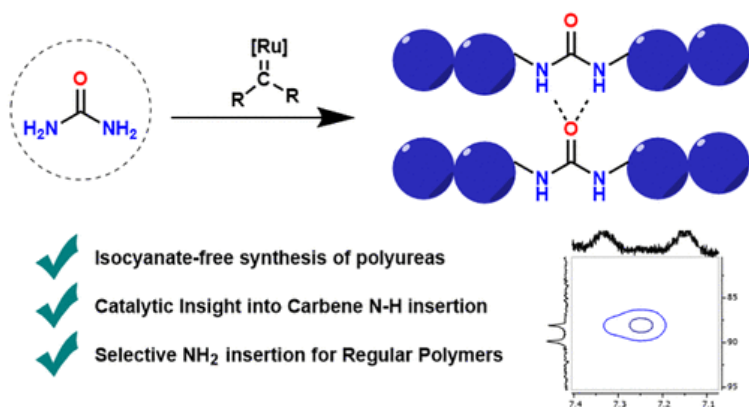


# Carbenen: het Universele Gereedschap van de Polymeerchemie

## Samenvatting

Dit proefschrift onderzoekt de verschillende toepassingen van carbenen en de rollen die ze kunnen vervullen in de materiaaltransitie door verschillende problemen aan te pakken met verschillende carbenen. In het tijdperk van duurzame chemie en veranderende regelgeving wordt academisch en industrieel onderzoek grotendeels gedreven door de noodzaak om gevaarlijke chemicaliën en erbarmelijke reactieomstandigheden te vervangen door milieuvriendelijkere tussenproducten en processen.

In **Hoofdstuk 1** beschrijven we enkele gebieden waar een impact kan worden gemaakt in termen van de lopende materiaaltransitie. We belichten de manieren waarop carbenen zijn gebruikt om nieuwe polymeren te ontwikkelen, zowel als overgangsmetaal gecentreerde als vrije carbenen. Verder beschrijven we hoe carbenen zijn gebruikt bij de ontwikkeling van latente katalytische systemen. Ter afsluiting van dit hoofdstuk beschrijven we welke methoden er bestaan om homogene katalytische systemen te karakteriseren en schetsen we een visie op waar nieuwe inspanningen voor de ontwikkeling van karakteriseringshulpmiddelen op gericht moeten worden.



**Figuur 1.** De reacties en inzichten uit hoofdstuk 2.

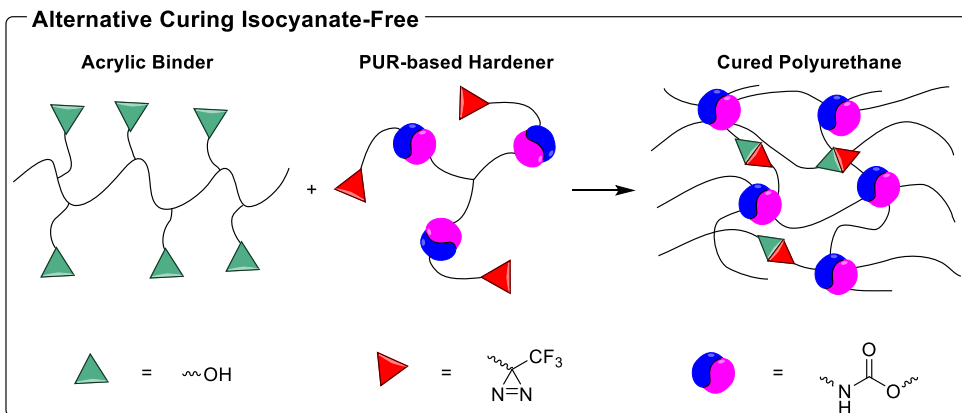
In **Hoofdstuk 2** presenteren we een nieuwe isocyanaatvrije methode om polyurea te produceren door Ru-gekatalyseerde carbeenvoeging in de N-H bindingen van ureum zelf in combinatie met een reeks bis-diazoverbindingen als carbeenvoorlopers. We hebben aangetoond dat het mogelijk is om polyureum-achtige polymeren te synthetiseren door ruthenium gekatalyseerde N-H insertie reacties, waarin ureum uniek functioneert als

nucleofiel. Met dit protocol zijn polyureumgroepen toegankelijk via een route die volledig vrij is van isocyanaat. De gevormde polymeren bleken materiaaleigenschappen te hebben die kunnen worden afgestemd door substitutie van zijketens of hoofdketens. Uit mechanistisch onderzoek blijkt dat nucleofiele aanval van ureum op het gevormde carbeen bepalend is voor de snelheid. Dit hoofdstuk laat de mogelijkheid zien om diazoverbindingen in combinatie met overgangsmetaalkatalyse te gebruiken om nieuwe routes naar isocyanaatvrije polyurea's te ontwikkelen.



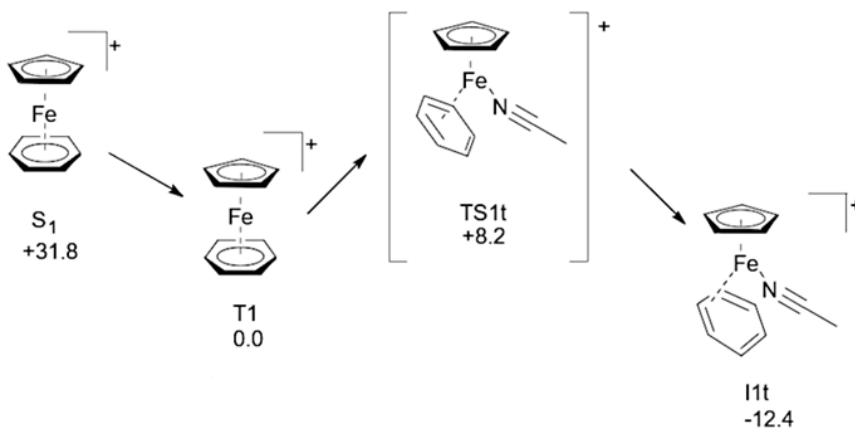
**Figuur 2.** De acryl/diazo-crosslink uit hoofdstuk 3.

In **Hoofdstuk 3** presenteren we een nieuwe reeks crosslinkers op basis van diazo die acrylpolymereen aantoonbaar crosslinken via O-H insertie. Bij bestraling met blauw licht laten deze moleculen dinitrogen vrij en genereren ze een carbeen dat reageert met het polymeerbindingmiddel eromheen. We laten zien dat afhankelijk van de moleculaire structuur van de crosslinker de verknopingsefficiëntie verandert en de uiteindelijke materiaaleigenschappen van de films kunnen worden afgestemd. Verder laten we zien dat de structuur van de crosslinker invloed heeft op de nevenreacties die optreden, waarbij de ene crosslinker gedeeltelijk met zichzelf reageert om een  $\beta$ -lacton te vormen terwijl een andere crosslinker dat niet doet. Daarna toonden we aan dat deze diazoverbindingen ook fotochemisch kunnen worden uitgehard met blauw licht, zonder een verschil in efficiëntie van de verknoping in vergelijking met thermische verknoping. De beste crosslinker bleek een hardheid te geven die vergelijkbaar is met de momenteel gebruikte melamine uithardingssystemen en films met een uitstekende waterbestendigheid. Dit hoofdstuk maakt de weg vrij voor verder gebruik van diazo functionele crosslinkers bij het uitharden van verven en coatings.



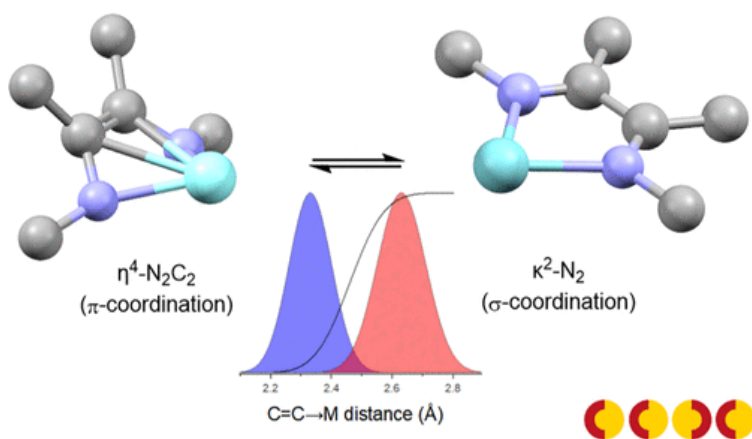
**Figuur 3.** De PUR/diazirine-gebaseerde verknopingsreactie in hoofdstuk 4.

In **Hoofdstuk 4** laten we de ontwikkeling zien van een crosslinker op basis van polyurethaan die kan worden gebruikt om een polyurethaan coating met één component te formuleren met materiaaleigenschappen die vergelijkbaar zijn met polyurethaan coatings op basis van isocynaat. Om dit te bereiken hebben we een nieuwe crosslinker op basis van diazirine gesynthetiseerd die urethaangroepen in de structuur bevat. Bij verhitting genereert dit vrije carbenen die kunnen inserteren in de O-H bindingen van acrylpolyolen. We laten zien dat door deze crosslinker te combineren met een polyol, een isocynaatvrije ééncomponentcoating kan worden samengesteld die de materiaaleigenschappen van een traditionele PUR-coating behoudt, zoals een hoge opslagmodulus. Een hogere crosslinkdichtheid van de uiteindelijke coating kan worden verkregen door een overmaat PUR-crosslinker te formuleren. Dit hoofdstuk toont het gebruik van vrije carbenen als alternatieve uithardingsmethode voor isocynaatvrije polyurethanen.



**Figuur 4.** De cruciale fotodissociatiestap die in hoofdstuk 5 wordt beschreven.

In **Hoofdstuk 5** laten we zien dat de introductie van gemengde sandwich ijzercomplexen als elektronoverdrachtsmediator in aerobe oxidatieve verestering een zekere mate van fotolatie induceert in deze duokatalyse met op Fe gebaseerde overgangsmetaalkatalysatoren en N heterocyclische carbenen. De oxidatieve verestering wordt toegepast bij het verknopen van geformylfunctioneerd polystyreen als modelsysteem, waardoor de materiaaleigenschappen van het polymeer verbeteren. Het mechanisme is bestudeerd met DFT-berekeningen en we laten zien dat deze fotolatie wordt verklaard door de lagere barrière voor liganddissociatie uit de Fe-katalysator in de triplettoestand. Verder tonen we aan de hand van in-silicostudies aan dat vervangen van de areenring door varianten met elektrondeficiënte substituenten zoals een nitro- of trifluormethyl-groep de fotodissociatie bevordert, en zo kunnen dus waarschijnlijk sneller-activerende co-katalysatoren gesynthetiseerd worden. Dit hoofdstuk opent nieuwe wegen om latentie te introduceren door het gebruik van gemengde sandwich ijzercomplexen in oxidatieve transformaties.



**Figuur 5.** Het coördinatiemodusevenwicht dat belangrijk bleek in hoofdstuk 6.

In **Hoofdstuk 6** presenteren we een metrisch oxidatietoestandmodel voor 1,4-diazabutadien (DAD) liganden, dat de intra-ligand bindingslengtes correleert met de oxidatietoestand met behulp van informatie uit röntgenstructuren. Dit model houdt rekening met het verschil in bindingslengteafstanden tussen de verschillende coördinatie wijzen van het volledig gereduceerde ligand. Verschillende descriptoren werden geëvalueerd om de labiele coördinatie van de C=C ruggengraat te beschrijven, en de afstand tussen het middelpunt van de binding en het metaal bleek nauwkeuriger en preciezer te zijn dan de bindingshoeken binnen het DAD ligand. Aangezien een kleine backbone-interactie al een grote buiging van het ligand kan veroorzaken, beschrijft de meer continue aard van de C=C tot metaal afstand beter de zeer flexibele interactie. Door analyse van een grote dataset van structuren beschikbaar in de CSD, werd deze coördinatie-fluxionaliteit

beschreven op een manier die niet mogelijk zou zijn door analyse van slechts een select aantal DAD complexen, wat bijdraagt aan een beter begrip van de DAD coördinatie modus en hun invloed op de metaal- of ligand-gecentreerde reactiviteit. De combinatie van FOD berekeningen en MOS analyse geeft inzicht in complexen met sterke  $\pi$ -backdonatie en/of open-shell elektronische structuren. Verder onderstrepen deze studies de algemene waarde van het vergelijken van intra-ligand bindingsmetriek van nieuw verkregen structuren met die beschikbaar in grote datasets van bekende complexen met redox-actieve liganden, wat enorm kan helpen bij het toewijzen van (ligand) oxidatietoestanden.

Over het geheel genomen geven de bevindingen die zijn verkregen in het onderzoek beschreven in dit proefschrift een waardevol inzicht in de rol die carbenen op verschillende plaatsen in de materiaalchemie kunnen vervullen. Daarbij opent de verkregen kennis nieuwe wegen voor de ontwikkeling van nieuwe katalysatoren, nieuwe monomeren en nieuwe crosslinkers op basis van carbenen.