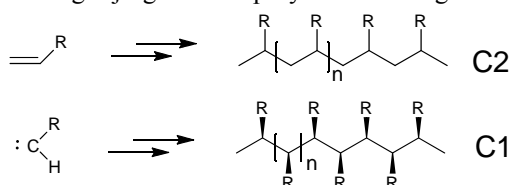


## Samenvatting

Polymerisatie van gefunctionaliseerde C1 monomeren is een interessante nieuwe manier om polymeren te synthetiseren met een hoge dichtheid aan functionele groepen. Deze polymeren zijn moeilijk te verkrijgen door middel van de traditionele polymerisatie van olefinen. Het maken van polymeren met een polaire groep aan elk koolstofatoom van de keten op een stereoregulaire manier uit gefunctionaliseerde olefinen, is zelfs een grotere uitdaging. Polaire groepen zijn essentieel om bepaalde polymeereigenschappen te verkrijgen. Zo beïnvloeden deze bijvoorbeeld de adhesie-eigenschappen van het polymeer aan andere oppervlakken en de hechting van inkt en verf aan het polymeer. Deze eigenschappen worden versterkt als er ook controle over de stereoselectiviteit en over het aantal ingebouwde functionele groepen mogelijk is. Wederom is dit moeilijk voor elkaar te krijgen met traditionele olefinpolymerisatie. Echter, met behulp van Rh-gekatalyseerde carbeenpolymerisatie kunnen dergelijk gewenste polymeren toch gevormd worden.

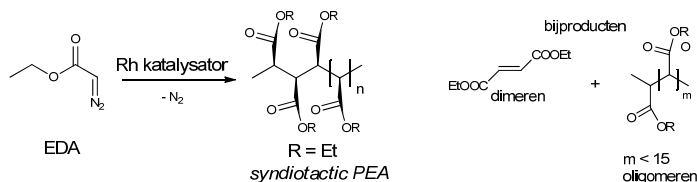


**Schema 1.** Olefinpolymerisatie (C2) en syndiotactische carbeenpolymerisatie (C1).

Carbeenpolymerisatie gaat via repeterende insertiestappen van carbeen-fragmenten in de metaal-koolstof verbinding van het groeiende polymeer. In Hoofdstuk 1 wordt er een overzicht gegeven van de verschillende carbeen-insertiereacties om een C-C binding te maken in zowel polymerisatiereacties als reacties voor het synthetiseren van kleine organische moleculen. Hoofdstuk 1 eindigt met een gedetailleerd overzicht van de huidige status quo van stereoregulaire C1 polymerisatiereacties met behulp van Rh. In deze reacties zijn diazoesters gebruikt als carbeen-monomeer precursors om via carbeen-polymerisatie een polymeer met een hoge  $M_w$  en met hoge graad van functionele groepen op een syndiotactische manier te verkrijgen. Verder wordt een overzicht gegeven van de laatste inzichten in het reactiemechanisme van deze polymerisatiereacties. Het is duidelijk dat er aan het begin van dit promotietraject nog geen gedetailleerd beeld over het mechanisme van de stereoregulaire carbeenpolymerisatie was. Tevens kon er vaak geen verklaring gevonden worden voor bepaalde experimentele waarnemingen.

Het doel van dit promotieonderzoek was om een beter beeld te krijgen van het reactiemechanisme van stereoregulaire carbeen-polymerisatiereacties met behulp van Rh. De resultaten staan beschreven in de hoofdstukken 2-5 van dit proefschrift. Belangrijke doelen waren om de exacte structuur van het actieve Rh-deeltje voor de polymerisatie te vinden en om er achter te komen waarom er hoge lange polymeren

gevormd worden met Rh (waarvan we weten dat het snelle  $\beta$ -H eliminatie ondergaat in veel andere reacties). Verder wilden we een verklaring vinden voor het feit dat polymeren met een hoge syndiotacticiteit gevormd worden en dat de activering van de katalysator gepaard gaat met een lage initiatie-efficiëntie voor de polymerisatie (IE > 5%). In dit proefschrift worden de propagatie, terminatie en ‘chain-transfer’ mechanismen opgehelderd, aan de hand waarvan we de bovenstaande belangrijke vragen kunnen beantwoorden.

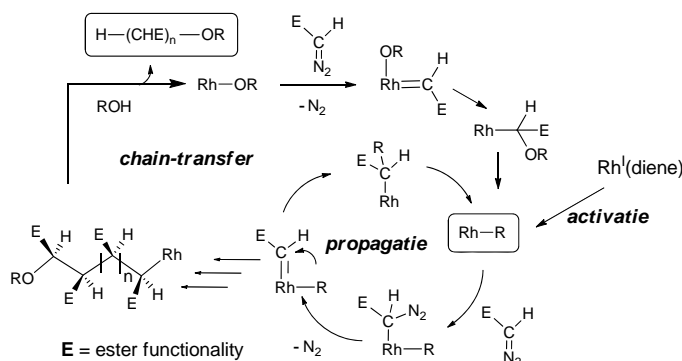


**Schema 2.** Polymerisatiereactie van ethyldiazoacetaat (EDA) met een Rh katalysator om syndiotactisch poly(ethyl 2-ylideen-acetaat) (PEA).

Hoofdstuk 2 beschrijft de resultaten van experimenten gericht op het krijgen van een gedetailleerd beeld van de activering van de katalysator, alsmede mechanistisch inzicht in de drie belangrijke stappen van de carbeen-polymerisatie met Rh: insertie, propagatie en terminatie.

Hiervoor zijn verschillende katalysatoren getest in de reactie, de eindgroepen geanalyseerd, verdunningskinetiek experimenten gedaan en verschillende alcoholen als additief toegevoegd. Het gebruik van  $\text{Rh}^I(\text{cod})$ -alkyl, aryl and allyl complexen heeft niet geleid tot de verwachte hogere initiatie-efficiëntie van de katalysator of tot hogere polymeeropbrengsten. Dit wijst op een complex, meerstaps activeringsproces van de katalysator. Als eerste wordt de prekatalysator onder de reactiecondities gemodificeerd tot een actief deeltje dat oligomeren produceert. Verdere katalysator-modificatie leidt vervolgens tot deeltjes die verantwoordelijk zijn voor de stereoselectieve polymeer-vorming. Deze deeltjes produceren lange polymeren en ondergaan niet of nauwelijks  $\beta$ -H eliminatie (Schema 3).

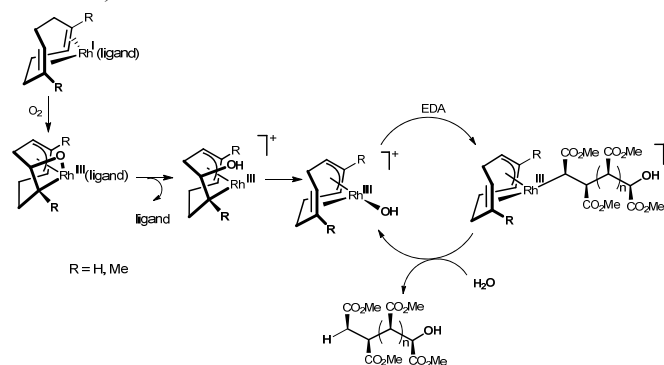
MALDI-ToF MS analyses gaven een doorslaggevend inzicht in de initiatie- en terminatieprocessen. Terminatie van de polymeerketen gebeurt voornamelijk door alcoholyse van de Rh-C binding van het groeiende polymeer. Zonder alcoholen initieert de keten voornamelijk door middel van carbeen-insertie in de Rh-ligand of Rh-H binding. In aanwezigheid van alcoholen (of water) is een nucleofiele aanval van het alcohol (of water) op een Rh-carbeenfragment het dominante initiatiemechanisme. In de aanwezigheid van alcoholen wordt ook het terminatieproces gedomineerd door het alcohol, en vindt voornamelijk nucleofiele alcoholyse plaats. Dit is waarschijnlijk een metathese-type protonolyse van de  $\sigma$ -binding, wat leidt tot ‘chain-transfer’ (Schema 3).



**Schema 3.** Initiatie, propagatie en terminatie/'chain-transfer' stappen in de carbeenpolymerisatie met Rh.

Een opmerkelijk kenmerk in dit proces is de correlatie tussen de polymeerlengte en de nucleofiliciteit van het alcohol. Dit wijst erop dat het actieve deeltje voor de polymerisatie elektrofiel is, wat duidt op een hogere oxidatietoestand van de actieve katalysator (waarschijnlijk  $\text{Rh}^{\text{III}}$ ) dan de  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -prekatalysator. In afwezigheid van alcoholen gaat de 'chain-transfer' langzaam vergeleken met propagatie. Hierdoor kan de groei van de keten gevolgd worden in de tijd en kunnen blok-copolymeren gevormd worden. De toevoeging van (hoge concentraties) alcohol versnelt het 'chain-transfer' proces. Dit laatste is een belangrijke conclusie, omdat het niet alleen een nieuwe controle factor is om het molecuulgewicht van de polymeren te beïnvloeden, maar ook toegang geeft tot katalytische polymerisatie in plaats van stoichiometrische keten-vorming. Experimenteel onderzoek gericht op meer inzicht in de (elektronische) structuur van het actieve Rh deeltje dat verantwoordelijk is voor de polymerisatie, staat beschreven in hoofdstuk 3 en 4. Uit voorgaande onderzoeken is gebleken dat hogere polymeer-opbrengsten (80% t.o.v. 45%) verkregen worden wanneer de katalysator,  $[(L\text{-pro})\text{Rh}^{\text{I}}(\text{Me}_2\text{cod})]$ , eerst in vaste vorm wordt blootgesteld aan lucht. Dit kan in principe verklaard worden aan de hand van twee verschillende hypothesen. De  $[(L\text{-pro})\text{Rh}^{\text{I}}(\text{Me}_2\text{cod})]$  heeft twee chirale liganden ( $L$ -prolinaat en 1,5-dimethylcyclooctadien), wat leidt tot een mengsel van twee diastereoisomeren. Oxidatie van  $[(L\text{-pro})\text{Rh}^{\text{I}}(\text{Me}_2\text{cod})]$  in de vaste stof met lucht gaat langzaam en nooit volledig. Één van de diastereoisomeren ("type-b") oxideert sneller dan de andere ("type-a"). In de eerste hypothese (hypothese I), gaan we ervan uit dat het "type-a" diastereoisomeer de belangrijke prekatalysator is die, na toevoeging van EDA, het actieve deeltje voor de polymerisatie vormt. Het "type-b" diastereoisomeer is in deze hypothese vooral verantwoordelijk voor de vorming van de ongewenste bijproducten. Na blootstellen van de prekatalysator aan de lucht reageert het "type-b" diastereomeer langzaam weg door oxidatie, waardoor mogelijk alleen de gewenste activiteit van het "type-a" diastereoisomeer overblijft. De tweede hypothese (hypothese II) gaat uit van precies

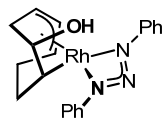
de omgekeerde redenering. Hierbij speculeren we dat het oxideren van de  $Rh^I$ (dienen) prekatalysator een belangrijke actieve rol speelt, waarbij het oxidatieproces de prekatalysator juist activeert. Met de experimenten beschreven in hoofdstuk 3 wordt in eerste instantie hypothese I onderzocht. Verschillende [(*N,O*-ligand) $Rh^I$ ( $Me_2cod$ )]-type prekatalysatoren zijn gesynthetiseerd, via verschillende routes, om zo de verhouding van de diastereomeren te beïnvloeden. Vervolgens werd de katalytische activiteit van de mix van deze prekatalysatoren onderzocht. Verder werden deze prekatalysatoren ook blootgesteld aan de lucht om het effect daarvan op de polymerisatiereactie te testen. De belangrijkste conclusie die uit de experimenten getrokken kon worden is dat hypothese I niet de experimentele resultaten kan verklaren, terwijl hypothese II een veel aannemelijkere verklaring biedt voor alle waarnemingen. Aerobe oxidatie van de vaste prekatalysator moet een belangrijke rol spelen in het activeringsproces. Dit is in detail verder onderzocht en de resultaten van die studies staan beschreven in hoofdstuk 4. Reactiemengsels van de geoxideerde katalysatoren en EDA zijn geanalyseerd met behulp van HR-ESI-MS experimenten. Met deze experimenten waren we in staat om selectief de actieve polymeervormende deeltjes in het katalysator-mengsel te detecteren op basis van massa-selectie. Dit gaf waardevolle nieuwe informatie over het reactiemechanisme. Het actieve deeltje voor de polymerisatie is in feite het kationisch [(allyl-dienen) $Rh^{III}$ (polymeryl)]<sup>+</sup> deeltje. Blootstellen van de prekatalysator aan de lucht oxideert  $Rh^I$  naar  $Rh^{III}$  en het diene-ligand verandert daarbij in een (allyl-dienen)-ligand (zie Schema 4).



**Schema 4.** Schematisch reactiemechanisme van de aerobe oxidatie van de (ligand) $Rh^I$ (dienen) prekatalysator. Het rechterdeel toont het ‘chain-transfer’ proces m.b.v. water zoals naar voren kwam uit de HR-ESI-MS gegevens.

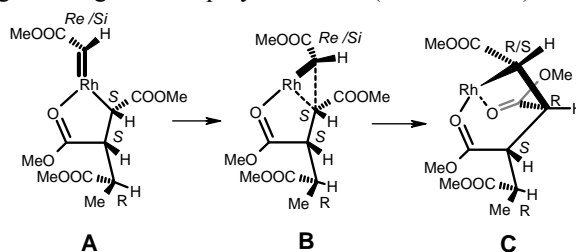
Oxidatie van het  $Rh^I$ (dienen) deeltje gaat via een 2–rhoda<sup>III</sup>oxetaan, dat omlegt naar een  $Rh^{III}$ (allyl-dienen–OH) deeltje waarna deze vervolgens via  $\beta$ -hydroxy-eliminatie een (allyl-dienen) $Rh^{III}$ –OH deeltje vormt. De groei van het polymeer start op het Rh–OH fragment. De carbeen-insertiestappen van de propagatie zijn duidelijk waarneembaar aan de hand van het repeterende patroon in de HR-ESI-MS spectra. Dit bevestigde

eveneens de resultaten die eerder behaald waren zoals beschreven in hoofdstuk 2, waarbij de conclusie was dat de polymeerketen getermineerd werd door protonering, waarbij het proton van water of een alcohol afkomstig was. De structuur van het actieve deeltje werd bevestigd door gebruik te maken van een prekatalysator met een structuur die dichtbij het uiteindelijke actieve deeltje voor de polymerisatie ligt (zie Figuur 1). Dit deeltje hoeft alleen nog maar een  $\beta$ -hydroxy eliminatie te ondergaan om actief te worden in de carbeen-polymerisatie reactie. Dit deeltje gaf inderdaad een veel hogere polymeeropbrengst en een hogere initiatie efficiëntie vergeleken met de Rh<sup>I</sup>(dieen) prekatalysatoren.



**Figuur 1.** Complex  $[(C_8H_{11}OH)Rh(N_2Ph_2)]$  met een allyl- $\beta$ -alkyl-hydroxide ligand, een prekatalysator die qua structuur dichtbij het actieve deeltje van de polymerisatie ligt.

De verdere details van het reactiemechanisme zijn bestudeerd met DFT berekeningen. Deze waren vooral gericht op de stereoselectieve propagatiestap alsmede twee mogelijkheden voor het terminatie-mechanisme. Deze resultaten staan beschreven in hoofdstuk 5. In elke propagatiestap bindt een diazoverbinding aan Rh ( $I_d$  mechanisme), waarna dit deeltje in de snelheidsbepalende stap molecuair stikstof verliest waarbij een carbeen-fragment gevormd wordt. Dit carbeen-fragment kan vervolgens inserteren in de Rh-alkyl binding van de groeiende polymeerketen (zie Schema 5).

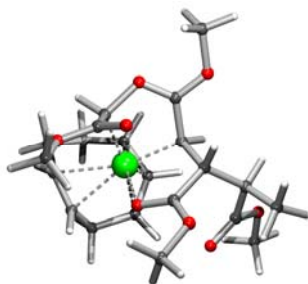


**Schema 5.** Insertiestap van de polymerisatiereactie die de tacticiteit van het polymeer bepaalt. *Re*-fase of *Si*-fase carbeeninsertie resulteert in een *R* of *S* configuratie (het (allyl-cod)-ligand is weggelaten voor de duidelijkheid). A) carbeen-vorming, B) insertiestap, C) verlengde polymeerketen waarin Rh gestabiliseerd wordt door twee zuurstofatomen uit de carbonyl van de esterfragmenten, gereed om het volgende monomeer te binden.

Sterische hinder beïnvloedt de relatieve energiebarrières tussen syndiotactische- en isotactische insertiestap: de tacticiteit van de polymeerreactie is ‘chain-end controlled’. De resultaten van de berekeningen voorspellen een hoge voorkeur voor syndiotactisch polymeer, hetgeen goed overeenkomt met de experimentele data. DFT berekeningen van propagatie aan een deeltje met een keten waarvan de  $\alpha$ -koolstof een stereo-fout bevat (waarbij het laatst geïnserteerde monomeer fragment niet via het syndiotactische pad maar via het isotactische pad is geïnsereerd), dan wordt het carbeen gemakkelijk aangevallen door de ester carbonyl groep van het  $\alpha$ -

koolstofatoom. Hierbij wordt een zuurstof-ylide gevormd (zie Figuur 2), hetgeen de propagatie-reactie aanzienlijk vertraagt. Een vergelijkbaar effect beïnvloedt waarschijnlijk het activeringsproces van de katalysator. Een deel van de katalysator-deeltjes zal niet op de juiste syndiotactische manier zijn begonnen, wat leidt tot de experimenteel lage initiatie-efficiëntie.

De berekeningen laten verder zien dat de ‘chain-transfer’ stap door protolyse met behulp van een alcohol een lagere energie-barrière heeft dan  $\beta$ -H eliminatie. Dit verklaart waarom er met behulp van alcoholen alleen verzadigde polymeerketens (RO-polymeryl-CH(COOR)-CH<sub>2</sub>(COOR)) gevormd worden en geen onverzadigde ketens (H-polymeryl-CH(COOR)=CH(COOR)).



**Figuur 2.** Katalysator met een zuurstof ylide-structuur, die de polymerisatiereactie na een stereofout vertraagt.

De berekeningen wezen verder uit dat het alcohol eerst coördineert aan Rh voordat de daadwerkelijke ‘chain-transfer’ door protolyse plaats vindt. Dit bevestigt dat het nucleofiele karakter van het alcohol van invloed is op het ‘chain-transfer’ proces, zoals ook experimenteel waargenomen (zie Hoofdstuk 2). Voordat de protolyse van de groeiende keten plaats vindt, moet de Rh-polymeryl keten omleggen naar een zuurstof-gebonden Rh-enolate. Hierna volgt een snelle proton-overdracht van het gecoördineerde alcohol naar het koolstofatoom van het enolaat-fragment. Dit proces heeft een hogere barrière dan propagatie, maar een lagere barrière dan  $\beta$ -H eliminatie. Met dit nieuwe inzicht, samen met de experimentele resultaten, is het polymerisatiemechanisme grotendeels opgehelderd.

Hoofdstuk 6 onderscheidt zich van de andere hoofdstukken en beschrijft onderzoek naar mogelijke applicaties van de nieuwe, veelvoudig gefunctionaliseerde, stereoregulare polymeren. Een mogelijke toepassing van deze polymeren is de synthese van amfifiele blok-copolymeren door de EDA polymerisatie te laten initiëren op een PEG (polyethyleen glycol) polymeerketen met een alcohol functionaliteit als eindgroep. Deze amfifiele blok-copolymeren kunnen bijvoorbeeld gebruikt worden in micro emulsie/micel-vormende reactoren in (katalytische) twee-fase reacties, medicijndragers met gecontroleerde afgifte of als emulgatoren in vloeistofmengsels van water en apolaire oplosmiddelen. De opwerking van deze blok-copolymeren bleek echter een

gecompliceerde stap in de synthese van deze nieuwe materialen. Een tweede potentiële toepassing van poly-carbenen is de synthese van speciale elektron-acceptor/geleidende polymeren waarbij in tegenstelling tot andere geleidende polymeren niet de hoofdketen maar de zijketens verantwoordelijk zijn voor de acceptor-eigenschappen. Dergelijke polymeren kunnen mogelijk toegepast worden in polymere zonnecellen. Hiervoor zijn verschillende benzyl-ester-type diazoverbindingen gesynthetiseerd met CN- en F-groepen aan de benzylgroep om zo de potentiële elektrongeleidende eigenschappen van de (co)polymeren te beïnvloeden. Immers, CN- en F-groepen moeten de elektronaccepterende eigenschappen van de benzylicke zijketens sterk beïnvloeden. De nieuwe (co)polymeren hebben inderdaad elektronaccepterende eigenschappen. Toch kunnen deze polymeren niet direct in polymere zonnecellen toegepast worden. De elektronische eigenschappen van deze materialen zijn niet voldoende afgestemd om efficiënt elektronen te kunnen accepteren van de donorcomponenten die gebruikt worden in polymeren voor zonnecellen. De polymeren zouden verder geoptimaliseerd moeten worden, of ze zouden gecombineerd moeten worden met een ander soort elektron-donor materiaal. Voor deze optimalisatie is meer onderzoek nodig.