

# Oligomerisasie van langerketting 1-alkene in die teenwoordigheid van $Cp_2MCl_2$ -metalloseen-, meer komplekse Zr-metalloseen- en tridentaat bis(imino)piridienyster(II)-katalisatorsisteme

Frans T.I. Marx, Esna Pieters, Hermanus C.M. Vosloo

Frans T.I. Marx, Esna Pieters, Hermanus C.M. Vosloo  
Navorsingsfokusarea vir Chemiese Hulpbronveredeling: Katalise- en Sintese-groep,  
Noordwes-Universiteit (Potchefstroomkampus)

## Opsomming

Die oligomerisasievermoë van 'n reeks  $Cp_2MCl_2$ -metalloseen- ( $Cp$  = siklopentadiëniel,  $\eta^5-C_5H_5$ ;  $M = Zr, Ti, Hf$  en  $Nb$ ), meer komplekse Zr-metalloseen- en tridentaat bis(imino)piridienyster(II)-katalisatorsisteme is ondersoek. Verskeie faktore wat die katalisatoraktiwiteit van die  $Cp_2MCl_2$ -metalloseen-katalisatorsisteme gedurende die omskakeling van 1-alkene kan beïnvloed, is nagegaan. Die faktore is: aktiveringstemperatuur ( $T_a$ ), aktiveringstyd ( $t_a$ ), reaksietemperatuur ( $T_r$ ), kokatalisatorkonsentrasie, die tipe oorgangsmetaal ( $M$ ) en die monomeerkonsentrasie ( $m_o$ ). Die temperatuur, die oorgangsmetaal en die kokatalisatorkonsentrasie het die reaksietempo en die graad van oligomerisasie dramaties beïnvloed. Die twee faktore wat die reaksietempo en graad van oligomerisasie dramaties beïnvloed het, naamlik die kokatalisatorkonsentrasie en die reaksietemperatuur ( $T_r$ ), is verder met die meer komplekse Zr-metalloseen- en tridentaat bis(imino)piridienyster(II)-katalisatorsisteme ondersoek. Uit die drie reekse katalisatore wat ondersoek is, is vier geïdentifiseer wat die hoogste aktiwiteit getoon het, en die potensiaal het om vir die dimerisasie van langerketting 1-alkene gebruik te kan word.

**Trefwoorde:** 1-alkene; gebrugte metallose; metalloseendichloriedkatalisator; metielaluminoksaan; oligomerisasie; yster(II)-katalisator

## Abstract

### Oligomerisation of longer chain 1-alkenes in the presence of $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$ -, more complex Zr-metallocene and tridentate bis(imino)pyridine iron(II) catalyst systems

1-alkenes represent a large part of the commercial market and since oligomers thereof are important intermediates for specialty chemicals, they warrant further study. Metallocene catalysts are a promising development, since metallocenes, such as  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (Cp = cyclopentadienyl), are easily obtainable. Examples of the oligomerisation of higher 1-alkenes are limited and there is a shortage of in-depth studies on these types of catalysts [3, 8–39]. It is also very apparent that only low MAO loadings lead to the formation of oligomers, and at higher loadings, polymerisation takes place [3, 18–29]. In an effort to increase the knowledge base of the oligomerisation of 1-alkenes a series of  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$ -catalysts (M = Zr (1), Ti (2), Hf (3) and Nb(4)), more complex Zr-metallocene (5 to 7) and tridentate bis(imino)pyridine iron(II) (8 to 11) catalyst systems was investigated (Figure 4). The specific aim was to determine the oligomerisation activity and selectivity of these catalysts in the presence of MAO as co-catalyst. Several factors can influence the catalyst activity during the conversion of 1-alkenes, namely activation temperature ( $T_a$ ), activation time ( $t_a$ ), reaction temperature ( $T_r$ ), co-catalyst concentration, the transition metal (M), and the monomer ( $m_o$ ) concentration. All these factors were investigated for the metallocene catalysts (1 to 4). The choice of ligand and bridging compound of the metallocene catalysts influenced the properties of the polymers obtained during reactions. The three more complex metallocene catalysts, 5 to 7, were investigated for their ability to oligomerise higher 1-alkenes. An important development in 1-alkene polymerisation catalysts was the discovery of the Group 8 iron catalysts, the so-called neutral tridentate bis(imino)pyridine iron(II) catalysts. Four catalysts of this type, 8 to 11, were identified for investigation of their activity with regard to the oligomerisation of higher chain 1-alkenes. Many factors can influence the catalyst activity during the conversion of 1-alkenes; in this study, only the reaction temperature ( $T_r$ ) and co-catalyst concentration were varied because they were found to be major factors in determining the catalytic activity. The activity of the catalysts and degree of oligomerisation (n) were investigated with regard to 1-heptene and 1-octene.

#### Investigation of the co-catalyst

The co-catalysts investigated were ethylaluminium dichloride (EADC) and methylaluminoxane (MAO) respectively. Under the influence of the MAO co-catalyst the activity of the catalyst is significantly higher when compared with the influence of EADC (Figure 5).

#### Activation of the $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ /MAO system

At lower activation temperatures a significantly lower catalyst activity is observed. At higher temperatures the activity starts to decrease from the optimum observed at 50 °C (Figure 6). In Figure 7 the influence of the activation time on the activity is shown. The influence of the activation time on the activity shows a gradual increase from 0 mins until the optimum is reached at 45 mins, whereafter the

activity starts to decrease. The optimum activation temperature of 50 °C and the optimum activation time of 45 mins were used in all the subsequent reactions.

### **Influence of the monomer concentration**

The  $m_0/M$  molar ratio variation investigated did not drastically affect the  $C_8$  conversion (Figure 8). The largest  $m_0/M$  molar ratio of 400 was used in all the subsequent reactions.

### **Influence of the co-catalyst concentration on the catalytic activity**

It was found that the transition metal has a significant influence on the observed activity (Table 1). All the catalysts showed a marked improvement in conversion as the co-catalyst concentration was increased. The following activity trend with regard to the various 1-alkenes can be reported for  $Cp_2MCl_2/MAO$  when the transition metal is varied:  $M = Zr$  (1) >  $Hf$  (3) >  $Ti$  (2) >  $Nb$  (4). In Table 2 the percentage  $C_7$  conversion at different MAO/M molar ratios for catalysts 5 to 11 is summarised. There is a clear increase in activity with an increase in co-catalyst concentration.

### **Influence of the co-catalyst concentration on the degree of oligomerisation**

The 4/MAO system always yielded only dimers, regardless of the MAO/M molar ratio used. At all MAO/M molar ratios the 1/MAO system yielded trace amounts of trimers, with the major product being dimers. The degree of oligomerisation for the 3/MAO and 4/MAO systems increased when the co-catalyst concentration was increased. It was further found that the degree of oligomerisation decreases as the 1-alkene chain length increases. The highest degree of oligomerisation for catalysts 5 to 11 with 1-heptene and 1-octene was investigated. Catalyst 5 yields mainly dimers, but trimers and tetramers also form. For catalyst 6, the highest degree of oligomerisation is trimerisation, but the main product is dimers in all cases. Catalyst 7 was not reactive with 1-heptene, but yielded hexamers and octamers with 1-octene. The product distribution when catalyst 7 was used was spread proportionally between the various oligomers formed. When the MAO/M molar ratio was increased, the highest degree of oligomerisation observed for catalysts 8 to 11 during reactions with 1-heptene and 1-octene was either dimers or trimers.

### **Influence of the transition metal on the reaction rate**

The reaction rate is given as the rate whereby the percentage 1-alkene decreases with time. These reaction rates were measured at the different MAO/M molar ratios; however, for the current discussion only the data for the MAO/M molar ratio of 10 is reported (Table 2). In general, the reaction rate increases in the order:  $M = Zr > Hf > Ti > Nb$ .

## Influence of the reaction temperature on catalyst activity and the highest degree of oligomerisation observed

The reaction temperature was varied from 0 to 140 °C in order to determine the optimum temperature for the conversion of 1-alkenes (Table 4). The optimum activation temperature for catalyst **1** to **11** was found at 50 °C. When the influence of the reaction temperature on the highest degree of oligomerisation observed is studied, the highest degree of oligomerisation observed for catalysts **1** to **4** varies from dimers to heptamers. Generally, when the reaction temperature is varied from 0 to 110 °C, a decrease in the degree of oligomerisation for catalysts **1** to **4** was observed. Catalysts **5** and **6** yield trimers at all temperatures investigated, but the main products are dimers. With 1-heptene, only small percentages of dimers were observed at 80 °C when catalyst **7** was used. The reactions of catalyst **7** with 1-octene showed products that were spread proportionally between the various oligomers formed. Catalysts **8** to **11** yielded mainly dimers, with only small percentages of trimers present in the product mixtures.

## Structure elucidation of the oligomers

A typical chromatogram of the oligomers formed from 1-octene using the catalyst systems **1** to **3** and **5** to **7** is illustrated in Figure 10. Catalyst systems **4** and **8** to **11** yielded only the dimer **22** and consequently its chromatogram is less complex, as illustrated in Figure 11. The oligomer mixture could not be separated successfully, but since **16a** was the major product, it was possible to elucidate the structure from NMR and MS analyses. The proposed structure of **16a** from the NMR analyses is 2-hexyl-1-decene (Table 5). The proposed structure for **16b** prepared with **7** is 7-methylpentadecane. The resonance signals are summarised in Table 6. NMR and MS analyses on the dimer product **22** formed exclusively by the catalyst systems **4** and **8** to **11** were conducted, and the proposed structure of **22** (Table 7) is 7-hexadecene. It is proposed that the formation of the dimeric products **16** and **22** occurs according to a metal hydride mechanism (Scheme 2) [3, 24, 40, 47, 57]. The catalytic cycle consists of a series of insertion and  $\beta$ -H-elimination steps that will repeat until all the alkene has been consumed, or until the active species decomposes. It is important to note, that formation of the metal-alkyl-species bounded to carbon-2 would inhibit the formation of the observed dimers.

## Conclusions

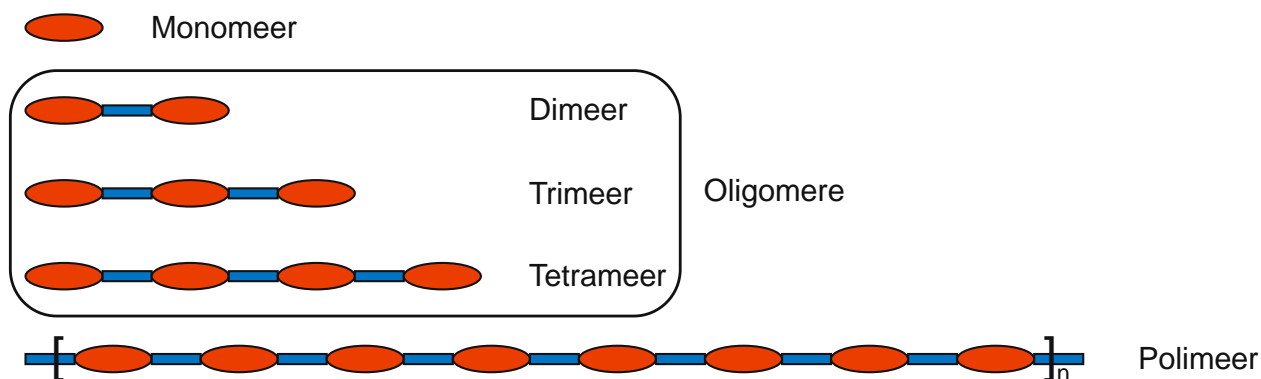
The activity of catalyst systems **1** to **7** decreases when the reaction temperature is raised to 110 °C, but increases with an increase in the MAO concentration. During the temperature increase, the length of the monomer seems to have a small influence on the activity of catalysts **1** to **4**, but a larger influence on the degree of oligomerisation. An increase in the MAO concentration does lead to an increase in the degree of oligomerisation observed. The activity of the reactions in the presence of metallocene catalysts with different transition metals differs significantly. Catalyst system **1** shows higher reaction rates as well as catalytic activity when compared with **2**, **3** and **4**. The activity of **2** and **3** is in the same order, but the degree of oligomerisation is affected significantly by the reaction conditions used. Similarly, the activity of catalysts **5** and **6** is in the same order. Catalyst system **4** yielded dimer products exclusively, but in

low yields. The activity of catalyst **7** is also low, but in contrast to the observations made with **4**, the degree of oligomerisation is high. At low co-catalyst loadings, the only iron(II) catalyst that showed promising results was **9**. The activity of **8**, **10** and **11** was very low and these systems were inactive in more than half the cases investigated. An increase in co-catalyst loading did increase the activity of the various catalyst systems. At lower temperatures, a gradual decrease in activity for catalysts **8** to **11** was observed. A gradual increase in the highest degree of oligomerisation by catalysts **8** to **11** was observed with an increase in co-catalyst concentration. The main oligomer products were dimers, regardless of the temperature used during reactions with catalysts **8** to **11**. Therefore, of the iron(II) catalysts investigated, only **9** is recommendable for the synthesis of dimeric oligomers. The low concentration of oligomers other than dimers when the catalyst systems **1**, **5** and **6** were used at 50 °C does suggest that these are the catalysts with the most potential for the synthesis of dimer oligomers.

**Keywords:** 1-alkene; bridged metallocenes; metallocene dichloride catalyst; methylaluminumoxane; oligomerization; iron(II)-complex

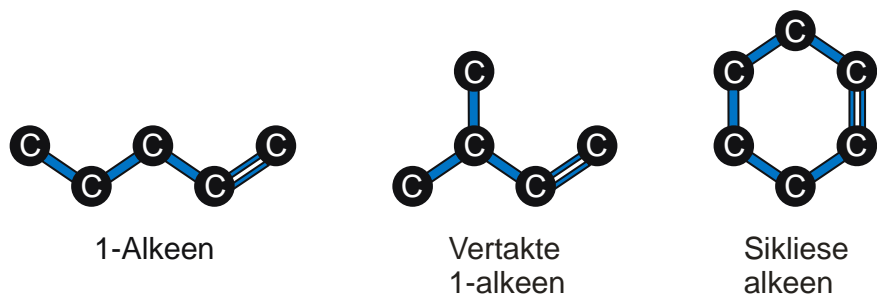
## Inleiding

Om die vervaardiging van nuwe produkte met chemiese reaksies te vergemaklik, word van verbindings met die naam van katalisatore gebruik gemaak. Katalisatore versnel die tempo van reaksies sonder om self in die proses opgebruik te word [1]. Anders gestel, alle reaksies benodig energie om plaas te vind; katalisatore verlaag die hoeveelheid energie wat nodig is, en gevolglik kan reaksies makliker en vinniger plaasvind [2]. Katalisatore word veral in die vervaardiging van polimere, die wetenskaplike naam vir plastieke, gebruik. Die Griekse herkoms van die woord *polimeer* (*poli-*, "baie" en *-meer*, "deel") dui die samestelling van polimere aan (Figuur 1). Soos die naam beskryf, is polimere uit 'n reeks herhalende klein molekules, bekend as monomere (*mono-*, "een" en *-meer*, "deel"), saamgestel [1]. 'n Tipiese polimeer mag uit honderde of duisende monomere saamgestel wees om 'n hoë-molekulêre-gewig-produk te lewer – die massa word bepaal deur die gewigte van die onderskeie monomere bymekaar te tel [2]. Oligomere (*oligo-*, "'n paar" en *-meer*, "deel") is verbindings wat 'n verband met polimere toon [1]. Oligomere beskik oor intermediêre molekulêre gewigte, weens die voorkoms van slegs enkele monomere in die samestelling van die verbindings [1]. Die Griekse voorvoegsels *di-*, *tri-*, *tetra-*, ens. word gebruik om die aantal monomeereenhede wat in 'n oligomeer voorkom aan te dui (Figuur 1). In teenstelling met polimere word die eienskappe van oligomere sterk beïnvloed indien een of meer van die monomere vanuit die struktuur verwyder word [1].



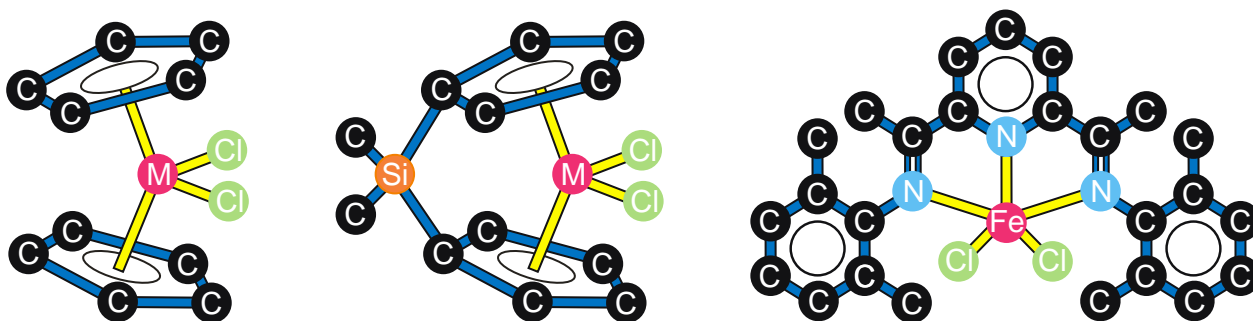
**Figuur 1.** 'n Vereenvoudigde voorstelling om die verskil tussen 'n monomeer, oligomeer en 'n polimeer te illustreer. Die waarde van “n” mag in die honderde of duisende wees. Die blou blokkies verteenwoordig die bindings tussen die onderskeie monomere.

Die oligomere van 1-alkene is belangrike boustene vir spesialiteitschemikalieë en maak gevolglik 'n groot deel van die kommersiële mark uit [3]. 1-alkene verwys spesifiek na vertakte of onvertakte koolwaterstofverbindings (saamgestel uit koolstof- en waterstof-atome) wat oor een terminale koolstof-koolstof-dubbelbinding beskik (Figuur 2) [1]. Die grootste industriële vervaardiger van 1-alkene in Suid-Afrika is Sasol. Sedert 1955 gebruik Sasol die unieke, selfontwikkelde, gemodifiseerde Fischer Tropsch-proses, die sogenaamde Synthol-proses, om deur middel van die vergassing van steenkool 'n wye verskeidenheid produkte, soos brandstof, ammoniak en kunsmis, te vervaardig [4]. Die Fisher Tropsch-proses behels die omskakeling van 'n koolstofmonoksied- en waterstofgasmengsel na vloeibare koolwaterstowwe deur van 'n katalisator gebruik te maak [4, 5]. Ongeveer twee miljoen ton 1-alken (koolstofgetal twee ( $C_2$ ) tot koolstofgetal tien ( $C_{10}$ )) word jaarliks deur die Fischer Tropsch-proses opgelewer [3]. Tans word ongeveer een derde van die koolwaterstofprodukte vir die petrochemiese industrie herwin en die ander twee derdes word na vloeibare brandstowwe omgeskakel [6]. Gedurende die 1990's het Suid-Afrika na vore getree as 'n wêreld-rolspeler in die petrochemiese bedryf toe Sasol hulle werksaamhede gediversifiseer het om die isolering en verspreiding van lineêre 1-alkene as deel van hulle produkportefeulje te bied [6]. Alkene, spesifiek eteen ( $C_2$ ), propen ( $C_3$ ) en die butene ( $C_4$ ), vorm die basiese boustene van die petrochemiese industrie [7]. Hierdie alkene is gereedelik beskikbaar, goedkoop en reaktief, en word maklik in 'n wye verskeidenheid bruikbare produkte omskep. Gedurende die afgelope twee dekades het die belangrikheid van langer, lineêre 1-alkene ( $C_6$  tot  $C_{20}$ ) geweldig toegeneem weens die bruikbaarheid daarvan in die vervaardiging van bioafbreekbare reinigingsmiddels, nuwe polimeerprodukte, smeermiddels en ander industrieel bruikbare chemikalieë [7]. Ten spyte van die bruikbaarheid van die langer 1-alkene is voorbeelde van die oligomerisasie hiervan beperk [3, 8–39]. Die verdere ondersoek na die vervaardiging van oligomere vanaf 1-alkene deur van 'n katalisator gebruik te maak is om die voorgaande twee redes geregverdig.



**Figuur 2.** 'n Vereenvoudigde voorstelling van 'n 1-alkeen, 'n vertakte 1-alkeen en 'n sikliese alkeen. Die aantal koolstofatome (die koolstofgetal) in die alkeenverbindings mag enige heelgetalwaarde wees. Die waterstofatome is vir duidelikheid uit die skets weggelaat.

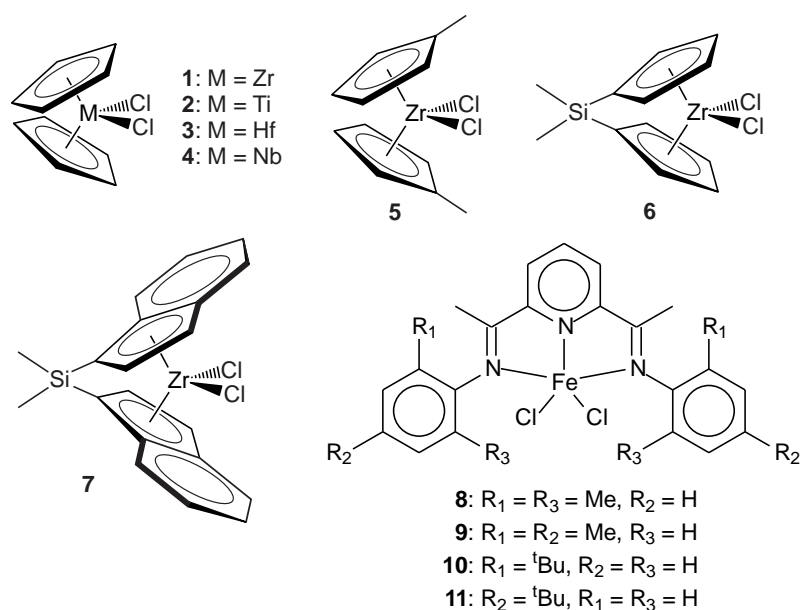
Die vroeë enkelsetelkatalisatore (katalisatore wat slegs 'n enkele metaalatom bevat), die sogenaamde metalloseenkatalisatore (Figuur 3), is alreeds vanaf 1957 bekend. Die metalloseenkatalisatore het in kombinasie met 'n kokatalisator lae aktiwiteit vir eteenpolimerisasie getoon en was glad nie in staat om die langer 1-alkene te polimeriseer nie [40]. 'n Kokatalisator is 'n verbinding wat op 'n medewerkende wyse met die katalisator tot die versnelling van die tempo van reaksies bydra en die kombinasie word as 'n katalisatorsisteam beskryf [1]. 'n Kokatalisator kan soos 'n perdesaal beskou word: alhoewel die perdesaal sonder die saal gery kan word, word die proses vir die ruiter deur die saal vergemaklik. Soortgelyk word die werkverrigting van 'n katalisator tydens die sintese van polimere en oligomere deur 'n kokatalisator vergemaklik. Daar is toevallig in 1975 ontdek dat spoorhoeveelhede water die aktiwiteit van een van die metalloseenkatalisatorsisteme verhoog [40]. Voorts het die chemici Sinn en Kaminsky in 1980 [41] die beheerde sintese van die uiters aktiewe kokatalisator metielaluminoksaan (MAO) uitgevoer. Die kokatalisator, MAO, is in staat om verskeie metalloseenkatalisatore vir die polimerisasie van feitlik enige 1-alkeen, asook verskeie sikliese alkene, te aktiveer. Die aktiwiteit van hierdie katalisatorsisteme is ongelukkig heelwat laer ten opsigte van die polimerisasie van alkene langer as eteen [40].



**Figuur 3.** 'n Vereenvoudigde voorstelling van 'n eenvoudige (links) en 'n gebrugde (middel) metalloseenkatalisator asook 'n vyfkoördinaat-ysterkatalisator (regs). Die ligande is (met geelgekleurde bindings) aan die sentrale metaalatom (magentagekleurde sirkels) geheg. Die waterstofatome is vir duidelikheid uitgelaat.

Deurbrake tussen 1982 en 1984 was die waarneming van die effek wat verskillende ligande op die metalosene se werkverrigtingsvermoë tydens polimerisasie kan teweegbring [42, 43] en die ontdekking dat gebrugde metalloseenkatalisatore (Figuur 3) die 1-alkene op 'n beheerde wyse in polimere omskakel [44, 45]. 'n Ligand is die atome of groepe atome wat aan 'n sentrale metaalatom geheg is [1]. Merkwaardig van die metalloseensisteme is die waarneming dat die struktuur van die metalloseen die struktuur van die polimeerproduk bepaal [46]. Kommersiële ontginning van hierdie sisteme het weens die geweldig hoë koste van metalloseenkatalisatore en onduidelikheid rondom die struktuur en rol van die kokatalisatore nie groot aftrek gekry nie [47, 48]. 'n Belangrike bydrae tot die groeiende aantal hoogs aktiewe niemetalloseenpolimerisasiekatalisatore is die yster(II)-katalisatore wat gebaseer is op 'n vyfkoördinaat-ystersentrum wat deur 'n neutrale tridentaat 2,6-bis(imino)piridienligand ondersteun word (Figuur 3) [49–51]. Die aktiwiteit van die yster(II)/MAO-katalisatorsisteme is gelykstaande aan, en in sommige gevalle selfs hoër as, dié van metalloseenkatalisatorsisteme onder dieselfde reaksietoestande [49, 52]. Die beskikbaarheid en lae koste van hierdie katalisatore maak die ondersoek daarvan baie aantreklik [49].

Voorts is gevind dat slegs lae MAO-ladings tot die vorming van oligomere lei, en by hoër ladings vind polimerisasie plaas [3, 18–29]. Alhoewel die verskynsel al vir dekades bekend is, is nog geen deurslaggewende studie wat die metalloseenkatalisatore ( $Cp_2MCl_2$ ), meer komplekse/gebrugde Zr-metalloseen- en tridentaat bis(imino)piridienyster(II)-katalisatorsisteme met mekaar vergelyk, al gepubliseer nie. In 'n poging om die kundigheidsbasis van die oligomerisering van 1-alkene uit te brei, is 'n reeks van die  $Cp_2MCl_2$ - ( $M = Zr$  (1),  $Ti$  (2),  $Hf$  (3) en  $Nb$ (4)), meer komplekse/gebrugde Zr-metalloseen- (5 tot 7) en tridentaat bis(imino)piridienyster(II)-katalisatorsisteme (8 tot 11) ondersoek (Figuur 4).



**Figuur 4.** Die katalisatore wat in hierdie studie ondersoek is.



Daar is uitdruklik gepoog om die oligomerisasie-aktiwiteit en -selektiwiteit van hierdie katalisatore in die teenwoordigheid van MAO as kokatalisator te bepaal. Verskeie faktore wat potensieel die oligomeerstruktuur en die graad van oligomerisasie kan beïnvloed, naamlik aktiveringstemperatuur ( $T_a$ ), aktiveringstyd ( $t_a$ ), reaksietemperatuur ( $T_r$ ), kokatalisatorkonsentrasie, die tipe oorgangsmetaal (M) en die monomeerkonsentrasie ( $m_o$ ), is met die reeks  $Cp_2MCl_2$ -katalisatorsisteme ondersoek om sodoende die verloop van die reaksie te optimaliseer. Na afloop van die optimalisering is twee faktore wat die reaksietempo en graad van oligomerisasie dramaties beïnvloed het, naamlik kokatalisatorkonsentrasie en reaksietemperatuur, verder met die meer komplekse/gebrugde Zr-metalloseen- en tridentaats bis(imino)piridienyster(II)-katalisatorsisteme ondersoek.

## Eksperimenteel

### Algemene prosedures

Die metalloseendichloriedkatalisatore (**1**, **2**, **3**, en **4**) (Aldrich), bis(metielsiklopentadiëniel)sirkoniumdichloried (Aldrich) (**5**), [dimetielbis(siklopentadiëniel)siliel]sirkoniumdichloried (Strem) (**6**) en rac-dimetielsilielbis(1-indeniël)sirkoniumdichloried (Strem) (**7**) en metielaluminoksaan (Aldrich) is sonder verdere suiwing gebruik. Die metielaluminoksaankonsentrasie is voor gebruik bepaal deur die metode van Deetlefs te volg [53] en die yster(II)-katalisatore (**8**, **9**, **10**, en **11**) is volgens die metode beskryf deur Britovsek *et al.* [49] berei. Die volledige beskrywing van die metodes kan in die bykomende inligting gevind word. 1,2-dichloorbenseen is oor fosfor(V)oksied gedroog, waarna dit op 3 Å-molekulêre siwwe onder stikstof geberg is. 1-hekseen ( $C_6$ ) en 1-dekeen ( $C_{10}$ ) is oor natriumhidried (NaH) gedroog, waarna dit op 3 Å-molekulêre siwwe geberg is. 1-hepteen ( $C_7$ ), 1-okteen ( $C_8$ ), 1-noneen ( $C_9$ ) en 1-undekeen ( $C_{11}$ ) is voor gebruik vir 24 uur op 3 Å-molekulêre siwwe gedroog. Geen verderde suiwing is op enige van die 1-alkene toegepas om addisionele onsuiverhede te verwyder nie. Alle polimerisasiereaksies is in glas-Supelco-minireaktore uitgevoer. Elke minireaktor is van 'n teflon-Supelco-Mininertklep® met 'n silikonseptum voorsien om die inerte stikstofatmosfeer tydens die samestelling van die reaksiemengsel en die onttrekking van die monster te handhaaf. Gekalibreerde spuite is gebruik om vloeistowwe na die reaktor oor te plaas. Alle reaksies is minstens drie maal uitgevoer of totdat herhaalbare resultate verkry is.

### Oligomerisasiereaksies

Die prosedures van die oligomerisasiereaksies is gedeeltelik op werk wat deur Christoffers *et al.* [18] uitgevoer is, gebaseer. Die metalloseenkatalisatore is onder 'n stikstofatmosfeer hanteer, deur die reaktor met stikstof te spoel, die katalisator in die reaktor te plaas en dan die reaktor met 'n Mininertklep® te seël voordat die katalisator afgeweg is. Die prosedure is herhaal totdat die verlangde massa verkry is. 1,2-dichloorbenseen (1 mL) is met 'n gekalibreerde spuit wat met stikstof gespoel is, bygevoeg. 1,2-dichloorbenseen is as oplosmiddel en as interne standaard (IS) vir gaschromatografiese analises gebruik. Die kokatalisator is vervolgens met behulp van 'n gekalibreerde spuit wat met stikstof gespoel is, bygevoeg. 'n Gespesifiseerde tyd is vir die aktivering van die katalisatorkompleks toegelaat. Die

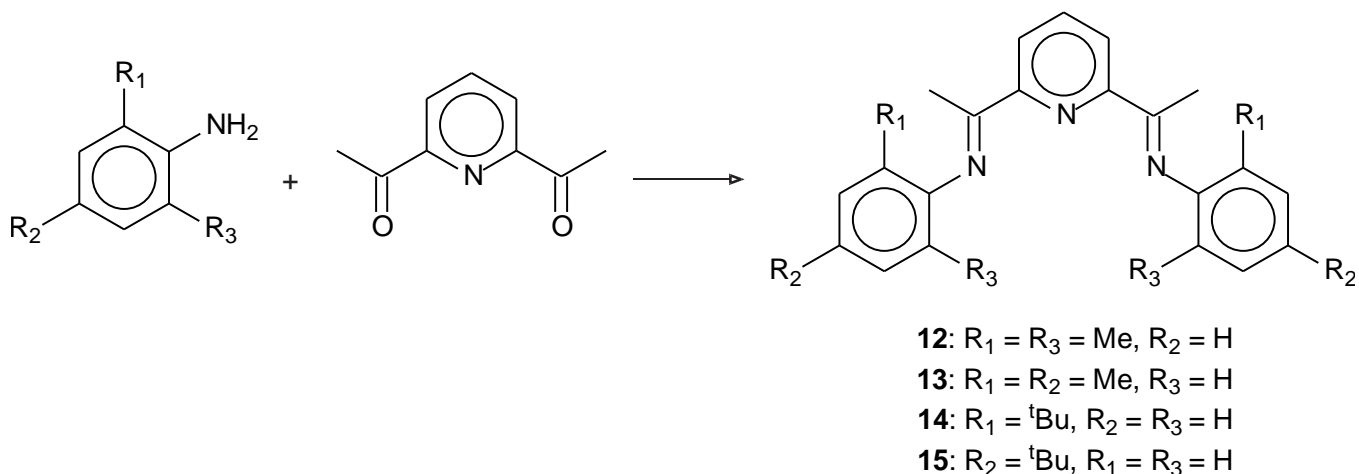
1-alkeenmonomeer is laastens met behulp van 'n gekalibreerde spuit bygevoeg en die reaksie is by die verlange toestande uitgevoer. Die totale reaksievolume, na aanleiding van die kokatalisatorkonsentrasie en die 1-alkeen wat in die ondersoek gebruik is, wissel tussen 3 en 5 mL. Sodra die 1-alkeen bygevoeg is, en na 'n gespesifiseerde tyd en/of na die voltooiing van die reaksie, is 0,2 mL van die reaksiemengsel uit die reaktor onttrek. Vervolgens is 'n mikrohoeveelheid water by die monster gevoeg om die katalisator te termineer. Die persentasie 1-alkeenomsetting en oligomeervorming is gaschromatografies bepaal. Alle reaksies is minstens drie maal uitgevoer of totdat herhaalbare resultate verkry is.

## Karakterisering

Gaschromatografiese analyses is op 'n Carlo Erba-4100-gaschromatograaf, gekoppel aan 'n SP 4270-integreerder, uitgevoer. 'n Kapillêre, MXT-1-staalkolom (100% kruisgebiede dimetielsiloksaan) van 15 m x 0,28 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ -filmdikte is gebruik. Die responsfaktor (rf), gebaseer op volumehoeveelhede, is ten opsigte van die interne standaard (1,2-dichloorbenseen) bereken. Vir elk van die reaksies is 'n massabalans bereken.  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -KMR en DEPT-spektra van die onderskeie monsters is op 'n Varian Gemini 300 KMR-spektrometer opgeneem. MS-spektra is met behulp van 'n VG Micromass 70-70E dubbelfokuserende magneetsektorspektrometer, gekoppel aan 'n VG Micromass 11-250J-datasistiem, verkry.

## Sintese van die yster(II)-katalisatore (8 tot 11)

Die sinteseroete van die ligande (**12** tot **15**) wat gebruik is om katalisatore **8** tot **11** te sintetiseer, word in Skema 1 uitgebeeld. Die sintesemetodes van hierdie ligande en katalisatore is alreeds vantevore gerapporteer [49, 50, 54, 55]. Die gesintetiseerde katalisatore se spektra het met die gerapporteerde spektra ooreengestem. Die volledige sintesemetodes, asook die  $^1\text{H}$ - en  $^{13}\text{C}$ -KMR-spektra van die ligande en katalisatore, kan in die bykomende inligting gevind word.



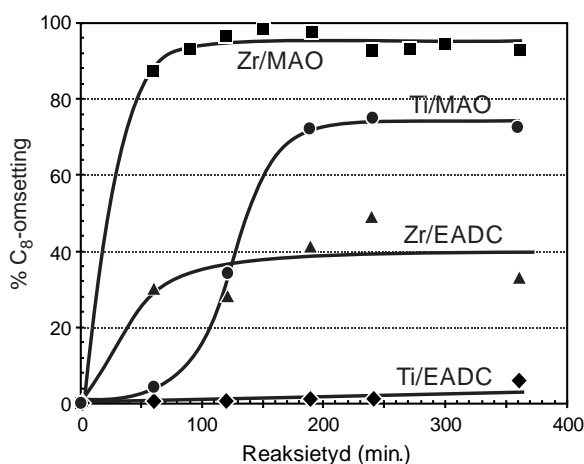
**Skema 1:** Sintese van ligande **12** tot **15** wat gebruik is om katalisatore **8** tot **11** te sintetiseer

## Resultate en bespreking

Verskeie faktore bepaal die omsetting van 1-alkene. Die aktiveringstemperatuur ( $T_a$ ), aktiveringstyd ( $t_a$ ), reaksietemperatuur ( $T_r$ ), kokatalisatorkonsentrasie, die oorgangsmetaal (M), en die monomeerkonsentrasie ( $m_o$ ) kan die katalisatoraktiwiteit beïnvloed. Al hierdie faktore is vir die metalloseenkatalisatore **1** tot **4** ondersoek en word dienooreenkomstig aangebied. Die ligande en brugverbindinge van die metalloseenkatalisatore beïnvloed die eienskappe van die polimere wat tydens reaksies verkry word. Die meer komplekse Zr-metalloseen- (**5** tot **7**) en tridentaats bis(imino)piridienyster(II)-katalisatorsisteme (**8** tot **11**) is ondersoek vir hul vermoë om 1-alkene te oligomeriseer. Die reaksietemperatuur ( $T_r$ ) en kokatalisatorkonsentrasie is gevarieer om die katalisatoraktiwiteit en graad van oligomerisasie ( $n$ ) van katalisatore **5** tot **11** aan die hand van die omsetting van 1-hepteen en 1-okteen te ondersoek.

## Ondersoek van die kokatalisator

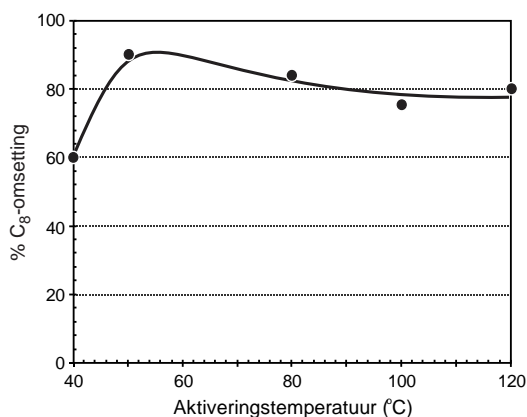
Die kokatalisatore wat ondersoek is, is onderskeidelik etielaluminiumdichloried (EADC) en metielaluminoksaan (MAO). Figuur 5 toon 'n vergelyking tussen die  $Cp_2MCl_2/MAO$ - en  $Cp_2MCl_2/EADC$ -katalisatorsisteme (M = Zr (**1**), Ti (**2**)). Die kokatalisatorvariasie is ondersoek deur die willekeurige besluit te neem om die twee katalisatorsisteme en 1-okteen as verteenwoordigend van al die 1-alkene en katalisatorsisteme te beskou. Die invloed van MAO as kokatalisator op die aktiwiteit van **1** is sodanig dat die reaksietempo heelwat hoër as in die teenwoordigheid van EADC is. **1/MAO** lewer 'n *ca.* 96%  $C_8$ -omsetting (omsettingsgetal ("turnover number", TON) = 370) en **2/MAO** 'n omsetting van *ca.* 72% (TON = 290) na 360 min. Ter vergelyking is daar vir **1/EADC** 'n *ca.* 40%  $C_8$ -omsetting (TON = 132) en vir **2/EADC** 'n lae omsetting van *ca.* 5% (TON = 24) na 360 min. waargeneem. Uit die bostaande ondersoek is dit duidelik dat die katalisatorsisteme 'n hoër omset toon as MAO as die kokatalisator gebruik word. In al die opvolgende ondersoeke is MAO as die kokatalisator gebruik.



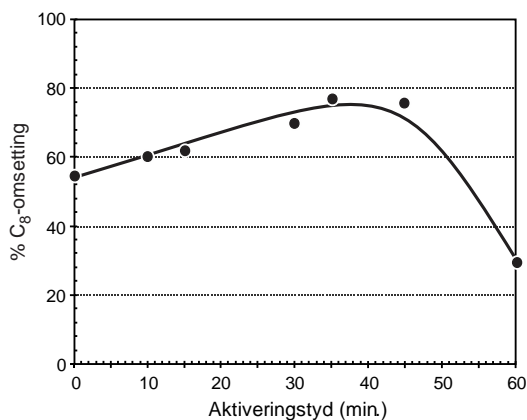
**Figuur 5.** Die invloed van die kokatalisator op die aktiwiteit van die  $Cp_2MCl_2$ -katalisatorsisteme (M = Zr (**1**), Ti (**2**)) [ $M:MAO:C_n = 1:10:400$ ;  $T_a = 40$  °C;  $t_a = 15$  min.;  $T_r = 40$  °C].

## Aktivering van die $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ -sisteem

In Figuur 6 word 'n vergelyking tussen die persentasie  $\text{C}_8$ -omsetting na 240 min. by verskillende aktiveringstemperature getref. Weer eens is die willekeurige besluit geneem om katalisator **1** en 1-okteen as verteenwoordigend vir al die 1-alkene en katalisatorsisteme te beskou. By 'n laer aktiveringstemperatuur ( $40\text{ }^\circ\text{C}$ ),  $\text{TON} = 240$  is die katalisatoraktiwiteit ook laer. By hoër aktiveringstemperature ( $80\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{TON} = 336$ ;  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{TON} = 300$ ; en  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{TON} = 320$ ) neem die katalisatoraktiwiteit af vanaf die optimale omsetting wat by  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{TON} = 360$  waargeneem word. Die optimale aktiveringstemperatuur van  $50\text{ }^\circ\text{C}$  is in die verdere ondersoek gebruik. Figuur 7 illustreer die invloed van die aktiveringstyd op die aktiwiteit van die **1**/MAO-katalisatorsisteem. 'n Geleidelike toename in aktiwiteit word vanaf 0 min. tot 'n optimale aktiveringstyd van 45 min. waargeneem, waarna die aktiwiteit begin afneem. Die optimale aktiveringstyd van 45 min. is in die verdere ondersoek gebruik.



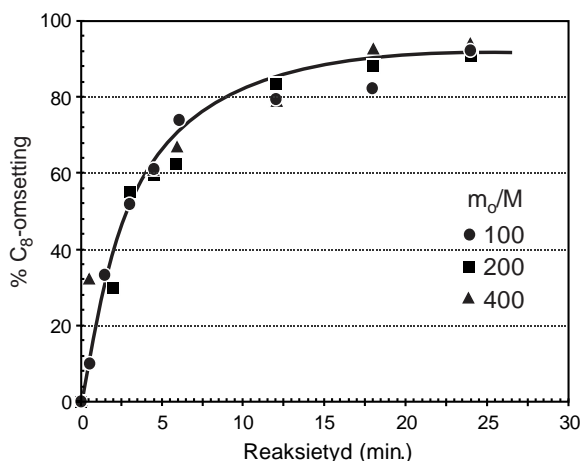
**Figuur 6.** Die invloed van die aktiveringstemperatuur op die aktiwiteit van die **1**/MAO-katalisatorsisteem [ $\text{Zr}:\text{MAO}:\text{C}_n = 1:10:400$ ;  $t_a = 15\text{ min.}$ ;  $T_r = 40\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 240\text{ min.}$ ].



**Figuur 7.** Die invloed van die aktiveringstyd op die aktiwiteit van die **1**/MAO-katalisatorsisteem [ $\text{Zr}:\text{MAO}:\text{C}_n = 1:10:400$ ;  $t_a = 15\text{ min.}$ ;  $T_r = 40\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 240\text{ min.}$ ].

### Invloed van die monomeerkonsentrasie

Figuur 8 illustreer die invloed van die  $m_o/M$ -molverhouding op die persentasie  $C_8$ -omsetting in die teenwoordigheid van 1/MAO; weer eens word dit as verteenwoordigend beskou. 'n Variasie in die  $m_o/M$ -molverhouding het nie 'n drastiese invloed op die  $C_8$ -omsetting gehad nie. 'n Gemiddelde persentasie  $C_8$ -omsetting van ca. 90% na 240 min. is by al drie die monomeerkonsentrasies wat ondersoek is, waargeneem. Die grootste  $m_o/M$ -molverhouding van 400 is verder gebruik vir reaksies wat in hierdie ondersoek uitgevoer is.



**Figuur 8.** Die invloed van die monomeerkonsentrasie op die aktiwiteit van die 1/MAO-katalisatorsisteem [ $Zr:MAO = 1:10$ ;  $T_a = 50\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t_a = 15\text{ min.}$ ;  $T_r = 40\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 240\text{ min.}$ ].

### Invloed van die kokatalisatorkonsentrasie op die katalitiese aktiwiteit

Die katalitiese aktiwiteit van  $Cp_2MCl_2/MAO$  ( $M = Zr$  (1),  $Ti$  (2),  $Hf$  (3),  $Nb$ (4)) is vir die oligomerisasie van langer 1-alkene ( $C_6$  tot  $C_{11}$ ) by verskillende kokatalisatorkonsentrasies ( $MAO/M = 1, 5, 10$  of  $20$ ) nagegaan. By 'n  $MAO/M$ -molverhouding van 1 ( $T_r = 50\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_a = 50\text{ }^\circ\text{C}$  vir 45 min.) word geen reaksie vir die oligomerisasie van  $C_6$  tot  $C_{11}$  waargeneem nie.

In Tabel 1 word die resultate vir 'n  $MAO/M$ -molverhouding van 5, wat gebruik is om die persentasie 1-alken omgeskakel ( $C_6$  tot  $C_{11}$ ) deur  $Cp_2MCl_2/MAO$  ( $M = Zr$  (1),  $Ti$  (2),  $Hf$  (3),  $Nb$ (4)), weergegee. By hierdie betreklik lae  $MAO/M$ -molverhouding word katalitiese aktiwiteit vir die meeste katalisatorsisteme waargeneem. Dit is ook duidelik dat die oorgangsmetaal 'n merkwaardige invloed op die waargenome aktiwiteit het. Die 1/MAO-katalisatorsisteem vertoon die hoogste persentasie 1-alkenomsetting in vergelyking met die ander katalisatorsisteme. Omsettings van 60 tot 90% na agt uur word vir die verskillende 1-alkene wat ondersoek is, waargeneem. Die 3/MAO-katalisatorsisteem het swakker as die eersgenoemde sisteem vertoon. 'n 18%  $C_6$ -omsetting is waargeneem na agt uur, waar geen aktiwiteit met  $C_9$  waargeneem is nie, en slegs  $C_8$  'n gunstige omsetting (80%) vertoon het. Die  $C_6$ -omsetting met die 2/MAO-katalisatorsisteem was ook laag (16%, 8 uur), terwyl die beste omsetting

met C<sub>8</sub> (42%, 8 uur) waargeneem is, en C<sub>9</sub> 'n laer omsetting (10%, 8 uur) vertoon het. Die katalitiese aktiwiteit van die 4/MAO-katalisatorsisteme met die verskillende 1-alkene was die laagste (C<sub>6</sub>: 5%, 8 uur; C<sub>8</sub>: 35%, 8 uur; C<sub>9</sub>: geen reaksie).

**Tabel 1.** Die invloed van die oorgangsmetaal (M) op die aktiwiteit van die Cp<sub>2</sub>MCl<sub>2</sub>/MAO-katalisatorsisteme met die verskillende 1-alkene en M/MAO-molverhoudings [M:MAO<sub>n</sub>:C<sub>n</sub> = 1:MAO<sub>n</sub>:400; T<sub>a</sub> = 50 °C, t<sub>a</sub> = 45 min.; T<sub>r</sub> = 50°C, t = 8 uur, MAO<sub>n</sub> = 5, 10 of 20].

Katalisator	Alkeen	M/MAO = 5		M/MAO = 10		M/MAO = 20	
		% C <sub>n</sub> - omsetting	TON	% C <sub>n</sub> - omsetting	TON	% C <sub>n</sub> - omsetting	TON
1 (Zr)	C <sub>6</sub>	60	240	90	360	95	380
2 (Ti)		10	40	20	80	58	232
3 (Hf)		17	68	40	160	73	292
4 (Nb)		3	12	19	76	45	180
1 (Zr)	C <sub>7</sub>	-	-	95	380	90	360
2 (Ti)		-	-	30	120	75	300
3 (Hf)		-	-	38	152	80	320
4 (Nb)		-	-	5	20	62	248
1 (Zr)	C <sub>8</sub>	80	320	95	380	90	360
2 (Ti)		45	180	45	180	65	260
3 (Hf)		80	320	55	220	75	300
4 (Nb)		30	120	20	80	50	200
1 (Zr)	C <sub>9</sub>	70	280	90	360	95	380
2 (Ti)		10	40	35	140	79	316
3 (Hf)		-	-	60	240	78	312
4 (Nb)		-	-	21	84	35	140
1 (Zr)	C <sub>10</sub>	90	360	90	360	90	360
2 (Ti)		-	-	20	80	23	92
3 (Hf)		-	-	20	80	34	136
4 (Nb)		-	-	10	40	52	208
1 (Zr)	C <sub>11</sub>	-	-	90	360	-	-
2 (Ti)		-	-	20	80	-	-
3 (Hf)		-	-	40	160	-	-
4 (Nb)		-	-	7	28	-	-

Geen van die katalisatorsisteme het enige aktiwiteit met C<sub>7</sub> by hierdie lae MAO/M-molverhouding vertoon nie. Die 1-hepteen is voor gebruik vir 24 uur op 3 Å-molekulêre siwwe gedroog en geen verderde suiwing is toegepas om enige addisionele onsuiverhede te verwyder nie. Die voorkoms van addisionele onsuiverhede kan 'n moontlike verklaring vir hierdie afwesige aktiwiteit gee. Die kokatalisator-konsentrasie is juis gevarieer om die laagste MAO/M-molverhouding te identifiseer wat tot die oligomerisasie van al die verskillende 1-alkene sal lei. Die resultaat bevestig dat die kokatalisator-konsentrasie 'n groot invloed op die aktiwiteit van die verskillende katalisatorsisteme sal hê. Indien die oligomerisasie van 1-alkene met hierdie katalisatorsisteme op 'n industriële skaal toegepas

word, kan variasie in die suiwerheid van die 1-alkene 'n dramatiese invloed op die produkopbrengs by lae MAO/M-molverhoudings hê. Die lae aktiwiteit van  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2/\text{MAO}$ -katalisatorsisteme ( $\text{M} = \text{Ti}$  (2), Hf (3) en Nb(4)) met die meeste van die ander 1-alkene het gelei tot die besluit om nie  $\text{C}_{10}$  by die lae MAO/M-verhouding te toets nie. Die volgende aktiwiteitstendens ten opsigte van die verskillende 1-alkene kan vir die verskillende  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2/\text{MAO}$ -katalisatorsisteme,  $\text{M} = \text{Zr}$  (1) > Hf (3) > Ti (2) > Nb (4), gerapporteer word.

Indien die MAO/M-molverhouding na 10 (Tabel 1) verhoog word, vertoon die 1/MAO-katalisatorsisteme die hoogste 1-alkenomissettings (90 tot 95% in 8 uur) vir al die alkene wat ondersoek is ( $\text{C}_6$  tot  $\text{C}_{11}$ ). Die 3/MAO-katalisatorsisteme het swakker vertoon met omsettings van 20 tot 60% in agt ure. Die 2/MAO-katalisatorsisteme het omsettings van 20 tot 40% vertoon, terwyl die 4/MAO-katalisatorsisteme die laagste aktiwiteit, met omsettings van 5 tot 22%, vertoon het.

Laastens is die MAO/M-molverhouding tot 20 (Tabel 1) verhoog. Die gemiddelde omsetting van 93% vir die 1-alkene ( $\text{C}_6$  tot  $\text{C}_{10}$ ), wat met die 1/MAO-katalisatorsisteme getoets is, was baie soortgelyk aan die omsettings wat met 'n MAO/M-molverhouding van 10 waargeneem is. Die 3/MAO-katalisatorsisteme het hoër omsettings (73 tot 80% vir  $\text{C}_6$  tot  $\text{C}_9$  in 8 uur) met 'n toename in die kokatalisatorkonsentrasie vertoon. Slegs die omsetting van  $\text{C}_{10}$  was steeds laag, nl. 34% in agt ure. Die 2/MAO-katalisatorsisteme het ook 'n verbetering in omsetting (58 tot 79% vir  $\text{C}_6$  tot  $\text{C}_9$  in 8 uur) vertoon; die  $\text{C}_{10}$ -omsetting van 23% in agt uur was die laagste. Die 4/MAO-katalisatorsisteme het dieselfde tendens as die bogenoemde katalisatorsisteme gevolg; die omsetting het verbeter (48 tot 60% vir  $\text{C}_6$  tot  $\text{C}_8$  in 8 uur). Die  $\text{C}_9$ -omsettings was die laagste met 35% in agt uur, terwyl die  $\text{C}_{10}$ -omsetting 52% in agt uur was. 'n Identiese aktiwiteitstendens (1 (Zr) > 3 (Hf) > 2 (Ti) > 4 (Nb)) aan dié waargeneem by 'n MAO/M-molverhouding van 10 is by 'n verhouding van 20 waargeneem as die metaal gevarieer word.

Vervolgens is die invloed van die kokatalisatorkonsentrasie op die katalisatoraktiwiteit van katalisatore 5 tot 11 aan die hand van die omsetting van 1-hepteen en 1-okteen ondersoek. Die waargenome variasie in aktiwiteit van hierdie 1-alkene met katalisatore 1 tot 4 het die keuse as modelsubstrate vir die opvolgende ondersoek bekragtig. In Tabel 2 is die molpersentasie  $\text{C}_7$ - en  $\text{C}_8$ -omsetting by verskillende MAO/M-molverhoudings vir katalisatore 5 tot 11 saamgevat. Daar is 'n duidelike toename in aktiwiteit met 'n toename in kokatalisatorkonsentrasie. Na agt uur lewer 5 'n ca. 70%  $\text{C}_7$ -omsetting by 'n MAO/M-molverhouding van 10 en 'n ca. 90% omsetting by 'n molverhouding van 20. Katalisator 6 is effens meer aktief as 5 en lewer 'n ca. 91%  $\text{C}_7$ -omsetting na agt ure by molverhoudings van onderskeidelik 10 en 20. Beide 5 en 6 is by 'n MAO/M-molverhouding van 5 onaktief. Katalisator 7 is slegs by 'n MAO/M-molverhouding van 10 ondersoek. Die lae molpersentasie  $\text{C}_7$ -omsetting (~5%) deur 7, asook die hoë koste van die katalisator, het gelei tot die besluit om nie die katalisator vir enige verdere oligomerisasiereaksies met 1-hepteen te ondersoek nie. Katalisatorsisteme 9 is die aktiefste van die yster(II)-katalisatore wat ondersoek is. Die  $\text{C}_7$ -omsetting neem toe van ca. 0 tot 85% met 'n toename in die MAO/M-molverhouding van 10 tot 40. Katalisator 8 is onaktief by al die MAO/M-molverhoudings

wat ondersoek is. Katalisator **10** is ook onaktief by 'n molverhouding van 10, maar by 'n verhouding van 20 word 'n *ca.* 15% C<sub>7</sub>-omsetting na agt uur waargeneem. By MAO/M-molverhoudings van 25 en 40 lewer katalisator **10** 'n *ca.* 40% C<sub>7</sub>-omsetting. Katalisator **11** vertoon nie aktiwiteit by molverhoudings van 10 en 20 nie. As die molverhouding na 25 verhoog word, word 'n *ca.* 40% C<sub>7</sub>-omsetting waargeneem, en by 'n molverhouding van 40 word 'n *ca.* 32% omsetting waargeneem.

**Tabel 2.** Die invloed van die MAO/M-molverhouding op die aktiwiteit van katalisatore **5** tot **11** aan die hand van die omsetting van 1-hepteen en 1-okteen [M:C<sub>n</sub> = 1:400 (M = Zr, Fe); T<sub>r</sub> = 50 °C; T<sub>a</sub> = 50 °C; t<sub>a</sub> = 45 min.; t = 8 uur].

Katalisator	MAO/M-verhouding	1-hepteen		1-okteen	
		% omsetting	TON	% omsetting	TON
<b>5</b>	5	1	2	74	296
<b>6</b>		1	2	81	326
<b>7</b>		-	-	-	-
<b>5</b>	10	69	275	97	387
<b>6</b>		92	367	89	357
<b>7</b>		5	20	96	385
<b>8</b>		1	4	1	4
<b>9</b>		1	4	15	60
<b>10</b>		1	4	1	4
<b>11</b>		1	4	1	4
<b>5</b>	20	89	356	94	377
<b>6</b>		90	359	92	368
<b>7</b>		-	-	76	305
<b>8</b>		1	4	16	64
<b>9</b>		10	40	22	88
<b>10</b>		15	60	11	44
<b>11</b>		1	4	2	8
<b>8</b>	25	4	16	20	80
<b>9</b>		25	100	80	320
<b>10</b>		40	160	8	32
<b>11</b>		40	160	15	60
<b>8</b>	40	2	8	-	-
<b>9</b>		87	348	82	328
<b>10</b>		40	160	28	112
<b>11</b>		30	120	8	32

In teenstelling met die resultate waargeneem vir 1-hepteen toon katalisator **5** 'n *ca.* 74- tot 95% C<sub>8</sub>-omsetting na agt uur by MAO/M-molverhoudings van onderskeidelik 5, 10 en 20. In teenstelling hiermee lewer katalisator **6** *ca.* 82- tot 90% C<sub>8</sub>-omsetting na agt uur. Katalisator **7** is slegs by MAO/M-molverhoudings van 10 en 20 ondersoek. Anders as die oligomerisasie van C<sub>7</sub>, is C<sub>8</sub>-omsettings van 94 en 76% onderskeidelik waargeneem. Katalisator **8** is onaktief by MAO/M-molverhoudings van 10 en 40 en vertoon lae aktiwiteit by verhoudings van 20 en 25 na agt uur. Van al die yster(II)-katalisatore wat

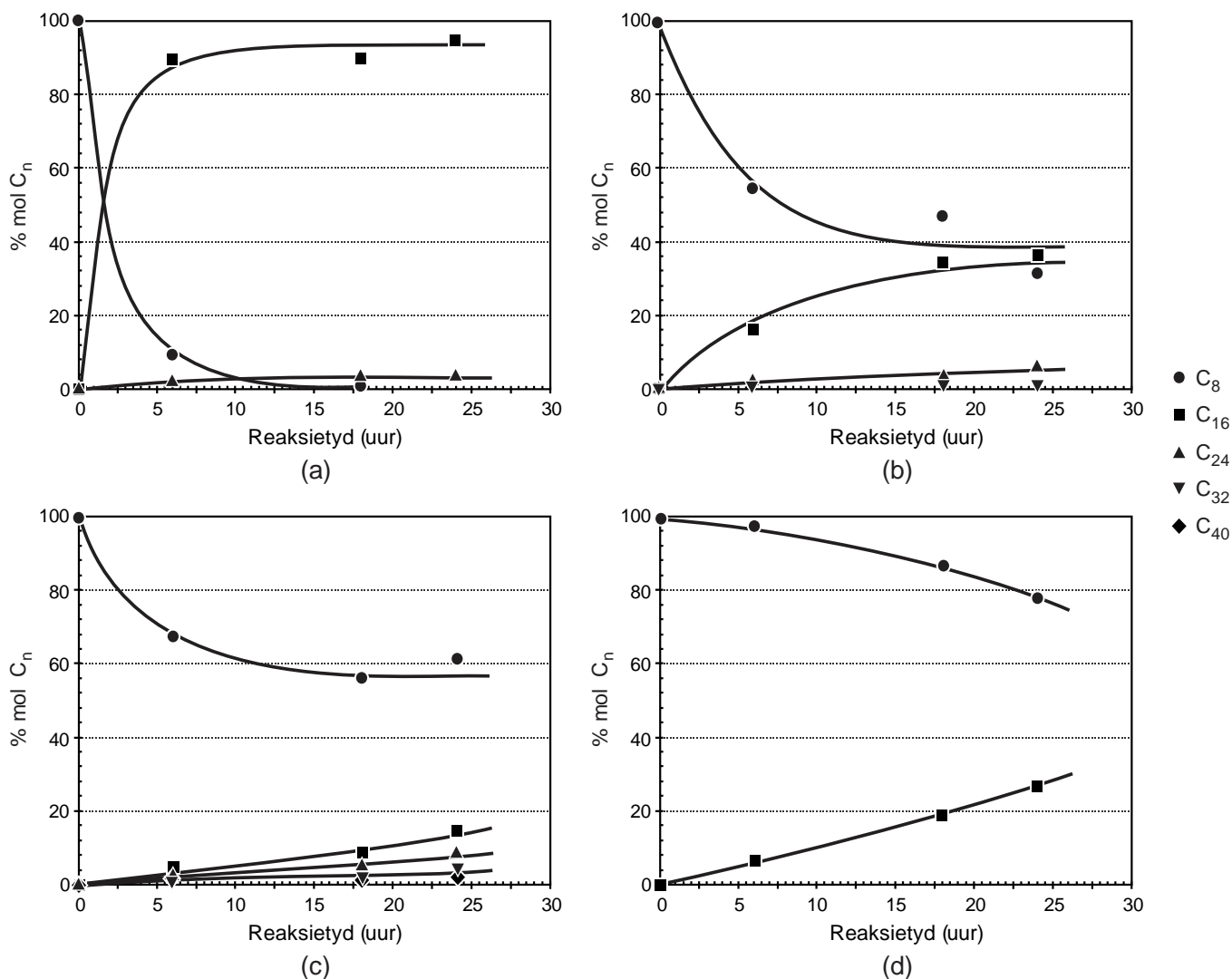


ondersoek is, is katalisator **9** die aktiefste. Dit vertoon lae aktiwiteit by MAO/M-molverhoudings van 10 en 20, maar 'n hoë omsetting van *ca.* 80% na agt uur by verhoudings van 25 en 40. Katalisator **10** is ook onaktief by lae MAO/M-molverhoudings en vertoon slegs lae aktiwiteit by die hoogste verhouding van 40 (~30%). Katalisator **11** vertoon lae aktiwiteit ongeag die MAO/M-molverhouding wat gebruik word.

Uit die ondersoeke hier bo blyk dit dat katalisatore **1**, **5** en **6** by MAO/M-molverhoudings van 10 baie belowende aktiwiteit vir die oligomerisasie van 1-alkene vertoon. Katalisator **9** is die enigste van die yster(II)-katalisatore wat ondersoek is wat aktiwiteit vergelykbaar met dié van **1**, **5** en **6** vertoon het, maar slegs by MAO/M-molverhoudings van 25 en 40. Die hoër MAO/M-molverhouding-vereiste van **9** kan die geskiktheid van die katalisator vir die oligomerisasie van 1-alkene op 'n industriële skaal belemmer as die addisionele onkoste van die kokatalisator in ag geneem word.

### **Invloed van die kokatalisatorkonsentrasie op die graad van oligomerisasie**

Die waargenome graad van oligomerisasie vir die drie MAO/M-molverhoudings (5, 10 en 20) wat vir die omsetting van die verskillende 1-alkene ( $C_6$  tot  $C_{11}$ ) met **1** tot **4** gebruik is, is ondersoek. Daar is waargeneem dat die **4**/MAO-katalisatorsisteme altyd dimere oplewer, ongeag die MAO/M-molverhouding wat gebruik is. Die **1**/MAO-katalisatorsisteme het spoorhoeveelhede trimere gelever as die MAO/M-molverhouding 5 was, maar die hoofproduk was ook dimere. Indien die MAO/M-molverhouding na 10 verhoog word, neem die graad van oligomerisasie vir beide die **3**/MAO- en die **2**/MAO-katalisatorsisteme dienooreenkomstig toe. Die **1**/MAO-katalisatorsisteme lewer spoorhoeveelhede trimere by die hoër molverhouding, maar die hoofproduk is steeds dimere. Indien die molverhouding verder na 20 verhoog word, lewer die **1**/MAO-katalisatorsisteme steeds hoofsaaklik dimere met spoorhoeveelhede trimere. Die graad van oligomerisasie met die **3**/MAO- en **2**/MAO-katalisatorsisteme neem ook met 'n toename in kokatalisatorkonsentrasie toe. Verder is waargeneem dat die graad van oligomerisasie afneem soos die lengte van die 1-alkeenketting toeneem. Om die verskil tussen die waargenome graad van oligomerisasie en die graad van oligomerisasie van die hoofproduk beter te illustreer, word die resultate vir die omsetting van 1-okteen deur die  $Cp_2MCl_2$ /MAO-katalisatorsisteme ( $M = Zr$  (**1**),  $Ti$  (**2**),  $Hf$  (**3**) en  $Nb$ (**4**)) in Figuur 9 ter illustrasie weergegee.



**Figuur 9.** Die invloed van die oorgangsmetaal (M) op die produkverspreiding in die teenwoordigheid van die Cp<sub>2</sub>MCl<sub>2</sub>/MAO-katalisatorsisteem [M:MAO:C<sub>8</sub> = 1:10:400; T<sub>a</sub> = 50 °C; t<sub>a</sub> = 45 min.; T<sub>r</sub> = 50 °C; t = 24 uur]. (a) M = Zr (1), (b) M = Hf (3), (c) M = Ti (2), (d) M = Nb (4).

Die produkverspreiding van die oligomere dui die wisselvallige selektiwiteit vir dimerisasie deur die katalisatore aan. Die waargenome graad van oligomerisasie vir die MAO/M-molverhoudings (5, 10, 20, 25 en 40) wat vir die omsetting van die verskillende 1-alkene (C<sub>7</sub> en C<sub>8</sub>) met 5 tot 11 gebruik is, het soortgelyke resultate gelever. Katalisator 5 lewer hoofsaaklik dimere by 'n MAO/M-molverhouding van 10, maar trimere vorm ook. As die MAO/M-molverhouding na 20 verhoog word, is dimere steeds die hoofproduk, maar trimere en tetramere vorm ook. Vir katalisator 6 is die hoogste graad van oligomerisasie by beide die MAO/M-molverhoudings van 10 en 20 trimere. Soos reeds genoem, toon 1-hepteen geen reaksie in die teenwoordigheid van katalisator 7 nie. In teenstelling hiermee lewer katalisator 7 heksamere en oktamere by MAO/M-molverhoudings van onderskeidelik 10 en 20. Daarbenewens, anders as die produkverspreiding van katalisatore 5 en 6, is die produkverspreiding vir

katalisator **3** eweredig versprei tussen die onderskeie oligomere wat vorm. Die enigste yster(II)-katalisator wat aktiwiteit by 'n MAO/M-molverhouding van 10 vertoon, is **9**, en dit vorm slegs dimeerprodukte. Katalisatore **8**, **10** en **11** vertoon geen aktiwiteit by 'n MAO/M-molverhouding van 10 met 1-hepteen nie. Indien die MAO/M-molverhouding van 20 tot 40 verhoog word, is die hoogste graad van oligomerisasie wat met katalisatore **8** tot **11** waargeneem word, óf dimere óf trimere.

### **Invloed van die oorgangsmetaalsentrum op die reaksietempo**

Die invloed van die metaalsentrum op die reaksietempo is vir verskeie verteenwoordigende reaksies ondersoek. Die reaksietempo word gegee as die tempo waarteen die aantal mol 1-alkene teenoor tyd afneem. Hierdie reaksietempo's is by verskillende MAO/M-molverhoudings nagegaan, maar in hierdie bespreking word slegs die MAO/M-molverhouding van 10 gerapporteer. In Tabel 3 kan waargeneem word dat die reaksietempo met al die 1-alkene in die teenwoordigheid van die **1**/MAO-katalisatorsisteem die hoogste is. Die reaksietempo met die **3**/MAO-katalisatorsisteem is amper identies met 1-hekseen, 1-hepteen, 1-okteen en 1-undeseen. Die omsetting van 1-noneen met die **3**/MAO-katalisatorsisteem is noemenswaardig vinniger en die omsetting van 1-deseen is weer noemenswaardig stadiger. Die **2**/MAO-katalisatorsisteem vertoon matige omsetting van 1-hekseen tot 1-noneen, maar die reaksietempo van 1-deseen en 1-undeseen is baie laer. Vir al die alkene in die ondersoek het die **4**/MAO-katalisatorsisteem die stadigste reaksietempo vertoon. Oor die algemeen verloop die reaksietempo in die volgende orde: **1** (Zr) > **3** (Hf) > **2** (Ti) > **4** (Nb).

### **Invloed van die reaksietemperatuur op die katalisatoraktiwiteit en die waargenome graad van oligomerisasie**

Die optimale aktiveringstemperatuur is by 50 °C gevind. Die reaksietemperatuur is vanaf 0 tot 140 °C gevarieer om die optimale temperatuur vir die omskakeling van die 1-alkene te bepaal. Die waargenome graad van oligomerisasie met 'n variasie in reaksietemperatuur sal aan die hand van 1-hepteen en 1-okteen bespreek word. Uit Tabel 4 kan waargeneem word, soos wat verwag is, dat die reaksietemperatuur 'n dramatiese invloed op die katalisatorsisteme **1** tot **11** het. By 0 °C is die aktiwiteit van al die katalisatore laag, behalwe **1**, **5**, **6**, en **7**, wat hoë aktiwiteit met 1-okteen vertoon het. Indien die temperatuur na 80 °C verhoog word, word daar oor die algemeen 'n merkwaardige toename in katalisatoraktiwiteit waargeneem vir katalisatore **1** tot **7**. Indien die temperatuur verder tot 110 °C verhoog word, word 'n skerp afname in aktiwiteit waargeneem. Die aktiwiteit neem weer geleidelik toe as die temperatuur verder na 140 °C verhoog word. Van die vier yster(II)-katalisatore wat ondersoek is, het **9** die meeste aktiwiteit vertoon. Die optimale omsetting is by 50 °C gevind, met lae aktiwiteit by al die ander temperature wat ondersoek is. Katalisatore **8**, **10** en **12** het lae tot geen aktiwiteit nie by al die temperature wat ondersoek is, vertoon; al drie het die hoogste aktiwiteit by 50 °C vertoon. Nie een van die katalisatore **8** tot **11** het aktiwiteit by 140 °C vertoon nie. Die soortgelyke aktiwiteite tussen 50 en 80 °C het gelei tot die besluit om 50 °C as die optimale reaksietemperatuur vir die omsetting van 1-alkene te gebruik.

**Tabel 3.** Die invloed van die oorgangsmetaal (M = **1** (Zr), **3** (Hf), **2** (Ti), **4** (Nb)) op die reaksietempo van die Cp<sub>2</sub>MCl<sub>2</sub>/MAO-katalisatorsisteme in die teenwoordigheid van verskeie alkene [M:MAO:C<sub>n</sub> = 1:10:400; T<sub>a</sub> = 50 °C; t<sub>a</sub> = 45 min.; T<sub>r</sub> = 50 °C].

Katalisator	Alkeen	% C <sub>n</sub> - omsetting	Reaksietyd (uur)	TON
<b>1</b> (Zr)	C <sub>6</sub>	90	3	360
<b>2</b> (Ti)		42	24	164
<b>3</b> (Hf)		55	24	223
<b>4</b> (Nb)		43	24	175
<b>1</b> (Zr)	C <sub>7</sub>	99	3	382
<b>2</b> (Ti)		63	24	259
<b>3</b> (Hf)		60	24	247
<b>4</b> (Nb)		44	24	190
<b>1</b> (Zr)	C <sub>8</sub>	99	12	387
<b>2</b> (Ti)		39	24	156
<b>3</b> (Hf)		68	24	274
<b>4</b> (Nb)		22	24	90
<b>1</b> (Zr)	C <sub>9</sub>	92	6	364
<b>2</b> (Ti)		45	24	184
<b>3</b> (Hf)		80	24	324
<b>4</b> (Nb)		35	24	152
<b>1</b> (Zr)	C <sub>10</sub>	90	6	366
<b>2</b> (Ti)		18	24	68
<b>3</b> (Hf)		22	24	104
<b>4</b> (Nb)		9	24	36
<b>1</b> (Zr)	C <sub>11</sub>	90	6	354
<b>2</b> (Ti)		22	24	88
<b>3</b> (Hf)		55	24	219
<b>4</b> (Nb)		5	24	28

Indien die invloed van die reaksietemperatuur op die waargenome graad van oligomerisasie bestudeer word, kan verskeie interessante waarnemings gemaak word. Die waargenome graad van oligomerisasie vir die vier katalisatore varieer vanaf dimere tot heptamere. Oor die algemeen, indien die reaksietemperatuur vanaf 0 tot 110 °C gevarieer word, kan 'n afname in die graad van oligomerisasie waargeneem word. Die enigste uitsonderings is die **3**/MAO-katalisatorsisteme, wat 'n toename in die graad van oligomerisasie tussen 0 en 80 °C vertoon voordat die afwaartse tendens voortgesit word, en die **4**/MAO-katalisatorsisteme wat dimere lewer ongeag die reaksietemperatuur wat gebruik word. Soos met die vorige ondersoek is trimere en tetramere deur die **1**/MAO-katalisatorsisteme as neweprodukte gevorm, met dimere die hoofproduk. Katalisatore **5** en **6** lewer trimere by al die temperature wat ondersoek is, maar die hoofprodukte is dimere. Die reaksie van **5** met 1-okteen het wel by 0°C tetramere gelewer. Katalisator **7** het met 1-hepteen slegs spoorhoeveelhede dimere by 80 °C gelewer, maar met

1-okteen is daar by al die temperature wat ondersoek is, 'n eweredige produkverspreiding tussen al die oligomere wat vorm, waargeneem. Katalisatore **7** tot **11** het hoofsaaklik dimere gelewer, met slegs spoorhoeveelhede trimere teenwoordig in die produkmengsels.

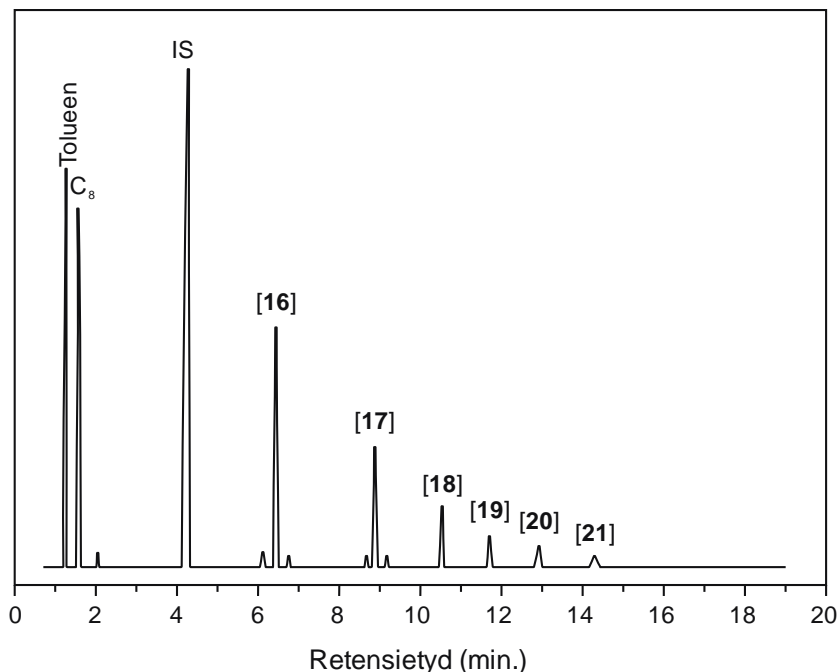
**Tabel 4.** Die invloed van die reaksietemperatuur op die aktiwiteit van die katalisatorsisteme **1** tot **11** ten opsigte van 1-hepteen en 1-okteen [M:MAO:C<sub>n</sub> = 1:10:400; T<sub>a</sub> = 50 °C; t<sub>a</sub> = 45 min.; t = 8 uur].

	Katalisator										
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>
	0 °C										
% C <sub>7</sub> -omsetting	33	4	5	1	26	42	-	1	1	15	12
TON (C <sub>7</sub> )	132	16	20	4	105	169	-	4	4	60	48
% C <sub>8</sub> -omsetting	90	23	30	16	87	88	88	2	3	14	3
TON (C <sub>8</sub> )	360	92	120	64	346	354	354	8	12	56	12
	50 °C										
% C <sub>7</sub> -omsetting	95	30	38	5	69	92	5	2	88	43	30
TON (C <sub>7</sub> )	380	120	152	20	275	367	20	8	352	172	120
% C <sub>8</sub> -omsetting	95	45	55	20	97	89	96	28	82	28	4
TON (C <sub>8</sub> )	380	180	220	80	387	357	385	112	328	112	16
	80 °C										
% C <sub>7</sub> -omsetting	92	27	60	20	54	73	40	10	1	21	27
TON (C <sub>7</sub> )	368	108	240	80	215	293	160	40	4	84	108
% C <sub>8</sub> -omsetting	87	44	46	24	95	67	85	1	8	9	2
TON (C <sub>8</sub> )	348	176	184	96	380	269	339	4	32	36	8
	110 °C										
% C <sub>7</sub> -omsetting	45	8	1	1	70	74	-	1	40	23	10
TON (C <sub>7</sub> )	180	32	4	4	279	295	-	4	160	92	40
% C <sub>8</sub> -omsetting	74	25	44	40	89	84	79	4	21	19	2
TON (C <sub>8</sub> )	296	100	176	160	356	335	317	16	84	76	8
	140 °C										
% C <sub>7</sub> -omsetting	55	1	80	10	41	38	-	-	-	-	-
TON (C <sub>7</sub> )	220	4	320	40	165	150	-	-	-	-	-
% C <sub>8</sub> -omsetting	80	43	90	24	78	75	87	-	-	-	-
TON (C <sub>8</sub> )	320	172	360	96	312	301	346	-	-	-	-

### Toekening van die piekverskuiwingswaardes van die oligomere

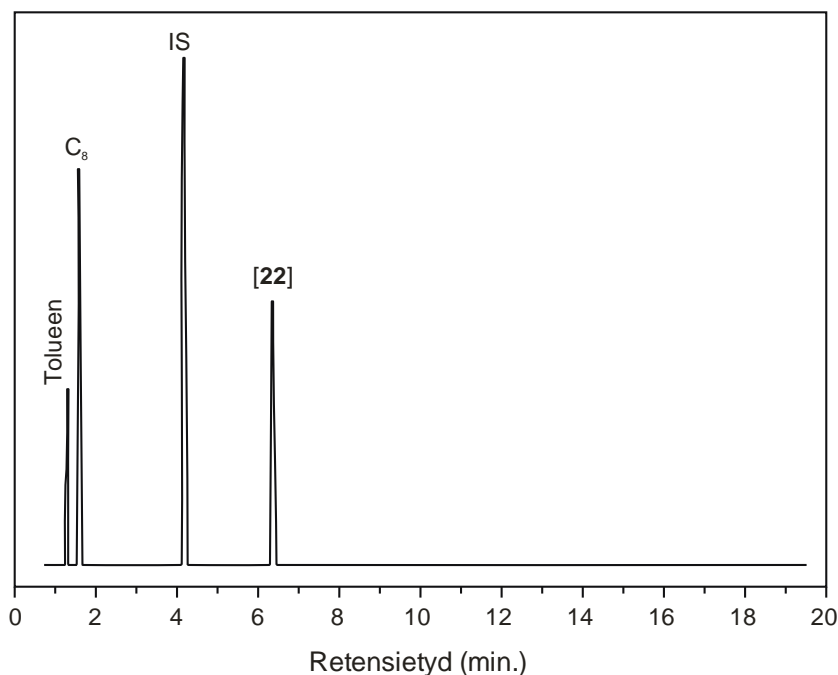
'n Tipiese gaschromatogram van die oligomere gevorm tydens die omsetting van 1-okteen deur die katalisatorsisteme **1** tot **3** en **5** tot **7** word in Figuur 10 geïllustreer. Indien ander monomere gebruik word, verander die retensietye van die 1-alkenmonomere en die oligomeerprodukte dienooreenkomstig, maar die elueringsvolgorde van die onderskeie produkte bly dieselfde. Katalisatore **1**, **5** en **6** het slegs produkte **16** en **17** gelewer. Met katalisatore **2**, **3** en **7** word produkte **16** tot **21** waargeneem; soms is

produkte wat na **21** elueer, ook waargeneem. Die katalisatorsisteme **4** en **8** tot **11** het slegs die dimeer **22** gelewer; die minder komplekse gaschromatograaf vir hierdie produk word in Figuur 11 geïllustreer.



**Figuur 10.** 'n Tipiese gaschromatogram van die oligomere gevorm tydens die omsetting van 1-okteen in die teenwoordigheid van die katalisatorsisteme **1** tot **3** en **5** tot **7**.

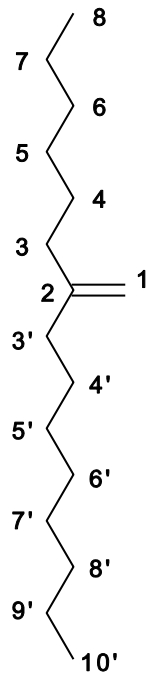
Om die struktuur van die oligomeerprodukte van die reaksie van katalisatorsisteme **1**, **2**, **3**, **5** en **6** met 1-okteen vas te stel, sal die piekverskuiwingswaardes van struktuur **16a** (Tabel 5) as 'n voorbeeld gebruik word. Die onderskeie komponente van die oligomeermengsel kon nie suksesvol van mekaar geskei word nie, maar aangesien **16a** die hoofproduk is, was dit moontlik om die struktuur met behulp van ontleding van die KMR- en MS-analises vas te stel. Die voorgestelde struktuur vir **16a** vanaf die KMR-piekverskuiwingswaardetoekenning is 2-heksiel-1-dekeen. Die oligomere wat vanuit die reaksies van katalisator **7** met 1-okteen verkry is, toon nie die kenmerkende KMR-resonansieseine vir vinilideen of interne alkene nie. Dit is teenstrydig met die resultate wat deur Wahner *et al.* [3] verkry is. Hierdie katalisatorsisteme, volgens ontleding van die gaschromatografiese analises, gee aanleiding tot die vorming van langerkettingoligomere. Die retensietye van die produkte stem ooreen met dié van oligomeriese produkte wat, soos in Figuur 10 uitgebeeld is, vorm. Die voorgestelde struktuur vir **16b** wat in die teenwoordigheid van **7** verkry word, is 7-metielpentadekaan. Die piekverskuiwingswaardes van **16b** word volledig in Tabel 6 opgesom. Die voorgestelde struktuur van die dimeerproduk **22**, wat uitsluitlik deur die katalisatorsisteme **4** en **8** tot **11** gevorm word, is tydens die ontleding van die KMR- en MS-analises as 7-heksadekeen (Tabel 7) vasgestel.



**Figuur 11.** 'n Tipiese gaschromatogram van die oligomeer gevorm tydens die omsetting van 1-okteen in die teenwoordigheid van die katalisatorsisteme **4** en **8** tot **11**.

Die  $^1\text{H}$ - en  $^{13}\text{C}$ -KMR-spektra en DEPT-spektrum van **16a** kan in die bykomende inligting gevind word. Die primêre, sekondêre en kwarternêre koolstowwe is met behulp van 'n proton-gekoppelde DEPT-spektrum bevestig. Die VAB-MS-spektrum van **16a** is tipies vir 1-okteendimere wat in die teenwoordigheid van verskillende katalisatorsisteme, **1**, **2**, **3**, **5** en **6**, berei is. Die molekulêre ionpiek ( $m/z$  224) word saam met pieke vir  $[\text{C}_n\text{H}_{2n-1}]^+$ -fragment-ione waargeneem, en die pieke is 14 massa-eenhede uitmekaar [45, 56]. Die piek by  $m/z$  239 is moontlik as gevolg van die invoeging van 'n ekstra metielgroep wat deur Wahner *et al.* [3] waargeneem is. Die vorming van hierdie oligomeer kan verklaar word deur die invoeging van  $\text{C}_8$  in 'n  $\text{Zr-CH}_3$ -binding. Na kettingterminering met behulp van  $\beta$ -waterstofeliminasië inisieer die  $\text{Cp}_2\text{Zr-H}^+$ -spesie, in plaas van die  $\text{Cp}_2\text{Zr-CH}_3^+$ -spesie, verdere oligomerisasiesiklusse.

**Tabel 5.**  $^1\text{H}$ - en  $^{13}\text{C}$ -KMR-piekverskuiwingswaardes van **16a**.

	Atoom- posisie	$\delta_{\text{C}}/\text{dpm}$	$\delta_{\text{H}}/\text{dpm}$
 $m/z = 224$	1	108,42	4,80 s
	2	150,52	
	3, 3'	36,07	1,98 t
	4	28,25	~ 1,40 m
	4'	27,08	~ 1,40 m
	5	27,80	~ 1,40 m
	5'	27,78	~ 1,40 m
	6	31,70	~ 1,40 m
	6'	29,42	~ 1,40 m
	7	22,57	~ 1,40 m
	7'	29,48	~ 1,40 m
	8, 10'	13,99	0,88 t
	8'	31,80	~ 1,40 m
	9	22,60	~ 1,40 m

s = singulet, d = doeblet, t = triplet, m = multiplet

Die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -KMR- en DEPT-spektrum van **16b** kan in die bykomende inligting gevind word. Die  $^1\text{H}$ -KMR-spektrum vertoon swak kenmerkende resonansienseine vir interne alkene by  $\delta$  5,35 tot 5,37 dpm en die vinilideenprotone wat as 'n singulet by  $\delta$  4,80 resoneer, dui aan dat 'n klein hoeveelheid in die produkmengsel teenwoordig is. Die  $^{13}\text{C}$ -KMR-spektrum van **16b** toon geen seine by  $\delta$  128 en 131 dpm wat kenmerkend van alkene is nie. Die primêre, sekondêre en kwarternêre koolstowwe is met behulp van 'n proton-gekoppelde DEPT-spektrum bevestig. Die VAB-MS-spektrum van die oligomeerprodukte wat in die teenwoordigheid van katalisator **7** verkry is, toon 'n molekulêre ionpiek by  $m/z$  226, wat die struktuur wat in Tabel 6 voorgestel is, ondersteun.



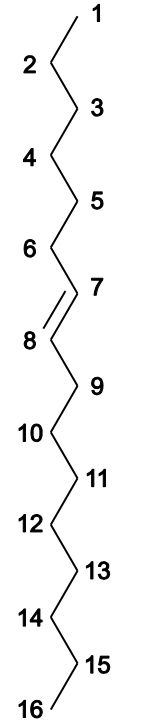
**Tabel 6.**  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -KMR-piekverskuiwingswaardes van **16b**.

	Atoomposisie	$\delta_{\text{C}}/\text{dpm}$	$\delta_{\text{H}}/\text{dpm}$
	<b>1</b>	22,62	0,87 d
	<b>2</b>	34,96	~ 1,25 m
	<b>3</b>	40,26	~ 1,32 m
	<b>4</b>	26,42	~ 1,25 m
	<b>5</b>	29,88	~ 1,25 m
	<b>6</b>	32,43	~ 1,25 m
	<b>7</b>	26,42	~ 1,25 m
	<b>8</b>	13,99	0,85 t
	<b>3'</b>	40,26	~ 1,32 m
	<b>4'</b>	26,42	~ 1,25 m
<b>5'</b>	31,96	~ 1,25 m	
<b>6'</b>	31,96	~ 1,32 m	
<b>7'</b>	31,96	~ 1,32 m	
<b>8'</b>	34,96	~ 1,32 m	
<b>9'</b>	22,66	~ 1,32 m	
<b>10'</b>	13,99	0,89 t	

s = singulet, d = doeplet, t = triplet, m = multiplet

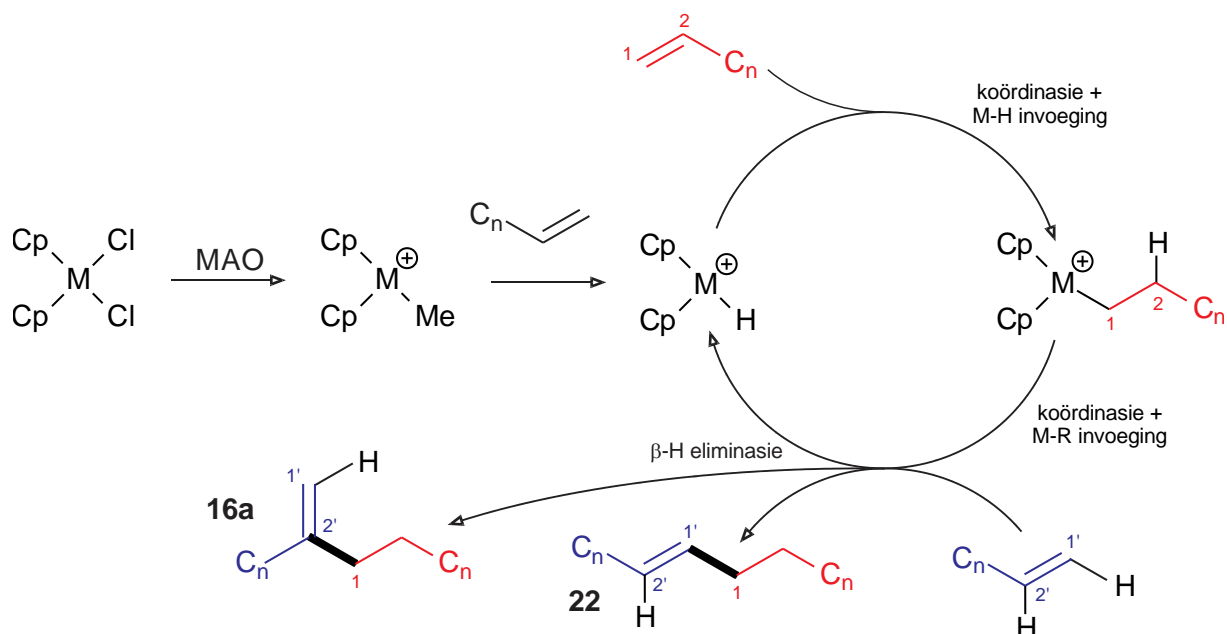
Soos reeds genoem, word produk **22** as gevolg van die selektiwiteit van die katalisatorsisteme **4** en **8** tot **11** vir hierdie enkele produk uitgesonder. In Tabel 7 word die voorgestelde struktuur van **22**, naamlik 7-heksadekeen, saam met die piekverskuiwingswaardes vir die  $^1\text{H}$ - en  $^{13}\text{C}$ -KMR-spektra opgesom (die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -KMR- en DEPT-spektrum van **22** kan in die bykomende inligting gevind word). Die  $^{13}\text{C}$ -KMR-spektrum vertoon 29 resonansieseine wat op die verskillende koolstofatome dui. Vir die voorgestelde struktuur, 7-heksadekeen, word slegs 16 resonansieseine verwag. Slegs die seine wat volgens GC-retensietye met die hoofproduk ooreenstem, is in Tabel 7 aangedui. Die primêre, sekondêre en kwaternêre koolstowwe is met behulp van proton-gekoppelde DEPT-spektra bevestig. Die MS-spektrum van die katalisatorsisteme **4** en **8** tot **11** toon 'n molekulêre ion by  $m/z$  223. Laasgenoemde dui moontlik op  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ -fragmentasie van die  $m/z$  224-piek. Die  $m/z$  224-piek word ook waargeneem tesame met 'n piek by  $m/z$  239, wat op die invoeging van 'n addisionele metielgroep dui [3]. Die intensiteit van laasgenoemde molekulêre ionpiek is baie sterk.

Tabel 7.  $^1\text{H}$ - en  $^{13}\text{C}$ -KMR-piekverskuiwingswaardes van **22**.

	Atoomposisie	$\delta_{\text{C}}/\text{dpm}$	$\delta_{\text{H}}/\text{dpm}$
	1	13,93	0,80 t
	2	19,41	~ 1,40 m
	3	33,18	~ 1,40 m
	4	27,01	~ 1,40 m
	5	22,62	~ 1,40 m
	6	32,56	~ 1,90 m
	7	131,74	5,36 m
	8	128,94	5,37 m
	9	40,10	~ 1,90 m
	10	29,59	~ 1,20 m
	11	31,35	~ 1,20 m
	12	13,90	~ 1,20 m
	13	29,30	~ 1,20 m
	14	36,55	~ 1,20 m
m/z = 224	15	22,47	~ 1,20 m
	16	13,96	0,90 t

s = singulet, d = doeblet, t = triplet, m = multiplet

Die vorming van die dimeriese produkte **16a** en **22** kan aan die hand van die metaalhidriedmeganisme verklaar word ('n vereenvoudigde skematiese voorstelling word in Skema 2 weergegee) wat alreeds elders van tevore indringend bespreek is [3, 24, 40, 47, 57]. Die aktiveringstap behels die skep van 'n kationiese metaalmetielspesie deur die inwerking van die MAO op die metalloseendichloried, gevolg deur eers die koördinering en dan die invoeging van 'n alkeen in die metaalmetielbinding van die kationiese kompleks. Die aktiewe katalitiese spesie, 'n kationiese metaalhidried, word vervolgens deur die  $\beta$ -waterstofeliminasië van 'n gemetileerde alkeen gevorm. Die katalitiese siklus behels die opeenvolgende koördinering en invoeging van 'n alkeen in die metaalhidriedbinding om 'n kationiese metaalalkielspesie (gebind aan koolstof-1) te vorm. Dit word opgevolg deur die koördinering en invoeging van 'n tweede alkeen in die metaalalkielbinding wat deur  $\beta$ -waterstofeliminasië ontbind om 'n dimeer en die metaalhidriedspesie te vorm. Die siklus herhaal homself totdat al die alkeen opgebruik is, of die aktiewe spesie ontbind het. Dit is belangrik om op te let dat indien die metaalalkielspesie gebind aan koolstof-2 sou vorm, die waargenome dimere nie sou vorm nie.



**Skema 2.** Skematiese voorstelling om die meganisme vir die vorming van **16a** en **22** te verduidelik ( $n = 6$ ; oorgangstoestande, sommige tussenverbindings en waterstofatome vir eenvoud weggelaat).

### Gevolgtrekkings

Die aktiwiteit van die katalisatorsisteme **1** tot **7** neem af as die reaksietemperatuur tot  $110\text{ }^\circ\text{C}$  verhoog word, maar neem met 'n toename in die MAO-konsentrasie toe. Dit blyk uit die ondersoek van katalisatore **1** tot **4** dat die lengte van die monomeer gedurende die temperatuurverhoging 'n klein invloed op die aktiwiteit het, maar 'n groter invloed op die graad van oligomerisasie het. 'n Toename in die MAO-konsentrasie lei tot 'n toename in die waargenome graad van oligomerisasie. Die aktiwiteit van die reaksies in die teenwoordigheid van metalloseenkatalisatore met verskillende oorgangsmetale verskil noemenswaardig. Katalisatorsisteem **1** toon hoër reaksietempo's asook katalitiese aktiwiteit as dit met **2**, **3** en **4** vergelyk word. Die aktiwiteit van **2** en **3** is in dieselfde orde, maar die graad van oligomerisasie word dramaties deur die reaksietoestande beïnvloed. Soortgelyk is die aktiwiteit van **5** en **6** ook in dieselfde orde. Katalisatorsisteem **4** het uitsluitlik dimeriese produkte gelever, maar in lae konsentrasies. Die aktiwiteit van katalisator **7** is ook laag, maar die graad van oligomerisasie is, anders as wat met **4** gevind is, hoog. By lae kokatalisatorladinge het slegs een van die yster(II)-katalisatorsisteme, **9**, belowende resultate getoon. Die aktiwiteit van **8**, **10** en **11** was baie laag en die sisteme was onaktief in meer as die helfte van die gevalle wat ondersoek is. 'n Toename in die kokatalisatorlading het die aktiwiteit van die onderskeie katalisatorsisteme verhoog. By laer reaksietemperature word 'n geleidelike toename in aktiwiteit soos wat die temperatuur vir katalisatore **8** tot **11** verhoog word, waargeneem. 'n Geleidelike toename in die hoogste graad van oligomerisasie deur katalisatore **8** tot **11** is met 'n toename in die kokatalisatorkonsentrasie waargeneem. Die hoof-oligomeerprodukte wat waargeneem is, was dimere, ongeag die reaksietemperatuur wat tydens reaksies

met die katalisatore **8** tot **11** gebruik is. Van die yster(II)-katalisatorsisteme wat ondersoek is, kan slegs **9** vir die sintese van dimeriese oligomere aanbeveel word. Die lae konsentrasie van die oligomeriese neweprodukte wat met die **1**, **5** en **6** katalisatore by 50 °C vorm, dui daarop dat dié katalisatore die hoogste potensiaal vir die grootskaalse sintese van dimeriese oligomere het.

## Erkenning

Ons bedank Sasol vir hul finansiële bydrae tot die studies van E. Pieterse. Ons bedank ook die Suid-Afrikaanse Akademie vir Wetenskap en Kuns vir hul finansiële bydrae tot die studies van F. Marx. Ons bedank die Noordwes-Universiteit (Potchefstroomkampus) vir die gebruik van hul laboratoria. Ons wil ook graag mnr. A. Joubert bedank vir die KMR-analises, dr. L. Fourie vir die MS-analises en dr. H. Strauss vir sy raad tydens die duur van hierdie studie.

## Verwysings

- (1) IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2de uitg. (The "Gold Book"). Saamgestel deur A.D. McNaught en A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML aanlyn-gekorreerde weergawe: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) geskep deur M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; opdaterings saamgestel deur A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. Datum besoek: 28 Junie 2018.
- (2) K.W. Whitten; R.E. Davis; M.L. Peck. *General Chemistry with Qualitative Analysis*; 5de uitg.; Saunders College Publishing. VSA, 1996.
- (3) U.M. Wahner; R. Brüll; H. Pasch; H.G. Raubenheimer; R. Sanderson. Oligomerisation of 1-pentene with metallocene catalysts. *Angew. Makromol. Chem.* 1999, 270, 49–55.
- (4) J. Meintjes. *SASOL, 1950–1975.*; Tafelberg. Kaapstad, 1975.
- (5) P. Wessels. *Crescendo to Success. SASOL 1975–1987.*; Human and Rousseau. Kaapstad, 1990.
- (6) G. Verhoef. Innovation for globalisation or globalisation of innovation: Sasol in the chemical industry during the 1990s. *S. Afr. J. Econ. Hist.* 2003, 18, 188–212.
- (7) J. Skupińska. Oligomerization of  $\alpha$ -Olefins to Higher Oligomers. *Chem. Rev.* 1991, 91, 613–648.
- (8) R. Brüll; H. Pasch; H.G. Raubenheimer; R. Sanderson; U.M. Wahner. Polymerization of higher linear  $\alpha$ -olefins with  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(2\text{-methylbenz[e]indenyl})_2\text{ZrCl}_2$ . *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 2000, 38, 2333–2339.

- (9) A.J. van Reenen; R. Brüll; U.M. Wahner; H.G. Raubenheimer; R.D. Sanderson; H. Pasch. The copolymerization of propylene with higher, linear  $\alpha$ -olefins. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 2000, 38, 4110–4118.
- (10) V. Grumel; R. Brüll; H. Pasch; H.G. Raubenheimer; R. Sanderson; U.M. Wahner. Homopolymerization of Higher 1-Olefins with Metallocene/MAO Catalysts. *Macromol. Mater. Eng.* 2001, 286, 480–487.
- (11) S.M. Graef; U.M. Wahner; A.J. van Reenen; R. Brüll; R.D. Sanderson; H. Pasch. Copolymerization of propylene with higher  $\alpha$ -olefins in the presence of the syndiospecific catalytsi-Pr(Cp)(9-Flu)ZrCl<sub>2</sub>/MAO. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 2002, 40, 128–140.
- (12) V. Grumel; R. Brüll; H. Pasch; H.G. Raubenheimer; R. Sanderson; U.M. Wahner. Poly(pent-1-ene) Synthesized with the Syndiospecific Catalyst i-Pr(Cp)(9-Flu)ZrCl<sub>2</sub>/MAO. *Macromol. Mater. Eng.* 2002, 287, 559–564.
- (13) H. van der Heijden; B. Hessen; A.G. Orpen. A Zwitterionic Zirconocene Alkyl Complex as a Single-Component  $\alpha$ -Olefin Dimerization Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 1112–1113.
- (14) W.P. Kretschmer; S.I. Troyanov; A. Meetsma; B. Hessen; J.H. Teuben. Regioselective Homo- and Codimerization of  $\alpha$ -Olefins Catalyzed by Bis(2,4,7-trimethylindenyl)yttrium Hydride. *Organometallics* 1998, 17, 284–286.
- (15) S. Okamoto; T. Livinghouse. Titanium-Catalyzed Cycloisomerization of 1,6-Dienes. Regio- and Stereoselective Synthesis of exo-Methylenecycloalkanes. *Organometallics* 2000, 19, 1449–1451.
- (16) C. Janiak; K.C.H. Lange; P. Marquardt; R.-P. Krüger; R. Hanselmann. Analyses of Propene and 1-Hexene Oligomers from Zirconocene/MAO Catalysts - Mechanistic Implications by NMR, SEC, and MALDI-TOF MS. *Macromol. Chem. Phys.* 2002, 203, 129–138.
- (17) C. Janiak. Metallocene and related catalysts for olefin, alkyne and silane dimerization and oligomerization. *Coord. Chem. Rev.* 2006, 250, 66–94.
- (18) J. Christoffers; R.G. Bergman. Catalytic Dimerization Reactions of  $\alpha$ -Olefins and  $\alpha,\omega$ -Dienes with Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/Poly(methylalumoxane): Formation of Dimers, Carbocycles, and Oligomers. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 4715–4716.
- (19) L.H. Slauch; G.W. Schoenthal: Vinylidene olefin process. *US4658078A*, 1987.
- (20) R. Brüll; D. Kgosane; A. Neveling; H. Pasch; H.G. Raubenheimer; R. Sanderson; U.M. Wahner. Synthesis and properties of poly-1-olefins. *Macromol. Symp.* 2001, 165, 11–18.

- (21) J.C.W. Chien; B.-P. Wang. Metallocene–methylaluminoxane catalysts for olefin polymerization. I. Trimethylaluminum as coactivator. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1988**, *26*, 3089–3102.
- (22) J.C.W. Chien; B.-P. Wang. Metallocene–methylaluminoxane catalysts for olefin polymerizations. IV. Active site determinations and limitation of the  $^{14}\text{C}$  radiolabeling technique. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1989**, *27*, 1539–1557.
- (23) B.W.S. Kolthammer; D.J. Mangold; D.R. Gifford. Polymerization kinetics of octene-1 catalyzed by metallocene methylaluminoxane investigated with attenuated total reflectance fourier transform infrared (ATR-FT-IR) spectroscopy. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1992**, *30*, 1017–1026.
- (24) J. Christoffers; R.G. Bergman. Zirconocene-alumoxane (1:1) – a catalyst for the selective dimerization of  $\alpha$ -olefins. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *270*, 20–27.
- (25) R.S. Karinen; A.O.I. Krause; E.Y.O. Tikkanen; T.T. Pakkanen. Catalytic synthesis of a novel tertiary ether, 3-methoxy-3-methyl heptane, from 1-butene. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *152*, 253–255.
- (26) C. Janiak; K.C.H. Lange; P. Marquardt. Alkyl-substituted cyclopentadienyl- and phospholyl-zirconium/MAO catalysts for propene and 1-hexene oligomerization. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *180*, 43–58.
- (27) K.-D. Hungenberg; J. Kerth; F. Langhauser; H.-J. Müller; P. Müller.  $\alpha$ -olefin oligomers and polymers with metallocene catalysts. *Angew. Makromol. Chem.* **1995**, *227*, 159–177.
- (28) C. Janiak; K.C.H. Lange; P. Marquardt.  $\alpha$ -olefin oligomers with narrow molar mass distributions from zirconocene/methylaluminoxane catalysts – An examination of the structure-reactivity relationship. *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 643–650.
- (29) W. Kaminsky; A. Ahlers; N. Möller-Lindenhof. Asymmetric Oligomerization of Propene and 1-Butene with a Zirconocene/Alumoxane Catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1216–1218.
- (30) D. Hüerländer; N. Kleigrewer; G. Kehr; G. Erker; R. Fröhlich. Synthesis, Structural and Chemical Characterization of Unsaturated  $\text{C}_4$ - and  $\text{C}_{10}$ -Bridged Group-4 *ansa*-Metallocenes Obtained Through a Ring-Closing Olefin Metathesis Reaction. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 2633–2642.
- (31) J. Kuwabara; D. Takeuchi; K. Osakada. Zr/Zr and Zr/Fe Dinuclear Complexes with Flexible Bridging Ligands. Preparation by Olefin Metathesis Reaction of the Mononuclear Precursors and Properties as Polymerization Catalysts. *Organometallics* **2005**, *24*, 2705–2712.

- (32) L.V. Parfenova; S.V. Pechatkina; L.M. Khalilov; U.M. Dzhemilev. Mechanism of  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ -catalyzed olefin hydroalumination by alkylalanes. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2005**, *54*, 316–327.
- (33) S. Gómez-Ruiz; D. Polo-Cerón; S. Prashar; M. Fajardo; A. Antiñolo; A. Otero. Synthesis and Reactivity of Alkenyl-Substituted Zirconocene Complexes and Their Application as Olefin Polymerisation Catalysts. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 4445–4455.
- (34) C. Xi; X. Yan; C. Lai; K.-i. Kanno; T. Takahashi. Regioselective Zirconophosphination of 1-Alkenes: A Versatile Route for the Synthesis of  $\beta$ -Functionalized Alkyldiphenylphosphine Oxides in the Presence of  $\text{CuCl}$ . *Organometallics* **2008**, *27*, 3834–3839.
- (35) A.R. Henderson; J. Stec; D.R. Owen; R.J. Whitby. The first total synthesis of (+)-mucosin. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3409–3411.
- (36) X. Yan; C. Chen; Y. Zhou; C. Xi. Copper-Catalyzed Electrophilic Amination of Alkenylzirconocenes with O-Benzoylhydroxylamines: An Efficient Method for Synthesis of Enamines. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4750–4753.
- (37) H. Liu; X. Yan; C. Chen; Q. Liu; C. Xi. Copper-mediated electrophilic imination of alkenylzirconocenes with O-benzoyl ketoximes and aldioximes. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5513–5515.
- (38) E.J. Palmer; R.J. Strittmatter; K.T. Thornley; J.C. Gallucci; B.E. Bursten. Structural diversity in tris(cyclopentadienyl) complexes of the Group 4 metals: Synthesis of Cp and MeCp complexes of Zr and Hf, and crystallographic characterization of  $(\text{MeCp})_3\text{HfCl}$  and  $(\text{MeCp})_4\text{Zr}$  ( $\text{MeCp}=\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ ). *Polyhedron* **2013**, *58*, 120–128.
- (39) N. Luruli; L.-C. Heinz; V. Grumel; R. Brüll; H. Pasch; H.G. Raubenheimer. Copolymerization behavior of  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  and  $[(\text{CO})_5\text{WC}(\text{Me})\text{OZrCp}_2\text{Cl}]/\text{MAO}$ : a comparative study on ethylene/1-pentene copolymers. *Polymer* **2006**, *47*, 56–66.
- (40) L. Resconi; L. Cavallo; A. Fait; F. Piemontesi. Selectivity in Propene Polymerization with Metallocene Catalysts. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253–1346.
- (41) H. Sinn; W. Kaminsky. Ziegler-Natta Catalysis. **1980**, *18*, 99-149.
- (42) J.A. Ewen. *Ligand Effects on Metallocene Catalyzed Ziegler-Natta Polymerizations*. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; K. Tominaga, S. Kazuo, reds.; Elsevier, 1986; Vol. 25; ble 271–292.

- (43) E. Giannetti; G.M. Nicoletti; R. Mazzocchi. Homogeneous Ziegler–Natta catalysis. II. Ethylene polymerization by IVB transition metal complexes/methyl aluminoxane catalyst systems. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1985**, *23*, 2117–2134.
- (44) J.A. Ewen. Mechanisms of stereochemical control in propylene polymerizations with soluble Group 4B metallocene/methylalumoxane catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355–6364.
- (45) W. Kaminsky; K. Külper; H.H. Brintzinger; F.R.W.P. Wild. Polymerization of Propene and Butene with a Chiral Zirconocene and Methylalumoxane as Cocatalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 507–508.
- (46) W. Spaleck; M. Antberg; V. Dolle; R. Klein; J. Rohrmann; A. Winter. Stereorigid metallocenes: correlations between structure and behavior in homopolymerizations of propylene. *New. J. Chem.* **1990**, *14*, 499–503.
- (47) V.K. Gupta; S. Satish; I.S. Bhardwaj. Metallocene Complexes of Group 4 Elements in the Polymerization of Monoolefins. *J. Macromol. Sci. Polymer Rev.* **1994**, *34*, 439–514.
- (48) F. Langhauser; J. Kerth; M. Kersting; P. Kölle; D. Lilge; P. Müller. Propylene polymerization with metallocene catalysts in industrial processes. *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, *223*, 155–164.
- (49) G.J.P. Britovsek; M. Bruce; V.C. Gibson; B.S. Kimberley; P.J. Maddox; S. Mastroianni; S.J. McTavish; C. Redshaw; G.A. Solan; S. Strömberg; A.J.P. White; D.J. Williams. Iron and Cobalt Ethylene Polymerization Catalysts Bearing 2,6-Bis(Imino)Pyridyl Ligands: Synthesis, Structures, and Polymerization Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8728–8740.
- (50) B.L. Small; M. Brookhart; A.M.A. Bennett. Highly Active Iron and Cobalt Catalysts for the Polymerization of Ethylene. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049–4050.
- (51) V.C. Gibson. Dalton perspectives. Structural and bonding patterns in tetrahedral and pseudo-tetrahedral transition-metal complexes containing [small pi]-donor ligands. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1607–1618.
- (52) E.A.H. Griffiths; G.J.P. Britovsek; V.C. Gibson; I.R. Gould. Highly active ethylene polymerisation catalysts based on iron: an ab initio study. *Chem. Commun.* **1999**, 1333–1334.
- (53) M. Deetlefs. *Oligomerization of Alpha Olefins with Zirconium Catalysts*. M.Sc.-verhandeling, (RAU), 1997.

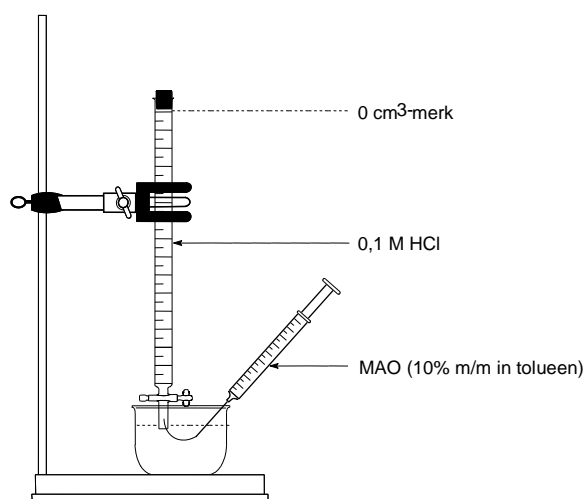


- (54) B. Çetinkaya; E. Çetinkaya; M. Brookhart; P.S. White. Ruthenium(II) complexes with 2,6-pyridyl-diimine ligands: synthesis, characterization and catalytic activity in epoxidation reactions. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *142*, 101–112.
- (55) R. Schmidt; M.B. Welch; R.D. Knudsen; S. Gottfried; H.G. Alt. N,N,N-Tridentate iron(II) and vanadium(III) complexes. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *222*, 9–15.
- (56) R.M. Silverstein; G.C. Bassler; T.C. Morrill. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 5de uitg.; Wiley. New York, 1991.
- (57) A.R. Siedle; W.M. Lamanna; R.A. Newmark; J.N. Schroepfer. Mechanism of olefin polymerization by a soluble zirconium catalyst. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *128*, 257–271.

## Bykomende inligting

### 1. Standaardisasie van metielalumoksaan

Alhoewel hierdie standaardiseringsmetode nie akkuraat is nie en die herhaalbaarheid laag is, is dit in sommige gevalle gebruik om 'n aanduiding te kry of die aktiwiteit van MAO afgeneem het of nie. Gedurende die eksperimentele ondersoek is telkens voor standaardisering aangeneem dat die konsentrasie van MAO naastebly 2 M is. Die hoofdoel van hierdie standaardiseringsmetode is dus om 'n kontrolekonsentrasie te bepaal [1]. Die tegniek is soortgelyk aan die standaardisering van Grignard-reagense en word in Figuur B.1 aangetoon.



**Figuur B.1 Apparaat vir die standaardisering van MAO.**

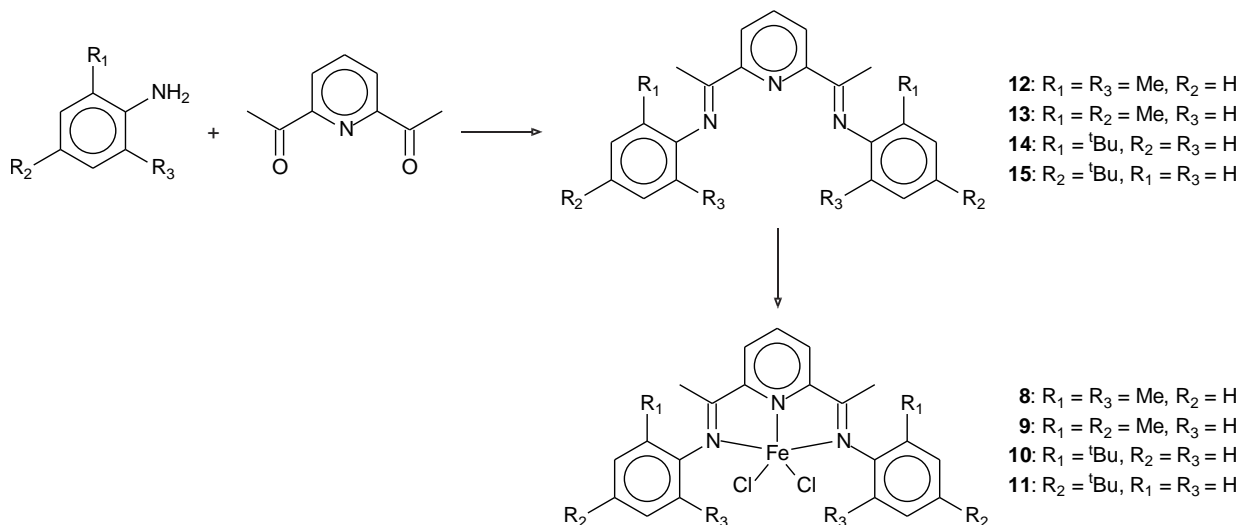
'n Buret wat aan die bokant met 'n rubberprop geseël is, is gebruik om die standaardisering mee uit te voer. 'n 0,1 M HCl-oplossing is in die buret en die glasbeker aan die onderkant van die buret geplaas. 'n Bekende hoeveelheid MAO (10% m/m, massa per massa, in toluene) is vervolgens stadig, met behulp van 'n lang spuitnaald, in die buret met die 0,1 M HCl-oplossing ingespuut. MAO reageer met HCl om  $\text{CH}_{4(g)}$  vry te stel.

Indien aanvaar word dat  $1 \text{ mol (MAO + Me}_3\text{Al)} \equiv 1 \text{ mol HCl} \equiv 1 \text{ mol CH}_{4(g)}$  kan die gasverplasingvolume na voltooiing van die reaksie bepaal word en dus ook die MAO + Me<sub>3</sub>Al-konsentrasie.

Die volgende vergelykings is gebruik om die konsentrasie van MAO + Me<sub>3</sub>Al te bepaal:

1.  $PV_{\text{CH}_4} = nRT$
2.  $n = CV$  (waar  $n_{\text{CH}_4} = n_{\text{HCl}}$ )
3.  $C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} = C_{\text{MAO}} V_{\text{MAO}}$  (waar  $C_{\text{MAO}} = C_{\text{MAO} + \text{Me}_3\text{Al}}$ )

## 2. Sintese van katalisatore 8 tot 11



### Skema B1. Sintese van katalisatore 8 tot 11

#### Sintese van ligande 12–15

##### a. 2,6-bis-[1-(2,6-dimetielfenielimino)etiel]piridien (**12**) [2]

2,6-Diasetielpiridien (2,0 g, 12,4 mmol) en 2,6-dimetiellanilien (oormaat  $\approx 4 \text{ cm}^3$ ) is in  $60 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{OH}$  opgelos. 'n Tweenek-rondeboomfles wat oornag by  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  gedroog is en voor die samestelling van die reaksie minstens twee maal met stikstof gespoel is, is gebruik. 10 druppels 85%-metanoësuur is bygevoeg en die geseëde oplossing is vir ongeveer 24 uur by  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  geroer. Die oplossing is na die reaksieperiode in 'n ysbad afgekoel en die presipitaat is deur middel van vakuumfiltrasie geïsoleer. Na lugdroging is 'n geel produk verkry, wat 'n 56%- (2,6 g-) opbrengs gelewer het.

##### b. 2,6-bis-[1-(2,4-dimetielfenielimino)etiel]piridien (**13**) [2]

2,6-Diasetielpiridien (2,5 g, 15,3 mmol) en 2,4-dimetiellanilien (oormaat  $\approx 4 \text{ cm}^3$ ) is in  $60 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{OH}$  opgelos. 'n Tweenek-rondeboomfles wat oornag by  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  gedroog is en voor die samestelling van die reaksie minstens twee maal met stikstof gespoel is, is gebruik. 10 druppels 85%-metanoësuur is bygevoeg en die geseëde oplossing is vir ongeveer 24 uur by  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  geroer. Die oplossing is na die reaksieperiode in 'n ysbad afgekoel en die presipitaat is deur middel van vakuumfiltrasie geïsoleer. Na lugdroging is 'n geel produk verkry, wat 'n 63%- (3,6 g-) opbrengs gelewer het.

c. *2,6-bis-[1-(2-t-butielfenielimino)etiel]piridien (14)* [2]

2,6-Diasietilpiridien (2,5 g, 15,3 mmol) en 2-*t*-butielanilien (oormaat  $\approx 4 \text{ cm}^3$ ) is in  $60 \text{ cm}^3 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$  opgelos. 'n Tweenek-rondeboomfles wat oornag by  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  gedroog is en voor die samestelling van die reaksie minstens twee maal met stikstof gespoel is, is gebruik. Natriumsulfaat en 12 druppels 85%-metanoësuur is bygevoeg en die oplossing is vir 48 uur by  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  geroer. Die  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  is met behulp van vakuumfiltrasie verwyder. Alle vastestowwe is weer in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  opgelos en gerekristalliseer deur afdamping van  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  met *vacuo*. Na droging is 'n liggeel produk verkry wat 'n 96%- (6 g-) opbrengs gelewer het.

d. *2,6-bis-[1-(4-t-butielfenielimino)etiel]piridien (15)* [2]

2,6-Diasietilpiridien (2,5 g, 15,3 mmol) en 4-*t*-butielanilien (oormaat  $\approx 4 \text{ cm}^3$ ) is in  $60 \text{ cm}^3 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$  opgelos. 'n Tweenek-rondeboomfles wat oornag by  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  gedroog is en voor die samestelling van die reaksie minstens twee maal met stikstof gespoel is, is gebruik. Natriumsulfaat en 12 druppels 85%-metanoësuur is bygevoeg en die oplossing is vir 48 uur by  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  geroer. Die  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  is met behulp van vakuumfiltrasie verwyder. Alle vastestowwe is weer in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  opgelos en gerekristalliseer deur die afdamping van  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  met *vacuo*. Na droging is 'n liggeel produk verkry wat 'n 87%- (5,4 g-) opbrengs gelewer het.

### Sintese van katalisatore 8–11

a. *2,6-bis-[1-(2,6-dimetielfenielimino)etiel]piridien-yter(II)chloried (8)* [2]

Die ligand (2,5 g, 7 mmol) en  $\text{FeCl}_2$  (1,34 g, 7 mmol) is onder stikstof in 'n tweenek-rondeboomfles geplaas wat vooraf minstens twee maal met stikstof gespoel is. Die rondeboomfles is voor gebruik oornag tot  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  verhit.  $60 \text{ cm}^3$  THF is as oplosmiddel gebruik. Die reaksiemengsel is vir 4 uur by kamertemperatuur geroer, waarna  $\text{Et}_2\text{O}$  by die reaksie gevoeg is om die kompleks te presipiteer. Die produk is in lug gefiltreer, met  $\text{Et}_2\text{O}$  en pentaan gewas en in vakuum gedroog. Die produk was 'n donkerblou poeier met 'n opbrengs  $> 43\%$  (1,5 g).

b. *2,6-bis-[1-(2,4-dimetielfenielimino)etiel]piridien-yter(II)chloried (9)* [2]

Die ligand (3 g, 8 mmol) en  $\text{FeCl}_2$  (1,58 g, 8 mmol) is onder stikstof in 'n tweenek-rondeboomfles geplaas wat vooraf minstens twee maal met stikstof gespoel is. Die rondeboomfles is voor gebruik oornag tot  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  verhit.  $60 \text{ cm}^3$  THF is as oplosmiddel gebruik. Die reaksiemengsel is vir 7 uur by kamertemperatuur geroer, waarna  $\text{EtOH}$  by die reaksie gevoeg is om die kompleks te presipiteer. Die produk is in lug gefiltreer, met  $\text{Et}_2\text{O}$  en pentaan gewas en in vakuum gedroog. Die produk was 'n ligblou poeier met 'n opbrengs van 99% (4 g).

c. *2,6-bis-[1-(2-t-butielfenielimino)etiel]piridien-yster(II)chloried (10)* [2]

Die ligand (5 g, 11,8 mmol) en FeCl<sub>2</sub> (2,34 g, 11,8 mmol) is onder stikstof in 'n tweenek-rondeboomfles geplaas, wat vooraf minstens twee maal met stikstof gespoel is. Die rondeboomfles is voor gebruik oornag tot 100 °C verhit. 60 cm<sup>3</sup> THF is as oplosmiddel gebruik. Die reaksiemengsel is vir 7 uur by kamertemperatuur geroer, waarna Et<sub>2</sub>O by die reaksie gevoeg is om die kompleks te presipiteer. Die produk is in lug gefiltreer, met Et<sub>2</sub>O en pentaan gewas en in vakuum gedroog. Die produk was 'n ligblou poeier met 'n opbrengs van 32% (2 g).

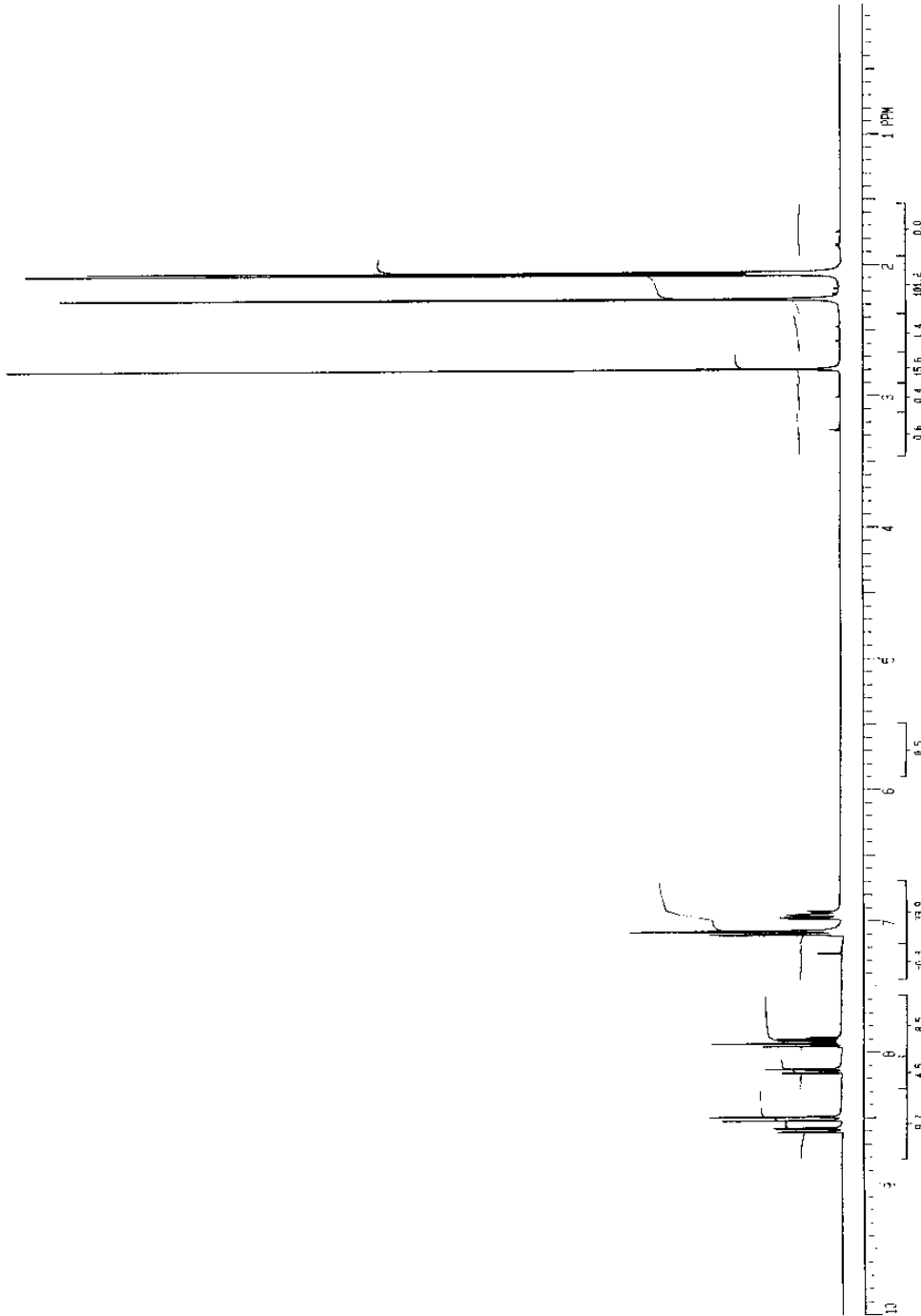
d. *2,6-bis-[1-(4-t-butielfenielimino)etiel]piridien-yster(II)chloried (11)* [2]

Die ligand (5 g, 11,8 mmol) en FeCl<sub>2</sub> (2,34 g, 11,8 mmol) is onder stikstof in 'n tweenek-rondeboomfles wat vooraf minstens twee maal met stikstof gespoel is, geplaas. Die rondeboomfles is voor gebruik oornag tot 100 °C verhit. 60 cm<sup>3</sup> THF is as oplosmiddel gebruik. Die reaksiemengsel is vir 7 uur by kamertemperatuur geroer, waarna Et<sub>2</sub>O by die reaksie gevoeg is om die kompleks te presipiteer. Die produk is in lug gefiltreer, met Et<sub>2</sub>O en pentaan gewas en in vakuum gedroog. Die produk was 'n donker pers poeier met 'n opbrengs van 73% (4,5 g).

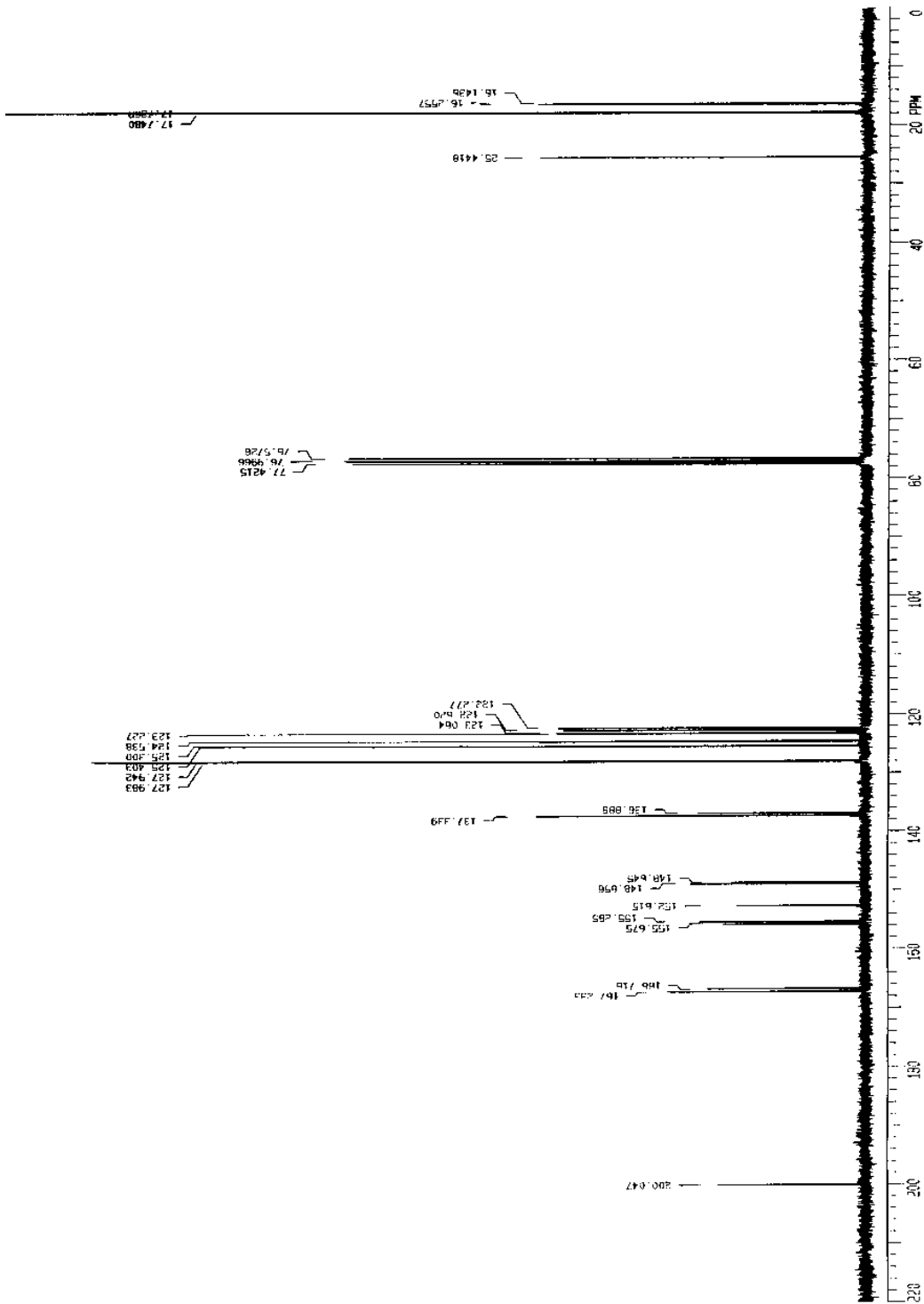
### Verwysings

- (1) M. Deetlefs. *Oligomerization of Alpha Olefins with Zirconium Catalysts*. M.Sc.-verhandeling, (RAU), 1997.
- (2) G.J.P. Britovsek; M. Bruce; V.C. Gibson; B.S. Kimberley; P.J. Maddox; S. Mastroianni; S.J. McTavish; C. Redshaw; G.A. Solan; S. Strömberg; A.J.P. White; D.J. Williams. Iron and Cobalt Ethylene Polymerization Catalysts Bearing 2,6-Bis(Imino)Pyridyl Ligands: Synthesis, Structures, and Polymerization Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8728–8740.

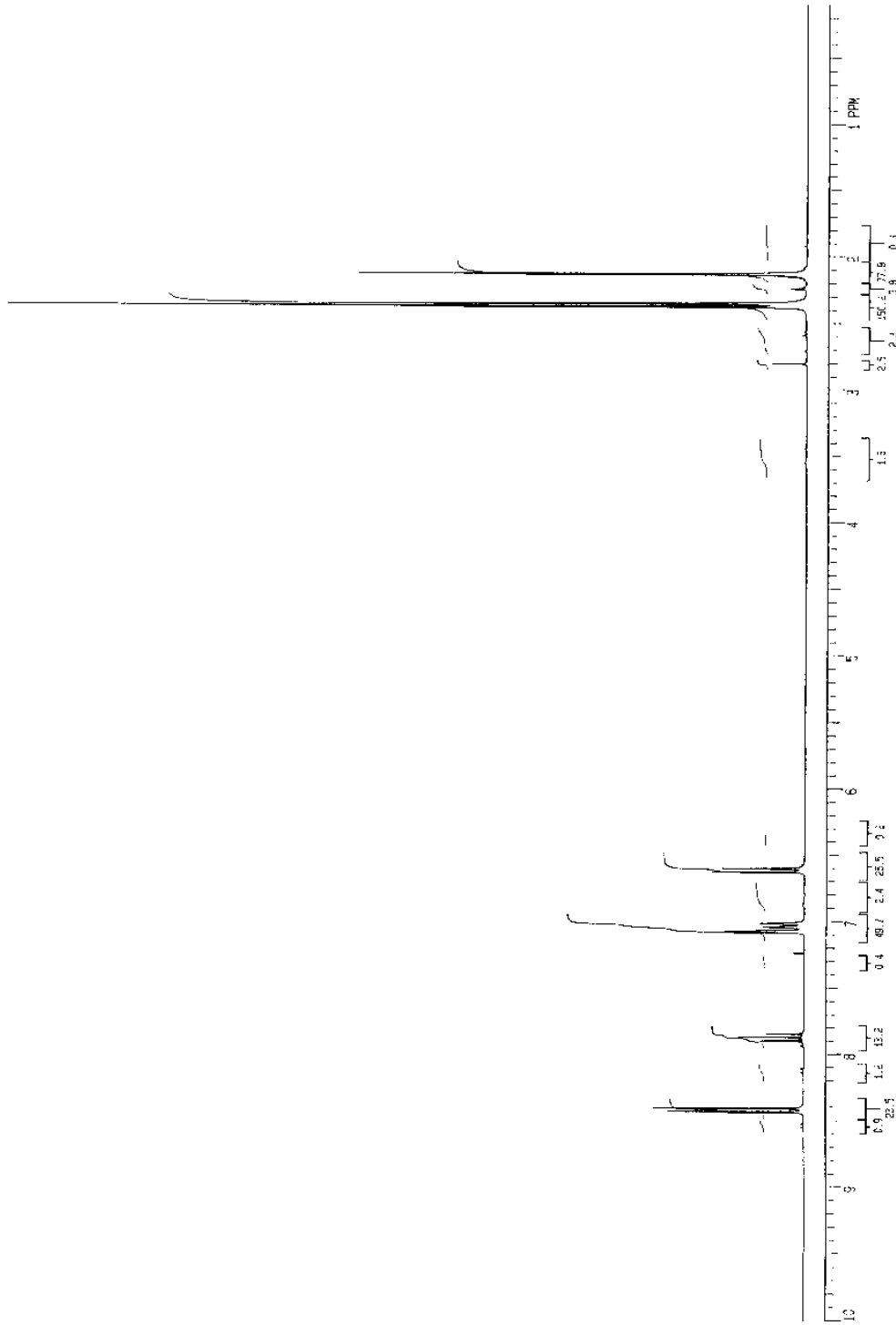
## KMR-spektra van die yster(II)-ligande



**Spektrum B.1**  $^1\text{H-NMR}$ -spektrum van 2,6-bis-[1-(2,6-dimetiesfenielimino)etie]piridien **12**.

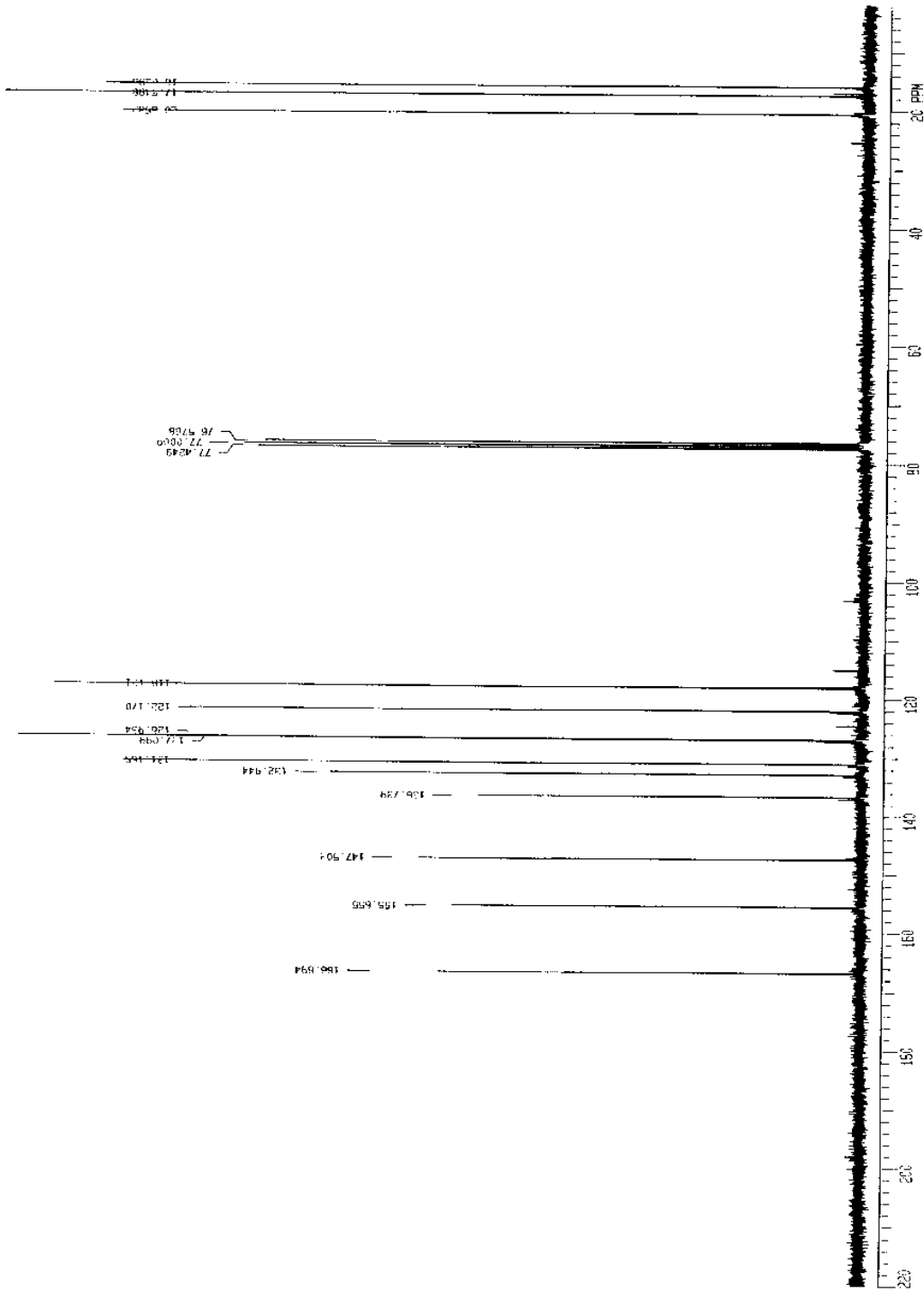


**Spektrum B.2** <sup>13</sup>C-KMR-spektrum van 2,6-bis-[1-(2,6-dimetielfeneilimino)etiel]piridien 12.

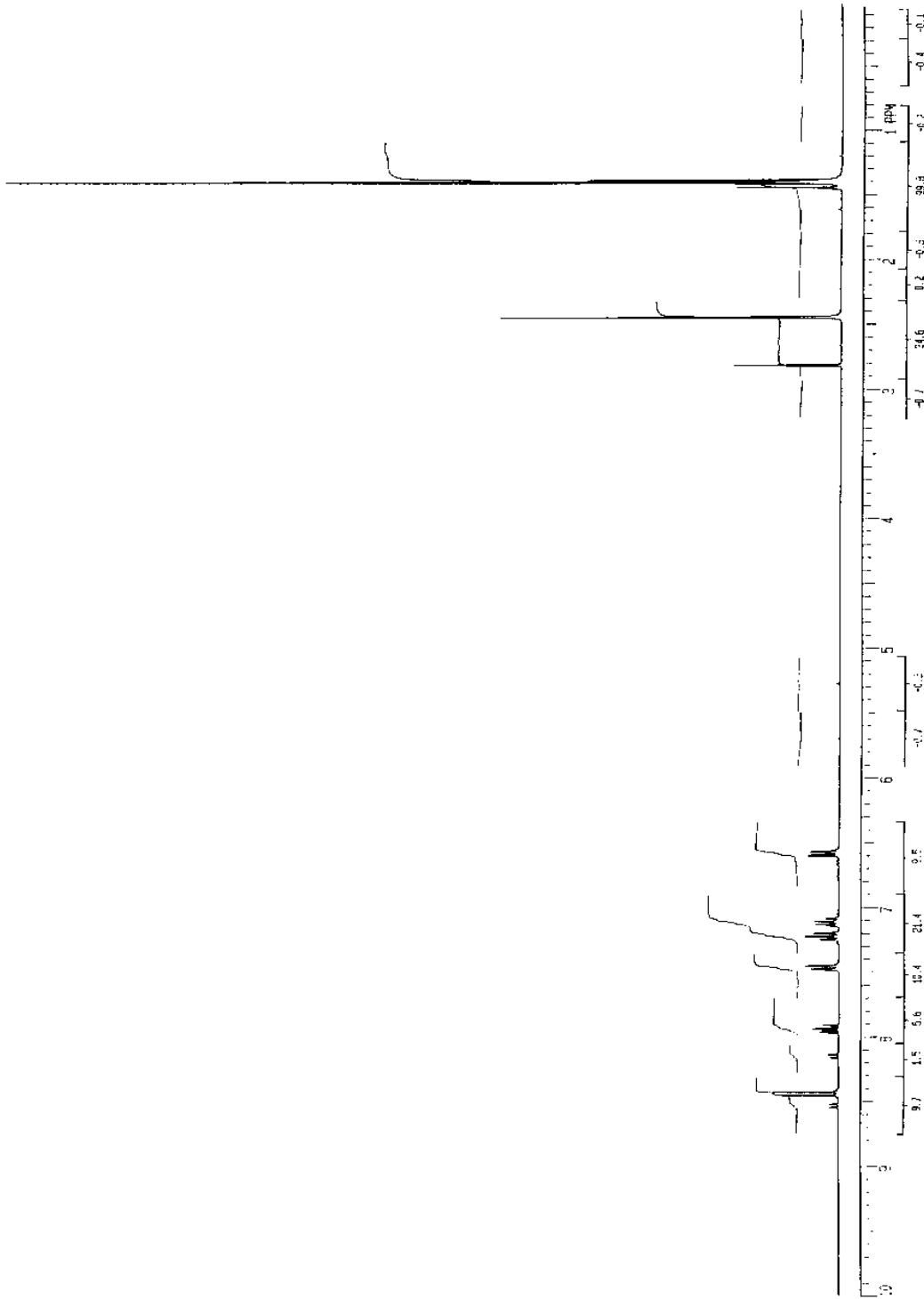


**Spektrum B.3** <sup>1</sup>H-KMR-spektrum van 2,6-bis-[1-(2,4-dimetielfeneilimino)etiel]piridien **13**.

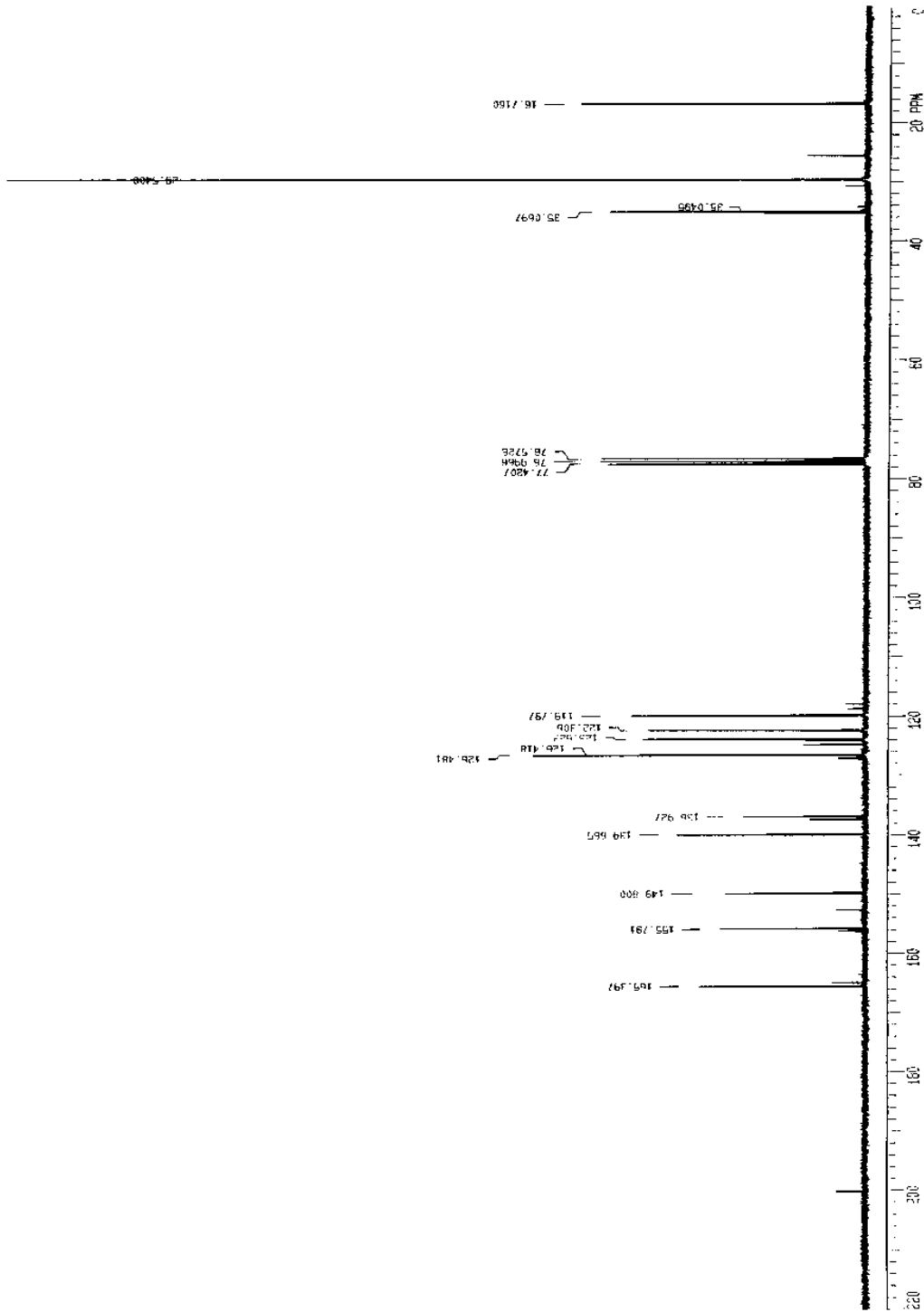




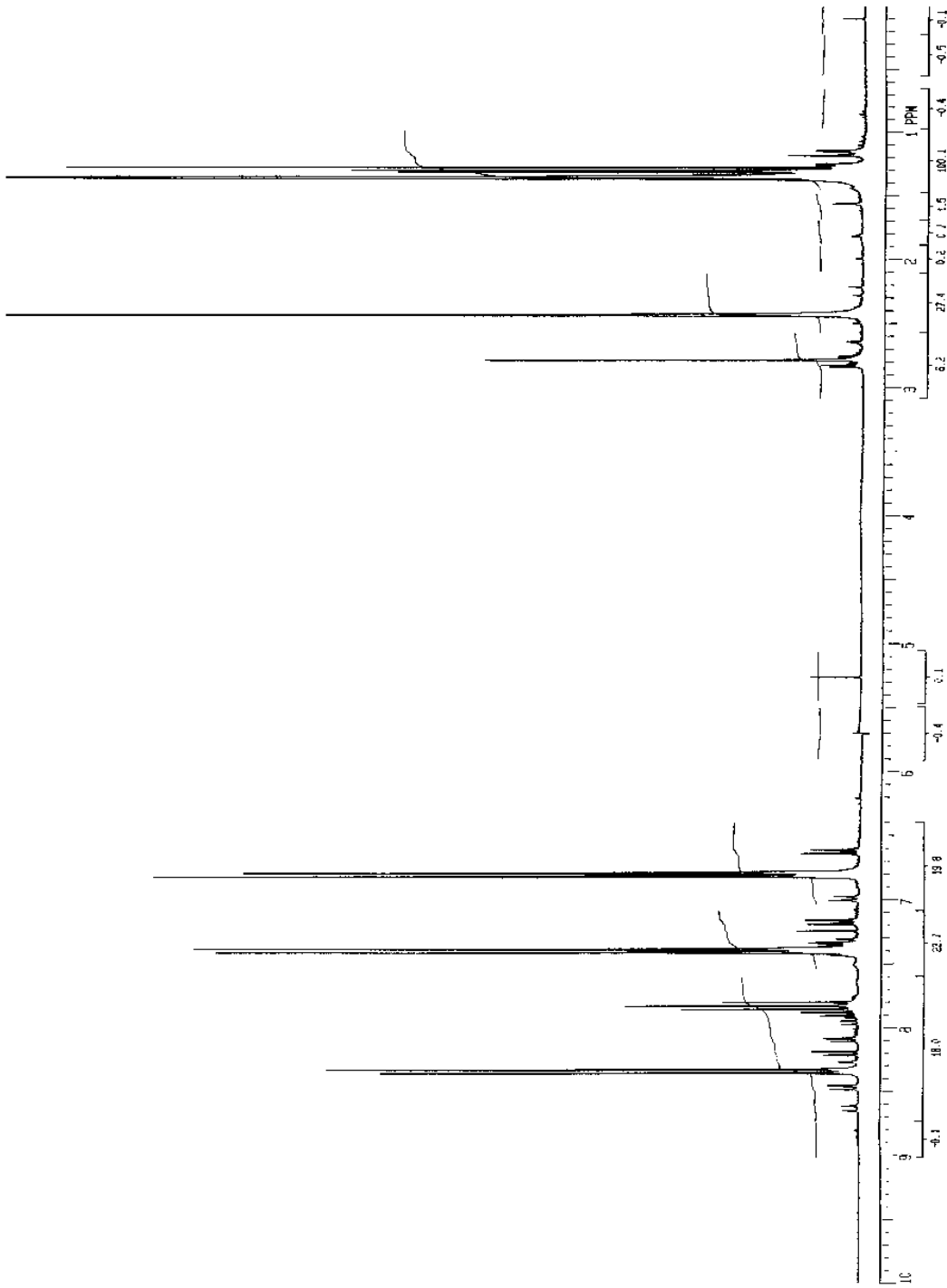
**Spektrum B.4**  $^{13}\text{C}$ -KMR-spektrum van 2,6-bis-[1-(2,4-dimethylfenielimino)etiel]piridien **13**.



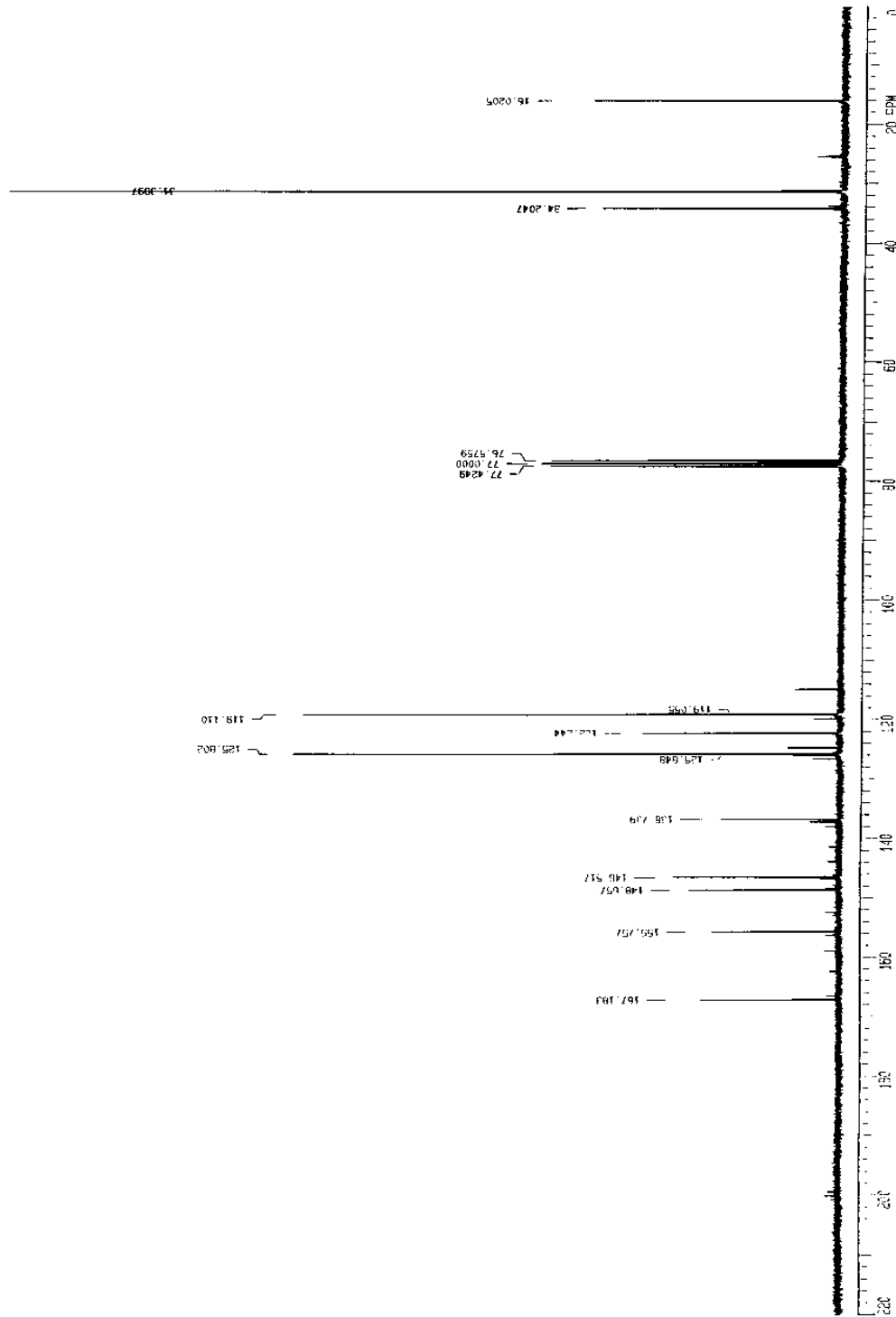
**Spektrum B.5**  $^1\text{H}$ -KMR-spektra van 2,6-bis-[1-(2-*t*-butielfienielimino)etiel]piridien **14**.



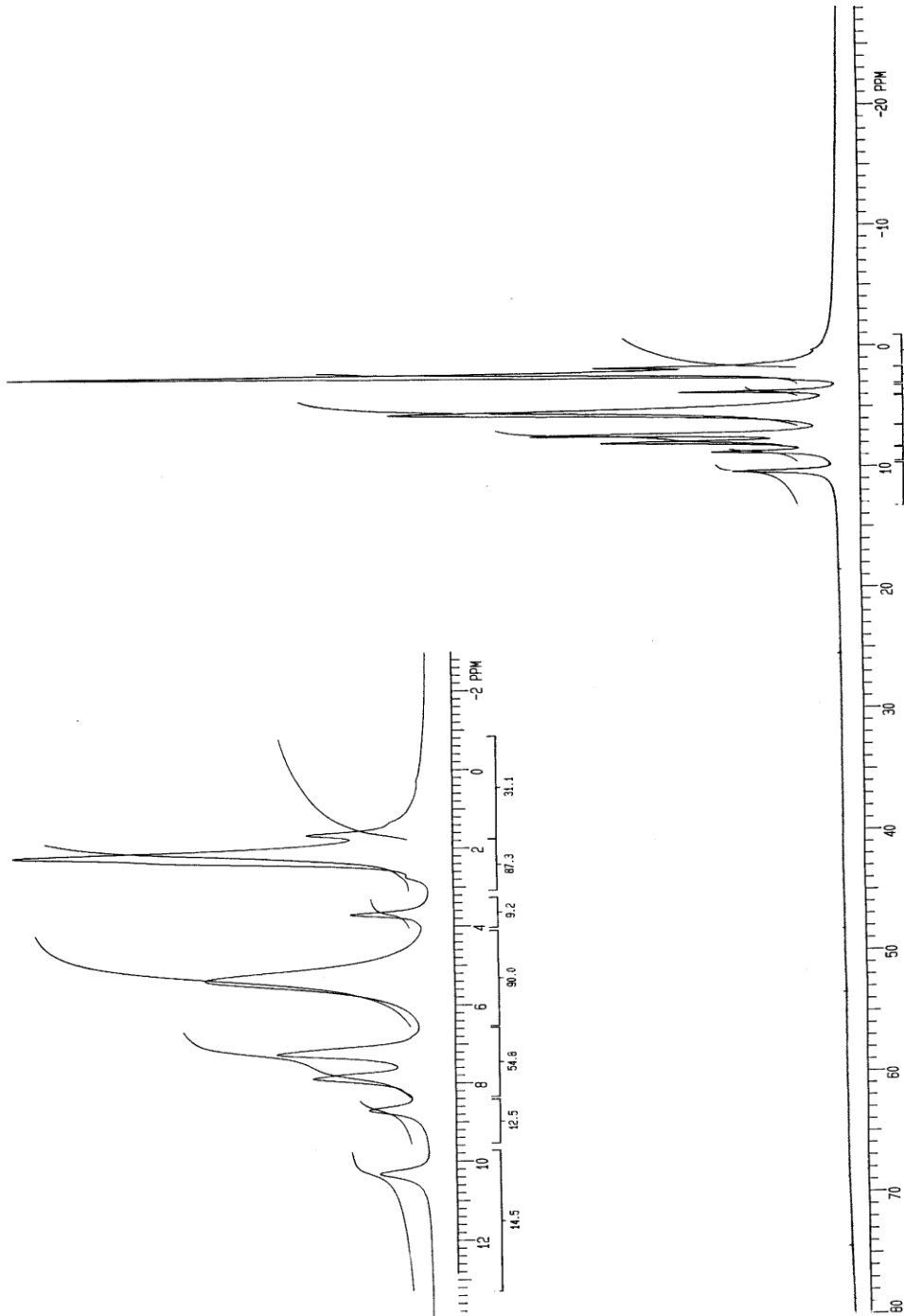
**Spektrum B.6** <sup>13</sup>C-KMR-spektrum van 2,6-bis-[1-(2-t-butylfienielimino)etiel]piridien 14.



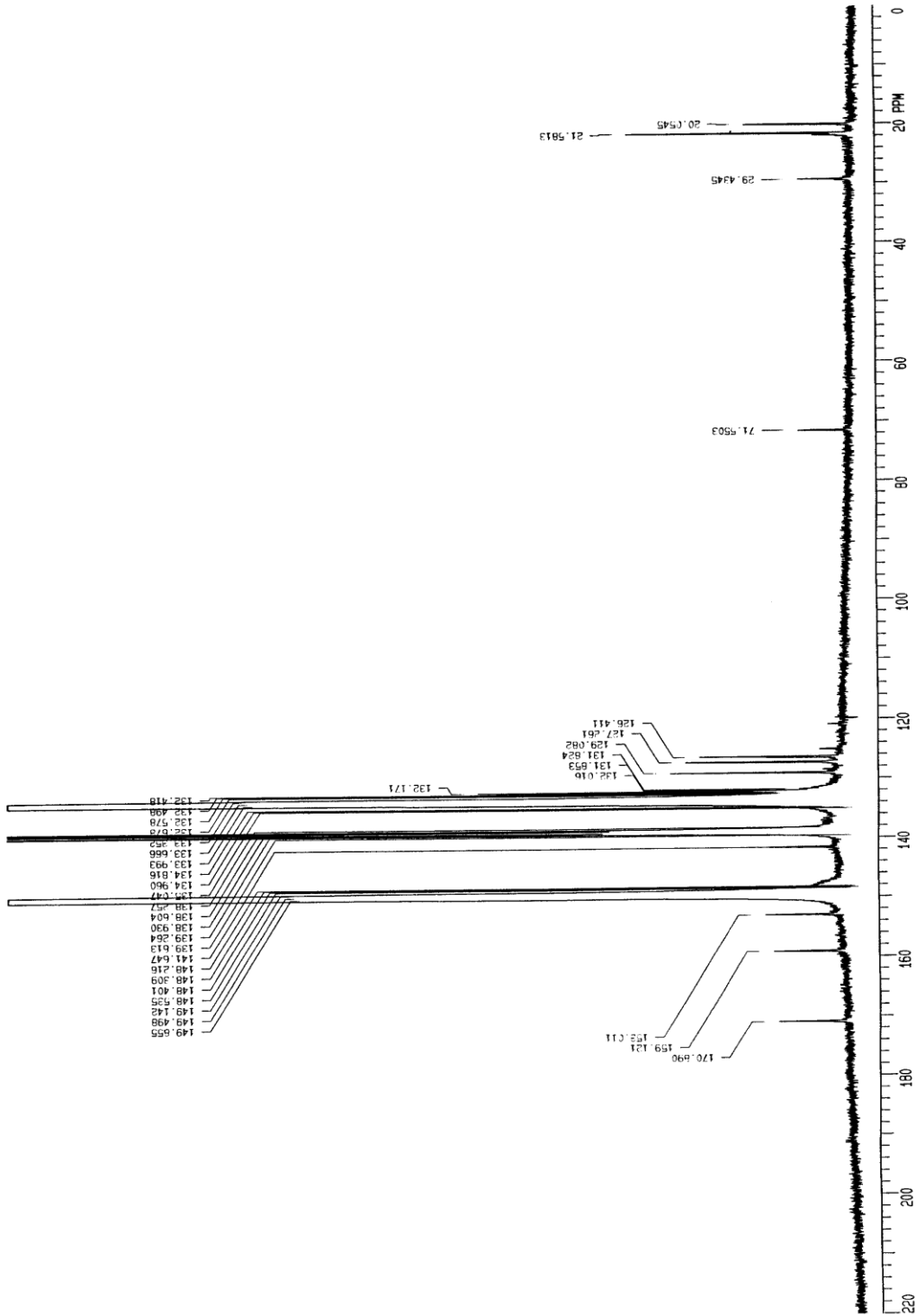
**Spektrum B.7**  $^1\text{H-NMR}$ -spektrum van 2,6-bis-[1-(4-*t*-butielfenieylimino)etiel]piridien **15**.



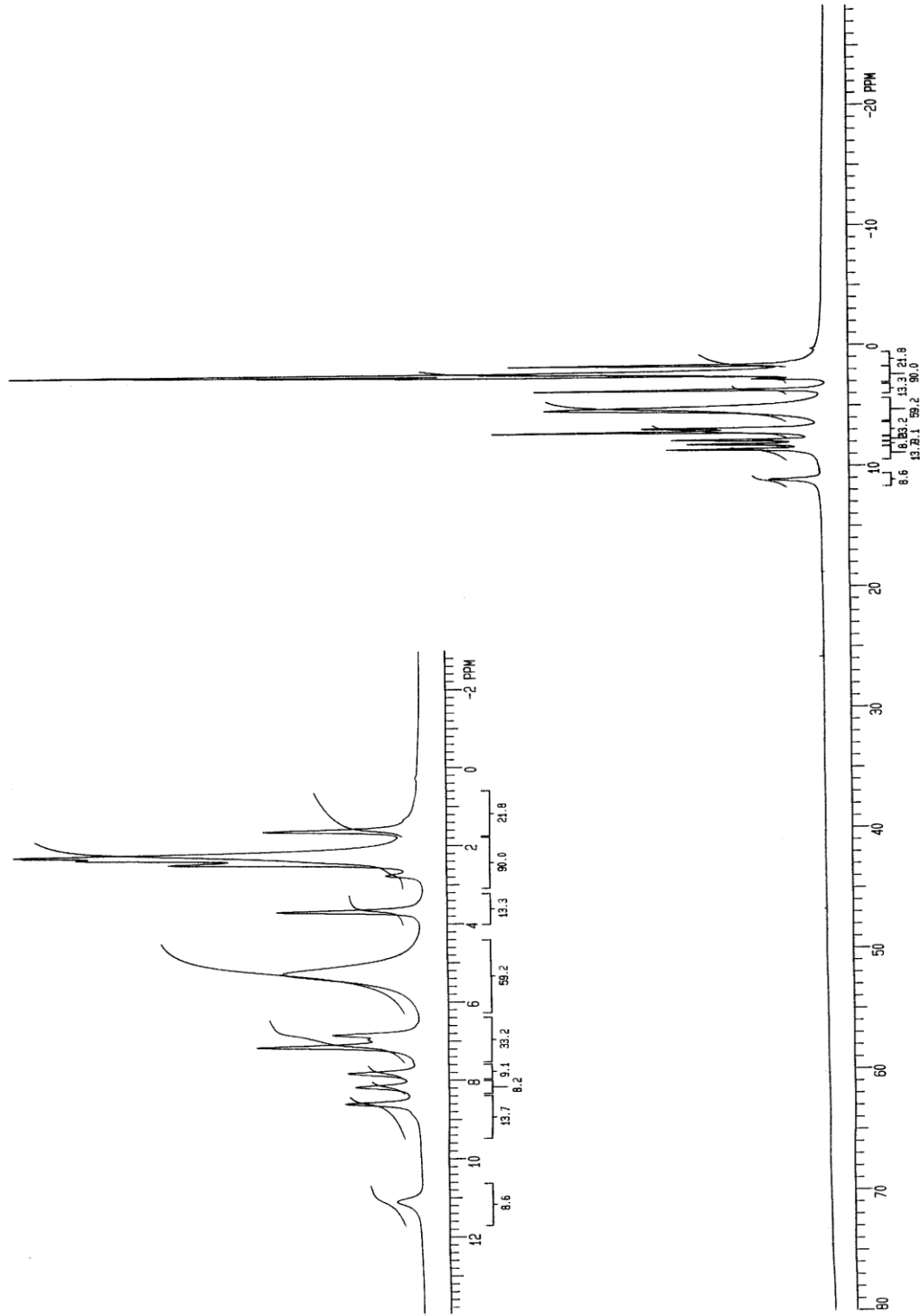
**Spektrum B.8**  $^{13}\text{C}$ -KMR-spektrum van 2,6-bis-[1-(4-t-butielimino)etiel]piridien 15.

**KMR-spektra van die yster(II)-komplekse**

**Spektrum B.9**  $^1\text{H-NMR}$ -spektrum van 2,6-bis-[1-(2,6-dimetielfenielimino)etiel]piridien-yster(II)dichloried  
**8.**

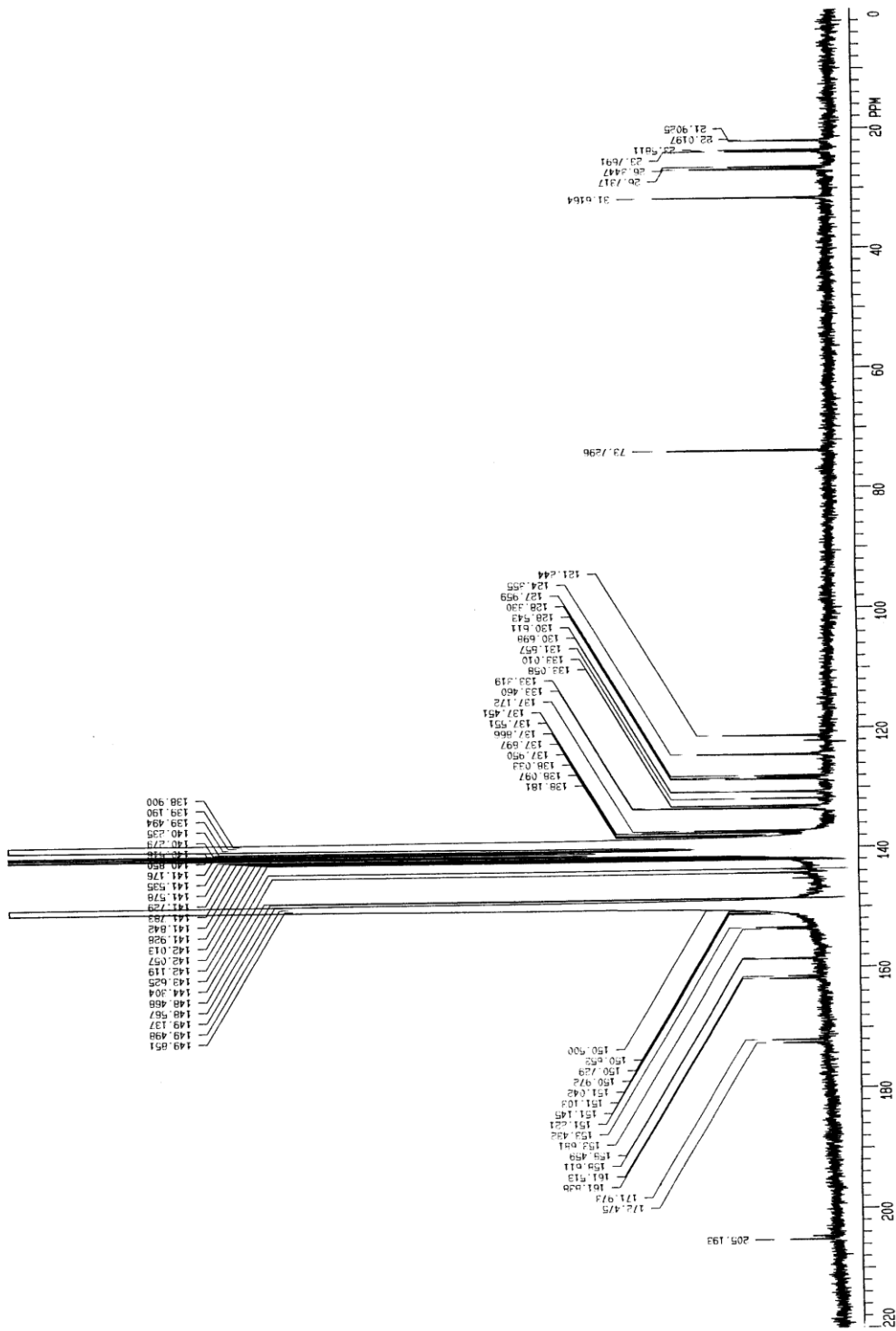


**Spektrum B.10**  $^{13}\text{C}$ -KMR-spektrum van 2,6-bis-[1-(2,6-dimetielfeniylimino)etiel]piridien-yster(II)dichloried 8.

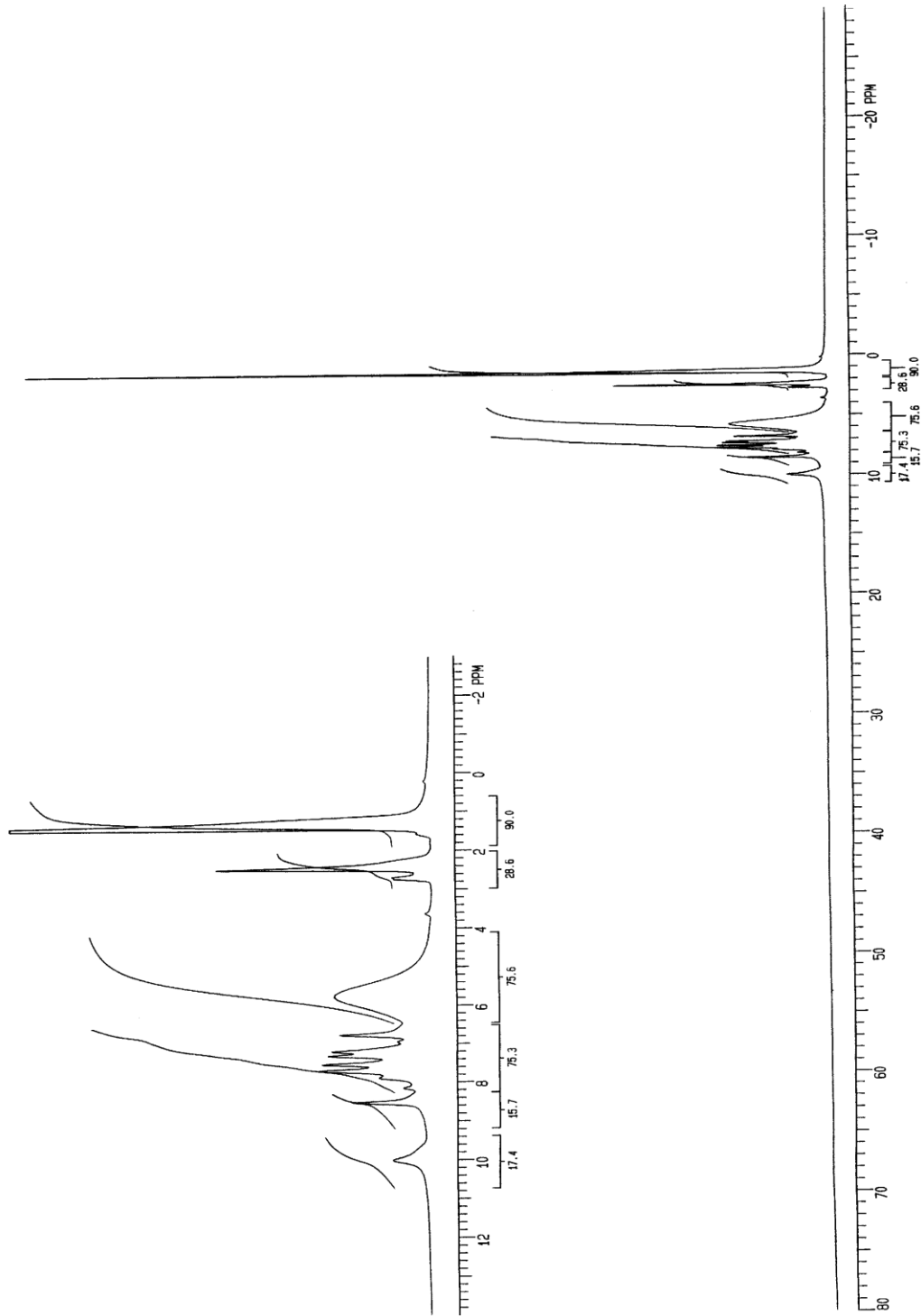


**Spektrum B.11**  $^1\text{H-NMR}$ -spektrum van 2,6-bis-[1-(2,4-dimethylfenielimino)etiel]piridien-yster(II)dichloried 9.

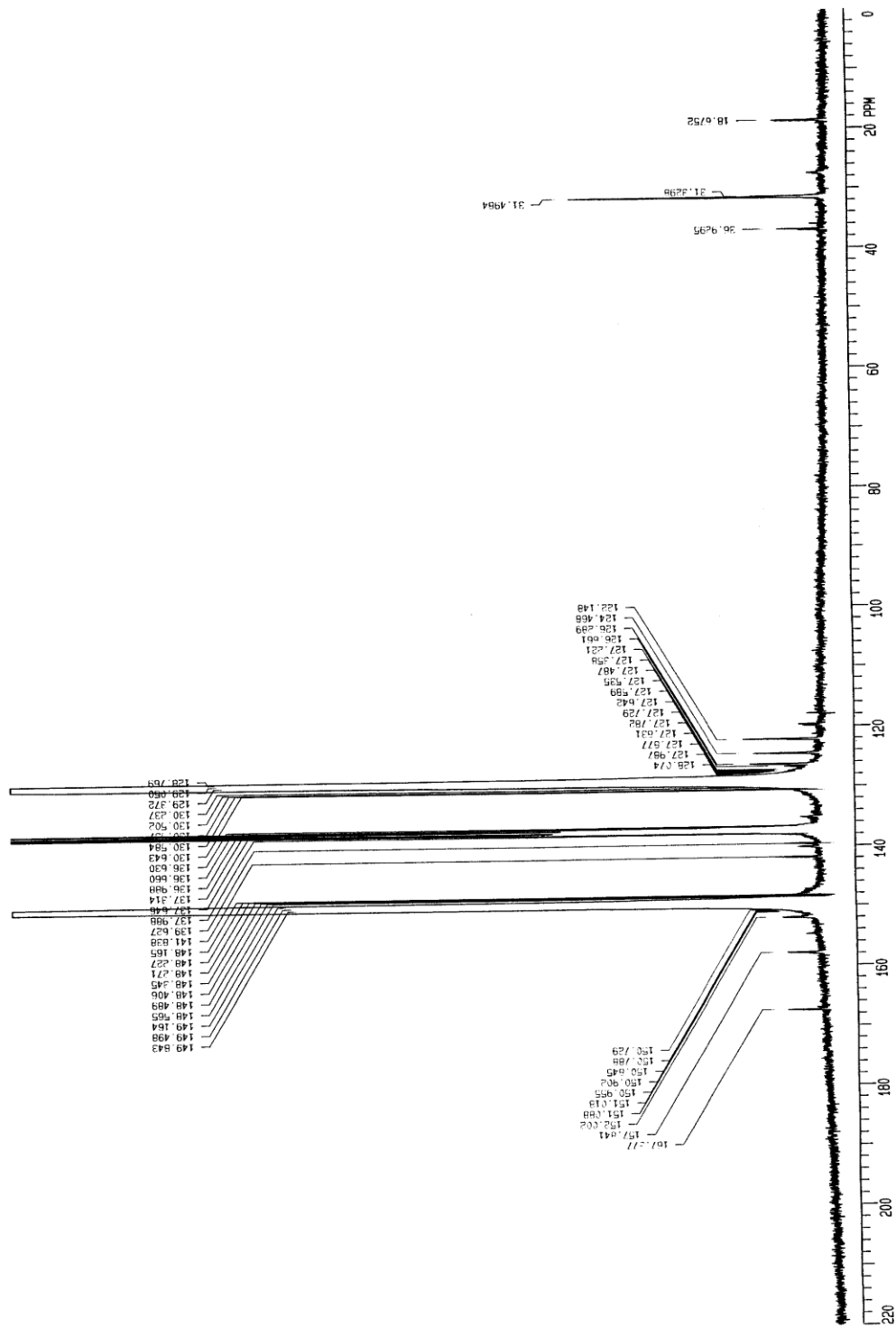




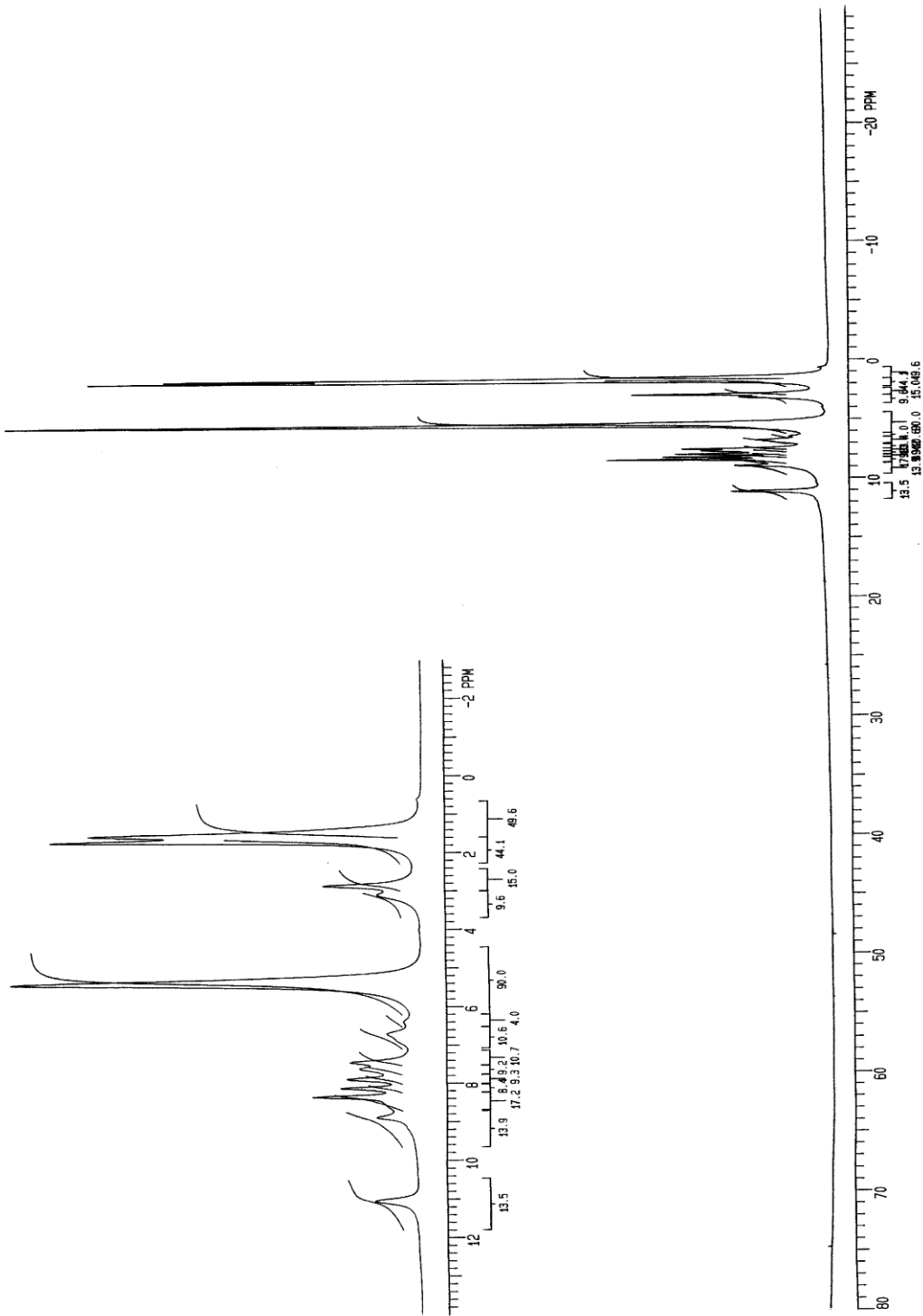
**Spektrum B.12**  $^{13}\text{C}$ -KMR-spektrum van 2,6-bis-[1-(2,4-dimetielfenielimino)etiel]piridien-yster(II)dichloried 9.



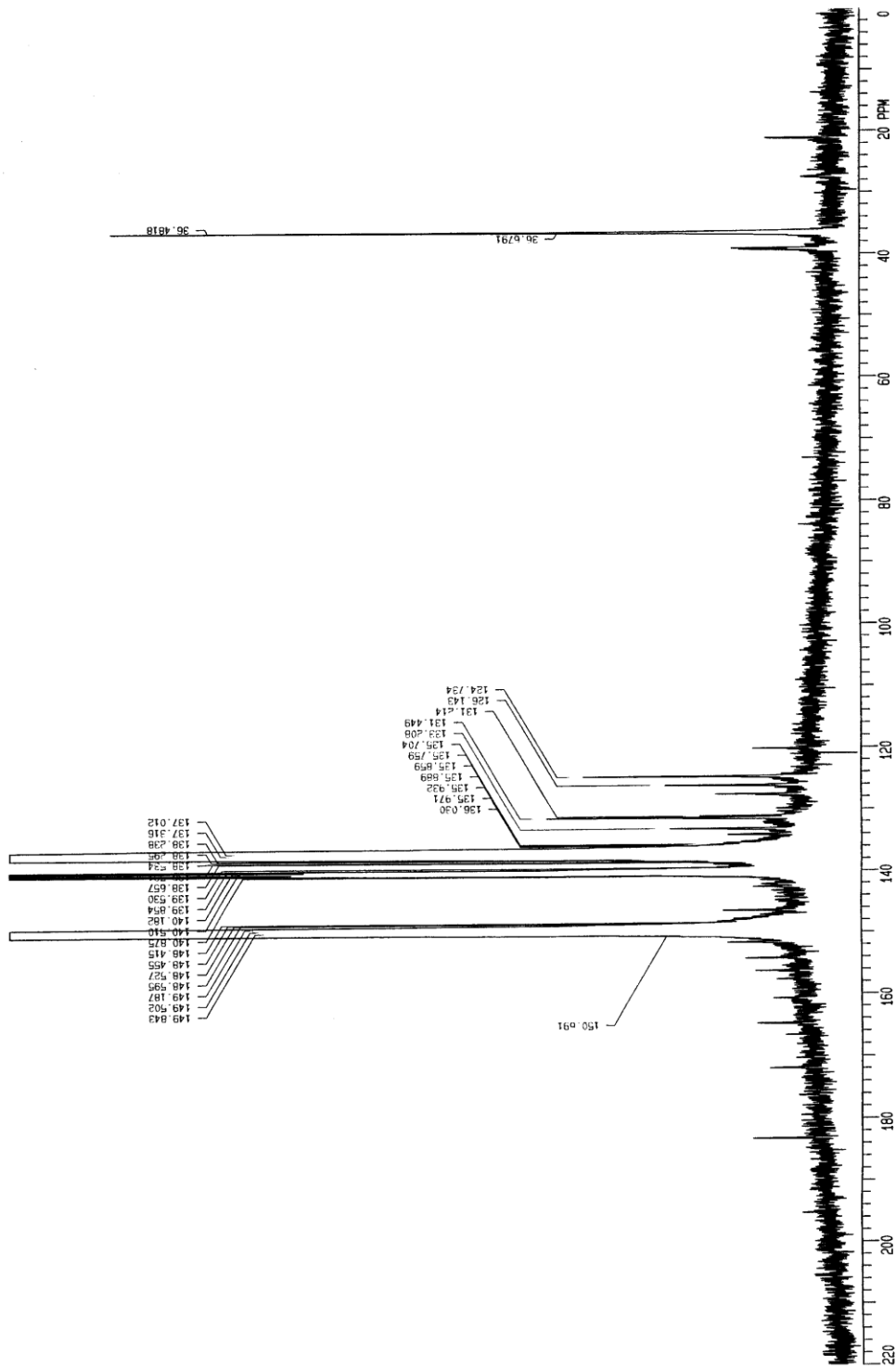
**Spektrum B.13**  $^1\text{H-KMR}$ -spektra van 2,6-bis-[1-(2-*t*-butielfenielimino)etiel]piridien-yster(II)dichloried **10**.



**Spektrum B.14**  $^{13}\text{C}$ -KMR-spektrum 2,6-bis-[1-(2-*t*-butylfenielimino)etiel]piridien-yter(II)dichloried **10**.

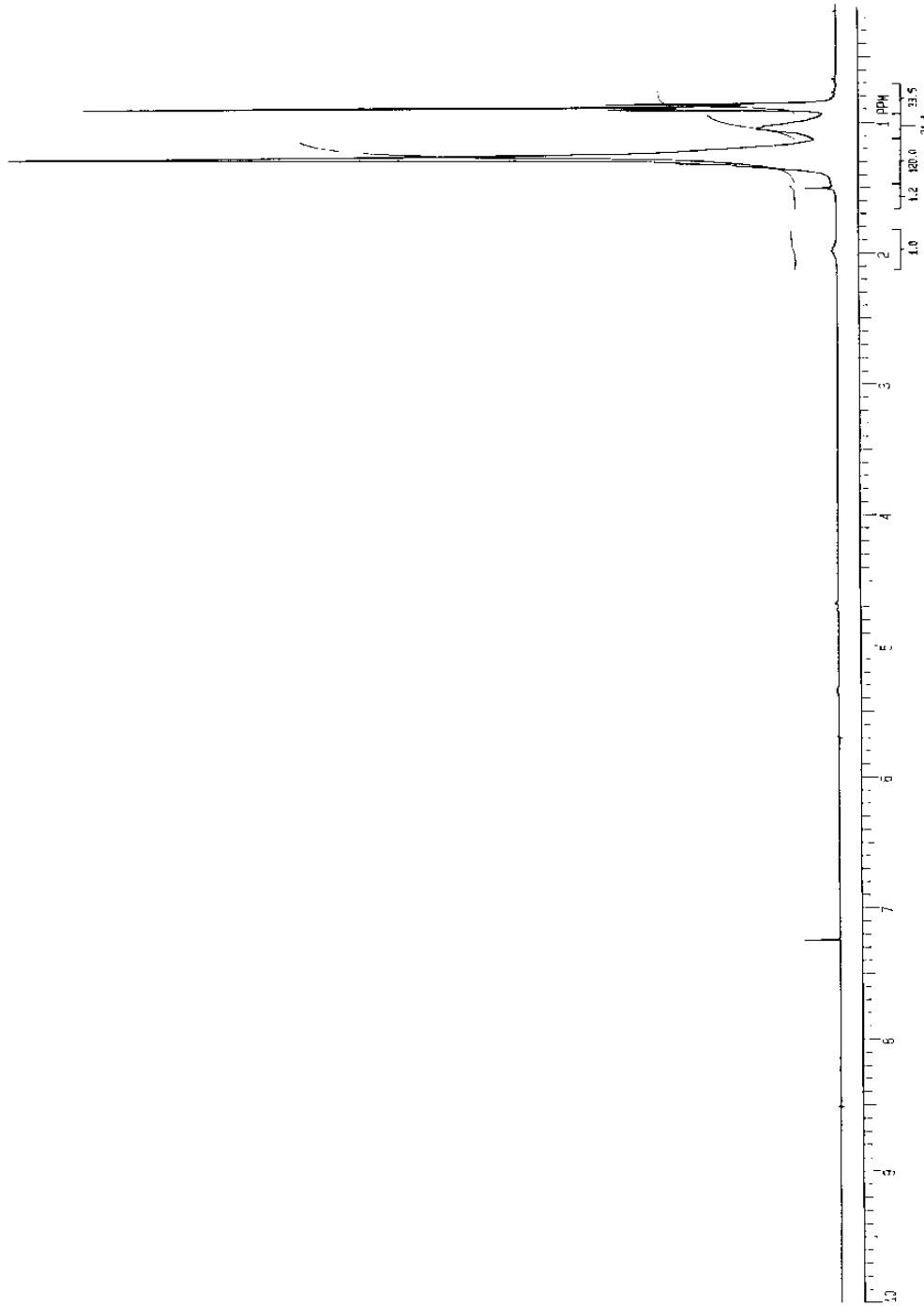


**Spektrum B.15** <sup>1</sup>H-KMR-spektrum van 2,6-bis-[1-(4-*t*-butielfeniylimino)etiel]piridien-yster(II)dichloried **11**.

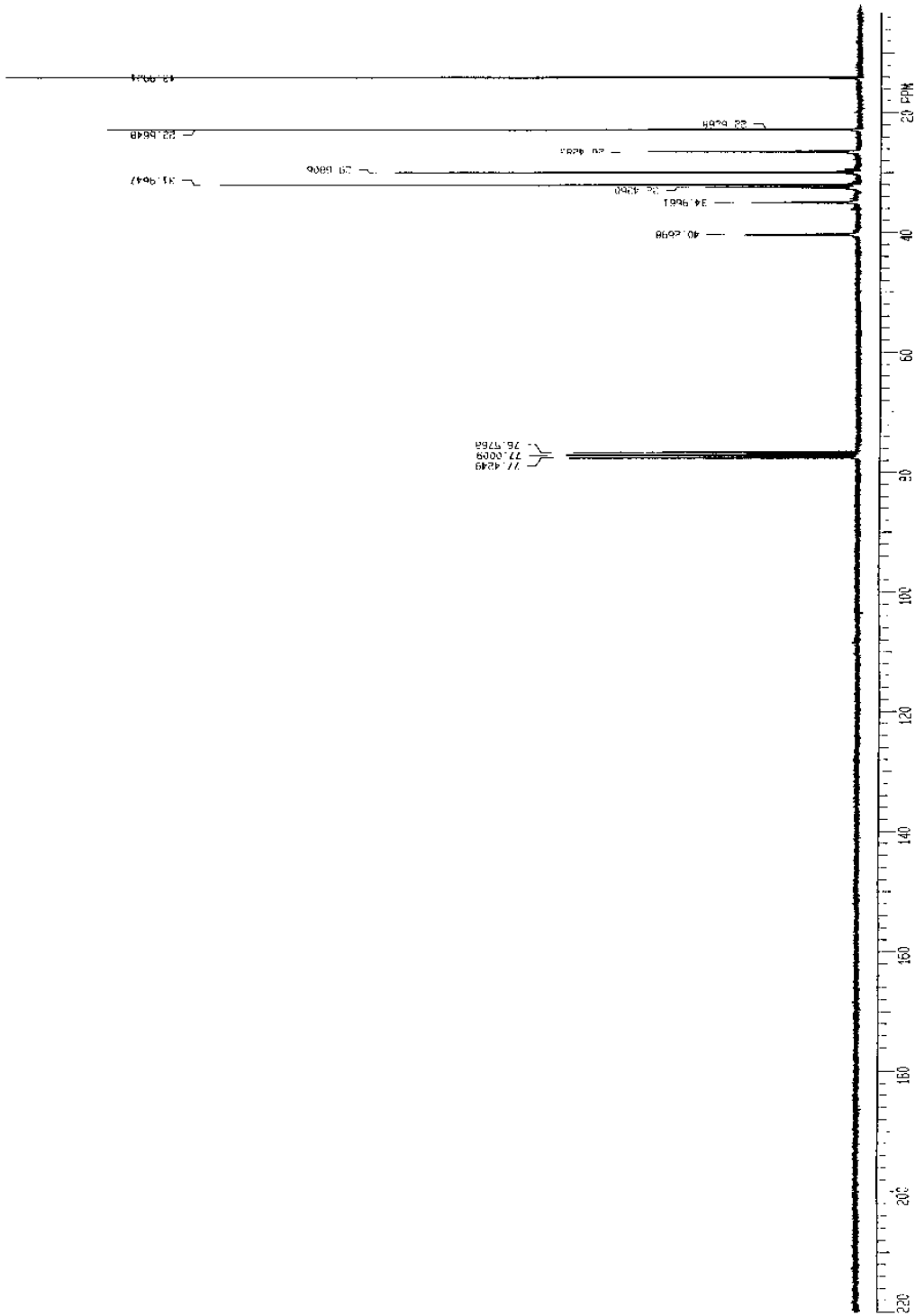


**Spektrum B.16**  $^{13}\text{C}$ -KMR-spektrum van 2,6-bis-[1-(4-t-butylfenielimino)etiel]piridien-yser(II)dichloried **11**.

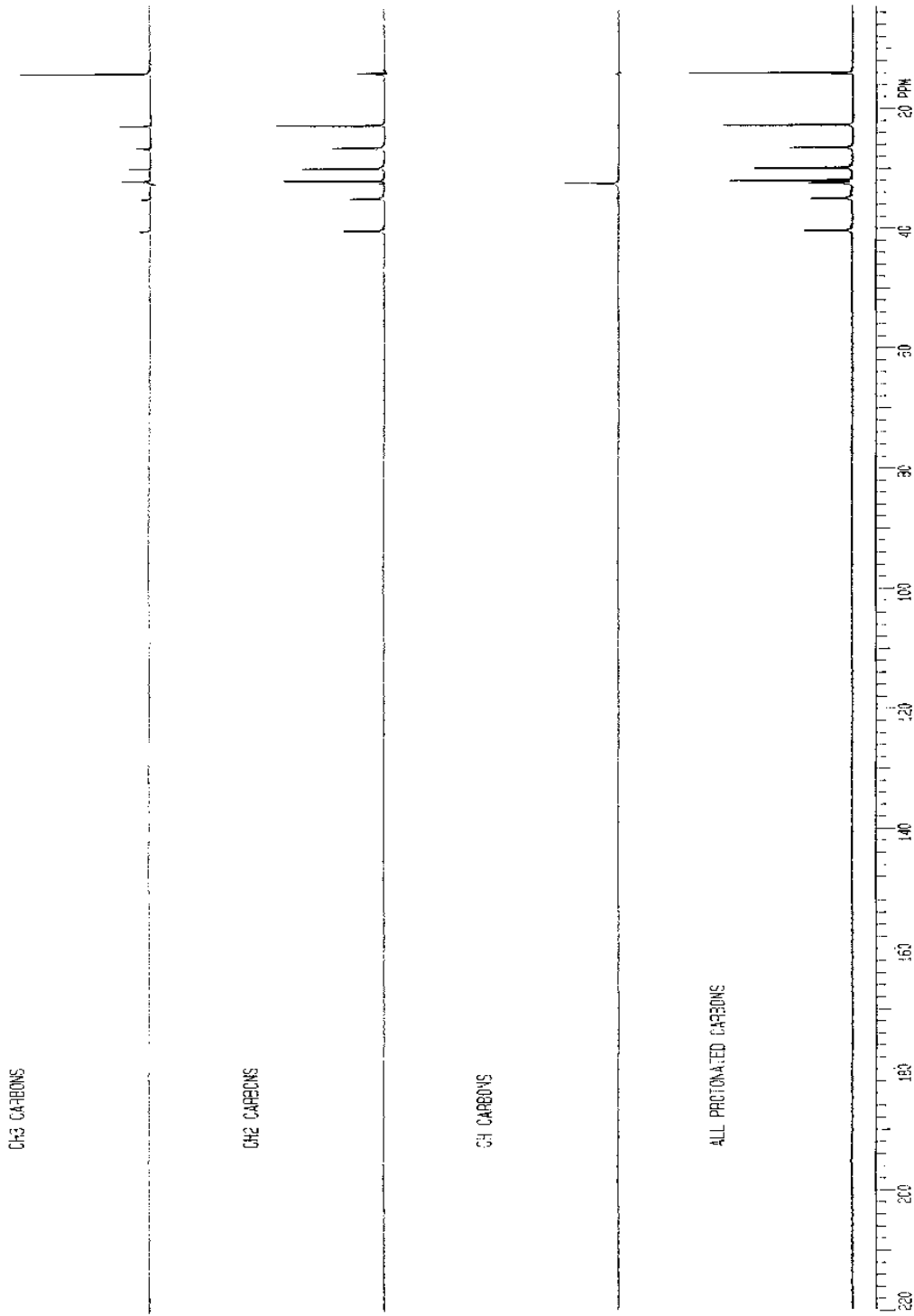
## Oligomere vanaf komplekse metallosene



**Spektrum B.17** Tipiese <sup>1</sup>H-KMR-spektrum van **16b** wat in die teenwoordigheid van die [Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>]/MAO-katalisatorsisteem berei is.



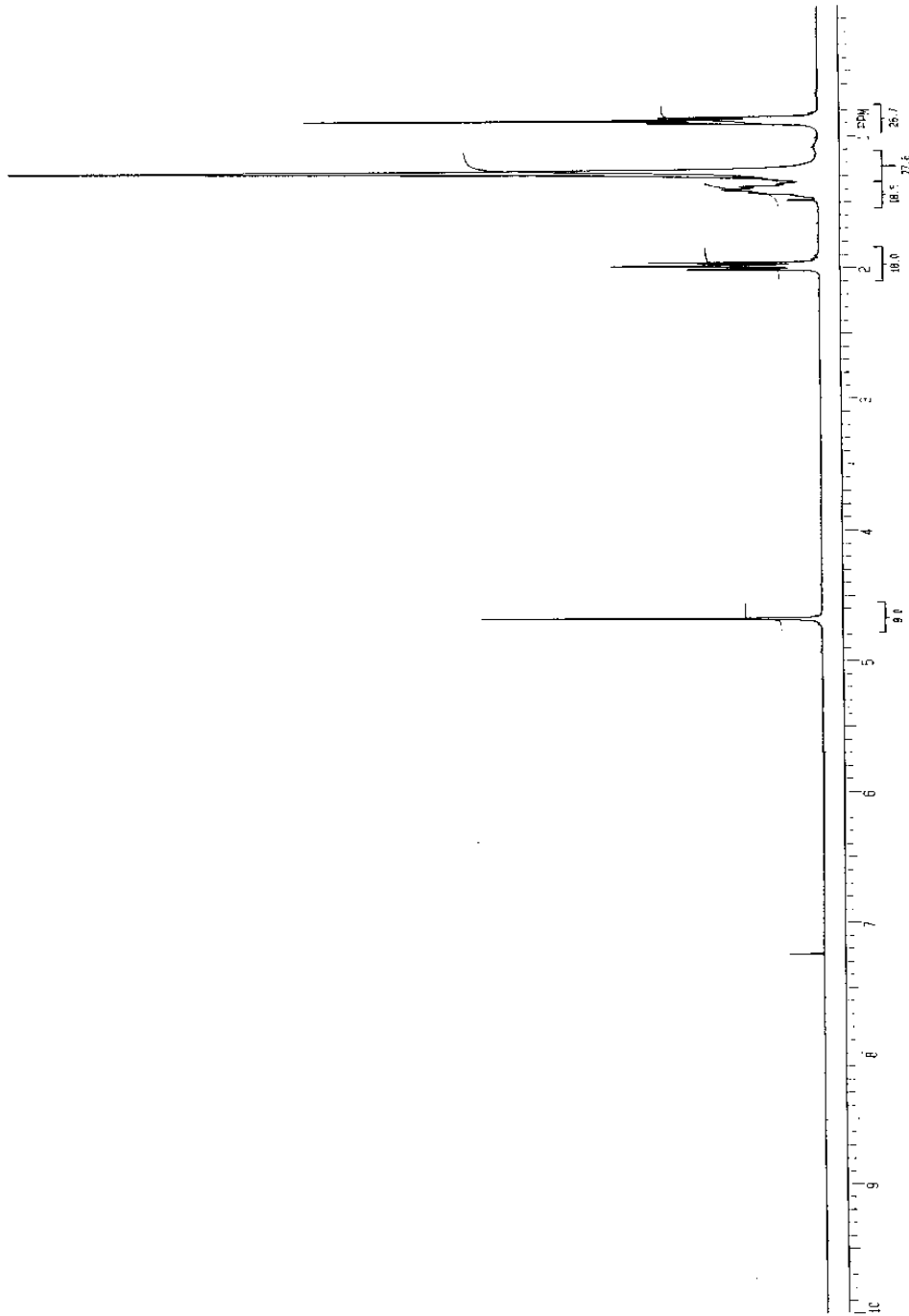
**Spektrum B.18** Tipiese  $^{13}\text{C}$ -KMR-spektrum van **16b** wat in die teenwoordigheid van die  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]/\text{MAO}$ -katalisatorsistiem berei is.



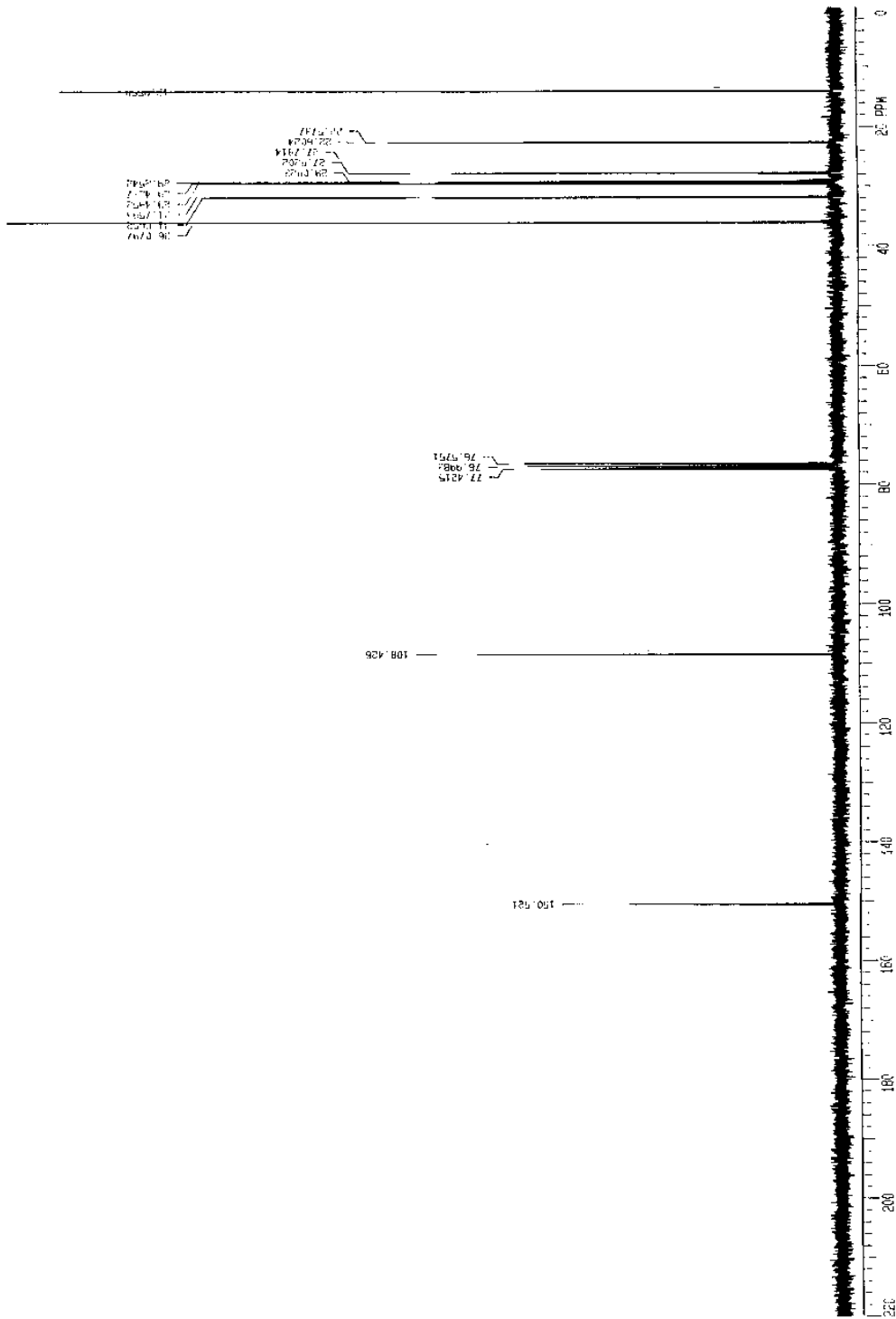
**Spektrum B.19** Tipiese DEPT-spektrum van **16b** wat in die teenwoordigheid van die  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]/\text{MAO}$ -katalisatorsisteem berei is.



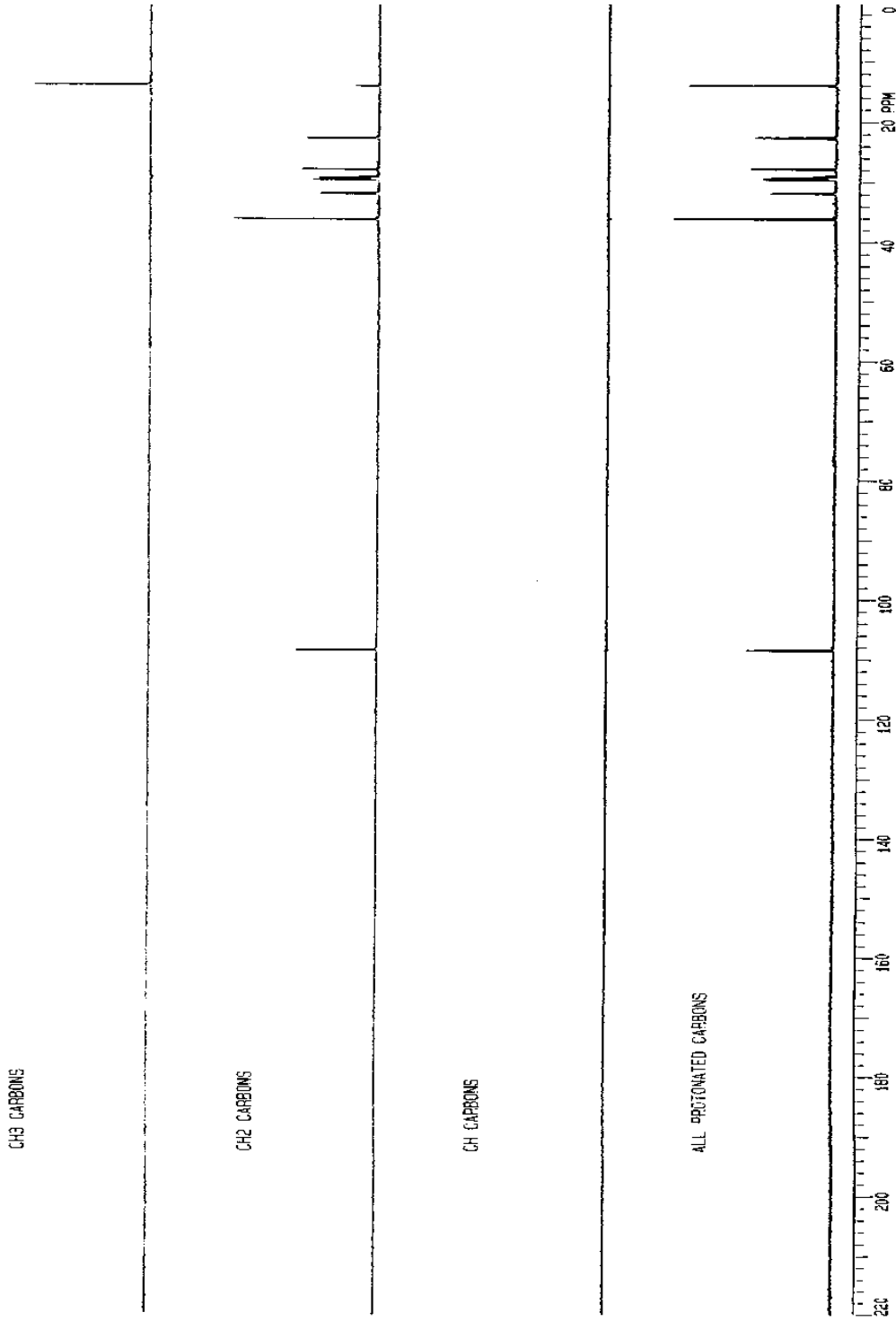
## KMR-spektra van oligomere vanaf eenvoudige metallosene



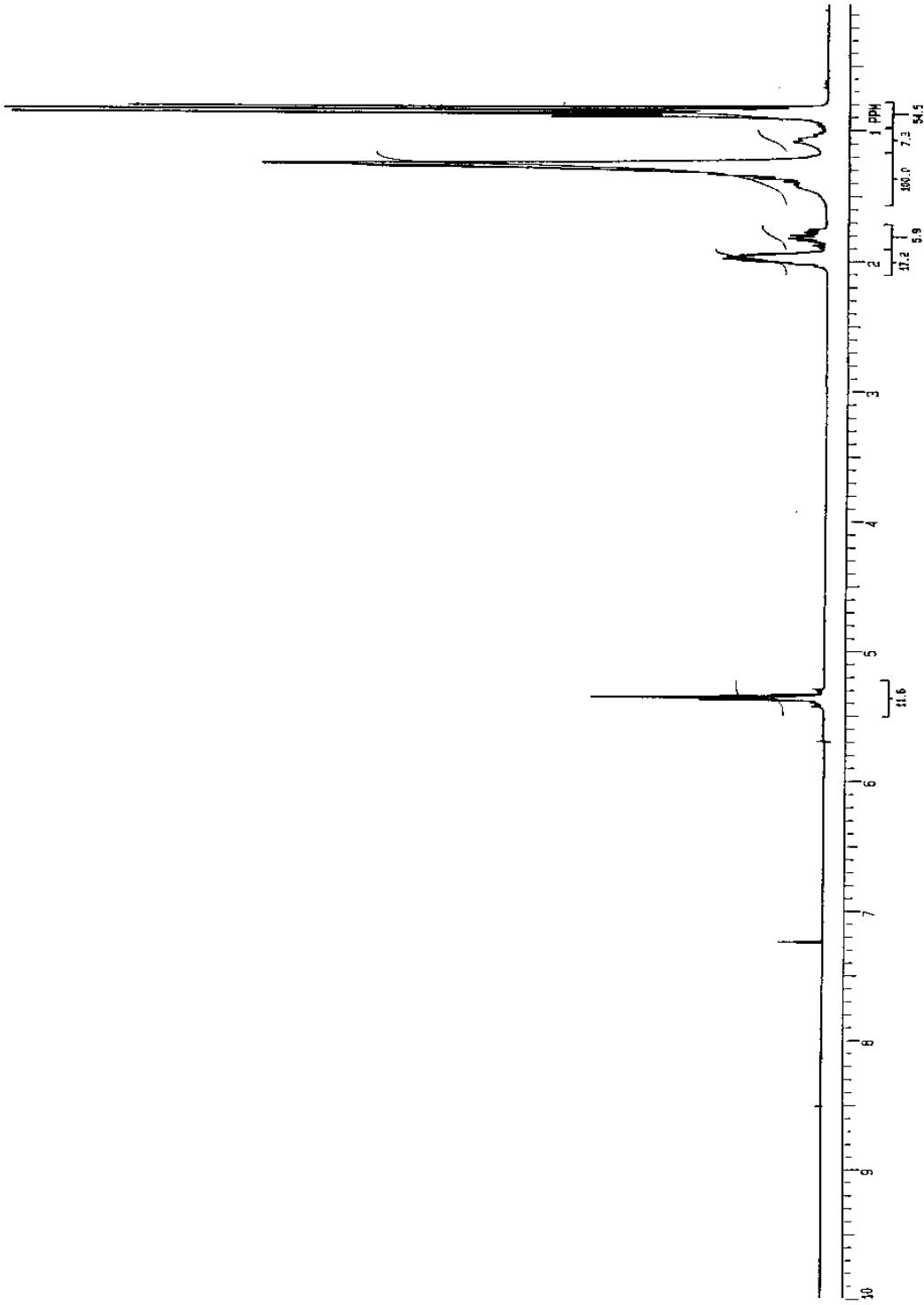
**Spektrum B.1** Tipiese  $^1\text{H-NMR}$ -spektrum van **16a** wat in die teenwoordigheid van die  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ -,  $[(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}]$ - en  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}]$ -katalisatorsisteme berei is.



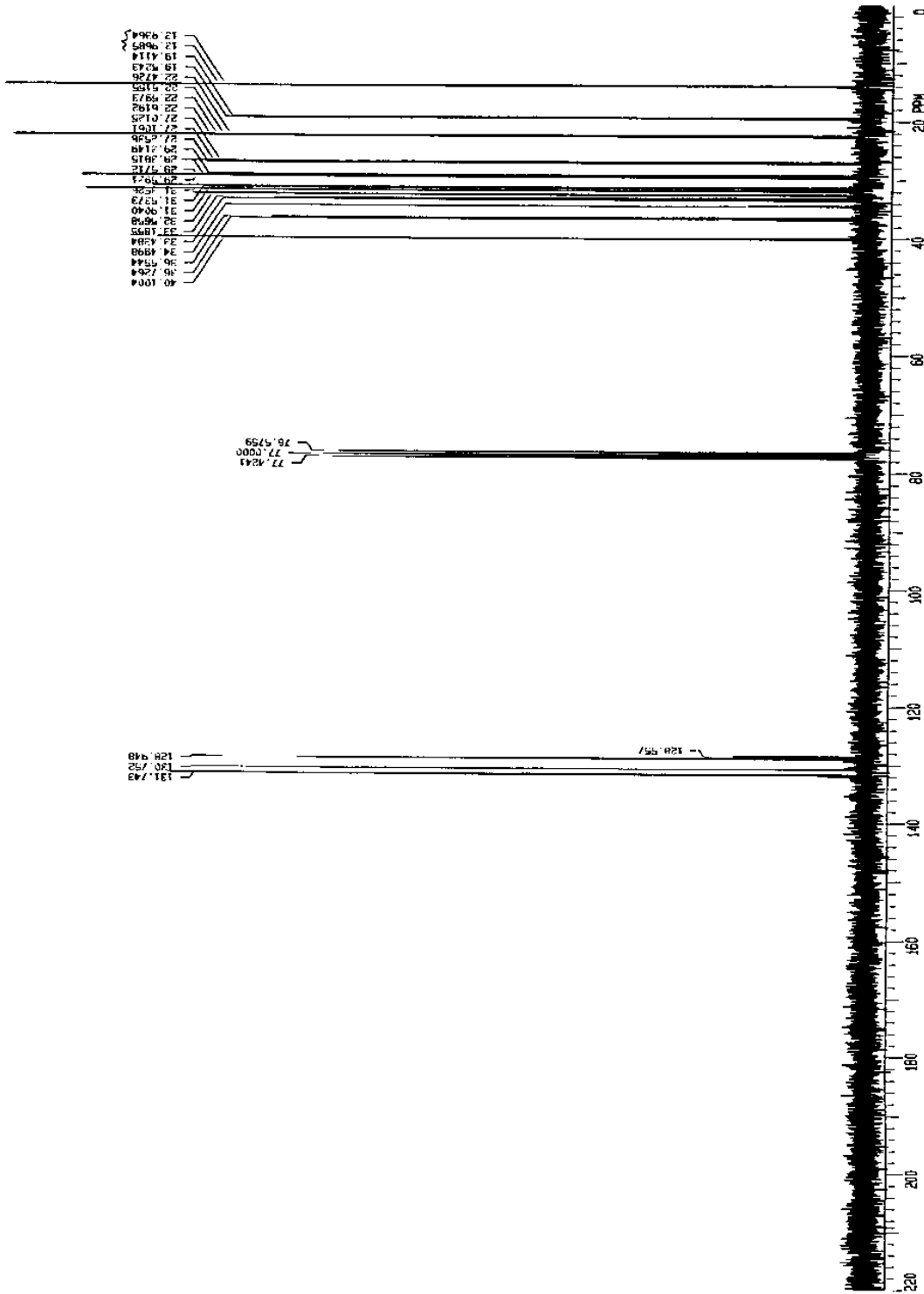
**Spektrum B.2** Tipiese  $^{13}\text{C}$ -KMR-spektrum van **16a** wat in die teenwoordigheid van die  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ -  
  $[(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ - en  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ -katalisatorsisteme berei is.



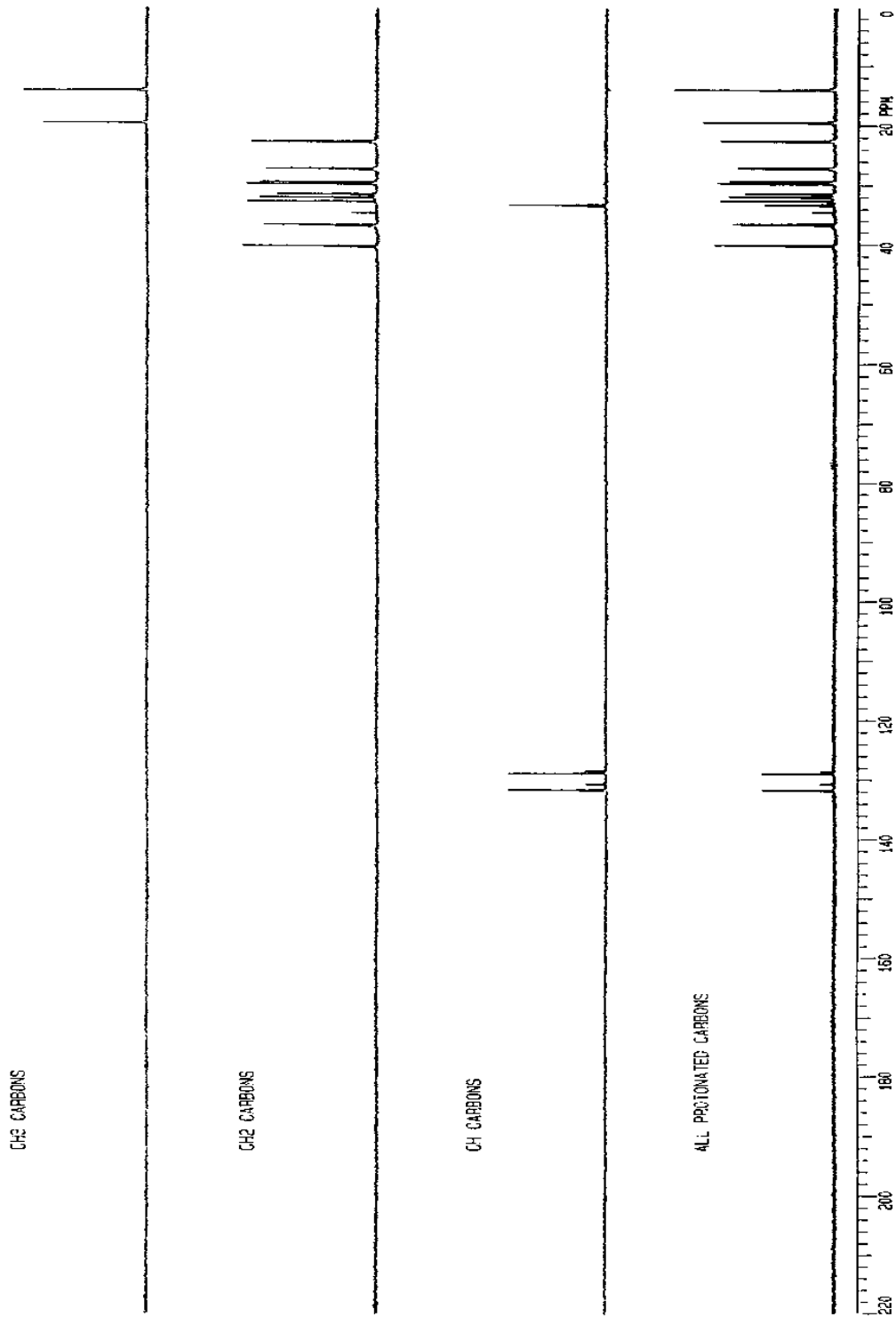
**Spektrum B.3** Tipiese DEPT -spektrum van **16a** wat in die teenwoordigheid van die  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ -,  $[(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ - en  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ -katalisatorsisteme berei is.



**Spektrum B.4** Tipiese  $^1\text{H-NMR}$ -spektrum van **22** wat in die teenwoordigheid van die  $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2/\text{MAO}$ -katalisatorsisteem berei is.

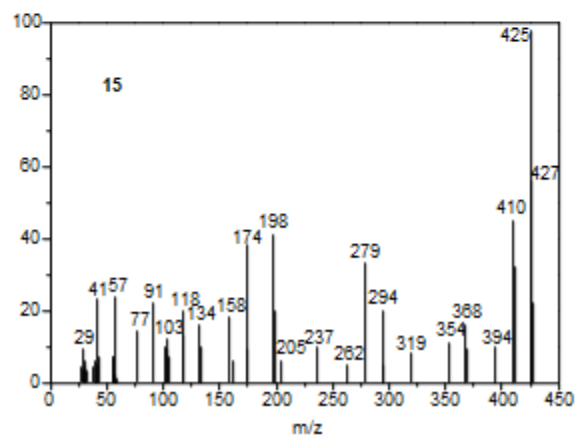
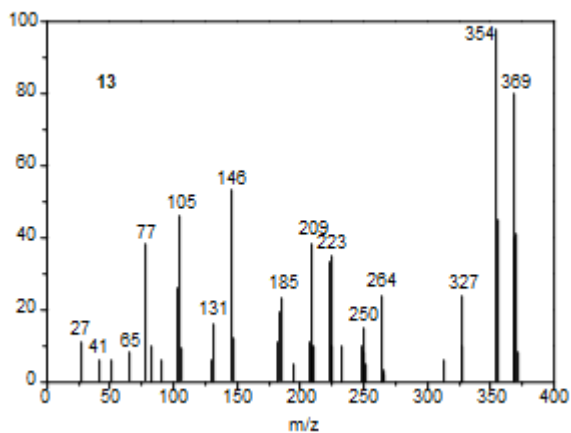
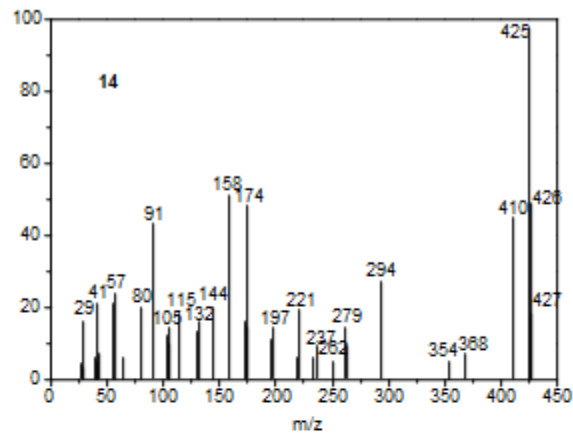
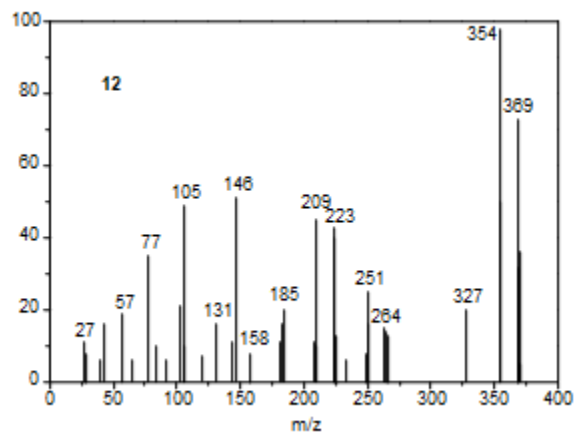


**Spektrum B.5** Tipiese  $^{13}\text{C}$ -KMR-spektrum van 22 wat in die teenwoordigheid van die  $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2/\text{MAO}$ -katalisatorsisteam berei is.



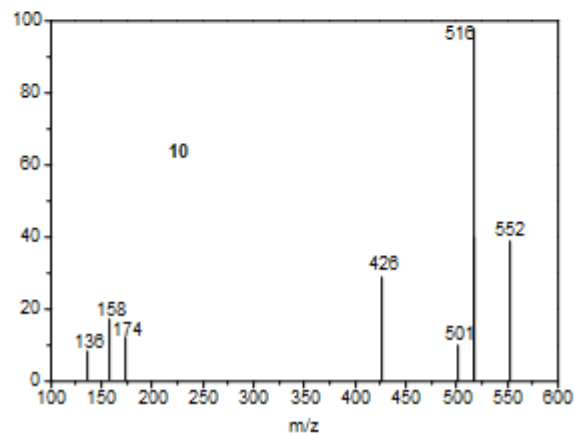
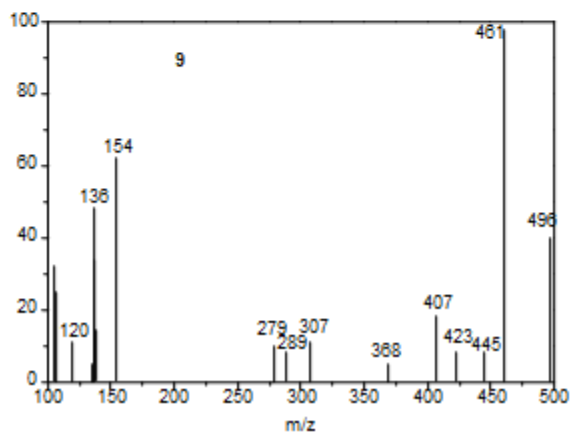
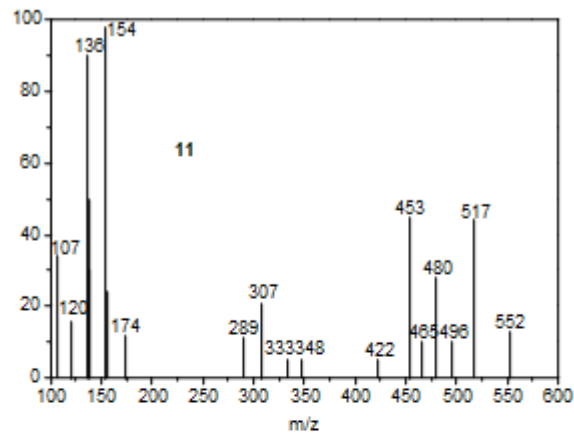
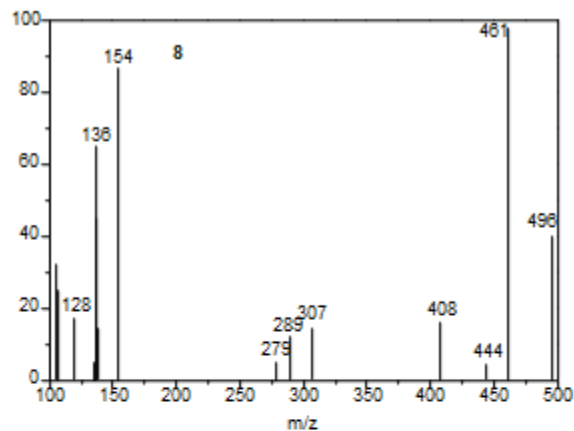
**Spektrum B.6** Tipiese DEPT-spektrum van **22** wat in die teenwoordigheid van die  $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2/\text{MAO}$ -katalisatorsistiem berei is.

## MS-spektra van yster(II)-ligande



**Spektrum B.20** VAB-MS-spektra van 2,6-bis(imino)piridienligande **12** en **13**.

**Spektrum B.21** VAB-MS-spektra van 2,6-bis(imino)piridienligande **14** en **15**.

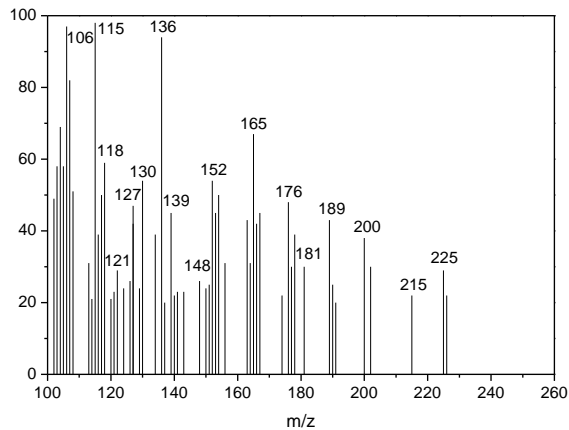
**MS-spektra van yster(II)-komplekse**

**Spektrum B.22** VAB-MS-spektra van yster(II)-komplekse **8** en **9**.

**Spektrum B.23** VAB-MS-spektra van yster(II)-komplekse **10** en **11**.

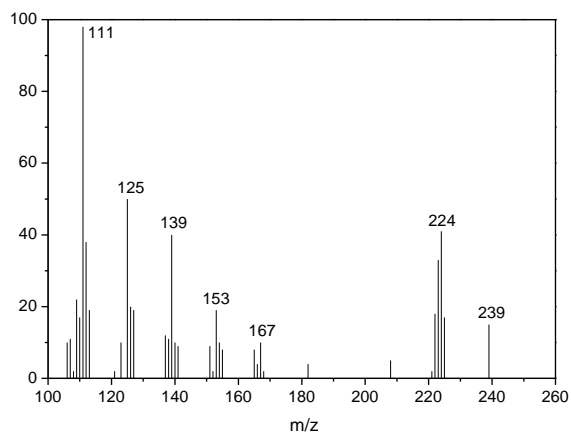


## Oligomere vanaf komplekse metalosene

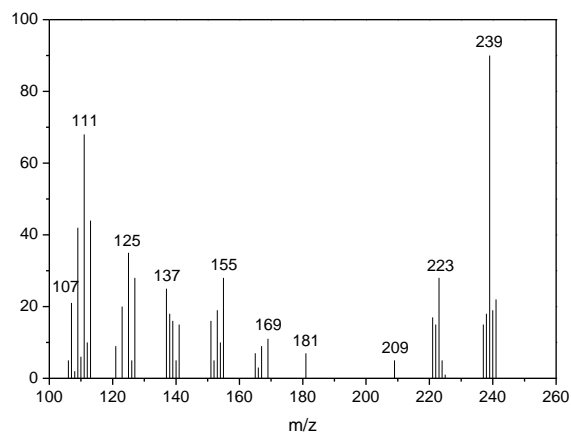


**Spektrum B.24** Tipiese VAB-MS-spektra van **16b** wat in die teenwoordigheid van die  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]/\text{MAO}$ -katalisatorsistiem berei is.

## MS-spektra van oligomere vanaf eenvoudige metalosene



**Spektrum B.7** Tipiese VAB-MS-spektra van **16a** wat in die teenwoordigheid van die  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ -katalisatorsistiem berei is.



**Spektrum B.8** Tipiese VAB-MS-spektra van **22** wat in die teenwoordigheid van die  $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2/\text{MAO}$ -katalisatorsistiem berei is.