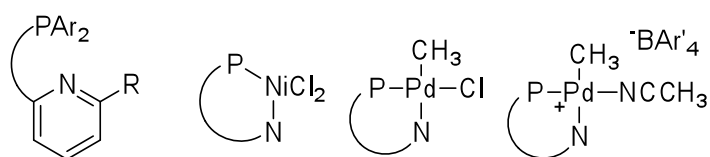


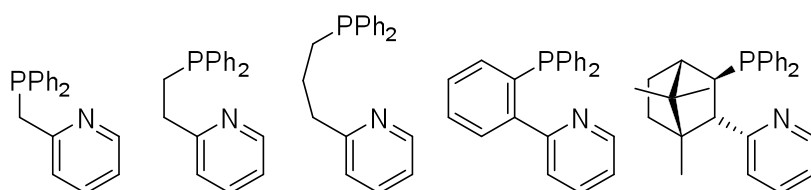
Summary

Megatons of α -olefins are produced annually. They find application in the fabrication of polymers, lubricants, surfactants, and various other products. The most common process for their production is the oligomerization of ethene. It has long been known that transition metals can catalyze this reaction and extensive research has been devoted to this. Still, the relation between the structure and the performance of a catalyst is poorly understood. Our goal was to obtain series of related ligands and their nickel and palladium complexes, and study the influence of systematic changes of the ligands on the catalytic properties of the complexes.



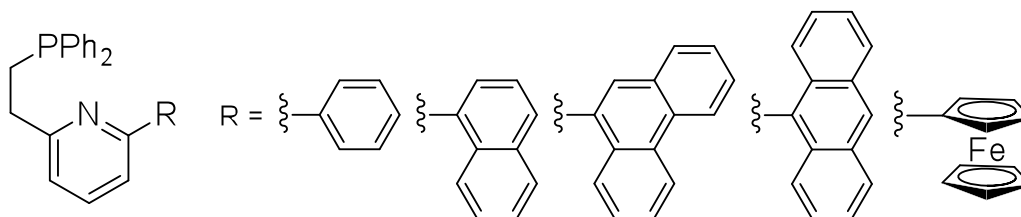
As ligands we chose pyridine-phosphine ligands of the general type depicted above on the left. These allow for modification at the pyridine donor site (R), at the phosphine donor site (Ar), or at the backbone connecting the two donor parts of the molecule (U).

For all ligands, nickel and palladium complexes were prepared, which are schematically depicted in the figure above. Nickel dichloride complexes were prepared and used as catalyst precursors. Activation was done *in situ* using MAO as cocatalyst. Methylpalladium chloride complexes were prepared and converted to the pre-activated, cationic methylpalladium complexes which were used in catalysis without cocatalyst.

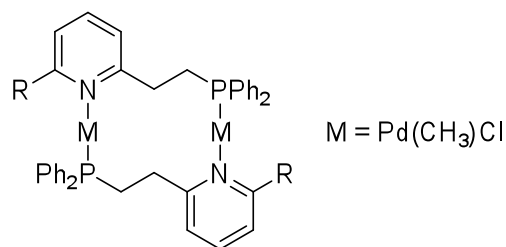


The first series of ligands that was tested differed in the backbone connecting the two donor parts of the molecule, as drawn above. The ligands were obtained via reported or new methods. Formation of the metal complexes was straightforward and the expected complexes were obtained. The nickel complexes formed very active catalysts for ethene oligomerization, displaying high selectivities for butenes, although selectivity for 1-butene was low to moderate. A correlation between the natural bite angle of the ligand and the catalytic behavior of the complex was observed for the first three, strongly related, ligands.

The other two complexes deviated from this trend. The palladium complexes were almost inactive, forming only small amounts of mainly butenes. This work is described in chapter 2.



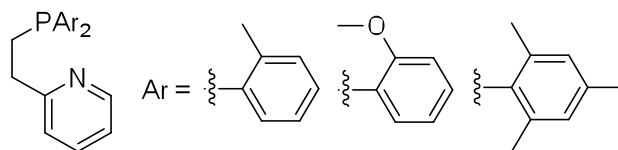
The ligands of the next series tested had different bulky groups at the pyridine part of the molecules, see the picture above. A synthetic route was developed for these new ligands, allowing facile introduction of the different substituents. The nickel complexes of the ligands could be readily obtained and they did not show any unusual coordination behavior. The methylpalladium chloride complexes, on the other hand, behaved differently from what was expected. When the ferrocenyl substituted ligand was reacted with the palladium precursor, an undefined mixture of complexes was obtained. The other ligands gave rise to insoluble, bimetallic complexes in which the ligands bridge two palladium centers, as depicted below.



Depending on the size of the aryl substituents and the conditions employed during the synthesis, the two metal centers may have the methyl and chloride anions both in a *cis* or both in a *trans* configuration or have one in a *cis* and one in a *trans* configuration. This coordination mode was never observed before for a homonuclear complex with identical ligands. Chapter 3 describes this part of the research.

Chapter 4 continues the research on these ligands and their complexes. From the bimetallic complexes (in case of the aryl substituents) or the mixture of complexes (in case of the ferrocenyl substituent), the cationic methylpalladium complexes were obtained through chloride abstraction. Contrary to their precursors, these complexes all appeared as monometallic complexes. Just like the palladium complexes of the first series of ligands, these complexes gave only a very low activity when they were employed in ethene oligomerization. The nickel complexes did show a high productivity, with the exception of the complex from the ferrocenyl-substituted ligand, which was inactive. The productivity of the other complexes was lower than that of the related complex of the first series, but the

selectivity for 1-butene was much higher and dependant on the bulk of the aryl substituent. This illustrates the influence of these substituents on catalysis.

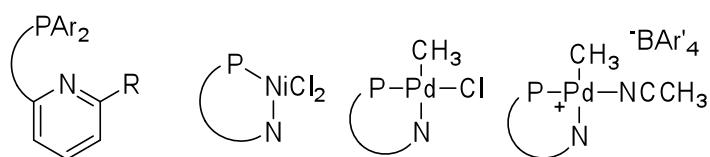


The last series which was studied (and is described in chapter 5) had different aryl substituents at the phosphorus atom, see the figure above. The ligands were synthesized conveniently in two steps. They formed the expected metal complexes with nickel and palladium. The neutral and cationic palladium complexes of the tolyl and anisyl substituted ligands showed hindered flipping of the metallocycle, possibly as a result of a repulsive Pd...H interaction. In catalysis, the steric bulk of the tolyl and anisyl groups induced a lower productivity but high 1-butene selectivity, compared to the complex of the related ligand from the first series. The nickel complex of the anisyl substituted ligand deviated from this trend, giving a high productivity but moderate 1-butene selectivity. Again, the palladium complexes showed a very low ethene oligomerization activity.

In conclusion, we have developed synthetic routes to new classes of pyridine-phosphine ligands, allowing modification of different groups in these ligands. Nickel and palladium complexes were prepared and characterized, showing the influence of different ligands on the coordination behavior in the complexes. The palladium complexes proved to be hardly active in ethene oligomerization. The nickel complex formed active catalysts after MAO activation. Butenes were always the major product, and depending on the nature of the ligand activities and selectivities could be varied. Relations between the outcome of catalysis and the structure of the catalysts were observed, although accurate structure-performance predictions will still require further research.

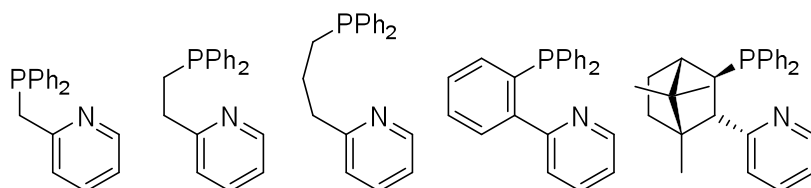
Samenvatting

Jaarlijks worden er miljoenen tonnen α -olefinen geproduceerd. Ze worden gebruikt voor de fabricage van polymeren, smeermiddelen, surfactanten en diverse andere producten. Meestal worden ze gemaakt door middel van oligomerizatie van etheen. Dat overgangsmetalen deze reactie kunnen katalyseren is al lange tijd bekend. Toch is er nog altijd weinig kennis over het verband tussen de structuur en het gedrag van de katalysator. Ons doel was dan ook om een serie van verwante liganden, alsmede nikkel en palladium complexen daarvan te verkrijgen, en de invloed van de systematische veranderingen in de liganden op het gedrag van de katalysatoren te bestuderen.



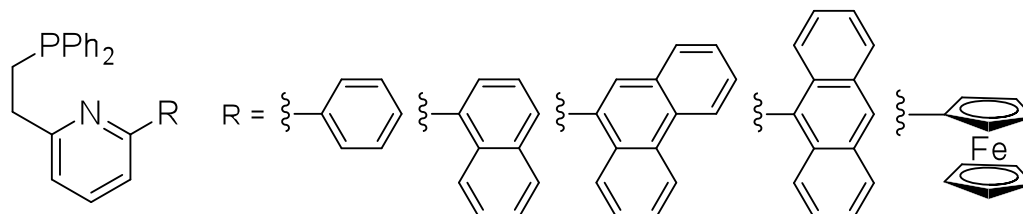
Als ligand type hebben wij voor pyridine-fosfine liganden gekozen, de algemene structuur is in de figuur boven links aangegeven. Modificaties kunnen worden aangebracht aan de pyridine donor zijde (R), aan de fosphine donor zijde (Ar), of aan de brug die deze donor zijden verbindt (U).

Van alle liganden zijn nikkel en palladium complexen gemaakt, in de figuur boven zijn deze schematisch weergegeven. Nikkel dichloride complexen zijn gesynthetiseerd en als katalysator precursor gebruikt. Ze werden *in situ* geactiveerd door het gebruik van MAO als co-katalysator. Methylpalladium chloride complexen werden gesynthetiseerd en omgezet in reeds geactiveerde, kationische methylpalladium complexen die in katalyse gebruikt werden zonder co-katalysator.

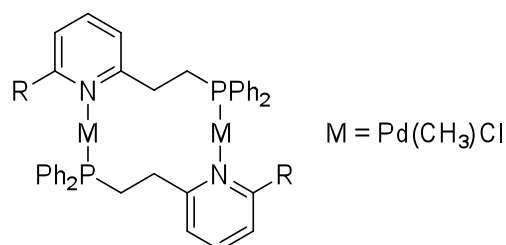


De liganden van de eerste serie die getest werd, verschilden in de brug die de donor zijden van het molecuul verbindt, ze zijn hierboven weergegeven. Ze werden verkregen via reeds gerapporteerde of verbeterde methodes. De synthese van de metaal complexen leverde de verwachte complexen op. De nikkel complexen waren zeer actief in oligomerizatie van etheen, met een hoge selectiviteit voor de vorming van butenen, hoewel de selectiviteit voor 1-buteen middelmatig was. Een verband tussen de bindingshoek van het ligand en het

gedrag van het complex werd waargenomen voor de eerste drie, sterk overeenkomende, liganden. De andere twee complexen weken van de trend af. De palladium complexen waren zo goed als inactief. Er werd slechts een kleine hoeveelheid van voornamelijk butenen gevormd. Dit werk is beschreven in hoofdstuk 2.



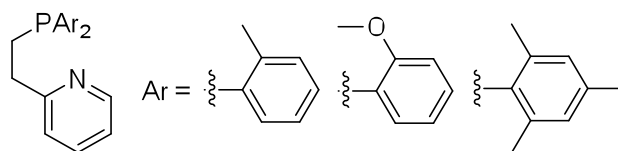
De liganden van de volgende serie hadden groepen van verschillende grootte aan de pyridine zijde van de moleculen, zie de figuur hierboven. Voor deze nieuwe liganden is een synthese route ontworpen die introductie van deze substituenten mogelijk maakt. De nikkel complexen van deze moleculen konden eenvoudig worden verkregen en ze toonden geen onverwacht coördinatie gedrag. In tegenstelling hiermee, vertoonden de methylpalladium chloride complexen niet het verwachte coördinatie gedrag. Als het ferrocenyl gesubstitueerde ligand werd gereageerd met de palladium precursor, werd een ongedefinieerd mengsel van verbindingen verkregen. De andere liganden gaven onoplosbare, bimetallische complexen waarin twee liganden twee palladium centra brugden, zoals hieronder aangegeven.



Afhankelijk van de grootte van het aryl substituent en de condities tijdens de synthese, kunnen de twee metaal centra de methyl en chloride anionen beiden in een *cis* of een *trans* configuratie hebben, of juist één in een *cis* en één in een *trans* configuratie hebben. Deze coördinatie wijze was nog nooit eerder gevonden voor een homonucleair complex met gelijke liganden. Hoofdstuk 3 beschrijft dit deel van het onderzoek.

Hoofdstuk 4 gaat verder met deze liganden en de complexen daarvan. Van de bimetallische complexen (in het geval van de aryl substituenten) of het mengsel van complexen (in het geval van het ferrocenyl substituent), werden de kationische complexen verkregen door middel van chloride abstractie. In tegenstelling tot hun precursors, werden deze complexen allemaal als monometallische complexen verkregen. Net zoals de palladiumcomplexen uit

de eerste serie, gaven ze slechts een zeer lage activiteit in oligomerizatie van etheen. De nikkel complexen gaven wel een hoge productiviteit, met uitzondering van het complex van het ferrocenyl gesubstitueerde ligand, welke niet actief was. De productiviteit van de andere complexen was lager dan die van het gerelateerde complex uit de eerste serie, maar de selectiviteit voor 1-buteen was veel hoger en afhankelijk van de grootte van het aryl substituent. Dit toont de invloed van deze substituenten in de katalyse aan.



De liganden van de laatste serie liganden die werd bestudeerd (en is beschreven in hoofdstuk 5) hadden verschillende aryl substituenten op het fosfor atoom, zie de figuur hierboven. De liganden konden eenvoudig in twee stappen worden gesynthetiseerd. Ze vormden de verwachte metaal complexen met nikkel en palladium. Bij de neutrale en kationische palladium complexen van de tolyl en anisyl gesubstitueerde liganden was het omklappen van de ligandbrug ten opzichte van het metaalcentrum gehinderd, mogelijk als gevolg van een repulsieve Pd...H interactie. In katalytisch etheen oligomerizatie leidde de grootte van de tolyl en mesityl groepen tot een lagere productiviteit, maar hogere selectiviteit voor 1-buteen, vergeleken met het gerelateerde complex uit de eerste serie. Het nikkel complex van het anisyl gesubstitueerde ligand week van deze trend af, met een hogere productiviteit maar lagere selectiviteit voor 1-buteen. De palladium complexen hadden opnieuw een zeer lage activiteit in etheen oligomerizatie.

Samenvattend hebben we synthese routes voor nieuwe klassen van pyridine-fosfine liganden ontwikkeld, waardoor verschillende groepen in deze liganden kunnen worden geïntroduceerd. Nikkel en palladium complexen werden gemaakt en gekarakteriseerd, waardoor het effect van de verschillende liganden op het coördinatie gedrag van de complexen werd aangetoond. De palladium complexen waren nauwelijks actief in etheen oligomerizatie. De nikkel complexen vormden actieve katalysatoren na activatie door MAO. Butenen vormden altijd het grootste deel van het product, de selectiviteit en activiteit waren afhankelijk van de precieze structuur van het ligand. Verbanden tussen de resultaten van de katalyse en de structuur van de katalysator werden duidelijk, hoewel voor precieze structuur-katalysatorwerking voorspellingen nog verder onderzoek noodzakelijk zal zijn.