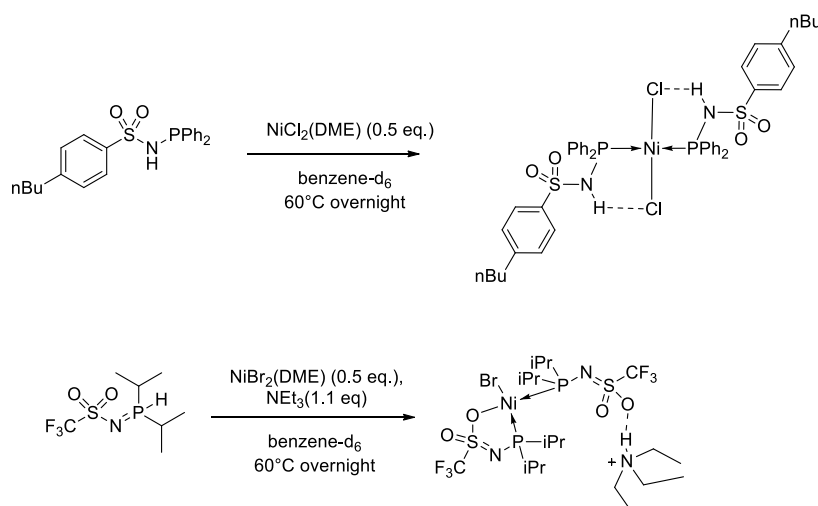


# Samenvatting

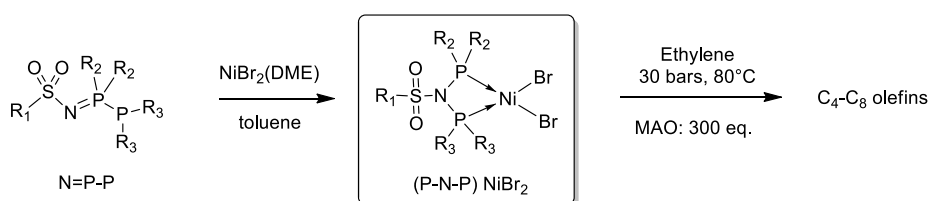
De industriële vraag naar korte lineaire alfa-alkenen neemt nog steeds toe waardoor de zoektocht naar robuuste katalysatoren voor het selectief verkrijgen van bepaalde alfa-alkenen (1-buteen, 1-hexeen of 1-octeen) nog steeds relevant is. Van alle verschillende metalen gebruikt voor de oligomerisatie van etheen heeft Nikkel de meest rijke geschiedenis in de coördinatie- en organometaal-chemie waar al sinds een eeuw over wordt geschreven. Nikkel complexen op basis van fosfine liganden kunnen deze reactie met hoge selectiviteit katalyseren afhankelijk van de eigenschappen van het ligand. Vanwege hun robuustheid kunnen ze <sup>industrieel</sup> worden toegepast in SHOP of Phillips processen waarbij een grote verscheidenheid aan lineaire alfa-alkenen (Schulz-Flory) of 2-buteen geproduceerd kunnen worden. Tot dusver blijft één uitdaging bestaan, namelijk het gebruik van Nikkel complexen voor het selectief oligomeriseren van etheen om 1-buteen, 1-hexeen of 1-octeen te maken. Voor dit doel hebben wij het gebruik van disymmetrische en supramoleculaire liganden, beide gebaseerd op sulfoamido-fosfor liganden, onderzocht met als doel de ontwikkeling van nieuwe en selectieve katalysatoren.

In het eerste deel van dit werk hebben we de synthese van ligandbouwstenen ontwikkeld om supramoleculaire ligand systemen gebaseerd op waterstofbruggen te maken. *Via* een éénstaps synthese kunnen deze bouwstenen gemaakt worden, en zo zijn kleine bibliotheken verkregen van aminofosfines  $R^1\text{-NH-P}(R^2)_2$ , amidofosfines  $R^1\text{-CO-NH-P}(R^2)_2$  en sulfoamido fosfines ( $R^1\text{-SO}_2\text{-NH-P}(R^2)_2$ ), bekend onder de naam METAMORPhos). Naast deze bibliotheken, beschrijven we ook de vorming van een bijproduct; *via* een zijreactie worden iminodifosfines geproduceerd met de formule:  $R^1\text{-N=P}(R^2)_2\text{-P}(R^2)_2$ , wiens voorkomen wordt bepaald door sterische parameters op het ligand. Sulfoamidofosfine liganden bestaan in twee verschillende tautomeren (NH of PH) die met elkaar in evenwicht zijn, terwijl amidofosfine liganden als drie tautomeren kunnen bestaan (NH, PH, OH). Uit onderzoek naar de coördinatiechemie van METAMORPhos liganden met Ni(II) blijkt de potentie van dit type liganden. Er zijn drie verschillende coördinatie mogelijkheden met hetzelfde type ligand gevonden, waarbij de effecten van het ligand significant verschillend zijn.

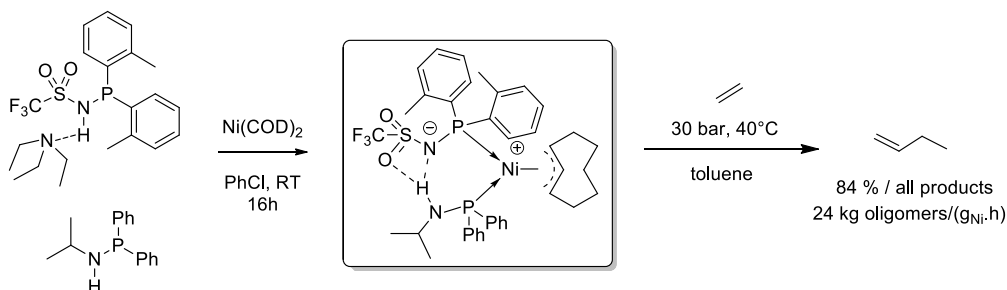


De toepassing van bidentaate difosfine liganden op Nikkel (II) gekatalyzeerde oligomerisaties is tot dusver beperkt tot symmetrische liganden omdat synthese (en dus het gebruik) van disymmetrische liganden minder toegankelijk is. Wij verwachtten dat disymmetrische difosfine liganden met twee

verschillende fosfordonor atomen kunnen bijdragen aan het sturen van de selectiviteit in de katalytische reactie. Deze liganden kunnen bepaalde elementaire stappen versnellen ten opzichte van anderen de katalytische cyclus en daarmee bijvoorbeeld de voorkeur geven aan terminatie boven propagatie. In het tweede deel van het proefschrift is de omlegging van iminobisfosfines naar disymmetrische difosfine-liganden bestudeerd, hetgeen in aanwezigheid van een Nikkel (II) precursor efficiënt verloopt en nikkel complexen met de structuur  $((R^2)_2P-N(R^1)-P(R^3)_2)NiBr_2$  geeft. Voor de omlegging is de nikkel precursor essentieel om de P-P binding te splitsen. Deze complexen zijn vervolgens gebruikt als katalysator, na activatie met methylaluminoxane (MAO), in etheen oligomerisatie reacties en de symmetrische en disymmetrische Nikkel complexen waren zeer actief in de productie van korte oligomeren. De complexen waren ook actief in propaan oligomerisaties. In deze reactie hadden liganden een duidelijk effect op de reactiviteit: arylfosfines gaven de voorkeur aan een hoge selectiviteit voor dimeren terwijl basische fosfines leidden tot hoge opbrengsten 2,3-dimethylbuteen, een waardevol chemisch intermediair. Wanneer dezelfde strategie werd toegepast op chroom complexen leidde dit niet tot selectieve omzetting van etheen.

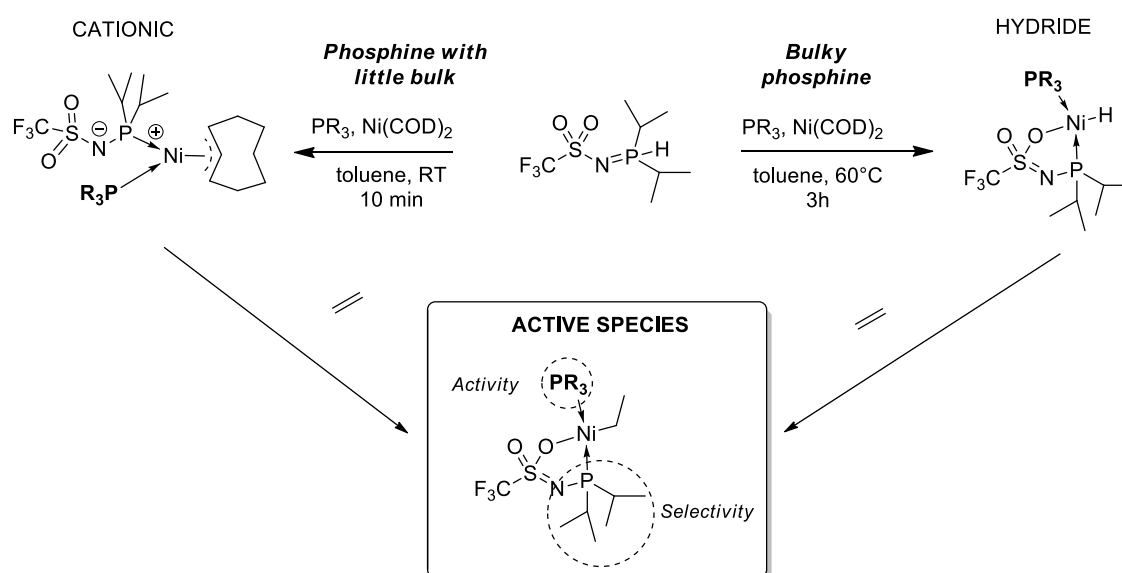


Vervolgens hebben we Coördinatie studies uitgevoerd met nikkel en METAMORPhos liganden hetgeen heeft geleid tot een nieuwe synthese route voor het genereren van supramoleculair Ni(II) complexen. Deze complexen hebben een sulfoamido fosfine en een aminofosfine ligand, en tussen beide liganden wordt een waterstofbrug gevormd. De aanwezigheid van een intramoleculaire waterstofbrug in dit complex was onomstotelijk bewezen door de kristalstructuren die zijn opgehelderd en NMR spectroscopie uitgevoerd in oplossing. Deze nieuwe klasse van zwitterionische, supramoleculaire nikkel complexen hebben een goede chemische en thermische stabiliteit. Ze zijn actief in de oligomerisatie van etheen, ook in afwezigheid van een co-katalysator, en een hoge activiteit is waargenomen (tot  $24 \text{ kg}_{\text{oligo}}/(\text{g}_{\text{Ni}}\cdot\text{h})$ ). Bovendien, geven de complexen gebaseerd op aryl P-gesubstitueerde METAMORPhos liganden buitengewoon hoge selectiviteit voor de vorming van 1-buteen, een verbinding waarvan de vraag hoog is in de polyetheen industrie.

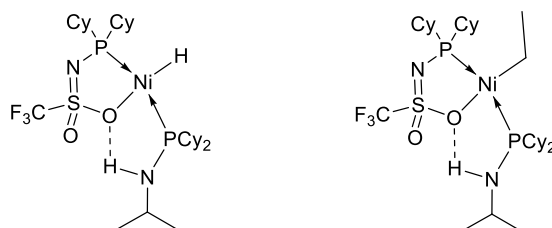


Om dit systeem beter te kunnen begrijpen is het concept uitgebreid door een uiteenlopende combinaties van METAMORPhos en verschillende co-liganden te gebruiken. Om snel inzicht te krijgen in welke complexen er *in situ* gevormd zijn is NMR spectroscopie gebruikt. Wij zijn erachter gekomen dat bulky co-liganden zoals  $PCy_3$  geen zwitterionisch difosfine Nikkel complexen maar neutrale PO chelerende nikkel hydride complexen geven. Een aantal nikkel hydride complexen zijn

geïsoleerd door gebruik te maken van grote fosfines ( $\text{PCy}_3$ ,  $\text{P}(t\text{Bu})_3$ ,  $\text{P}(i\text{Pr})_3$ ). *In situ* experimenten onder een hoge druk van etheen gas laten zien dat beide complexen (zwitterionisch en hydride) omgezet worden tot het *trans*-(PO,P)Ni-ethyl complex, het voorgestelde actieve deeltje in de katalytische oligomerisatie reactie. Geïsoleerde zwitterionische en hydride katalysatoren zijn beiden actief in de oligomerisatie van etheen, bepaalde complexen geven een hoge selectiviteit voor de vorming van 1-buteen. Door zorgvuldige analyse van de structurele parameters hebben wij ook vastgesteld dat METAMORPhos verantwoordelijk is voor de selectiviteit terwijl het co-ligand de bepalend is voor de activiteit. Ook is vastgesteld dat de waterstofbrug tussen de twee liganden aan het nikkel een belangrijke rol speelt: complexen gebaseerd op aminofosfines (welke een waterstofbrug vormen met METAMORPhos) geven stabiele, edoch actieve, zwitterionische complexen, terwijl analogen co-liganden die deze waterstofbrug niet kunnen vormen tot snelle decompositie leiden.



De nieuwe complexen beschreven in dit proefschrift geven interessante selectiviteit en activiteit, en reeds een klein beetje inzicht in het mechanisme. Er blijven echter nog een aantal vragen over. Is de de waterstofbrug binding tijdens de katalytische cyclus intact, bv ook na de *cis* tot *trans* isomerisatie onder etheen gas? Het bewijs hiervoor is niet eenvoudig met NMR spectroscopie vast te stellen. Het isoleren van het actieve complex of het gebruik van een "*in operando*" karakterisatie techniek (IR, NMR ...) tezamen met DFT berekeningen zouden nieuwe informatie kunnen opleveren. Misschien dat het gebruik van zeer basische en grote aminofosfine co-liganden (in de nabijheid van etheen) zouden kunnen leiden tot supramoleculaire hydride complexen met twee fosfines in *trans* positie (of ten opzichte van het bijbehorende ethyl complex). Ook zou de aard van de binding van het zuurstof atoom aan Nikkel verder moeten worden uitgezocht om te weten te komen welk type interactie van belang is tijdens katalyse.



Een tweede uitdaging voor verder onderzoek is het afstemmen en versimpelen van de katalysator. In dit proefschrift hebben wij laten zien dat door middel van het aanpassen van het ligand systeem, inclusief de waterstofbrug tussen de twee ligand bouwstenen, wij de selectiviteit van de Nikkel gekatalyseerde oligomerisaties van etheen kunnen controleren: een verdeling van alfa-alkenen met gecontroleerde lengte ( $K_{SF}$ ) of de selectieve vorming van 1-buteen kan worden verkregen. Voorlopige inzichten in de rol van elk fragment zijn verkregen door intensieve studies. Het bleek dat het METAMORPhos fosfine ligand dominant was in de bepaling van de selectiviteit. Een voorzichtige correlatie is vastgesteld tussen de Tolman elektronische parameters van het fosfine en de Schulz-Flory constante ( $K_{SF}$ ) die de oligomeer verdeling bepaald. Deze aanpak zal moeten worden bevestigd door meer experimenten door METAMORPhos ligande met verschillende substituenten te bestuderen, bv met pentafluorofenyl groepen. Deze groepen hebben een Tolman elektronische parameter waarde van  $2090.0 \text{ cm}^{-1}$  en daardoor is de voorspelling dat deze systemen tot de hoogste selectiviteit zullen leiden.

