
Samenvatting

Het in dit proefschrift beschreven werk is deel van een NWO/CW project met als doel het onderzoek naar de fundamentele principes van dendrimere overgangsmetaal-katalyse en het ontwikkelen van potentiële toepassingen voor deze dendrimere systemen. Andere onderzoekers binnen de projectgroep hebben zich geconcentreerd op periferie-gefunctionaliseerde dendrimere katalysatoren. Goed-bekende homogene katalysatoren werden aan de buitenkant van carbosilaan dendrimeren gekoppeld, waarna deze systemen getest werden als katalysatoren in diverse belangrijke reacties.^[1] In dit proefschrift is de benadering van kern-gefunctionaliseerde dendrimere katalysatoren onderzocht, en een beknopt overzicht van de resultaten wordt hier gegeven.

In de inleiding (*Hoofdstuk 1*) wordt een samenvatting gegeven van de geschiedenis en de huidige stand van kennis op het gebied van dendrimere overgangsmetaal-katalyse. Het hoofdstuk bevat een korte bespreking van de positie van dendrimere katalysatoren in verhouding tot homogene en heterogene katalysator systemen. Verschillende concepten zoals periferie-, kern-, en brandpunt-gefunctionalisering worden besproken. Verder wordt een overzicht van de gepubliceerde toepassingen van dendrimere overgangsmetaal-katalysatoren in continue processen en in asymmetrische katalyse gepresenteerd. Een nadere kijk op de literatuurreferenties toont dat de grote meerderheid van de publicaties over dendrimere katalyse in de laatste vijf jaren is verschenen, dus sinds het opstarten van het project beschreven in dit proefschrift. Dit laat zien dat het onderzoeksgebied zich snel ontwikkelt en nog op weg is om volwassen te worden.

Hoofdstuk 2 beschrijft de synthese en karakterisering van carbosilaan dendrimeren met allyl eindgroepen en een functionele groep in het brandpunt. Door het koppelen van deze ‘takken’ aan een ferrocenyl difosfine kern werd een serie kern-gefunctionaliseerde dendrimere liganden verkregen. Palladium complexen van deze dppf-type liganden werden gemaakt, en zelfs voor het grootste dendrimeer **A** (zie Chart) werd een makkelijke vorming van het bidentaats complex waargenomen. Het toepassen van de liganden in de palladium-gekatalyseerde allylische alkylering van diverse allylische substraten met diethyl 2-sodio-2-methylmalonaat toonde een interessant dendrimeer effect; naarmate dendrimeren van hogere generaties gebruikt werden werd de vorming van het vertakte alkyleringsproduct bevorderd ten

coste van het lineaire trans product. De verandering in regioselectiviteit kon toegeschreven worden aan de apolaire micro-omgeving rondom het katalytisch centrum die ontstaat door de dendrimere omringing. De omringing heeft een negatief effect op de katalytische activiteit, en dat kan verklaard worden door de verminderde toegankelijkheid van het katalytische centrum in de dendrimeer-kern.

De grootste dendrimere katalysator **A** werd toegepast in de allylische alkyleringsreactie in een doorstroom membraanreactor. Er werden een constante activiteit en een onveranderde selectiviteit waargenomen gedurende tenminste 20 reactor volumes. Dit toont voor het eerst aan dat kern-gefunctionaliseerde katalysatoren goed toepasbaar zijn in continue processen.

Hoofdstuk 3 beschrijft een directe vergelijking van de katalytische eigenschappen van dendrimere systemen met dppf liganden in de kern (**B**, zie Chart) of aan de buitenkant (**C**). Palladium complexen van de twee verschillende soorten functionele dendrimeren werden toegepast als katalysatoren in Grignard cross-coupling en allylische aminering. Toen de kern-gefunctionaliseerde dendrimeren gebruikt werden, werd een afname van de reactiesnelheid waargenomen voor beide katalytische reacties. Dit is in tegenstelling tot de constante reactiesnelheid voor de systemen met de perifere katalysatoren, zodat duidelijk blijkt dat de reactiesnelheid gerelateerd is aan de toegankelijkheid van de katalytische centra. In de allylic amineringsreactie werd voor de periferie-systemen geen nadelig effect waargenomen. In de Grignard cross-coupling reactie werd voor dendrimeer **C** een lagere reactiesnelheid gevonden vergeleken met de monomere verbinding, hetgeen waarschijnlijk wordt veroorzaakt door interacties tussen de perifere katalytische centra. Dit toont dat afhankelijk van de bestudeerde reactie de interacties tussen de perifere katalysatoren de prestaties van de katalysator kunnen beïnvloeden.

Het grootste kern-gefunctionaliseerde dendrimeer **B** induceerde een verandering in de product selectiviteit van de Grignard cross-coupling reactie vergeleken met die van de monomere katalysator. Er werd ook een langzamere isomerisatie-reactie, een bijreactie nadat de allylische amineringsreactie afgerond is, waargenomen. Deze effecten werden niet gevonden voor de perifere katalytische centra.

Allylische aminering experimenten in de doorstroom membraanreactor tonen duidelijk het verschil tussen katalysatoren in de kern en aan de periferie. Die laatste zijn veel actiever dan de minder toegankelijke centra in de kern, terwijl tegelijkertijd de dendrimere omringing zorgt voor een stabielere katalysator.

De synthese van kern-gefunctionaliseerde dendrimeren met xantphos (**D**) en triphenylphosphine (**E**) kernen is beschreven in *Hoofdstuk 4*. Rhodium complexen van deze en de dppf-gebaseerde liganden (**B**) werden toegepast als katalysatoren in de hydroformylering

van 1-octeen. Voor de hogere generaties dendrimere katalysatoren werd slechts een kleine afname in reactiesnelheid waargenomen. De door de drie typen fosfine liganden geïnduceerde regioselectiviteiten waren vergelijkbaar met die van de corresponderende monomere liganden. Klaarblijkelijk wordt de regioselectiviteit in de hydroformylering van 1-octeen alleen bepaald door het ligand skelet, hetzij monofosfine, rigide difosfine, of flexibele difosfine.

Toen het grotere substraat 4,4,4-triphenyl-1-buteen werd gebruikt, was de afname in activiteit gaandeweg de dendrimere ferrocenyl serie meer uitgesproken. Dit toont dat sterische interacties tussen het substraat en de dendrimere takken verantwoordelijk zijn voor de afgenomen reactiesnelheden. Bovendien leidde toepassing van de hogere generaties liganden tot een hogere isomerisatiesnelheid. De hoeveelheid lineair aldehyde bleef constant.

Rhodium complexen van de dppf-type dendrimere liganden werden ook gebruikt in de batchgewijze en continue hydrogenering van dimethylitaconaat. De katalysatoren waren actief onder milde omstandigheden (kamertemperatuur, 5 bar H₂) en de reactiesnelheid was onafhankelijk van het gebruikte dendrimeer. Het gebruik van de dendrimere hydrogeneringskatalysatoren in een doorstroom membraanreactor toonde de hoge stabiliteit van de rhodium complexen en de hoge retentie vergeleken met het niet-dendrimere complex.

In *Chapter 5* wordt de synthese en karakterisering van NCN tang liganden gekoppeld aan het brandpunt van een serie carbosilaan dendrimeren (**F**) beschreven. De Suzuki koppeling tussen de ligand uitgangsverbinding en het boorzuur-gefunctionaliseerde dendrimeer van generatie drie mislukte. De NCN tang-nickel complexen tot generatie twee werden toegepast in de Kharasch additie reactie van CCl₄ met methyl methacrylate. De eerste katalytische resultaten tonen dat voor deze brandpunt-systemen geen effect op de reactiesnelheid of de stabiliteit van de katalysator is waargenomen. Molecular modeling bevestigt dat het tweede generatie dendrimeer niet leidt tot omringing van het katalytisch centrum. Retentie metingen geven aan dat de grootte van ligand **F** al wel voldoende is voor toepassing in een doorstroom membraanreactor.

Referenties

- [1] a) N. J. Hovestad, *Periphery Functionalized Dendrimers: Organic Synthesis and Homogeneous Catalysis*, proefschrift, Universiteit Utrecht, Utrecht, **1999**; b) A. W. Kleij, *Supramolecular Homogeneous Catalysts Derived from Metallodendrimers*, proefschrift, Universiteit Utrecht, Utrecht, **2000**; c) D. de Groot, *Dendrimers as Homogeneous Transition Metal Catalysts*, proefschrift, Universiteit van Amsterdam, Amsterdam, **2001**; zie ook de publicaties van deze onderzoekers zoals geciteerd in dit proefschrift.