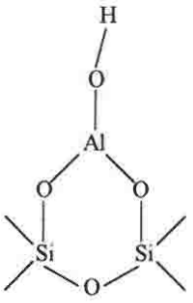
Verskeie metodes word in die literatuur voorgestel vir die bereiding van $SiO_2.Al_2O_3$.[64,65,66,67,68,69,70] Een metode behels die bereiding van 'n poreuse silikahidrojel deur 'n verdunde waterige oplossing van natriumsilikate aan te suur. Nadat die hidrojel gevorm is, word 'n aluminiumsout by die oplossing gevoeg en gehidroliseer.[64,65,70] 'n Oormaat reaktiewe silikajel en 'n lae pH (3 tot 0) begunstig Al-O-Si-bindingvorming eerder as Al-O-Al-bindingvorming. Die resultaat is die vaslegging van Al-ione in die silika-oppervlak.

$SiO_2.Al_2O_3$ kan ook berei word deur die kopresipitasie van SiO_2 en Al_2O_3 om 'n $SiO_2.Al_2O_3$-hidrojel te vorm.[67] Esterhidrolise van $Al(OCH(CH_3)_2)_3$ en $Si(OC_2H_5)_4$ word ook gebruik in die vervaardiging van suiwer $SiO_2.Al_2O_3$'s.[68,69]

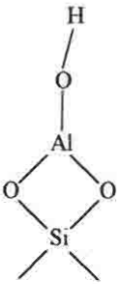
Die sterk suureienskappe van $SiO_2.Al_2O_3$ word toegeskryf aan die vervanging van $Si^{+4}O_4$-tetrahedra met $Al^{+3}O_4$-tetrahedra. 'n Al-atoom beskik slegs oor 3 valenselektrone teenoor die 4 van Si en deur vervanging van laasgenoemde deur Al in die tetrahedra ontstaan 'n netto negatiewe lading wat geneutraliseer moet word deur byvoorbeeld 'n proton.[48,56,67]



Voor die byvoeging van 'n Al-sout soos $AlCl_3$ is daar slegs geïsoleerde geminale en visinale OH-pare teenwoordig op die gedehidroksileerde silikajeloppervlak.[71] Die reaksie van bv. $AlCl_3$ met die silikajeloppervlak lei tot die verplasing van twee OH-groepe deur elke $AlCl_3$-verbinding om twee tipes AlCl-groepe te vorm. Die eerste AlCl-groep word gevorm deur die verplasing van 'n visinale paar OH-groepe. Gevolglike hidrolise lei tot die vorming van die eerste tipe AlOH-groep (A) teenwoordig op $SiO_2.Al_2O_3$ Die ander tipe AlCl-groep word gevorm deur verplasing van 'n geminale paar OH-groepe. Gevolglike hidrolise lei tot die vorming van die tweede tipes AlOH-groep (B).[71]

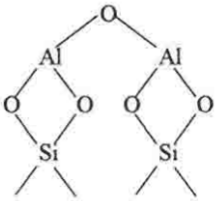


(A)

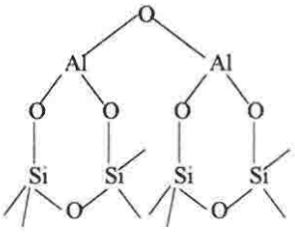


(B)

Gedurende hoë temperatuurdehidrasie reageer die AlOH-groepe met mekaar om waar moontlik Al-O-Al-bindings te vorm. Hierdie kondensasiereaksie vind gewoonlik plaas tussen soortgelyke AlOH-groepe wat direk oorkant mekaar in aangrensende rye op die oppervlak geleë is.[71] Twee tipes Al-O-Al-brûe is sodoende op die oppervlak moontlik. Die eerste tipe, die sogenaamde α-punte word gevorm tydens die reaksie tussen geminale AlOH-groepe terwyl β-punte tussen visinale AlOH-groepe gevorm word.[71] Weens die gespanne struktuur van α-punte is die Al-ione baie meer blootgestel as in β-punte en sal daarom ook sterker suurpunte verteenwoordig. Die aantal α-punte op die $SiO_2.Al_2O_3$-oppervlak is egter aansienlik minder as die aantal β-punte, juis weens die feit dat die punte baie moeiliker as β-punte gevorm word.



α-punt



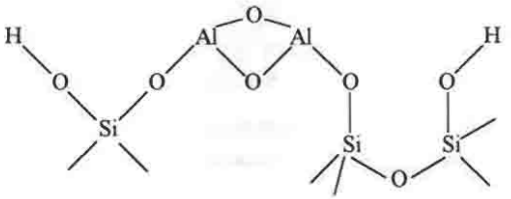
β-punt

Hierdie α- en β-punte is identies aan die sogenaamde foutiewe punte teenwoordig op Al_2O_3 na hoë temperatuur dehidroksilasie.[71]

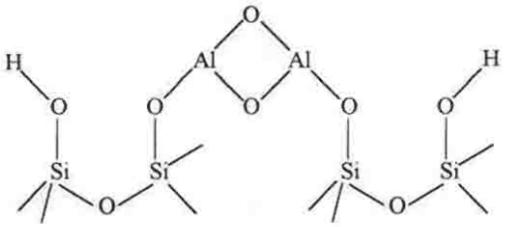
Die ioniese karakter van die α-punte speel moontlik 'n belangrike rol in die inisiëring van koolwaterstofreaksies deur die vorming van ioniese intermediêre.[71] Dieselfde punte is ook in staat om HCl en waarskynlik ook ander H-donors, te chemisorbeer om sodoende H-gebonde OH-groepe te vorm wat as katalities aktiewe protonsure kan optree.[71] Die β-punte beskik oor swakker ioniese karakter as α-punte maar vertoon soortgelyke katalitiese en adsorpsie-eienskappe.[71] Die β-punte sal waarskynlik makliker aan reaksies deelneem waar die omkeerbare vorming en breking van die suurstofbinding betrokke is soos bv. die omkeerbare verwydering van 'n proton of hidried van 'n organiese molekule en gepaardgaande donering van die waterstof aan of die oksied of 'n Al-atoom.[71] Die rede hiervoor is waarskynlik die struktuur van β-punte wat baie minder gespanne is as die van α-punte.[71]

Ander Al-O-Al-brugbindings wat ook op die $SiO_2.Al_2O_3$-oppervlak kan voorkom is:[71]

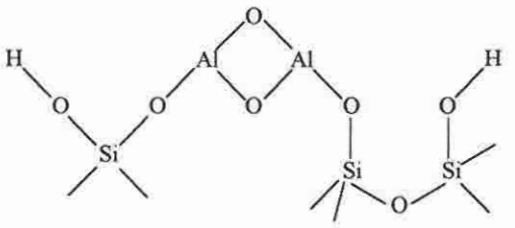
1) γ_1-punte: dubbel suurstofbrugbindings tussen 'n visinale Al-OH-paar in een ry en 'n geminale paar in 'n aangrensende ry,



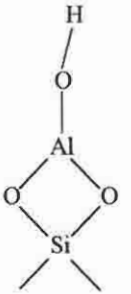
2) γ_2-punte: dubbel suurstofbrugbinding tussen visinale AlOH-pare in aangrensende rye,



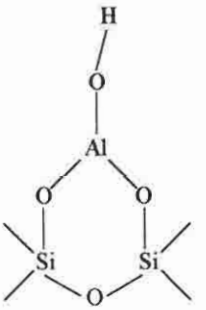
3) γ_3-punte: dubbele suurstofbrugbinding tussen 'n geminale en visinale AlOH-pare in dieselfde ry,



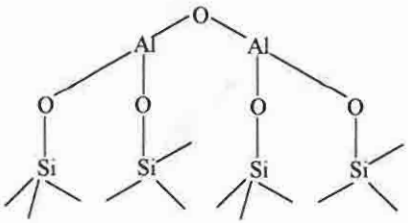
4) δ_1- punte: 'n ongebrugde Al-atoom gebind aan 'n geminale paar suurstofatome,



5) δ_2-punte: 'n ongebrugde Al-atome gebind aan 'n visinale paar suurstofatome en



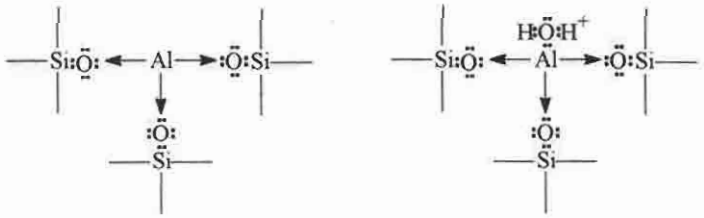
6) ϵ-punte - 'n enkel suurstofbrug tussen Al-atome elk gebind aan twee nie-gekoppelde Si-atome in aangrensende rye.



As die oorspronklike silikajel voor bereiding van die $SiO_2.Al_2O_3$, gedroog is by temperature bokant 800°C om sodoende alle visinale OH-groepe te verwyder sal die gevolglike vorming van β-, γ- en δ_2-punte nie moontlik wees nie en sal slegs α- en δ_1-punte op die $SiO_2.Al_2O_3$-oppervlak teenwoordig wees.[71] Die meeste ϵ-punte verdwyn van die $SiO_2.Al_2O_3$-oppervlak direk na bereiding terwyl die draer nog warm is.[71]

3.5.1.3 Aard van die suurpunte op $SiO_2.Al_2O_3$

Die primêre suurpunte op $SiO_2.Al_2O_3$ is van die Lewis-tipe gesentreer op 'n aktiewe oppervlak Al-atoom. Brønsted-suurgeaardheid ontstaan deur 'n "tweede orde"-interaksie tussen 'n molekuul (bv. water) gechemisorbeer op die Lewis-punt en 'n nabygeleë OH-oppervlakgroep. Die OH-groep en die chemisorbeerde molekule heg deur waterstofbinding en die sterkte van die interaksie tussen die twee molekule word bepaal deur afstand, die aard van die chemisorbeerde molekule en hoe sterk die invloed van die suurpunt op die chemisorbeerde molekule is.[14,33,71]



Lewis-suurpunt Brønsted-suurpunt

Daar is ongeveer gelyke hoeveelhede Lewis- en Brønsted-suurpunte op $SiO_2.Al_2O_3$. Hierdie verspreiding word egter gewysig wanneer water geadsorbeer word, aangesien die aantal

Brønsted-suurpunte dan aansienlik toeneem weens die groter besikbaarheid van OH-groepe om waterstofbindings met chemisorbeerde molekule te ondergaan.[71]

Xiaoding *et al.*[9,26,46,63] het 'n maksimum metatese-aktiwiteit waargeneem vir 'n $SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem met 25 % Al_2O_3 [$SiO_2.Al_2O_3$ (HA)].[26,46,63] Hierdie $SiO_2.Al_2O_3$ het ook die hoogste Brønsted-suurgeaardheid vertoon van alle $SiO_2.Al_2O_3$'s wat deur Xiaoding *et. al.*[26,46,63] ondersoek is.

Twee tipes OH-groepe op $SiO_2.Al_2O_3$ gee aanleiding tot die Brønsted-suurgeaardheid.[1,26,63] Die eerste tipe OH-groep is gebind aan silikon terwyl die tweede groep, 'n brug OH-groep, gebind is aan silikon en aluminium.[1,63] Laasgenoemde OH-groep is meer elektropositief (weens die Lewis-suurgeaardheid van die omgewing) en beskik dus ook oor die sterkste Brønsted-suurgeaardheid.[1,63] Gedurende die aktivering van die katalisatorsisteem heg ReO_4^--ione aan die punte voorheen beset deur brug OH-groepe.[1,63] Dié reaksie van die ReO_4^--ione lei tot die vorming van elektropositiewe reniumkerne, wat redelik gemaklik met elektronryke koolstof-koolstofdubbelbindings van alkene sal reageer, selfs by lae Re_2O_7-beladings.[1,63] So byvoorbeeld sal 'n $SiO_2.Al_2O_3$-katalisator met slegs 0.25 % Re_2O_7 betekenisvolle metatese-aktiwiteit vertoon terwyl dieselfde lae belading Re_2O_7/Al_2O_3-katalisator onaktief vir metatese is.[62]

Hoewel die aktiwiteit van die Re_2O_7-$SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem toeneem met toenemende Re_2O_7-belading lei dit ook tot 'n afname in die stabiliteit van die katalisatorsisteem en nie, soos in die geval van Al_2O_3, tot 'n verhoging in stabiliteit nie. Volgens Spronk[1] is die oorsaak van dié verskynsel die vorming van onaktiewe driedimensionele trosverbindings i.p.v. ReO_4^--monomere soos in die geval van lae Re_2O_7-beladings. Die trosverbindings word gevorm deur die elektroniese interaksie tussen reniumione en die suurstofione gebonde aan aangrensende reniumspesies.[1] Aangesien geen trosvorming plaasvind op γ-alumina nie, is dit waarskynlik dat die trosverbindings voorkom op die SiO_2-gedeelte van $SiO_2.Al_2O_3$.[1]

Die feit dat die hoogste aktiwiteit vir $SiO_2.Al_2O_3$-ondersteunde katalisatore gevind word by lae konsentrasies van die Re_2O_7-katalisator toon aan dat dié tipe katalisatorsisteem 'n aantrekkingskrag het vir die punte op die sisteem wat dit in staat sal stel om aktiewe

metaalkarbene te vorm.[1,59] Mol en Sibeijn[1] het die gedrag van die sisteem verklaar vanuit die waarneming dat Re_2O_7 mobiel is op $SiO_2.Al_2O_3$ by 'n temperatuur van 550 °C maar nie op Al_2O_3 by dieselfde temperatuur nie. Die Re_2O_7 op die SiO_2-gedeelte van die $SiO_2.Al_2O_3$ koaguleer waarskynlik weens die swak interaksie tussen die Re_2O_7 en die SiO_2. Hierdie gevormde Re_2O_7-trosverbindings is mobiel by 550 °C en beweeg oor die oppervlak totdat punte bereik word waar AlO_4^{5-}-ione aangetref word. 'n Afname in die oppervlak vrye-energie lei dan tot die chemiese transformasie van die trosverbindings na monomere wat oor die Al_2O_3 uitsprei of bind aan enkele AlO_4^{5-}-ione.[1] Die mobiliteit van die Re_2O_7 in dié geval lei dan tot die binding van ReO_4^--ione aan punte waar dit later aktief kan word vir metatese. Dit is waargeneem dat die verskynsel volledig plaasvind by Re_2O_7-beladings vanaf 1 tot 3 % en gedeeltelik by hoër Re_2O_7-beladings. Die hoeveelheid aktiewe punte van 'n $SiO_2.Al_2O_3$-ondersteunde katalisator neem af tot 'n konstante waarde bo ladings van 3 %.[1] Dit is bekend dat die Re_2O_7 op SiO_2, wat ook beskou word as die punte waar trosverbindings voorkom, nie vir metatese aktief is nie.[1] D.w.s hoe hoër die persentasie Re_2O_7 wat teenwoordig is in die trosverbindings hoe laer sal die aktiwiteit vir metatese wees. Dié Re_2O_7-trosverbindings kan egter ook bestaande Re_2O_7-monomere bedek wat moontlik aktiewe katalisatorpunte kon gevorm het en so ook die metatese-aktiwiteit laat afneem.[1]

In ondersoeke na die verhoging van die metatese-aktiwiteit van silika-aluminas met lae Al_2O_3-inhoude (< 25 %) het Sibeijn *et al.*[46] die effek van verdunning van die katalisator met bykomende draermateriaal ondersoek en gevind dat dit 'n aansienlike verhoging in die aktiwiteit van $SiO_2.Al_2O_3$-katalisatore met lae Al_2O_3-inhoude teweeggebring is. Die byvoeging van ekstra draermateriaal het die totale oppervlakarea en dus ook die totale aantal aktiewe suurpunte per eenheidsgewig van die draermateriaal aansienlik verhoog.[46]

Gedurende die kalsinering van die sisteem beweeg 'n gedeelte van die renium vanaf die oorspronklike katalisator na die bykomende draermateriaal en sodoende kan meer ReO_4^--ione dus met geskikte suurpunte reageer.[46] Die beweging van ReO_4^--ione gebonde aan silikonatome is waarskynlik betrokke by die beweging en nie dié gebonde aan aluminiumatome nie.[65] Die gevolgtrekking is gemaak nadat 'n 3 % Re_2O_7/SiO_2-katalisator ook verdun is en 43 % van die totale reniuminhoud na die ekstra draermateriaal beweeg het.[46] 'n Bykomende bewys vir die stelling van Sibeijn *et al.*[46] was geen reniumoordrag vanaf 'n $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem

met 80 % Al_2O_3 tydens verdunning nie.[46]

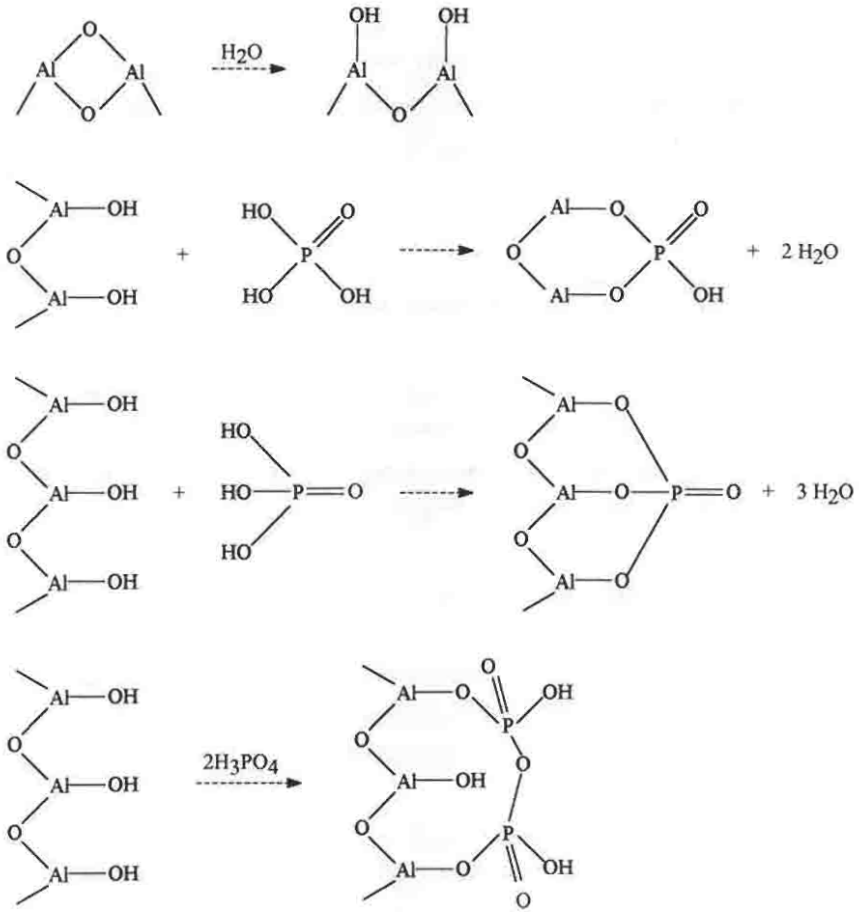
Die byvoeging van 'n derde metaaloksied (MoO_3, WO_3 of V_2O_5) by die $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem verhoog nie die metatese-aktiwiteit soos in die geval van die Re_2O_7/Al_2O_3-katalisator nie.[46] Die byvoeging van 'n derde metaaloksied lei in dié geval eerder tot 'n verlaging in die metatese-aktiwiteit.[63]

3.5.1.4 Die invloed van 'n fosfaatbevattende draermateriaal

Voorafbehandeling van die draermateriaal met 'n fosfaat, gevolg deur die normale behandeling van die Al_2O_3 met 'n waterige NH_4ReO_4-oplossing lei tot 'n fosfaatbevattende katalisatorsisteem met aansienlik hoër metatese-aktiwiteit as die gewone $Re_2O_7/\gamma\text{-}Al_2O_3$ katalisator.[1,72] Gewoonlik word $(NH_4)_2HPO_4$ gebruik in die behandeling van die draermateriaal.[2,72]

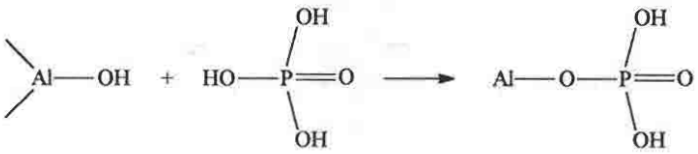
Spronk *et al.*[1,63] het die metatese van propeen met 'n 6 % Re_2O_7/Al_2O_3- en 'n 6 % $Re_2O_7/Al_2O_3.AlPO_4$-katalisatorsisteem bestudeer en gevind dat die fosfaatbevattende katalisator feitlik dubbel die aktiwiteit van die $\gamma\text{-}Al_2O_3$ ondersteunde katalisatorsisteem vertoon het. Hoër metatese-aktiwiteit is ook waargeneem met gefunksionaliseerde alkene soos byvoorbeeld metieloleaat tydens metatesereaksies met PO_4^{3-}-bevattende katalisatorsisteme.[1,63]

Die rede vir die hoër aktiwiteit van die fosfaatbehandelde Al_2O_3 kan waarskynlik toegeskryf word aan die verandering in die suursterkte van die Al_2O_3-oppervlak.[1,14,72] Tydens die behandeling van die $\gamma\text{-}Al_2O_3$ met die fosfaat kan die volgende reaksies plaasvind:[14]



Die vorming van veelvuldige bindings tussen fosfor en die draermateriaal lei tot 'n afname in die aantal beskikbare OH-groepe (Brønsted-suurpunte) en koördinatief onversadigde Al^{3+}-oppervlakpunte (Lewis-suurpunte).[73] Die resultaat is 'n afname in die sterkte van die suurpunte en die suurgeaardheid van die draermateriaal.[73] By lae konsentrasies van die fosfaatverbinding (1 %) vind dié veelvuldige binding baie maklik plaas weens die beskikbaarheid van hoë konsentrasies OH-groepe op die Al_2O_3-oppervlak.[73] Met hoër konsentrasies van die

fosfaatverbinding, vind daar egter reaksies plaas met individuele (geïsoleerde) OH-groepe om enkelbindings te vorm:[73]



Met dié reaksie word die oppervlaksuurgeaardheid van γ-Al_2O_3 waarskynlik verhoog aangesien een suur OH-groep aanleiding gee tot die vorming van twee nuwe suur OH-groepe afkomstig van die fosfaatverbinding.[73] Stanislaus *et al.*[73] het m.b.v. piridienadsorpsie-eksperimente aangetoon dat hierdie nuwe OH-groepe van medium suursterkte is in teenstelling met die sterk suurpunte teenwoordig op die onbehandelde Al_2O_3. Hierdie waarneming is ook deur ander outeurs bevestig. Sibeijn *et al.*[72] het byvoorbeeld waargeneem dat isomerisasie van siklohekseen na metielsiklopenteen aansienlik afgeneem het na PO_4^{3-} byvoeging by hul katalisatorsisteem. Hierdie afname is toegeskryf aan die vergiftiging van die sterk suurpunte deur die PO_4^{3-}-ione aangesien sterk suurpunte noodsaaklik is vir isomerisasie.

Die ReO_4^--ione het skynbaar geen voorkeur vir bepaalde OH-groepe teenwoordig op die fosfaatbevattende draermateriaal nie en reageer dus met die suur OH-groepe gebind aan fosfor alreeds by lae Re_2O_7-beladings.[1] Die gevolg is hoër metatese-aktiwiteit by laer Re_2O_7-beladings.[1,72]

3.5.1.5 $Al_2O_3.B_2O_3$ as draermateriaal

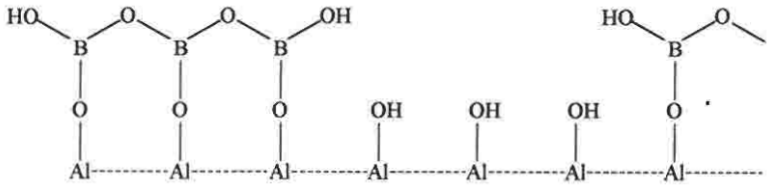
Die modifisering van Al_2O_3 deur die byvoeging van B_2O_3, vorm 'n draermateriaal wat te same met Re_2O_7 'n besonder aktiewe metatesekatalisatorsisteem vorm.[58,74,75] Hierdie katalisatorsisteem openbaar 'n hoër metatese-aktiwiteit en stabiliteit as die konvensionele Re_2O_7/Al_2O_3-katalisatorsisteem asook 'n besondere goeie regenereerbaarheid.[74,75] Die $Re_2O_7/Al_2O_3.B_2O_3$-sisteem se aktiwiteit vergelyk ook goed met die van ooreenstemmende $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteme terwyl dit hoër metatese-aktiwiteit vertoon as $Al_2O_3.AlPO_4$-sisteme met

dieselfde Re_2O_7-beladings.[58,74,75]

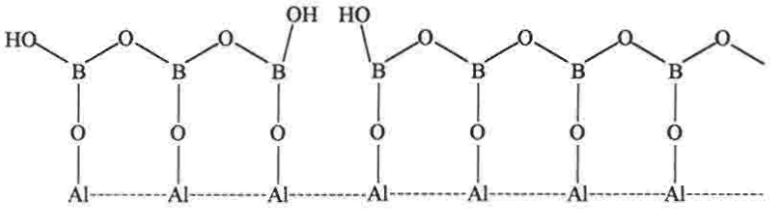
Die draermateriaal word berei deur die vermenging van γ-Al_2O_3 met 'n waterige oplossing van ortoboorsuur om sodoende $Al_2O_3.B_2O_3$ te vorm.[75] Die chemiese samestelling, bereidingsmetode en aktiveringstemperatuur is egter faktore wat die aktiwiteit van die $Re_2O_7/Al_2O_3.B_2O_3$-katalisatorsisteem beinvloed.[75] Xiaoding *et al.*[75] het in hul navorsing van die sisteem gevind dat die aktiefste katalisatorsisteem verkry word deur eerstens B_2O_3 op die Al_2O_3 te plaas gevolg deur Re_2O_7.[75] Alle ander bereidingsmetodes het 'n laer metatese-aktiwiteit vertoon.

Die neerslag van B_2O_3, 'n suuroksied, op die Al_2O_3 lei tot die vorming van sterk suurpunte.[74,75] Hierdie suurpunte is hoofsaaklik Brønsted-suurpunte en met die neerslag van Re_2O_7 op die draermateriaal word 'n hoogs aktiewe metatesekatalisator geskep.[74,75]

Xiaoding *et al.*[75] sowel as Sibeijn *et al.*[58] het gevind dat die aktiwiteit van die $Re_2O_7/Al_2O_3.B_2O_3$-katalisatorsisteem nie noodwendig toeneem met toenemende B_2O_3-belading nie.[75] 'n Katalisator met 15 % B_2O_3 het bv. laer aktiwiteit vertoon as 'n 10 % B_2O_3-katalisator.[75] Xiaoding[75] het die verskynsel toegeskryf aan die vorming van 'n vastestofoplossing of die vorming van metaalboraatverbindings by die hoër B_2O_3-beladings. Sibeijn *et al.*[58] het deur IR-studie waargeneem dat behalwe Al-OH-groepe ook nuwe OH-groepe gebonde aan boor op die Al_2O_3-oppervlak gevorm word wanneer B_2O_3 daarop neergelê word. Deur piridien-adsorpsie IR-studies het Sibeijn *et al.*[58] tot die gevolgtrekking gekom dat B_2O_3 nie aan Lewis-suurpunte heg nie aangesien die hoeveelheid Lewis-suurpunte nie reëlmatig afgeneem het met toenemende B_2O_3-belading nie en het vervolgens voorgestel dat die B_2O_3 heg aan Al-OH-groepe om 'n monolaag van B_2O_3-kettings te vorm met OH-groepe op die eindpunte.



5 % B_2O_3/Al_2O_3



15 % B_2O_3/Al_2O_3

Die voorstelling is verder gestaaf deur die waarneming dat met 'n toenemende B_2O_3-belading (hoër as 5 %) Al-OH-groepe verdwyn het en slegs B-OH-groepe nog waarneembaar was.[58] Die aantal B-OH-groepe neem ook af met toenemende B_2O_3-belading a.g.v. die vorming van lineêre B_2O_3-polimere.[58]

Met die belading van Re_2O_7 op die draermateriaal het Sibeijn *et al.*[58] geen afname in die absorpsieband van die B-OH-groepe waargeneem nie. Die IR-absorbsieband van Al-OH-groepe het egter sterk afgeneem in die geval van lae Re_2O_7-beladings ($\leq$ 5%) wat daarop gedui het dat die aktiewe ReO_4^--groepe met dié OH-groepe gereageer het. Die verskynsel is in teenstelling met gewone Al_2O_3, waar ReO_4^--groepe in lae beladings eerstens met die Lewis-suurpunte reageer.[58] Aangesien Sibeijn *et al.*[58] alreeds vasgestel het dat Lewis-suurpunte nie deur B_2O_3 bedek word nie, het hulle tot die gevolgtrekking gekom dat die teenwoordigheid van B_2O_3 die binding tussen ReO_4^--groepe en Lewis-suurpunte verswak. Sodoende word Al-OH-groepe (suur, basies en neutraal) alreeds by lae Re_2O_7-beladings deur aktiewe ReO_4^--groepe vervang wat lei tot 'n meer

aktiewe katalisatorsisteem as die ooreenstemmende Al_2O_3-sisteem.[58,75] Die kalsineringstempe= ratuur speel ook 'n bepalende rol in die aktiwiteit van die $Re_2O_7/Al_2O_3.B_2O_3$-katalisatorsisteem.[75] Deur temperatuurgeprogrammeerde IR-studies van die draermateriaal en die katalisator het Sibeijn *et al.*[58] vasgestel dat die ReO_4^--groepe voor kalsinering met Lewis-suurgroepe reageer en eers tydens kalsinering OH-groepe vervang.[58,75] In die teenwoordigheid van lae beladings B_2O_3 ($\leq$ 5%) is waargeneem dat daar steeds 'n groot hoeveelheid Al-OH-groepe teenwoordig is wat baie vinniger met die ReO_4^--groepe reageer as die B-OH-groepe. Die vervanging van B-OH-groepe deur ReO_4^--groepe vind eers plaas na langdurige kalsinering (langer as 2 uur) by temperature bokant 550 °C. Die herhidrasie van ReO_4^--groepe wat Al-OH-groepe vervang het, vind ook teen 'n baie vinniger tempo plaas as die vir B-OH-groepe.

Tydens die kalsinering van katalisatore met hoë beladings B_2O_3 (> 10%) kompeteer twee reaksies met mekaar:

$$2\,B{-}OH \rightleftharpoons B{-}O{-}B + H_2O \qquad (1)$$

$$B{-}OH + HReO_4 \rightleftharpoons B{-}OReO_3 + H_2O \qquad (2)$$

Die reaksie van ReO_4^- met B-OH (reaksie 2) vind stadig plaas en dit lei tot 'n verlies van Re_2O_7 aangesien ongereageerde renium redelik vlugtig is. Verder is daar alreeds 'n lae persentasie B-OH-groepe teenwoordig op katalisatore met hoë beladings B_2O_3 wat tydens kalsinering kondenseer (volgens reaksie 1) om feitlik geen OH-groepe op die oppervlak te laat vir substitusie deur ReO_4^- nie.

Vir maksimum metatese-aktiwiteit is dit dus belangrik om 'n katalisatorsisteem te gebruik met 'n lae B_2O_3-belading ('n Al/B-verhouding van 4 tot 10) en 'n lae Re_2O_7-belading (3 tot 6 % Re_2O_7).[74,75]

Die verhoging in die metatese-aktiwiteit van Re_2O_7/Al_2O_3 deur die byvoeging van B_2O_3 kan dus toegeskryf word aan die toename in die suursterkte van die draermateriaal en die verswakking van die bindingssterkte tussen die Lewis-suurpunte en ReO_4^-. [58,74]

3.5.2 Die invloed van 'n derde metaaloksied

Namakura en Echigoya[39] het in hul navorsing gevind dat die katalitiese aktiwiteit van Re_2O_7/Al_2O_3 vir die metatese van normale alkene bevoordeel word deur die byvoeging van 'n derde metaaloksied soos WO_3, MoO_3 en V_2O_5. MoO_3 en WO_3 op Al_2O_3 is op hul eie ook bekende metatese katalisatore, alhoewel hulle nie aktief by kamertemperatuur is nie.[61] V_2O_5 op Al_2O_3 is egter glad nie 'n metatese katalisator nie.[61]

Xiaoding *et al.*[26,61] het in hul ondersoeke van 'n 3 % Re_2O_7/Al_2O_3 katalisator gebruik gemaak wat telkens met verskillende konsentrasies van die derde metaaloksied behandel is. Daar is bevind dat die behandeling van die Re_2O_7/Al_2O_3-sisteem met die metaaloksiede tot 'n verhoging in die Brønsted-suurgeaardheid en metatese-aktiwiteit van die katalisator lei, selfs by lae Re_2O_7-beladings.[26] Optimum M:Re-verhouding (M = Mo,W of V) waarvoor die metatese-aktiwiteit deur 'n maksimum beweeg is vasgestel.[61] In die geval van MoO_3 was dié hoër aktiwiteit waarneembaar tot en met 'n Mo:Re-verhouding van 6, waarna groter hoeveelhede MoO_3, aktiewe Re-punte begin bedek het.

Xiaoding *et al.*[61] het ook in hul navorsing gevind dat die omgekeerde bereiding van die binêre katalisatorsisteem (eerstens die bereiding van 'n MoO_3/Al_2O_3-katalisator gevolg deur behandeling met NH_4ReO_4 om die $MoO_3/Re_2O_7/Al_2O_3$-katalisatorsisteem te vorm) tot laer metatese-aktiwiteit gelei het. Die verskysel is toegeskryf aan die verlies van Re_2O_7 tydens aktivering weens die feit dat daar nie 'n buitenste laag van die tweede metaaloksied is om die Re_2O_7 te beskerm nie.[61]

In hul studie het Xiexian *et al.*[44] gebruik gemaak van verskillende MoO_3/Al_2O_3-katalisatore waarop 3 % Re_2O_7 neergelê is. Hulle het ook bevind dat daar 'n definitiewe verhoging in die metatese-aktiwiteit plaasgevind het met toenemende MoO_3-belading, maar dat die produkverspreiding hoofsaaklik die gevolg was van die hoë isomerisasie aktiwiteit van die MoO_3. Xiexian[44] het 'n tweeledige meganisme voorgestel wat die afsonderlike bestaan van die Re-Al- en Mo-Al-punte beklemtoon het asook hul respektiewelike funksies as aktiewe punte vir metatese- en isomerisasiereaksies. MoO_3 verhoog die suureienskappe van die Al_2O_3, wat lei tot hoër isomerisasie-aktiwiteit en meer interne alkene. Dié interne alkene beskik oor hoër metatese-

aktiwiteit as die terminale alkeen wat as uitgangstof gebruik is. Die resultaat is hoër metatese-aktiwiteit en 'n mengsel van metateseprodukte.

Nakamura *et al.*[76] het ook in hul studie van V_2O_5/(1 %)Re_2O_7/Al_2O_3-katalisatorsisteme gevind dat die metatese-aktiwiteit feitlik verdubbel het, in teenstelling met die Re_2O_7/Al_2O_3-katalisator. Die hoogste aktiwiteit is verkry met 'n 10 % V_2O_5-katalisatorsisteem met 1-hekseen as uitgangstof. Newereaksies soos isomerisasie, dimerisasie en Friedel-Crafts-reaksies tussen die oplosmiddel en alkeen het egter ook verhoog met toenemende V_2O_5-belading. Nakamura[76] het voorgestel dat die verhoogde aktiwiteit die resultaat is van 'n gekombineerde reaksie tussen die twee metaalione en die draermateriaal, waarskynlik 'n verhoging in die positiewe lading op die renium- en aluminiumione weens die induktiewe effek (elektrononttrekkende effek) van die derde metaalioon.

3.5.3 Die invloed van SnR_4

3.5.3.1 Rol as kokatalisator

'n Kokatalisator is 'n verbinding wat, tesame met die katalisator (gewoonlik in homogene sisteme) teenwoordig moet wees om 'n aktiewe metatesekatalisatorsisteem te verkry. Die kokatalisator is gewoonlik 'n organometaal- of metaalhidriedverbinding, maar uitsonderings kom wel voor soos byvoorbeeld $AlCl_3$.[36,59]

Kokatalisatore kan in twee hoofgroepe ingedeel word:[36]

Groep A: Metaalhidriedverbindings (bv. $LiAlH_4$)

Groep B: Organometaalverbindings

1. Organolitiumverbindings (bv. BuLi)
2. Grignard-reagense (bv. BuMgCl)
3. Organoaluminiumverbindings ($C_2H_5AlCl_2$)
4. Organotinverbindings ($SnMe_4$)

Die kokatalisator kan 'n rol speel in:

(1) die inisiëringsstap, deur die metaalkarbeenkompleks te genereer;[59]
(2) die propageringstap, deur die opwekking van 'n optimale oksidasietoestand[39] en
(3) die termineringstap, deur die aktiewe kompleks te stabiliseer .[39,59]

In die geval van die Re_2O_7/Al_2O_3-katalisator bring die kokatalisator 'n besondere verbetering teweeg.[59,77] Dit maak nie net die metatese van gefunksionaliseerde alkene[44,63] moontlik nie, maar verhoog ook die katalitiese aktiwiteit vir die metatese van normale alkene met 'n faktor van ± 2.[29,59]

Tydens ondersoeke na die verhoging van die metatese-aktiwiteit van 1-propeen het Moulijn[52] waargeneem dat die byvoeging van 'n klein hoeveelheid $SnMe_4$ die omsetting van propeen aansienlik verhoog het. Daaruit kon afgelei word dat die kokatalisator nie net aktiewe punte genereer nie, maar waarskynlik ook 'n stabiliserende invloed op die reaksie uitoefen.[52]

In die geval van die $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem het die byvoeging van $SnEt_4$ nie net die metatese-aktiwiteit vir 1-propeen verbeter nie, maar ook die katalisatoraktiwiteit vir isomerisasie verminder.[29] Andreini *et al.*[62] het in toetse met verskillende SnR_4 kokatalisatore gevind dat vir die metatesereaksies van 1-propeen met $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$, $SnEt_4$ as kokatalisator die beste aktiwiteit en selektiwiteit vertoon gevolg deur $SnBu_4$ en $SnMe_4$.

Net soos met die Re_2O_7/Al_2O_3-katalisator is die metatese van alkene met funksionele groepe in die teenwoordigheid van die $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem ook nie moontlik sonder die hulp van 'n kokatalisator nie.[63] Met metieloleaat as die uitgangstof is waargeneem dat die $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnR_4$-katalisatorsisteem se aktiwiteit as volg afgeneem het: $SnBu_4 \geq SnEt_4 > PbEt_4 > PbBu_4 > SnMe_4$.[63]

Alle organotinverbindings getoets het die beste resultate gelewer tydens die voorafbehandeling van die katalisator en het nie dieselfde effektiwiteit geopenbaar na en gedurende kontak met die alkeen nie.[62] Dit blyk dus dat die organotinverbindings betrokke is by die inisiëringsstap van die

metatesereaksie en dus daar 'n rol speel om die metatese-aktiwiteit te verhoog.[62]

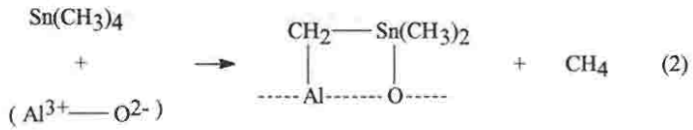
3.5.3.2 Rol as metatesekatalisator

Tot op hede is algemeen aanvaar dat 'n oorgangsmetaal 'n noodsaaklike deel van 'n metatesekatalisator uitmaak.[6] Ahn *et al.*[54] het egter gevind dat die neerslag van $SnMe_4$ op Al_2O_3 (vooraf gedehidroksileer by 950 °C) 'n besonder aktiewe metatesekatalisator vorm waarvan die aktiwiteit vergelyk met die van 'n 4 % Re_2O_7/Al_2O_3-katalisatorsisteem[54] Die ontdekking van die katalisatorsisteem het aangetoon dat selfs nie-oorgangsmetale as deel van 'n katalisatorsisteem kan optree.

Ahn *et al.*[54] het gebruik gemaak van Al_2O_3 wat vooraf onder helium gedehidroksileer is by temperature tussen 450 en 950 °C, waarna $SnMe_4$ op die draermateriaal neergelê is. Tydens die studie van die interaksie tussen $SnMe_4$ en die vooraf gekalsineerde draermateriaal het Ahn *et al.*[54] die produksie van CH_4, vrygestel tydens die bereiding van die katalisatorsisteem, gemeet. Die molêre verhouding van CH_4 (vrygestel) tot $SnMe_4$ (neergelê) was ongeveer 1 vir 'n Al_2O_3 gekalsineer by 450 °C. In die geval is die draermateriaal nie volledig gedehidroksileer nie en is die reaksie tussen die $SnMe_4$ en die OH-groepe (Reaksie 1) soos volg voorgestel:

$$Sn(CH_3)_4 + HO{-}Al \longrightarrow (CH_3)_3Sn{-}O{-}Al + CH_4 \quad (1)$$

Daar is waargeneem dat die metatese-aktiwiteit toeneem met 'n toenemende dehidroksilasie-temperatuur en Ahn *et al.*[54] het voorgestel dat die aktiewe punte noodsaaklik vir metatese volgens 'n ander reaksie plaasvind, waarskynlik tussen suur-basiesepunte (Al^{3+}-O^{2-}_s) en $SnMe_4$ (Reaksie 2), aangesien 'n groot hoeveelheid CH_4 steeds vrygestel word tydens die reaksie tussen $SnMe_4$ en Al_2O_3 selfs nadat die Al_2O_3 aan hoë kalsineringstemperature blootgestel is:



In metatese-reaksies uitgevoer met Al_2O_3, gedehidroksileer by 950 °C, is die maksimum metatese-aktiwiteit waargeneem in die teenwoordigheid van 15 µmol $SnMe_4/g\text{-}Al_2O_3$. 'n Groter $SnMe_4$-

inhoud het 'n verlies in aktiwiteit veroorsaak. Aluminas wat laer temperatuurbehandelinge ondergaan het, het egter 'n groter hoeveelheid $SnMe_4$ benodig vir maksimale metatese-aktiwiteit. Laasgenoemde aluminas het oor 'n groter aantal OH-groepe op die oppervlak beskik en daar is voorgestel dat 'n groot hoeveelheid van die $SnMe_4$ opgebruik word in reaksie 1.[54] 'n Oormaat $SnMe_4$ neergelê op die draermateriaal het ook 'n afname in katalitiese aktiwiteit veroorsaak wat toegeskryf is aan die vergiftiging van aktiewe punte deur die oormaat $SnMe_4$-molekule.

3.5.4 Die invloed van $CsNO_3$

Die byvoeging van klein hoeveelhede van alkali-, alkali-aard- en talliummetaalione tot heterogene katalisatorsisteme is besonder effektief in die vergiftiging van suurpunte teenwoordig op die katalisator.[2,58] Die gevolg hiervan is 'n vermindering in dubbelbinding-isomerisasie en 'n verhoging in die selektiwiteit t.o.v. metatese.[78] Die rol van die metaalione is vermoedelik 'n verlaging in die oppervlaksuurgeaardheid en inhibering van die isomerisasiereaksie wat volgens 'n kationiese meganisme plaasvind.[2,79] Die effektiwiteit van die metaalione neem toe volgens die toenemende ioonradius in die reeks $Na < K < Rb \sim Rb < Cs$.[2,58,79]

Kawai *et al.*[58,50] het gevind dat die byvoeging van Cs^+-ione tot die Re_2O_7/Al_2O_3-katalisatorsisteem die mees effektiefste t.o.v. die inhibering van newereaksies soos dubbelbindingisomerisasie, polimerisasie en kooksvorming is, om sodoende die selektiwiteit van 'n Re_2O_7/Al_2O_3-metatesekatalisatorsisteem te verhoog.[29,39,58,80] Daar is gevind dat die 1% $CsNO_3$/17 % Re_2O_7/Al_2O_3-katalisatorsisteem hoër aktiwiteit t.o.v. die metatese van α-olefiene, ω-diëne en 1,4-diëne vertoon as die normale 17% Re_2O_7/Al_2O_3-katalisatorsisteem.[80] Die metatese van 'n verskeidenheid alkene en alkeenmengsels het selektiwiteite groter as 94 % vertoon terwyl slegs klein hoeveelhede neweprodukte in sommige gevalle waargeneem is.[80] Ook in die geval van die 3 % Re_2O_7/ $SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem, het Kawai *et al.*[29] gevind dat 1-2 % $CsNO_3$ die selek= tiwiteit van die katalisator aansienlik verbeter het. Dié verhoogde metatese-aktiwiteit is toegeskryf aan die selektiewe vergiftiging van suurpunte wat verantwoordelik is vir newereaksies.[58,79,80]

3.5.5 Die invloed van organiese bymiddels op metatese-aktiwiteit

In die geval van homogene katalisatore is daar 'n aantal bymiddels bekend wat die newereaksies wat gepaard gaan met metatese kan inhibeer en so die selektiwiteit verhoog.[2,77,81] In die geval van die WCl_6-katalisator lei die byvoeging van protiese oplosmiddels soos etanol, fenol, water of asynsuur voor die byvoeging van die kokatalisator byvoorbeeld tot verhoogde katalitiese aktiwiteit.[2] Nishiguchi *et al.*[81] en Ichikawa *et al.*[77] het ook gevind dat die byvoeging van verskeie organiese bymiddels tot die WCl_6-SnR_4-katalisatorsisteem die selektiwiteit van dié sisteem vir die hoofmetateseprodukte aansienlik verhoog het. Bymiddels soos eters, ketone, alkohole, 'n tersiêre fosfien en piridien is in die ondersoeke gebruik om die selektiwiteit te verhoog.[77,81]

Nishiguchi *et al.*[81] het ook die invloed van die hoeveelheid organiese bymiddel op die metateseopbrengs ondersoek en die metatesereaksie van 2-hepteen in benseen by kamertemperatuur in die teenwoordigheid van $WCl_6/SnBu_4$ as katalisator in die ondersoek bestudeer. Daar is gevind dat alkileringsprodukte van die oplosmiddel grootliks gevorm is in die afwesigheid van die organiese bymiddels. Met 'n toenemende hoeveelheid eter, ketoon, sulfied, piridien, amien, sianied, amied, sulfoksied, tersiêre fosfien en alkohol ('n bymiddel/katalisatormolverhouding van ongeveer 0.2 tot 0.8) het die metateseprodukte aanvanklik toegeneem terwyl alkilering afgeneem het. Verdere byvoeging van die bymiddels het egter ook die metateseprodukte laat afneem. Met toenemende reaksietemperatuur (80 tot 120 °C) is 'n groter hoeveelheid bymiddel benodig om metatese te inhibeer. So byvoorbeeld in die geval van eters en esters is 'n hoë metateseprodukopbrengs steeds waargeneem selfs by 'n bymiddel/katalisatormolverhouding van 30. Nishiguchi *et al.*[81] het tot die gevolgtrekking gekom dat die bymiddels hoofsaaklik die metatese-aktiwiteit verhoog deur beskerming van die aktiewe spesies betrokke by metatese, hoewel die inhibering van die alkileringsreaksie ook 'n positiewe invloed op die produkopbrengs kan uitoefen.

Re_2O_7 op $SiO_2.Al_2O_3$ vertoon hoër isomerisasie-aktiwiteit en gevolglik ook laer selektiwiteit as die ooreenstemmende Re_2O_7/Al_2O_3-katalisatorsisteem a.g.v. die suur OH-groepe teenwoordig op die draermateriaal.[82] Sibeijn *et al.*[82] het gevind dat die byvoeging van 'n versadigde ester (in dié geval metielasetaat) tydens die metatese van 1-okteen die selektiwiteit van die $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$-

katalisatorsisteem t.o.v. die hoofmetateseprodukte nl. eteen en 7-tetradeseen verhoog het vanaf 85 % tot feitlik 100 %.[82] Die aktiwiteit van die sisteem het egter in die proses afgeneem. Die verhoging in selektiwiteit is toegeskryf aan 'n vermindering in suurgeaardheid as gevolg van die interaksie van die ester met die suur OH-groepe terwyl die afname in aktiwiteit aan die kompleksering van die estergroep aan die Re-kerne toegeskryf is.[82]

Soortgelyke resultate is ook waargeneem met verskeie ander organiese bymiddels.[34] In metatesereaksies wat uitgevoer is met 1-okteen as uitgangstof is gevind dat die bymiddels butielasetaat, 2-pentanoon, butanol en asynsuur in klein hoeveelhede (tussen 0.2 en 1 % ten opsigte van 1-okteen) die selektiwiteit van die $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem ten opsigte van die hoofmetateseprodukte verhoog het.[47] Veral die ester het weereens die beste resultate vertoon.[47] Na bv. 2 % byvoeging van dié bymiddel is selektiwiteit t.o.v. eteen en 7-tetradeseen van hoër as 95 % gehandhaaf.[34] Verdere byvoeging van al die bymiddels het egter tot die deaktivering van die katalisatorsisteem gelei.[34]

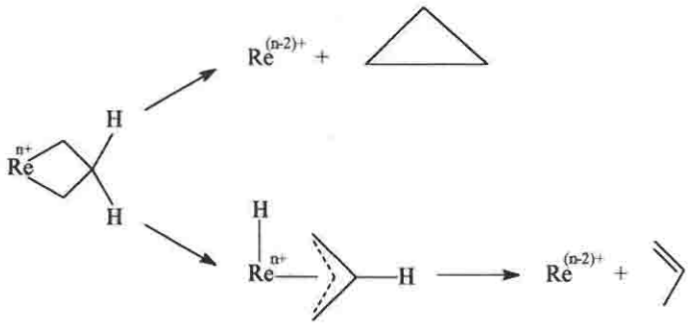
3.6 Deaktivering en regenerering van die katalisatorsisteem

Goeie aktiwiteit, stabiliteit en 'n lang katalisatorleeftyd is belangrike eienskappe wat bepalend is vir die kommersialisering van 'n katalisatorsisteem.[1] Deaktivering is 'n belangrike aspek van 'n katalisatorsisteem aangesien dit in industriële toepassings selfs 'n groter probleem is as die vlak van aktiwiteit.[59] Juis daarom is dit belangrik dat alle moontlike faktore wat kan bydrae tot die deaktivering van 'n katalisatorsisteem tot die minimum beperk moet word.

3.6.1 Wyses van deaktivering

In die geval van Re_2O_7-katalisatore in kontinue sisteme is daar altyd 'n intrinsieke deaktiveringsmeganisme werksaam tydens die metatesereaksie wat slegs verband hou met die werking van die aktiewe reniumspesies en die invloed van die reagerende alkeen.[1,83] Vinniger deaktivering van reniumbevattende katalisatorsisteme kan egter op die volgende wyses plaasvind:

1) vergiftiging deur spoorhoeveelhede van onsuiwerhede teenwoordig in die voerstroom,[1,59,83]
2) oorreduksie van renium verby die optimale oksidasietoestand,[1,59]
3) adsorbsie van polimeriese byprodukte op die katalisatoroppervlak wat gevolglik lei tot die blokering van aktiewe punte,[1,59]
4) terminering van die metatesereaksie a.g.v. die reaksie van twee metaalkarbene,[1]
5) reduktiewe eliminasie van die metallasiklobutaan tussenverbinding en die vorming van siklopropaan of 'n alkeen,[1]



6) en die omkering van die inisiëringsstappe bv. β-protonabstraksie gevolg deur α-proton addisie.[1]

Spronk *et al.*[1] het gevind dat reduktiewe eliminasie van die metallasiklobutaantussenverbinding moonlik die hoofoorsaak is van die deaktivering van Re_2O_7-katalisatore met tetraälkieltin= kokatalisatore. Die deaktiveringsmeganisme is temperatuursafhanklik en daar is waargeneem dat die aktiwiteit van 'n SnR_4-bevattende katalisatorsisteem met toenemende reaksietemperatuur baie vinnig afgeneem het totdat die aktiwiteit dieselfde was as die van 'n sisteem sonder enige kokatalisator.[1] Daar is tot die gevolgtrekking gekom dat twee tipes aktiewe punte op die oppervlak van die katalisator voorkom, een gevorm deur die kokatalisator en die ander deur die alkeen. Die punte gevorm deur die kokatalisator is moonlik minder stabiel en sal baie maklik reduktiewe eliminasie ondergaan om sodoende die aktiewe metatesepunte te vernietig.[1]

Met behulp van temperatuurgeprogrammeerde oksidasie-eksperimente is tot die gevolgtrekking gekom dat deaktivering van SnR_4-bevattende katalisatorsisteme deur enige van die ander voorgestelde deaktiveringsmeganismes hoogs onwaarskynlik is.[1]

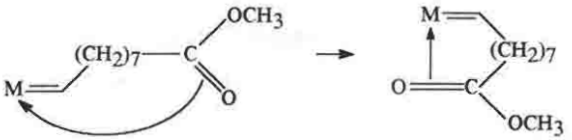
3.6.2 Invloed van die draermateriaal

Spronk *et al.*[1] het gevind dat die keuse van draermateriaal 'n bepalende faktor is in die stabiliteit van die katalisatorsisteem. So byvoorbeeld het 'n 3% $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnEt_4$-katalisatorsisteem baie hoër stabiliteit vertoon as die ooreenstemmende Al_2O_3-sisteem. Die stabiliteit van die Al_2O_3-katalisatorsisteem kon egter verhoog word deur 'n hoër reniumbelading.[1,83] Dit is egter nie die geval vir $SiO_2.Al_2O_3$-katalisatore nie.[1] Die verhoging van die Re_2O_7-inhoud van Al_2O_3 bokant 'n sekere punt lei egter nie net tot hoër metatese-aktiwiteit nie maar ook tot oligomerisasie produkte en vinniger deaktivering a.g.v. die bedekking van die aktiewe reniumkerne deur die gevormde oligomere.[83] Amigues *et al.*[83] het die toenemede oligomerisasie toegeskryf aan 'n toename in die suurgeaardheid van die sisteme. Ter stawing van die stelling is verskeie eksperimente uitgevoer met Al_2O_3, vooraf behandel met HCl, $(NH_4)_2HPO_4$ of NH_4F-verbindings wat bekend is vir hul verhoging van die suurgeaardheid van die draermateriaal en die verhoging van metatese-aktiwiteit. Daar is gevind dat dié suur katalisatore wel die metatese-aktiwiteit verhoog maar dat die sterker suureienskappe ook noodwendig gelei het tot die vorming van oligomere, selfs vir katalisatore met 'n matige Re_2O_7-inhoud.

In 'n kontinue sisteem kan die gebruik van ekstra Al_2O_3 in die reaktorbed lei tot verhoogde stabiliteit van SnR_4-bevattende Re_2O_7-katalisatorsisteme.[1] Die eerste rede hiervoor is die adsorbsie van onsuiwerhede op die ektra Al_2O_3.[1] Tweedens lei dit ook tot die adsorpsie van kokatalisator aan die ekstra Al_2O_3 waarvandaan dit baie geleidelik vrygestel word om aan die katalisator te adsorbeer. Die resultaat is die konstante vorming van nuwe aktiewe metatesepunte en dus hoër stabiliteit.[1]

3.6.3 Invloed van verbindings anders as alkene

Aangesien Re_2O_7/Al_2O_3 'n hoogs polêre sisteem is, sal daar 'n groter dryfkrag wees om met polêre verbindings te reageer as met die alkene.[59] 'n Spesiale geval van deaktivering is selfvergiftiging deur reagense wat polêre groepe bevat. Die lae reaktiwiteit van hierdie tipe alkene kan toegeskryf word aan die blokkering van aktiewe punte nodig vir metatese.[59]



Amigues *et al.*[83] het ook gevind dat vinniger deaktivering van die katalisatorsisteem plaasvind in die teenwoordigheid van onsuiwerhede. Sekere van die onsuiwerhede tree as permanente katalitiese gifstowwe op terwyl ander se effek omkeerbaar blyk te wees.[83]

Kationiesreaktiewe alkene soos isobuteen of 1,3-butadieen teenwoordig in 'n propeenvoerstroom lei bv. tot vinniger deaktivering van die katalisatorsisteem.[83] Die hoër deaktiveringtempo is egter omkeerbaar aangesien die metatesereaksie soos normaalweg verloop wanneer die onsuiwer voerstroom verwyder word en suiwer propeenvoer weer deur die reaktor vloei.[83] Die vinnige deaktivering a.g.v. die teenwoordigheid van butadieen kan toegeskryf word aan die vorming van oligomere wat aktiewe punte, noodsaaklik vir metatese, bedek. Wanneer die katalisator gewas word, word die oligomere verwyder en normale metatese-aktiwiteit word herstel.[83]

Amigues *et al.*[83] het ook waargeneem dat die teenwoordigheid van polêre basiese verbindings soos water, metanol en metiel-t-butieleter (MTBE) permanente deaktivering van die katalisatorsisteem tot gevolg het. Die verbindings vertoon protiese eienskappe of kan verbindings met protiese eienskappe vorm - soos in die geval van MTBE wat metanol en isobuteen vorm tydens ontbinding. Die verbindings koördineer waarskynlik aan die aktiewe metatesepunte weens die feit dat die punte sterker suureienskappe vertoon as ander oppervlakpunte. Sodoende word die Lewis-suurgeaardheid van die aktiewe reniumkerne gedeeltelik vernietig deur protonering.[83]

Ander polêre basiese verbindings soos dimetieleter het egter 'n omkeerbare effek deurdat deaktivering plaasvind totdat die eter deur die reaktor beweeg het waarna metatese-aktiwiteit na normaal terugkeer.[83] Die verskynsel vind moontlik plaas weens die feit dat dimetieleter as 'n nie-protiese Lewis-basis optree, wat die Lewis-suurgeaardheid van die reniumkerne gedeeltelik neutraliseer deur 'n omkeerbare koördinasie-ewewig.[83]

Weens die effek van polêre basiese verbindings op die deaktiveringstempo van reniumkatalisatore het Amigues *et al.*[83] voorgestel dat die stabiliteit van die katalisatore gedeeltelik bepaal word deur die Lewissuurgeaardheid van die aktiewe reniumkerne.

3.7 Regenerering van die katalisator

Deaktivering van 'n katalisator is onvermydelik en die gevolg van 'n onstabiele katalisatorsisteem is gereelde regenerering om die oorspronklike aktiwiteit van die sisteem te herstel.[1] Regenerering vereis spesiale ontwerp van die reaktor en kan dikwels lei tot hoër onkostes. Behalwe dit kan regenerering ook bydrae tot geleidelike verlies in die aktiwiteit van die katalisatorsisteem.[1]

In die geval van Re_2O_7/Al_2O_3- of $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatore in die afwesigheid van SnR_4-ko= katalisatore, is herhaaldelike regenerering van die sisteem moontlik sonder enige verlies in metatese-aktiwiteit.[1] Met die regenerering van SnR_4-bevattende katalisatore vind verlies van aktiwiteit egter plaas as gevolg van tinverbindings wat op die katalisatoroppervlak agterbly. Dié gedeaktiveerde Re_2O_7-katalisatore kan egter op twee maniere geregenereer word nl.:

1) deur die herstel van die aktiewe punte - metaalkarbene - op die katalisatoroppervlak en
2) deur totale regenerering van die katalisator dit wil sê kalsinering in 'n suurstofstroom by 550 °C (vir Al_2O_3) of 500 °C (vir $SiO_2.Al_2O_3$) gevolg deur byvoeging van addisionele ko= katalisator[1]

Spronk *et al.*[1] het deur die byvoeging van addisionele kokatalisator by SnR_4-bevattende Re_2O_7-katalisatorsisteme gepoog om die aktiewe metaalkarbeen spesies op die oppervlak te herstel maar kon slegs gedeeltelik daarin slaag. Die byvoeging van addisionele kokatalisator lei tot die vorming

van aktiewe spesies deur alkilering van ReO_4^--punte.[1] Slegs 'n beperkte aantal metaalkarbene kan op die katalisatoroppervlak gevorm word.[1] Daarom word aktiwiteit slegs gedeeltelik herstel aangesien geen aktiewe punte vanuit gedeaktiveerde punte gevorm kan word nie.[1]

In die geval van totale regenerering van die katalisatorsisteem vind verlies van metatese-aktiwiteit met elke regenereringssiklus plaas.[1] Dit kan toegeskryf word aan SnO_2 wat op die oppervlak agterbly na elke regenereringssiklus en interaksie met die Re_2O_7 ondergaan.[1,30] Spronk *et al.*[1] het gevind dat die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem nie noodwendig hoër weerstand teen vergiftiging deur die SnO_2 vertoon nie ten spyte van 'n hoër oppervlakarea en 'n laer Re_2O_7-bela= ding as bv. die 12 % Re_2O_7/Al_2O_3-sisteem. Dit kan toegeskryf word aan die feit dat die SnO_2 wat gevorm word vanaf die die Sn-Re-spesie baie naby aan die Re-ioon waaraan dit gebind was neerslaan en dus maklik met die Re-ioon kan reageer. Al het $SiO_2.Al_2O_3$ dus 'n hoër oppervlakarea as Al_2O_3 word die katalisator nog steeds deur die SnO_2 vergiftig aangesien die SnO_2 by voorkeur naby aan die Re-kern neerslaan en nie soos verwag van die groter oppervlakarea gebruik maak nie.[1]

3.8 Alkeenisomerisasie

Alkeenisomerisasie behels die verskuiwing van die posisie van die dubbelbinding in 'n alkeenmolekuul. Die isomerisasiereaksie van alkene word algemeen tydens alkeenmetatese waargeneem en heel dikwels hang die sukses van die metatesereaksie af van die voorkoming van die ongewenste isomerisasie reaksie.[2,6,84]

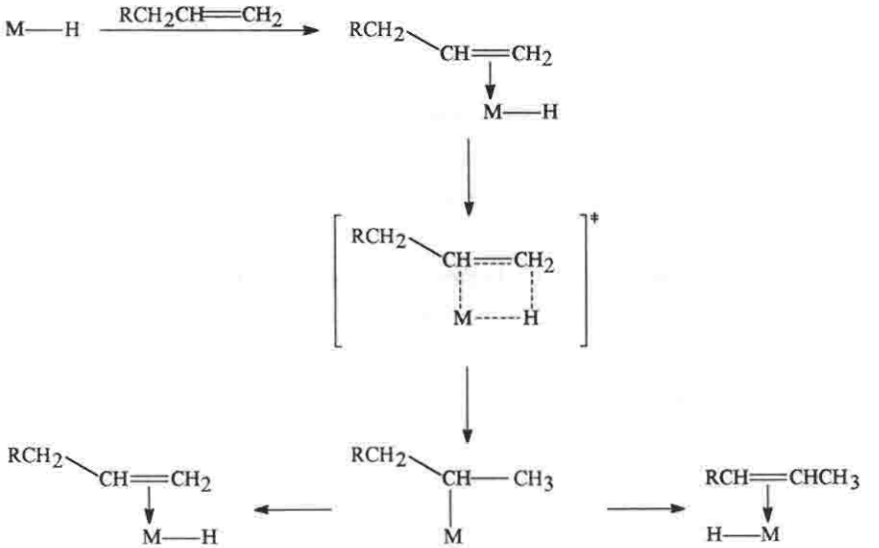
Metaalione en koördinasieverbindings van byna alle oorgangsmetale kataliseer dubbelbindingisomerisasie van terminale alkene na interne alkene.[84] Dit word algemeen waargeneem op heterogene metaaloksiedmetatesekatalisatore[2] en in die geval van Re_2O_7-katalisatore is die aktiwiteit t.o.v. metatese vergelykbaar met dié vir dubbelbindingisomerisasie.[44] Hierdie reaksie het 'n negatiewe invloed op metatese aangesien interne alkene meer aktief is t.o.v. metatese as terminale alkene en sal dus na vorming deur dubbelbindingisomerisasie, metatese teen

'n hoër tempo ondergaan om sodoende 'n mengsel van produkte te vorm.[80,85]

Daar bestaan eksperimentele bewyse vir twee duidelik omlynde meganismes waarvolgens dubbelbindingisomerisasie kan plaasvind, een waarin alkielmetaal en die ander waarin π-allielmetaalintermediêre 'n rol speel.[15,52,84] Die besondere meganisme word deur die katalisator, kokatalisator en die tipe oplosmiddel bepaal.[22]

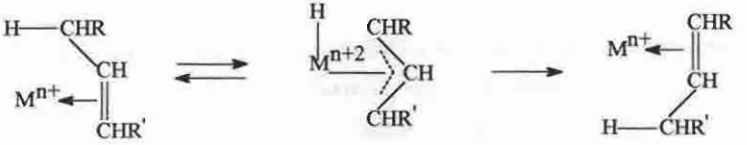
3.8.1 Die alkiel- of metaalhidriedaddisie-eliminasiemeganisme[15,84,85]

Die belangrikste vereiste vir dié meganisme is 'n metaalhidriedkatalisator. Die alkeen addeer aan die M-H-binding waarna β-waterstofoordrag plaasvind om 'n alkeen te vorm waarin die dubbelbinding via 'n 1,2-H-verskuiwing migreer het.[34,79,85]



3.8.2 Die π-allielmetaalhidriedmeganisme[15,84]

Die π-allielmeganisme word waargeneem onder toestande waar die enigste bron van H die alkeen self is.[84] Volgens dié meganisme vind addisie van die alkeen aan die metaalkern plaas, gevolg deur 'n vinnige omkeerbare addisie van die hidried aan die gekoördineerde alkeen om sodoende 'n π-allielmetaalintermediêr te vorm.[52] Die vorming van die intermediêr gaan gepaard met 'n geassosieerde 1,3-H-verskuiwing en vereis 'n metaalkern met twee beskikbare oksidasietoestande (n en n+2) aangesien die reaksie 'n redoksreaksie by die metaalkern is.[85]



Die isomerisasie-aktiwiteit van terminale alkene in die teenwoordigheid van Re_2O_7/Al_2O_3-katalisatore is redelik laag.[44,85] Die isomerisasie van 1-hepteen na 2-hepteen oor dié katalisator was bv. 1.8 % en die selektiwiteit t.o.v. die homometateseprodukte > 94 %.[79] Vir interne en vertakte alkene neem die isomerisasie-aktiwiteit egter toe.[79]

Die keuse van die draermateriaal kan 'n belangrike invloed hê op die mate van isomerisasie.[29] Die aktiwiteit van $SiO_2.Al_2O_3$ vir dubbelbindingisomerisasie is heelwat hoër as dié van Al_2O_3 aangesien $SiO_2.Al_2O_3$ baie sterk Brønsted-suurpunte besit terwyl Al_2O_3 meestal net Lewis-suurgeaardheid vertoon.[79,86] Die byvoeging van Re_2O_7 tot die $SiO_2.Al_2O_3$-draermateriaal lei tot 'n metatesekatalisator wat besonder aktief is t.o.v. dubbelbindingisomerisasie.[29,86]

Kawai *et al.*[79,86] kon deur veranderinge in die eksperimentele kondisies van Re_2O_7/Al_2O_3-katalisatorsisteme gevolgtrekking maak aangaande die aktiewe punte vir isomerisasie.

Ten eerste is toenemende Re_2O_7-belading op Al_2O_3 en $SiO_2.Al_2O_3$ geplaas en daar is waargeneem dat met toenemende Re_2O_7-belading op beide ondersteuningsmateriale metatese- en isomerisasie-aktiwiteit toeneem.[44,79] Aangesien Brønsted- en Lewis-suurgeaardheid toeneem met toenemende

Re_2O_7-belading is tot die gevolgtrekking gekom dat beide Lewis en Brønsted-suurpunte verantwoordelik vir isomerisasie is. Die toename in isomerisasie-aktiwiteit is aansienlik hoër vir SiO_2.Al_2O_3-katalisatore weens die sterk suurgeaardheid van die draermateriaal.[44]

Tweedens is waargeneem dat isomerisasie redelik gemaklik plaasvind en skynbaar 'n ewewig bereik oor 'n wye reeks van reaksie- (35 °C tot 60 °C) en aktiveringstemperature (50 °C tot 500 °C).[79] Metatese-aktiwiteit is egter aansienlik deur die reaksiekondisies beïnvloed en was baie laag by lae reaksie- (< 0 °C) en aktiveringstemperature (< 150 °C). Die feit dat isomerisasie onafhanlik is van die reaksietemperatuur terwyl metatese baie laag is by lae reaksietemperature is geneem as 'n aanduiding dat die aktiewe punte vir isomerisasie nie noodwendig direk met die metatesepunte geassosiëer is nie. Dubbelbindingisomerisasie was ook onafhanlik van die aktiveringstemperatuur terwyl metatese-aktiwiteit aansienlik verbeter en 'n konstante waarde bokant 300 °C bereik het. Hieruit is afgelei dat geadsorbeerde water aktiewe metatesepunte vergiftig, maar geen effek op isomerisasiepunte uitoefen nie, wat weereens 'n aanduiding was dat metatese en isomerisasiepunte van mekaar verskil.[79,86]

Reduksietemperature tussen 100 °C tot 500 °C het ook geen invloed op isomerisasie-aktiwiteit gehad nie terwyl aktiewe metatese-punte drasties afgeneem het en heeltemal verdwyn het bokant 200 °C.[79,86] Aangesien Re(VII) by reduksietemperature onder 150 °C bestaan, Re(VI) tussen 50 °C en 350 °C, Re(IV) bokant 100 °C en Re(0) bokant 450 °C kon bewys word dat die aktiewe Re-spesie vir metatese Re(VII) is. Die voorstel van Edreva-Kardjieva *et al.*[87] dat Re(IV) verantwoordelik is vir isomerisasie is daarmee ook verkeerd bewys aangesien die isomerisasie-aktiwiteit onafhanklik was van die reduksietemperatuur.[79,86]

Met die byvoeging van alkalisoute soos bv. $CsNO_3$ is waargeneem dat die isomerisasie-aktiwiteit afgeneem het en daar is voorgestel dat die alkali die aktiewe punte, vermoedelik Brønsted-suurpunte, verantwoordelik vir isomerisasie vergiftig het.[79,86] Isomerisasie het egter nog steeds voorgekom en dit is toegeskryf aan die Lewis-suurgeaardheid van die Re-kern. Kawai *et al.*[79,86] het uit die eksperimentele gegewens tot die gevolgtrekking gekom dat die aktiewe punte verantwoordelik vir dubbelbindingisomerisasie waarskynlik beide Brønsted- en Lewis-suurpunte is, hoewel Brønsted-suurpunte belangriker as Lewis-punte blyk te wees.

Tot op hede is daar egter nog geen konkrete bewyse vir 'n gedetaileerde meganisme van die dubbelbindingisomerisasie van alkene in die teenwoordigheid van Re_2O_7-katalisatore of die aard van die aktiewe punte verantwoordelik vir isomerisasie nie.[79]

DEEL 3

EKSPERIMENTELE ONDERSOEK

4

EKSPERIMENTELE PROSEDURE

4.1 Reagense

$SnMe_4$ en 1-okteen (Merck-reagense) is ontgas deur N_2 deur te borrel waarna dit onder 'n N_2-atmosfeer in die yskas geberg is. HOAc (Holpro), BuOH, $C_8H_{15}OH$, $C_7H_{15}COOH$ (Saarchem), BuOAc (Protea Laboratory Services), MeCOPr, MeOH , $C_5H_{11}OH$, $C_{10}H_{21}OH$, HCOOH, EtOAc (BDH), PrOH, $C_7H_{15}OH$, $C_9H_{19}OH$, $C_{12}H_{25}OH$, $C_5H_{11}COOH$, $C_{17}H_{35}COOH$, $Si(OEt)_4$, $Al(OCH(Me)_2)_3$ en MeOAc (Merck) en EtAc (Fluka) is waar nodig volgens standaard= metodes gedroog en onder N_2 geberg. PhCl (BDH) is met P_2O_5 gedroog, onder N_2 gedistilleer en geberg.

NH_4ReO_4 (Stremchemicals), SiO_2-Al_2O_3 (Akzo-Nobel, HA-1.5 E, 22.4% Al_2O_3, 347 m^2g^{-1}), $CsNO_3$, γ-Al_2O_3 (Merck, 196.4 m^2g^{-1}), Re_2O_7 (Aldrich) en $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ (BDH) is gebruik soos dit verskaf is.

N_2, O_2, H_2 en lug is deur Fedgas voorsien.

4.2 Apparaat

Alle glasapparaat is voor gebruik met asetoon uitgespoel, in 'n oond by 100 °C gedroog en onder N_2 afgekoel. Tweenekpeerflessies, waarvan die een nek voorsien is van 'n passtuk met 'n skroeftop en 'n silikonseptum, is as reaktore gebruik. 'n Magnetiese roerder is gebruik om die reaksiemengsel deurentyd te vermeng.

Omnifix plastiekspuite is gebruik om alle vloeibare chemikalieë vanaf die glasflesse, waarin dit geberg is, na die reaktor oor te dra.

4.3 Eksperimentele Prosedure

4.3.1 Bereiding van Katalisatore

Katalisatore is berei deur eerstens die draermateriaal in 'n oond by 100 °C vir 1 h te droog. Die 3% Re_2O_7-katalisator is berei deur vermenging van 'n waterige oplossing (± 4 cm^3 gedistilleerde water) van NH_4ReO_4 (0.134 g) met 3 g van die draermateriaal, waarna die katalisator vir 3 h in lug in 'n oond by 100 °C gedroog is. Die hoeveelheid Re_2O_7 teenwoordig op die draermateriaal is volgens massapersentasie bereken.

Die Cs^+- en MoO_3/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatore is berei deur eerstens die draermateriaal (3 g) te impregneer met NH_4ReO_4 (0.134 g), die katalisator soos in bogenoemde geval te droog by 100 °C en daarna te impregneer met bepaalde hoeveelhede $CsNO_3$ en $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ waarna verdere droging van die katalisator gevolg het.

PO_4^{3-}- of B_2O_3-bevattende Re_2O_7-katalisatore is berei deur onderskeidelik waterige oplossings (± 4 cm^3 gedistilleerde water) van $(NH_4)_2HPO_4$ en H_3BO_3 met $SiO_2.Al_2O_3$ te vermeng gevolg deur impregnasie met NH_4ReO_4. Die 2 % Cs^+/2 % PO_4^{3-}/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$ katalisator is berei deur 'n 3-stap impregnasie met waterige oplossings van ± 4 cm^3 gedistilleerde water en $(NH_4)_2HPO_4$ (0.085 g), H_4ReO_4 (0.134g) en $CsNO_3$ (0.089g) in hierdie volgorde. Na elke im= pregnasiestap is die katalisator eers deeglik by 100 °C in 'n oond gedroog.

$SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatore wat PO_4^{3-}- en Cs^+-ione bevat is ook volgens bogenoemde prosedure berei.

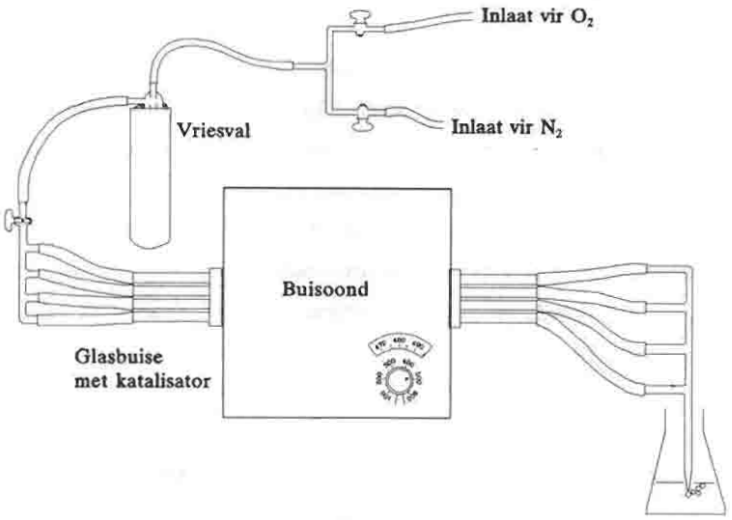
Die hoeveelheid Cs^+, PO_4^{3-}, MoO_3 en B_2O_3 is volgens massapersentasie bereken.

Analises van die katalisatore is met behulp van IGP-AES-analises uitgevoer en die resultate word in **Hoofstuk 5** weergegee.

4.3.2 Aktivering van Katalisatore

Die onderskeie katalisatore (0.11g) is geaktiveer deur dit binne-in 'n glasbuis (5 mm binnedeursnee) in 'n buisoond te plaas (**Figuur 4.3.2.1**), vir 3 h in 'n stroom droë O_2 by 500°C te kalsineer, gevolg deur 2 h in 'n stroom droë N_2 by dieselfde temperatuur. Die katalisator is daarna, onder N_2, oorgedra na die reaksiefles en afgekoel tot kamertemperatuur. In 'n tipiese reaksie is 1 cm^3 van 'n PhCl-oplossing wat 6.26×10^{-6} mol $SnMe_4$ bevat met die katalisator vermeng. Die mengsel is toegelaat om vir 5 min te roer waarna 1-okteen (2×10^{-3} mol) bygevoeg is. Die reaksie is na 'n bepaalde tyd getermineer deur die katalisator te verwyder en die vloeistof is geanaliseer met behulp van 'n GC.

In die geval waar die invloed van bymiddels op die metatese-aktiwiteit ondersoek is, is die bymiddel onmiddellik na die 1-okteen bygevoeg. Die hoeveelheid bymiddel bygevoeg is uitgedruk as 'n persentasie van die molhoeveelheid 1-okteen teenwoordig in die reaksiemengsel.

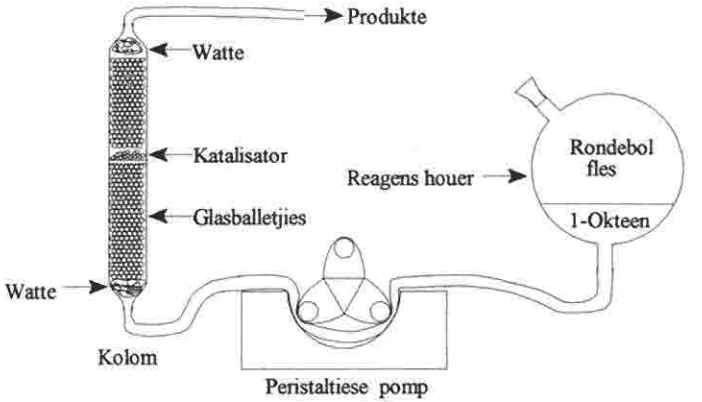


Figuur 4.3.2.1: Skematiese voorstelling vir die aktivering van die heterogene Re_2O_7-katalisatorsisteme.

4.3.3 Metatesereaksies in 'n kontinue vloeisisteem

Die eksperimentele opstelling wat gebruik is tydens metatesereaksies in 'n kontinue vloeisisteem word in **Figuur 4.3.3.1** aangedui. Die reaktor was 'n glasbuis met afmetings: 10 mm binne= deursnee en lengte 173 mm. In 'n tipiese eksperiment is 1 g 2 % PO_4^{3-}/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$ in die buisoond onder dieselfde kondisies as in **§ 4.3.2** gekalsineer waarna dit onder N_2 oorgedra is na die reaktorbuis. Die oorblywende dooie volume is met glasballetjies gevul. Die katalisator is toegelaat om af te koel, waarna die $SnMe_4$ m.b.v. 'n plastiekspuit deur 'n septum in die reaktorbuis ingespuit is sodanig dat die $SnMe_4$ die katalisator bedek. Die Sn:Re-molverhouding was 1:1, behalwe in gevalle waar die invloed van die konsentrasie $SnMe_4$ ondersoek is. Die 1-okteen is daarna m.b.v. 'n peristaltiese pomp vanaf die reagenshouer deur die reaktor gepomp. In die geval waar die invloed van bymiddels ondersoek is, is die bymiddels vooraf met die 1-

okteen vermeng voor dit in die reaksiehouer geplaas is. Standaard reaksiekondisies was 'n kontaktyd van 6.27 kg (katalisator).s.mol^{-1} (0.2 g katalisator en 'n 1-okteenvloei van 0.3 cm^3 min^{-1}). Die reaksies is uitgevoer by kamertemperatuur en druk.



Figuur 4.3.3.1: Skematiese voorstelling van die kontinue vloeisisteem wat tydens die ondersoek na die metatese-aktiwiteit in 'n kontinue vloeireaktor gebruik is.

4.3.4 Bereiding van $SiO_2.Al_2O_3$

$SiO_2.Al_2O_3$-monsters is deur hidrolise van $Al(OCH(CH_3)_2)_3$ en $Si(OC_2H_5)_4$ berei.[68,69] Die reaksie kan soos volg voorgestel word:

$$m\text{Al(OCH(CH}_3\text{)}_2\text{)}_3 + n\text{Si(OC}_2\text{H}_5\text{)}_4 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} (\text{Al}_2\text{O}_3)_m(\text{SiO}_2)_n x\text{H}_2\text{O} + 3m\text{(CH}_3\text{)}_2\text{CHOH} + 4n\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

$Si(OC_2H_5)_4$ en 300 ml gedeïoniseerde water is in 'n plastiekbeker vermeng waarna die

$Al(OCH(CH_3)_2)_3$ geleidelik bygevoeg is. Die reaksiemengesel is op 'n magnetiese roerder geplaas en vir 24 h geroer om die hidrolisereaksie volledig te laat plaasvind. Die gehidrateerde monsters is daarna by 60 °C ingedamp waarna die vaste stof deur 'n 10 cm^3 spuit met 'n vergrote uitlaat gepers is om katalisatorkorrels met 'n deursnee van ongeveer 3 mm te vorm. Hierdie korrels is daarna vir 24 h by 105 °C gedroog. Die Al/Si-molverhouding en konsentrasie is sodanig aangepas dat ongeveer 3 g katalisator tydens elke bereiding verkry is. Die Al_2O_3-inhoud van die katalisatore was onderskeidelik 15, 18, 20, 22, 25, 30 en 50%. Die Al-inhoude is met behulp van AA-analises bepaal en word saam met die fisiese eienskappe van die bereide katalisatore in die bespreking van die resultate weergegee.

4.3.5 Bereiding van Metieltrioksorenium (MTO)

Die katalisator CH_3ReO_3 (MTO) is volgens die bereidingsprosedure van Hermann *et al.*[37] berei. Die reaksie tussen Re_2O_7 en $SnMe_4$ om MTO te lewer kan soos volg voorgestel word:

$$Re_2O_7 + Sn(CH_3)_4 \longrightarrow CH_3ReO_3 + (CH_3)_3SnOReO_3$$

Die reaksies kan alleen suksesvol uitgevoer word as daar te alle tye onder 'n droë atmosfeer gewerk word. Oplosmiddels moet ook goed gedroog wees. Re_2O_7 (1g) is in 'n stikstofsak afgeweeg waarna dit in 9 cm^3 tetrahidrofuraan (THF) opgelos is. Terwyl die THF bygevoeg is, is die mengsel baie vinnig geroer om klontvorming te voorkom. Die oplossing neem 'n ligbruin kleur aan. $SnMe_4$ (0.315 cm^3) is bygevoeg waarna die mengsel vir 4 h onder terugvloei verhit is. Na afkoeling van die oplossing, is die oplosmiddel onder vakuum ingedamp waarna die MTO m.b.v. 'n koue vinger afgesublimeer is.

Reaksies met MTO is uitgevoer deur eerstens 0.11g $SiO_2.Al_2O_3$ vir 3 h by 500 °C onder O_2 in die buisoond te kalsineer gevolg deur 2 h in N_2 by dieselfde temperatuur. Die $SiO_2.Al_2O_3$ is daarna onder N_2 oorgedra na 'n peervormige reaksiefles toegerus met 'n magnetiese roerder. 'n Oplossing van 1.6×10^{-5} mol MTO in 1 cm^3 PhCl is m.b.v. 'n plastiekspuit na die reaksiefles oor= gedra waarna die mengsel toegelaat is om vir 5 min te roer. Die 1-okteen (4.7×10^{-3} mol) is daarna bygevoeg. Die reaksie is na 1 h getermineer en geanaliseer.

4.3.6 Reaksies met die homogene $W(O\text{-}2,6\text{-}C_6H_3Cl_2)_2Cl_4$-katalisatorsisteem

Die sintese van die katalisator is uitgevoer volgens die metode van Quignard *et al.*[88] Die wolframkatalisator (5×10^{-5} mol) is onder stikstof in die reaksiefles geplaas, waarna die fles verseël is. PhCl (2.5 cm^3) is hierna as oplosmiddel bygevoeg. Die mengsel is verhit tot 85 °C, waarna $SnBu_4$ (1.5×10^{-4} mol) bygevoeg is. Na 'n aktiveringstyd van 20 min is die 1-okteen bygevoeg, waarna die reaksie vir 6 h geroer is. Die bymiddels wat getoets is nl. heptanal en aynsuuranhidried is saam met die 1-okteen bygevoeg. Die byvoegings is deur 'n septum in die reaktor met behulp van 'n spuit gedoen.

4.4 Analisering van reaksiemengsels

4.4.1 GC-analises

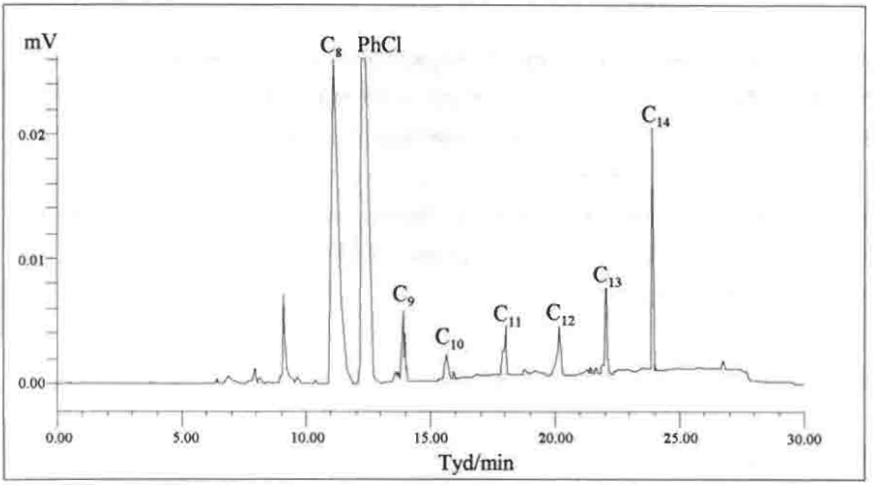
Reaksiemengsels is met behulp van 'n Fisons MFC 800 GC ontleed. Hierdie GC is met 'n vlamionisasiedetektor toegerus en 'n SE 30 (15m x 0.53mm x 1.2 µm) kapillêre kolom is gebruik.

Die GC is onder die volgende kondisies bedryf:

Draergasvloei:	1.2 cm^3 N_2 min^{-1}
Inlaattemperatuur:	250 °C
Detektortemperatuur:	275 °C
Brandgasvloei:	25 cm^3 H_2 min^{-1} by 20 °C
	300 cm^3 lug min^{-1} by 20 °C
Programmering:	
Begintemperatuur:	40 °C
Eindtemperatuur:	250 °C
Gradiënt:	6 °C min^{-1}
Monstergrootte:	0.2 µl

'n Tipiese voorbeeld van 'n gaschromatogram wat onder bogenoemde analisetoestande verkry is, word in **Chromatogram 4.1** geïllustreer. Metateseprodukte is m.b.v. GC/MS-analises geïdentifiseer en verdere bevestiging is verkry deur die retensietye met dié van outentieke

monsters te vergelyk.



Chromatogram 4.1: Tipiese chromatogram wat onder die aangeduide analisetoestande verkry is.

4.4.2 Oppervlakarea en porievolume analises

Die oppervlakarea en porievolumes van die katalisatore is bepaal m.b.v. 'n Gemini 2375 V4.01 porositeitsmeter. Metings is uitgevoer met N_2 as die adsorbaat by 'n temperatuur van -196 °C, nadat die monsters by 'n temperatuur van 200 °C, onder vakuum gedroog is vir 1 h.

4.4.3 (-)VAB-MS-spektra

Spektra is van $SiO_2.Al_2O_3$, $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$, 2% $PO_4^{3-}/SiO_2.Al_2O_3$ en 2% $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$ getrek. Monsters wat $SnMe_4$ bevat is soos beskryf in § **4.3.2** geaktiveer waarna die katalisator oorgedra is na die peerflessie onder N_2, die PhCl/$SnMe_4$-mengsel bygevoeg is en die reaksiemengsel toegelaat is om vir 6 h te roer. Die meeste oplosmiddel is daarna afgetap waarna die katalisator in 'n vakuumdessikator geplaas is en onder vakuum gedroog is. Die ander monsters is slegs soos in § **4.3.2** geaktiveer. Die (-)VAB-MS-eksperimente is uitgevoer met 'n VG 70-70E massaspektrometer. Die katalisator is in n-heksadekaan gesuspendeer en daarna op

'n vlekvrye staalskyf gemonteer. Die n-heksadekaan is onder vakuum verwyder, waarna die monsters met Xenonatome (8 keV) gebombadeer is. Alle spektra is in die massagebied 0 tot 900 getrek. Slegs die gedeeltes van die massaspektrum waaruit gevolgtrekkings gemaak kan word sal in die resultate aangedui word.

4.4.4 Induktiefgekoppelde Plasma-Atoomemissie Spektrometriese Analises (IGP-AES)

Die Re-, Sn-, P- en Cs teenwoordig op verskeie SiO_2.Al_2O_3-katalisatore is met behulp van IGP-AES-analises op 'n Varian Liberty 200 spektrometer bepaal. Die Re-konsentrasie is bepaal by 'n golflengte van 221.426 nm, die van Sn by 317.505 nm en die van P en Cs by golflengtes van 213.618 en 455.613 nm onderskeidelik. In 'n tipiese analise is 100 mg van die katalisator opgelos in ongeveer 3 ml van 'n mengsel HNO_3 en HCl (volumetriese verhouding 1:3). Die mengsel is daarna tot kookpunt verhit en by hierdie temperatuur gehou vir 1 h. Water is na afkoeling by die mengsel gevoeg om die oplossing op te maak tot 100 cm^3, waarna die verskillende bepalings uitgevoer is met behulp van IGP-AES.

4.4.5 Temperatuurgeprogrammeerde Desorpsiestudies (TPD)

TPD-studies is uitgevoer met behulp van NH_3-desorpsie op 'n Micromeritics TPD/TPR 2900. Die onderskeie katalisatore is eerstens in situ gedroog onder He by 120 °C vir 1 h, waarna 5 % NH_3 geadsorbeer is in die heliummengsel by -74 °C vir 10 min. Die temperatuur is toegelaat om te styg tot en met kamertemperatuur waarna die katalisator teen 5 °C min^{-1} verhit is tot en met 500 °C. Die desorpsiespektra van die onderskeie katalisatore is tydens die verhittingssiklus opgeneem.

4.4.6 Infrarooi-spektra

Infrarooispektra is met behulp van 'n Shimadzu model 157G spektrofotometer verkry. Die kaliumbromiedskyfiemetode is vir die analises gebruik.

4.5 Berekening van die metateseprodukopbrengs

PhCl is as interne standaard gebruik waarvolgens die produkpieke, verkry vanaf die GC, gestandariseer is. Daar is van α-alkeenstandaardmengsels (Altech) gebruik gemaak om kalibrasiekurwes vir C_9 tot C_{14} te trek en die ooreenstemmende responsiefaktore te bereken. Die responsiefaktore word in die volgende tabel weergegee:

1-Okteen	C_9	C_{10}	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}
1.97	1.22	1.24	1.27	1.30	1.32	1.35

Die responsiefaktore (*f*), gebaseer op massahoeveelhede t.o.v. PhCl, is volgens die volgende vergelyking bereken:

$$f = \frac{A_a \times m_b}{A_b \times m_a}$$

met f = responsiefaktor
m_a = massa alkeen/g
m_b = massa PhCl/g
A_a = GC-intergrasiewaarde van alkeen
A_b = GC-intergrasiewaarde van PhCl

Die persentasie opbrengs (in terme van die aantal mol) van die verskillende produkalkene (C_n met n = 9 tot 14) is verkry deur gebruik te maak van die volgende vergelyking:60

$$\% C_n = \frac{1}{f} \times \frac{M_{C_8}}{M_n} \times \frac{m_{PhCl}}{m^0_{C_8}} \times \frac{A_{C_n}}{A_{PhCl}} \times 100$$

met f = responsiefaktor

M_{C8} = molêre massa van 1-okteen

M_n = molêre massa van C_n

m_{PhCl} = massa van PhCl

m^0_{C8} = massa 1-okteen oorspronlik in die reaksiemengsel

A_{Cn} = GC-integrasiewaarde van C_n

A_{PhCl} = GC-integrasiewaarde van PhCl

Aangesien die ligter produkte (C_2 tot C_7) nie presies deur die GC onderskei kon word onder die kondisies waaronder die metings uitgevoer is nie, is die aantal mol van die ooreenstemmende swaarder produkte (C_9 tot C_{14}) verdubbel sodat die onderstaande vergelyking vir die totale metatese kan geld:

$$2\ C_n^m \rightleftharpoons C_{2m}^m + C_{2(n-m)}^{n-m}$$

met n = koolstofkettinglengte

m = 1, die posisie van die dubbelbinding in die ketting.

Die totale metatese is dus soos volg bereken:

$$Totale\ metatese = 2\left(\sum_{n=9}^{14} \%C_n\right)$$

Die homometateseproduktopbrengs, in dié geval die persentasie hoofmetateseprodukte (C_2 en C_{14}) gevorm vanaf 1-okteen tydens die metatesereaksie, is soos volg bereken:

$$Homometatese = 2(\%C_{14})$$

Die kruismetateseprodukte m.a.w. die persentasie alkene gevorm a.g.v. isomerisasie en gevolglike metatese (d.w.s. vanaf C_3 tot C_{13}) is soos volg bereken:

$$Kruismetatese = 2(\sum_{n=9}^{13} \%C_n)$$

DEEL 4

RESULTATE EN BESPREKING

5

$Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$ AS METATESEKATALISATORSISTEEM

5.1 Inleiding

In die metatesereaksie van 1-okteen gee twee reaksies aanleiding tot die produkverspreiding nl. isomerisasie en metatese (homo- en kruismetatese). Hierdie reaksies en die gevolglike produkverspreiding kan soos volg vir 1-okteen voorgestel word:

Reaksie	*Substrate*	*Produkte*
Isomerisasie	C_7=C	C_6=C_2
Homometatese	C_7=C	C_7=C_7 + C=C
	C_6=C_2	C_6=C_6 + C_2=C_2
Kruismetatese	C_7=C + C_6=C_2	C_7=C_6 + C_7=C_2 + C_6=C + C_2=C

Die terminale metateseprodukte kan verdere isomerisasie, gevolg deur homo- en kruismetatese, ondergaan om sodoende 'n reeks metateseprodukte te vorm met koolstofkettinglengtes wat strek vanaf C_2 tot C_{14}.

3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$ is 'n besondere goeie katalisator vir die metatese van 1-okteen.[34] Hierdie katalisator lewer 'n hoë opbrengs van homometateseprodukte terwyl kruismetateseprodukte redelik laag is.[34] In hierdie ondersoek is aandag geskenk aan faktore wat die aktiwiteit, selektiwiteit en stabiliteit van die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem kan beïnvloed. In die besonder is die volgende fasette in die ondersoek nagegaan:

(1) Die invloed van reaksietyd en die reniuminhoud op die metatese-aktiwiteit van die katalisatorsisteem.

(2) Die rol wat die kokatalisator speel in die katalisatorsisteem.

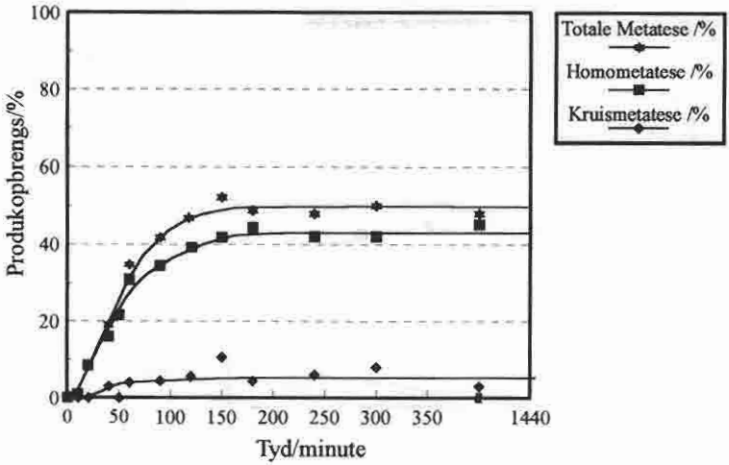
(3) Die invloed van Cs^+, PO_4^{3-}, MoO_3 en B_2O_3 op die katalisatorsisteem.

(4) Ondersoek is ook ingestel na die invloed van die katalisatorsamestelling en in die besonder die rol van die draer.

Die resultate word aangebied en bespreek onder hoofde van bogenoemde punte.

5.2 Die invloed van reaksietyd en die Re_2O_7-belading op die metatese-aktiwiteit van die $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem

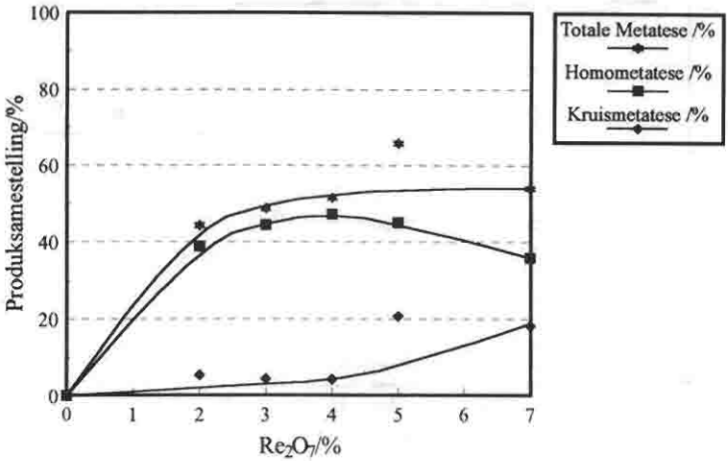
In **Figuur 5.2.1** word die invloed van reaksietyd op die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisator=sisteem aangetoon. 'n Sn:Re-molverhouding van 2 is vir die reaksie gebruik aangesien hierdie molverhouding deur Spronk[1] aangedui is as die verhouding waar die beste metatese-aktiwiteit waargeneem is. Soos wat duidelik blyk uit die figuur het die metatesereaksie 'n redelike ewewig bereik na ongeveer 240 min, aangesien die hoeveelheid homometateseprodukte na 240 min nie verder toegeneem het nie. Kruismetateseprodukte het egter stadig toegeneem na 240 min, wat gelei het tot 'n geringe toename in die totale metateseopbrengs. Daar is vervolgens besluit om die invloed van toenemende kruismetatese-aktiwiteit uit te skakel deur alle verdere metatesereaksies na 'n tydperk van 240 min getermineer.



Figuur 5.2.1: 'n Tydlopie in die teenwoordigheid van die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem by 'n reaksietemperatuur van 25 °C en 'n Sn:Re-molverhouding van 2.

Die verband tussen die Re_2O_7-belading en die totale metatese-opbrengs in die teenwoordigheid van die katalisatorsisteem word in **Figuur 5.2.2** weergegee. 'n Sn:Re-molverhouding van 2:1 is deurgaans vir alle Re_2O_7-beladings gebruik. 'n Toename in die totale metatese-opbrengs is waargeneem tot en met 'n Re_2O_7-belading van 3 % waarna die opbrengs redelik konstant gebly het op 55 %. 'n Toename in homometateseprodukte met 'n toename in Re_2O_7-belading is ook waargeneem. Die homometateseprodukte het 'n maksimum van 48 % by 'n Re_2O_7-belading van 4 % bereik, waarna die opbrengs van dié produkte geleidelik afgeneem het met 'n verdere verhoging in die Re_2O_7-belading. Vanaf 'n Re_2O_7-belading van 4 % het die kruismetateseprodukte egter vinnig begin toeneem en by 'n Re_2O_7-belading van 7 % is 'n opbrengs van ongeveer 23 % waargeneem.

Weens die hoë homometatese-aktiwiteit (44 %) en redelike lae kruismetatese (4 %) van die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem is alle verdere reaksies met hierdie katalisatorsisteem uitgevoer.



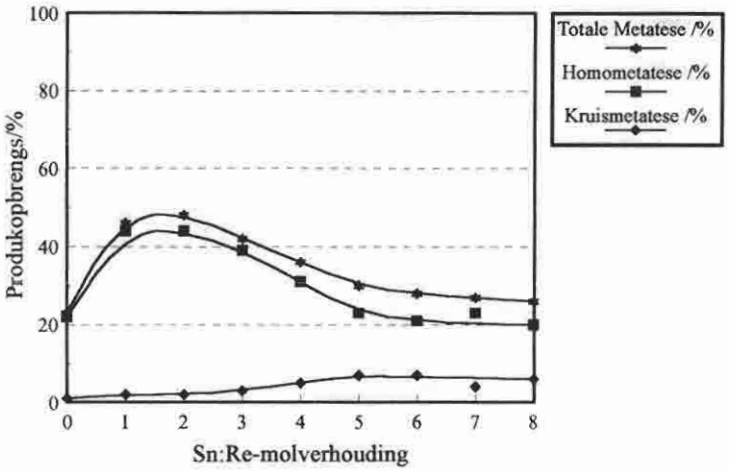
Figuur 5.2.2: Die invloed van die Re_2O_7-belading op die metatese-aktiwiteit van die $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem by 25 °C. Alle lesings is geneem na 240 min. Sn:Re-molverhouding=2:1

5.3 Die invloed van $SnMe_4$ op die metatese-aktiwiteit van die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem.

Die invloed van die hoeveelheid kokatalisator op die metatese-atiwiteit van die $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$-sisteem is ondersoek en die resultaat van die ondersoek word in **Figuur 5.3.1** weergegee. Uit die figuur is dit duidelik dat die maksimum in die totale metatese-aktiwiteit sowel as homometatese-produkte bereik word in die omgewing van 'n Sn:Re-molverhouding van 1:1 tot 2:1. Kruismetatese was aanvanklik redelik laag maar by Sn:Re-molverhoudings groter as 3:1 het hierdie metateseprodukte geleidelik begin toeneem.

Daar is vervolgens besluit om die Sn:Re-molverhouding konstant te hou op 2:1 in alle verdere

ondersoeke na die metatese-aktiwiteit van die $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$-sisteem, behalwe waar anders vermeld.



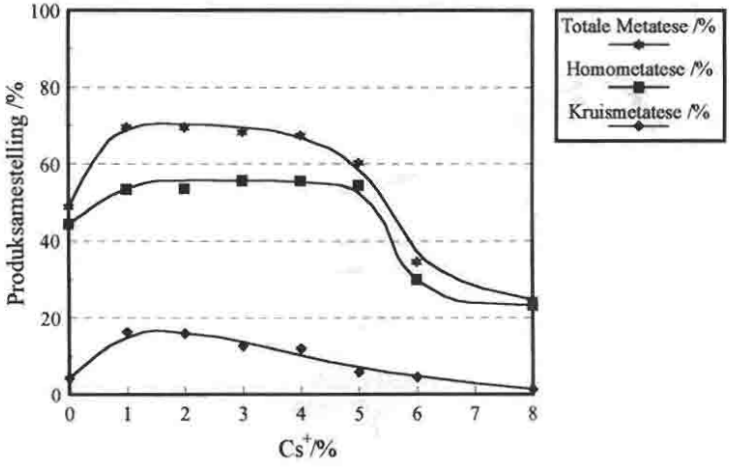
Figuur 5.3.1: Die invloed van die Sn:Re-molverhouding op die metatese-aktiwiteit van die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem by 'n reaksietemperatuur van 25 °C. Reaksietyd = 240 min.

5.4 Die invloed van Cs^+ op die metatese-aktiwiteit van die 3% $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$

Die byvoeging van 1 % Cs^+ tot die $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-sisteem het die totale metatese-aktiwiteit verhoog vanaf 48 % na 70 % en die opbrengs van C_2 en C_{14} (homometateseprodukte) vanaf 44 % na 53 % (**Figuur 5.4.1**). Tesame met die verhoging in metatese-aktiwiteit is ook 'n toename in kruismetateseprodukte vanaf 4 tot 16 % waargeneem. Met 'n verdere verhoging in die persentasie Cs^+ het die hoofmetateseprodukte redelik konstant gebly op 55 % terwyl isomerisasie en kruismetatese geleidelik begin afneem het. Na 3 % Cs^+ het die kruismetatese= produkte byvoorbeeld afgeneem tot 13 %. Byvoeging van 6 % Cs^+ het egter tot aansienlike

verlaging in die totale metatese-opbrengs vanaf 55 tot 35 % gelei. In die geval is oorwegend homometateseprodukte gevorm (30 %) terwyl kruismetatese besonder laag was (5 %).

Die volgorde waarin Cs^+ en NH_4ReO_4 op $SiO_2.Al_2O_3$ neergelê is het geen invloed op die produk= verspreiding uitgeoefen nie.

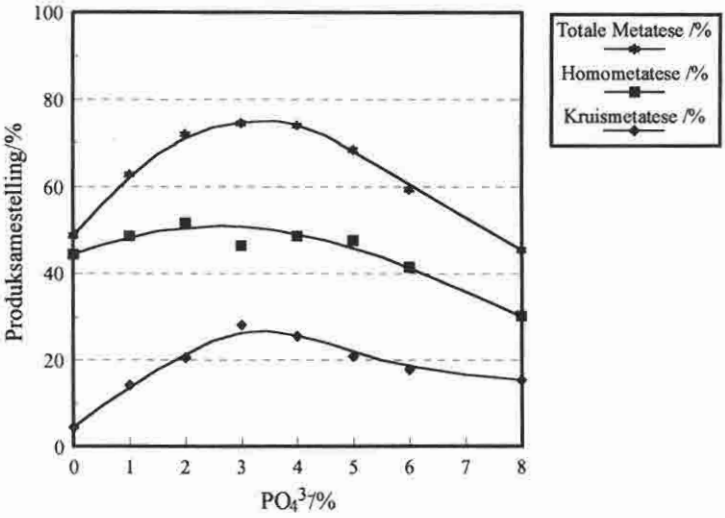


Figuur 5.4.1: Die invloed van Cs^+ op die metatese-aktiwiteit van die 3% $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem by 25 °C. Sn:Re-molverhouding van 2:1 en 'n reaksietyd van 240 min.

5.5 Die invloed van PO_4^{3-} op die metatese-aktiwiteit van 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$

Byvoeging van PO_4^{3-}-ione tot die katalisatorsisteem het die metatese-opbrengs aansienlik verhoog soos wat in **Figuur 5.5.1** aangedui word. Met die byvoeging van die PO_4^{3-}-ione is daar egter ook 'n toename in isomerisasie en kruismetatese waargeneem. Die totale metatese-opbrengs het vanaf 49 % vir die 3 % Re_2O_7-katalisatorsisteem toegeneem na ongeveer 74 % vir die 2 % PO_4^{3-}/3 %

Re_2O_7-katalisator. Die opbrengs van hoofmetateseprodukte het tot en met 4 % byvoeging van PO_4^{3-}-ione min of meer dieselfde opbrengs gelewer (48 %) waarna dit geleidelik begin afneem het. Die kruismetateseprodukte het egter vinnig toegeneem en 'n maksimum bereik in die teenwoordigheid van 3 % PO_4^{3-} (25 %). Verdere byvoeging van PO_4^{3-} het tot 'n geleidelike afname in die metatese-opbrengs gelei. Na die byvoeging van 8 % PO_4^{3-}-ione het die totale metateseopbrengs en die homometatese byvoorbeeld afgeneem tot 50 en 30 % onderskeidelik terwyl kruismetatese ongeveer 18 % was.



Figuur 5.5.1: Die invloed van PO_4^{3-} op die metatese-aktiwiteit van die 3% $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem by 25 °C. Sn:Re-molverhouding van 2:1 en 'n reaksietyd van 240 min.

Die volgorde van impregnering met $(NH_4)_2HPO_4$ en NH_4ReO_4 het 'n aansienlike invloed op die persentasie kruismetatese wat waargeneem word. In die geval waar NH_4ReO_4 voor $(NH_4)_2HPO_4$ op die draermateriaal neergelê word is waargeneem dat kruismetatese aansienlik toeneem. In die geval is 'n totale metatese-opbrengs van 89 % waargeneem, waarvan 58 % kruismetatese- en

30 % homometateseprodukte was. Hierdie kruismetatese-opbrengs is aansienlik hoër as die 21 % kruismetateseprodukte wat gevorm word in die teenwoordigheid van 'n katalisatorsisteem waarin die volgorde van impregnering eerstens $(NH_4)_2HPO_4$ en tweedens NH_4ReO_4 was. Om die rede is PO_4^{3-}-katalisatorsisteme volgens laasgenoemde metode berei.

5.6 Die invloed van 'n kombinasie van Cs^+- en PO_4^{3-}-ione op die metatese-aktiwiteit van die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem.

Aangesien waargeneem is dat beide Cs^+ en PO_4^{3-}-ione die metatese-aktiwiteit van die $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem verhoog, is daar besluit om ook ondersoek in te stel na die effek van 'n kombinasie van die twee ione. Die keuse het geval op 'n kombinasie van 2 % Cs^+ en 2 % PO_4^{3-} aangesien die twee katalisatore beide 'n hoë opbrengs van homometatese= produkte gelewer het terwyl kruismetatese redelik laag was. 'n Tabel wat die resultate van dié metatesereaksie met die van onderskeidelik die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$ asook die Cs^+- en PO_4^{3-}-bevattende katalisatorsisteme vergelyk word in **Tabel 5.6.1** weergegee. Die twee laaste katalisatorsisteme in die tabel dui die invloed van impregnasievolgorde op die katalisatorsisteem aan. In die eerste sisteem is impregnasie in die volgorde Cs^+ gevolg deur Re_2O_7 en laastens PO_4^{3-} gedoen en in die tweede sisteem in die volgorde PO_4^{3-} gevolg deur Re_2O_7 en laastens Cs^+. 'n Kombinasie van die twee verbindings in die volgorde $PO_4^{3-}/Re_2O_7/Cs^+$ het aanleiding gegee tot 'n katalisatorsisteem waarvan die aktiwiteit vergelyk met die van die 2 % Cs^+/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem. Die ander sisteem met omgekeerde impregnasievolgorde het aanleiding gegee tot 'n sisteem wat weer goed vergelyk met die 2% PO_4^{3-}/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem.

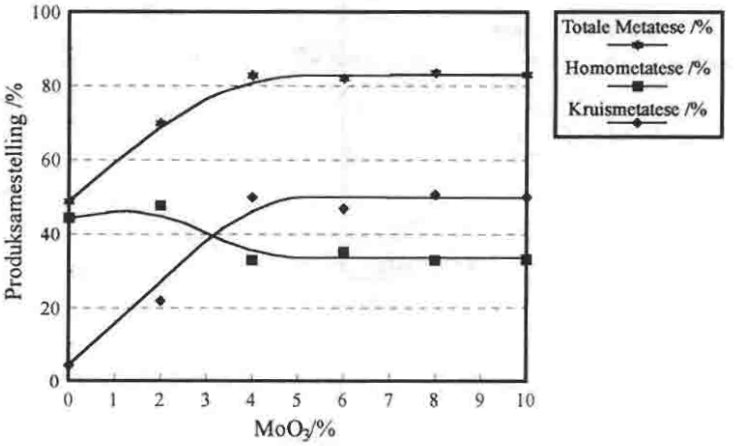
Katalisatorsisteem	Totale metatese/%	Homo-metatese/%	Kruis-metatese/%
3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$	48	44	4
2 % Cs^+/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$	69	53	16
2 % PO_4^{3-}/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$	72	52	20
2 % Cs^+/2 % PO_4^{3-} /3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$	72	53	19
2 % PO_4^{3-}/2 % Cs^+/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$	69	54	15

Tabel 5.6.1: Vergelyking van die metatese-aktiwiteit van verskillende $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteme

5.7 Die invloed van MoO_3 op die metatese-aktiwiteit van $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$

Die invloed van MoO_3 op die metatese-aktiwiteit van die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem word in **Figuur 5.7.1** geïllustreer. Die teenwoordigheid van MoO_3 in die $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem het tot hoë isomerisasie- en kruismetatese-aktiwiteit gelei. In die teenwoordigheid van 2 % MoO_3 was die kruismetateseprodukte nog redelik laag (22 %) en die opbrengs van C_2 en C_{14} hoog (48 %). Vanaf 4 % MoO_3 het kruismetateseprodukte toegeneem tot 50 % terwyl die homometateseprodukte slegs 33 % van die totale produkopbrengs uitgemaak het. 'n Verdere verhoging in die massapersentasie MoO_3 het egter geen verandering in die produkverspreiding meegebring nie.

Dit wil voorkom asof die volgorde waarin MoO_3 en Re_2O_7 op die draermateriaal neergelê word ook 'n invloed op die isomerisasie-aktiwiteit van die katalisator uitoefen. In bogenoemde bespreking het impregnasie met NH_4ReO_4 eerste plaasgevind gevolg deur impregnasie met $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ om sodoende die MoO_3/Re_2O_7-katalisatorsisteem te vorm (Re/Mo-katalisator). Word die bereidingsprosedure egter omgeruil (Mo/Re-katalisator) neem die kruismetateseprodukte met ongeveer 10 % toe. Eers na die byvoeging van 10 % MoO_3 het die isomerisasie-aktiwiteit van dié katalisatorsisteem afgeneem en het kruismetateseprodukte gedaal tot ongeveer die dieselde opbrengs as die van die Re/Mo-katalisator. 'n Vergelyking tussen die twee MoO_3/Re_2O_7-katalisatore word in **Tabel 5.7.1** weergegee.



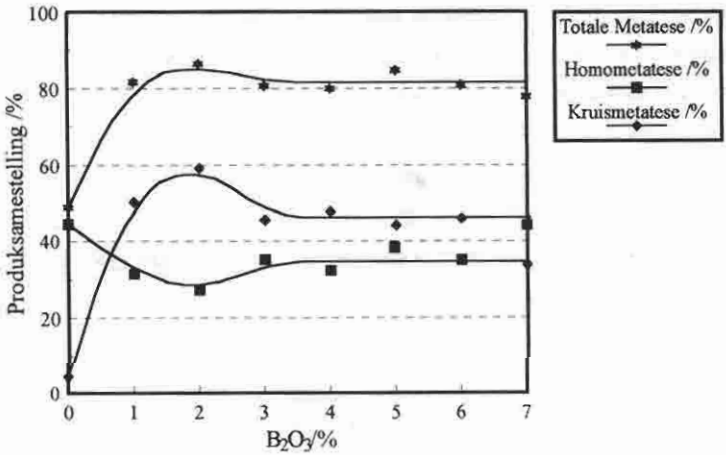
Figuur 5.7.1: Die invloed van MoO_3 op die metatese-aktiwiteit van die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem by 'n reaksietemperatuur van 25 °C. Sn:Re-molverhouding=2:1. Reaksietyd=240 min.

MoO_3/%	Katalisator	Produksamestelling/%		
		Totale Metatese	Kruismetatese	Homometatese
2	Re/Mo	69.7	21.9	47.8
	Mo/Re	90.6	63.0	27.6
4	Re/Mo	82.8	49.8	33.0
	Mo/Re	90.0	62.8	27.2
6	Re/Mo	82.0	46.8	35.2
	Mo/Re	91.2	67.8	23.4
8	Re/Mo	83.5	50.7	32.8
	Mo/Re	88.0	57.2	30.8
10	Re/Mo	83.1	50.1	33
	Mo/Re	85.2	53.8	31.4

Tabel 5.7.1: Die invloed van die volgorde van impregnasie met $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ en NH_4ReO_4 op die produksamestelling van die MoO_3/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem. Sn:Re-molverhouding van 2:1. Reaksietyd van 240 min.

5.8 Die invloed van B_2O_3 op die metatese-aktiwiteit van 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$

Net soos in die geval van MoO_3 het die byvoeging van B_2O_3 tot hoë isomerisasie-aktiwiteit gelei. (**Figuur 5.8.1**) Na 1 % byvoeging van B_2O_3 het die totale metatese-opbrengs toegeneem vanaf 49 % na 82 % waarvan 50 % kruismetateseprodukte was terwyl slegs 32 % homometatese= produkte gevorm is. Die hoogste totale metatese- (86 %) asook kruismetatese-opbrengs (59 %) is waargeneem in die teenwoordigheid van 2 % B_2O_3. 'n Verdere verhoging in die persentasie B_2O_3 het gelei tot 'n verlaging in die totale metatese- (82 %) en kruismetatese-opbrengs (48 %) terwyl homo-metateseprodukte toegeneem het tot 34 %. Vanaf 3 % B_2O_3 op die katalisatorsisteem is geen verdere verandering in die hoeveelheid metateseprodukte waargeneem nie. Met 'n toenemende persentasie B_2O_3 het die totale metatese-opbrengs dus afgeneem maar isomerisasie en kruismetatese is terselftertyd ook verlaag.



Figuur 5.8.1: Die invloed van B_2O_3 op die metatese-aktiwiteit van die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$ by 25 °C. Sn:Re-molverhouding=2:1. Reaksietyd=240 min.

Die invloed van 2 % Cs^+- en 2 % PO_4^{3-}-ione op 'n 2 % B_2O_3/3 % Re_2O_7-katalisatorsisteem is ook ondersoek. Die resultate word in **Tabel 5.8.1** weergegee.

Katalisator	Produksamestelling/%		
	Totale Metatese	Kruismetatese	Homometatese
2 % B_2O_3/3 % Re_2O_7/ $SiO_2.Al_2O_3$ (=K)	86.0	59	27
2 % Cs^+/K	59.0	11.6	47.4
2 % PO_4^{3-}/K	79.6	33.9	45.7
2 % Cs^+/2 % PO_4^{3-}/K	69.9	8.7	61.2
2 % PO_4^{3-}/2 % Cs^+/K	70.9	11.6	59.3

Tabel 5.8.1: Die invloed van ione op die 2 % B_2O_3/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$ katalisator= sisteem by 'n reaksietemperatuur van 25 °C. Sn:Re-molverhouding van 2. Reaksietyd van 240 min.

Cs^+-ione het tot 'n aansienlike verlaging in isomerisasie-aktiwiteit gelei. PO_4^{3-}-ione op die katalisatorsisteem het ook tot 'n afname in kruismetateseprodukte gelei alhoewel hierdie afname nie so drasties was soos in die geval van die Cs^+/B_2O_3-sisteem nie. 'n Kombinasie van die twee ione het tot hoë homometatese-aktiwiteit gelei terwyl kruismetateseprodukte laag was. Laasgenoemde katalisatorsisteem vergelyk goed met die 2 % PO_4^{3-}/2 % Cs^+/3 % Re_2O_7-katalisatorsisteem. Die volgorde waarin Cs^+- en PO_4^{3-}-ione op die 2 % B_2O_3/3 % Re_2O_7-katalisatorsisteem neergelê is het geen invloed op die produkverspreiding uitgeoefen nie aangesien dieselfde resultate in beide gevalle verkry is. (Die Cs^+- en PO_4^{3-} ione is na B_2O_3 en voor NH_4ReO_4 op die draermateriaal neergelê.)

5.9 Die invloed van die katalisatorsamestelling op die suureienskappe van die draermateriaal en die metatese-aktiwiteit van die katalisatorsisteem

In hierdie ondersoek is aandag geskenk aan die invloed van die Re_2O_7-belading asook die invloed van die ione Cs^+, PO_4^{3-} en 'n kombinasie van die twee ione op die suureienskappe van die

$SiO_2.Al_2O_3$-draer. Hierdie verandering in suureienskappe is ondersoek met behulp van temperatuurgeprogrammeerde desorpsie van NH_3. Verder is daar ook gebruik gemaak van IGP-AES-analises om die persentasie van die onderskeie ione teenwoordig op die draer vas te stel en te vergelyk met die berekende persentasie neergelê op die draermateriaal. Die ondersoek na die invloed van die katalisatorsamestelling is verder gevoer deur ook die oppervlakarea en porievolummes van die monsters gebruik in hierdie ondersoek te bepaal. Verskillende draermateriale is ook ondersoek om sodoende die invloed van die draermateriaal op metatese-aktiwiteit vas te stel.

5.9.1 Die invloed van verskillende draermateriale op die metatese-aktiwiteit

Die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem is met verskeie Re_2O_7/Al_2O_3-sisteme vergelyk om sodoende vas te stel of $SiO_2.Al_2O_3$ wel 'n meer aktiewe metatese-katalisator lewer as Al_2O_3. Die resultate van die ondersoek word in **Tabel 5.9.1.1** weergegee. Dit is duidelik uit die tabel dat die byvoeging van $SnMe_4$ tot 'n aansienlike verhoging in die metatese-aktiwiteit lei ongeag of $SiO_2.Al_2O_3$ of Al_2O_3 as draermateriaal gebruik is. In alle gevalle het metatese-aktiwiteit feitlik verdubbel. Baie minder Re_2O_7 word benodig wanneer $SiO_2.Al_2O_3$ as draermateriaal gebruik word as in die geval van Al_2O_3. In die geval van Al_2O_3 is 18 % Re_2O_7 nodig om dieselfde aktiwiteit te verkry as in die geval van die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-sisteem. Vir dieselfde hoeveelheid Re_2O_7 is $SiO_2.Al_2O_3$ dus 'n baie meer aktiewe draermateriaal as Al_2O_3.

Katalisatorsisteem	Totale metatese/%	Homometatese/%	Kruismetatese/%
3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$	48	44	4
3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$	23	22	1
3 % $Re_2O_7/Al_2O_3/SnMe_4$	5	5	0
18 % Re_2O_7/Al_2O_3	34	32	2
18 % $Re_2O_7/Al_2O_3/SnMe_4$	47	44	3

Tabel 5.9.1.1: Vergelyking van die metatese-aktiwiteit tussen verskillende Re_2O_7-bevattende katalisatore. Sn:Re-molverhouding is 2:1. Reaksietyd van 240 min.

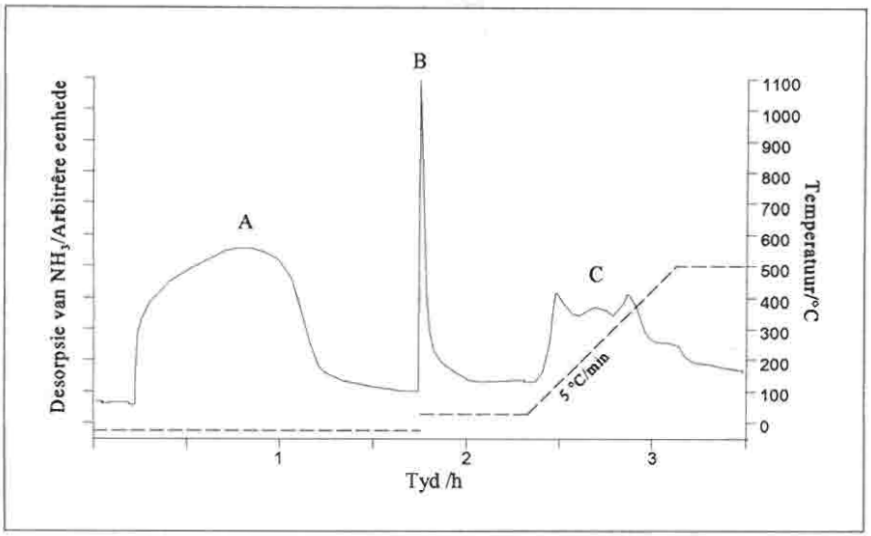
5.9.2 Die invloed van die Re_2O_7-belading op die suureienskappe van die draermateriaal

IGP-AES-analises tesame met oppervlakarea-analises van $SiO_2.Al_2O_3$ met verskillende beladings Re_2O_7 is ondersoek en die resultate word in **Tabel 5.9.2.1** weergegee. Uit die analises is dit duidelik dat die eksperimentele en werklike hoeveelheid Re_2O_7, binne die eksperimentele fout, ooreenstem. Uit die oppervlakareas en porievolumes wil dit voorkom of die area en porievolume ietwat afneem met 'n toename in die hoeveelheid Re_2O_7, alhoewel hierdie afname baie klein is.

Berekende massa% Re_2O_7	Gemete massa% Re_2O_7	Oppervlakarea (m^2g^{-1})	Porievolume (cm^3g^{-1})
0	0	311	0.70
3	3.2	302	0.66
6	5.8	289	0.63
12	12.5	279	0.61

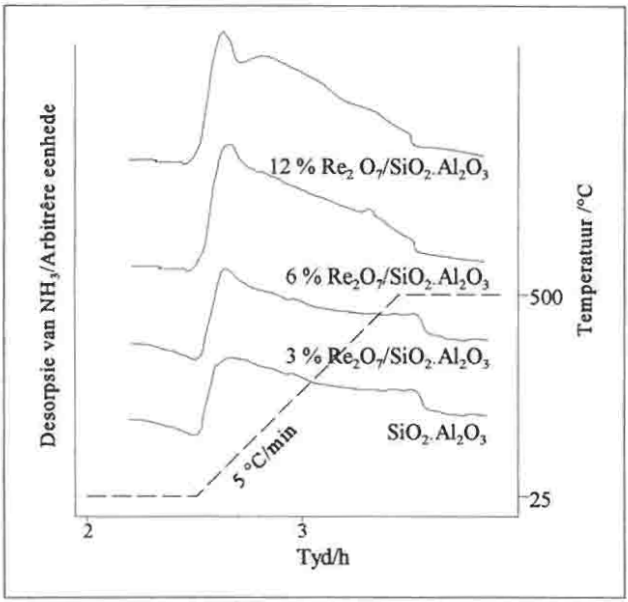
Tabel 5.9.2.1: IGP-AES- en oppervlakarea-analises van $SiO_2.Al_2O_3$ met verskillende beladings Re_2O_7.

Met behulp van temperatuurgeprogrammeerde desorpsie (TPD) van ammoniak is die suureienskappe van die onderskeie katalisatore in **Tabel 5.9.2.1** ondersoek. 'n Tipiese volledige TPD-profiel word in **Figuur 5.9.2.1** weergegee om al die moontlike pieke wat met die TPD-profiel waargeneem kan word te illustreer. Die eerste gedeelte van die profiel dui die tydperk aan waarin NH_3 geadsorbeer word by -74 °C (A). Daarna word die katalisator toegelaat om kamertemperatuur te bereik en die piek wat in die gebied waargeneem word (B) is die fisies gedesorbeerde NH_3. Tydens die verhittingsperiode (C) word drie pieke waargeneem wat die resultaat is van chemies gedesorbeerde NH_3. Die eerste piek verskyn by 100 °C en dui die teenwoordigheid van die swakste suurpunte aan, gevolg deur die tweede piek by 220 °C wat medium sterkte suurpunte aandui en laastens 'n piek by 320 °C wat sterk suurpunte aandui. Die gedeelte van die TPD-profiele waargeneem tydens die verhittingsperiode van die katalisatore met verskillende persentasies Re_2O_7 word in **Figuur 5.9.2.2** weergegee. Slegs die gedeelte van die profiele word weergegee aangesien dit die gedeelte is waar die verskillende suurpunte waargeneem word. Die res van die volledige profiel is vir al die katalisatore identies.



Figuur 5.9.2.1: 'n Voorbeeld van 'n tipiese TPD-profiel van 'n monster waarin $SiO_2.Al_2O_3$ as die draermateriaal aangewend is..

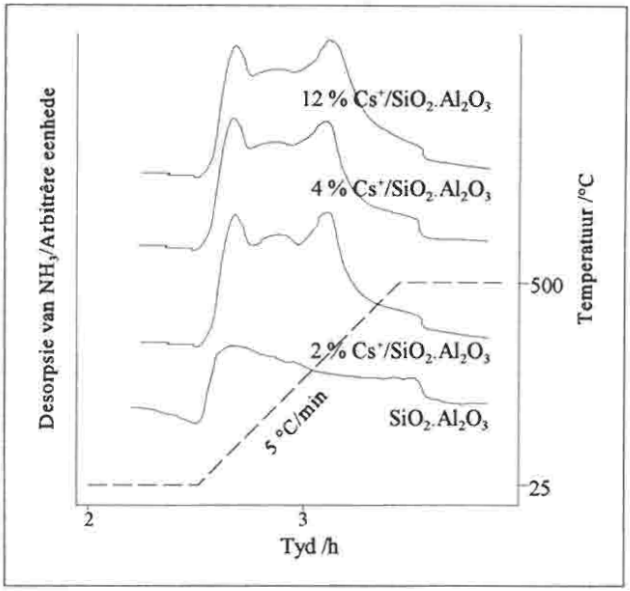
Uit **Figuur 5.9.2.2** is dit duidelik dat daar 'n toename in die aantal swak suurpunte is vanaf skoon $SiO_2.Al_2O_3$ na die 3 % Re_2O_7-bevattende katalisator. Hierdie piek by 100 °C neem verder toe vanaf 3 % na 6 % Re_2O_7 terwyl daar baie min onderskeid getref kan word tussen die 6 en 12 % Re_2O_7-katalisatore. Uit hierdie resultate wil dit dus voorkom asof die suureienskappe van die katalisator toeneem met toenemende Re_2O_7-belading en uiteindelik 'n maksimum bereik waarna geen verdere toename waargeneem word nie, soos wat uit die TPD-profiele van die 6 en 12 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatore blyk. Metatese-aktiwiteit het toegeneem met 'n toename in die Re_2O_7-belading. Die toename in metatese-aktiwiteit hou dus waarskynlik verband met die toename in suursterkte met toenemende belading (**Figuur 5.2.2**) aangesien die suursterkte van katalisatore met verskillende Re_2O_7-beladings toegeneem het met 'n toename in die Re_2O_7-belading.



Figuur 5.9.2.2: TPD-profiele van $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatore met verskillende beladings Re_2O_7 om die invloed van Re_2O_7-belading op die suureienskappe van die draermateriaal te ondersoek.

5.9.3 Die invloed van Cs^+ op die suureienskappe van die draermateriaal

Met behulp van TPD-studies is die verandering in suureienskappe tydens die byvoeging van Cs^+ tot $SiO_2.Al_2O_3$ ondersoek en die resultate word in **Figuur 5.9.3.1** weergegee. Die TPD-profiele van 2, 4 en 12 % Cs^+ word saam met die profiel van suiwer $SiO_2.Al_2O_3$ weergegee. Uit die profiele is dit duidelik dat daar 'n verskyning van swak, medium en sterk suurpunte was met die byvoeging van Cs^+. Geen noemenswaardige verskil kon tussen die profiele van die 2, 4 en 12 % Cs^+-bevattende katalisatore waargeneem word nie.

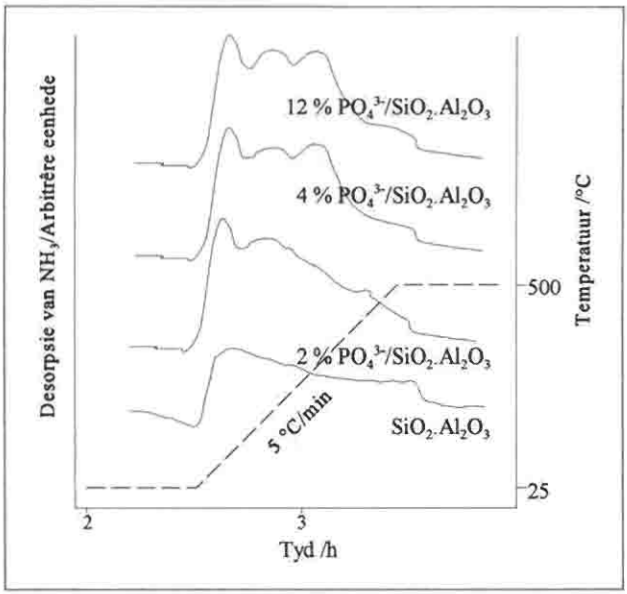


Figuur 5.9.3.1: TPD-profiele van $SiO_2.Al_2O_3$ met verskillende beladings Cs^+ om die invloed van Cs^+-ione op die suureienskappe van $SiO_2.Al_2O_3$ te ondersoek.

5.9.4 Die invloed van PO_4^{3-}-ione op die suureienskappe van die draermateriaal

Met behulp van TPD-studies is die invloed van die byvoeging van PO_4^{3-} tot die draermateriaal en die gevolglike verandering in die suureienkappe van die draermateriaal ondersoek. Die resultate word in **Figuur 5.9.4.1** weergegee. Die TPD-profiele van 2, 4 en 12 % PO_4^{3-} word saam met die profiel van suiwer $SiO_2.Al_2O_3$ weergegee. Met die byvoeging van 2 % PO_4^{3-} is die verskyning van 'n piek by 250 °C en dus die vorming van medium sterk suurpunte waargeneem. Met die byvoeging van 4 % PO_4^{3-} het daar ook 'n klein piek by 350 °C verskyn wat 'n aanduiding was van die vorming van sterk suurpunte. Die piek wat medium sterkte suurpunte aandui was ook ietwat groter in die teenwoordigheid van 12 % PO_4^{3-}, terwyl die grootte van die piek by 350 °C vanaf 4 na 12 % PO_4^{3-} min of meer dieselde grootte bebly het. Uit die profiele wil dit

voorkom asof die byvoeging van klein hoeveelhede (2 %) PO_4^{3-} lei tot die vorming van swak en medium sterkte suurpunte terwyl 'n klein hoeveelheid sterk suurpunte gevorm word met die byvoeging van groter hoeveelhede PO_4^{3-} (vanaf 4 % PO_4^{3-}).



Figuur 5.9.4.1: TPD-profiele van $SiO_2.Al_2O_3$ met verskillende beladings PO_4^{3-} om die invloed van PO_4^{3-}-ione op die suureienskappe van $SiO_2.Al_2O_3$ te ondersoek.

5.9.5 Die invloed van 'n kombinasie van ione op die suureienskappe van die draermateriaal

Die eienskappe van 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatore met verskillende beladings van die twee ione Cs^+ en PO_4^{3-} asook die verandering in die suureienskappe van die draermateriaal wat met die byvoeging van die ione gepaard gaan is ondersoek.

IGP-AES-analises van 3% Re_2O_7-bevattende katalisatore met verskillende persentasies Cs^+ is gedoen en word tesame met oppervlakarea-analises in **Tabel 5.9.5.1** weergegee. Die eksperimentele en werklike hoeveelhede Re_2O_7 en Cs^+ stem redelik ooreen. Uit die oppervlakareas en porievolumes blyk dit dat die area en porievolume afneem met 'n toename in die hoeveelheid Cs^+.

Berekende massa% Re_2O_7	Gemete massa% Re_2O_7	Berekende massa% Cs^+	Gemete massa% Cs^+	Oppervlak-area (m^2g^{-1})	Porie-volume (cm^3g^{-1})
3	2.8	-	-	302	0.66
3	3.2	2	2.3	293	0.63
3	3.3	4	4.5	288	0.61
3	2.7	12	11.7	277	0.60

Tabel 5.9.5.1: IGP-AES- en oppervlakarea-analises van verskeie Cs^+/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatore

IGP-AES-analises van 3 % Re_2O_7-bevattende katalisatore met verskillende persenatsies PO_4^{3-} is uitgevoer en word tesame met oppervlakarea-analises in **Tabel 5.9.5.2** weergegee. Die eksperimentele en werklike hoeveelhede Re_2O_7 en PO_4^{3-} stem redelik ooreen. Die oppervlakareas en porievolumes het 'n afname met 'n toename in die hoeveelheid PO_4^{3-} vertoon.

Berekende massa% Re_2O_7	Gemete massa% Re_2O_7	Berekende massa% PO_4^{3-}	Gemete massa% PO_4^{3-}	Oppervlak-area (m^2g^{-1})	Porie-volume (cm^3g^{-1})
3	2.8	-	-	302	0.66
3	3.1	2	2.0	277	0.59
3	3.0	4	3.5	272	0.52
3	3.1	12	12.5	269	0.50

Tabel 5.9.5.2: IGP-AES- en oppervlakarea-analises van verskeie PO_4^{3-}/3% $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatore.

IGP-AES-analises van die 3% Re_2O_7-, 2% Cs^+/3% Re_2O_7- en 2% PO_4^{3-}/ 3% $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatore word in **Tabel 5.9.5.3** met die 2% Cs^+/ 2% PO_4^{3-}/ 3% $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$-katalisator vergelyk. Die eerste drie katalisatore het die beste metatese-aktiwiteit in die onderskeie ondersoeke vertoon (**§ 5.2, 5.4 en 5.5**) en 'n kombinasie van die verskillende ione op $SiO_2.Al_2O_3$ (**§ 5.6**) het ook tot hoë metatese-aktiwiteit gelei. Aangesien daar besluit is om alle verdere ondersoeke na metatese-aktiwiteit met hierdie katalisatorsisteme uit te voer is daar ook ondersoek ingestel na die suureienskappe van die katalisatore. Volgens die IGP-AES-analises stem die eksperimentele en werklike hoeveelhede Re_2O_7, Cs^+ en PO_4^{3-} redelik ooreen. Die oppervlakareas en porievolumes word in **Tabel 5.9.5.4** weergegee en weereens is 'n afname in oppervlakarea met die byvoeging van die ione waargeneem, hoewel die oppervlakarea min of meer ooreengestem het in die geval van die twee Cs^+-bevattende katalisatore. Die PO_4^{3-}-bevattende katalisator het die laagste oppervlakarea en porievolume vertoon.

Katalisator	Massa% Re_2O_7 (B)	Massa% Re_2O_7 (E)	Massa% PO_4^{3-} (B)	Massa% PO_4^{3-} (E)	Massa% Cs^+ (B)	Massa% Cs^+ (E)
Re	3	2.8	-	-	-	-
Cs/Re	3	3.2	-	-	2	1.9
P/Re	3	2.8	2	2.5	-	-
Cs/P/Re	3	3.1	2	2.1	2	1.7

B=Bereken; E=Eksperimenteel
Re=3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisator
Cs/Re=2 % Cs^+/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisator
P/Re=2 % PO_4^{3-}/ 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisator
Cs/P/Re=2 % Cs^+/ 2 % PO_4^{3-}/ 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisator

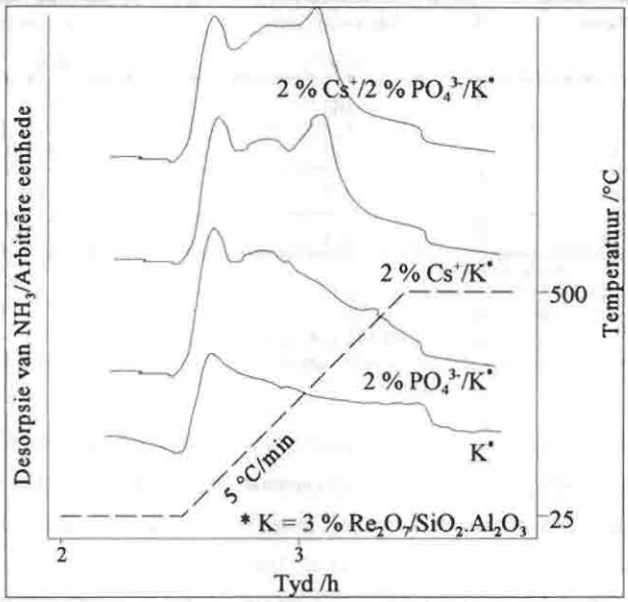
Tabel 5.9.5.3: IGP-AES- en oppervlakarea-analises van verskillende $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatore.

Katalisator	Oppervlak-area (m^2g^{-1})	Porie-volume (cm^3g^{-1})
Re	302	0.66
Cs/Re	293	0.63
P/Re	277	0.59
Cs/P/Re	291	0.61

Re=3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisator
Cs/Re=2 % Cs^+/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisator
P/Re=2 % PO_4^{3-}/ 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisator
Cs/P/Re=2 % Cs^+/ 2 % PO_4^{3-}/ 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisator

Tabel 5.9.5.4: Oppervlakarea- en porievolume-analises van $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatore

Met behulp van TPD-studies is die verandering in suureienskappe met die byvoeging van die verskillende ione tot $SiO_2.Al_2O_3$ ondersoek en die resultate van die ondersoek word in **Figuur 5.9.5.1** weergegee. Daar is 'n duidelike verskil tussen die 3 % Re_2O_7-katalisator en die drie gemodifiseerde sisteme wat suureienskappe aanbetref. Die suurpunte op die drie ioonbevattende katalisatore is medium en oorwegend sterk suurpunte teenoor die swak suurpunte van die 3% Re_2O_7-katalisator. As die 2% Cs^+-, 2% PO_4^{3-}- en die 2% PO_4^{3-}/2% Cs^+/3% Re_2O_7-sisteme met mekaar vergelyk word (**Tabel 5.6.1**) is dit duidelik dat dié drie sisteme min of meer dieselfde metatese-aktiwiteit vertoon. Die drie sisteme vertoon ook soortgelyke suureienskappe soos wat blyk uit die TPD-studies van die sisteme, hoewel die PO_4^{3-}-bevattende sisteem minder sterk suurpunte vertoon as die twee Cs^+- bevattende sisteme.



Figuur 5.9.5.1: TPD-profiele van verskillende $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteme om die invloed van die byvoeging van ione op die suureienskappe van die katalisatorsisteem te illustreer.

5.10 Samevatting:

In die teenwoordigheid van 1-okteen as uitgangstof vertoon die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem hoë homometatese- (44 %) en lae kruismetatese-aktiwiteit (4 %).

1) Die byvoeging van Cs^+-, PO_4^{3-}-, MoO_3 en B_2O_3 tot die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem lei tot 'n aansienlike verhoging in die totale metatese-opbrengs. Die byvoeging van dié ione tot die sisteem lei egter ook tot 'n verhoging in die isomerisasie- en kruismetatese-aktiwiteit van die verskillende katalisatore.

2) 2 % Cs^+, 2 % PO_4^{3-} en 'n kombinasie van die twee ione op die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem lewer die beste resultate aangesien homometatese redelik hoog is en kruismetatese relatief laag. 2 % Cs^+-ione lei tot 'n katalisatorsisteem waarin isomerisasie en kruismetatese goed onderdruk word met die gevolg dat die totale metatese-opbrengs laer is as in die geval van die 2 % PO_4^{3-}/Re_2O_7-sisteem. 'n Kombinasie van die twee ione lei tot 'n katalisatorsisteem waarin die metatese-aktiwiteit bepaal word deur die volgorde van impregnasie met die onderskeie metaalione. Impregnasie in die volgorde PO_4^{3-} gevolg deur Re_2O_7 en Cs^+ lei tot 'n sisteem wat goed vergelyk met die 2 % Cs^+/3 % Re_2O_7-sisteem wat lae kruis- en hoë homometatese-aktiwiteit aanbetref.

3) MoO_3 op die katalisatorsisteem lei tot baie hoë isomerisasie- en kruismetatese-aktiwiteit. Die volgorde van impregnasie speel in die geval van dié katalisatorsisteem 'n belangrike rol in die isomerisasie-aktiwiteit van die sisteem.

4) Die byvoeging van B_2O_3 tot die Re_2O_7-katalisatorsisteem lei ook tot baie hoë isomeriasie-aktiwiteit. Die byvoeging van Cs^+ en PO_4^{3-}-ione tot dié sisteem kan die newereaksies onderdruk.

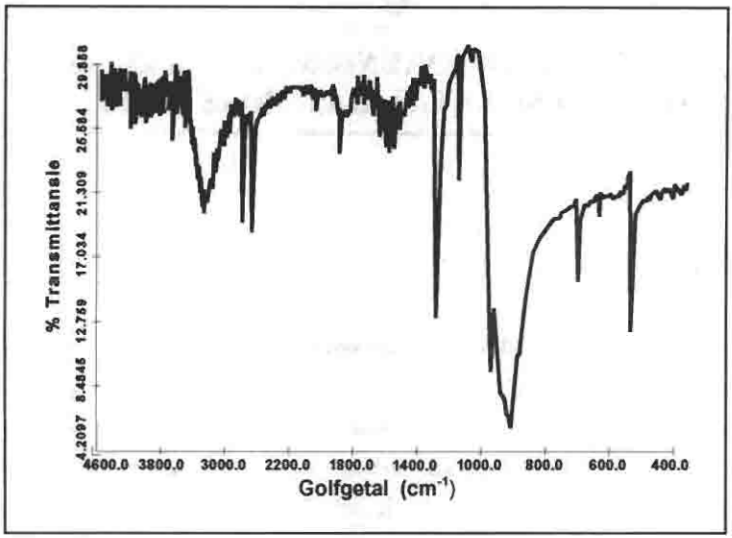
6

METIELTRIOKSORENIUM/$SiO_2.Al_2O_3$ AS METATESEKATALISATORSISTEEM

6.1 Inleiding

Metieltrioksorenium (MTO) neergelê op 'n gekalsineerde suur metaaloksied soos $SiO_2.Al_2O_3$ is 'n baie aktiewe metatesekatalisator.[1,37,40,41] MTO word verkry tydens die reaksie van Re_2O_7 met $SnMe_4$ onder bepaalde reaksiekondisies.[40] Ondersoek is ingestel na die metatese-aktiwiteit van dié katalisatorsisteem asook die effek van Cs^+- en PO_4^{3-}-ione teenwoordig op die draermateriaal op die metatese-aktiwiteit om sodoende vas te stel of die waarnemings wat verkry is uit ondersoeke met die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem en die teenwoordigheid Cs^+- en PO_4^{3-}-ione op die sisteem ook geldig is vir die MTO-katalisatorsisteem. Die hoeveelheid MTO neergelê op 0.11 g $SiO_2.Al_2O_3$ is sodanig gekies dat die molhoeveelheid Re teenwoordig op hierdie katalisatorsisteem ooreenstem met die molhoeveelheid van 1.3×10^{-5} mol Re teenwoordig op 0.11 g van die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem.

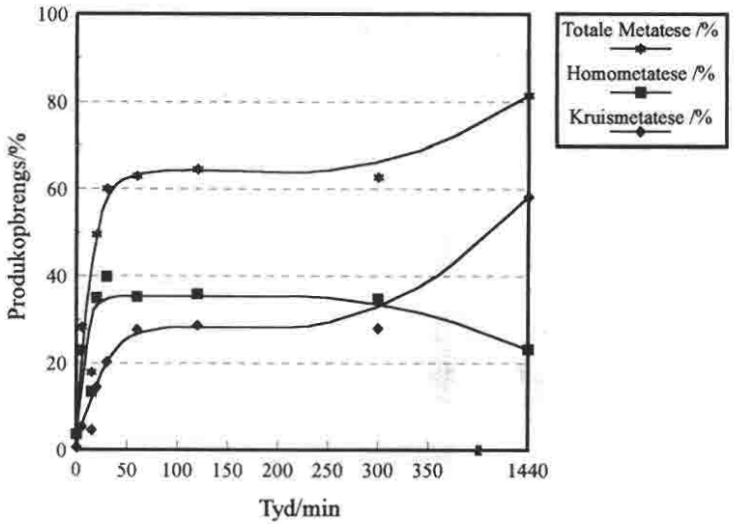
'n IR-spektrum van die MTO-kristalle (**IR-spektrum 6.1.1**) toon die teenwoordigheid van 'n band by 998 cm^{-1} en 945 cm^{-1} onderskeidelik en kan aan die simmetriese en asimmetriese Re-O-strekvibrasies toegeken word. Die bande by 2899 en 2989 cm^{-1} kan aan die asimmetriese en simmetriese CH-strekvibrasies toegeken word en die band by 575 cm^{-1} aan die simmetriese Re-C-strekvibrasie. Hierdie IR-strekvibrasies stem ooreen met dié waargeneem deur Hermann *et al.*[40] vir die MTO-kristalle.



Figuur 6.1.1: IR-spekrum van MTO-kristalle

6.2. Die invloed van reaksietyd op die metatese-aktiwiteit van die Metieltrioksorenium(MTO)/$SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem.

In **Figuur 6.2.1** word die verband tussen reaksietyd en die metatese-aktiwiteit van die 3 % MTO/$SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem in die teenwoordigheid van 1-okteen as uitgangstof aangedui. Ewewig word baie vinnig in die reaksiesisteem ingestel en na 50 min het die homometateseprodukte alreeds 'n konstante waarde van 38 % bereik. Ook die kruismetatese= produkte het baie vinnig toegeneem en na 50 min 'n redelike konstante waarde van 30 % gehandhaaf. Na 5 h reaksietyd (300 min) is waargeneem dat kruismetateseprodukte geleidelik begin toeneem het en na 24 uur is 60 % kruismetateseprodukte waargeneem wat die 25 % homometateseprodukte oorskrei het. Homometateseprodukte het geleidelik na 5 h begin afneem met tyd. Weens die feit dat 'n skerp toename in die kruismetateseprodukte met tyd waargeneem is, is die invloed van reaksietyd op die reaksie herhaal. Dieselfde tendens is weereens waargeneem.

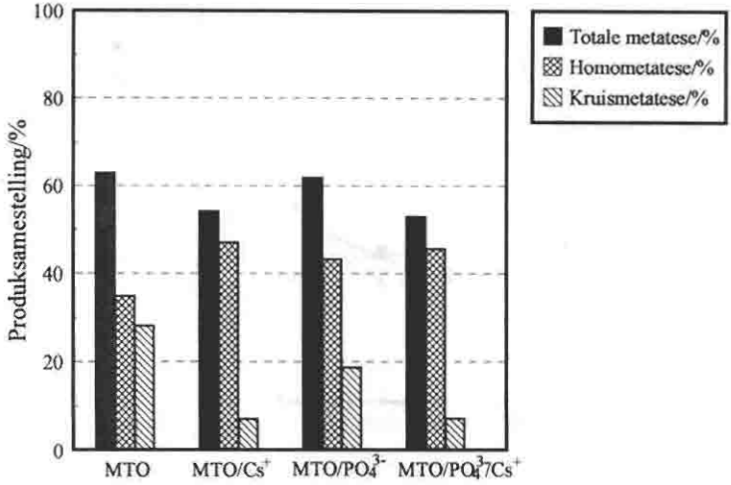


Figuur 6.2.1: Die invloed van reaksietyd op die metatese-aktiwiteit van die MTO/SiO_2.Al_2O_3-katalisatorsisteem in die teenwoordigheid van 1-okteen as uitgangstof en by 'n reaksietemperatuur van 25 °C. Re=1.3 x 10^{-5} mol.

6.3 Die invloed van ione op die metatese-aktiwiteit van die MTO/SiO_2.Al_2O_3-katalisatorsisteem

In **Figuur 6.3.1** word die invloed van 2 % Cs^+- en 2 % PO_4^{3-}-ione op die metatese-aktiwiteit van die 3 % MTO/SiO_2.Al_2O_3-katalisatorsisteem aangedui. Na 'n reaksietyd van 60 min was die totale metatese-opbrengs van die MTO/SiO_2.Al_2O_3-katalisatorsisteem 63 % waarvan 35 % homo- en 28 % kruismetateseprodukte was. In die geval van die Cs^+/MTO/SiO_2.Al_2O_3-sisteem was dit opmerklik dat kruismetateseprodukte aansienlik minder was (7 %) en dat hoofsaaklik homometateseprodukte (47 %) in die teenwoordigheid van die sisteem gevorm is. Die 2 % PO_4^{3-}/ 3 % MTO/SiO_2.Al_2O_3-katalisatorsisteem het meer kruismetateseprodukte gevorm (19 %) maar dit was steeds aansienlik laer as die 28 % van die MTO/SiO_2.Al_2O_3-sisteem. 'n Kombinasie van PO_4^{3-}- en Cs^+-ione op die MTO/SiO_2.Al_2O_3-sisteem het gelei tot 'n sisteem waarvan die homo- en kruismetateseprodukte (46 en 7 % onderskeidelik) ooreenstem met dié van die 2 % Cs^+/ MTO/ SiO_2.Al_2O_3-katalisatorsisteem. In die geval is die sisteem eerstens met PO_4^{3-} geimpregneer gevolg

deur Cs^+.



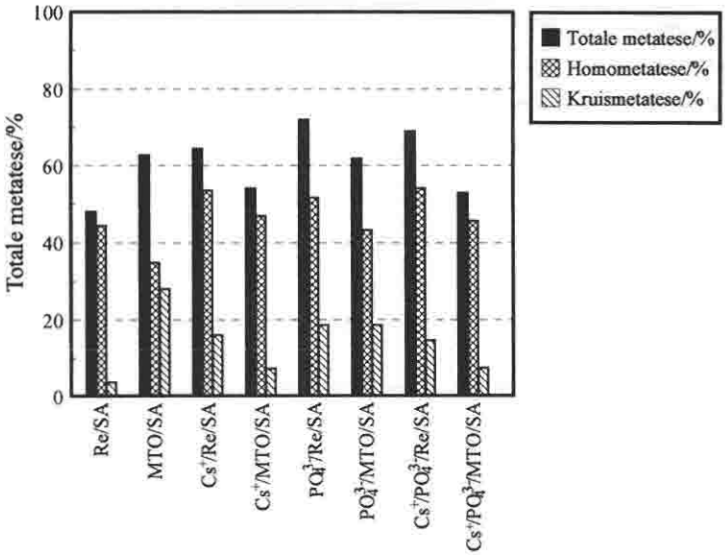
Figuur 6.3.1: Die invloed van die % Cs^+- en PO_4^{3-}-ione op die metatese-aktiwiteit van die 3 % MTO/SiO_2.Al_2O_3-katalisatorsisteem by 'n reaksietemperatuur van 25 °C. Reaksietyd van 60 min. Re-inhoud=1.3 x 10^{-5} mol.

6.4 Vergelykende studie van die invloed van PO_4^{3-}- en Cs^+-ione op die metatese-aktiwiteit van die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$- en 3 % MTO/ $SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteme.

In **Figuur 6.4.1** word die verband tussen die totale metatese-opbrengs in die teenwoordigheid van die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$- en 3 % MTO/$SiO_2$.$Al_2O_3$-sisteme asook die 2 % PO_4^{3-}- en 2 % Cs^+-bevattende eweknieë van die sisteme aangedui. As die $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$- en MTO/$SiO_2$.$Al_2O_3$-sisteme met mekaar vergelyk word is dit duidelik dat die hoër totale metatese-opbrengs van die MTO-sisteem die resultaat is van hoë kruismetatese (28 % teenoor die 4 % van die Re_2O_7-sisteem). (Die Re-inhoud van die Re_2O_7- en MTO/SiO_2.Al_2O_3-sisteme is dieselfde)

Word die Cs^+- en PO_4^{3-}-bevattende sisteme met mekaar vergelyk, is dit eerstens duidelik dat die MTO-sisteme telkens ongeveer 'n 10 % laer totale metatese-opbrengs gelewer het as die

ooreenstemmende Re_2O_7-sisteme. Ooreenstemmende MTO- en Re_2O_7-sisteme het egter dieselfde tendense vertoon t.o.v. homo- en kruismetateseprodukte. Die Cs^+-bevattende sisteme het albei lae kruismetatese-aktiwiteit vertoon (onderskeidelik 7 en 16 % vir die MTO- en Re_2O_7-sisteme). Die twee PO_4^{3-}-bevattende sisteme het beide hoër kruismetatese-aktiwiteit vertoon as die Cs^+-bevattende sisteme. 'n Kombinasie van Cs^+- en PO_4^{3-}-ione op die draermateriaal het in beide gevalle gelei tot sisteme waarvan die produkverspreidings baie nou ooreenstem met dié van ooreenstemmende Cs^+-bevattende katalisatorsisteme.



Figuur 6.4.1: Die metatese-aktiwiteit van verskeie $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$ - (Re/SA) en $MTO/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteme (MTO/SA) by 25 °C. Sn:Re-molverhouding=2. Re-inhoud=1.3 x 10^{-5} mol.

6.5 Samevatting

1) Die MTO-SiO_2.Al_2O_3-sisteem vertoon hoë metatese-aktiwiteit wat 'n hoë persentasie kruismetateseprodukte (28 %) insluit in teenstelling met die 3 % Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/$SnMe_4$-katalisatorsisteem waar slegs 3 % kruismetateseprodukte gevorm is.

2) Die byvoeging van Cs^+ en PO_4^{3-}-ione tot die MTO-SiO_2.Al_2O_3-sisteem lei tot 'n katalisatorsisteem wat in terme van die verspreiding van die homo- en kruismetateseprodukopbrengs redelik vergelyk met die ooreenstemmende Re_2O_7-katalisatorsisteem. Daar is ook by die MTO-SiO_2.Al_2O_3-sisteem waargeneem dat die byvoeging van Cs^+-ione tot 'n verlaging in kruismetateseprodukte lei en dat die produkverspreiding van die 2 % Cs^+/MTO/SiO_2.Al_2O_3- en 2 % Cs^+/2 % PO_4^{3-}/MTO-SiO_2.Al_2O_3-sisteme net soos by die ooreenstemmende Re_2O_7-sisteme baie nou ooreenstem.

7

$SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$ AS METATESEKATALISATOR

7.1 Inleiding

Die rol van die kokatalisator en in die besonder die metatese-aktiwiteit van die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem is onder die volgende hoofde ondersoek:

(1) Die invloed van die $SnMe_4$-inhoud op die metatese-aktiwiteit van die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem,

(2) Die invloed van Cs^+, PO_4^{3-} en Cs^+/PO_4^{3-}-ione op die metatese-aktiwiteit van die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem,

(3) Die metatese-aktiwiteit van $SiO_2.Al_2O_3$'s met verskillende Al_2O_3-inhoude in die teenwoordigheid van $SnMe_4$.

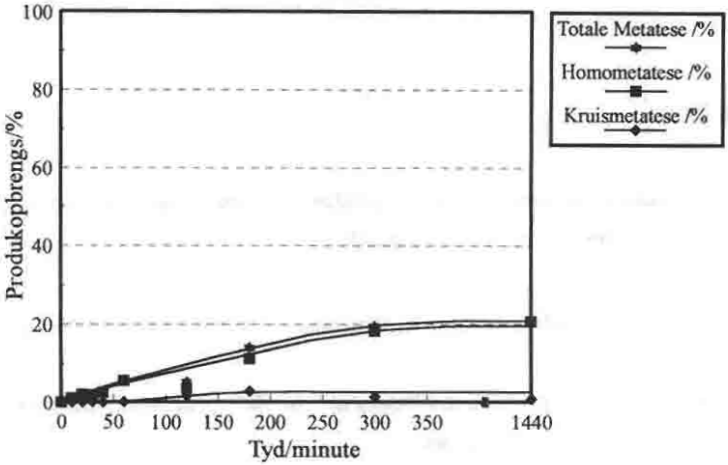
(4) Die invloed van reaksie- en aktiverings/kalsineringstemperatuur,

(5) Die rol van die gasse N_2 en O_2 tydens aktivering

7.2 Die invloed van die $SnMe_4$-inhoud op die metatese-aktiwiteit van die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem

Ten eerste is 'n tydlopie met die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem uitgevoer om die tyd te bepaal wat dit die katalisatorsisteem neem om ewewig te bereik. Die resultaat van die eksperiment word in **Figuur 7.2.1** aangedui. Die metateseprodukte het toegeneem met reaksietyd en ewewig in die reaksie is bereik na ongeveer 300 min (5 h). By ewewig was die totale metateseopbrengs ongeveer 22 %, waarvan homometateseprodukte sowat 19 % uitgemaak het en die ander 3 % kruismetateseprodukte was. Die hoeveelheid $SnMe_4$ wat in die metatesereaksie

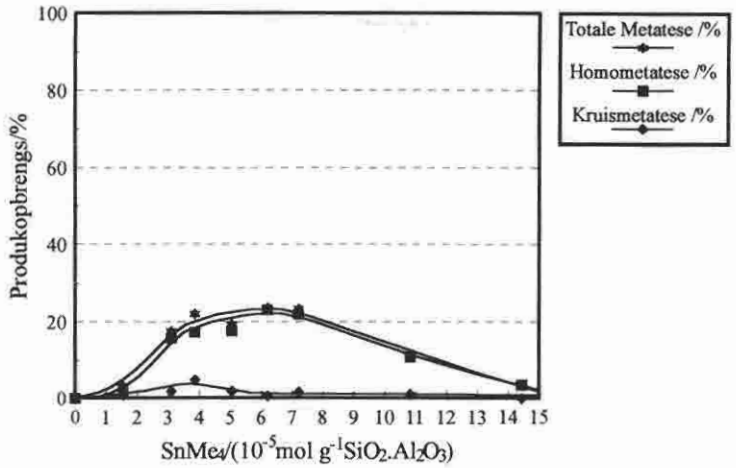
gebruik is, is konstant gehou op 6.2 x 10^{-5} mol $SnMe_4$/g $SiO_2.Al_2O_3$ en die reaksietemperatuur was 25 °C. Alle verdere metatesereaksie met dié katalisatorsisteem is na 5 h gestaak en geanaliseer.



Figuur 7.2.1: 'n Tydlopie met die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem by 'n reaksietemperatuur van 25 °C. $SnMe_4$-inhoud=6.2 x 10^{-5} mol/g $SiO_2.Al_2O_3$.

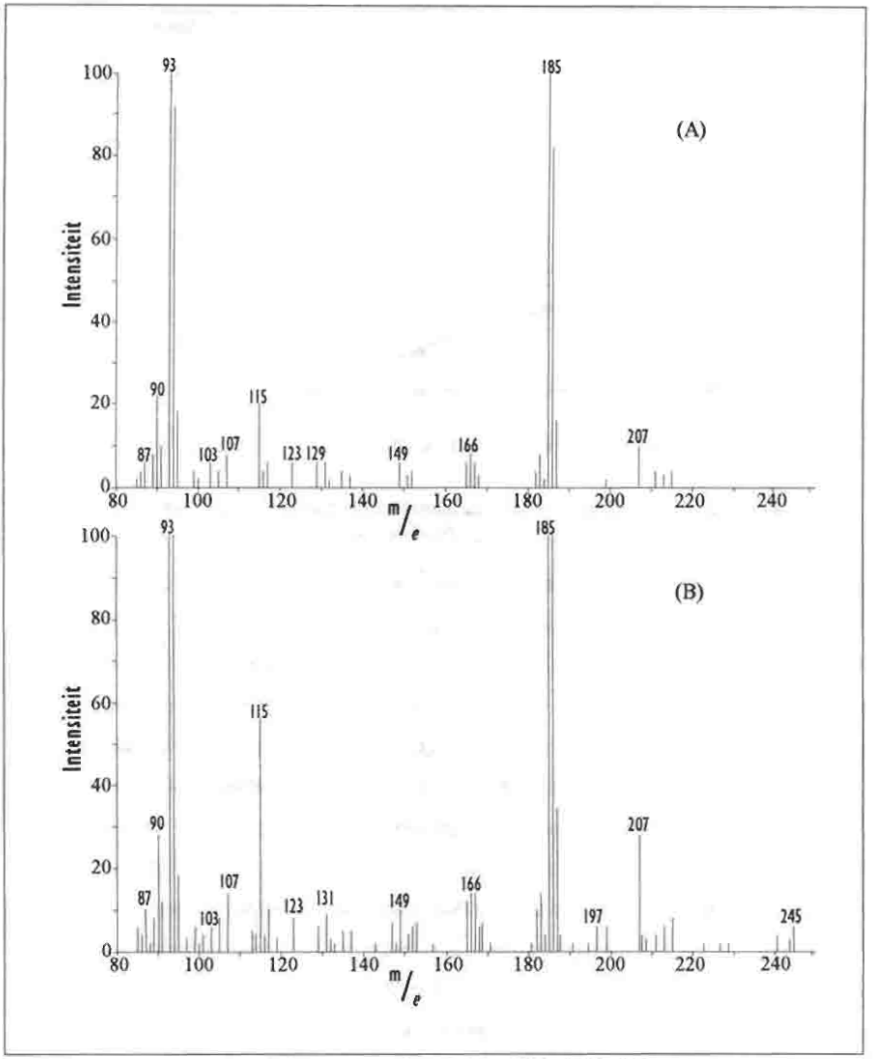
In **Figuur 7.2.2** word die verband aangedui tussen metatese-aktiwiteit en die molhoeveelheid $SnMe_4$ teenwoordig op $SiO_2.Al_2O_3$. Homometateseprodukte het die grootste gedeelte van die totale metateseopbrengs uitgemaak. Die metatese-aktiwiteit het geleidelik toegeneem en die maksimum homometateseprodukte is verkry in die teenwoordigheid van 5 tot 7 x 10^{-5} mol $SnMe_4$/g $SiO_2.Al_2O_3$. Kruismetatese was deurgaans baie laag en 'n maksimum van 5 % is waargeneem in die teenwoordigheid van ± 4 x 10^{-5} mol $SnMe_4$/g draermateriaal. Meer as 7 x 10^{-5} mol $SnMe_4$/g $SiO_2.Al_2O_3$ het tot 'n geleidelike afname in metatese-aktiwiteit gelei.

In alle verdere reaksies is daar van 6 x 10^{-5} mol $SnMe_4$/g $SiO_2.Al_2O_3$ gebruik gemaak.



Figuur 7.2.2: Die invloed van die molhoeveelheid $SnMe_4$ op die metatese-aktiwiteit van die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem by 25 °C.

Om die struktuur van die verbinding wat vorm tydens die reaksie van $SnMe_4$ met $SiO_2.Al_2O_3$ vas te stel is daar van die (-)VAB-MS-tegniek gebruik gemaak. Die (-)VAB-MS van die skoon $SiO_2.Al_2O_3$ (A) asook die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisator (B) word in **Figuur 7.2.3** aangedui. Met hierdie massaspektrumresultate is gepoog om die aard van bindingvorming tussen $SnMe_4$ en die draermateriaal vas te stel om sodoende gevolgtrekkings te kan maak aangaande die struktuur van die Sn-katalisator. Die massaspektrumprofiele word slegs vir die massagebied 0 tot 250 aangedui, aangesien dit die gebied is waarin moontlike Sn-oppervlak-strukture geïdentifiseer kon word. Die ooreenstemmende pieke op A en B kan toegeken word aan veelvoudige SiO_4-fragmente. Daar is gekonsentreer op dié pieke wat slegs in B voorkom aangesien dit $SnMe_4$ fragmente behoort te wees. (-)VAB-MS is 'n destruktiewe tegniek waarmee dit moontlik is om 'n rowwe idee te kry van die katalisatoroppervlak. As gevolg van die destruktiewe aard van die tegniek moet groot sorg gedra word in die interpretasie van die resultate. Dit is baie moeilik om enige fragmente wat Sn bevat te identifiseer in die massaspektra weens die feit dat SiO_2- en Al_2O_3-fragmente die massaspektra oorheers. Moontlike ioonfragmente wat aan die pieke in massaspektrum-B toegeken kan word, word in **Tabel 7.2.1** aangedui.



Figuur 7.2.3: VAB-MS van $SiO_2.Al_2O_3$ (A) en $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$ (B)

Fragment	m/e-waarde
Sn^+	119
SnC_2^+	143
$SnC_2H_5^+$	148
$AlOSnC_2H_5^+$	191
$AlOSnC_3H_9^+$	207

Tabel 7.2.1: Toekenning van moontlike ioonfragmente aan m/*e*-waardes vir die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisator

Die isotoopsamestelling van Sn kan gegee word as:[89]

Sn-isotoop	116	117	118	119	120	122
%	14.3	7.6	24.0	5.6	32.8	4.2

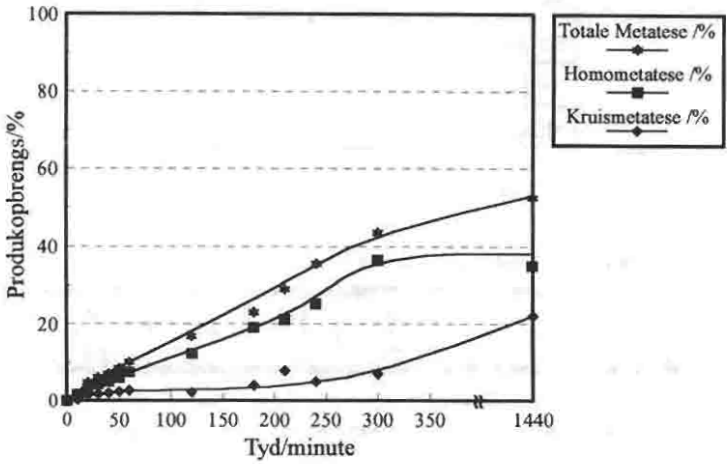
Hierdie isotoopsamestelling kon nie waargeneem word by die pieke wat in **Tabel 7.2.1** aangedui is vanaf **Figuur 7.2.3** nie. Die metode kan dus nie lig werp op die aard van die Sn-verbinding op die $SiO_2.Al_2O_3$-draer nie.

7.3 Die invloed van PO_4^{3-}-ione op die metatese-aktiwiteit van die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem.

Soos wat alreeds in **Hoofstuk 5** aangedui is, is bevind dat PO_4^{3-}- en Cs^+-ione asook 'n kombinasie van die twee ione die metatese-aktiwiteit van die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem aansienlik verhoog. Die invloed van dié ione op die metatese-aktiwiteit van die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem is ook ondersoek om sodoende die rol van die kokatalisator asook die metaalione in die metatesereaksie duideliker te maak.

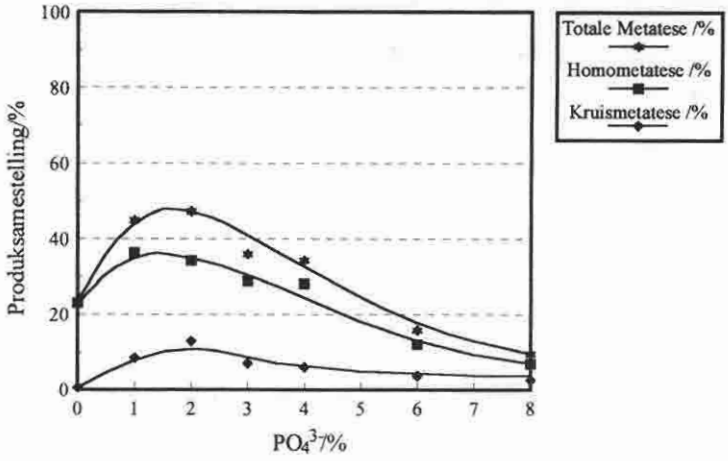
In **Figuur 7.3.1** word die invloed van reaksietyd op die metatese-aktiwiteit van die 2 % $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem geïllustreer. Die totale metatese-opbrengs neem toe met reaksietyd. Die homometateseprodukte bereik egter ewewig (38 %) na ongeveer 300 min (5 h) terwyl kruismetateseprodukte steeds toeneem met reaksietyd en na 300 min lei tot die steeds

stygende totale metatese-opbrengs. Alle verdere reaksies met die katalisatorsisteem is na 300 min getermineer en geanaliseer. Die hoeveelheid $SnMe_4$ is konstant gehou op 6.2 x 10^{-5} mol $SnMe_4$/g $SiO_2.Al_2O_3$.



Figuur 7.3.1: Die invloed van reaksietyd op die metatese-aktiwiteit van die 2 % $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem by 'n reaksietemperatuur van 25 °C. $SnMe_4$-inhoud=6.2 x 10^{-5} mol/g $SiO_2.Al_2O_3$.

In **Figuur 7.3.2** word die verband aangedui tussen metatese-aktiwiteit en die persentasie PO_4^{3-} op die draermateriaal. 'n Maksimum in die totale metatese-opbrengs is waargeneem in die teenwoordigheid van 2 % PO_4^{3-}-ione (47 %). Kruismetatese was in dié geval ook die hoogste (13 %). Homometateseprodukte het 'n maksimum van 35 % tussen 1 en 2 % PO_4^{3-} getoon. Die byvoeging van hoër persentasies PO_4^{3-}-ione het gelei tot 'n afname in die metatese-aktiwiteit van die katalisatorsisteem en na die byvoeging van 8 % PO_4^{3-}-ione het die totale metatese-opbrengs gedaal tot onder 10 %.



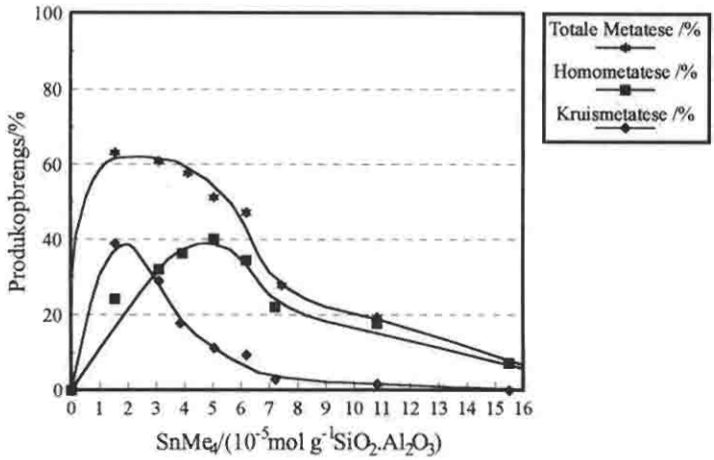
Figuur 7.3.2: Die invloed van PO_4^{3-}-ione op die metatese-aktiwiteit van die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem by 25 °C. $SnMe_4$-inhoud=6.2 x 10^{-5} mol/g $SiO_2.Al_2O_3$. Reaksietyd=300 min.

7.4 Die invloed van $SnMe_4$ op die metatese-aktiwiteit van die 2 % PO_4^{3-} /$SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem.

Aangesien die teenwoordigheid van 2 % PO_4^{3-}-ione op die draermateriaal 'n hoë metatese-opbrengs gelewer het, is daar verder gegaan deur die persentasie PO_4^{3-}-ione konstant te hou op 2 % en die molhoeveelheid $SnMe_4$ te varieer (**Figuur 7.4.1**).

Daar is gevind dat in die teenwoordigheid van 'n klein hoeveelheid $SnMe_4$ (1 tot 2 x 10^{-5} mol/g $SiO_2.Al_2O_3$) die hoogste totale metatese-opbrengs verkry is (63 %). Kruismetatese in die geval was egter hoog (39 %) terwyl die homometateseprodukopbrengs redelik laag was (24 %). Namate die hoeveelheid $SnMe_4$ egter toegeneem het het die opbrengs van eteen en 7-tetradeseen egter toegeneem en 'n maksimum bereik in die teenwoordigheid van ± 6 x 10^{-5} mol $SnMe_4$/g

$SiO_2.Al_2O_3$ (40 %). Kruismetatese in die geval was 11 %. 'n Verdere verhoging in die hoeveelheid $SnMe_4$ (> 6 x 10^{-5} mol) het gelei tot 'n afname in die metatese-aktiwiteit en in die teenwoordigheid van 15 x 10^{-5} mol $SnMe_4/g\ SiO_2.Al_2O_3$ het die totale metatese-opbrengs alreeds afgeneem tot 7 %.

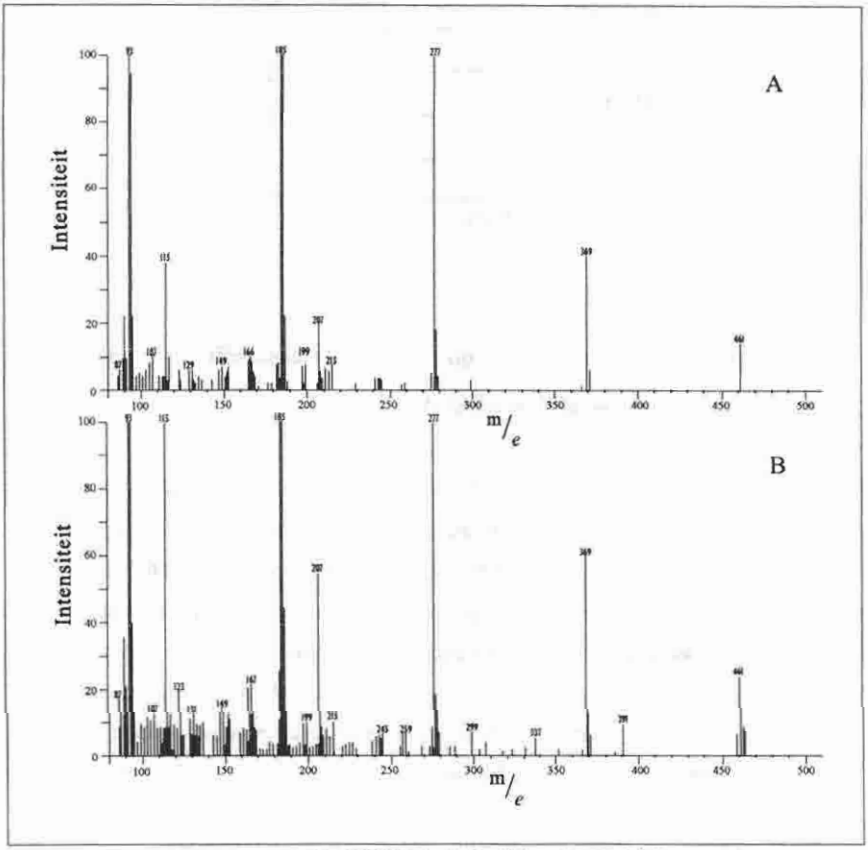


Figuur 7.4.1: Die invloed van die molhoeveelheid $SnMe_4$ op die metatese-aktiwiteit van die 2 % $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem by 25 °C. Reaksietyd=300 min.

In alle verdere reaksies uitgevoer met die $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisator is 2 % PO_4^{3-} en 6.2 x 10^{-6} mol $SnMe_4/g\ SiO_2.Al_2O_3$ gebruik weens die hoë homometatese- en redelike lae kruismetatese-aktiwiteit onder die kondisies.

Die struktuur van die $SnMe_4$-verbinding op die 2 % $PO_4^{3-}/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem is weereens met behulp van (-)VAB-MS ondersoek. Die (-)VAB-MS van die 2 % $PO_4^{3-}/SiO_2.Al_2O_3$- (A) en 2 % $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisator (B) word in **Figuur 7.4.2** aangedui. Die massagebied waaruit die bruikbaarste resultate gevind kon word was die massagebied 0 tot 500 en die toekenning van ioonfragmente aan m/*e*-waardes is gedoen aan die hand van pieke wat slegs in B voorgekom het aangesien hierdie pieke die heelwaarskynlikste $SnMe_4$-bevattende

fragmente behoort te wees. Hierdie toekenning van ioonfragmente word in **Tabel 7.4.1** aangedui. Dit is egter baie moeilik om definitiewe gevolgtrekkings uit hierdie resultate te maak aangesien SiO_2- en Al_2O_3-fragmente weereens die massaspektrum oorheers. Die tipiese Sn-isotoop verspreidingspatroon kon ook nie by die fragmente in **Tabel 7.4.1** waargeneem word nie, sodat die metings ook in hierdie geval geen verdere lig kon werp op die aard van die Sn-verbinding nie.



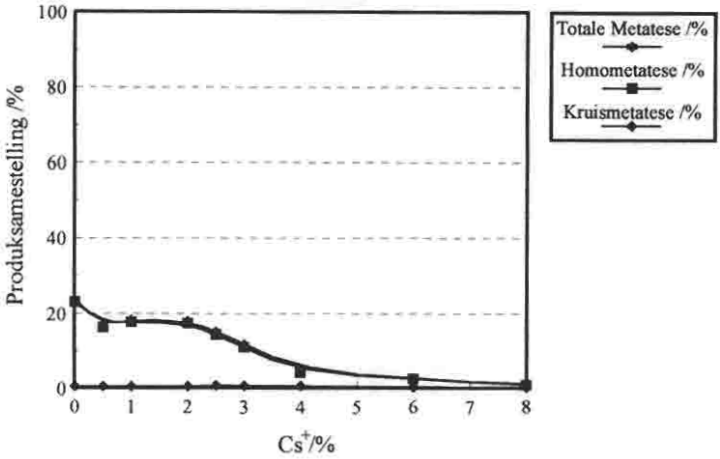
Figuur 7.4.2: (-)VAB-MS van 2 % $PO_4^{3-}/SiO_2.Al_2O_4$ (A) en 2 % $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$ (B).

Fragment	M/*e*-waarde
Sn	119
$AlPO_4$	122
$OAlPO_4$	138
PO_4AlOSn	257
$PO_4AlOSnC$	269
$PO_4AlOSnC_2$	281
$PO_4AlOSnC_2H_5$	286
$PO_4AlOSnC_2H_6$	287

Tabel 7.4.1: Toekenning van ioonfragmente aan M/*e*-waardes vir die 2 % PO_4^{3-}/ $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisator

7.5 Die invloed van Cs^+-ione op die metatese-aktiwiteit van die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem

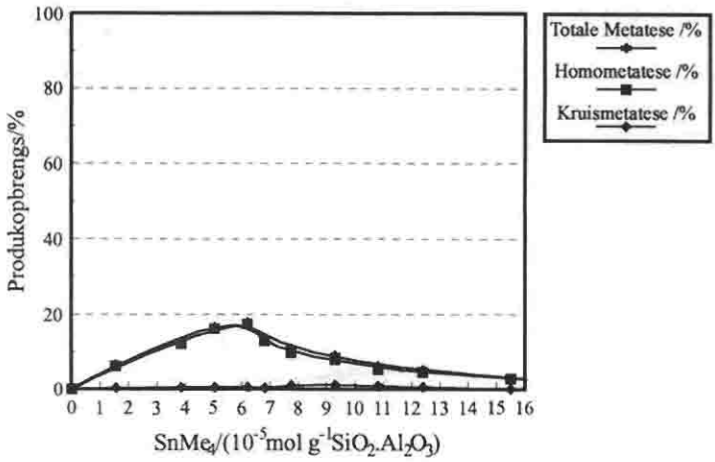
In **Figuur 7.5.1** die verband aangedui tussen die metatese-aktiwiteit van die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem en die persentasie Cs^+ op die draermateriaal. Die totale metateseproduk= opbrengs is laer as in die geval van die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem Die maksimum metateseopbrengs (18 %) is bereik in die omgewing van 1-2 % Cs^+, waarvan homometatese= produkte die grootste deel uitgemaak het. Slegs sowat 1 % kruismetateseprodukte is in die geval gevorm. Byvoeging van hoër persentasies Cs^+-ione het gelei tot die deaktivering van die katalisatorsisteem en na die byvoeging van 4 % Cs^+-ione het die totale metatese-opbrengs gedaal tot 5 %. Kruismetatese was deurgaans laer as 2 %. In verdere ondersoeke met die Cs^+-katalisator is van 2 % Cs^+-ione op die draermateriaal gebruik gemaak.



Figuur 7.5.1: Die invloed van Cs^+ op die metatese-aktiwiteit van die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem by 25 °C. $SnMe_4$-inhoud=6.2 x 10^{-5} mol/g $SiO_2.Al_2O_3$. Reaksietyd=300 min.

7.6 Die invloed van $SnMe_4$ op die metatese-aktiwiteit van die 2 % Cs^+/ $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem.

Die verband tussen die molhoeveelheid $SnMe_4$ op die draermateriaal en die metatese-aktiwiteit van die $Cs^+/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem word in **Figuur 7.6.1** geïllustreer. Homometateseprodukte het die die grootste gedeelte van die totale produkopbrengs uitgemaak en 'n maksimum van 18 % by ongeveer 6 x 10^{-5} mol $SnMe_4/g$ $SiO_2.Al_2O_3$ bereik. Verdere byvoeging van $SnMe_4$ het tot 'n geleidelike afname in metatese-aktiwiteit gelei en na die byvoeging van 15 x 10^{-5} mol $SnMe_4/g$ $SiO_2.Al_2O_3$ het die totale metatese-opbrengs afgeneem tot 3 %. Kruismetatese was deurentyd baie laag (< 2 %). Tensy anders vermeld is 6.2 x 10^{-6} mol $SnMe_4$ in alle verdere reaksies met die 2 % $Cs^+/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem gebruik.



Figuur 7.6.1: Die invloed van die molhoeveelheid $SnMe_4$ op die metatese-aktiwiteit van die 2 % $Cs^+/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem by 25 °C. Reaksietyd=300 min.

7.7 Die metatese-aktiwiteit van die 2 % PO_4^{3-}/2 % $Cs^+/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem

Die gekombineerde effek van die twee ione Cs^+ en PO_4^{3-} op die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem (§ **5.6**) het gelei tot 'n katalisatorsisteem waarvan die metatese-aktiwiteit goed vergelyk met die van die 2 % Cs^+/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem. In 'n volledige ondersoek na die invloed van ione op die metatese-aktiwiteit van die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem is dit dus noodsaaklik om ook die invloed van 'n kombinasie van Cs^+- en PO_4^{3-}-ione op die sisteem te ondersoek. Die invloed van dié twee ione (2 % Cs^+ en 2 % PO_4^{3-}) op die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem is ondersoek en daar is gevind dat ook in die geval die metatese-aktiwiteit goed vergelyk met die van die 2 % $Cs^+/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem (§ **7.6**). 'n Totale metatese-opbrengs van 21 % is verkry waarvan 20 % homo-metateseprodukte en slegs 1 % kruismetateseprodukte was. 'n Vergelykende opsomming van die resultate verkry

met die onderskeie $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteme word in **Tabel 7.7.1** weergegee.

Katalisator	Totale metatese/%	Homo-metatese/%	Kruismetatese/%
$SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$	22	21	1
2 % PO_4^{3-} /$SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$	40	29	11
2% Cs^+/ $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$	18	17	1
2% Cs^+/2 % PO_4^{3-}/ $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$	21	20	1

Tabel 7.7.1: Vergelyking van die metatese-aktiwiteit van verskillende $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteme. $SnMe_4$-inhoud=6.2 x 10^{-5} mol/g $SiO_2.Al_2O_3$. Reaksietyd=300min.

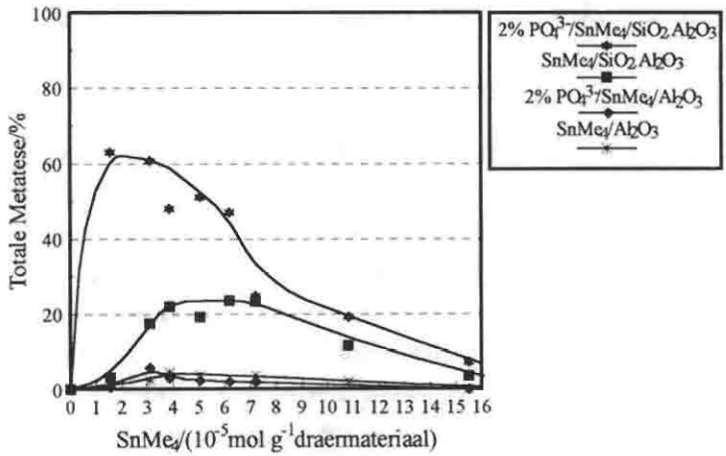
7.8 Die metatese-aktiwiteit van ander draermateriale in die teenwoordigheid van $SnMe_4$.

Ahn *et al.*[54] het gevind dat γ-Al_2O_3 metatese-aktiwiteit vertoon in die teenwoordigheid van $SnMe_4$. Om die metatese-aktiwiteit van $SnMe_4$ op $SiO_2.Al_2O_3$ te bevestig is metatesereaksies ook uitgevoer met $SnMe_4$ op γ-Al_2O_3. Aangesien daar in **§ 7.3** waargeneem is dat metatese-aktiwiteit aansienlik verhoog in die teenwoordigheid van PO_4^{3-}-ione is 2 % PO_4^{3-}-ione ook op γ-Al_2O_3 geplaas en die metatese-aktiwiteit in die teenwoordigheid van $SnMe_4$ ondersoek. In **Figuur 7.8.1** word die invloed van die molhoeveelheid $SnMe_4$ op die totale metatese-opbrengs van 1-okteen in die teenwoordigheid van 'n $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-, 2 % $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-, $SnMe_4/\gamma$-Al_2O_3- en 'n 2 % PO_4^{3-}/γ-Al_2O_3-katalisatorsisteem aangedui. Die totale metatese-opbrengs in die teenwoordigheid van die γ-Al_2O_3-katalisatore is aansienlik laer as in die geval waar $SnMe_4$ op $SiO_2.Al_2O_3$-katalisatore geplaas is. Die byvoeging van PO_4^{3-}-ione tot die Al_2O_3-draermateriaal het ook skynbaar geen verhoging in die metatese-aktiwiteit te weeg gebring nie. Die maksimum metatese-opbrengs vir die γ-Al_2O_3-katalisatore was ongeveer 6 % en is in die geval van die $SnMe_4/\gamma$-Al_2O_3-katalisator in die teenwoordigheid van 4 x 10^{-5} mol $SnMe_4$/g Al_2O_3 bereik. Die resultaat stem goed ooreen met resultate verkry deur Ahn *et al.*[54] Daarin is waargeneem dat 'n

maksimum metatese-opbrengs van 4 % vir die γ-Al_2O_3-katalisator verkry word in die teen= woordigheid van 3.5×10^{-5} mol $SnMe_4/g$ Al_2O_3 by 'n aktiveringstemperatuur van 500 °C. Net soos in die geval van die 2 % $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2$-Al_2O_3-katalisator (**§ 7.3**) is die maksimum metatese-opbrengs in die teenwoordigheid van die 2 % PO_4^{3-}/γ-Al_2O_3-katalisator by 'n baie laer molhoeveelheid $SnMe_4$ bereik, in dié geval in die teenwoordigheid van 2.5×10^{-5} mol $SnMe_4/g$ Al_2O_3.

In die geval van die Al_2O_3-katalisatore is slegs homometateseprodukte gevorm.

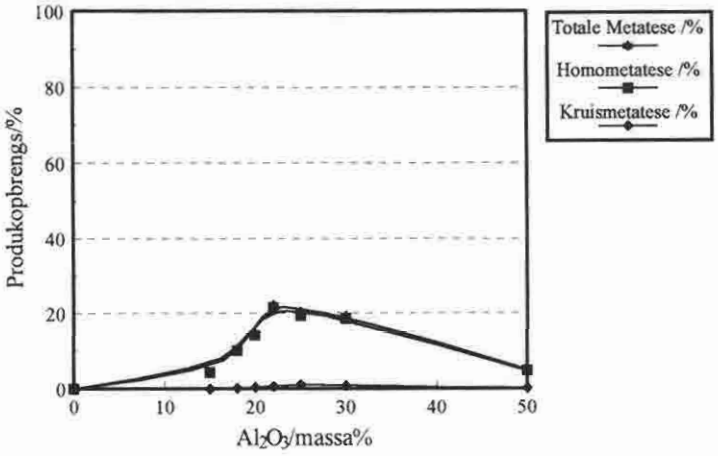
Die lae metatese-aktiwiteit van die Al_2O_3-katalisatore kan toegeskryf word aan die relatiewe lae aktiveringstemperatuur (500 °C) waarby die draermateriale gekalsineer word. Ahn *et al.*[54] het waargeneem dat hoë aktiveringstemperature (± 950 °C) tot baie hoër metatese-aktiwiteit lei.



Figuur 7.8.1: Die invloed van die molhoeveelheid $SnMe_4$ op die metatese-aktiwiteit van verskillende draermateriale by 25 °C. Reaksietyd=300 min.

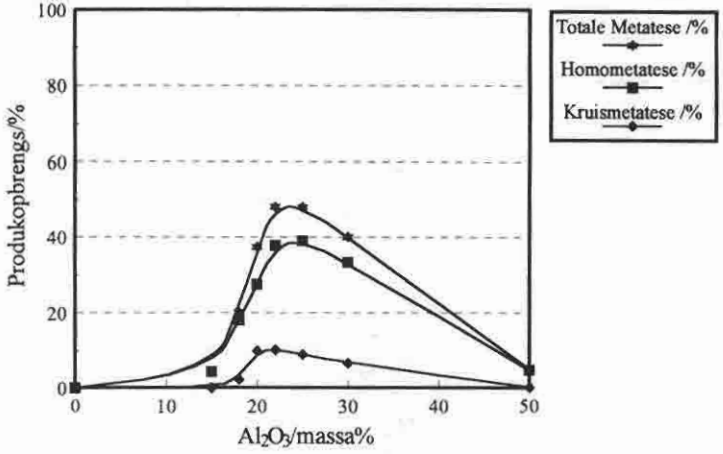
7.9 Die metatese-aktiwiteit van $SiO_2.Al_2O_3$ met verskillende Al_2O_3-inhoude

$SiO_2.Al_2O_3$ met Al_2O_3-inhoude van onderskeidelik 0, 15, 18, 20, 22, 25, 30 en 50 % is volgens die esterhidrolise metode[45,46] berei en die metatese-aktiwiteit van die draermateriale in die teenwoordigheid van $SnMe_4$ word in **Figuur 7.9.1** aangedui. Die hoeveelheid $SnMe_4$ is deurgaans op 6.2 x 10^{-5} mol/g $SiO_2.Al_2O_3$ gehou. Die metatese-aktiwiteit het geleidelik toegeneem met 'n toename in die Al_2O_3-inhoud en 'n maksimum in die totale metatese-opbrengs van ongeveer 22 % is tussen 22 en 25 % Al_2O_3 waargeneem. Die homometateseprodukte het ook in die gebied 'n maksimum van 22 % bereik. Met 'n verdere verhoging in die Al_2O_3-inhoud van die draermateriaal het die metatese-aktiwiteit vinnig afgeneem So byvoorbeeld het die totale metatese-opbrengs in die teenwoordigheid van die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$ (50 % Al_2O_3) afgeneem tot slegs 4 %. Net soos in die geval van die kommersiële $SiO_2.Al_2O_3$ (22.4 % Al_2O_3) (§ 7.2) was die kruismetateseopbrengs deurgaans baie laag en het nooit hoër as 1 % gestyg nie. Die resultate vergelyk goed met die resultate verkry uit die ondersoek na die metatese-aktiwiteit van die kommersiële $SiO_2.Al_2O_3$ (22.4 % Al_2O_3).



Figuur 7.9.1: Die invloed van die Al_2O_3-inhoud op die metatese-aktiwiteit van die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisator in die teenwoordigheid van 6.2 x 10^{-5} mol $SnMe_4$/g $SiO_2.Al_2O_3$ by 'n reaksietemperatuur van 25 °C. Reaksietyd=300 min.

Die metatese-aktiwiteit van die verskillende draermateriale is ook ondersoek in die teenwoordigheid van $SnMe_4$ en 2 % PO_4^{3-}-ione aangesien die 2 % $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem waarin van kommersiële $SiO_2.Al_2O_3$ (22.4 % Al_2O_3) gebruik gemaak is, baie goeie metatese-aktiwiteit vertoon het (**§ 7.3**). Die resultate van die ondersoek word in **Figuur 7.9.2** weergegee. Die metatese-aktiwiteit het vinnig toegeneem met 'n toename in die Al_2O_3-inhoud en in die omgewing van 22 tot 25 % Al_2O_3 het die totale metateseopbrengs 'n maksimum van ongeveer 44 % bereik. 'n Maksimum in die homometatese- en kruismetateseprodukte van onderskeidelik 38 en 6 % is ook in die gebied waargeneem. 'n Verdere verhoging in die Al_2O_3-inhoud van die katalisatorsisteem het tot 'n vinnige afname in metatese-aktiwiteit gelei en in die teenwoordigheid van 'n 2 % $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem met 'n Al_2O_3-inhoud van 50 % het die totale metatese-opbrengs alreeds afgeneem tot ongeveer 5 %. Die totale metatese-opbrengs van die $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem met 'n Al_2O_3-inhoud van 22 % vergelyk goed met die resultate verkry met die kommersiële draermateriaal (**§ 7.3**), hoewel die kruismetateseprodukte aansienlik laer was in eersgenoemde geval (6 %) teenoor die 20 % van die 2 % $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem waarin van kommersiële $SiO_2.Al_2O_3$ gebruik gemaak is.



Figuur 7.9.2: Die invloed van die Al_2O_3-inhoud op die metatese-aktiwiteit van die 2 % $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem in die teenwoordigheid van 6.2 x 10^{-5} mol $SnMe_4$/g $SiO_2.Al_2O_3$ en 'n reaksietemperatuur van 25 °C. Reaksietyd=300 min.

In die onderstaande tabel (**Tabel 7.9.1**) word die oppervlakarea en porievolume van die verskillende $SiO_2.Al_2O_3$ gebruik in hierdie ondersoek weergegee. Al_2O_3 se oppervlakarea en porievolume is baie laer as die van die verskillende $SiO_2.Al_2O_3$. Die oppervlakareas van die verskillende $SiO_2.Al_2O_3$'s berei volgens die esterhidrolise metode is ietwat hoër as dié van die kommersiële $SiO_2.Al_2O_3$ maar die porievolumes van die bereide en kommersiële $SiO_2.Al_2O_3$ (22 % Al_2O_3) stem baie ooreen.

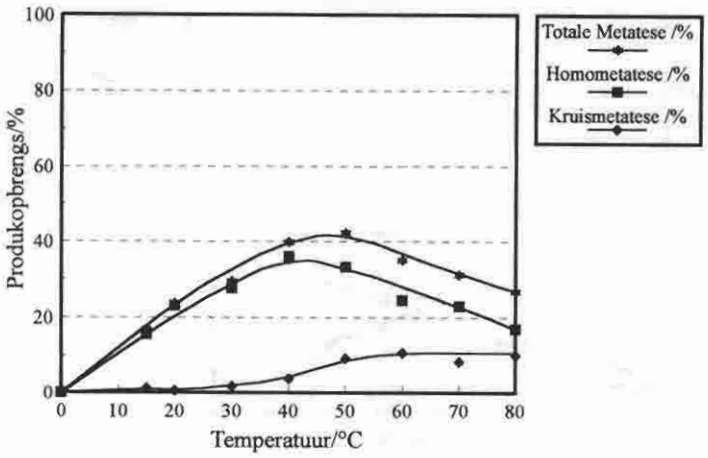
Katalisator	Oppervlakarea/m^2g^{-1}	Porievolume/cm^3g^{-1}
$SiO_2.Al_2O_3$ (22 % Al_2O_3) (kommersieël)	347.01	0.835
Al_2O_3 (kommersieël)	196.38	0.505
$SiO_2.Al_2O_3$ (15 % Al_2O_3)	478.39	1.051
$SiO_2.Al_2O_3$ (18 % Al_2O_3)	486.61	0.998
$SiO_2.Al_2O_3$ (20 % Al_2O_3)	475.41	1.020
$SiO_2.Al_2O_3$ (22 % Al_2O_3)	434.75	0.880
$SiO_2.Al_2O_3$ (25 % Al_2O_3)	445.25	0.700
$SiO_2.Al_2O_3$ (30 % Al_2O_3)	467.16	0.985
$SiO_2.Al_2O_3$ (50 % Al_2O_3)	336.29	0.741

Tabel 7.9.1: Die oppervlakarea en porievolume van die verskillende kommersieële en bereide $SiO_2.Al_2O_3$ gebruik in hierdie ondersoek.

7.10 Die invloed van reaksietemperatuur op metatese-aktiwiteit.

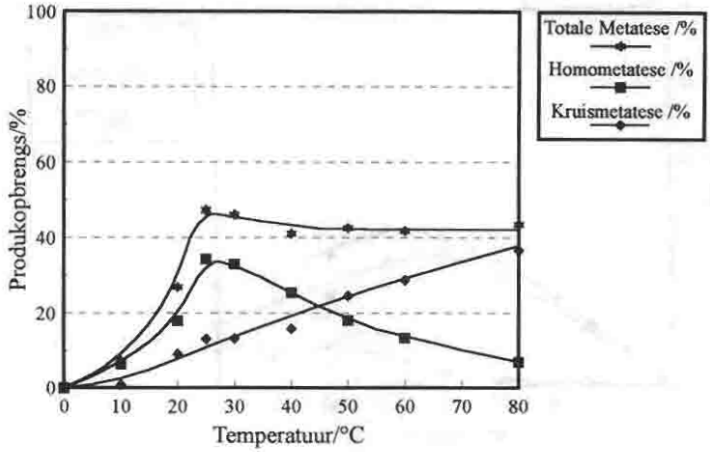
In **Figure 7.10.1, 7.10.2, 7.10.3** en **7.10.4** word die invloed van reaksietemperatuur onderskeidelik op die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-, 2 % $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-, 2 %$Cs^+/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$- en 2 % Cs^+/2 % $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteme weergegee.

In die geval van die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem (**Figuur 7.10.1**) het die metatese-aktiwiteit toegeneem met 'n toename in temperatuur en 'n maksimum in die totale metatese-opbrengs (41%) is waargeneem tussen 45 en 55 °C. Die homometateseprodukte het 'n maksimum van 36 % vertoon by 40 °C waarna dit met 'n verdere toename in temperatuur vinnig afgeneem het. By 'n temperatuur van 80 °C het die homometateseprodukte alreeds tot 18 % gedaal. Kruismetateseprodukte was aanvanklik baie laag maar het geleidelik vanaf 40 °C begin toeneem.



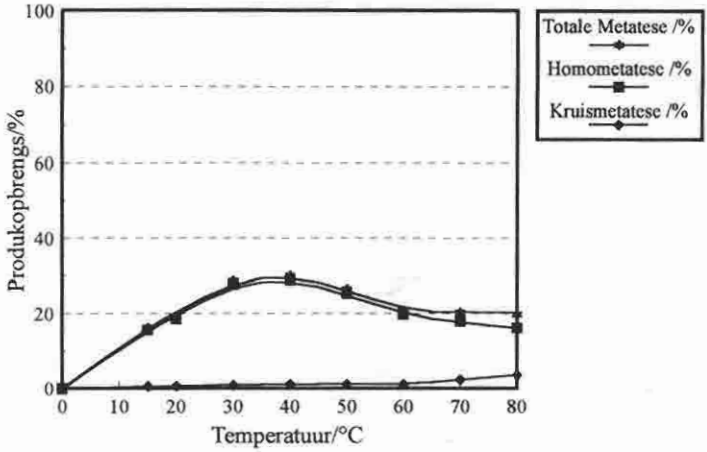
Figuur 7.10.1: Die invloed van reaksietemperatuur op die metatese-aktiwiteit van die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem. $SnMe_4$-inhoud=6.2 x 10^{-5} mol/g $SiO_2.Al_2O_3$. Reaksietyd=300 min.

'n Soortgelyke tendens is ook waargeneem vir die 2 % $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-sisteem (**Figuur 7.10.2**). In die geval is 'n maksimum in die totale metatese-opbrengs (44 %) en homometateseprodukte (35 %) waargeneem by 'n temperatuur van 30 °C. Vanaf 30 °C het die totale metateseopbrengs effens afgeneem tot ongeveer 41 % waarna dit min of meer konstant gebly het met verdere temperatuursverhoging. By temperature hoër as 30 °C het die homometateseprodukte vinnig begin afneem en by 80 °C alreeds gedaal tot 7 % terwyl kruismetateseprodukte feitlik 'n reglynige toename met temperatuur getoon het en vanaf 45 °C alreeds die homometateseprodukte begin oorskry het.



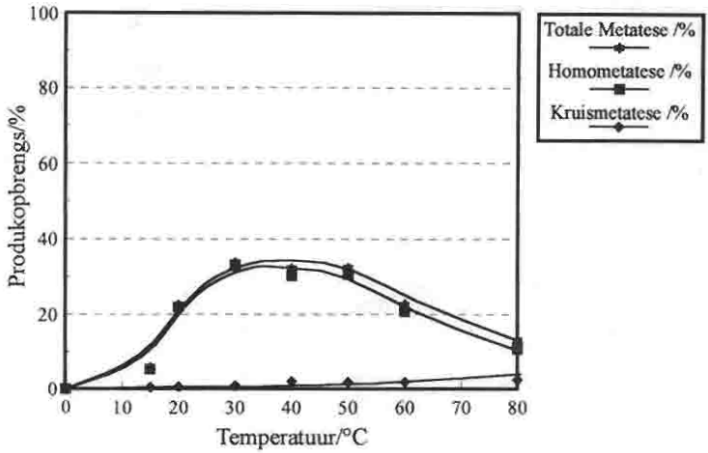
Figuur 7.10.2: Die invloed van reaksietemperatuur op die metatese-aktiwiteit van die 2 % $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem. $SnMe_4$-inhoud=6.2 x 10^{-5} mol/g $SiO_2.Al_2O_3$. Reaksietyd=300 min.

In **Figuur 7.10.3** word die invloed van reaksietemperatuur op die 2 % $Cs^+/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem aangedui. Net soos in die geval van bogenoemde katalisatorsisteme (**Figuur 7.10.1** en **2**) het die totale metatese-opbrengs asook die homometateseprodukte toegeneem met 'n toename in temperatuur totdat 'n maksimum in die twee produkte van onderskeidelik 30 en 29 % by 'n reaksietemperatuur van 40 °C bereik is. Homometateseprodukte het die grootste gedeelte van die produkopbrengs uitgemaak en kruismetateseprodukte sowat 1 % van die totale metatese-opbrengs. Eers by reaksietemperature hoër as 70 °C het kruismetateseprodukte begin toeneem maar was egter steeds laag. By 80 °C was die kruismetatese-opbrengs byvoorbeeld 4 %. Reaksietemperature hoër as 40 °C het tot 'n geleidelike afname in metatese-aktiwiteit gelei.



Figuur 7.10.3: Die invloed van reaksietemperatuur op die metatese-aktiwiteit van die 2 % $Cs^+/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem. $SnMe_4$-inhoud=6.2 x 10^{-5} mol/g $SiO_2.Al_2O_3$. Reaksietyd=300 min.

Die 2 % Cs^+/ 2 % $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem (**Figuur 7.10.4**) het feitlik dieselfde tendens en produkopbrengs as die 2 % $Cs^+/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem vertoon. Die totale metateseprodukte asook die homometateseprodukte het geleidelik met 'n toename in reaksietemperatuur toegeneem totdat 'n maksimum van ± 33 % totale metateseprodukte en ongeveer 31 % homometateseprodukte tussen 30 en 50 °C verkry is. Kruismetateseprodukte het eers by temperature hoër as 40 °C waarneembaar geword maar was deurgaans laer as 2 %. By hoë temperature (vanaf 60 °C) het metatese-aktiwiteit begin afneem en by 80 °C is slegs 13 % metateseprodukte gevorm.

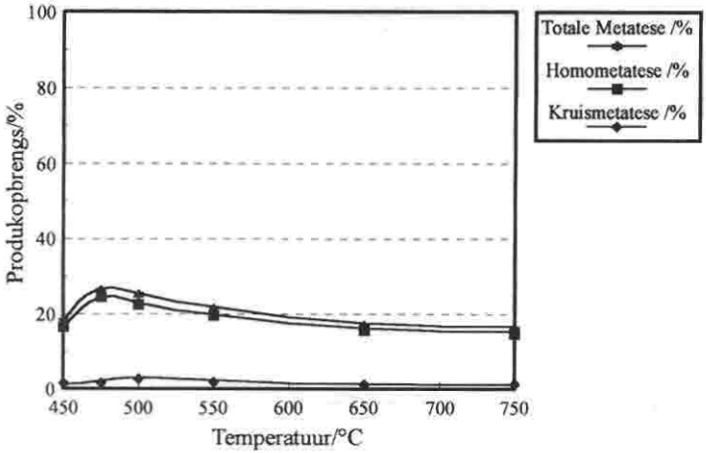


Figuur 7.10.4: Die invloed van reaksietemperatuur op die metatese-aktiwiteit van die 2 % Cs^+/2 % $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem. $SnMe_4$-inhoud=6.2 x 10^{-5} mol/g $SiO_2.Al_2O_3$. Reaksietyd=300 min.

7.11 Die invloed van die aktiveringstemperatuur van die draermateriaal op die metatese-aktiwiteit van die katalisator.

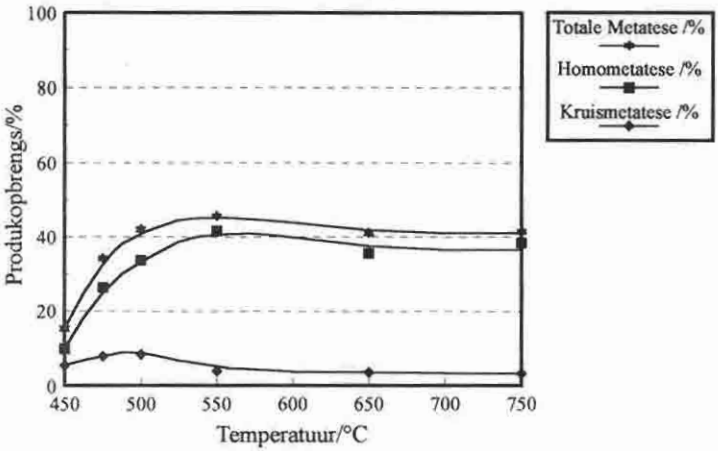
In **Figuur 7.11.1** en **2** word die invloed van aktiveringstemperatuur op die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$- en 2 % $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteme aangetoon. In beide gevalle is dieselfde tendens waargeneem naamlik 'n maksimum in die totale metatese-opbrengs waarna 'n geringe afname waargeneem is met 'n toename in aktiveringstemperatuur.

In die geval van die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem is 'n maksimum in totale- en homometateseprodukte van onderskeidelik 26 en 25 % by 'n aktiveringstemperatuur van 475-500 °C waargeneem. Kruismetateseprodukte was ook by dié altiveringstemperatuur 'n maksimum van ongeveer 3 %. Vanaf 550 °C is 'n afname in die totale metatese-opbrengs na ongeveer 16 % waargeneem. Met 'n verdere verhoging in die aktiveringstemperatuur het die produkopbrengs van homo- en kruismetateseprodukte redelik konstant gebly op 15 en 1 %.



Figuur 7.11.1: Die invloed van die aktiveringstemperatuur van $SiO_2.Al_2O_3$ op die metatese-aktiwiteit van die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem by 'n reaksietemperatuur van 25 °C. $SnMe_4$-inhoud=6.2×10^{-5} mol/g $SiO_2.Al_2O_3$. Reaksietyd=300 min.

Vir die 2 % $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsistem is 'n maksimum in die totale metatese-opbrengs en homometateseprodukte van onderskeidelik 48 en 41 % waargeneem by 550 °C. Daarna het die produkopbrengs 'n geringe afname getoon en 'n redelike konstante totale metatese-opbrengs van 41 % en 'n homometateseopbrengs van 38 % by hoër aktiveringstemperature gelewer. 'n Maksimum in kruismetateseprodukte is waargeneem by relatiewe lae aktiveringstemperature. Tussen 475 en 500 °C is 'n maksimum in kruismetateseprodukte van ongeveer 10 % waargeneem. Hoër aktiveringstemperature het tot laer kruismetatese gelei (3 %).



Figuur 7.11.2: Die invloed van die aktiveringstemperatuur van $SiO_2.Al_2O_3$ op die metatese-aktiwiteit van die 2 % $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem by 'n reaksietemperatuur van 25 °C. $SnMe_4$-inhoud=6.2 x 10^{-5} mol/g $SiO_2.Al_2O_3$. Reaksietyd=300 min.

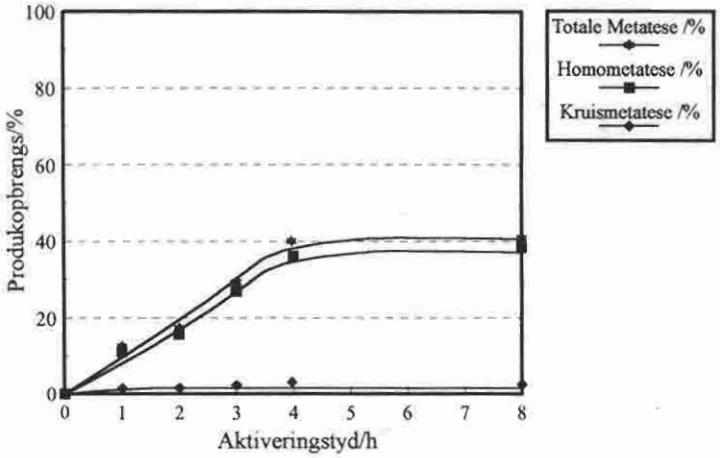
7.12 Die invloed van N_2 en O_2 op die metatese-aktiwiteit.

Die blootstelling van die $SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$ en 2 % $PO_4^{3-}/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteme tydens die aktiveringsprosedure aan N_2 en O_2 vir bepaalde tye word in onderskeidelik in **Figuur 7.12.1**, **2**, **3** en **4** weergegee. Die aktiveringstemperatuur is konstant gehou op 500 °C en die reaksietemperatuur op 25 °C.

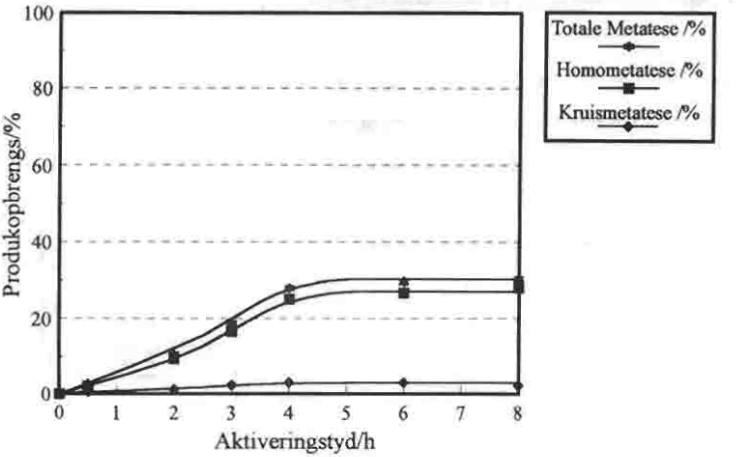
Vir die $SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-sisteem is 'n toename in totale metatese-produkte met tyd waargeneem tydens behandeling met O_2 en N_2. (**Figuur 7.12.1** en **2**) Die toename in metatese-produkte was aansienlik hoër in die geval van die sisteem geaktiveer in 'n O_2-stroom. Nadat die katalisatorsisteme vir ongeveer 4 h geaktiveer is in O_2 of N_2 is geen verdere toename in metateseprodukte tydens die metatesereaksie waargeneem nie. In die geval van die katalisatorsisteem wat in O_2 geaktiveer is (**Figuur 7.12.1**) het die total metatese- en

homometateseprodukte 'n maksimum van onderskeidelik 40 en 38 % na 4 h bereik. Kruismetateseprodukte was in die geval deurgaans laer as 2 %.

Die sisteem wat in N_2 geaktiveer is het 'n maksimum in totale metatese- en homometateseprodukte van 30 en 28 % onderskeidelik vertoon na 4 h aktivering. Ook in die geval was kruismetateseprodukte deurgaans baie laag (< 3 %).



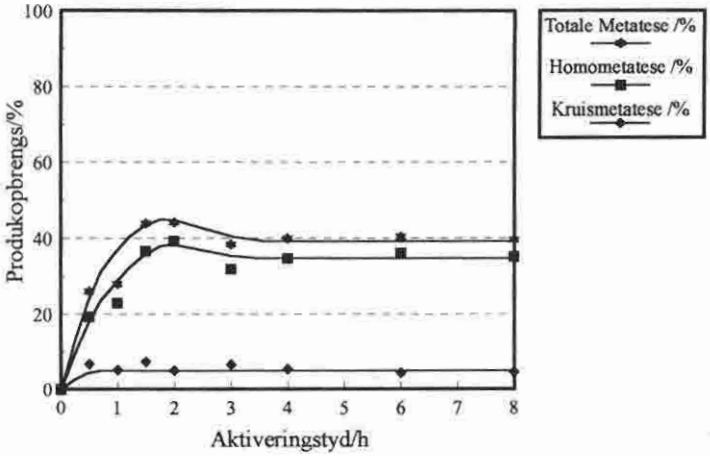
Figuur 7.12.1: Die invloed van die aktiveringstyd in O_2 op die metatese-aktiwiteit van die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem. Aktiverings= temperatuur=500 °C. Reaksietemperatuur=25 °C. $SnMe_4$-inhoud=6.2 x 10^{-5} mol/g $SiO_2.Al_2O_3$. Reaksietyd=300 min.



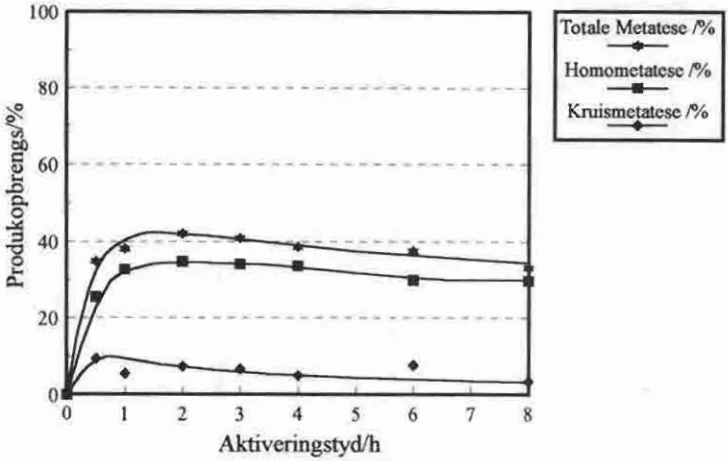
Figuur 7.12.2: Die invloed van die aktiveringstyd in N_2 op die metatese-aktiwiteit van die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem. Aktiveringstemperatuur= 500 °C. Reaksietemperatuur=25 °C. $SnMe_4$-inhoud=6.2 x 10^{-5} mol/g $SiO_2.Al_2O_3$. Reaksietyd=300 min.

Die 2 % $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem het ook 'n toename in totale metatese-produkte met toenemende aktiveringstyd van die draermateriaal in O_2 of N_2 vertoon. (**Figuur 7.12.3** en **4**). Na aktivering van die 2 % $PO_4^{3-}/SiO_2.Al_2O_3$-sisteem in 'n N_2-stroom het die totale metatese-opbrengs toegeneem met aktiveringstyd en 'n maksimum van 40 % bereik na ongeveer 1 h aktivering in N_2. 'n Maksimum in homometateseprodukte van ongeveer 37 % is ook na dié aktiveringstyd waargeneem. Verdere aktivering van die sisteem in N_2 het gelei tot 'n afname in metatese-aktiwiteit. Na 8 h aktivering het die totale metatese-opbrengs en homometatese= produkte onderskeidelik gedaal tot 32 en 30 %. Die maksimum in kruismetatese van ongeveer 8 % is na 'n halfuur se aktivering in N_2 waargeneem waarna ook 'n afname in die produkte met verdere aktivering van die sisteem waargeneem is. Met aktivering van die sisteem in 'n O_2-stroom het die totale metatese- en homometateseprodukte 'n maksimum van onderskeidelik 43 en 38 % bereik na ongeveer 2 h. Met verdere aktivering in O_2 het die totale produkopbrengs effens afgeneem tot ± 40 % en die homometateseprodukte tot ongeveer 36 % waarna geen verdere afname met aktivering van die sisteem in O_2 waargeneem is nie. Kruismetateseprodukte

was deurgaans laer as 5 %.

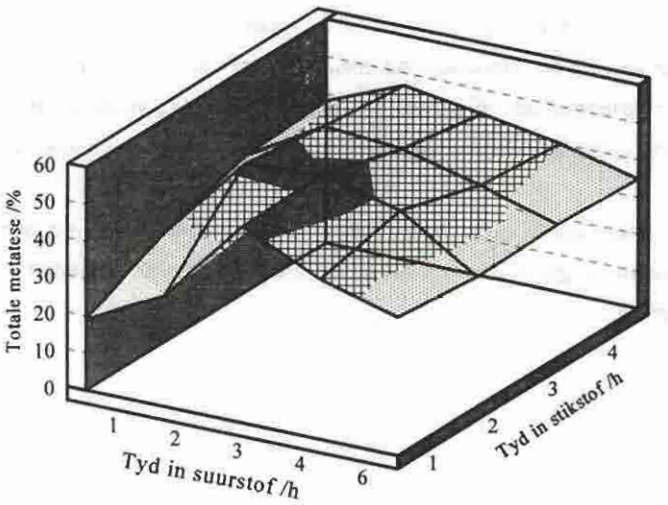


Figuur 7.12.3: Die invloed van die aktiveringstyd in O_2 op die metatese-aktiwiteit van die 2 % $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem. Aktiveringstemperatuur=500 °C. $SnMe_4$-inhoud=6.2 x 10^{-5} mol/g $SiO_2.Al_2O_3$. Reaksietyd=300 min. Reaksietemperatuur=25 °C.



Figuur 7.12.4: Die invloed van die aktiveringstyd in N_2 op die metatese-aktiwiteit van die 2% $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem. Aktiveringstemperatuur= 500 °C. Reaksietemperatuur=25 °C. $SnMe_4$-inhoud=6.2 x 10^{-5} mol/g $SiO_2.Al_2O_3$. Reaksietyd=300 min.

Die katalisator is verder ook geaktiveer in O_2 gevolg deur N_2 vir verskillende tye en die resultate van die ondersoek word in **Figuur 7.12.5** weergegee. Dit wil voorkom of 'n maksimum totale metateseprodukte verkry word wanneer die katalisator geaktiveer word vir 'n tydperk van 3 h in O_2 en tussen 1 en 3 h in N_2.



Figuur 7.12.5: Die invloed van aktiveringstyd in O_2 en N_2 op die metatese-aktiwiteit van die 2 % $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem. Aktiveringstemperatuur=500 °C. Reaksie= temperatuur=25 °C. (Aktivering is eerstens in O_2 gedoen gevolg deur aktivering in N_2) $SnMe_4$-inhoud=6.2 x 10^{-5} mol/g $SiO_2.Al_2O_3$. Reaksietyd=300 min.

7.13 Samevatting

Die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem vertoon die beste metatese-aktiwiteit in die teen= woordigheid van 5 tot 7 x 10^{-5} mol $SnMe_4$/g $SiO_2.Al_2O_3$.

1) Die byvoeging van PO_4^{3-}-ione tot die katalisatorsisteem lei tot 'n verhoging in die metatese-aktiwiteit. Die beste resultate is verkry in die teenwoordigheid van 2 % PO_4^{3-}-ione en 5 tot 6 x 10^{-5} mol $SnMe_4$ g^{-1}. Byvoeging van Cs^+ - en 'n kombinasie van Cs^+ en PO_4^{3-}-ione het geen verbetering in die metatese-aktiwiteit teweeg gebring nie.

2) $SiO_2.Al_2O_3$'s met Al_2O_3-inhoude van tussen 20 en 25 % het die hoogste metatese-aktiwiteit vertoon vir beide die $SnMe_4$- en 2 % $PO_4^{3-}/SnMe_4$-katalisatorsisteme.

3) Verhoogde reaksietemperatuur het tot 'n verhoging in die metatese-aktiwiteit gelei. Kruismetatese het ook toegeneem met 'n toename in reaksietemperatuur.

4) Kalsineringstemperature van tussen 470 - 500 en 500 - 550 °C vir die $SnMe_4$- en 2 % $PO_4^{3-}/SnMe_4$-katalisatorsisteme onderskeidelik het tot die hoogste metatese-aktiwiteit gelei.

5) Die aktiveringstyd in O_2 of N_2 het 'n invloed op die metatese-aktiwiteit. Vir die $SnMe_4$-sisteem is die hoogste aktiwiteit na 4 h en vir die 2 % $PO_4^{3-}/SnMe_4$-sisteem na 2 h waargeneem.

8

DIE INVLOED VAN SUURSTOFBEVATTENDE VERSADIGDE KOOLWATERSTOWWE OP DIE METATESE-AKTIWITEIT VAN Re_2O_7-BEVATTENDE KATALISATORSISTEME

8.1 Inleiding

Meeste katalisatorsisteme deaktiveer in die teenwoordigheid van die polêre groepe teenwoordig in gefunksionaliseerde alkene.[6] $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$ is egter een van die min metatesekatalisatorsisteme wat aktief is in die teenwoordigheid van 'n verskeidenheid alkene insluitend onversadigde esters en allielverbindings.[1] In die ondersoek is daar aandag gegee aan die metatese-aktiwiteit van verskeie Re_2O_7-katalisatorsisteme in die teenwoordigheid van gefunksionaliseerde versadigde koolwaterstowwe. Hierdie ondersoek kan onder die volgende hoofde ingedeel word:

(1) Die invloed van butielasetaat (BuOAc), water, 2-pentanoon (MeCOPr), asynsuur (HOAc) en butanol (BuOH) op die metatese-aktiwiteit van die 3 % Re_2O_7-, 2 % Cs^+/3 % Re_2O_7-, 2 % PO_4^{3-}/3 % Re_2O_7- en 2 % Cs^+/2 % PO_4^{3-}/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisator=sisteme. Die ioonbevattende katalisatorsisteme is gekies weens die feit dat beide Cs^+ en PO_4^{3-}-ione die metatese-aktiwiteit van die Re_2O_7-katalisatorsisteem aansienlik verhoog het (**§ 5.4, 5.5 en 5.6**). Die onderskeie bymiddels is gekies op grond van hul kookpunte wat baie naby aan dié van 1-okteen is.

(2) Die onderskeie bymiddels is ook as Lewis-basisse en/of Brønsted-sure geïdentifiseer en die metatese-aktiwiteit van die onderskeie katalisatorsisteme in die teenwoordigheid van die sure of basisse is met die sterkte van die IR-strekvibrasie van die suur O-H-groep en die basiese C=O-groep vergelyk.

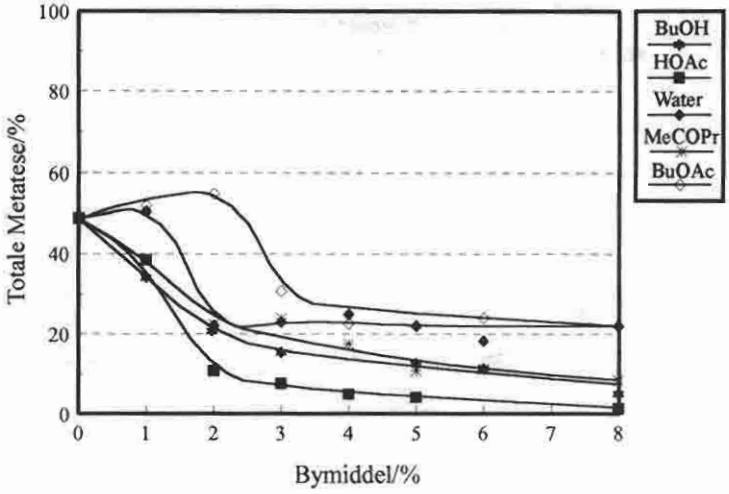
(3) Ter verdere uitbreiding van die ondersoek is daar ook van verskeie versadigde esters, sure, alkohole, ketone en aldehiede van verskillende koolstof-koolstofkettinglengtes gebruik gemaak om die invloed van koolstofkettinglengte op die metatese-aktiwiteit te bestudeer.

8.2 Die invloed van bymiddels op die metatese-aktiwiteit van die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem.

In navorsing tot dusver uitgevoer is gevind dat die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisator=sisteem hoë metatese-aktiwiteit en selektiwiteit openbaar.[34] In die teenwoordigheid van die bymiddels butielasetaat (BuOAc), water, 2-pentanoon (MeCOPr), asynsuur (HOAc) en butanol (BuOH) is gevind dat al die bymiddels die katalisatorsisteem gedeaktiveer het maar dat die bymiddels in klein hoeveelhede nie so 'n groot invloed op die metatese-aktiwiteit en selektiwiteit uitgeoefen het nie.[34]

In die ondersoek is daar byvoorbeeld gevind dat na die byvoeging van 1 % HOAc, BuOH, MeCOPr of water tot die alkeeninhoud die totale metatese-opbrengs onderskeidelik 38, 35, 48 en 55 % was. (**Figuur 8.2.1**) Na die byvoeging van 2 % van bogenoemde bymiddels het die totale metatese-opbrengs gedaal tot 10, 18, 26 en 28 % onderskeidelik. Die teenwoordigheid van BuOAc het egter tot 'n toename in die metatese-opbrengs gelei vanaf 50 % by 1 % byvoeging tot 53 % na die byvoeging van 2 % BuOAc. Met verdere byvoeging van die bymiddel het deaktivering van die katalisatorsisteem egter plaasgevind.

'n Definitiewe volgorde in die deaktivering van die katalisatorsisteem deur die onderskeie bymiddels is waargeneem. HOAc het die grootste deaktiverende invloed uitgeoefen gevolg deur BuOH, MeCOPr, water en BuOAc.



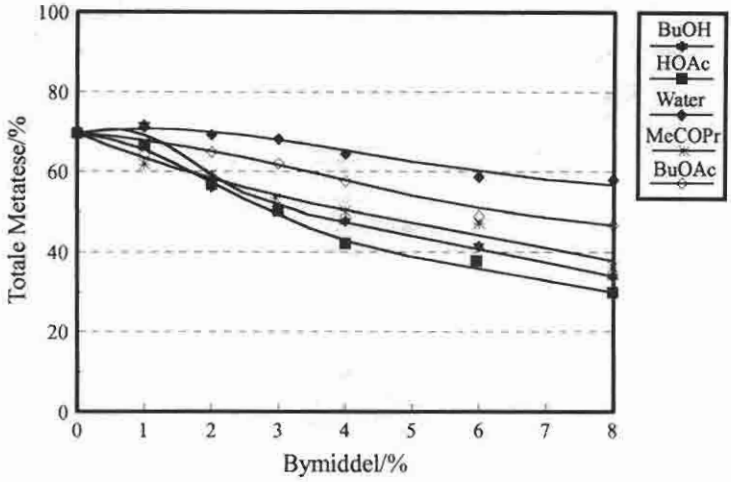
Figuur 8.2.1: Die invloed van bymiddels op die metatese-aktiwiteit van die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem by 'n reaksietemperatuur van 25 °C. Sn:Re-molverhouding=2:1. Reaksietyd=240 min.

8.3 Die invloed van bymiddels op die metatese-aktiwiteit van die 2 % Cs^+/3% $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem.

Die invloed van bymiddels op die katalisatorsisteem word in **Figuur 8.3.1** weergegee. Daar is gevind dat deaktivering van die Cs^+/Re_2O_7-katalisatorsisteem in die teenwoordigheid van bymiddels baie meer geleidelik plaasvind as in die geval van die Re_2O_7-sisteem. Dieselfde volgorde in die deaktivering van die katalisatorsisteem deur die bymiddels is egter waargeneem.

HOAc het weereens die grootste deaktiverende invloed uitgeoefen alhoewel die metatese-opbrengs na 8 % byvoeging (30 %) baie hoër was as die 1 % opbrengs in die geval van die Re_2O_7-katalisatorsisteem. Die byvoeging van water tot die katalisatorsisteem het feitlik geen invloed op die metatese-aktiwiteit uitgeoefen nie en na selfs 20 % byvoeging van water was die metatese-opbrengs nog steeds hoër as 50 %. Die metatese-opbrengs in die teenwoordigheid van 8 % BuOAc, MeCOPr en BuOH was onderskeidelik 47, 36 en 34 % wat ook aansienlik hoër as die totale metatese-opbrengs van onderskeidelik 22, 13 en 11% in die teenwoordigheid van die

Re_2O_7-katalisatorsisteem. In alle gevalle was die totale metatese-opbrengs in die teenwoordigheid van die Cs^+/Re_2O_7-katalisator en die onderskeie bymiddels hoër as in die geval van die Re_2O_7-katalisatorsisteem.



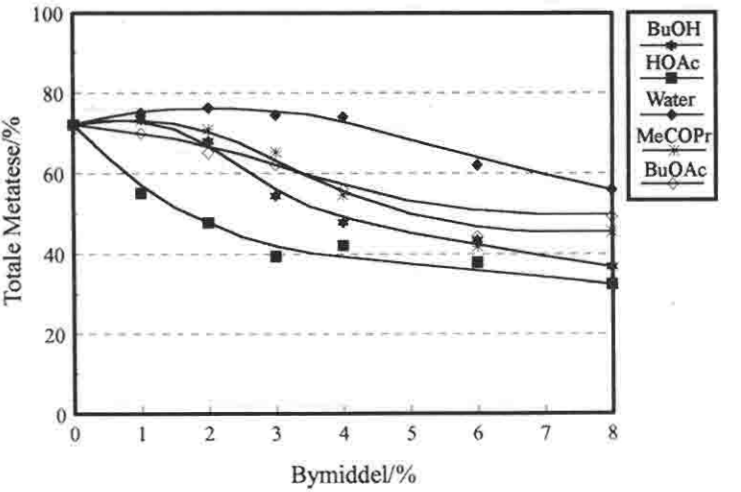
Figuur 8.3.1: Die invloed van bymiddels op die metatese-aktiwiteit van die 2 % Cs^+/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem by 'n reaksietemperatuur van 25 °C. Sn:Re-molverhouding=2:1. Reaksietyd=240 min.

8.4 Die invloed van bymiddels op die metatese-aktiwiteit van die 2 % PO_4^{3-}/ 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem.

Die byvoeging van bymiddels tot die 2 % PO_4^{3-}/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem het weereens tot 'n bepaalde volgorde van deaktivering van die sisteem gelei (**Figuur 8.4.1**). Die deaktivering het net soos in die geval van die Cs^+/Re_2O_7-katalisatorsisteem (**Figuur 8.3.1**) baie meer geleidelik plaasgevind as in die geval van die Re_2O_7-sisteem (**Figuur 8.2.1**).

In die teenwoordigheid van HOAc is daar na selfs na 8 % byvoeging nog steeds 32 % metatese-opbrengs waargeneem wat goed vergelyk met die 30 % van die Cs^+/Re_2O_7- en aansienlik hoër is as die 2 % van die Re_2O_7-katalisatorsisteem. In die teenwoordigheid van water is baie min

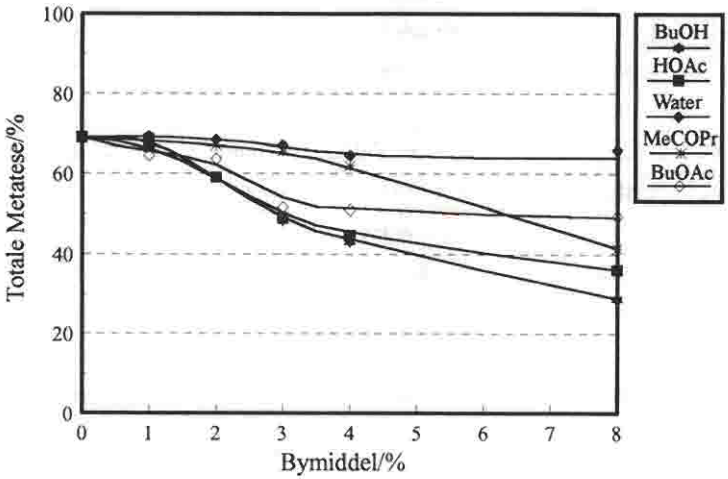
verandering in die metatese-opbrengs waargeneem en selfs na 20 % byvoeging was die opbrengs nog 53 %. Dieselfde tendens is ook waargeneem met die Cs^+/Re_2O_7-katalisatorsisteem waar die metatese-opbrengs 50 % was na 'n 20 % water byvoeging. Hierteenoor was die metatese-opbrengs van die Re_2O_7-katalisatorsisteem 23 % nadat 20 % water bygevoeg was. Die totale metatese-opbrengs van die 2 % PO_4^{3-}/3 % Re_2O_7-katalisatorsisteem in die teenwoordigheid van 8 % BuOAc, MeCOPr en BuOH was onderskeidelik 49, 46 en 37 %. Die metatese-opbrengs in die teenwoordigheid van dié bymiddels was nie net aansienlik hoër as in die geval van die Re_2O_7-katalisator nie, maar dit was ook hoër as die opbrengs in die teenwoordigheid van die Cs^+-katalisatorsisteem. In die geval van die Cs^+/Re_2O_7- en die PO_4^{3-}/Re_2O_7-katalisatorsisteme was die volgorde van deaktivering net soos in die geval van die Re_2O_7-katalisatorsisteem eerstens HOAc gevolg deur BuOH, MeCOPr, BuOAc en laastens water.



Figuur 8.4.1: Die invloed van bymiddels op die metatese-aktiwiteit van die 2 % PO_4^{3-}/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem by 'n reaksietemperatuur van 25 °C. Sn:Re-molverhouding=2:1. Reaksietyd=240 min.

8.5 Die invloed van bymiddels op die metatese-aktiwiteit van die 2 % Cs^+/ 2 % PO_4^{3-}/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-sisteem.

Die metatese-aktiwiteit van die 2 % Cs^+/2 % PO_4^{3-}/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-sisteem (**Figuur 8.5.1**) vergelyk met dié van die Cs^+/Re_2O_7- en die PO_4^{3-}/Re_2O_7-katalisatorsisteme (**Figuur 8.3.1** en **8.4.1**). Ook wat die invloed van bymiddels aanbetref vergelyk die metatese-opbrengs van dié sisteem met die bogenoemde katalisatorsisteme. So byvoorbeeld is die metatese-opbrengs van die $Cs^+/PO_4^{3-}/Re_2O_7$-sisteem in die teenwoordigheid van 8 % HOAc 36 %, wat ietwat beter is as die 32 % van die PO_4^{3-}/Re_2O_7- en die 30 % van die Cs^+/Re_2O_7-sisteme. In die teenwoordigheid van 20 % water is die metatese-opbrengs van die $Cs^+/PO_4^{3-}/Re_2O_7$-sisteem 51 %, wat goed vergelyk met die 50 % van die Cs^+/Re_2O_7-sisteem en die 53 % van die PO_4^{3-}/Re_2O_7-sisteem. Wat die invloed van die ander bymiddels betref nl. BuOAc, MeCOPr en BuOH is 'n totale metatese-opbrengs van onderskeidelik 50, 42 en 29 % in die teenwoordigheid van 8 % van dié bymiddels en die 2 % Cs^+/2 % PO_4^{3-}/3 % Re_2O_7-sisteem verkry. Die volgorde van deaktivering was weer soos in die geval van die ander katalisatorsisteme eerstens HOAc gevolg deur BuOH, MeCOPr, BuOAc en laastens water.



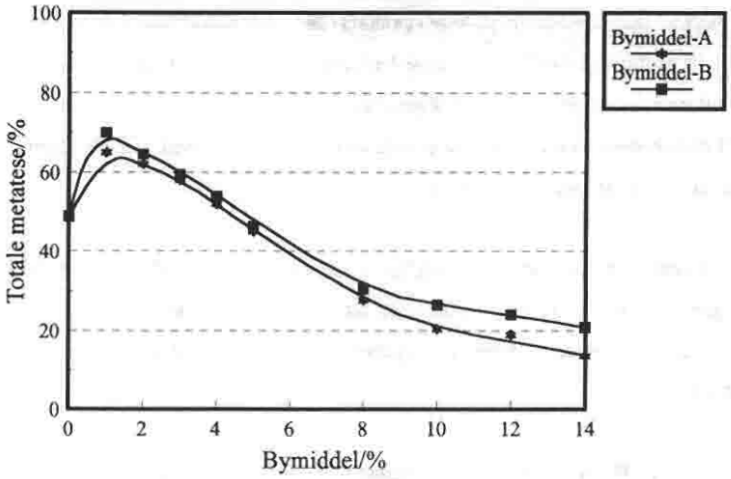
Figuur 8.5.1: Die invloed van bymiddels op die metatese-aktiwiteit van die 2 % Cs^+/ 2 % PO_4^{3-}/3 % Re_2O_7-katalisatorsisteem by 'n reaksietemperatuur van 25 °C. Sn:Re-molverhouding=2:1. Reaksietyd=240 min.

8.6 Die invloed van 'n mengsel van bymiddels op die metatese-aktiwiteit van die 3% $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem.

Die invloed van 'n kombinasie van die verskillende bymiddels op die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem is ook ondersoek om sodoende te bevestig dat al die bymiddels wat op die verskillende sisteme getoets is ook in kombinasie met mekaar nie 'n groot deaktiverende invloed op die katalisatorsisteme uitoefen nie. 'n Mengsel (2 % elk ten opsigte van 1-okteen) van BuOAc, MeCOPr, HOAc en BuOH bevat is vermeng om Bymiddel-A te vorm terwyl 2 % van al dié bymiddels tesame met 2 % water vermeng is om Bymiddel-B te vorm. Goeie en hoë metatese-aktiwiteit is telkens waargeneem in die teenwoordigheid van 2 % van elke bymiddel. Om die rede is hierdie persentasie bymiddel gekies. Na 2 % byvoeging van die bymiddels het deaktivering van die verskillende katalisatorsisteme gewoonlik in aanvang geneem. Verskillende persentasies van die twee bymiddels is tydens die metatesereaksie met die 1-okteen vermeng en die resultate van die ondersoek word in **Figuur 8.6.1** weergegee. Metatesereaksies uitgevoer met

Bymiddel-B het ietwat hoër metatese-aktiwiteit vertoon as die reaksies uitgevoer met Bymiddel-A. Hierdie hoër metatese-aktiwiteit was veral opmerksaam by hoër persentasies van Bymiddel-B (vanaf 8 %). Die rede vir die hoër metatese-aktiwiteit in die teenwoordigheid van Bymiddel-B kan toegeskryf word aan hoër isomeriasie en gevolglike hoër kruismetateseprodukopbrengs. Die hoër kruismetatese-aktiwiteit in die teenwoordigheid van Bymiddel-B kan toegeskryf word aan die teenwoordigheid van water. Dieselfde hoër kruismetateseprodukopbrengs is waargeneem in metatesereaksies uitgevoer met verskillende persentasies water teenwoordig in die reaksiemengsel. Daar is tot die gevolgtrekking gekom dat water waarskynlik H^+-ione in die reaksiemengsel beskikbaar stel vir isomerisasie aangesien 'n Brønsted-suurpunt isomerisasie kan kataliseer (**§ 3.8.2**). Die gevolglike resultaat van water in die reaksiemengsel sal dus 'n toename in kruismetateseprodukte wees.

Soos wat in **Figuur 8.6.1** aangedui word, het selfs 'n mengsel van die verskillende bymiddels nie 'n groot deaktiverende invloed op die reaksiesisteem uitoefen nie Selfs na 14 % van die twee bymiddelmengsels was die totale metatese-opbrengs steeds redelik hoog met 20 % opbrengs in die teenwoordigheid van Bymiddel-B en 12 % by Bymiddel-A.



Figuur 8.6.1: Die invloed van 'n kombinasie van bymiddels op die metatese-aktiwiteit van die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem by 'n reaksie-temperatuur van 25 °C. Sn:Re-molverhouding=2:1. Reaksietyd=240 min. Bymiddel-A bevat 2 % elk van BuOH, HOAc, BuOAc en MeCOPr. Bymiddel-B bevat 2 % elk van BuOH, HOAc, BuOAc en MeCOPr en water.

8.7 Die invloed van Lewis-basisse op die metatesereaksie van $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteme

BuOAc, MeCOPr en HOAc beskik elk oor 'n karbonielgroep. Die suurstofatoom van die karbonielgroep beskik oor enkelelektronpare wat tydens 'n reaksie gedoneer kan word aan 'n ontvanger byvoorbeeld 'n leë orbitaal op 'n metaalioon. Die drie bymiddels kan dus as Lewis-basisse optree en moontlik die metatesereaksie deaktiveer deur elektrondonering aan die metaalkarbeen om sodoende 'n metaal-oksoverbinding te vorm.

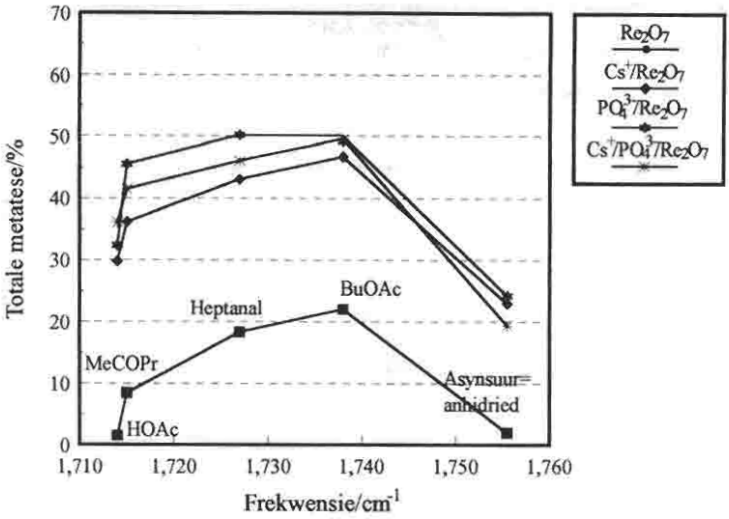
Om die volgorde van deaktivering van die bymiddels te verklaar is ondersoek ingestel na die sterkte van die bymiddels as Lewis-basisse. Dit is gedoen deur die verband tussen die IR-strekvibrasie van die C=O-binding en die totale metatese-opbrengs na 8 % byvoeging van die bymiddels te ondersoek. Die IR-strekvibrasies is uit die literatuur verkry.[90] Daar is aangeneem

dat hoe sterker die C=O-binding, hoe swakker die elektrondoneringsvermoë van die karbonielgroep en dus hoe swakker die Lewis-basiseienskappe van die bymiddel. Die resultate vir al die katalisatorsisteme getoets word in **Figuur 8.7.1** weergegee. Ter verdere uitbreiding van die reeks Lewis-basisse, is daar ook ondersoek ingestel na die invloed van 8 % heptanal en asynsuuranhidried op die metatese-opbrengs.

By al die katalisatorsisteme is dieselfde tendens waargeneem. Vanaf MeCOPr het die totale metatese-opbrengs toegeneem met toenemende waarde van die IR-strekvibrasie tot en met BuOAc, waarna die opbrengs dramaties afgeneem het in die teenwoordigheid van 8 % asynsuuranhidried.

Die waardes van die IR-strekvibrasies hou verband met die sterkte van die C=O-binding. Hoe hoër die IR-strekvibrasie, hoe sterker is die C=O-binding en dus hoe minder beskikbaar is 'n elektronpaar op die suurstofatoom vir donering aan die katalitiese sentrum om daar gebind te word en dus die sisteem te deaktiveer. BuOAc is dus 'n baie swakker Lewis-basis as MeCOPr weens die groter waarde van die IR-strekvibrasie en dit verklaar die kleiner deaktiverende invloed van die bymiddel.

Vir die sisteme wat PO_4^{3-}, Cs^+ of 'n kombinasie van die twee ione bevat het, was dit egter duidelik dat die sisteme baie meer bestand was teen deaktivering deur die bymiddels as die normale Re_2O_7-katalisatorsisteem. Uit **Figuur 8.7.1** het dit duidelik geblyk dat die PO_4^{3-}/Re_2O_7-katalisatorsisteem die meeste bestand was teen deaktivering, gevolg deur die $Cs^+/PO_4^{3-}/Re_2O_7$-sisteem en laastens die Cs^+/Re_2O_7-katalisator. Die ietwat laer totale metatese-opbrengs van die Cs^+/Re_2O_7-katalisator kan egter ook die gevolg wees van laer kruismetatese-aktiwiteit as in die ander twee katalisatorsisteme se geval.

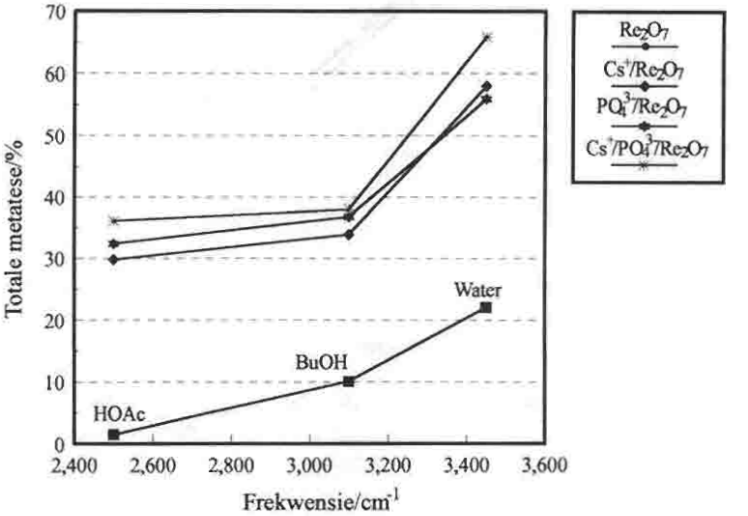


Figuur 8.7.1: Die verband tussen die totale metatese-opbrengs en die C=O-strekvibrasie van die verskillende Lewis-basisse. Bymiddels: 8 % t.o.v. 1-okteen. Sn:Re-molverhouding vir alle katalisatorsisteme was 2:1. Reaksietyd=240 min. Reaksietemperatuur=25 °C.

8.8 Die invloed van Brønsted-sure op die metatese-aktiwiteit van $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteme

HOAc, BuOH en water beskik oor 'n H^+ wat aan reaksies kan deelneem en moontlik die metatesereaksie kan deaktiveer deur hidrolise van die aktiewe reniumspesie. Al drie die bymiddels kan dus as Brønsted-sure optree in 'n reaksie. Vir alle katalisatorsisteme getoets is waargeneem dat met toenemende sterkte van die gebonde O-H-strekvibrasie die totale metatese-opbrengs toegeneem het, met water wat die katalisatorsisteme die minste gedeaktiveer het en HOAc die meeste (**Figuur 8.8.1**). Die PO_4^{3-}/Re_2O_7-katalisatorsisteem is weereens die minste beïnvloed deur die bymiddels, gevolg deur die $PO_4^{3-}/Cs^+/Re_2O_7$-sisteem en laastens die Cs^+/Re_2O_7-katalisator. Laasgenoemde drie katalisatorsisteme was ook baie meer bestand teen deaktivering as die Re_2O_7-katalisator.

Water besik dus oor die sterkste O-H-binding en is dus ook die swakste Brønsted-suur weens die feit dat water die minste geneig sal wees tot waterstofdonering in 'n reaksie. Dit verklaar moontlik waarom die sterker Brønsted-sure HOAc en BuOH 'n groter deaktiverende invloed vertoon.



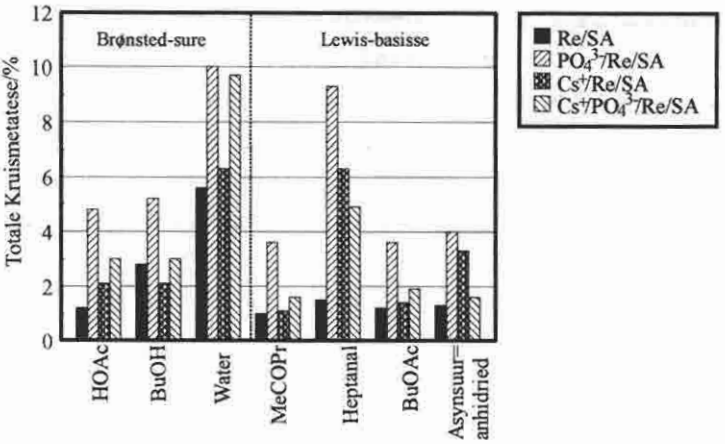
Figuur 8.8.1: Die verband tussen die totale metatese-opbrengs en die O-H-strekvibrasie van die verskillende Brønsted-sure. Bymiddels: 8 % t.o.v. 1-okteen Sn:Re-molverhouding=2:1. Reaksietyd=240 min. Reaksietemperatuur=25 °C.

8.9 Die invloed van Lewis-basisse en Brønsted-sure op die kruismetatese-aktiwiteit van $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteme

Ondersoek is ingestel na die rol wat die onderskeie Lewis-basisse en Brønsted-sure speel in isomerisasie en kruismetatese-aktiwiteit en die resultate word in **Figuur 8.9.1** weergegee. In die figuur is die kruismetatese-opbrengs in die teenwoordigheid van 8 % van die onderskeie Lewis-basisse en Brønsted-sure aangedui vir die verskillende Re_2O_7-bevattende katalisatorsisteme. Uit die figuur is dit duidelik dat vir alle Re_2O_7-katalisatorsisteme, Brønsted-sure geneig is tot hoër kruismetatese-aktiwiteit as Lewis-basisse. Water in die reaksiemengsel lei tot die hoogste

kruismetatese-aktiwiteit, gevolg deur BuOH en dan HOAc. In die geval van die Lewis-basisse is waargeneem dat MeCOPr en BuOAc die minste en feitlik dieselfde kruismetatese-aktiwiteit vertoon het. Heptanal het anders as verwag hoë kruismetatese-aktiwiteit vertoon veral in die teenwoordigheid van die PO_4^{3-}-bevattende katalisatorsisteem, so ook asynsuuranhidried.

Die PO_4^{3-}-bevattende katalisatorsisteem het deurgaans die hoogste kruismetatese-aktiwiteit vertoon, terwyl die Cs^+- en PO_4^{3-}/Cs^+-sisteme min of meer dieselfde en die Re_2O_7-katalisatorsis= teem die minste kruismetatese-aktiwiteit vertoon het.



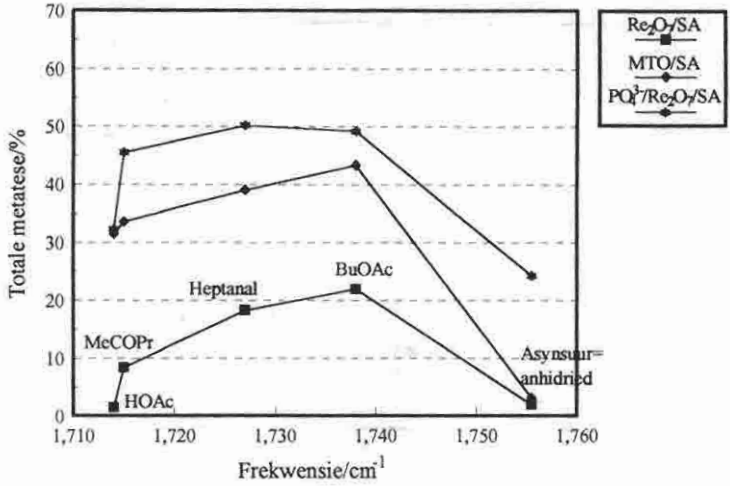
Figuur 8.9.1: Die invloed van die onderskeie Lewis-basisse en Brønsted-sure op die kruismetatese-aktiwiteit van die verskillende Re_2O_7-bevattende katalisator= sisteme. Bymiddels: 8 % t.o.v. 1-okteen. Re: Re_2O_7 en SA: $SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$.

8.10 Die invloed van Lewis-basisse en Brønsted-sure op die metatese-aktiwiteit van die MTO/SiO_2.Al_2O_3-katalisatorsisteem

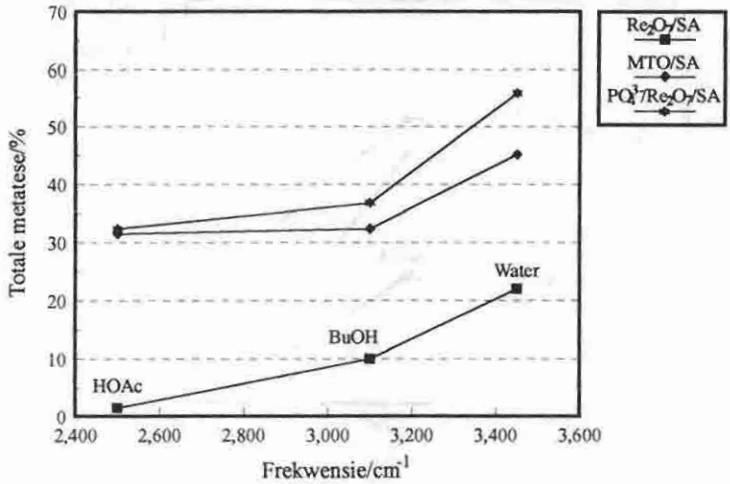
Die invloed van 8 % van die onderskeie bymiddels is ook getoets op die MTO-katalisatorsisteem om sodoende vas te stel of die verband wat waargeneem is tussen die IR-strekvibrasies van die onderskeie Lewis-basisse en Brønsted-sure ook geldig is vir ander heterogene katalisatorsisteme. Die resultate van die ondersoek word in **Figure 8.10.1** en **8.10.2** aangedui. Vir die vergelykende

studie is die resultate van die 3 % Re_2O_7- en 2 % PO_4^{3-}/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-sisteme ook op die figure aangedui. Dieselfde tendens as wat waargeneem is by die Re_2O_7- en $PO_4^{3-}/Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-sisteme is ook in die teenwoordigheid van die MTO-katalisator waargeneem, naamlik 'n sterker IR-strekvibrasie wat ooreenstem met hoër metatese-aktiwiteit in die teenwoordigheid van die bymiddel. Die Lewis-basisse HOAc en asynsuuranhidried was weereens die uitsonderings. Die MTO-sisteem was meer bestand teen deaktivering deur die onderskeie bymiddels as die Re_2O_7-katalisatorsisteem terwyl die PO_4^{3-}/Re_2O_7-sisteem steeds die hoogste metatese-aktiwiteit in die teenwoordigheid van bymiddels vertoon het.

Wat die invloed van die onderskeie bymiddels op kruismetatese-aktiwiteit aanbetref, is weereens waargeneem dat die Brønsted-sure die hoogste kruismetatese-aktiwiteit vertoon het en wel in die volgorde water > BuOH > HOAc. Heptanal was weereens 'n uitsondering in die geval van die Lewis-basisse en het kruismetatese-aktiwiteit vertoon wat vergelyk met die van water. Die invloed van asynsuuranhidried kon nie waargeneem word nie, aangesien dit die sisteem feitlik heeltemal gedeaktiveer het. Die resultate van die ondersoek word in **Tabel 8.10.1** weergegee.



Figuur 8.10.1: Die verband tussen die totale metatese-opbrengs en die C=O-strekvibrasie van die verskillende Lewis-basisse. Bymiddels: 8% t.o.v. 1-okteen. Sn:Re-molverhouding=2:1. Reaksietyd=240 min vir Re_2O_7-bevattende sisteme en 300 min vir die MTO-katalisatorsisteem. Reaksietemperatuur=25 °C.



Figuur 8.10.2: Die verband tussen die totale metatese-opbrengs en die O-H-strekvibrasie van die verskillende Brønsted-sure. Bymiddel: 8 % t.o.v. 1-okteen. Sn:Re-molverhouding=2:1. Reaksietyd=240 min vir Re_2O_7-sisteme en 300 min vir die MTO-katalisator. Reaksietemperatuur=25 °C.

Bymiddel	Water	BuOH	HOAc	MeCOPr	BuOAc	Heptanal	Asynsuur= anhidried
Kruis= metatese/ %	13.4	10.2	7.2	3.6	3.7	11.4	0

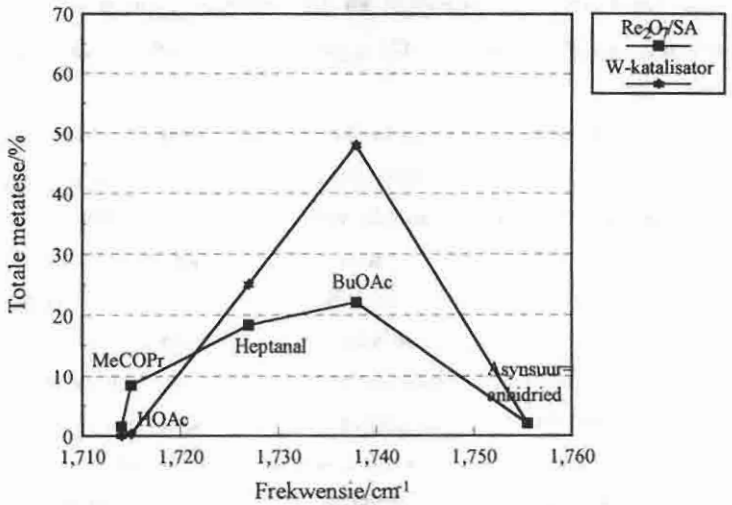
Tabel 8.10.1 : Die rol van Lewis-basisse en Brønsted-sure in die kruismetatese-aktiwiteit van die MTO/SiO_2.Al_2O_3-katalisatorsisteem.

8.11 Die invloed van Lewis-basisse en Brønsted-sure op die metatese-aktiwiteit van die $W(O\text{-}2,6\text{-}C_6H_3Cl_2)_2Cl_4/SnBu_4$-katalisatorsisteem.

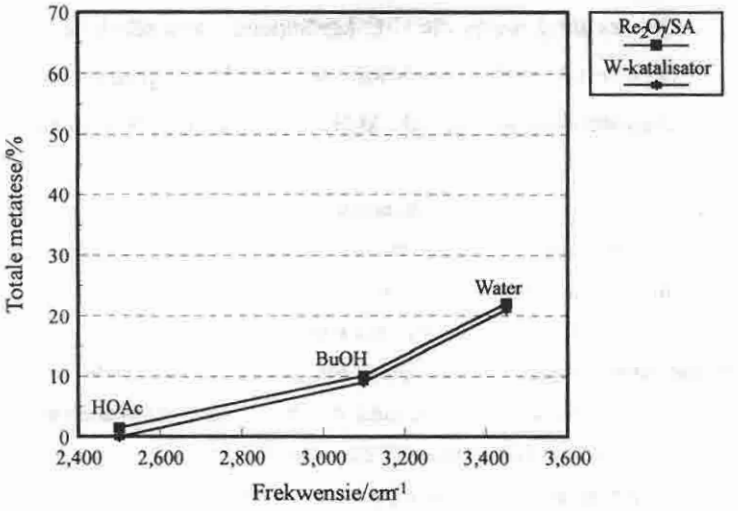
Die invloed van 0.8 % van die onderskeie Lewis-basisse en Brønsted-sure is ook op die homogene $W(O\text{-}2,6\text{-}C_6H_3Cl_2)_2Cl_4/SnBu_4$-katalisatorsisteem ondersoek om sodoende vas te stel of die tendense wat waargeneem is in die heterogene Re_2O_7- en $MTO/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteme ook van toepassing is in homogene sisteme. In **Figure 8.11.1** en **8.11.2** word hierdie resultate weergegee en uit die grafieke is dit duidelik dat daar 'n bepaalde volgorde in die deaktivering deur die onderskeie Lewis-basisse en Brønsted-sure bestaan. In die geval van die Lewis-basisse het MeCOPr en HOAc die sisteem die vinnigste gedeaktiveer gevolg deur Heptanal en laastens BuOAc. Asynsuuranhidried het die sisteem egter baie vinnig gedeaktiveer. In die geval van die homogene W-katalisatorsisteem is daar dus ook waargeneem dat 'n hoë IR-strekvibrasie verband hou met 'n sterker C=O-binding en 'n minder deaktiverende effek op die katalisatorsisteem. HOAc en Asynsuuranhidried het weereens afgewyk van hierdie tendens wat 'n aanduiding is dat hierdie twee verbindings nie as Lewis-basisse in die metatesereaksies optree nie.

In die geval van die Brønsted-sure is waargeneem dat HOAc die sisteem die vinnigste deaktiveer gevolg deur BuOH en laastens water, net soos in die geval van die heterogene katalisatorsisteme. Hier was dit duidelik dat daar 'n verband bestaan tussen die sterkte van die IR-strekvibrasie en die deaktivering deur die Brønsted-suur.

Kruismetatese-aktiwiteit was te laag in die geval van die homogene W-katalisator om enige verband tussen die kruismetatese-aktiwiteit en die teenwoordigheid van die onderskeie bymiddels waar te neem.



Figuur 8.11.1: Die verband tussen die totale metatese-opbrengs in die teenwoordigheid van die $W(O\text{-}2,6\text{-}C_6H_3Cl_2)_2Cl_4/SnBu_4$ en 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteme en die -C=O-strekvibrasie van die onderskeie Lewis-basisse. Bymiddel: 0.8 % t.o.v. 1-okteen. Reaksietyd=240 min vir die Re_2O_7-sisteem en 360 min vir die W-sisteem. Sn:Re-molverhouding=2:1. Sn:W-mol=verhouding=3:1. SA=$SiO_2.Al_2O_3$



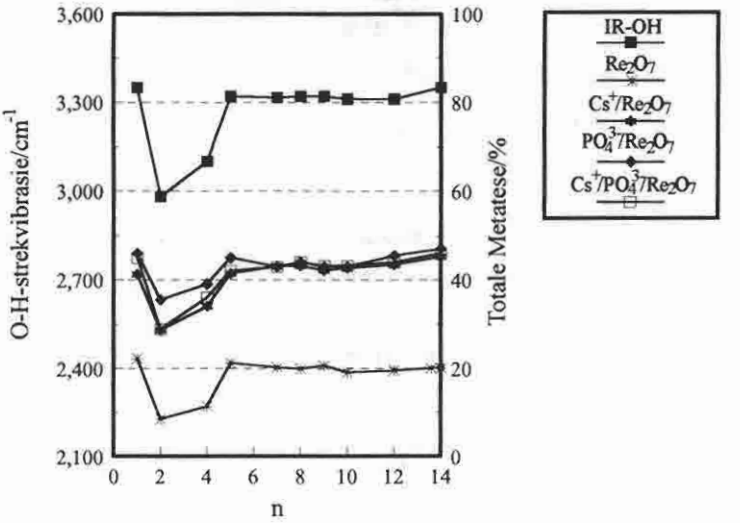
Figuur 8.11.2: Die verband tussen die totale metatese-opbrengs in die teenwoordigheid van die $W(O\text{-}2,6\text{-}C_6H_3Cl_2)_2Cl_4/BuSn_4$ en 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteme en die -O-H-strekvibrasie van die onderskeie Brønsted-sure. Bymiddel: 0.8 % t.o.v. 1-okteen. Reaksietyd=240 min vir die Re_2O_7-sisteem en 360 min vir die W-sisteem. Sn:Re-molverhouding=2:1. Sn:W-molverhouding=3:1. $SA=SiO_2.Al_2O_3$

8.12 Die invloed van die koolstof-koolstofkettinglengte op die metatese-aktiwiteit van Re_2O_7-katalisatorsisteme.

'n Direkte verband is waargeneem tussen die koolstof-koolstofkettinglengte van 'n bymiddel, die aktiwiteit van die katalisatorsisteem en die IR-strekvibrasie[90] van 'n bymiddel met 'n bepaalde funksionele groep. Hierdie verband is ondersoek vir 'n reeks van alkohole, sure, 2-ketone en esters van verskillende koolstof-koolstofkettinglengtes. Die reekse bymiddels is getoets op die 3 % Re_2O_7-, 2 % Cs^+/3 % Re_2O_7-, 2 % PO_4^{3-}/3 % Re_2O_7- en 2 % Cs^+/2 % PO_4^{3-}/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteme en daar is telkens 8 % (t.o.v. van 1-okteen) van 'n bepaalde bymiddel by die metatesereaksie gevoeg. By die bespreking van die resultate van die onderskeie reekse bymiddels word telkens aangedui watter gedeelte van die koolstofketting as C_n geneem is.

8.12.1 Die verband tussen die C-C-kettinglengte van alkohole (C_n-OH), die gebonde O-H-strekvibrasie van die OH-groep en die metatese-aktiwiteit van $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteme.

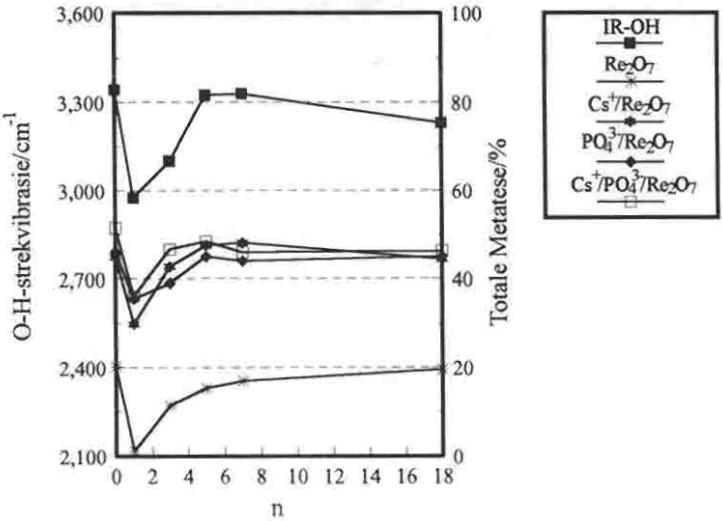
In **Figuur 8.12.1.1** word die verband tussen die koolstof-koolstofkettinglengte (C_n) van 'n reeks alkohole, die O-H-strekvibrasie en die totale metatese-opbrengs in die teenwoordigheid van die verskillende katalisatorsisteme aangedui. Die IR-strekvibrasie van die gebonde OH-groep is in die ondersoeke gebruik. Die OH-strekvibrasie was aanvanklik hoog vir n=1 waarna die sterkte van die vibrasie vanaf 3380 na 3000 cm^{-1} gedaal het. Daarna het die sterkte van die OH-strekvibrasie weer geleidelik toegeneem en vanaf n=5 het die IR-strekvibrasie min of meer konstant op 3350 cm^{-1} gebly. Dieselfde tendens is ook waargeneem vir die verband tussen C_n en die totale metatese-opbrengs in die teenwoordigheid van die onderskeie katalisatorsisteme. Wat opvallend is, is dat die beïnvloeding van die aktiwiteite van katalisatorsisteme in terme van die totale metateseprodukvorming en C_n dieselfde profiel handhaaf as die verband tussen die OH-frekwensie en C_n. Uit **Figuur 8.12.1.1** is dit dus duidelik dat daar 'n direkte verband tussen die koolstof-koolstofkettinglengte (C_n) van die reeks alkohole, die O-H-strekvibrasie en die totale metatese-opbrengs in die teenwoordigheid van die verskillende katalisatorsisteme bestaan.



Figuur 8.12.1.1: Die verband tussen die C-C-kettinglengte van die alkohole C_n-OH, die O-H-strekvibrasie en die metatese-aktiwiteit van verskeie 3 % Re_2O_7/SiO_2-Al_2O_3/$SnMe_4$-katalisatorsisteme. C_n-OH: 8 % t.o.v. 1-okteen. Sn:Re-molverhouding=2:1. Reaksietyd=240 min. Reaksietemperatuur=25 °C

8.12.2 Die verband tussen die C-C-kettinglengte van sure (C_n-COOH), die gebonde O-H-strekvibrasie van die OH-groep en die metatese-aktiwiteit van $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteme.

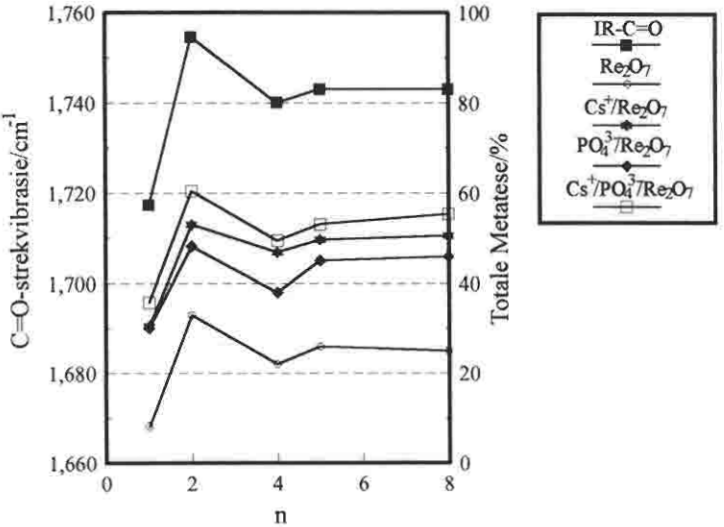
In **Figuur 8.12.2.1** word die verband tussen die koolstof-koolstofkettinglengte(C_n) van die reeks sure, die gebonde O-H-strekvibrasie en die totale metatese-opbrengs in die teenwoordigheid van die verskillende katalisatorsisteme weergegee. 'n Soortgelyke verband as in die geval van die reeks alkohole (**Figuur 8.12.1.1**) is ook in die geval waargeneem naamlik 'n hoë OH-strekvibrasie by n=0 waarna die sterkte van die IR-vibrasie afgeneem het by n=2, weer geleidelik toegeneem het vanaf n=4 redelik konstant gebly het tussen n=5 en n=7 en weer geleidelik afgeneem het tot en met n=18. Die verband tussen die totale metatese-opbrengs in die teenwoordigheid van die onderskeie sure en C_n het min of meer dieselfde tendens gevolg soos wat in **Figuur 8.12.2.1** geïllustreer word. Weereens was die katalisatorsisteme wat PO_4^{3-}- en Cs^+-ione bevat het baie meer bestand teen deaktivering deur die sure as die Re_2O_7-katalisatorsisteem.



Figuur 8.12.2.1: Die verband tussen die C-C-kettinglengte van die suur C_n-COOH, die O-H-strekvibrasie en die metatese-aktiwiteit van verskeie $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteme. C_n-COOH: 8 % t.o.v. 1-okteen. Sn:Re-molverhouding=2:1. Reaksietyd=240 min. Reaksietemperatuur=25 °C.

8.12.3 Die verband tussen die C-C-kettinglengte van esters (C_n-OAc), die C=O-strekvibrasie van die karbonielgroep en die metatese-aktiwiteit van 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteme.

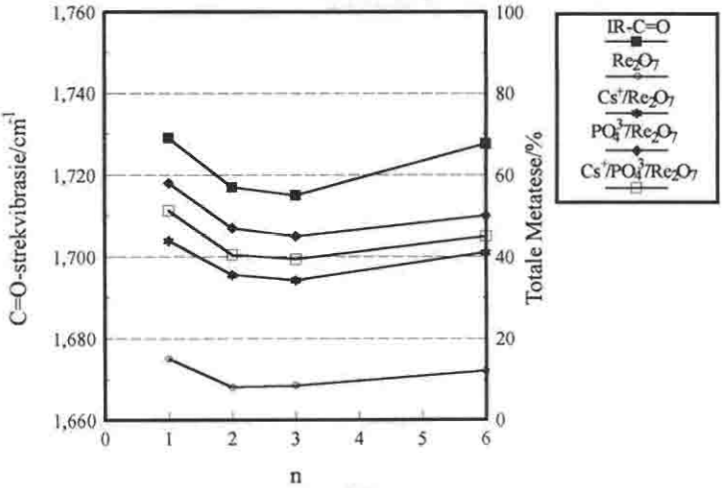
In **Figuur 8.12.3.1** word die verband aangedui tussen die C=O-strekvibrasie van 'n reeks esters (C_n-OAc), die C-C-kettinglengte (C_n) van die onderskeie koolstofkettings gebonde aan die ester= groep en die totale metatese-opbrengs in die teenwoordigheid van die bymiddels en die onderskeie Re_2O_7-katalisatorsisteme. Die C=O-strekvibrasie is aanvanklik baie laag (1716 cm^{-1}) maar neem dan vinng toe tot en met 1755 cm^{-1} by n=2. By n=4 daal die strekvibrasie tot 1740 cm^{-1} waarna dit weer effens styg tot en met 1744 cm^{-1} by n=5. Dieselfde verband word waargeneem wanneer die totale metatese-opbrengs en C_n met mekaar vergelyk word. In die geval toon die $Cs^+/PO_4^{3-}/Re_2O_7$-katalisatorsisteem die minste deaktivering in die teenwoordigheid van die bymiddels gevolg deur die Cs^+/Re_2O_7- en PO_4^{3-}/Re_2O_7-sisteme en laastens die Re_2O_7-katalisatorsisteem.



Figuur 8.12.3.1: Die verband tussen die C-C-kettinglengte van die alkielasetaat C_n-OAc, die C=O-strekvibrasie en die metatese-aktiwiteit van verskeie $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteme. C_n-OAc: 8 % t.o.v. 1-okteen. Sn:Re-molverhouding=2:1. Reaksietyd=240 min. Reaksietemperatuur=25 °C

8.12.4 Die verband tussen die C-C-kettinglengte van 2-ketone (C_n-Ac), die C=O-strekvibrasie van die karbonielgroep en die metatese-aktiwiteit van $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteme.

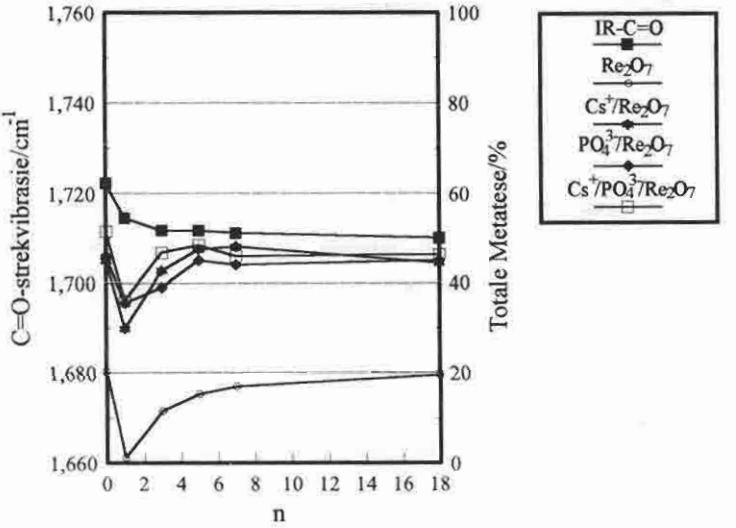
Volgens **Figuur 8.12.4.1** is daar 'n duidelike verband tussen die sterkte van die C=O-strekvibrasie, die totale metatese-opbrengs in die teenwoordigheid van die ketone en die C_n van die onderskeie ketone. Die C=O-strekvibrasie was by n=1, 1730 cm^{-1}, waarna die waarde ietwat afgeneem het by n=2 en 3 en weer geleidelik toegeneem het by n=5. Dieselfde verband is ook waargeneem tussen die totale metatese-opbrengs van die onderskeie katalisatorsisteme in die teenwoordigheid van die onderskeie ketone en die lengte van die koolstofketting (C_n) gebonde aan die ketoon. In die geval is die hoogste metatese-aktiwiteit waargeneem in die teenwoordigheid van die PO_4^{3-}/Re_2O_7-katalisatorsisteem gevolg deur die $Cs^+/PO_4^{3-}/Re_2O_7$- en PO_4^{3-}/Re_2O_7- en laastens die $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem.



Figuur 8.12.4.1: Die verband tussen die C-C-kettinglengte van die ketoon, C_n-Ac, die C=O-strekvibrasie en die metatese-aktiwiteit van verskeie $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteme. C_n-Ac: 8 % t.o.v. 1-okteen. Sn:Re-mol= verhouding=2:1. Reaksietyd=240 min. Reaksietemperatuur=25 °C.

8.12.5 Die verband tussen die C-C-kettinglengte van sure (C_n-COOH), die C=O-strekvibrasie van die karbonielgroep en die metatese-aktiwiteit van $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteme

In **Figuur 8.12.5.1** word bogenoemde verbande geïllustreer. Die C=O-strekvibrasie was by n=1, 1722 cm^{-1}, die waarde het daarna ietwat afgeneem by n=2 waarna dit redelik konstant gebly het op 1710 cm^{-1} met 'n verdere toename in C_n. Hierdie verband is egter nie waargeneem tussen die totale metatese-opbrengs van die onderskeie katalisatorsisteme in die teenwoordigheid van die sure en die lengte van die koolstofketting (C_n) gebonde aan die sure nie. Die verband wat tussen die totale metatese-opbrengs en die koolstofkettinglengte (C_n) van die sure waargeneem is, was identies aan dié waargeneem tussen die totale metatese-opbrengs en die O-H-strekvibrasie van die onderskeie sure (**§ 8.12.2**) In die geval was die PO_4^{3-}/Re_2O_7-, $Cs^+/PO_4^{3-}/Re_2O_7$- en PO_4^{3-}/Re_2O_7-sisteme weereens baie meer bestand teen deaktivering as die Re_2O_7-katalisatorsisteem.



Figuur 8.12.5.1: Die verband tussen die C-C-kettinglengte van die suur C_n-COOH, die C=O-strekvibrasie en die metatese-aktiwiteit van verskeie $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteme. Sn:Re-molverhouding=2:1. Reaksietyd= 240 min. Reaksietemperatuur=25 °C. C_n-COOH: 8% t.o.v. 1-okteen.

8.13 Samevatting

Die teenwoordigheid van bymiddels beïnvloed die metatese-aktiwiteit van die verskillende katalisatorsisteme getoets. Die volgende is tydens die ondersoek waargeneem:

1) Daar bestaan 'n bepaalde volgorde in die deaktivering deur die bymiddels. HOAc deaktiveer die sisteem die meeste, gevolg deur BuOH, MeCOPr, BuOAc en laastens water.
2) Cs^+- en PO_4^{3-}-bevattende katalisatorsisteme asook die katalisatorsisteem wat 'n kombinasie van die twee ione bevat is baie meer bestand teen deaktivering deur die bymiddels as die Re_2O_7-katalisatorsisteem.
3) Die verskillende bymiddels in baie klein hoeveelhede (< 2%) verhoog metatese-aktiwiteit.
4) In die geval van die Lewis-basisse: HOAc, MeCOPr, Heptanal en BuOAc en die Brønsted-sure: water, BuOH en HOAc is 'n direkte verband tussen die sterkte van IR-strekvibrasie van die C=O- en die O-H-groepe en die mate van deaktivering deur die bymiddels waargeneem. 'n Hoë IR-strekvibrasie stem ooreen met 'n swakker deaktivering van die katalisatorsisteem. Asynsuuranhidried en HOAc is uitsonderings in die geval van Lewis-basisse. Brønsted-sure vertoon hoër kruismetatese-aktiwiteit as Lewis-basisse en die kruismetatese-aktiwiteit hou verband met die mate van deaktivering deur die onderskeie bymiddels naamlik hoë kruismetatese-aktiwiteit stem ooreen met swakker deaktivering van die katalisatorsisteme. Heptanal en asynsuuranhidried is uitsonderings in die geval van Lewis-basisse en vertoon hoë kruismetatese-aktiwiteit.
5) Daar bestaan 'n direkte verband tussen die kettinglengte van die bymiddels, die aktiwiteit van die katalisatorsisteem en die IR-strekvibrasie van die funksionele groep teenwoordig op die bymiddel.

9

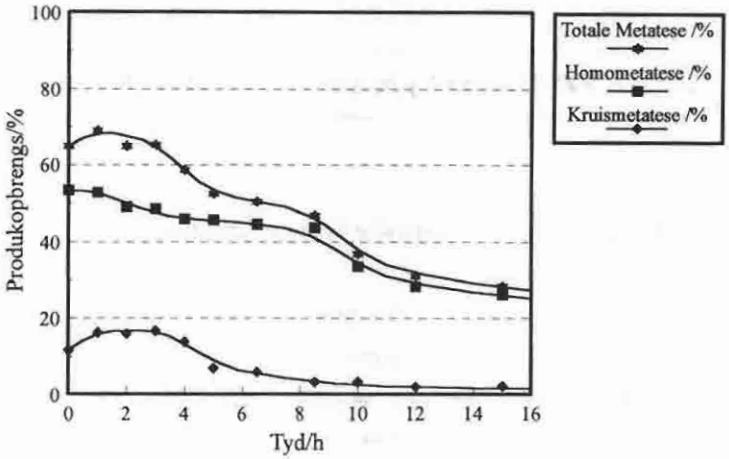
DEAKTIVERING EN REGENERERING

9.1 Deaktivering van Re_2O_7-bevattende katalisatorsisteme

Die stabiliteit van die 2 % PO_4^{3-}- en 2 % Cs^+/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteme gedurende die metatese van 1-okteen is in 'n kontinue vloeisisteem ondersoek. Hierdie twee sisteme is gekies weens hul hoë homometatese- en redelike lae kruismetateseaktiwiteit in die teenwoordigheid van 1-okteen as uitgangstof (§ **5.4** en **5.5**) en hul goeie weerstand teen deaktivering in die teenwoordigheid van suurstofbevattende bymiddels (§ **8.3** en **8.4**). Die invloed van die onderskeie bymiddels nl. BuOH, HOAc, Water, MeCOPr en BuOAc op die stabiliteit van dié sisteme in 'n kontinue vloeireaktor is ook ondersoek om sodoende die invloed van onsuiwerhede op die deaktiveringstempo te bepaal.

9.2 Deaktivering in 'n kontinue vloeisisteem met 2 % PO_4^{3-}/3 % Re_2O_7/ $SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$ as metatesekatalisator

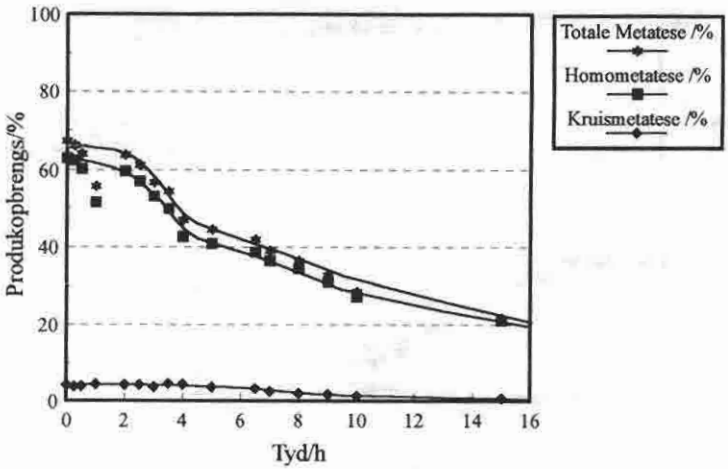
Die resultate van die ondersoek word in **Figuur 9.2.1** weergegee. Die totale metatese-opbrengs was redelik hoog (± 65 %) vir die eerste 4 h waarna deaktivering geleidelik plaasgevind het. Na 15 h het die totale metatese afgeneem tot ongeveer 30 %. Die homometateseprodukte (C_2 en C_{14}) het aanvanklik redelik konstant gebly op ongeveer 35 % maar na 6.5 h is 'n baie geleidelike afname in dié produkte waargeneem. Na 15 h was die homometateseprodukte nog redelik hoog (29 %). Kruismetatese was tydens die eerste 4 h reaksietyd redelik hoog (18 %) maar het met 'n verdere verloop van tyd baie vinnig afgeneem tot ongeveer 1% na 15 h.



Figuur 9.2.1: Die metatese van 1-okteen as 'n funksie van tyd in die teenwoordigheid van die 2 % PO_4^{3-}/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsis= teem in 'n kontinue vloeisisteem. Re:Sn-molverhouding van 1:2.

9.3 Deaktivering in 'n kontinue vloeisisteem met 'n 2 % Cs^+/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem

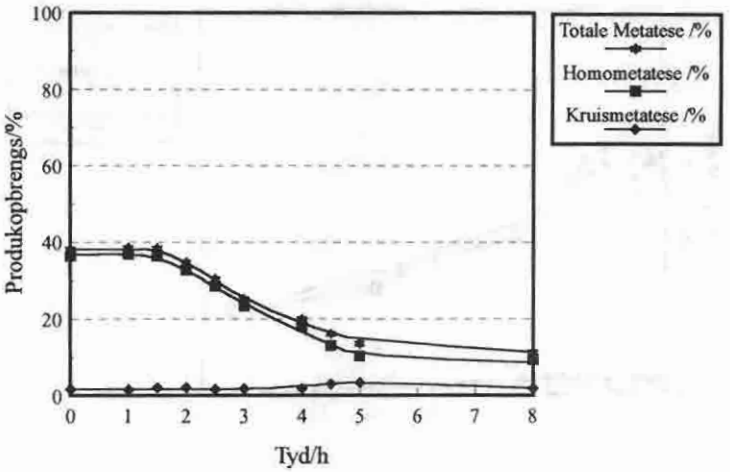
In **Figuur 9.3.1** word die deaktiveringstempo van die Cs^+/Re_2O_7-katalisatorsisteem in die teenwoordigheid van 1-okteen as uitgangstof geïllustreer. Dieselfde algemene tendens as in die teenwoordigheid van die PO_4^{3-}-katalisatorsisteem is ook in dié geval waargeneem. Die totale metatese-opbrengs het konstant gebly op ongeveer 68 % vir die eerste 3.5 h waarna deaktivering van die katalisatorsisteem geleidelik plaasgevind het. Hierdie deaktivering het ietwat vinniger geskied in die geval van die Cs^+-katalisatorsisteem as dit vergelyk word met die PO_4^{3-}/Re_2O_7-katalisatorsisteem (**§ 9.2**). Kruismetatese was deurgaans baie laag (< 5 %) met die gevolg dat die totale metatese-opbrengs laer was as in bogenoemde geval (**§ 9.2**). Na 15 h was die totale metatese byvoorbeeld 22 % in vergelyking met die 30 % van die PO_4^{3-}/Re_2O_7-sisteem.



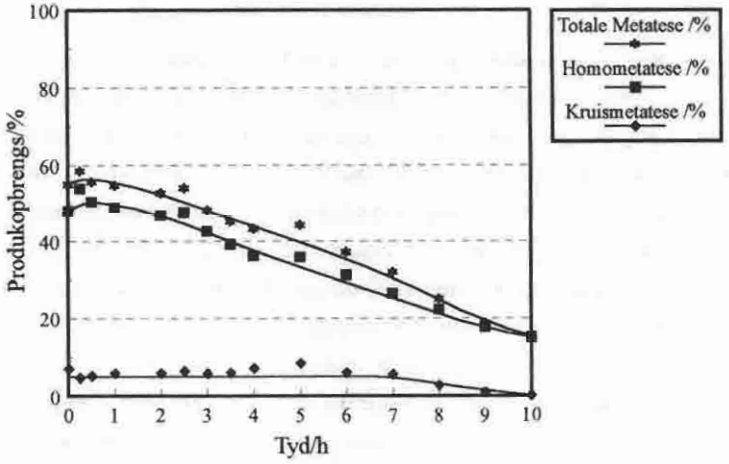
Figuur 9.3.1: Die metatese van 1-okteen as 'n funksie van tyd in die teenwoordigheid van die 2 % Cs^+/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem in 'n kontinue vloeisisteem. Re:Sn-molverhouding van 1:2.

9.4 Die deaktiveringstempo van die $SnMe_4$- en die 2 % $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteme in 'n kontinue vloeisisteem

Die deaktiveringstempo van die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$- en 2 % $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-sisteme word in **Figure 9.4.1** en **9.4.2** weergegee. In die geval van die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-sisteem is daar deurgaans baie min kruismetateseprodukte waargeneem. Die totale metateseopbrengs het hoofsaaklik uit homometateseprodukte bestaan. Die totale metatese-opbrengs het vir die eerste 2 h redelik konstant gebly op 38 % waarna deaktivering van die sisteem vinnig plaasgevind het. Na 8 h het die totale metatese-opbrengs alreeds afgeneem tot ongeveer 10 %. Die $PO_4^{3-}/SnMe_4$-katalisatorsisteem (**Figuur 9.4.2**) het ook baie vinnig gedeaktiveer in 'n kontinue vloeisisteem. In dié geval is deaktivering van die sisteem feitlik onmiddellik waargeneem. Die totale metateseopbrengs het van 56 % by die aanvang van die reaksie dadelik begin afneem en na 8 h is 'n opbrengs van 25 % waargeneem. Na 10 h was die totale metateseopbrengs ongeveer 12% Kruismetatese het ook redelik konstant gebly (ongeveer 8 %) in die sisteem al was dit ietwat hoër as in die $SnMe_4$-sisteem se geval. Na 8 h reaksietyd het die kruismetatese baie vinnig afgeneem tot 0 %.



Figuur 9.4.1: Die metatese van 1-okteen as 'n funksie van tyd in die teenwoordigheid van die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem en 'n kontinue 1-okteenvloei. $SnMe_4$=6.2 x 10^{-5} mol/g $SiO_2.Al_2O_3$.



Figuur 9.4.2: Die metatese van 1-okteen as 'n funksie van tyd in die teenwoordigheid van die 2 % $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem en 'n kontinue 1-okteenvloei. $SnMe_4$=6.2 x 10^{-5} mol/g $SiO_2.Al_2O_3$.

9.5 Die rol van suurstofbevattende bymiddels in deaktivering.

9.5.1 Die invloed van bymiddels op die 2 % PO_4^{3-}/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-sisteem in 'n kontinue vloeireaktor.

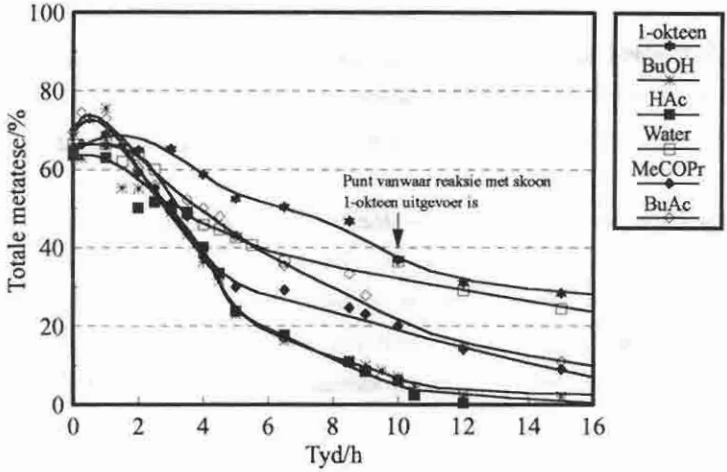
Die rol wat die bymiddels speel in die deaktivering van die PO_4^{3-}/Re_2O_7-sisteem word in **Figuur 9.5.1.1** geïllustreer. In die figuur word die deaktiveringstempo in die teenwoordigheid van die onderskeie bymiddels vergelyk met deaktivering in die afwesigheid van enige bymiddels.

Tydens die ondersoek is 8 % (mol % t.o.v. 1-okteen) van die bymiddels met 1-okteen vermeng en die mengsel is toegelaat om vir 'n tydperk van 10 h deur die reaktor te vloei, waarna suiwer 1-okteen vir die res van die tyd deur die reaktor gepomp is. Sodoende is gepoog om vas te stel of die deaktiveringstempo verander en of die oorspronlike deaktiveringstempo in die afwesigheid van enige bymiddels weer ingestel word indien die okteenmengsel na 'n bepaalde tydperk vervang word met suiwer okteen.

Al die bymiddels het tot vinnige deaktivering van die katalisatorsisteem gelei. Na 10 h het die totale metatese-opbrengs afgeneem tot 7, 6, 16, 20 en 36% in die teenwoordigheid van onderskeidelik BuOH, HOAc, MeCOPr, BuOAc en water. 'n Bepaalde volgorde van deaktivering deur die onderskeie bymiddels, wat ooreenstem met die volgorde van deaktivering in **§ 8.4**, is waargeneem. Water het weereens die sisteem die stadigste gedeaktiveer gevolg deur die res van die bymiddels. Wat veral opmerksaam was tydens die ondersoek was dat die teenwoordigheid van OH-bevattende bymiddels nl. water, BuOH en HOAc aanvanklik (tydens die eerste 4 h) tot hoë isomerisasie- en kruismetateseaktiwiteit gelei het wat na ongeveer 4 h stadig begin afneem het. Veral water het tot hoë isomerisasie-aktiwiteit gelei. Baie min kruismetateseprodukte is waargeneem in die teenwoordigheid van BuOAc en MeCOPr.

Na verwydering van die okteenmengsel en vervanging met die skoon okteen is 'n afname in die deaktiveringstempo verwag maar geen afname in die tempo is waargeneem nie. In die teenwoordigheid van die skoon 1-okteen het deaktivering steeds teen dieselfde tempo voortgegaan as in die teenwoordigheid van die mengsels wat daarop gedui het dat die metatese-

aktiwiteit nie herstel kan word deur verwydering van die bymiddels nie en dat verlies van aktiwiteit voortgaan teen 'n tempo min of meer gelyk aan die deaktiveringstempo in die teenwoordigheid van 'n skoon 1-okteenvoer.

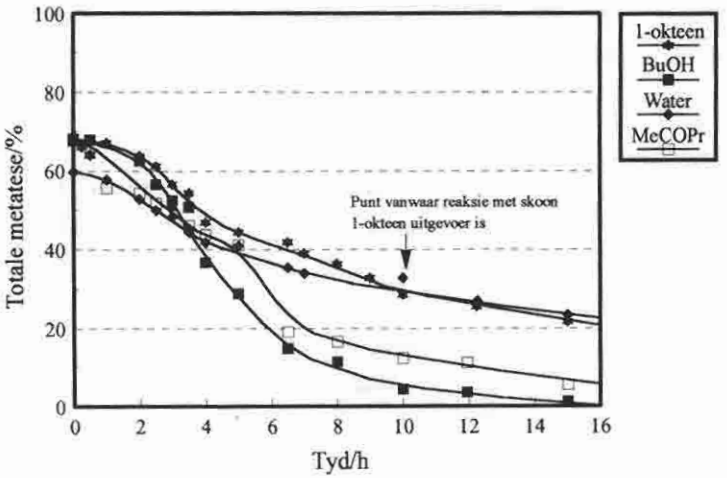


Figuur 9.5.1.1: Die invloed van bymiddels op die deaktiveringstempo van die 2 % PO_4^{3-}/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem in 'n kontinue vloei= sisteem. Bymiddels=8 % t.o.v. 1-okteen. Sn:Re-molverhouding=2:1.

9.5.2 Die invloed van bymiddels op die 2 % Cs^+/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-sisteem in 'n kontinue vloeisisteem.

Die verband tussen die deaktiveringstempo van die Cs^+-katalisatorsisteem en die bymiddels teenwoordig in die okteenmengsel word in **Figuur 9.5.2.1** weergegee. Aangesien alreeds in **§ 8.3** aangetoon is dat die bymiddels dieselde volgorde van deaktivering vir alle Re_2O_7-sisteme vertoon het en dié verband weereens bewys is met die PO_4^{3-}/Re_2O_7-kontinue sisteem is slegs die invloed van water, BuOH en MeCOPr op die Cs^+-sisteem nagegaan. Dieselde tendens as in **§ 9.5.1** is ook hier waargeneem. Die katalisatorsisteme wat in kontak was met die okteen-bymiddelmengsels van BuOH en MeCOPr het vinnig gedeaktiveer en selfs na 10 h het hierdie sisteme geen afname in die deaktiveringstempo getoon nie, ten spyte van die skoon okteen in die

vloeisisteem. Die katalisatorsisteem wat in kontak was met die okteen-watermengsel het baie stadiger gedeaktiveer en na 10 h het die deaktiveringstempo van dié sisteem ooreengestem met dié van die katalisatorsisteem sonder enige bymiddels. Die vervanging van die okteenmengsels na 10 h met die skoon okteen het weereens geen verandering in die deakiveringstempo van die verskillende sisteme teweeg gebring nie en deaktivering het voortgegaan teen dieselfde tempo as voor die byvoeging van die skoon 1-okteen. Die volgorde van deaktivering deur die bymiddels was weereens water die minste gevolg deur MeCOPr en BuOH in daardie volgorde.



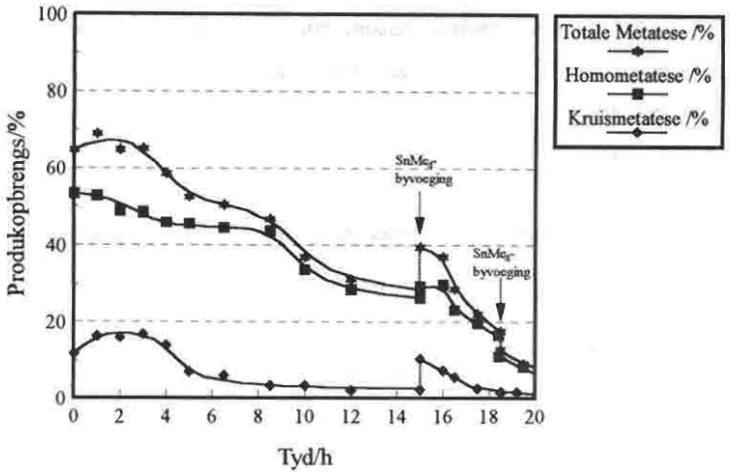
Figuur 9.5.2.1: Die invloed van bymiddels op die deaktiveringstempo van die 2% Cs^+/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem in 'n kontinue vloei= sisteem. Bymiddels: 8 % t.o.v. 1-okteen. Sn:Re-molverhouding=2:1.

9.6 Regenerering

Regenerering van 'n gedeaktiveerde Re_2O_7-katalisatorsisteem is ondersoek deur eerstens te poog om aktiewe punte op die katalisatorsisteem te herstel deur addisionele byvoeging van $SnMe_4$ en tweedens deur die totale regenerering van die katalisator gevolg deur byvoeging van die ko-katalisator. Die resultate van die ondersoek word in die onderstaande bespreking weergegee.

9.6.1 Die invloed van ekstra $SnMe_4$ op die metatese-aktiwiteit van die 2 % PO_4^{3-}/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem.

Tydens hierdie ondersoek is die katalisatorsisteem in 'n kontinue vloeireaktor geplaas en 'n kontinue 1-okteenvloei is oor die katalisator gestuur vir 15 h. Die katalisator het 'n merkbare afname in aktiwiteit vertoon na die 15 h reaksietydperk en gevolglik is die okteenvloei gestaak. $SnMe_4$ is bygevoeg waarna die okteenvloei weer hervat is. Na 'n reaksietyd van 4 h is daar weereens 'n skerp afname in metatese-aktiwiteit waargeneem en okteenvloei is gestaak om vir 'n derde keer $SnMe_4$ by te voeg. Die reaksie is daarna weer hervat. Aanvanklik was die Sn:Re-molverhouding = 2:1. Na die tweede byvoeging van $SnMe_4$ was die molverhouding 3:1 en na die derde byvoeging 4:1. Die resultate van die ondersoek word in **Figuur 9.6.1.1** weergegee. Die byvoeging van $SnMe_4$ word deur die pyltjies in die grafiek aangedui. Soos wat uit die grafiek duidelik is deaktiveer die katalisator met verloop van tyd. Kruismetatese was aanvanklik redelik hoog maar het met tyd afgeneem. Die homometateseprodukte het effens afneem in die eerste uur en daarna redelik konstant gebly op ongeveer 35 % vir die volgende 6 h. Na 15 h is 'n bykomende hoeveelheid $SnMe_4$ bygevoeg en die metatese-aktiwiteit het weer toegeneem. Die totale metatese-opbrengs het toegeneem vanaf 30 % na ongeveer 40 % na die byvoeging van ekstra $SnMe_4$. Die homometateseprodukte het van 25 na 30 % gestyg en die kruismetatese= produkte van 5 na 10 %. Deaktivering was aansienlik vinniger na die tweede byvoeging van $SnMe_4$ en na 19 h het die totale metatese-opbrengs alreeds gedaal tot 18 %. Na 'n derde byvoeging van Sn is 'n afname in die metatese-aktiwiteit van die sisteem waargeneem waarna die sisteem heeltemal gedeaktiveer het met verdere okteenvloei.



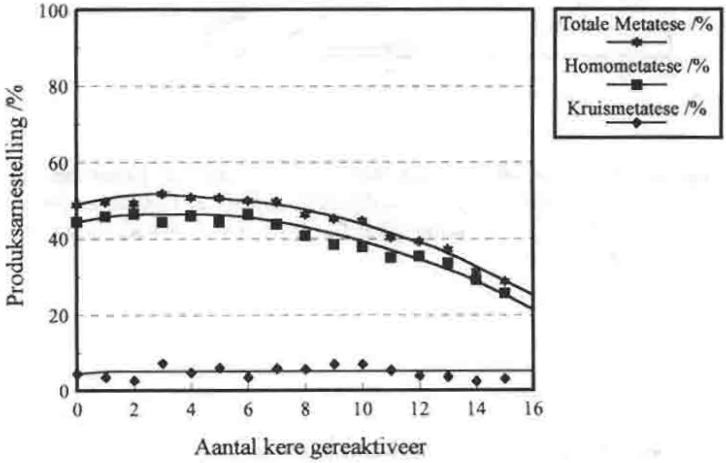
Figuur 9.6.1.1: Die invloed van ekstra $SnMe_4$ op die metatese-aktiwiteit van die 2 % PO_4^{3-}/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem in 'n kontinue vloei= reaktor. Aanvanlike Sn:Re-molverhouding=2:1, na die tweede byvoeging 3:1 en na die derde byvoeging 4:1.

9.6.2 Die invloed van reaktivering op die metatese-aktiwiteit van die 3 % Re_2O_7- en 2 % PO_4^{3-}/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteme

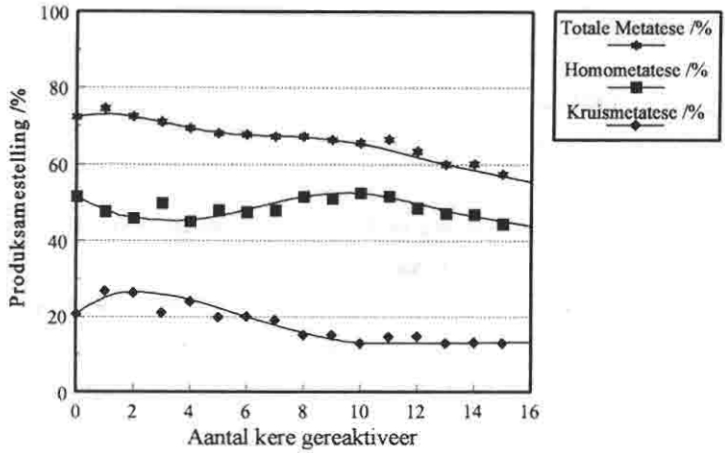
Die invloed van totale reaktivering van die 3 % Re_2O_7- en 2 % PO_4^{3-}/3 % Re_2O_7/ $SiO_2.Al_2O_3$/ $SnMe_4$-katalisatorsisteme op metatese-aktiwiteit word in **Figure 9.6.2.1** en **9.6.2.2** weergegee. Die katalisator is telkens na die voltooiing van die metatesereaksie weer geaktiveer by 500 °C volgens die normale aktiveringsprosedures waarna 6.2 x 10^{-6} mol $SnMe_4$ en 2 x 10^{-3} 1-okteen by die katalisatorsisteem gevoeg is. Vir al twee die katalisatorsisteme was die metatese-aktiwiteit nog steeds baie hoog selfs na 15 keer se reaktivering. In die geval van die Re_2O_7-katalisator= sisteem het die totale metatese-opbrengs vanaf die eertste metatesereaksie afgeneem tot 32 % na 15 reaktiveringssiklusse en in die geval van die PO_4^{3-}/Re_2O_7-sisteem vanaf 72 tot 58 % na die 15 siklusse. In die geval van die PO_4^{3-}/Re_2O_7-sisteem was die kruismetatese aanvanklik

redelik hoog (tussen 1en 4 reaktiveringssiklusse) maar na 15 keer se reaktivering het die kruismetatese gedaal tot 16 %. Die totale metatese-opbrengs in die teenwoordigheid van die PO_4^{3-}/Re_2O_7-katalisatorsisteem was soos voorheen aansienlik hoër as in die teenwoordigheid van die Re_2O_7-katalisatorsisteem.

Met elke regenererings stap het die katalisatore donkerder verkleur en na 15 regenereringssiklusse was die katalisatore swart.



Figuur 9.6.2.1: Die invloed van die aantal reaktiveringssiklusse op die metatese-aktiwiteit van die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem. Reaksie=temperatuur=25 °C. Sn:Re-molverhouding=2:1. Reaksietyd=240 min.



Figuur 9.6.2.2: Die invloed van die aantal reaktiveringssiklusse op die metatese-aktiwiteit van die 2 % PO_4^{3-}/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem. Reaksietemperatuur=25 °C. Sn:Re-molverhouding=2:1. Reaksietyd=240 min.

IGP-AES-analises van die 15 keer geregenereerde Re_2O_7- en PO_4^{3-}/Re_2O_7-katalisatore het aange=toon dat die Sn op die oppervlak agterbly met elke regenererings stap, moontlik as SnO_2. Die resultate van die ondersoek word in **Tabel 9.6.2.1** weergegee. Volgens berekeninge maak $SnMe_4$ ongeveer 1 % van die totale massa katalisator (0.11 g) uit tydens elke byvoeging van 6 x 10^{-6} mol $SnMe_4$. Na 15 byvoegings van die kokatalisator behoort daar ongeveer 15 massa % Sn op die oppervlak teenwoordig te wees. Soos wat uit die tabel gesien kan word is 'n massa % wat baie na is aan hierdie berekende persentasie vir die twee katalisatore waargeneem.

Katalisator	Berekende massa % Sn	Eksperimentele massa % Sn
3 % $Re_2O_7/SA/SnMe_4$	15	13.6
2 % PO_4^{3-}/3 % $Re_2O_7/SA/SnMe_4$	15	14.6

SA=$SiO_2.Al_2O_3$

Tabel 9.6.2.1 : IGP-AES-analises van die hoeveelheid Sn wat teenwoordig is op die 3 % Re_2O_7- en 2 % PO_4^{3-}/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatore na 15 keer regenerering van die katalisatore.

9.7 Samevatting.

Die 2 % PO_4^{3-}- en 2 % Cs^+-bevattende 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteme deaktiveer in 'n kontinue vloeisisteem.

1) Die teenwoordigheid van bymiddels in die vloei lei tot vinniger deaktivering van die sisteme. 'n Bepaalde volgorde in die deaktivering deur die onderskeie bymiddels is waargeneem naamlik water > BuOAc > MeCOPr > BuOH > HOAc. Hierdie volgorde stem ooreen met dié waargeneem in die statiese katalisatorsisteme.
2) Die $SnMe_4$- en 2 % PO_4^{3-}/ $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteme deaktiveer baie vinnig in 'n kontinue vloeisisteem.
3) Die byvoeging van 'n ekstra hoeveelheid $SnMe_4$ by die kontinue 2 % PO_4^{3-}/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem het aanvanklik gelei tot 'n toename in metatese-aktiwiteit. Verdere byvoeging van die kokatalisator lei egter tot 'n afname in aktiwiteit. Totale regenerering van die katalisator lewer vir die eerste paar siklusse dieselfde metatese-aktiwiteit waarna die katalisator minder aktief word met elke regenereringsstap. Na 15 reaktiveringssiklusse het die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-sisteem se totale metatese-opbrengs afgeneem tot ongeveer 25 % terwyl die 2 % PO_4^{3-}/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$- bevattende ekwivalent 'n totale metatese-opbrengs van 60 % vertoon het.

10

GEVOLGTREKKING EN SAMEVATTING

10.1 Metatese-aktiwiteit van Re_2O_7-bevattende katalisatorsisteme

Re_2O_7 op 'n draermateriaal soos byvoorbeeld Al_2O_3 is besonder geskik vir die metatese van normale alkene sowel as vir die metatese van alkene wat funksionele groepe bevat.[1,6,9] In hierdie ondersoek is waargeneem dat Re_2O_7 op $SiO_2.Al_2O_3$ met $SnMe_4$ as kokatalisator 'n besondere goeie metatesekatalisator lewer wat selfs goeie aktiwiteit vertoon in die teenwoordigheid van klein persentasies (< 2 %) suurstofbevattende bymiddels (**§ 8.2**). Die aktiwiteit en selektiwiteit van dié katalisatorsisteem word egter deur 'n aantal faktore beïnvloed en hierdie faktore gaan dan ook vervolgens breedvoerig bespreek word.

10.2 Faktore wat die metatese-aktiwiteit van die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem beïnvloed

Verskeie metodes kan aangewend word om die metatese-aktiwiteit van die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem verder te verhoog. So byvoorbeeld is die totale metatese-opbrengs vanaf 48 na 72 % verhoog met die byvoeging van 2 % PO_4^{3-}-ione tot die katalisatorsisteem (**§ 5.5**) Elke komponent van die katalisatorsisteem speel ook 'n bepaalde rol tydens die metatese-reaksie. Daar is byvoorbeeld waargeneem dat $SnMe_4$ ook in die afwesigheid van Re_2O_7 as metatese-katalisator op $SiO_2.Al_2O_3$ kan optree (**§ 7.2**) en dat die hoeveelheid Al_2O_3 in $SiO_2.Al_2O_3$ 'n invloed het op die totale metatese-opbrengs en die mate van isomerisasie wat plaasvind (**§ 7.10**).

Die rol en invloed van verskeie komponente in die katalisatorsisteem gaan onder die volgende hoofde bespreek word:

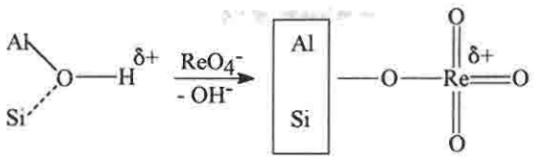
1) Die rol en invloed van suurpunte
2) Die invloed van Cs^+, PO_4^{3-}, MoO_3 en B_2O_3 op metatese-aktiwiteit
3) Die rol van $SnMe_4$
4) Die rol van C=O- en O-H-groepe
5) Die invloed van reaksiekondisies waaronder reaksie- en aktiveringstemperatuur en die invloed van die tipe gas gebruik tydens aktivering.

10.2.1 Die rol en invloed van suurpunte

Die suureienskappe van $SiO_2.Al_2O_3$ verander tydens die byvoeging van Re_2O_7 tot die draer= materiaal soos wat duidelik blyk uit **Figuur 5.9.2.2**. 'n Toename in suursterkte met toenemende Re_2O_7-belading is uit die TPD-studies waargeneem en is verder bevestig deur die toename in metateseprodukte met toenemende Re_2O_7-belading (kyk **Figuur 5.2.2**). Die feit dat suursterkte en metatese-aktiwiteit direk verband hou met mekaar is alreeds deur Spronk[1] en Mol en Sibeijn[62] bevestig.

Die suureienskappe op $SiO_2.Al_2O_3$ onstaan as gevolg van die ekstra negatiewe lading op die AlO_4^{5-}-ione waarvoor gekompenseer moet word deur protone uit die omgewing aan te trek.[26] Sodoende word Brønsted-suurgeaardheid geskep. Dit is dan ook die rede waarom $SiO_2.Al_2O_3$ met tussen 22 en 25 % Al_2O_3 hoër metatese-aktiwiteit vertoon het in die teenwoordigheid van $SnMe_4$ en 2 % $PO_4^{3-}/SnMe_4$ (kyk **Figuur 7.9.1** en **7.9.2**). Met tussen 22 en 25 % Al_2O_3 op SiO_2 word maksimum Brønsted-suursterkte op die draermateriaal waargeneem.[26,46,63] Vanaf 'n 30 % Al_2O_3-inhoud neem metatese-aktiwiteit vinnig af (**Figuur 7.9.1** en **7.9.2**) weens die toename in Al_2O_3-inhoud wat lei tot 'n afname in suureienskappe. Hierdie afname kan toegeskryf word aan die feit dat met die toename in AlO_4^{5-}-ione hierdie ione nou ook aan mekaar kan bind.[26] Daar is dus geen oormaat negatiewe lading wat aanleiding kan gee tot suureienskappe nie.

Die toename in suursterkte met toenemende Re_2O_7 kan dus toegeskryf word aan die toenemende aantal ReO_4^--ione wat elektropositiewe kerne vorm tydens verplasing van die brug OH-groepe op die draermateriaal. 'n Moontlike voorstelling van hierdie reaksie word hieronder weergegee:



Daar is alreeds deur verskeie outeurs bevestig dat slegs die Re-spesies wat brug OH-groepe verplaas het, aktief vir metatese is.[1] Die suureienskappe ontstaan dus weens die feit dat elektrone vanuit die ReO_4^--ione, deur die omgewing aangetrek word weens die sterk Lewis-suurgeaardheid van die omgewing.[62] In **Figuur 5.9.2.2** toon die TPD-profiel van NH_3-adsorpsie op $SiO_2.Al_2O_3$ met verskillende Re_2O_7-beladings dan ook dat met die toename in die Re_2O_7-inhoud daar ook 'n toename in die aantal suurpunte is en dat die suureienskappe sterker word soos wat uit die toename in die piek by ~ 200 °C duidelik is. Dit word dan ook dikwels in die literatuur voorgestel dat die aktiewe spesie wat by die metatesereaksie betrokke is, by voorkeur kationies moet wees.[1,91] Daar is dus 'n toename in die Lewis-suursterkte met 'n toenemende Re_2O_7-bela= ding. Die elektrontekort op hierdie ione maak dit redelik maklik om met die elektronryke dubbelbinding van die alkeen te reageer.

Die feit dat lae Re_2O_7-beladings (~ 3 %) op $SiO_2.Al_2O_3$ benodig word om dieselfde metatese-aktiwiteit te vertoon as 18 % Re_2O_7 op Al_2O_3 (sien **Tabel 5.9.1.1**) bevestig die teorie van Mol en Sibeijn[62] dat in teenstelling met Re_2O_7 op Al_2O_3, Re_2O_7 op $SiO_2.Al_2O_3$ 'n aantrekkingskrag het vir dié punte op die sisteem wat dit in staat stel om aktiewe metaalkarbene te vorm. Aangesien daar alreeds in die literatuur bewys is dat Re_2O_7 op SiO_2 onaktief is vir metatese[6,9] kan die gevolgtrekking gemaak word dat ReO_4^--ione tydens impregnasie eers die brug OH-groepe op $SiO_2.Al_2O_3$ verplaas. Daar is ook deur Mol en Sibeijn[62] aangetoon dat hoë Re_2O_7-belading tot trosvorming lei wat tot 'n afname in metatese-aktiwiteit lei.

By hoër beladings (> 4 % Re_2O_7) neem isomerisasie en kruismetatese egter ook aansienlik toe (**Figuur 5.2.2**). Aangesien homometateseprodukte afneem by hoër beladings terwyl kruismetatese-aktiwiteit toeneem kan die gevolgtrekking gemaak word dat die toenemende suursterkte, wat gepaard gaan met die toenemende Re_2O_7-belading, tot verhoogde isomerisasie-

aktiwiteit lei (**Figuur 5.2.2**). Hierdie isomerisasie vind waarskynlik plaas a.g.v. protonering van die Re-kerne om 'n ReH-verbinding te vorm. Hierdie metaalhidried kan gevolglik as isomerisasiekatalisator optree. 'n Ander moontlikheid is dat gehegte ReO_4-groepe 'n ladingsverskuiwing laat plaasvind wat sterker Lewis- en Brønsted-sure kan laat vorm. Die Brønsted-sure kan isomerisasie van die alkene veroorsaak.

10.2.2 Die invloed van Cs^+, PO_4^{3-}, B_2O_3 en MoO_3

Klein hoeveelhede van die verskillende verbindings het 'n aansienlike verhoging in die metatese-aktiwiteit van die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-sisteem teweeggebring (**Figuur 5.4, 5.5, 5.7** en **5.8** asook **Tabel 5.6.1**). Die byvoeging van Cs^+ en PO_4^{3-} of 'n kombinasie van die twee ione het die beste homometateseprodukopbrengs en die laagste kruismetatese-aktiwiteit gelewer met Cs^+ of 'n kombinasie van Cs^+ en PO_4^{3-} wat oorwegend die beste resultate getoon het (**Tabel 5.6.1**). So byvoorbeeld het die 2 % Cs^+/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-sisteem 53 % homometatese= produkte gevorm en slegs 16 % kruismetateseprodukte. Hierdie 69 % totale metateseproduk= opbrengs is 'n aansienlike verbetering op die 48 % totale metatese wat met die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-sisteem verkry is. Die byvoeging van MoO_3 of B_2O_3 het tot hoë kruismetatese-aktiwiteit gelei. Vergelyk byvoorbeeld die 45 % kruismetateseprodukte van die 2 % MoO_3/3 % Re_2O_7-katalisatorsisteem met die 16 % van die 2 % Cs^+-bevattende sisteem Uit die resultate is dit duidelik dat die onderskeie verbindings 'n definitiewe rol speel om metatese-aktiwiteit te verhoog.

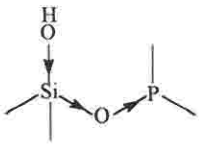
Die invloed van Cs^+-ione

Die byvoeging van klein persentasies Cs^+-ione en die gevolglike verhoging in die metatese-aktiwiteit van die Re_2O_7-sisteem (kyk **Figuur 5.4**) kan waarskynlik toegeskryf word aan die vervanging van H^+-ione op die $SiO_2.Al_2O_3$-oppervlak deur die Cs^+-ione. Dit is dan ook duidelik uit **Figuur 8.4.2** dat hoofsaaklik homometateseprodukte in die teenwoordigheid van die sisteem gevorm word, veral as **Figure 8.4.2** en **8.4.3** (metatese met die 2% PO_4^{3-}-bevattende sisteem) vergelyk word waar aansienlik meer kruismetateseprodukte gevorm is. Die vervanging van H^+-ione deur die Cs^+ inhibeer newereaksies soos isomerisasie en gevolglike kruismetatese aangesien die beskikbare H^+-ione wat 'n rol kan speel tydens die isomerisasiereaksie, verwyder word.

Die feit dat die metatese-aktiwiteit aansienlik hoër was in die teenwoordigheid van die Cs^+-bevattende sisteem teenoor die Re_2O_7-sisteem dui daarop dat behalwe die inhibering van newereaksies Cs^+ ook 'n ander rol in die verhoging van aktiwiteit speel. Uit die TPD-spektra van die adsorpsie van NH_3 op $SiO_2.Al_2O_3$ met verskillende Cs^+-beladings (**Figuur 5.9.3.1**) is waargeneem dat die aantal sterk suurpunte (NH_3 desorbeer by 300 °C) toeneem met toenemende Cs^+-belading. Die verhoging in suureienskappe kan nie toegeskryf word aan die vervanging van H^+-ione op die oppervlak van $SiO_2.Al_2O_3$ nie, aangesien dit geen verandering in lading teweeg bring nie. Die moontlikheid bestaan dat Cs^+ in die $SiO_2.Al_2O_3$-raamwerk plaasneem en dat die gevolglike neutralisasie van die positiewe lading van Cs^+ deur die omgewing tot 'n toename in die Lewis-suursterkte van die $SiO_2.Al_2O_3$ lei. Die byvoeging van Cs^+ en die gepaardgaande verhoging in metatese-aktiwiteit kan dus aan die verhoogde Lewis-suursterkte van die Re-atoom toegeskryf word. Laasgenoemde is meer ontvanklik vir elektronpare wat vanaf NH_3 (wat die toename in suureienskappe aandui) of die alkeen afkomstig is vir deelname aan die metatesereaksie.

Invloed van PO_4^{3-}-ione

Die toename in die suursterkte van die draermateriaal met 'n toename in die hoeveelheid PO_4^{3-} word duidelik weerspieël in die metatese-aktiwiteit, aangesien 'n toename in kruismetatese-aktiwiteit waargeneem is met 'n toename in die persentasie PO_4^{3-}-ione op die draermateriaal. 'n Toename in isomerisasie en kruismetatese-aktiwiteit hou direk verband met 'n toename in die suursterkte van die katalisatorsisteem. Die toename in die suursterkte van die draermateriaal met 'n toename in die PO_4^{3-}-belading kan toegeskryf word aan die hoë elektronegatiwiteit van die fosforatoom. Die suurgeaardheid van die Si-OH en brug OH-groepe op $SiO_2.Al_2O_3$ kan aansienlik verhoog word deur die teenwoordigheid van PO_4^{3-} as gevolg van die elektronegatiwiteitsverskil tussen Si, Al en P via die induktiewe effek:[51]



Hierdie verhoging in die suurgeaardheid as gevolg van die byvoeging van PO_4^{3-}-ione is ook met

behulp van IR-studies in SiO_2 waargeneem en aan die elektronegatiwiteit van die fosforatoom toegeskryf.[51] Die byvoeging van PO_4^{3-}-ione sal dus tot 'n sterker elektronontrekkende effek op die ReO_4^--ione vanuit die omringende omgewing lei, wat vervolgens ook die reaksie tussen die eletropositiewe Re-kern en die elektronryke dubbelbinding van die alkeen sal vergemaklik.

Die toename in die suursterkte lei ook noodwendig tot 'n toename in isomerisasie-aktiwiteit soos wat in **Figuur 5.5.1** aangedui is. Die feit dat oorwegend medium sterkte suurpunte by lae PO_4^{3-}-beladings waargeneem is in die TPD-analises van NH_3-adsorpsie op $SiO_2.Al_2O_3$ met verskillende PO_4^{3-}-beladings teenoor die toename in sterk suurpunte by hoër beladings (**Figuur 5.9.4.1**) hou waarskynlik ook verband met toenemende kruismetatese-aktiwiteit. By lae PO_4^{3-}-beladings is minder kruismetateseprodukte gevorm maar 'n vinnige toename vanaf 2 % PO_4^{3-}-ione in kruismetatese-produkte hou direk verband met die verskyning van sterk suurpunte. Hierdie verskynsel is ook deur Stanislaus *et al.*[73] waargeneem tydens die ondersoek na die suureienskappe van PO_4^{3-} op Al_2O_3. Daar is waargeneem dat die hoeveelheid medium sterk suurpunte toeneem by lae konsentrasies van die PO_4^{3-}-ione, maar dat sterk suurpunte toeneem met 'n toename in die persentasie PO_4^{3-} weens die reaksie van die PO_4^{3-} met individuele OH-groepe wat aanleiding gee tot twee nuwe suur OH-groepe in plaas van die een wat verplaas is.

Sterk suurpunte is by die TPD-analises van beide Cs^+- en $PO_4^{3-}/SiO_2.Al_2O_3$-sisteme waargeneem (**Figuur 5.9.3.1** en **5.9.4.1**), maar medium sterkte suurpunte was baie duideliker waarneembaar by die $PO_4^{3-}/SiO_2.Al_2O_3$-sisteme. Kruismetatese was ook by die 2 % PO_4^{3-}/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-sisteem hoër as by die 2 % Cs^+/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-sisteem (**Figuur 5.4.1** en **5.4.2**) en by die 2 % $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-sisteem teenoor 2 % $Cs^+/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$ (**Figuur 7.3.2** en **7.5.1**). Hierdie waarnemings dui moontlik daarop dat die mate van kruismetatese-aktiwiteit moontlik deur die teenwoordigheid van medium suurpunte bepaal word.

Die invloed van Cs^+ en PO_4^{3-}-ione

In die geval van die 2 % Cs^+/2 % PO_4^{3-}/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-sisteem is hoë homo= metatese-opbrengs en lae kruismetateseprodukte waargeneem (**Tabel 5.6.1**). Hierdie metatese= opbrengs vergelyk so goed met die van die 2 % Cs^+-katalisatorsisteem dat daar tot die gevolgtrekking gekom kan word dat Cs^+ in die 2 % PO_4^{3-}/2 % Cs^+-sisteem waarskynlik die

grootste rol speel. Net soos in die Re_2O_7-katalisatorsisteme is soortgelyke resultate ook by die MTO-sisteem waargeneem, naamlik, lae kruismetateseprodukte in die teenwoordigheid van Cs^+-ione en 'n kombinasie van Cs^+- en PO_4^{3-}-ione (7 en 6 % onderskeidelik) en hoër kruismetatese= produkte in die teenwoordigheid van slegs PO_4^{3-}-ione (19 %) (**Figuur 6.3.1** en **6.4.1**). Dit word weereens bewys dat die voorkoms of die teenwoordigheid van Cs^+ ook hier dieselfde rol vertolk naamlik om H^+-ione te vervang en sodoende isomerisasie te verminder. In samewerking met PO_4^{3-}-ione wil dit voorkom of dit slegs die teenwoordigheid van Cs^+ is wat hier 'n belangrike invloed uitoefen aangesien die resultate van 'n kombinasie van die twee ione ooreenstem met dié verkry vir die sisteem wat slegs Cs^+ bevat. Die Cs^+-ione verminder die isomerisasie en gevolglike kruismetateseprodukte deur verplasing van die H^+-ione wat 'n rol speel in die isomerisasiereaksie. Tydens die ondersoek na die volgorde van impregnering is aangedui het dat impregnasie in die volgorde $Cs^+/Re_2O_7/PO_4^{3-}$ 'n hoër kruismetatese-aktiwiteit (19 %) vertoon het as die $PO_4^{3-}/Re_2O_7/Cs^+$-sisteem (15 %) (**Tabel 5.6.1**). Dit dui daarop dat die Cs^+-ione in laasgenoemde geval waarskynlik die H^+-ione wat deelneem in die isomerisasie reaksie verplaas, ongeag of hierdie ione gebonde is aan PO_4^{3-}-, ReO_4^--, SiO_2- of brug Al-O-Si-verbindings. Die beste volgorde van impregnering is dus PO_4^{3-} gevolg deur Re_2O_7 gevolg deur Cs^+.

Uit **Tabel 5.9.5.4** is ook waargeneem dat die oppervlakarea van die 2 % PO_4^{3-}-bevattende katalisatorsisteem kleiner is as dié van die skoon Re_2O_7- en 2 % Cs^+-katalisatorsisteme. Aangesien die 2 % PO_4^{3-}/Re_2O_7-sisteem die beste totale metateseprodukopbrengs vertoon het van die drie ioonbevattende sisteme, kan die gevolgtrekking gemaak word dat die metatese-aktiwiteit eerder afhanklik is van die suureienskappe van die sisteem en die tipe ioon wat op die draermateriaal neergelê word as wat variasie in die oppervlakarea dit beïnvloed. Die feit dat die porievolume kleiner is in die geval van die ioonbevattende sisteme as in die geval van die Re_2O_7-sisteem kan moontlik die gevolg wees van blokkering van die porieë deur die ione.

Uit die resultate in **§ 5.9** is dit ook duidelik dat die byvoeging van Cs^+ en PO_4^{3-} - asook 'n kombinasie van die twee ione tot die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-sisteem 'n groter invloed op die suureienskappe van die draer uitoefen as die Re_2O_7-belading. Dit blyk uit die vorming van medium- en sterksuurpunte tydens die byvoeging van die ione. Hierdie suurpunte was afwesig tydens die NH_3-adsorpsie TPD-studies op $SiO_2.Al_2O_3$ met verskillende beladings Re_2O_7. Dit wil

ook uit die bogenoemde resultate voorkom asof die invloed wat 'n kombinasie van die twee ione op die suureienskappe van die draer uitoefen, verskil van die invloed van Cs^+- en PO_4^{3-}-ione afsonderlik.

Die invloed van MoO_3 en B_2O_3

Uit die resultate in **Figuur 5.7.1** is dit duidelik dat die byvoeging van MoO_3 tot 'n toename in isomerisasie-aktiwiteit lei, wat die gevolg is van 'n verhoging in die suureienskappe van die draermateriaal. Hierdie toename in die suureienskappe tydens die byvoeging van MoO_3 is al deur verskeie outeurs bevestig. Rajagopal *et al*[70] het byvoorbeeld in hul studie van MoO_3 op SiO_2.Al_2O_3 gevind dat die Brønsted/Lewis-suurverhouding toegeneem het met toenemende MoO_3 belading. Hierdie toename in suursterkte hou direk verband met 'n toename in isomerisasie-aktiwiteit.

Wat die volgorde van impregnering aanbetref is dit duidelik dat impregnering met MoO_3 gevolg deur impregnering met Re_2O_7 tot die beste homometatese- en laagste kruismetatese-aktiwiteit gelei het (**Tabel 5.7.1**). Omgekeerde impregnering het oorwegend tot isomerisasie en kruismetatese-aktiwiteit gelei. MoO_3 is bekend vir hoë isomerisasie-aktiwiteit asook goeie metatese-aktiwiteit en dit verklaar die hoë opbrengs van interne alkene.[44] Behalwe vir metatese deur die Re-spesies is die teenwoordigheid van MoO_3 ook verantwoordelik vir die voorkoms van addisionele metateseprodukte. By hoë persentasies van die MoO_3 (> 8 %) is 'n afname in metatese-aktiwiteit waargeneem in die geval van die sisteem waar MoO_3 tweede op die draermateriaal geplaas is. Dit kan toegeskryf word aan die bedekking van aktiewe ReO_4^--spesies wat metatese-aktiwiteit kan laat afneem.

Uit die resultate in **Figuur 5.8.1** kan die gevolgtrekking gemaak word dat net soos tydens die byvoeging van MoO_3, B_2O_3 ook tot 'n aansienlike verhoging in isomerisasie-aktiwiteit lei. In dié studie was die kruismetateseprodukopbrengs deurgaans hoër as die homometateseprodukte. Hierdie hoë kruismetateseprodukopbrengs kan weereens toegeskryf word aan die verhoging van die suureienskappe van die draermateriaal, soos wat alreeds deur verskeie outeurs bevestig is.[58,75] Die metatese-aktiwiteit het ook nie besonder toegeneem met 'n verhoging in die persentasie B_2O_3 nie. Vanaf 3 % B_2O_3 bygevoeg het die kruismetatese- en homometatseseprodukte feitlik

konstant op 45 en 35 % onderskeidelik gebly. Hierdie verskynsel kan toegeskryf word aan die moontlike vorming van metaalboraatverbindings op die oppervlak, by hoër beladings, wat aktiewe metatesepunte bedek.[74,75] Dit wil uit die resultate voorkom of die byvoeging van PO_4^{3-}- en Cs^+-ione dieselfde funksie vervul as wat in § **5.4** en **5.5** waargeneem is. In die geval van Cs^+ is daar 'n duidelike afname in die isomerisasie-aktiwiteit van die B_2O_3-bevattende sisteem waargeneem (vanaf 85 % tot 59%), wat 'n aanduiding is dat Cs^+-ione, H^+-ione, wat 'n rol speel tydens isomerisasie, vervang en isomerisasie verminder. Die byvoeging van PO_4^{3-}-ione lei waarskynlik tot die bedekking van B_2O_3 en die gevolglike verandering in die suureienskappe van die sisteem, wat moontlik die afname in kruismetateseprodukte vanaf 58 tot 34 % verklaar. Die teenwoordigheid van PO_4^{3-} lei egter nog tot kruismetatese-aktiwiteit. Met 'n kombinasie van die twee ione wil dit voorkom of Cs^+ die grootste rol speel, aangesien die resultate nou ooreenstem met dié verkry tydens die byvoeging van slegs Cs^+ (sien **Tabel 5.8.1**). Die volgorde van impregnering met die twee ione toon geen merkbare verskil in metatese-aktiwiteit nie, wat die waarneming verder bevestig dat dit hoofsaaklik Cs^+ is wat hier 'n rol in die vermindering van isomerisasie en gevolglike kruismetatese-aktiwiteit speel.

Uit die resultate wat verkry is met die byvoeging van MoO_3 en B_2O_3 is dit duidelik dat hierdie twee verbindings dieselfde invloed op die draermateriaal uitoefen. Byvoeging van die twee verbindings het tot baie hoë isomerisasie- en kruismetatese-aktiwiteit gelei. Dit is duidelik dat die twee bymiddels 'n aansienlike verhoging in die suureienskappe teweegbring wat isomerisasie-aktiwiteit bevoordeel.

As die invloed van die onderskeie verbindings op die metatese-aktiwiteit van die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-sisteem met mekaar vergelyk word, is dit duidelik dat die tipe verbinding en die verandering in die suureienskappe wat met die byvoeging van die verbinding gepaard gaan 'n groot rol in die metatese-aktiwiteit speel. In die teenwoordigheid van die verskillende metaalverbindings word daar dus 'n toename in metatese-aktiwiteit waargeneem weens die verhoging in die suureienskappe van die katalisatorsisteem.

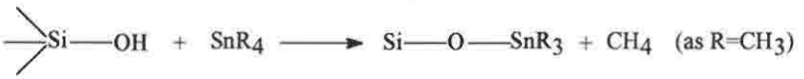
10.2.3 Die invloed van $SnMe_4$ op metatese-aktiwiteit

Vir beide Re_2O_7/Al_2O_3 en $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$ lei die byvoeging van $SnMe_4$ tot 'n aansienlike verhoging in metatese-aktiwiteit. Vir die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem lei die byvoeging van $SnMe_4$ tot 'n verdubbeling in metatese-aktiwiteit (kyk **Tabel 5.9.1.1**) Hierdie verhoogde metatese-aktiwiteit kan toegeskryf word aan die vorming van aktiewe punte en stabilisering van die katalisator soos wat deur Mol en Moulijn[59] voorgestel is. Verskeie outeurs het bewys dat die SnR_4 betrokke is by die inisiëringsstap van die metatesereaksie en dus daar 'n rol in die verhoging van metatese-aktiwiteit speel.[2]

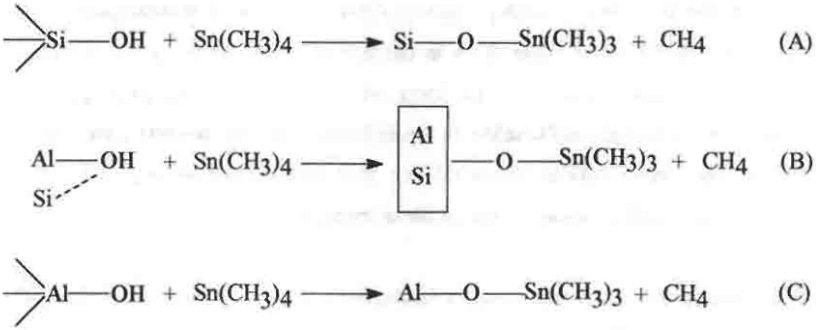
Daar is voorgestel dat die byvoeging van SnR_4 tot die vorming van aktiewe metatesepunte lei, wat verskil van dié aanwesig op katalisatore sonder 'n tetra-alkieltinkokatalisator en dat daar dus twee tipes aktiewe punte op die katalisator aanwesig is.[1,21,27] Die bestaan van twee tipes aktiewe metatesepunte aanwesig op die $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$ word in hierdie ondersoek bevestig aangesien metatese-aktiwiteit waargeneem is in die afwesigheid van Re_2O_7 op die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem (**§ 7.2**). Daar kan dus tot die gevolgtrekking gekom word dat die een aktiewe punt op die $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisator ooreenstem met die op 'n katalisatorsisteem wat ReO_4^--groepe bevat, terwyl die tweede tipe aktiewe punt die resultaat is van 'n reaksie tussen die kokatalisator en die $SiO_2.Al_2O_3$-draer. Spronk[1] het egter waargeneem dat met 'n toename in temperatuur, die deaktiveringstempo van 'n SnR_4-bevattende katalisator vinniger is as dié van 'n katalisator sonder enige kokatalisator. Dit dui daarop dat die aktiewe punte gevorm deur die kokatalisator baie minder stabiel is. Aangesien daar alreeds in **§ 7.10** waargeneem is dat die metatese-aktiwiteit afneem met toenemende temperatuur vir die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteme kan daar aanvaar word dat die tweede tipe aktiewe metatesepunte die resultaat is van die reaksie tussen $SnMe_4$ en die draermateriaal. Die feit dat vinnige deaktivering van die $SnMe_4$- en $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteme in 'n kontinue vloeisisteem (**Figuur 9.4.1** en **9.4.2**) waargeneem is teenoor die kontinue Re_2O_7-bevattende sisteme waar deaktivering baie meer geleidelik plaasgevind het, dui ook daarop dat die aktiewe punte gevorm tussen Sn en die draermateriaal heel moontlik eerste deaktiveer.

Die feit dat ongeveer 20 % totale metateseprodukte gevorm word in die teenwoordigheid van die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$ (**§ 7.2**) en ongeveer 23 % in die teenwoordigheid van die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$-sisteem (**Tabel 5.9.1.1**) wat'n totaal lewer van ongeveer 43 %, vergelyk dit goed met die 48 % van 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$ by dieselfde kondisies. Dit bevestig verder dat die twee aktiewe punte waarskynlik gevorm word deur 'n interaksie tussen $SnMe_4$, ReO_4^- en die karbeen en deur die interaksie tussen $SnMe_4$ en die draermateriaal.

Nédez *et al.*[92] het gevind dat die reaksie tussen $SnMe_4$ en $SiO_2.Al_2O_3$ tot die vorming van Si-O-Sn-verbinding en die vrystelling van CH_4 lei:



Geen Al-O-Sn-verbindings is in hul ondersoek waargeneem nie. Die vorming van Al-O-Sn-bindings is egter nie uitgesluit nie, aangesien binding tussen gebrugde OH-groepe (tussen Si en Al) en $SnMe_4$ dieselfde spektroskopiese data kan lewer as 'n organotinkompleks gebind aan Si. Twee moontlike organotinkomplekse is dus moontlik op $SiO_2.Al_2O_3$, een waarin Sn gereageer het met die Si-OH-binding en die ander met die brug OH-groep tussen Al en Si.[92] Laasgenoemde Sn-verbinding sal ook oor die sterkste suureienskappe beskik weens die Lewis-suurgeaardheid van die omgewing en die verplasing van die H^+ wat oor sterk Brønsted-suureienskappe beskik. Hierdie $SnMe_3$-verbinding, gevorm tydens die verplasing van 'n H^+ vanaf 'n OH-groep, behoort dus 'n elektrontekort by die Sn-kern te hê. Die feit dat Ahn *et al.*[54] geen metatese-aktiwiteit met $SnMe_4$ op SiO_2 waargeneem het nie maak dit ook meer waarskynlik dat brug OH-groepe noodsaaklik is vir die vorming van die aktiewe punte. Daar kan dus ook drie moontlike reaksies tussen $SnMe_4$ en die katalisatoroppervlak plaasvind naamlik 'n nuttelose reaksie met Si-OH (A), 'n reaksie tussen $SnMe_4$ en die gebrugde OH-groep om 'n metaalkarbeen te vorm (B) en 'n reaksie tussen Al-OH en $SnMe_4$ (C):



GC-analises het die vorming van die CH_4 tydens die reaksie van $SnMe_4$ met die $SiO_2.Al_2O_3$ bevestig.

Ahn *et al.*[54] het reeds gevind dat Reaksie C metatese kan gee onder drastiese aktiveringskondisies van die Al_2O_3. In die teenwoordigheid van 'n $SiO_2.Al_2O_3$-draer wat 'n Al_2O_3-inhoud van ongeveer 23 % het, sal die meeste OH-groepe na aktivering via brugvorm aan beide Al en Si of in 'n Si-OH-vorm gebind wees, sodat Reaksie C nie hier van toepassing sal wees nie.

Die bestaan van Sn=C-verbindings is alreeds deur verskeie outeurs bevestig.[92,93] Sn vorm baie moeilik π-bindings selfs met C, wat redelik gemaklik π-bindings vorm. Die Sn=C-binding moet daarom elektronies en steries gestabiliseer word deur die teenwoordigheid van groot, bonkige groepe.[92] In hierdie geval kan aangeneem word dat stabilisering plaasvind weens die teenwoordigheid van die Al-O- en die ander CH_3-groep.

Volgens Ahn *et al.*[54] vorm die aktiewe tussenproduk eers as die meeste OH-groepe termies verwyder is of nadat $SnMe_4$ met die oormaat OH-groepe gereageer het. By $SiO_2.Al_2O_3$ vorm die aktiewe tussenproduk in 'n sterk Brønsted-suur omgewing wat die hoë metatese-aktiwiteit by laer aktiveringstemperature verklaar.

Die bestaan van 'n Sn=C op die $SiO_2.Al_2O_3$-oppervlak kon nie met behulp van VAB-MS-analises bewys word nie.

Die hoër aktiwiteit van die PO_4^{3-}-bevattende $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-sisteem (**§ 7.3**) kan daaraan toegeskryf word dat die gevormde metaalkarbeen groter stabiliteit ondervind weens die teenwoordigheid van die groot PO_4^{3-}-groep, aangesien die teenwoordigheid van groot stabiliserende groepe 'n voorvereiste vir die bestaan van 'n stabiele Sn-karbeen is.[92]

Vanuit **Figuur 5.3.1** is dit duidelik dat daar 'n Sn:Re-molverhouding is waarby maksimum metatese-aktiwiteit waargeneem word, naamlik 2:1. Hierdie Sn:Re-molverhouding lewer 'n molhoeveelheid $SnMe_4$ van 6 x 10^{-5} mol/g $SiO_2.Al_2O_3$, dieselfde hoeveelheid wat maksimale metatese-aktiwiteit lewer in die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem (**§ 7.2**). Hierdie molhoeveelheid $SnMe_4$ hou dus direk verband met die hoeveelheid aktiewe punte in die sisteem wat geaktiveer kan word deur die $SnMe_4$. Behandeling van die 2 %PO_4^{3-}/3 % Re_2O_7-katalisator=sisteem met ekstra hoeveelhede $SnMe_4$ in 'n poging om aktiewe metaalkarbene te herstel of nuwe karbene te vorm (**§ 9.6.1**) het slegs tot 'n geringe mate van verhoogde metatese-aktiwiteit gelei na die tweede $SnMe_4$ byvoeging (Sn:Re=3:1) terwyl 'n derde byvoeging (Sn:Re=4:1) tot geen verdere verhoging in aktiwiteit gelei het nie. Uit die resultate blyk dit dat slegs 'n beperkte aantal metaalkarbene op die oppervlak gevorm kan word (maksimum Sn:Re-verhouding van ongeveer 4:1 vir die (2 % PO_4^{3-}/3 % Re_2O_7-katalisatorsisteem). Die feit dat daar 'n maksimum Sn:Re-verhouding bestaan, bevestig ook die gedagte dat die hoeveelheid aktiewe metatesepunte direk verband hou met die hoeveelheid $SnMe_4$. Aktiewe punte kan dus ook nie uit gedeaktiveerde punte gevorm word deur addisionele $SnMe_4$ byvoeging nie.

Die hoogste metatese-aktiwiteit (20 %) vir die $SnMe_4/Al_2O_3$-katalisatorsisteem is waargeneem in die teenwoordigheid van 5 tot 7 x 10^{-5} mol $SnMe_4$/g Al_2O_3 (**Figuur 7.8.1**). 'n Hoër konsen=trasie $SnMe_4$ het tot vinnige deaktivering van die katalisatorsisteem gelei. In die geval van die $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$ is 'n maksimum in die totale metatese-opbrengs waargeneem in die teenwoordigheid van 1 tot 2 x 10^{-5} mol $SnMe_4$/g $SiO_2.Al_2O_3$ wat oorwegend die resultaat was van kruismetateseprodukte. Die maksimum in homometatese is weereens waargeneem in die omgewing van 5 tot 6 x 10^{-5} mol $SnMe_4$/g $SiO_2.Al_2O_3$. Dieselfde waarneming is ook gemaak met die $Cs^+/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem naamlik dat die maksimum in homometatese=produkte ongeveer in die gebied van 5 tot 6 x 10^{-5} mol $SnMe_4$/g $SiO_2.Al_2O_3$ voorkom. Dus in al die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-sisteme is dieselfde hoeveelheid $SnMe_4$ benodig vir maksimum homo=metateseprodukopbrengs.

Ahn *et al.*[54] het ook in hul ondersoek waargeneem dat daar 'n bepaalde maksimum molhoeveelheid $SnMe_4$ in die metatesereaksie nodig is. 'n Oormaat $SnMe_4$ lei tot deaktivering van die katalisatorsisteem. Die volgende skema is voorgestel vir die reaksies tussen die $SnMe_4$ en die Al_2O_3:

$$Sn(CH_3)_4 + HO{-}Al \longrightarrow (CH_3)_3Sn{-}O{-}Al + CH_4 \quad (A)$$

$$Sn(CH_3)_4 + (Al^{3+}{-}O^{2-}) \longrightarrow \begin{matrix} CH_2{-}Sn(CH_3)_2 \\ | \quad\quad | \\ \text{-----}Al\text{-------}O\text{-----} \end{matrix} + CH_4 \quad (B)$$

Reaksie A is as nutteloos beskou terwyl Reaksie B beskou is as die reaksie wat tot die moontlike vorming van aktiewe punte lei. CH_4 word vrygestel tydens die reaksies en is deur Ahn *et al.*[54] gemonitor in hul studie. Geen definitiewe verband is egter waargeneem tussen die hoeveelheid CH_4 vrygestel en die maksimum metatese-aktiwiteit nie. Wat wel waargeneem is, is dat die hoeveelheid CH_4 afgeneem het met 'n toename in die aktiveringstemperatuur weens die afname in beskikbare oppervlak OH-groepe, maar dat 'n definitiewe hoeveelheid CH_4 steeds vrygestel is al was die Al_2O_3 omtrent ten volle gedehidroksileer. Hierdie vrystelling van CH_4 kan deur Reaksie B geskied.

In die studie na die invloed van die hoeveelheid $SnMe_4$ op die 2 % $PO_4^{3-}/SiO_2.Al_2O_3$-sisteem (**Figuur 7.4.1**) is waargeneem dat hoë isomerisasie- en kruismetatese-produkte gevorm word by lae $SnMe_4$ konsentrasies (< 3 x 10^{-5} $SnMe_4$/g $SiO_2.Al_2O_3$) waarna dit geleidelik afneem terwyl die maksimum in homometateseprodukte eers by 'n konsentrasie van ongeveer 6 x 10^{-5} $SnMe_4$/g $SiO_2.Al_2O_3$ waargeneem is. Weens die teenwoordigheid van die PO_4^{3-}-ione beskik die draermate= riaal oor baie sterker suureienskappe.[73] Die sterker suureienskappe lei tot aktiewe metatesepunte met groter affiniteit vir die onversadigde alkeenverbinding (weens die sterker Lewis-suurgeaardheid van die omgewing) maar ook tot hoër isomerisasie-aktiwiteit.

By lae konsentrasies van $SnMe_4$ is daar waarskynlik nog min aktiewe metatesepunte gevorm en aangesien interne alkene makliker metatese ondergaan[80,85] as terminale alkene kan die hoë

opbrengs van kruismetateseprodukte by lae $SnMe_4$ konsentrasies daaraan toegeskryf word dat die interne alkene gevorm weens isomerisasie, vinniger metatese ondergaan het op die gevormde aktiewe punte as 1-okteen met die gevolglike hoë opbrengs van kruismetateseprodukte. By hoër $SnMe_4$-konsentrasies word meer aktiewe metatesepunte gevorm en aangesien metatese vinniger as isomerisasie plaasvind[6] word meer homometateseprodukte gevorm, hoewel daar steeds 'n redelike persentasie kruismetateseprodukte gevorm word (36 % homo- en 10 % kruis= metateseprodukte in die teenwoordigheid van 6 x 10^{-5} $SnMe_4$/g $SiO_2.Al_2O_3$).

Die aktiwiteit van gedeaktiveerde 3 % Re_2O_7- en 2 % $PO_4^{3-}/Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisator= sisteme is gedeeltelik herstel deur regenerering onder normale aktiveringskondisisies gevolg deur addisionele byvoeging van $SnMe_4$ (**Figuur 9.6.2.1** en **9.6.2.2**). Elke regenereringssiklus het egter tot 'n afname in die metatese-aktiwiteit gelei wat toegeskryf kan word aan die vorming van 'n Sn-verbinding op die katalisatoroppervlak. 'n Toename in die hoeveelheid Sn op die oppervlak is bevestig deur IGP-AES-analises. Daar is waargeneem dat die katalisatore donkerder verkleur met elke regenereringsstap en uiteindelik na 15 siklusse swart van kleur was, hoewel aktiwiteit nog hoog was. Hierdie Sn-verbinding is waarskynlik 'n oksied soos SnO_2 gevorm tydens aktivering in suurstof aangesien Sn gemaklik met suurstof reageer by hoë temperature om SnO_2 te vorm.[94] Die oksied reageer waarskynlik met Re_2O_7 en lei tot 'n verlaging in die aantal aktiewe Re-spesies met elke regenereringsstap.[1]

Uit bostaande bespreking kan die volgende gevolgtrekkings gemaak word:

1) Daar bestaan twee tipes aktiewe metatesepunte op $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisator= sisteme, naamlik, een gevorm tussen Re_2O_7, $SnMe_4$ en die draermateriaal en die ander tussen $SnMe_4$ en die draermateriaal.
2) Die hoeveelheid $SnMe_4$ wat benodig word vir maksimale metatese-aktiwiteit in beide die $SnMe_4$- en Re_2O_7-sisteme hou verband met die maksimum aantal aktiewe metatesepunte wat daar tussen $SnMe_4$ en die draermateriaal gevorm kan word.
3) Aktiewe Sn-karbene word gevorm tussen $SnMe_4$ en brug OH-groepe op die $SiO_2.Al_2O_3$.
4) Onaktiewe metatesepunte kan nie weer aktief gemaak word deur addisionele $SnMe_4$-byvoeging nie.
5) Die teenwoordigheid van $SnMe_4$ as kokatalisator in 'n Re_2O_7-sisteem lei tot 'n afname in metatese-aktiwiteit tydens regenerering van die katalisator weens die neerslag van SnO_2 op die sisteem wat met die Re_2O_7 reageer en aktiwiteit verlaag.

10.2.4 Die invloed van suurstofbevattende bymiddels

Die waarneming dat klein hoeveelhede van die onderskeie suurstofbevattende bymiddels (< 2 %) 'n klein verhoging in die totale metatese-opbrengs in die teenwoordigheid van die $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem, tipies 'n verhoging van tussen 2 en 4 %, teweeg= bring (**§ 8.2**) is ook deur Nishiguchi *et al.*[81] in hul studie van die $WCl_6/SnBu_4$-sisteem waargeneem. Nishiguchi *et al.*[81] het hierdie verhoging in die metatese-opbrengs toegeskryf aan die vermoë van die onderskeie getoetste bymiddels om eerstens die aktiewe metatesespesies te beskerm teen ontbinding en tweedens deur newereaksies soos isomerisasie, polimerisasie en alkilering te onderdruk. Nishiguchi *et al.*[81] het gevind dat die metaalkarbeenspesies baie stadiger hul aktiwiteit verloor in die teenwoordigheid van bymiddels en dat die teenwoordigheid van alkene in die reaksiemengsel die tempo verhoog waarteen die aktiwiteit van die metaalkarbeenspesies afneem. Hierdie gevolgtrekkings is gemaak in studies met die $WCl_6/SnBu_4$-sisteem waartydens die alkeen en bymiddels op verskillende tye met die WCl_6 en $SnBu_4$ vermeng is. In die studie met verskillende Re_2O_7-katalisatorsisteme is egter waargeneem dat isomerisasie en die gevolglike kruismetateseprodukte ook toegeneem het in die teenwoordigheid van klein hoeveelhede van die bymiddels. Die bymiddels onderdruk dus nie noodwendig newereaksies in die reaksiesisteem nie, maar die verhoging in die metatese-aktiwiteit aan die beskerming van die aktiewe metatesespesies as gevolg van die volgende algemene reaksie kan toegeskryf word :[9,88]

$$L_nM + RCH{=}CH_2 \rightleftharpoons L_nM(RCH{=}CH_2) \rightleftharpoons \text{Metatese}$$

$$L_nM + R{-}X \rightleftharpoons L_nM(X{-}R) \quad (X= \text{O-bevattende groep})$$

Die tempo van die metatesereaksie word weens die kompeterende kompleksering vertraag. Die metatesereaksie sal dus nie weens die omkeerbaarheid van bogenoemde reaksie verhoed word nie. Die aktiewe spesie verloor sy katalitiese aktiwiteit baie stadiger as in die afwesigheid van die bymiddels.[9,81]

Die omkeerbare reaksie tussen die bymiddel en die aktiewe metaaltussenverbinding word egter net waargeneem as die bymiddels in redelike lae konsentrasies teenwoordig is. Nishiguchi *et al.*[81] het ook waargeneem dat bymiddels in konsentrasies hoër as 'n sekere konsentrasie (hierdie konsentrasie het verskil van bymiddel tot bymiddel) tot vinnige deaktivering van die katalisatorsisteem gelei het. Die feit dat hoë konsentrasies (gewoonlik meer as 3 % ten opsigte van die alkeen) tot deaktivering van die sisteem begin lei het, is ook in hierdie studie waargeneem. In die geval van die 3 % Re_2O_7-katalisatorsisteem het die totale metatese-opbrengs byvoorbeeld gedaal vanaf 55 % in die teenwoordigheid van 2 % BuOAc na 30 % na die byvoeging van 3 % BuOAc (**§ 8.2**). Soortgelyke resultate is ook met die ander sisteme waargeneem. Die deaktivering van die katalisatorsisteem kan in dié geval weens 'n onomkeerbare reaksie tussen die suurstofbevattende bymiddel en die metaalkarbeen plaasvind.[9,39]

Nadat deaktivering van die katalisatorsisteem plaasgevind het, kan die aktiwiteit van die sisteem nie weer herstel word nie, soos wat tydens deaktiveringseksperimente op die 2 % PO_4^{3-}- en 2 % Cs^+/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteme (**Figuur 9.5.1.1** en **9.5.2.1**) waargeneem is. Vervanging van die onsuiwer reaksiemengsel met 'n skoon 1-okteenreaksiemengsel kon glad nie die aktiwiteit van die reaksiesisteem herstel nie. In ondersoeke deur Amigues *et al.*[83] met die Re_2O_7/Al_2O_3-katalisatorsisteem is dieselfde verskynsel waargeneem, naamlik dat die katalisator vinnig deaktiveer in die teenwoordigheid van verskeie suurstofbevattende bymiddels in 'n kontinue vloeisisteem en nie terugkeer tot die normale deaktiveringstempo in die teenwoordigheid van 'n suiwer alkeen nie. Al die bymiddels wat in hierdie ondersoek getoets is, het dus tot 'n vinnige en permanente deaktivering in 'n kontinue vloeisisteem gelei.

Behalwe deaktivering as gevolg van 'n aanval op die aktiewe metaalverbinding om sodoende die intermediêr noodsaaklik vir die verloop van die metatesereaksie te vernietig, kan deaktivering ook plaasvind as gevolg van 'n reaksie tussen die bymiddel en die kokatalisator of 'n oppervlakreaksie tussen die bymiddels en die OH-groepe teenwoordig op die oppervlak met gevolglike verandering in die suureienskappe en struktuur van die katalisatoroppervlak.[1,9,51] In hierdie ondersoek is daar tot die gevolgtrekking gekom dat die reaksie verantwoordelik vir die deaktivering van die katalisatorsisteem 'n aanval op die metaaltussenverbinding is. Die redes hiervoor is dat die katalisatorsisteme almal dieselfde gedeaktiveer word deur die bymiddels met

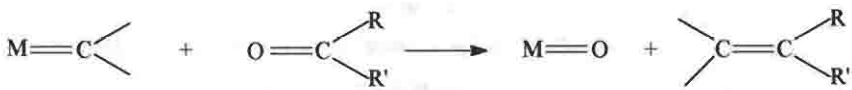
HOAc wat tot die grootste deaktivering lei, gevolg deur BuOH, MeCOPr, BuOAc en water.

Hierdie waarneming het nie net vir die heterogene Re_2O_7-bevattende sisteme gegeld nie, maar ook vir die MTO/SiO_2.Al_2O_3-sisteem wat geen kokatalisator bevat nie en ook in die teen= woordigheid van homogene sisteme soos $WCl_6/SnMe_4$- en $W(O\text{-}2.6\text{-}C_6H_3Cl_2)_2Cl_4/SnBu_4$ waar geen draermateriaal 'n rol speel nie.[34,95] Die feit dat karboksielsure homogene sisteme die meeste deaktiveer, gevolg deur ketone en laastens esters is ook deur Nishiguchi *et al.*[81] in hul studie van die $WCl_6/SnBu_4$-sisteem waargeneem.

Aangesien die bymiddels volgens hul funksionele groepe in òf Lewis-basisse (HOAc, BuOAc, MeCOPr, heptanal en asynsuuranhidried) òf Brønsted-sure (HOAc, BuOH en water) ingedeel kan word, bestaan daar dus twee moontlike reaksies met 'n metaalkarbeensentrum.

Lewis-basisse

Lewis-basisse kan weens die teenwoordigheid van 'n C=O-binding en die gevolglike beskikbaarheid van ongepaarde elektrone, met die metaalkarbeensentrum volgens die onderstaande Wittig-tipe reaksies reageer:[96]



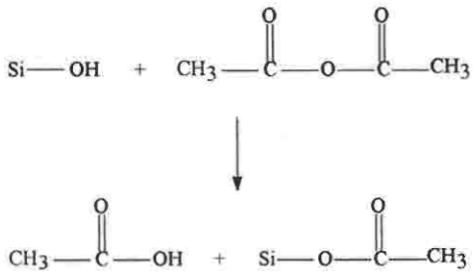
Volgens hierdie reaksie deaktiveer ketone en esters die gevormde metaalkarbeen. Aguero *et al.*[96] het in hul ondersoek na die reaksies van ketone en esters met metaalkarbene van die tipe (*t*-$BuCH_2O)_2Br_2W$=CHR ook waargeneem dat in die teenwoordigheid van ketone bogenoemde reaksie makliker plaasvind as met esters wat verklaar waarom ketone die metatesereaksie meer as esters deaktiveer.

In die ondersoek na die verband tussen die totale metatese-opbrengs in die teenwoordigheid van 8 % van die onderskeie Lewis-basisse en die sterkte van die C=O-strekvibrasie is verder ook tot die gevolgtrekking gekom dat hoe hoër die IR-strekvibrasie van die C=O-binding hoe sterker is die C=O-binding, hoe minder is die karbonielgroep geneig tot elektrondonering in 'n geskikte leë

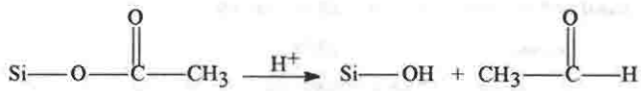
orbitaal van die metaal en hoe minder kompeteer dit met die alkeen as ligand. Daarom vertoon die verskillende metatesekatalisatore ook hoër metatese-aktiwiteit in die teenwoordigheid van BuOAc as MeCOPr, aangesien die C=O-strekvibrasie van die ketoon laer is as dié van die ester en dus meer geneig tot elektrondonering is.

Heptanoon kan ook as 'n Lewisbasis tydens metatesereaksies optree, maar soos wat in **Figuur 8.9.1** en **Tabel 8.10.1** aangetoon is, word hoë isomerisaie en kruismetatese-aktiwiteit in die teenwoordigheid van hierdie Lewis-basis waargeneem. Dit lei tot die gevolgtrekking dat hierdie bymiddel ook, as gevolg van die beskikbare proton in die aldehiedstruktuur, moontlik as 'n Brønsted-suur kan optree en 'n proton aan die ReO_4^--struktuur skenk. Hierdie beskikbare proton speel ook waarskynlik 'n rol in die hoër kruismetatese-aktiwiteit wat in die teenwoordigheid van dié bymiddel waargeneem word.

In metatesereaksies wat met asynsuuranhidried uitgevoer is, is ook hoër kruismetatese-aktiwiteit waargeneem. Hierdie bymiddel het egter teenstrydig met die algemene waarneming dat hoër metatese-aktiwiteit verband hou met die sterkte van die C=O-binding, baie lae metatese-aktiwiteit vertoon ten spyte van die feit dat asynsuuranhidried die hoogste C=O-strekvibasie van al die Lewis-basisse vertoon het. (**Figuur 8.9.1**) Hierdie verskysel kan moontlik die resultaat wees van die ontbinding van die anhidried in die reaksiemengsel na asynsuur as gevolg van 'n asetileringsreaksie met OH-groepe op die katalisatoroppervlak.[51] Hierdie reaksie kan soos volg voorgestel word:[51]



Die asetielgroepe op die oppervlak kan weereens met die suur OH-groepe op die $SiO_2.Al_2O_3$ reageer om asetaldehied te vorm:[79]



Die asynsuuranhidried kan dus moontlik ontbind om asetaldehied te vorm wat tot die vinnige deaktivering van die katalisatorsisteme kan lei. Die teenwoordigheid van 'n aldehied in die reaksiemengsel kan dus ook die hoër kruismetatese-aktiwiteit verklaar.

Brønsted-sure

Water, BuOH en HOAc kan as Brønsted-sure optree en in 'n reaksie protone beskikbaar stel. In HOAc waar die O-H-strekvibrasie die swakste is sal hierdie proton maklik in reaksie tree met die aktiewe metaaltussenproduk. Hierdie protonoordrag sal moeiliker plaasvind in BuOH en die moeilikste in die geval van water aangesien hul O-H-binding al sterker word met toenemende sterkte van die O-H-strekvibrasie. Dit is dan ook waargeneem dat HOAc die metatesereaksie baie vinnig deaktiveer en daar kan aangeneem word dat die reaksie met dié Brønsted-suur tot permanente vernietiging van die metaaltussenverbinding lei. Die O-H-strekvibrasies is aansienlik hoër in BuOH en water wat verklaar waarom hierdie bymiddels die sisteem in 'n mindere mate deaktiveer.

Hierdie Brønsted-sure kan ook aan die Re-kern protoneer voor karbeenvorming om sodoende die Lewis-suurgeaardheid van die Re-spesie te verlaag en kanse tot 'n reaksie van die Re-kern met 'n alkeen om sodoende 'n metaalkarbeen te vorm verminder.[83]

In die geval van alle Brønsted-sure is 'n hoë mate van isomerisasie en kruismetateseprodukte waargeneem (**Figuur 8.9.1** en **Tabel 8.10.1**). Indien die Re-kern geprotoneer word, kan die gevormde metaalhidried as isomerisasiekatalisator optree en dit is waarskynlik wat in die teenwoordigheid van die Brønsted-sure gebeur.

C-C-kettinglengte van die bymiddels

In **§ 8.7** en **8.8** is waargeneem dat in die geval van al die reekse getoetste bymiddels dat die mate van deaktivering deur die grootte van die IR-strekvibrasies van die funksionele groep bepaal word. Hoe hoër die IR-strekvibrasie hoe minder is die bymiddel geneig tot interaksie met die

katalisatorsisteem om sodoende die aktiewe metaaltussenverbinding deur middel van onomkeerbare kompleksering te vernietig. Hierdie verband tussen die grootte van die IR-strekvibrasie en die mate van deaktivering deur die bymiddel was duidelik by C-C-kettinglengtes kleiner as 4 waarneembaar .

Daar is waargeneem dat bymiddels met $C_n > 4$ min of meer dieselde mate van deaktivering asook dieselfde IR-strekvibrasie vir 'n bepaalde bymiddel vertoon. Daar bestaan twee moontlike redes vir hierdie waarneming. Eerstens die feit dat die IR-strekvibrasies van die funksionele groepe hoër is by $C_n > 4$ en dus dat die C=O- en O-H-bindings sterker is en minder geneig sal wees tot kompetering met die alkeen vir die aktiewe metaalkarbeen. Tweedens dat met langer C-C-kettings die bymiddels dus baie groter is en dat steriese faktore ook 'n rol begin speel in die verhindering van die bymiddel om met die metaalkarbeen te reageer. Nishiguchi *et al.*[81] het byvoorbeeld in hul studie van ketone en esters met verskillende C-C-kettinglengtes waargeneem dat korter ketting ketone en esters baie makliker die metatesereaksie deaktiveer as die langer ketting bymiddels. Hulle het hierdie verskynsel toegeskryf aan die feit dat die korter ketting bymiddels baie minder steries gehinder word om met die metaalkarbeen te reageer.

As steriese effekte die grootste rol gespeel het tydens die deaktivering van katalisatorsisteme as gevolg van die teenwoordigheid van bymiddels, dan sou die metatese-aktiwiteit toegeneem het met 'n toename in kettinglengte aangesien langer ketting bymiddels dan minder geneig sou wees om interaksie met die tussenverbinding te ondergaan. Die direkte verband tussen C=O- en O-H-strekvibrasies en die metatese-aktiwiteit toon egter dat elektroniese effekte eerder as steriese effekte die belangrikste rol speel tydens die afname in metatese-aktiwiteit weens die teenwoordigheid van bymiddels.

In hierdie studie van die verband tussen C-C-kettinglengte, IR-strekvibrasie en totale metatese-aktiwiteit in die teenwoordigheid van die bymiddels is ook waargeneem dat in die geval van HOAc die totale metatese-aktiwiteit in die teenwoordigheid van die verskillende karboksielsure nie met die sterkte van die C=O-binding nie, maar wel met die sterkte van die O-H-strekvibrasie ooreenstem. Hierdie waarneming dui weereens daarop dat hoewel HOAc as 'n Lewis-basis kan optree, dit by voorkeur as 'n Brønsted-suur optree.

Uit die studie oor die invloed van suurstofbevattende oplosmiddels op die Re_2O_7-bevattende kata= lisatorsisteme is dit duidelik dat:

1) klein hoeveelhede (< 2 %) van die onderskeie bymiddels die metateseprodukopbrengs verhoog,
2) groot hoeveelhede (> 2 %) van die bymiddels tot permanente deaktivering van die katalisatorsisteme lei,
3) hoe hoër die IR-strekvibrasie van die C=O- en O-H-bindings hoe minder geneig is die bymiddel tot breking van die binding om sodoende met die aktiewe metaaltussen= verbinding te reageer. Hierdie verband is duidelik by C-C-kettinglengtes ≤ 4 waarneembaar. By langer C-C-kettinglengtes begin steriese faktore 'n rol speel in die verhindering van die bymiddel om met die tussenverbinding te reageer.

10.3 Die invloed van reaksiekondisies op die metatese-aktiwiteit van die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem

Die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem is 'n nuwe en onbekende katalisatorsisteem en die reaksiekondsies waarby hierdie sisteem maksimale metatese-aktwiteit vertoon is nog redelik onbekend. Uit die ondersoek van die katalisatorsisteem kon die volgende gevolgtrekkings gemaak word aangaande die reaksiekondisies waarby die sisteem die beste metateseprodukopbrengs sal vertoon:

1) Reaksietemperature moet nie 60 °C oorskrei nie. 'n Toename in reaksietemperatuur lei tot 'n toename in metatese-aktiwiteit asook in kruismetateseprodukte soos wat ook by die Re_2O_7-bevattende sisteem waargeneem is.[34] Vanaf 60 °C vind daar egter 'n vinnige afname in metatese-aktiwiteit plaas wat veral by $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-, 2 % $Cs^+/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$- en 2 % PO_4^{3-}/2 % $Cs^+/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteme opmerklik was (**Figuur 7.10.1, 7.10.2, 7.10.3** en **7.10.4**). Hierdie afname was nie so duidelik by die PO_4^{3-}-sisteem waarneembaar nie, weens die hoë kruismetatese-aktiwiteit.

2) Laer aktiveringstemperature (ongeveer 500 °C) word benodig vir maksimale metatese-aktiwiteit in die geval van die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$- en 2 % $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-

katalisatorsisteme teenoor die ooreenstemmende Al_2O_3-sisteme wat aktiveringstempera= ture in die omgewing van 900 °C benodig. Enige verdere verhoging in aktiverings= temperatuur bring geen noemenswaardige verandering in die metatese-opbrengs teweeg nie (**Figuur 7.11.1** en **7.11.2**). Die hoë metatese-aktiwiteit van die $SiO_2.Al_2O_3$-sisteme kan waarskynlik aan die sterker suurgeaardheid van $SiO_2.Al_2O_3$ toegeskryf word .[1] Hoër kruismetatese-aktiwiteit word by laer aktiveringtemperature (< 500 °C) waargeneem omdat daar nog baie OH-groepe op die oppervlak beskikbaar is wat protone beskikbaar kan stel tydens die isomeriasiereaksie. By hoër aktiveringstemperature word meeste OH-groepe van die oppervlak verwyder as water en neem isomerisasie en gevolglike kruismetatese-aktiwiteit af.[1,54]

3) Vir beide die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$- en 2 % $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteme word die maksimum metatese-aktiwiteit bereik na 'n sekere aktiveringstyd, waarna verdere aktivering geen of 'n geringe verlaging in die metatese-opbrengs teweegbring. Hierdie minimum aktiveringstyd was aansienlik korter vir die PO_4^{3-}-bevattende sisteem (ongeveer 1.5 tot 2 h) teenoor die 4 h wat vir maksimum metatese-aktiwiteit met die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-sisteem benodig word (**Figuur 7.11.1** en **7.11.2**).

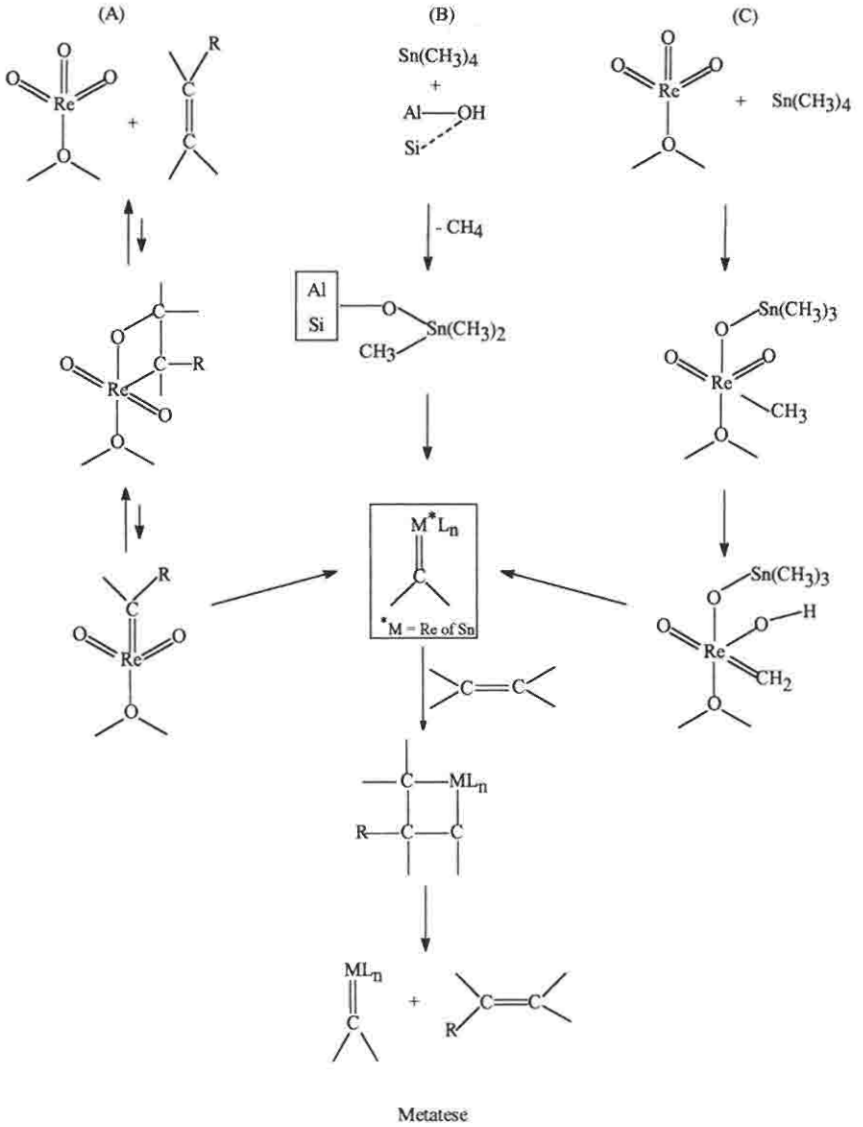
4) Daar is geen verskil in die metatese-aktiwiteit van 'n sisteem wat in N_2 of O_2 geaktiveer word nie. In die geval van die PO_4^{3-}-bevattende sisteem byvoorbeeld lei aktivering in enige van die twee gasse tot 'n maksimum metatese-aktiwiteit van ongeveer 40 %. (**Figuur 7.12.3** en **Figuur 7.12.4**). Die hoër kruismetatese-aktiwiteit gedurende die eerste uur van aktivering in enige van die gasse kan weereens toegeskryf word aan onvolledige verwydering van oppervlak OH-groepe wat protone vir die isomerisasiereaksie beskikbaar kan stel.

5) Aktivering vir ongeveer 3 h in O_2 gevolg deur 1 tot 3 h in N_2 lewer die maksimale metatese-aktiwiteit vir die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-sisteem.

10.4 Die meganisme van die metatesereaksie in die teenwoordigheid van die $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem

Die meganisme wat algemeen vir die metatesereaksie aanvaar word, is die metaalkarbeenmeganisme.[4,10,19] Verskeie meganismes is al in die literatuur voorgestel vir die reaksie tussen die Re_2O_7-katalisator en die alkeen om die metaalkarbeenverbinding te vorm in die afwesigheid van $SnMe_4$. Die waarskynlikste meganisme bevat 'n metalla-okso-etaantussenverbinding.[1,25] Vanuit hierdie ondersoek is dit duidelik dat daar twee tipes aktiewe metatesepunte op die $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem teenwoordig is, naamlik 'n aktiewe punt wat as gevolg van interaksie tussen die ReO_4^--ioon, $SnMe_4$ en die draermateriaal gevorm word en die ander punt wat tussen $SnMe_4$ en $SiO_2.Al_2O_3$ gevorm word. Baie min gegewens is egter bekend aangaande die aktiewe $SnMe_4$-struktuur, hoewel daar sekerheid aangaande die bestaan van 'n Sn-karbeen bestaan.[92]

Na aanleiding van die meganismes wat in die literatuur vir die reaksie van alkene in die teenwoordigheid van metatesekatalisatore voorgestel is en die resultate van hierdie ondersoek, is die waarskynlikste meganisme dié wat in **Figuur 10.4.1** voorgestel word.



Figuur 10.4.1: Voorgestelde meganisme vir die reaksie van alkene in die teenwoordigheid van die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem.

Die twee tipes aktiewe metatesepunte in die katalisatorsisteem is die resultaat is van 'n reaksie tussen die alkeen, die kokatalisator en die ReO_4^--ione en die reaksie tussen die $SnMe_4$ en die draermateriaal.

Vir die reaksie tussen die alkeen, kokatalisator en ReO_4^- is daar twee moontlike reaksiepaaie vir die vorming van die aktiewe metaalkarbeen.[1,27] Die eerste metaalkarbeen vorm waarskynlik weens die direkte alkileringsreaksie van die ReO_4^--ione deur die alkeen (A). In hierdie reaksiemeganisme speel die kokatalisator nie 'n rol nie. Die tweede moontlike reaksiemeganisme vir die reaksie sluit die deelname van die kokatalisator in (C). In dié meganisme word daar eerstens 'n monogealkileerde ReO_4^--oppervlakgroep tydens die reaksie tussen $SnMe_4$ en die ReO_4^--groep gevorm, waarna metaalkarbeenvorming vanaf die gealkileerde spesie plaasvind.

Die Sn-karbeen word waarskynlik via die oorplasing van 'n proton vanaf een van die metielgroepe na 'n aangrensende metielgroep met die gevolglike vrystelling van 'n metaanmolekuul gevorm. Soos alreeds genoem is hierdie Sn=C-verbindings baie onstabiel en sal dit baie maklik ontbind.[92] Stabilisering word waarskynlik deur die Al-O- en ander metielgroepe verskaf.

Na die vorming van die twee metaalkarbene moet die dubbelbinding van die alkeen met die karbeenspesies reageer. Hierdie reaksie word vergemaklik deur die lae elektrondigtheid by die karbeenkerne as gevolg van die elektronontrekkende geaardheid van die omliggende omgewing.[1]

10.5 Samevatting en slotopmerkings

In hierdie ondersoek is vasgestel dat die $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem maksimum metatese-aktiwiteit vertoon in die teenwoordigheid 'n $SiO_2.Al_2O_3$-draermateriaal met 'n 22-25 % Al_2O_3-inhoud en 'n Sn:Re-molverhouding van 2:1. Maksimum homometateseprodukte is verkry by lae Re_2O_7-beladings (~ 3 %).

Die byvoeging van $SnMe_4$ as kokatalisator tot die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem het tot 'n aansienlike verhoging in die totale metateseprodukopbrengs gelei het. Daar is tot die gevolgtrekking gekom dat hierdie hoër metateseproduksie die resultaat is van twee tipes aktiewe metatesepunte naamlik een tussen die aktiewe Re-spesie, die kokatalisator en die alkeen wat weer twee moontlike reaksiemeganismes moontlik maak, naamlik, een waarin die kokatalisator nie 'n rol speel nie en die ander waar 'n reaksie tussen die aktiewe Re-spesie en die $SnMe_4$ plaasvind voor reaksie met die alkeen. Die ander moontlike aktiewe metatesepunt word gevorm tussen $SnMe_4$ en die draermateriaal. Hoewel die metaalkarbeenmeganisme laasgenoemde gevolgtrekking die beste verklaar, behoort daar egter 'n verdere soektog na die Sn-karbeen en die vorming daarvan op die draermateriaal te wees om sodoende die rol van die kokatalisator in die metatesereaksie duideliker te definieer.

$SnMe_4$ verhoog nie net die metatese-aktiwiteit van Re_2O_7-bevattende katalisatorsisteme nie. Daar is ook waargeneem dat dié nie-oorgangsmetaalverbinding op $SiO_2.Al_2O_3$ metatese-aktiwiteit lewer. Hoër metatese-aktiwiteit is ook in die teenwoordigheid van 2 % PO_4^{3-}-ione waargeneem. 'n Verskeidenheid van faktore, waaronder die $SnMe_4$-inhoud en die reaksie-en aktiverings= temperature beïnvloed die metatese van alkene in die teenwoordigheid van hierdie katalisatorsisteem. Verdere ondersoek na die metatese-aktiwiteit van $SnMe_4$ asook die uitbreiding na ander Sn-alkielverbindings hou interessante moontlikhede in vir die uitbreiding van die bestaande reeks metatesekatalisatorsisteme.

Die teenwoordigheid van PO_4^{3-}, Cs^+, B_2O_3 en MoO_3 op die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem lei ook tot 'n verhoging in die metateseproduksie weens die verandering in die suureienskappe van die draermateriaal. Die tendense wat waargeneem is in die teenwoordigheid van die verskillende metaalverbindings, kan gebruik word om katalisatorsisteme te ontwikkel wat òf 'n wyer produkspektrum lewer weens verhoogde isomerisasie-aktiwiteit (die byvoeging van B_2O_3, MoO_3 of PO_4^{3-}) òf 'n hoë homometateseprodukopbrengs deur die byvoeging van Cs^+.

Uit die ondersoek na die invloed van suurstofbevattende bymiddels was dit duidelik dat klein hoeveelhede van die verskillende bymiddels (2 %) gebruik kan word om die opbrengs van 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem verder te verhoog. Deur versigtige keuse van die

produkstroom in terme van die hoeveelheid, tipe en die C-C-kettinglengte van die suurstofbevattende bymiddels (> 4) teenwoordig, is dit ook moontlik om steeds hoë metatese-aktiwiteit te verkry ten spyte van die teenwoordigheid van die bymiddels. Die invloed van bymiddels behoort verder uitgebrei te word na nie net ander suurstofbevattende bymiddels nie maar ook verbindings soos byvoorbeeld aromate, om sodoende 'n grondige kennis van die invloed van bymiddels op die reaksie op te bou.

BIBLIOGRAFIE

1. Spronk, R., ***Alkene Metathesis over Supported Rhenium Catalysts***, Ph.D.-proefskrif, Univ. van Amsterdam, 1991, 13

2. Haines, R.J. en Leigh, C.J., ***Chem. Soc. Rev.***, 1975, **4**, 155

3. Wagner, P.H., ***Chemistry & Industry***, 4 May 1992, 330

4. Master, C., ***Homogeneous Transition-Metal Catalysis. A Gentle Art***, Chapman and Hall Ltd., 1981

5. Lewandos, G.S. en Pettit, R., ***J. Am. Chem. Soc.***, 1971, **93**, 7087

6. Ivin, K.J., ***Olefin Metathesis***, Academic Press (London), 1983, 1

7. Streck, R., ***Chemtech***, Augustus 1989, 499

8. Calderon, N., ***Acc. Chem. Research***, 1975, **5**, 127

9. Wilkinson, G., ***J. Organomet. Chem.***, 1982, **8**, 500

10. Mol, J.C.en Moulijn, J.A., ***Adv. Catal.***, 1974, **24**, 131

11. Chaumont, P.en John, C.S., ***J. Mol. Catal.***, 1988, **46**, 317

12. Mol, J.C., ***Chemtech***, April 1983, 250

13. Mol, J.C., ***J. Mol. Catal.***, 1982, **15**, 35

14. Vosloo, H.C.M. en Du Plessis, J.A.K., ***S.A. Tydskr. Natuurwetenskap en Tegnologie***, 1988, **7**, 154

15. Vosloo, H.C.M., ***Metielammoniumchloropentakarboniel-wolframaat(0) as metatesekatalisator van alkene***, M.Sc.-verhandeling, P.U. vir C.H.O., 1988, 2

16. Grubbs, R.H., Carr, D.D., Hoppin, C. en Burk, P.I., ***J. Am. Chem. Soc.***, 1976, **98**, 3478

17. Calderon, N., Ofstead, E.A.en Judy, W.A., ***Angew. Chem. Int. Ed. Engl.***, 1976, **15**, 401

18. Cotton, F.A. en Wilkinson, G., ***Advanced Inorganic Chemistry***, Vyfde uitgawe, John Wiley & Sons (New York), 1988, p 1265

19. Katz, T.J. en McGinnis, J., ***J. Am. Chem. Soc.***, 1975, **97**, 1592

20. Calderon, N., Lawrence, J.P.en Ofstead, E.A., ***Adv. Organometal. Chem.***, 1979, **17**, 449

21. Hietala, J., Root, A.en Knuuttila, P., ***J. Catal.***, 1994, **150**, 46

22. Van Sittert, C.G.C.E., ***Bis-(η^5-siklopentadiëniel)heksakarboniel-dimolibdeen(I) as katalisator vir alkeenmetatese***, M.Sc.-verhandeling, P.U. vir C.H.O.,1993, 12

23. Katz, T.J.en McGinnis, J., ***J. Am. Chem. Soc.***, 1975, **97**, 1592

24. Rappè, A.K. en Goddard, W.A., ***J. Am. Chem. Soc.***, 1982, **104**, 448

25. Andreini, A., ***J. Mol. Catal.***, 1991, **65**, 359

26. Xiaoding, X., Mol, J.C. en Boelhouwer, C., ***J. Chem. Soc. Faraday Trans.***, 1986, **82**, 2767

27. Moloy, K.G., ***J. Mol. Catal.***, 1994, **91**, 291

28 Mol, J.C.en Moulijn, J.A., ***Catalysis, Science & Technology***, Anderson, J.R. en Boudart, M. (red.) Springer-Verlag (Berlyn), 1987, **8**, 69

29. Mol, J.C. en Adreini, A., ***J. Mol. Catal.***, 1988, **46**, 151

30. Buffon, R., Jannini, M.en Da Silva, A., ***International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry***, University of Durham U.K., Julie 1995, *Effects of Niobia in Rhenium-based Metathesis Catalysts*

31. Parshall, G.W., ***Homogeneous Catalysis***, John Wiley & Sons (New York), 1980, 172

32. Katz, T.J., ***Adv. Organomet. Chem.***, 1977, **16**, 283

33. Spronk, R., ***J. Catal.***, 1993, **144**, 472

34. Jansen van Rensburg, A., ***Die Katalitiese Metatese van Olefienmengsels***, M.Sc.-verhandeling, P.U. vir C.H.O.,1993, 1

35. Hughes, W.B., ***Ann. N.Y. Acad. Sci.***, 1977, 295

36. Rooney, J.J. en Stewart, A., ***Catalysis,*** 1977, **1**, 277

37. Hermann, W.A., Wagner, W., Fleissner, U.N., Volkhardt, U.en Komber, H., ***Angew. Chem. Int. Ed. Engl.***, 1991, **30**, 1636

38. Bailey, G.C., ***Chem. Rev.***, 1969, **3**, 37

39. Mol, J.C. in ***Olefin Metathesis and Polymerization Catalysts***, Imamoğlu, Y. (red), Kluwer Academic Publishers (Nederland), 1990, 247

40. Hermann, W.A., Fischer, R.W., Rauch, M.U.en Scherer, W., ***J. Mol. Catal.***, 1994, **86**, 243

41. Hermann, W.A., ***J. Organomet. Chem.***, 1990, **382**, 1

42. Buffon, R., Auroux, A., Levebvre, F., Leconte, M., Choplin, A., Basset, J.M. en Hermann, W.A., ***J. Mol. Catal.***, 1992, **76**, 287

43. Mol, J.C., ***J. Mol. Catal.***, 1991, **65**, 145

44. Xiexian, G., Yide, X.U., Yingzhen, S. en Yihua, Z., ***J. Mol. Catal.***, 1988, **46**, 119

45. Olsthoon, A.A.en Moulijn, J.A., ***J. Mol. Catal.***, 1980, **8**, 147

46. Sibeijn, M. en Mol, J.C., ***Appl. Catal.***, 1991, **67**, 279

47. Satterfield, C.N., ***Heterogeneous Catalysis in Practice***, McGraw-Hill, New York, 1980, 180

48. Haber, J., ***Catalysis, Science & Technology***, Anderson, J.R. en Boudart, M. (red.) Springer-Verlag (Berlyn), 1983, **2**, 13

49. Knözinger, H.en Ratnasamy, P., ***Catal. Rev.-Sci. Eng.***,1978, **17**, 31

50. Ellison, A., Coverdale, A.K.en Dearing P.F., ***Appl. Catal.***, 1983, **8**,109

51. Boehm, H.P. en Knözinger, H., ***Catalysis, Science & Technology***, Anderson, J.R. en Boudart, M. (red.) Springer-Verlag (Berlyn), 1983, **4**, 40

52. Heenop, P.J., ***Olefienmetatese deur Homogene Katalisatore***, M.Sc.-verhandeling, P.U. vir C.H.O., 1976, 2

53. Hardcastle, F.D., Wachs, I.E., Horsley, J.A.en Grayson, H.V., ***J. Mol. Catal.***, 1988, **46**, 15

54. Ahn, H., Yamamoto, K., Nakamura, R. en Niiyama, H., ***Chem. Lett.***, 1992, 503

55. Brégeault, J., El Ali, B., Martin, J., Martin, C., Derdar, F., Bugli, G.en Delamar, M., ***J. Mol. Catal.***, 1988, **46**, 37

56. Vuurman, M.A., Stufkens, D.J., Oskam, A.en Wachs, I.E., ***J. Mol. Catal.***, 1992, **76**, 263

57. Turek, A.M., Wachs, I.E.en DeCanio, E., ***J. Phys. Chem.***, 1992, **96**, 5000

58. Sibeijn, M., Van Veen, J.A.R., Bliek, A.en Moulijn, J.A., ***J. Catal.***, 1994, **145**, 416

59. Mol, J.C., en Moulijn, J.A., ***J. Mol. Catal.***, 1988, **46**, 1

60. Xiaoding, X. en Mol, J.C., ***J. Chem. Soc. Chem. Commun.***, 1985, 631

61. Xiaoding, X., Imhoff, P., Van den Aardweg, G.C.N. en Mol. J.C., ***J. Chem. Soc., Chem. Commun.***, 1985, 273

62. Adreini, A., Xiaoding, X. en Mol, J.C., ***Appl. Catal.***, 1986, **27**, 31

63. Xiaoding, X., Benecke, J.I., Boelhouwer, C. en Mol, J.C., ***Appl. Catal.***, 1986, **28**, 271

64. Pelser, C.A., ***Die Aktivering en Evaluering van Bentonietkatalisatore***, M.Sc.-verhandeling, P.U. vir C.H.O.,1980, 15

65. Gates, B.C., Katzer, J.R. en Schuit, G.C.A., ***Chemistry of Catalytic Processes***, McGraw-Hill Book Company, New York, 1979, 150

66. Tanabe, T., ***Catalysis, Science & Technology***, Anderson, J.R. en Boudart, M. (red.) Springer-Verlag (Berlyn), 1981, **2**, 231

67. Anderson, J.R., ***Structure of Metallic Catalysts***, Academic Press, London, 1975, 200

68. Léonard, A., Suzuki, S., Fripiat, J.J. en De Kimpe C., ***J. Phys. Chem.***, 1964, **68**, 2608

69. Fripiat, J.J., Léonard, A. en Uytterhoeven, J.B., ***J. Phys. Chem.***, 1965, **69**, 3274

70. Rajagopal, S., Marini, H.J., Marzari, J.A. en Miranda, R. ***J. Catal.***, 1994, **147**, 417

71. Peri, J.B., ***J. Catal.***, 1976, **41**, 227

72. Sibeijn, M., Spronk, R., Van Veen, J.A.R. en Mol, J.C., ***Catal. Lett.***, 1991, **8**, 201

73. Stanislaus, A., Absi-Halabi, M. en Al-Doloma, K., ***Appl. Catal.***, 1988, **39**, 239

74. Sheu, F., Hong, C., Hwang, W., Shih, C. en Wu, J., ***Catal. Lett.***, 1992, **14**, 297

75. Xiaoding, X., Boelhouwer, C., Benecke, J.I., Vonk, D. en Mol, J.C., ***J. Chem. Soc., Faraday Trans.I***, 1986, **82**, 1945

76. Nakamura, R. en Echigoya, E., ***Recl. Trav. Chim. Pays-Bas***, M31

77. Ichikawa, K. en Fukuzumi, K., ***J. Org. Chem.***, 1985, **41**, 2633

78. Kawai, T., Yamazaki, Y., Taoka, T. en Kobayashi, K., ***J. Catal.***, 1984, **89**, 452

79. Kawai, T., Okada, T. en Ishikawa, T., ***J. Mol. Catal.***, 1992, **76**, 249

80. Kawai, T., Goto, H., Yamazaki, Y. en Ishikawa, T., ***J. Mol. Catal.***, 1988, **46**, 157

81. Nishiguchi, T., Fukuzumi, K. en Sugisaki, K., ***J. Catal.***, 1981, **70**, 24

82. Kim, D.en Wachs, I.E., ***J. Catal.***, 1993, **141**, 419

83. Amigues, P., Chauvin, Y., Commereuc, D., Hong, C.T., Lai, C.C.en Liu, Y.H., ***J. Mol. Catal.***, 1991, **65**, 39

84. Henrici-Olivé, G. en Olivé, S., ***Monographs in Modern Chemistry***, Ebel, H.F. (red.) Verlag Chemie (Weinheim), 1976, **9**, 156

85. Colquhoun, H.M., Hoton, J., Thompson, D.J. en Twigg, M.V., ***New Pathways for Organic Synthesis / Practical Applications of Transition Metals,*** Plenum Press (New York), 1984, 59

86. Kawai, T., Furuki, M. en Ishikawa, T., ***J. Mol. Catal.***, 1994, **90**, 1

87. Edreva-Kardjieva, R.M.en Andreev, A.A., ***J. Mol. Catal.***, 1988, **46**, 201

88. Quignard, F., Leconte, M.en Basset, J.M., ***J. Mol. Catal.***, 1986, **36**, 13

89. Lide, D.R.(red.), ***Handbook of Chemistry and Physics***, 72ste uitgawe, The Chemical Rubber Company, Boston, 1991, **11**, 64

90. Keller, R.J. (red.), ***The Sigma Library of FT-IR Spectra***, Sigma Chemical Company Inc., St. Louis, 1986

91. Nédez, C., Choplin, A., Lefebre, F., Basset, J.M.en Benazzi, E., ***Inorg. Chem.***, 1994, **33**, 1099

92. Nédez, C., Theolier, A., A., Lefebre, Choplin, A., Basset, J.M.en Joly, J.F., ***J. Am. Chem., Soc.***, 1993, **115**, 723

93. Kuhn, T., Kratz, T., Bläser, D. en Boese R., ***Chem. Ber.***, 1995, **128**, 235

94. Greenwood, N.N.en Earnshaw, A., ***Chemistry of the Elements***, 1984, 428

95. Dickinson, A.J., ***Wolframderivate as Metatesekatalisatore van Olefiene***, M.Sc.-verhandeling, P.U. vir C.H.O.,1995, p 10

96. Aguero, A., Kress, J.en Osborn, J.A., ***J. Chem. Soc. Chem. Commun.***, 1986, 531

OPSOMMING

Uit die literatuur is dit bekend dat die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem 'n besondere effektiewe katalisatorsisteem vir die metatese van normale alkene is. Die byvoeging van 'n ko= katalisator tot hierdie sisteem verhoog nie net die metatese-aktiwiteit van die katalisatorsisteem ten opsigte van normale alkene nie, maar maak die katalisator ook vir die metatese van alkene met funksionele groepe geskik.

In hierdie ondersoek is die metatese-aktiwiteit van die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisator= sisteem ten opsigte van 1-okteen nagegaan. Faktore wat die aktiwiteit, selektiwiteit en stabiliteit van hierdie sisteem kan beïnvloed is ondersoek om sodoende kondisies vas te stel waaronder die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteem optimaal sal funksioneer.

Uit die ondersoek na die invloed van katalisatorsamestelling kon vasgestel word dat die maksimum suureienskappe en metatese-aktiwiteit waargeneem word op $SiO_2.Al_2O_3$ met 'n Al_2O_3-inhoud van 22-25 %. Daar is ook tot die gevolgtrekking gekom dat lae persentasies Re_2O_7 (~ 3%) op $SiO_2.Al_2O_3$ 'n hoë homometateseprodukopbrengs lewer weens die feit dat die ReO_4^--ione by voorkeur die meer elektropositiewe brug OH-groepe verplaas. Met toenemende Re_2O_7-belading op $SiO_2.Al_2O_3$ neem die isomerisasie-aktiwiteit en gevolglike kruismetateseproduksie toe weens die toename in die suureienskappe van die sisteem.

Die byvoeging van Cs^+, PO_4^{3-}, MoO_3 en B_2O_3 tot die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisator= sisteem het gelei tot die waarneming dat klein hoeveelhede van die verskillende verbindings 'n aansienlike verhoging in die metatese-aktiwiteit van die 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-sisteem teweegbring. Die byvoeging van Cs^+ en PO_4^{3-} of 'n kombinasie van die twee ione het die beste homometateseproduksie en die laagste kruismetatese-aktiwiteit gelewer met die 2 % Cs^+/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-sisteem (53 % homo- en slegs 16 % kruismetateseprodukte) en 2 % Cs^+/2 % PO_4^{3-}/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-sisteem (54 % homo- en 15 % kruismetatese= produkte) wat oorwegend die beste resultate getoon het. Die byvoeging van MoO_3 of B_2O_3 het

tot hoë kruismetatese-aktiwiteit gelei (45 % kruismetateseprodukte van die 2 % MoO_3/3 % Re_2O_7-katalisatorsisteem teenoor die 16 % van die 2 % Cs^+-bevattende sisteem).

Die tipe verbinding en die verandering in die suureienskappe wat met die byvoeging van die verbinding gepaard gaan, speel 'n groot rol in die metatese-aktiwiteit. Die byvoeging van PO_4^{3-}-ione gee aanleiding tot die vorming van medium- en sterk suurpunte wat lei tot hoër kruismetatese-aktiwiteit in vergelyking met die byvoeging van Cs^+-ione wat oorwegend sterk suurpunte en lae kruismetatese-aktiwiteit tot gevolg het. Hoë isomerisasie-aktiwiteit wat gepaard gaan met hoë suureienskappe was kenmerkend van die byvoeging van B_2O_3 en MoO_3. 'n Bykomende rol van Cs^+ is die verplasing van H^+-ione wat 'n rol tydens isomerisasie speel.

$SnMe_4$ vertoon metatese-aktwiteit wanneer hierdie verbindings in kontak gebring word met $SiO_2.Al_2O_3$. Uit die ondersoek na die aktiwiteit van hierdie sisteem kon vasgestel word dat daar twee tipes aktiewe metatesepunte op $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-katalisatorsisteme voorkom naamlik een gevorm tussen Re_2O_7, $SnMe_4$ en die draermateriaal en die ander tussen $SnMe_4$ en die draermateriaal. Die hoeveelheid $SnMe_4$ wat benodig word vir maksimale metatese-aktiwiteit in beide die $SnMe_4$- en Re_2O_7-sisteme hou verband met die maksimum aantal aktiewe metatesepunte wat tussen $SnMe_4$ en die draermateriaal gevorm kan word. Verder is tot die gevolgtrekking gekom dat van die Sn tydens die reaksie van $SnMe_4$ met die draermateriaal verlore gaan as gevolg van 'n nuttelose reaksie met Si-gebonde OH-groepe en dat aktiewe Sn-karbene waarskynlik tussen $SnMe_4$ en brug OH-groepe op die $SiO_2.Al_2O_3$ gevorm word. Daar is ook gevind dat onaktiewe metatesepunte nie weer aktief gemaak kan word deur addisionele $SnMe_4$ byvoeging nie en dat die teenwoordigheid van $SnMe_4$ as kokatalisator in 'n Re_2O_7-sisteem tot 'n afname in metatese-aktiwiteit tydens regenerering van die katalisator lei, weens die neerslag van SnO_2 op die katalisatorsisteem.

Reaksiekondisies waarby die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteem maksimale metatese-aktiwiteit vertoon kan as volg opgesom word:

1) Reaksietemperature moet nie 60 °C oorskrei nie.
2) Lae aktiveringstemperature (ongeveer 500 °C) word benodig vir maksimale metatese-aktiwiteit.

3) Vir beide die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$- en 2 % $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-katalisatorsisteme word 'n minimum aktiveringstyd vir maksimum metatese-aktiwiteit benodig. Vir die PO_4^{3-}-bevattende sisteem ongeveer 1.5 na 2 h en 4 h vir die$SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-sisteem

4) Daar is geen verskil in die metatese-aktiwiteit van 'n sisteem wat in N_2 of O_2 geaktiveer is nie.

5) Aktivering vir ongeveer 3 h in O_2 gevolg deur 1 tot 3 h in N_2 lewer die maksimale metatese-aktiwiteit vir die $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-sisteem.

Uit die studie na die invloed van die suurstofbevattende bymiddels water, BuOH, HAc, MeCOPr en BuAc op die Re_2O_7-bevattende katalisatorsisteme is dit duidelik dat klein hoeveelhede (< 2 %) van die onderskeie bymiddels die aktiwiteit verhoog, terwyl groot hoeveelhede (>2 %) van die bymiddels tot permanente deaktivering van die katalisatorsisteme lei deur reaksie met die metaalkarbeen. Hoe sterker die IR-strekvibrasie van die C=O- en O-H-bindings teenwoordig op die onderskeie bymiddels hoe minder geneig is die bymiddel tot bindingbreking om sodoende met die aktiewe metaalkarbeen te reageer. Hierdie verband is duidelik waarneembaar by C-C-kettinglengtes ≤ 4. By langer C-C-kettinglengtes begin steriese faktore 'n rol speel in die verhindering van die bymiddel om met die metaalkarbeen te reageer.

SUMMARY

Alkene Metathesis with a Re_2O_7 Catalyst System

From literature it is well known that the 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$-catalyst system is very effective as a metathesis catalyst system for normal alkenes. The addition of a cocatalyst to this system not only raises the metathesis activity towards normal alkenes but also makes the system suitable for the metathesis of alkenes containing functionalised groups.

In this investigation the metathesis activity of the 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-catalyst system was determined. Factors that can influence the activity, selectivity and stability of the system were investigated in order to obtain optimum conditions for the metathesis activity of the 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-catalyst system.

From the investigation into the influence of catalyst composition it was concluded that the maximum acidity and metathesis activity could be found on $SiO_2.Al_2O_3$ with an Al_2O_3-content of 22-25 %. It was also found that a low percentage of Re_2O_7 (~ 3%) on $SiO_2.Al_2O_3$ produces a high quantity of homometathesis products as a result of the preference of ReO_4^--ions for the more electropositive bridge OH-groups. With an increasing Re_2O_7-loading on $SiO_2.Al_2O_3$, double bond isomerization and the resulting cross metathesis products increased as a result of the increase in the acidity of the system.

The addition of Cs^+, PO_4^{3-}, MoO_3 and B_2O_3 to the 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-catalyst system led to the observation that small amounts (~ 2 %) of the different compounds led to a significant increase in the metathesis activity of the 3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-system. The addition of Cs^+, PO_4^{3-} or a combination of the two ions led to the highest homometathesis- and the lowest cross metathesis production with the 2 % Cs^+/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$- (53 % homo- and just 16 % cross metathesis products) and the 2 % Cs^+/2 % PO_4^{3-}/3 % $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-system (54 % homo- and 15% cross metathesis products) producing the best results. The addition of MoO_3 or B_2O_3 led to high double bond isomerization and cross metathesis (45 % cross

metathesis products for the 2 % MoO_3/3 % Re_2O_7-catalyst system compared to the 16 % of the 2 % Cs^+-system).

The type of compound and the change in acidity that accompanies the addition of the compound play an important role in the metathesis activity. The addition of PO_4^{3-}-ions lead to the formation of medium and strong acid centres that results in higher cross metathesis in contrast to the addition of Cs^+-ions that produce strong acid centres on the support together with lower isomerization and cross metathesis activity. Another important role of Cs^+ is to replace the H^+-ions that play a role during isomerization. The addition of B_2O_3 and MoO_3 lead to high acidity and isomerization activity.

$SnMe_4$ also shows metathesis activity in combination with SiO_2.Al_2O_3. From the investigation into the metathesis activity of this system it was concluded that two types of active metathesis sites exist on the $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3/SnMe_4$-catalyst system, one formed between Re_2O_7, $SnMe_4$ and the support and the other between $SnMe_4$ and the support. The amount of $SnMe_4$ required for maximum metathesis activity in both the $SnMe_4$- and Re_2O_7-systems, is directly related to the maximum amount of active metathesis sites that can be formed between $SnMe_4$ and the support. It was further concluded that some of the $SnMe_4$ is lost during the reaction due to a useless reaction between the $SnMe_4$ and Si-bound OH-groups and that the active Sn-carbenes are probably formed via a reaction between the $SnMe_4$ and bridged OH-groups on the $SiO_2.Al_2O_3$. It was also found that inactive metathesis sites could not be reactivated by the addition of extra $SnMe_4$ and that the presence of $SnMe_4$ as cocatalyst in the Re_2O_7-system led to a decrease in metathesis activity during reactivation of the catalyst due to the deposition of SnO_2 on the catalyst system.

The reaction conditions whereby the $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-catalyst system reach its maximum metathesis activity can be summarized as follow:

1) Reaction temperature should not exceed 60 °C.
2) Low activation temperatures (about 500 °C) are required for maximum metathesis activity.

3) For both the $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$- and 2 % $PO_4^{3-}/SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-catalyst systems a minimum activation time is required. For the PO_4^{3-}-system this is about 1.5 to 2 h and for the $SnMe_4/SiO_2.Al_2O_3$-system about 4 h.

4) There is no difference in the metathesis activity as a result of activation in either N_2 or O_2.

5) The maximum metathesis activity is obtained by activating the catalyst for about 3 h in O_2 followed by 1 to 3 h in N_2.

Small amounts of the additives water, BuOH, HOAc, MeCOPr and BuOAc (< 2 %) added to the Re_2O_7-catalyst system increase the metathesis activity of the system while larger amounts (> 2 %) lead to permanent deactivation due to a reaction with the carbene structure. A higher IR stretching vibration of the C=O- and O-H-bonds of the different additives corresponds to a weaker deactivation of the catalyst system as the additive is less likely to break the C=O- or O-H-bond to react with the active metal carbene. This relationship is found true for C-C-chain lengths ≤ 4 but in the case of longer chain lengths sterical hindrance plays an important role in preventing the additive from reacting with the carbene.

BEDANKINGS

Ek wil graag die volgende persone en instansies bedank vir die bydrae wat hul gelewer het om die skryf van die proefskrif vir my moontlik te maak:

Prof. J.A.K. du Plessis, wat as hoofpromotor opgetree het en sonder wie se raad, leiding, geduld en onbaatsugtige hulp hierdie proefskrif nie moontlik sou gewees het nie.

Dr. H.C.M. Vosloo, wat as mede-promotor opgetree het en by wie ek tydig en ontydig aangeklop het vir hulp en raad.

SASOL vir die finansiële bystand met my studies en vir **Dr. De Haan** wat as mentor opgetree het en wie se nuwe idees en goeie kritiek so 'n belangrike bydrae tot die proefskrif gelewer het.

Dr. Fourie, vir die VAB-MS-analises, **Colin Read**, vir die opneem van die IR-spektra en **Caroline Freeman** vir die taalkundige versorging van die proefskrif.

Cornie van Sittert, vir haar belangstelling en goeie raad.

My **ouers** vir hul aanmoediging en opoffering waarsonder ek nooit so ver sou gekom het nie.

My man, **Herman**, vir sy hulp met die samestelling van die proefskrif en ook vir die ruimte wat hy my gelaat het, om my studies af te handel.

"Aan God alle eer"