

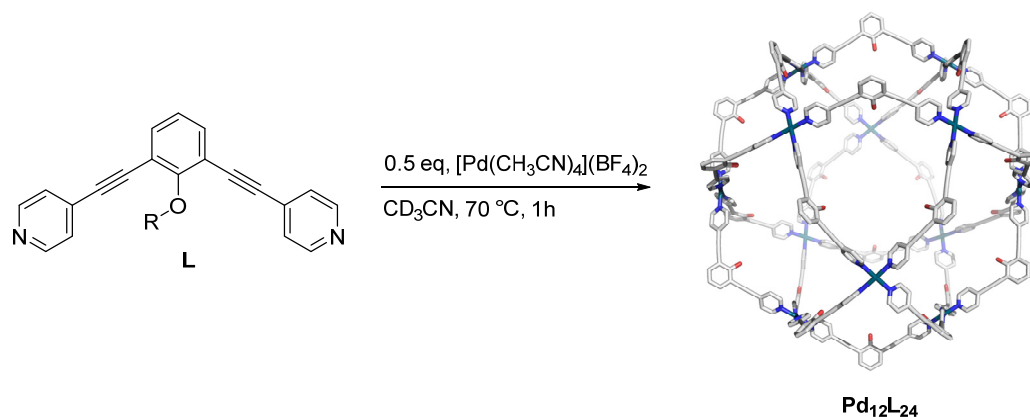
# **Samenvatting**

## **Overgangsmetaal Katalyse in Beperkte Ruimtes**

---

Grondstoffen kunnen worden omgezet in waardevolle producten met behulp van chemische reacties, wat leidt tot de productie van verschillende soorten plastics, farmaceutische ingrediënten en geavanceerde materialen. Katalyse speelt hierin een belangrijke rol. Dit komt doordat katalysatoren de mogelijkheid bieden om nieuwe materialen op een snelle en efficiënte manier te maken, wat resulteert in minder afval. Katalyse is hierdoor een belangrijk vakgebied binnen de scheikunde en helpt de samenleving in het verkrijgen van producten op een duurzame manier. Echter, de ontwikkeling van nieuwe katalysatoren die een hoge selectiviteit en reactiviteit vertonen is verre van gemakkelijk en nieuwe methodes en katalysatoren zijn noodzakelijk om onze hoge standaard van leven te onderhouden. Om deze reactiviteit en selectiviteit te beïnvloeden, speelt de omgeving rondom het actieve deeltje van een katalysator een belangrijke rol. Traditionele methodes veranderen de eerste coördinatie omgeving rondom de katalysator door het modificeren van liganden die binden aan het metaal centrum. Echter, nieuwe strategieën vormen een tweede coördinatie omgeving rondom het actieve deeltje. Deze strategieën zorgen ervoor dat de katalysator zich bevindt in een goed gedefinieerde maar beperkte ruimte. Dit zorgt ervoor dat het substraat, dat moet worden omgezet, maar op een beperkte manier kan binden aan de katalysator. Het resultaat is dat de verkregen katalysatoren beginnen te lijken op de katalysatoren in de natuur (enzymen) en hierdoor kan er een hogere selectiviteit kan worden behaald in bepaalde chemische reacties.

**Hoofdstuk 1** van dit proefschrift geeft eerst een overzicht van gepubliceerde supramoleculaire structuren die een capsule zouden kunnen vormen rondom een actief metaalcomplex. Verschillende manieren waarop ge-encapsuleerde complexen gevormd kunnen worden, zoals de ‘gastheer-gast’ en de ‘ligand-templaat’ benadering, worden besproken. De eerste manier gebruikt een voorgevormde gastheer die in zijn lege ruimte een metaal complex kan faciliteren. Deze aanpak zal ook worden behandeld in hoofdstuk 6. Bij de ‘ligand-templaat’ benadering wordt een ligand gebruikt met twee functionaliteiten: één die zorgt voor een binding aan een metaal complex wat leidt tot katalyse en één die zorg voor de mogelijkheid voor het vormen van een beperkte ruimte rondom het metaal complex. Onze groep heeft deze techniek al meerdere keren toegepast om een enkel (of mononucleair) metaal te faciliteren in een beperkte ruimte. Het zou echter ook mogelijk moeten zijn om meerdere metalen te herbergen in een beperkte ruimte met deze aanpak. Hiervoor wordt gebruik gemaakt van strategieën die ontworpen zijn door de groep van prof. dr. Makoto Fujita. Bekend van zijn werk is dat gebogen bispyridine liganden (zogenoemd L) kunnen binden met palladium of platina (afgekort als M). Op deze manier kunnen sferische systemen, bestaande uit 12 metaal centra en 24 liganden, verkregen worden, de zogeheten  $M_{12}L_{24}$  bollen (afgebeeld in Figuur 1).

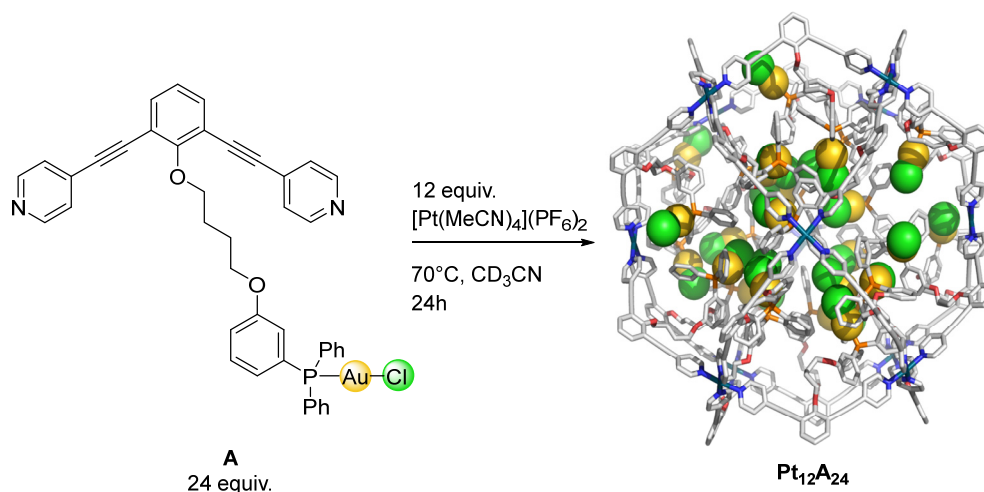


**Figuur 1:** Een hoeveelheid van 24 gebogen bispyridine liganden (L) kunnen samen met 12 palladium atomen (M) assembleren in grote  $\text{M}_{12}\text{L}_{24}$  systemen.

Deze bollen hebben de vorm van een cuboctahedron en zijn het thermodynamische eindproduct als de bouwstenen in de juist verhouding worden samengevoegd. Door de bouwsteen (ligand L) zodanig te modificeren kunnen er functionele groepen aan de binnenkant van dit systeem geplaatst worden. In dit proefschrift gebruik ik deze strategie met dit soort bouwstenen om 24 metaal complexen op te sluiten in deze  $\text{M}_{12}\text{L}_{24}$  bollen.

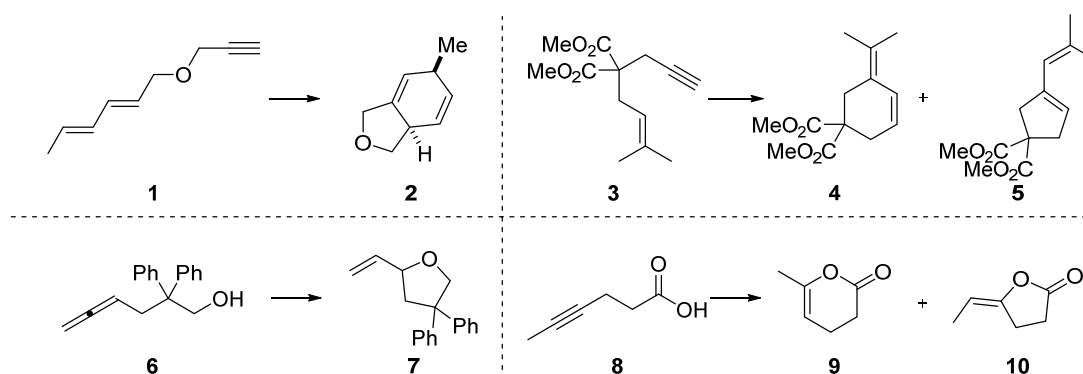
**Hoofdstuk 2** introduceert eerst kort twee belangrijke technieken die in dit proefschrift verder gebruikt worden voor de karakterisering van deze systemen; NMR spectroscopie die signalen ordent op basis van diffusie snelheid (DOSY) en massa spectrometrie waarbij ionisatie bij een lage temperatuur plaats vindt (ESI-MS). Op basis van grootte kunnen systemen gescheiden worden met DOSY wanneer de pieken niet overlappen in het proton NMR spectrum. Massa spectra met een hoge resolutie kunnen verkregen worden met nanospray- of ESI-MS. Dit maakt het mogelijk om de exacte element samenstelling en dus ook de verhouding ligand tot metaal te bepalen van deze  $\text{M}_{12}\text{L}_{24}$  systemen. Wanneer verschillende  $\text{M}_{12}\text{L}_{24}$  systemen met verschillende bouwstenen worden verhit, vindt er uitwisseling van de bouwstenen plaats. Dit leidt tot statistische mengsels van  $\text{M}_{12}\text{L}_{24}$  bollen welke waargenomen en geanalyseerd kunnen worden met ESI-MS.

In **hoofdstuk 3** wordt de bouwsteen zodanig veranderd dat de binnenkant van de  $\text{M}_{12}\text{L}_{24}$  bol gevuld wordt met goud(I)chloride complexen (complex **A** in Figuur 2). Via deze 'ligand-templaat' methode verkrijgen we een hoge lokale concentratie van goud complexen in de beperkte ruimte van de  $\text{M}_{12}\text{L}_{24}$  bollen.



**Figuur 2:** Bouwsteen **A** die gebruikt wordt voor de vorming van grote  $M_{12}L_{24}$  systemen waarin het goud complex zich bevindt in een beperkte ruimte.

We observeren dat de  $M_{12}L_{24}$  systemen, gemaakt met palladium, niet stabiel genoeg zijn voor de katalytische omzetting van sterk coördinerende substraten, zoals alkyne. Het systeem valt onder reactie condities uiteen in vrije bouwstenen. De stabielere platina gebaseerde systemen blijven intact en kunnen extremere omstandigheden aan. De neutrale goud complexen kunnen worden geactiveerd met een zilver(I) zout wat resulteert in kationische goud(I) complexen aan de binnenkant van de  $M_{12}L_{24}$  bollen, welke actief zijn in de intramoleculaire [4+2] cycloadditie van **1** naar **2** (zie Figuur 3). Het verdunnen van de hoge lokale concentratie met behulp van niet gefunctionaliseerde bouwstenen resulteerde in een langzamere conversie van **1**. Dit demonstreert dat de hoge concentratie van goud complexen in een beperkte ruimte voordelig is voor deze omzetting.

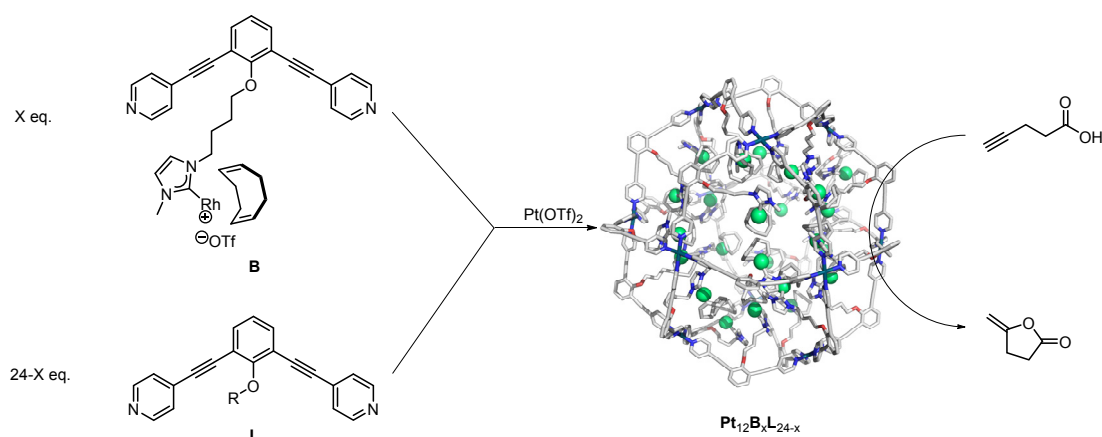


**Figuur 3:** Verschillende cyclisatiereacties die mogelijk zijn met de geactiveerde goud gefunctionaliseerde nanocapsules ( $Pt_{12}A_{24}$ ).

De geactiveerde goud systemen zijn verder in staat om 1,6-enynen (zoals **3**) om te zetten. Hierbij ontstaat een mengsel van producten die een andere samenstelling heeft in vergelijking tot de reactie met mononucleaire goud complexen. Moleculen die

een allene groep (zoals substraat **6**) of een alkyn zuur groep (**8**) bevatten zijn ook omgezet in het cyclisch product. In het laatste geval werd er ook een andere ratio van producten geobserveerd, ten opzichte van een mononucleair goud complex. Deze voorbeelden laten zien dat de platina systemen, gefunctionaliseerd met goud complexen, leiden tot een veelzijdige en stabiele nieuwe soort katalysatoren.

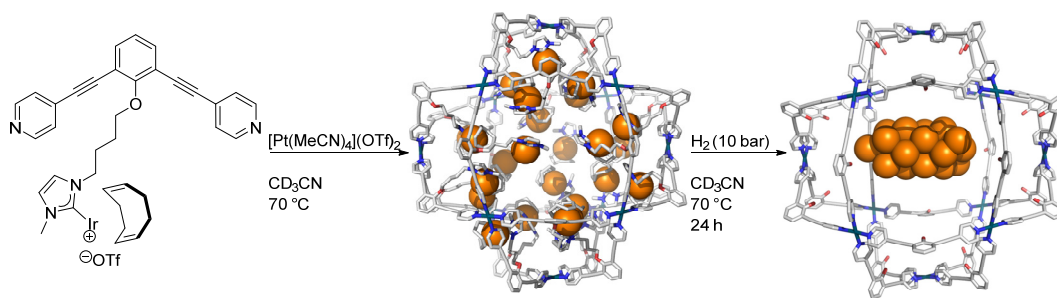
In **hoofdstuk 4** wordt er verder gegaan met deze aanpak en verschillende soorten bouwstenen worden gemengd om zo statistische mengsels te krijgen van  $M_{12}L_{24}$  systemen. Het is bewezen dat een bouwsteen met een imidazolium functionaliteit kan worden gemengd met een methoxy of een guanidinium bouwsteen in verschillende ratio's, wat resulteerde in mengsels van deze  $M_{12}L_{24}$  systemen. Dit concept werd vervolgens toegepast op een N-heterocyclisch rhodium carbeen complex welke kon worden ingebed in het systeem. Dit rhodium complex was actief in de cyclisatie van alkyn zuur **11** en de lokale concentratie kon worden verdund met verschillende bouwstenen (weergegeven in Figuur 4).



**Figuur 4:** Verdunning van rhodium carbeen complexen (**B**) met verschillende soorten bouwstenen. Dit resulteerde in een supramoleculair aanpak om de omgeving en concentratie te veranderen van een rhodium complex.

De lokale omgeving rondom de rhodium katalysator kan worden veranderd op basis van het type bouwsteen dat gebruikt wordt in de verdunning. Verschillende bouwstenen, en dus verschillende omgevingen, hebben een andere invloed op de omzetting van **11** naar **12**, wat laat zien dat deze strategie een krachtige manier is om de omgeving te veranderen rondom een metaal complex.

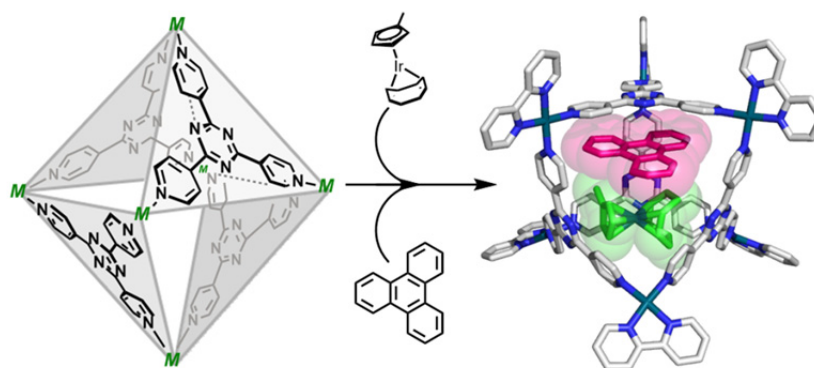
Een vergelijkbare bouwsteen wordt gebruikt in **hoofdstuk 5** waarin N-heterocyclische iridium carbeen complexen worden gebruikt aan de binnenkant van de  $M_{12}L_{24}$  systemen. Deze iridium complexen worden voorgeorganiseerd, wat resulteert in kleine iridium nanodeeltjes na reductie met waterstof gas (zie Figuur 5).



**Figuur 5:** Vorming van kleine iridium nanodeeltjes binnen in de beperkte ruimte van een  $M_{12}L_{24}$  systeem.

De nanodeeltjes zijn gevisualiseerd met cryo-TEM studies waarvan duidelijk werd dat de grootte ongeveer 1 nm bedraagt. Op basis van dynamische licht verstrooiings technieken is het duidelijk dat er geen grote deeltjes in de oplossing aanwezig zijn. De gevormde nanodeeltjes zijn actief in het hydrogeneren van styreen en vergiftigings studies laten zien dat colloïdale nanodeeltjes optreden als de actieve katalysator. De hoge hoeveelheid die nodig is om de katalysator te vergiftigen in partiële vergiftigings experimenten vormt een extra bewijs voor het ontstaan van kleine nanodeeltjes. Dit betekent dat het  $M_{12}L_{24}$  systeem de iridium nanodeeltjes stabiliseert en voorkomt dat ze samensmelten tot grote nanodeeltjes, welke thermodynamisch stabiel zijn. In tegenstelling tot de mononucleaire iridium complexen zijn de nanodeeltjes actiever in de hydrogenering van styreen. Ook andere substraten met een dubbele C=C binding en substraten met nitro groepen worden gehydrogeneerd door de nanodeeltjes. Dit laat zien dat deze strategie de mogelijkheid biedt tot het voor-organiseren en stabiliseren van iridium deeltjes en geeft nieuwe mogelijkheden voor het maken van kleine nanodeeltjes.

Naast de 'ligand-templaat' strategie is er ook nog gebruik gemaakt van de strategie die een voorgeorganiseerde gastheer of zogenoemde kooi gebruikt, welke behandeld wordt in hoofdstuk 6. Een kooi, ontworpen door Fujita en medewerkers, is gebruikt als gastheer voor het opsluiten van metaal complexen. Deze heeft de vorm van een octahedron en bestaat uit zes metaal complexen welke bijeen worden gehouden door vier triazine panelen (weergegeven in Figuur 6). Het systeem dat nitraat anionen heeft bij de kationische metaal hoekpunten is water oplosbaar en kan een gastheer vormen voor kleine organische moleculen op basis van hydrofobe interacties. Ons werk laat zien dat metaal complexen met een cyclopentadien motief samen met een plat aromatisch molecuul in de holte van de kooi kunnen worden opgesloten. Het feit dat ze alleen samen in de kooi gaan zitten is bewezen met NMR spectroscopie en Röntgen diffractie studies, waaruit blijkt dat ze dicht op elkaar zitten. Het samenbrengen van deze twee moleculen is een eerste vereiste voor katalyse in de beperkte ruimte van de kooi.



**Figuur 6:** Water oplosbare kooi in de vorm van een octahedron. In de beperkte ruimte van de kooi kunnen metaal complexen selectief worden opgesloten met platte aromatische moleculen.

Verschillende gasten met verschillende sterische en elektronische eigenschappen kunnen in de leegte van de kooi geplaatst worden. Doordat de twee moleculen samen in de kooi zitten ontstaat er een ladingsoverdracht in het systeem, welke waar te nemen is met UV-Vis spectroscopie. De energie van de ladingsoverdracht kan veranderd worden door de elektronische eigenschappen van het metaal complex in de kooi te veranderen, welke correspondeert met de redox eigenschappen. Het feit dat het mogelijk is om zulke subtiele interacties waar te nemen en aan te passen in deze systemen kan van invloed zijn voor het ontwerpen van toekomstige katalytische systemen.

Het ontwerpen van verschillende nieuwe supramoleculaire assemblages welke konden worden gefunctionaliseerd met verschillende metaal complexen resulteerde in nieuwe katalytische systemen die worden beïnvloed door de omgeving rondom het metaal complex. De stabiliteit, de mogelijkheid om de omgeving af te stellen en het post-modificeren van de systemen resulteerde in nieuwe type katalysatoren die een andere reactiviteit vertonen dan de mononucleaire analogen. Het effect van de beperkte ruimte rondom het metaal complex kan dus leiden tot nieuwe selectiviteit in katalyse.