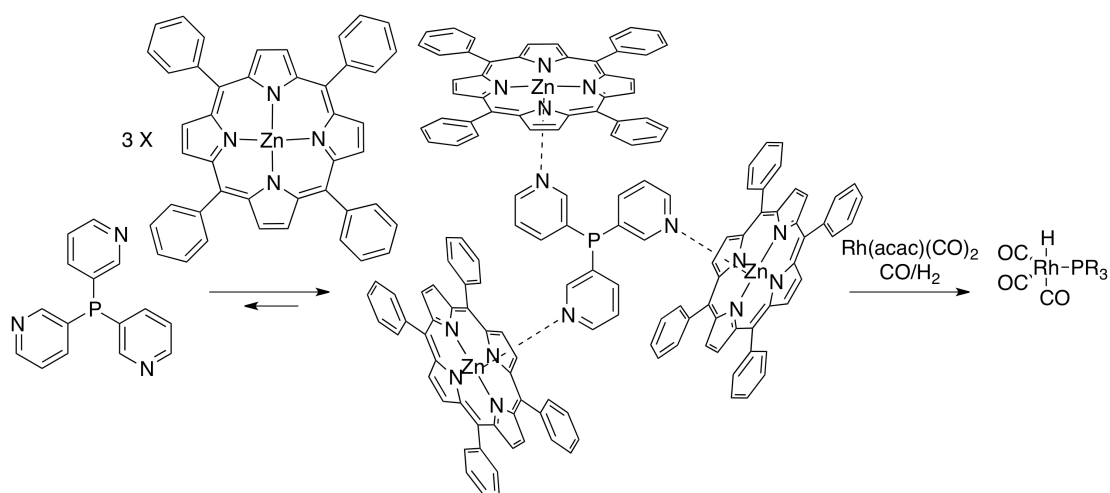


Samenvatting

Katalyse is enorm belangrijk in de chemische industrie, omdat katalysatoren helpen chemische processen efficiënter te laten verlopen. Zonder katalyse zou het onmogelijk zijn om onze moderne samenleving te voorzien van alle stoffen en materialen die nodig zijn om de huidige levensstandaard te handhaven. Wanneer selectiviteit een rol speelt in een chemisch proces, kan het aantrekkelijk zijn om de mogelijkheid te hebben de selectiviteit te beïnvloeden, om in te spelen op veranderingen in vraag. Dit wordt traditioneel gedaan door het ligand dat aan het metaal vast zit aan te passen, maar het kan ook met behulp van supramoleculaire katalyse. Dit geeft de mogelijkheid om door middel van simpele zelf-assemblage de reactiviteit van een katalysator te veranderen. In sommige gevallen zijn deze veranderingen vrij drastisch, en een goed voorbeeld daarvan is het hydroformyleringssysteem dat een aantal jaren terug in onze groep is ontwikkeld. Deze homogene katalysatoren zijn gebaseerd op rhodium, dat gebonden is aan pyridylfosfine(s) via de fosfor. Tegelijkertijd is elke pyridinegroep gebonden aan bouwstenen die bestaan uit Lewis-zure metaalcomplexen, die niet katalytisch actief zijn. Deze bouwstenen vormen in meer of mindere mate een capsule rondom het rhodium centrum. Van deze groep



Figuur 1. De zelf-assemblage van de tris-*meta*-pyridylfosfine/Zn(II)porfyriene capsule en coördinatie van rhodium geeft de actieve hydroformyleringskatalysator.

katalysatoren is de variant afgebeeld in Figuur 1 het meest succesvolle, als gekeken wordt naar verandering in reactiviteit ten opzichte van de katalysator zonder omhullende capsule. In dit geval is tris-*meta*-pyridylfosfine het ligand, en drie zink(II)tetrafenylporfyrines omhullen het rhodium centrum. Deze katalysator is tien keer actiever dan de variant zonder capsule, en produceert meer vertakt product ($l/b = 0.6$), waar de variant zonder capsule meer lineair product produceert ($l/b = 2.8$). Spectroscopische studies laten zien dat rhodium hier maar aan één fosfineligand gebonden is. Dit is vrij bijzonder, omdat dat normaal gesproken alleen met fosfieten gebeurt. Het is wel te begrijpen, want gezien het formaat van deze liganden ligt het voor de hand dat er maar eentje past. In dit proefschrift worden experimentele en theoretische studies beschreven met als doel het mechanisme van deze katalysator beter te begrijpen, waarbij de nadruk ligt op het verklaren van zowel de verhoogde activiteit als de veranderde selectiviteit.

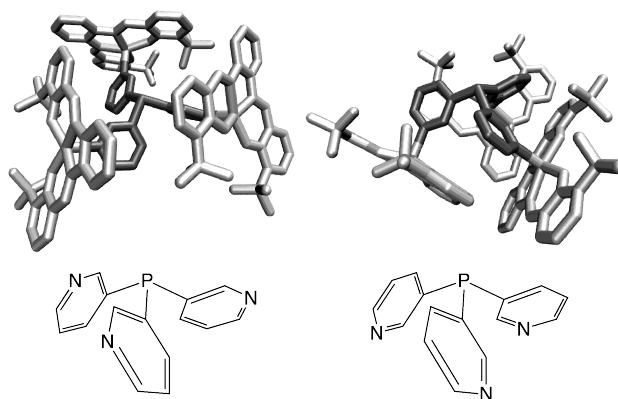
Hoofdstuk 1 is de inleiding, waar verschillende aspecten van de hydroformyleringsreactie worden toegelicht. Ook de hierboven beschreven katalysator komt verder aan het licht.

In hoofdstuk 2 presenteren we DFT berekeningen aan het trifenylfosfine-rhodium systeem voor hydroformylering. Hoewel dit systeem welbekend is, is er nooit een grondige vergelijking gedaan van de reactiviteit van het bis-gecoördineerde rhodium complex ten opzichte van het mono-gecoördineerde complex. Dit is experimenteel dan ook niet mogelijk, omdat bis, mono en vrij rhodium allemaal met elkaar in evenwicht zijn, waardoor het tot dusver nooit mogelijk is geweest om het mono-gecoördineerde complex geïsoleerd te bestuderen. De volledige katalytische cyclus voor de hydroformylering van etheen is doorgerekend voor zowel het mono- als het bis-fosfinecomplex, waarbij in eerste instantie gebruik gemaakt is van niet-dispersiegecorrigeerde DFT. De voorspelling die deze berekening gaf voor de relatieve stabiliteit van de mono- en bis-fosfinecomplexen kwam echter niet overeen met wat spectroscopische experimenten laten zien. Bovendien kwamen de relatieve reactiesnelheden van het mono-fosfine complex en het bis-fosfine complex niet overeen met de verwachting. Door de hydride migratiestap opnieuw uit te rekenen, maar nu met dispersiegecorrigeerde DFT, en bovendien met propaan als substraat, kwamen deze inconsistenties te vervallen, en was het mogelijk om de selectiviteit van de reactie te berekenen. De DFT berekeningen bevestigen dat het mono-

gecoördineerde complex actiever is, en het berekende verschil in reactiesnelheid komt overeen met het waargenomen verschil in reactiesnelheid tussen het rhodium complex omhuld door de supramoleculaire capsule en het complex zonder de capsule. De berekende l/b -waarde is lager voor het mono-gecoördineerde complex dan voor het bis-gecoördineerde complex, maar dit verschil is veel kleiner dan het verschil dat verkregen wordt door omhulling van de katalysator met een supramoleculaire capsule. Dit betekent dat de we toename in reactiesnelheid volledig kunnen toekennen aan de verandering van de coördinatiemodus, maar de verandering in selectiviteit niet. Het is dus zeer waarschijnlijk dat interacties tussen substraat en capsule een belangrijke rol spelen in het verkrijgen van de hoge selectiviteit voor het vertakte product.

De kinetiek van de hydroformyleringsreactie is in het verleden grondig bestudeerd, en er zijn twee simpele modellen die de meest voorkomende kinetische profielen beschrijven (type I en type II). Deze modellen laten selectiviteit echter volledig buiten beschouwing. In hoofdstuk 4 wordt bovendien aangetoond dat deze modellen niet in staat zijn om de kinetiek van de rhodium katalysator verpakt in de supramoleculaire capsule te beschrijven. In hoofdstuk 3 wordt daarom een algemeen model voor hydroformyleringskinetiek beschreven dat expliciet de katalytische cyclussen voor vorming van zowel het lineaire als het vertakte product meeneemt. Omdat de cycli met elkaar verbonden zijn, kunnen ze elkaar beïnvloeden, wat het geheel een complex systeem maakt. Dit model kan zowel type I als type II kinetiek beschrijven, wat werd aangetoond door literatuurdata te fitten.

In hoofdstuk 4 wordt de kinetiek van het systeem in de supramoleculaire capsule gemeten met behulp van gas-opname experimenten. Verschillende steady-state modellen worden gebruikt om de kinetiek te beschrijven, maar het is duidelijk dat de standaard type I en type II modellen geen goede beschrijving geven. Het model uit hoofdstuk 3 werkt veel beter, maar de beste beschrijving werd verkregen met een dynamisch model. Zowel het steady-state model als het dynamische model laten zien dat het vertakte acyl complex de dominante 'resting state' is, en dat deze vrijwel irreversibel gevormd wordt. Hierdoor moet de katalysator hydrogenolyse ondergaan en een vertakt product maken voor het naar de lineaire cyclus kan gaan. Dit, in combinatie met de snellere cyclus waarin het vertakte aldehyde gevormd wordt veroorzaakt de hoge selectiviteit voor het vertakte product.



Figuur 2. Het complex van tris-*meta*-pyridylfosfine met zn(II)salphen bouwstenen bestaat in twee conformaties in de kristalstructuur.

In hoofdstuk 5 worden experimentele en theoretische studies beschreven van katalysatoren gebaseerd op zink(II)salphen in plaats van porfyrienes. Deze katalysatoren laten bij de coördinatie van de bouwstenen dezelfde trends zien als in het geval van de porfyrienes, maar de veranderingen zijn minder uitgesproken. Röntgendiffractie laat zien dat het complex van pyridylfosfine met de salphen bouwstenen in de kristalstructuur in twee conformaties bestaat die alterneren in het kristalrooster (Figuur 2). Dit betekent dat meer dan één conformatie toegankelijk is. Op basis van de kristalstructuur kan niet geconcludeerd worden dat deze conformaties ook een rol spelen in oplossing. De flexibiliteit van dit systeem, relevant voor het gedrag van de katalysator in oplossing, is daarom onderzocht met behulp van NMR studies en moleculaire dynamica simulaties. Hiermee kon worden aangetoond dat uitwisseling tussen de verschillende conformaties heel snel is, en dat dissociatie van de bouwstenen daarvoor niet nodig is. Meerdere conformaties zijn dus inderdaad toegankelijk in oplossing, en dit betekent dat het salphen complex niet perse een volledig omhullende capsule om het actieve rhodium centrum vormt. Hierdoor kunnen mengsels van mono- en bis-gecoördineerde rhodium complexen gevormd worden tijdens de katalyse, met als gevolg een lagere selectiviteit voor het vertakte product, en minder verhoogde reactiesnelheid ten opzichte van het porfyrienecomplex.

Tot slot: We hebben supramoleculaire katalysatoren bestudeerd met behulp van zowel experimentele als theoretische methoden. Op deze manier was het mogelijk om het gedrag van deze supramoleculaire complexen op moleculair niveau te begrijpen. Dit heeft ons in staat gesteld om te verklaren waarom de katalysatoren die omhuld zijn met een supramoleculaire porfyriene capsule een hogere activiteit en een heel andere

selectiviteit hebben dan de variant zonder die capsule, en waarom dit veel minder uitgesproken is wanneer salphens worden gebruikt in plaats van porfyrines. Begrijpen hoe deze katalysatoren werken zou in de toekomst kunnen helpen om de volgende generatie hydroformylingskatalysatoren te ontwikkelen.