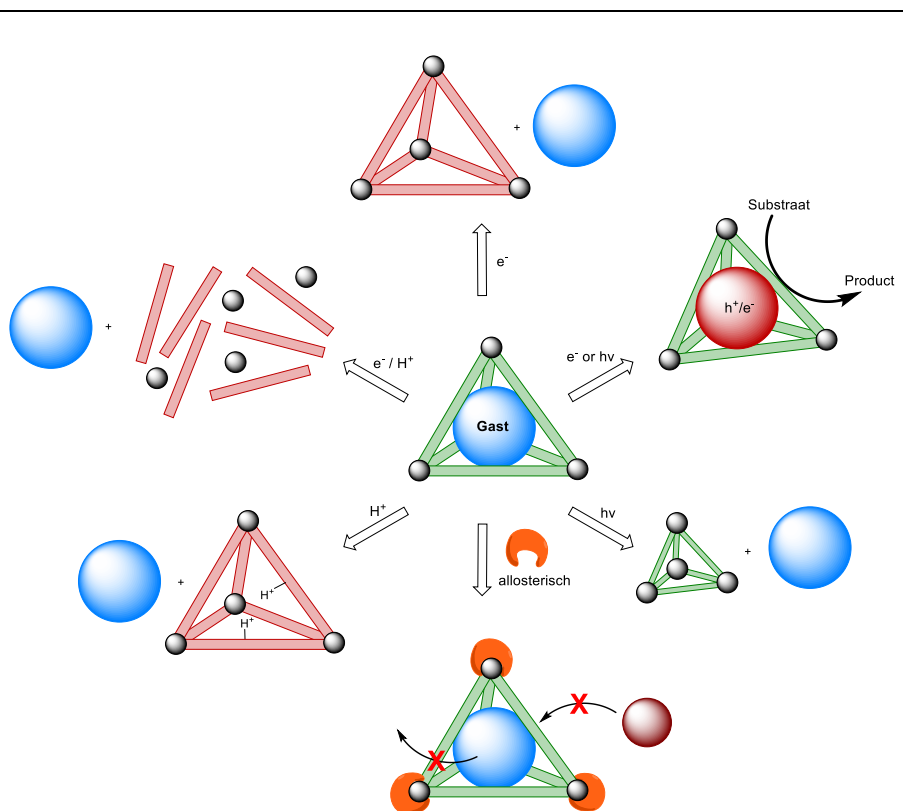


Samenvatting

De natuur gebruikt enzymen om chemische omzettingen met zowel hoge selectiviteit als hoge activiteit te behalen. Deze enzymen bestaan uit een unieke lange aminozuur polymeer, opgevouwen op een zeer specifieke manier met als gevolg ontstaat er een exact gedefinieerde driedimensionale structuur. Binnenin deze structuur bevindt zich een (metaal-bevattend) actief centrum. Deze is verantwoordelijk voor het selectief omzetten van het substraat. De zogenoemde 'tweede coördinatiebol' om het actieve centrum heen helpt in de preorganisatie van het substraat, wat de activeringsenergie verlaagt en leidt tot chemo- en enantioselectieve reacties.

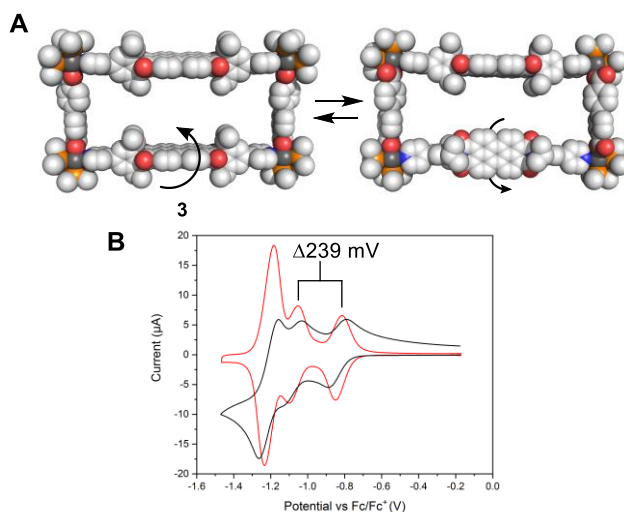
Het veld van de supramoleculaire chemie is ontstaan vanuit het doel de tweede coördinatiebol, gezien in enzymen, na te bootsen door middel van synthetische 'kooien'. Door het rationeel ontwerpen en synthetiseren van bouwstenen is er een breed scala aan verschillende vormen, ladingen en groottes kooien beschikbaar. Alhoewel reeds gedemonstreerd is dat deze kooien reacties kunnen faciliteren met interessante reactiviteit en selectiviteit, vaak niet mogelijk zonder de tweede coördinatiebol, de kooi-structuren zelf handelen vaak als 'statische' capsules. Vanuit de conventionele ontwerpstrategieën zijn er vaak weinig tot geen manieren om het frame of de binnenkant van de kooi te beïnvloeden, te schakelen of te stemmen, met als doel gastheer-gast interacties.

In **Hoofdstuk 1** wordt een overzicht gegeven van de ontwikkelingen binnen het veld dat zich bezighoudt met kooien die reageren op stimuli. Deze kooien zijn opgebouwd door bekende responsieve-motieven in de bouwstenen te verwerken, waaronder bijvoorbeeld licht-, elektriciteit- of pH-gevoelige ontwerpen zijn gebruikt (Schema 1). De originele eigenschappen van de bouwstenen zijn niet altijd direct te vertalen naar de eigenschappen van de kooi, nog is er de garantie dat deze structuren stabiel zijn wanneer de stimulus wordt toegepast op het systeem. De behandelde voorbeelden laten strategieën zien die succesvol zijn in het incorporeren van responsieve-motieven in kooien, waarna deze, bijvoorbeeld, hun vorm, grootte, lading of beschikbare inhoud kunnen aanpassen. De schakelaar heeft vaak als gevolg dat de encapsulatie-eigenschappen van de kooi veranderen, wat de mogelijkheid tot reversibele encapsulatie van gastmoleculen geeft. De gastmoleculen zijn vaak nog beperkt tot simpele ionen of kleine (apolaire) moleculen en zullen nog uitgebreid moeten worden tot complexere structuren, zoals katalysatoren.



Schema 1 Schematisch weergegeven voorbeelden van stimulus gevoelige kooien en (enkele van) de mogelijke effecten van de stimulus op de eigenschappen van de supramoleculaire kooi en/of zijn reactiviteit.

Hoofdstuk 2 behandelt het ontwerp en de synthese van drie nieuwe heteroleptische $M_4L_2L'_2$ supramoleculaire vierkanten. De vierkanten bevatten allen de redox-actieve Peryleen BisImide (PBI) bouwsteen **PBI-pyr₂** (L), waarbij elk vierkant een ander formaat dicarboxylaat-linker bevat (L') van toenemende lengte. Dit leidt ertoe dat er een reeks van variërende en steeds grotere wordende vierkanten ontstaat. Gevonden is dat met toenemende grootte de **PBI-pyr₂** bouwsteen meer vrijheid krijgt om te roteren, binnenin het vierkant (Figuur 1). Dit dynamische gedrag was waargenomen in de ¹H NMR-spectra, waarbij de chemische verschuivingen en splitsingspatronen van de signalen veranderden. Deze observaties waren later versterkt door het gebruik van variabele temperatuur (VT) NMR.

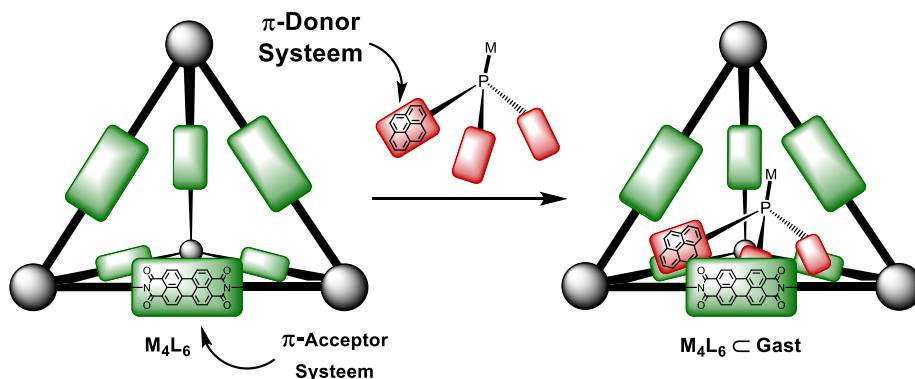


Figuur 1 A) Rotatie van het **PBI-pyr₂** ligand binnenin het vierkant **3**. Licht grijs = koolstof, rood = zuurstof, oranje = fosfor, donker grijs = platinum. B) Cyclische Voltammetrie (zwart) en geconvuleerd CV (rood) in dichloormethaan, tonende een pieksplitsing van de eerste reductiegolf.

DFT berekeningen hebben laten zien dat de kleinste linker het roteren van de **PBI-pyr₂** liganden voorkomt vanwege sterische hindering, daarentegen neemt het vierkant met de 'middelste lengte' een conformatie aan waar de twee PBI-bouwstenen haaks op elkaar staan. De elektrochemische eigenschappen van de vierkanten zijn bestudeerd door het gebruik van cyclische voltammetrie (CV), waaruit voortkwam dat gepaard met de desymmetrisering van de PBI-liganden de eerste reductiegolf (van totaal twee elektronen) gesplitst wordt in twee enkele golven van ieder één elektron. De splitsing was het meest uitgesproken in het vierkant met de langste linker en het minst in het vierkant met de kortste linker. Als laatste was aangetoond dat het vierkant met de kortste linker een 1:1 gastheer-gast complex kan maken met pyreen in acetonitril ($K = 964 \text{ M}^{-1}$). Een titratie met dit vierkant en pyreen, gekoppeld aan CV-metingen, liet zien dat de redox eigenschappen van de gastheer beïnvloed kunnen worden door binding van de gast in het vierkant.

In **Hoofdstuk 3** wordt uitgebreid op de 2D gastheer-gast chemie richting 3D moleculaire kooien voor het selectief encapsuleren van gast-moleculen. Twee nieuwe fosfineoxide gast-moleculen, elk met drie pyreen-motieven, zijn ontworpen en gesynthetiseerd. De drie pyreen-motieven zijn elektronen-rijke aromatische oppervlaktes, daarentegen bestaat de gebruikte M_4L_6 kooi uit

elektronen-arme Peryleen Bismide (PBI) wanden, waardoor intermoleculaire π - π interacties mogelijk zijn. De fosfineoxides kunnen beiden gemakkelijk geëncapsuleerd worden door middel van een *one-pot*-reactie van zowel kooibouwstenen als het gastmolecuul, of door een enkel equivalent lege kooi te mengen met het fosfineoxide. Dit werd bepaald door ^1H , ^{31}P en DOSY NMR spectroscopie alsmede door hoge resolutie massaspectrometrie (HR-MS).

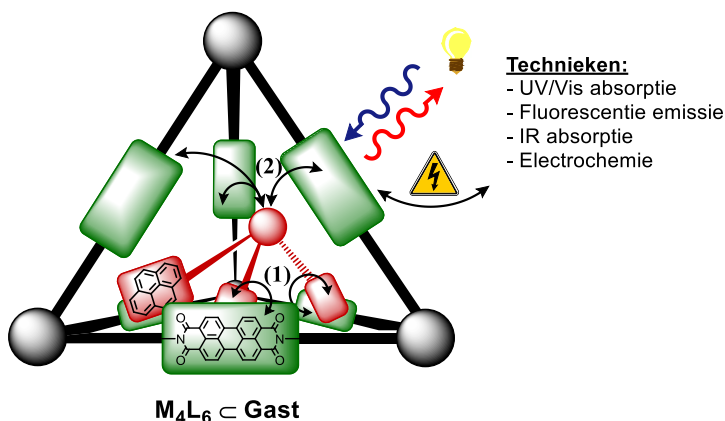


Figuur 2 Schematische weergave van het concept. Een kooi met elektronen-arme π -systemen (acceptor) als wanden bindt een (metaal)fosfine, bestaande uit meerdere elektronen-rijke π -systemen (donor)

Vervolgens werden de fosfineoxides gereduceerd tot hun respectievelijke fosfine-analogen en werden gecoördineerd aan Rh(I) en Au(I) metaalionen. Pogingen waren ondernomen om de verkregen metaal-fosfines te encapsuleren in de kooi door gebruik te maken van de eerder beschreven strategieën. In het geval van Rh(I) gaven de ^1H NMR en HR-MS resultaten aan dat er een complex mengsel van producten was ontstaan. Het mengsel was toegepast in verkennende hydroformylering reacties van styreen(-derivaten) en 1-octeen, waarbij het katalytische activiteit vertoonde maar geen duidelijk positief supramoleculair effect liet zien. In het geval van Au(I) gaven de ^1H , ^{31}P en DOSY NMR alsmede de HR-MS resultaten aan dat de metaalfosfines succesvol waren geëncapsuleerd in de kooi. Activatie van de geëncapsuleerde goudkatalysatoren door abstractie van het chloride ligand bij wijze van toevoeging van zilver trifluoromethaansulfonaat bleek niet succesvol. De goudkatalysatoren konden wel vooraf geactiveerd worden en waren daarmee in staat de intramoleculaire cyclizatie van 4-hexynoic zuur te bewerkstelligen. Het bleek, echter, dat toevoeging van lege kooi aan dit reactiemengsel de

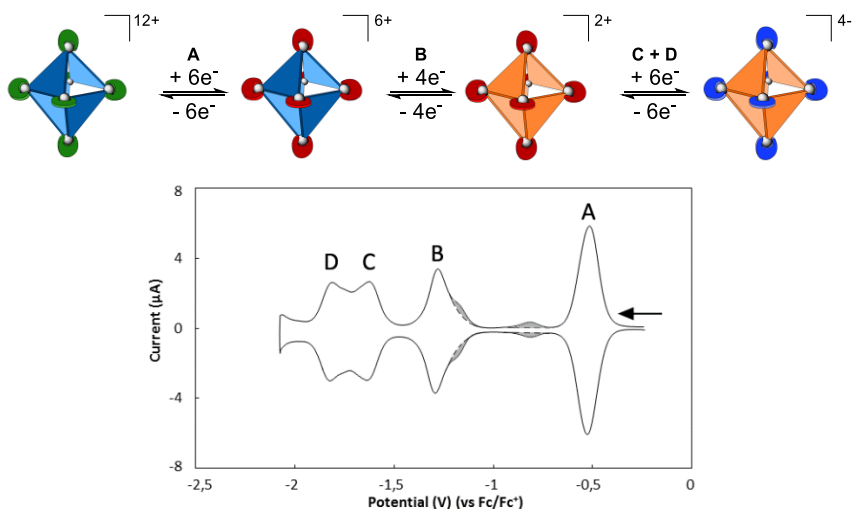
voortgang onmiddellijk stopte, wat suggereert dat het geëncapsuleerde Au(I)-complex niet meer actief is.

In **Hoofdstuk 4** werd de gastheer en het gastheer-gast systeem beschreven in Hoofdstuk 3 dieper bestudeerd. Het doel van het hoofdstuk was erop gericht het effect te verkennen dat de 'zelf-assemblage' heeft op de bouwstenen waaruit de kooi is opgebouwd, gevolgd door het effect van het binden van een gastmolecuul binnenin de kooi te bestuderen. De karakteristieke optische en elektrochemische eigenschappen van PBI-bouwstenen zorgen ervoor dat veranderingen hierin nauwgezet gevolgd kunnen worden. Daarbij worden de eerder genoemde tris(pyreen) fosfineoxide en een nieuwe tris(pyreen) fosfineborane gastmolecuul gebruikt. Beiden gastmoleculen bevatten pyreen en P-X (X = O, BH₃) fragmenten, die kunnen fungeren als typische spectroscopische handgrepen in (UV-Vis) absorptie/emissie spectroscopie en IR-spectroscopie. De kooi behield 39% van zijn fluorescentie emissie, vergeleken met de vrije PBI-bouwstenen, ondanks de aanwezigheid van de Fe²⁺ hoekstenen. Het encapsuleren van een gastmolecuul had geen effect op de emissie van de kooi, in tegenstelling, de emissie van het gastmolecuul was verhoogd als gevolg de binding in de kooi. De redox-eigenschappen van de bouwstenen waren behouden, zodoende waren alle oxidatie toestanden van de PBI-wanden (PBI > PBI^{•-} -> PBI²⁻) reversibel beschikbaar, ook wanneer er een gastmolecuul gebonden was. Er was geen effect van het gastmolecuul geobserveerd op de redox-eigenschappen. Echter, de één elektron reductie normaliter mogelijk voor het gastmolecuul, was niet meer geobserveerd door middel van CV of SEC-UV-Vis wanneer deze in de kooi gebonden was. In de FT-IR absorptie spectra was een nieuwe absorptie bij 1552 cm⁻¹ waargenomen als gevolg van encapsulatie van de fosfineoxide of het fosfineborane gastmolecuul. Deze nieuwe absorptie is voorlopig toegekend aan de verzwakte C=C buiging van de pyreen-fragmenten van de gastmoleculen, als gevolg van binding in de kooi.



Figuur 3 Gastheer-gast systeem met pyreen-PBI interacties en ruimtelijke wand-gast interacties. Rode bol = spectroscopische handgreep (bv. P-X, X= O, BH₃).

In **Hoofdstuk 5** de welbekende M₆L₄ Fujita-type kooi wordt gemodificeerd om redox-actieve componenten te bevatten. De normaal gesproken redox 'onschuldige' diamine stopper liganden gebonden aan de Pd²⁺ of Pt²⁺ hoekstenen worden uitgewisseld voor bis(arylimino)-acenaphtheen (BIAN) stopper liganden. Dit type ligand is welbekend om zijn mogelijkheid reversible twee elektronen te kunnen accepteren. Dit resulteert in twee nieuwe redox-actieve kooien, gebaseerd op Pd²⁺ en Pt²⁺. De BIAN-hoekstenen van de Pd-gebaseerde kooi kunnen allen gelijktijdig, reversibel, gereduceerd worden door een enkel elektron (BIAN → BIAN^{•-}), resulterende in een proces van in totaal zes elektronen, tevens bevestigd door middel van bulk elektrolyse experimenten. Verdere reductie leidt tot het uiteenvallen van de kooi, wat ook was gevonden voor het mononucleaire bis(pyridyl)Pd model systeem.



Figuur 4 Geconvoileerd CV plot van de BIAN-Pt kooi in dichloormethaan met volledige reversibiliteit van de supramoleculaire kooi. De individuele reductieprocessen zijn gelabeld boven de golven met A t/m D.

In tegenstelling, alle drie de oxidatietoestanden van het BIAN-ligand voor de Pt-gebaseerde kooi en voor het bis(pyridyl)Pt model systeem waren beschikbaar. Dit liet zien dat de intrinsieke stabiliteit van de Pt-N_{py} vs. Pd-N_{py} binding belangrijk is voor de totale stabiliteit van de kooi, wanneer er geschakeld wordt met elektronen. In het geval van de Pt-gebaseerde kooi, werd er gevonden dat niet alleen de BIAN-hoekstenen gereduceerd werden, maar ook de trispyridyltriazine (tpt) wanden. Door middel van spectro-elektrochemische UV-Vis en CV metingen werd bevestigd dat de vier tpt-wanden ieder gereduceerd wordt door een enkel elektron, naast de BIAN-liganden, wat zorgt voor een totaal proces van 16 elektronen voor de Pt-gebaseerde kooi. Beiden redox-actieve kooien waren in staat het $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ anion te encapsuleren, wat was bevestigd door middel van ^1H , ^{19}F NMR, en ^{19}F DOSY NMR spectroscopie alsmede hoge resolutie massaspectrometrie.

Dit onderzoek draagt bij aan de fundamentele kennis over de rol van de structurele componenten van een supramoleculaire kooi, door het ontwerpen en synthetiseren van de hierboven genoemde systemen. De gecombineerde resultaten van de verschillende hoofdstukken laten zien dat, afhankelijk van de grootte van de bouwstenen, intramoleculaire interacties binnenin een assemblage kunnen plaatsvinden. Deze interacties kunnen de redox eigenschappen en, in gevallen waar de binnenkant groot genoeg is, ook de

gastheer-gast chemie beïnvloeden. Verder, de keuze van het metaalion kan een effect hebben op de optische eigenschappen en de algehele stabiliteit van de kooi, wat vervolgens ook van invloed is op de redox-schakelbaarheid van de kooi. Deze voorbeelden illustreren dat aldus relatief kleine veranderingen binnen een supramoleculaire assemblage grote gevolgen kan hebben op de complete eigenschappen. Het wordt verwacht dat deze resultaten het makkelijker maken om doelgericht en rationeel (redox-gebaseerde) stimulus-gevoelige kooien te ontwerpen en toe te passen.

