

University of Groningen

## Vanadium complexes containing amido functionalized cyclopentadienyl ligands

Witte, Petrus Theodorus

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

*Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

*Publication date:*

2000

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

*Citation for published version (APA):*

Witte, P. T. (2000). *Vanadium complexes containing amido functionalized cyclopentadienyl ligands*. [s.n.].

### Copyright

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

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

### Take-down policy

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

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

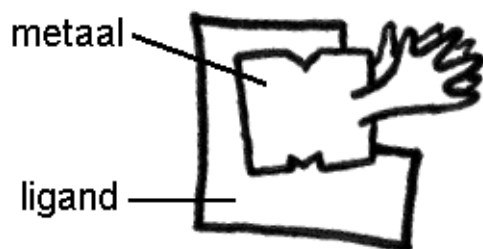
# Samenvatting

Stel je voor dat je een grote kolf vult met Lego-blokjes. Iedereen weet dat deze blokjes niet spontaan aan elkaar gaan zitten, daar moet je zelf bij helpen: je moet elk blokje apart oppakken en aan het bouwwerk zetten. Zonder dat je het beseft, voldoe je op deze manier aan de drie belangrijkste voorwaarden om jezelf een katalysator te kunnen noemen. Zonder jou gaan de blokjes niet aan elkaar zitten (een katalysator knoopt moleculen aan elkaar die dat uit zichzelf niet of langzaam zullen doen), jij maakt op het einde geen deel uit van het bouwwerk (een katalysator versnelt een reactie, maar zit niet in het eindproduct) en je bent zelf aan het einde van het bouwen niet veranderd (een katalysator neemt deel aan de reactie, maar is aan het einde van de reactie onveranderd).

Er bestaan in dit verhaal nog een aantal overeenkomsten met een chemische katalysator. Tijdens het bouwen houd je met je ene hand het bouwwerk vast, terwijl je met je andere hand een blokje oppakt en aan het bouwwerk zet. Een chemische katalysator werkt niet anders, alleen spreken we nu over moleculen in plaats van blokjes en bouwwerken. Ook maken de katalysatoren die in dit proefschrift zijn beschreven geen Lego-auto's, maar plastics. Het grote verschil tussen de twee is dat een Lego-auto bestaat uit tientallen van elkaar verschillende bouwblokjes, terwijl het plastic maar bestaat uit één, twee of hooguit drie van elkaar verschillende blokjes. De katalysator pakt deze blokjes, die monomeren genoemd worden (Grieks: monos = alleen, enkel; meros = deeltje) en knoopt ze aan elkaar. Zo ontstaan lange ketens die we polymeren noemen (Grieks: polys = veel). Iedereen kent de naam PVC wel en de meesten zullen dit herkennen als die lange plastic buizen, waar je zo goed pijltjes mee kunt schieten. De afkorting PVC staat voor PolyVinylChloride: het polymeer van het monomeer vinylchloride.

Hoe zit een chemische katalysator nu in elkaar en hoe ziet hij eruit. De chemische katalysatoren die in dit proefschrift zijn beschreven bestaan uit een metaalatoom, omgeven door een ligand. Het metaalatoom heeft twee armpjes waarmee de polymeren gebouwd kunnen worden (Figuur 1). Even voor de chemici: het metaal is "vanadium", het ligand heet "amido gefunctionaliseerd

cyclopentadienyl" (of afgekort Cp-amido) en als het ligand aan het metaal gebonden zit heet het geheel "een complex". Vandaar de titel van dit proefschrift.



**Figuur 1:** Een katalysator.

Als je een Lego-bouwdoos koopt zit daar een bouwtekening bij die beschrijft hoe het bouwwerk in elkaar gezet moet worden. In een katalysator kan het ligand vergeleken worden met een bouwtekening: het ligand geeft aanwijzingen aan het metaal welk blokje gepakt moet worden en hoe dat aan het bouwwerk gezet moet worden. Je kunt je voorstellen dat een groot ligand heel weinig ruimte overlaat voor de twee handen aan het metaal om een grote bouwsteen op te pakken of een groot bouwwerk vast te houden. Het is mogelijk om het ligand zo'n vorm te geven dat de bouwstenen slechts op één bepaalde manier vastgehouden kunnen worden, en ook maar op één bepaalde manier aan het bouwwerk gezet kunnen worden. Het ligand functioneert dan als een mal. Dit zijn belangrijke gegevens, omdat de eigenschappen van het uiteindelijke product, het plastic, afhankelijk zijn van bijvoorbeeld welk bouwblok gebruikt is en wat de ketenlengte van de polymeerketens is. Zo is het plastic dat voor boterhamzakjes gebruikt wordt heel anders dan het plastic dat voor tuinstoelen gebruikt wordt.

Veel van het huidige onderzoek heeft als doel het begrijpen van de invloed van het ligand op het uiterlijk van het polymeer of plastic. Daarbij wordt als metaalatom vooral titaan en zirkoon gebruikt, en wordt geëxperimenteerd met verschillende liganden. In mijn onderzoek gebruik ik een ligand dat al bekend is (Cp-amido), maar zet dat aan een metaal vast dat hier nog niet eerder voor gebruikt is (vanadium). In Hoofdstuk 5 beschrijf ik hoe je hier een katalysator van kunt maken en vergelijk ik mijn "Cp-amido vanadium-katalysator" met een "Cp-amido titaan-katalysator". Het blijkt dat de vanadium-katalysator iets langzamer werkt dan de

titaan-katalysator en dat hij veel kortere ketens maakt. In de Hoofdstukken 2, 3 en 4 heb ik een Cp-amido vanadium complex gemaakt dat maar één hand heeft in plaats van twee. Het kan nu wel een bouwsteen oppakken, maar kan daar niks mee bouwen. Op die manier kon ik kijken hoe het metaal de bouwsteen precies vasthoudt en welke bouwsteen hij het liefste vastheeft. Het hele onderzoek gaat dus over fundamentele principes in de polymerisatie. Het is niet de bedoeling geweest om een katalysator te maken die commercieel gebruikt kan worden, maar om meer inzicht te krijgen in het werken van een katalysator.

## Summary

Since the discovery of olefin polymerization catalysts based on titanium and aluminum by Ziegler, polyolefins have grown to become one of the most important group of plastics. Millions of tons of polyolefins are produced every year, and the production is still expanding. Soluble single-site catalysts, that were once used as simple models for the heterogeneous Ziegler catalysts, have now developed into a new and independent group of catalysts. Most of these catalysts are based on the group 4 metals titanium and zirconium in combination with linked bis-Cp ligands or amido functionalized Cp (Cp-amido) ligands. By tuning of the ligands the catalysts can produce various types of polymer, and new polymer structures that can not be produced by the Ziegler catalysts, have become available.

Despite the increasing number of metals that are tested as possible single-site catalysts, vanadium, which is an important metal in the Ziegler-Natta catalysis, is mostly neglected. This thesis describes the synthesis of vanadium complexes with Cp-amido ligands, with the aim of developing the organometallic chemistry of these complexes, and to compare isostructural  $d^0$  and  $d^1$  (Cp-amido) $MCl_2$  complexes ( $M = Ti$  and  $V$ ) as catalyst precursors.

In Chapter 2 the synthesis of vanadium(V) Cp-amido complexes is discussed. Different routes have been studied to introduce the Cp-amido ligand on a vanadium(V) imido compound. Amine elimination gives the best results when an ethylene bridged Cp-amido ligand is used; a propylene bridged ligand can only be

introduced in a salt metathesis reaction. Ligand introduction was performed on a vanadium complex with a *t*-Bu imido ligand, variation in the imido substituent is possible by imido exchange after introduction of the Cp-amido ligand. Alkylation yielded one of the first structurally characterized vanadium(V) methyl complexes.

Starting from the methyl complexes synthesized in Chapter 2, Chapter 3 describes the generation of well-defined cationic Cp-amido vanadium(V) complexes. Methyl abstraction performed with Lewis acidic borane ( $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ) or borate ( $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ) reagents, generated the expected  $[(\text{Cp-amido})\text{V}(\text{NR})]^+$  species. Protonation with the Brønsted acid  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  showed an unexpected activation of the amido substituent of the Cp-amido ligand. The cationic  $[(\text{Cp-amido})\text{V}(\text{NR})]^+$  species were reacted with 2,3-dimethyl-butadiene and 2-butyne, and based on NMR experiments, insertion of these substrates into the vanadium-amido bond is proposed.

Reaction of the cationic  $[(\text{Cp-amido})\text{V}(\text{NR})]^+$  species with mono-olefins results in the reversible coordination of these olefins. Chapter 4 describes the characterization of these adducts, which are the first adducts of  $d^0$  metal centers with simple olefins like ethene and propene. Theoretical calculations on a model compound predicts a strong vanadium-olefin bond strength, although the reason for this strong bonding is not completely clear. The equilibrium constant for the coordination of the olefins is largely dependent on the steric properties of the coordinating olefin; the coordination is exothermic with small  $\Delta H^0$  and  $\Delta S^0$  values.

Chapter 5 describes the synthesis of Cp-amido vanadium complexes, where the vanadium center is in the oxidation state +2, +3 or +4. Ligand introduction on vanadium(III) was performed by a step-wise salt metathesis. One electron reduction yields a Cp-amido vanadium(II) complex, which can be oxidized to a Cp-amido vanadium(IV) di-chloride. The use of the Cp-amido vanadium(IV) complex in ethene polymerization is tested and compared to the isostructural titanium analogue. The activity of the vanadium catalyst is lower than that of the titanium catalyst, and the produced polymer has a much lower molecular weight. The  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the produced polymer indicated that  $\beta$ -elimination is the major termination pathway in the vanadium catalyzed ethene polymerization, although chain transfer to aluminum also takes place. A problem in these polymerizations is that the active species is

unknown, and it is possible that the Cp-amido ligand is not inert towards the MAO cocatalyst.