

E_valuation

The main objective of this research project has been the development of catalyst systems that combine a good catalyst performance with a quantitative separation and reuse of the catalyst. The main strategy explored and described in this thesis was directed to the immobilisation of tailor-made homogeneous catalysts on a polymeric support. Suitable homogeneous catalysts were selected based on their performance in solution and their high metal to ligand bond strength. Silicate materials were selected as the best suited materials to support these catalysts (Chapter 1).

Rhodium-diphosphine complexes, containing a large P-Rh-P bite angle, were immobilised on a polysilicate surface via several approaches: a water-soluble rhodium-diphosphine complex was immobilised as a Supported Aqueous Phase Catalyst (Chapter 2) and a trimethoxysilane functionalised rhodium-diphosphine complex was covalently anchored in a sol-gel matrix (Chapter 3) or tethered to the surface of commercially available silica. These systems were applied in the hydroformylation of 1-octene in consecutive catalytic runs. A high overall selectivity for the linear aldehyde (~ 95%) was observed using these systems under the proper conditions, which is similar to what was previously obtained using the homogeneous analogous systems. Moreover, the catalyst activity and selectivity remained unaltered upon multiple recycling while no catalyst leaching was observed.

The nature of the covalently anchored hydroformylation catalyst and the influence of the support on the catalyst were investigated by means of solid state characterisation techniques (Chapter 4). It was observed that, under standard conditions, a hydroformylation and a hydrogenation catalyst co-operated on the support. This phenomenon was exploited in a clean, one pot reaction of 1-octene to 1-nonanol via a hydroformylation-hydrogenation cascade reaction. Small manipulations in the reaction conditions affecting the catalyst-support interactions controlled the catalyst function; the catalyst could be modulated reversibly between hydroformylation, hydrogenation and hydroformylation-hydrogenation cascade reactions. As a result the conversion of 1-octene to nonanal, nonanol or octane as well as the conversion of nonanal to nonanol were all applied on one and the same batch of catalyst.

The ease of catalyst-product separation of the immobilised hydroformylation catalyst was exploited in a continuous flow reactor using supercritical carbon dioxide as the dynamic phase (Chapter 5). The system appeared to be highly active and selective for many hours without any trace of catalyst leaching or deactivation.

A catalyst-containing rotating device was developed by immobilising the hydroformylation catalyst in the channels of monoliths that were fixed in the blades of a mechanical stirrer (Chapter 6). Hydroformylation reactions were successively performed using different substrates in organic, aqueous and gaseous phases using the same batch of

catalyst. Numerous different experiments were performed on a single batch of catalyst that was used for over half a year without a notable deterioration of the catalyst performance.

Novel asymmetric transfer hydrogenation catalysts were immobilised on silica and were subsequently applied in batch and flow reactors (Chapter 7). An immobilised chiral ruthenium aminoalcohol complex showed a high activity and enantioselectivity in the reduction of acetophenone. Under optimised conditions the *ee* was as high as 90% at 95% conversion and a very constant catalytic activity was observed in a continuous flow reactor for over a week. Furthermore, silica appeared to be a suitable support for the solid phase synthesis of this type of catalysts and it rapidly gave access to a small series of supported ruthenium aminoalcohol complexes that generally showed product distributions that were comparable to their homogeneous analogues.

The covalent immobilisation of palladium phosphine complexes on silica appeared to be a viable method for the preparation of recyclable allylic alkylation catalysts (Chapter 8). Both bidentate and monodentate phosphine ligands formed stable palladium complexes that were recycled without catalyst deterioration. A pre-modification of the silica surface using dichlorodimethylsilane was found necessary for a good recovery of the catalyst performance upon recycling these systems. The regioselectivity of the immobilised catalysts for the alkylated products showed the same trend as the homogeneous analogues.

From the work, described in this thesis, it can be concluded that the immobilisation of tailor-made homogeneous catalysts on polysilicate supports can give rise to catalyst systems that unite a good catalyst performance with a quantitative separation and reuse of the catalyst. The anchoring of properly selected homogeneous catalysts to silicate supports gave rise to sustainable catalyst systems for hydroformylation, hydrogenation, asymmetric transfer hydrogenation and allylic alkylation reactions. In all systems the selectivity of the immobilised catalysts was the same as their homogeneous analogue and the activity was only moderately lower while no significant catalyst leaching or deterioration was observed upon recycling.

Evaluatie

Het hoofddoel van het onderzoek beschreven in dit proefschrift is het ontwikkelen van katalysator-systemen die goede katalysator prestaties combineren met een eenvoudige scheiding van de producten en die volledig her te gebruiken zijn in opeenvolgende cycli. De voornaamste strategie die werd gehanteerd was gericht op het verankeren van homogene katalysatoren aan vaste polymere dragers. Geschikte homogene katalysatoren werden uitgezocht op hun prestaties in de homogene fase en op bindingssterkte van het metaal aan het ligand. Als polymere drager werden silicaat materialen gebruikt omdat uit eerdere onderzoeken is gebleken dat dit type materiaal zeer geschikt is (Hoofdstuk 1).

Rhodium-difosfine complexen met een grote P-Rh-P bijt-hoek werden op verschillende manieren op een polysilicaat oppervlak gestationeerd: een water-oplosbaar rhodium-difosfine complex werd geïmmobiliseerd in een waterfilm op het silica oppervlak (Hoofdstuk 2) en een trimethoxysilicaan gefunctionaliseerd rhodium-difosfine complex werd verankerd in een sol-gel matrix (Hoofdstuk 3) en covalent verankerd aan het oppervlak van commercieel verkrijgbare silica. Deze systemen werden vervolgens toegepast in de hydroformylering van 1-okteen in opeenvolgende katalytische cycli. Een hoge selectiviteit naar 1-nonanal (~95%), welke eerder werd gevonden met de homogene analogen, werd verkregen met deze geïmmobiliseerde katalysatoren. Bovendien konden alle systemen meerdere keren worden ge-recycled zonder verlies van activiteit en selectiviteit en er werden geen sporen van de katalysator aangetroffen in de product oplossing.

Met behulp van vaste-stof karakteriseringsmethoden werd de structuur van de covalent verankerde hydroformylerings-katalysator opgehelderd en tevens werd de invloed van de drager op de katalysator onderzocht (Hoofdstuk 4). Er werd gevonden dat op de drager onder standaard condities een hydroformylerings- en een hydrogenerings-katalysator coöperatief werkzaam zijn. Van dit fenomeen werd gebruik gemaakt door in één pot een directe en schone omzetting van 1-okteen naar 1-nonanol te bewerkstelligen via een hydroformylering-hydrogenering tandem reactie. Bovendien werd, door middel van kleine manipulaties in de reactiecondities, de interactie van de drager met de katalysator beheerd waardoor een reversibele modulatie van de katalysator-functie mogelijk werd tussen een hydroformylering, een hydrogenering en een hydroformylering-hydrogenering tandem reactie. Dit resulteerde in een enkel katalysator systeem waarmee, afhankelijk van de ingestelde condities, 1-okteen kon worden omgezet in nonanal, nonanol of oktaan in opeenvolgende cycli.

Het gemak waarmee de geïmmobiliseerde hydroformylerings katalysator kan worden gescheiden van het product werd vervolgens onderzocht in een continue doorstroomreactor waarbij superkritisch kooldioxide werd gebruikt als de dynamische fase (Hoofdstuk 5). Het systeem vertoonde een hoge activiteit en selectiviteit naar 1-nonanal gedurende vele uren zonder dat er sprake was van deactivering van de katalysator.

De trimethoxysilane gefunctionaliseerde rhodium-difosfine katalysator werd tevens verankerd in de kanalen van monolieten die werden gemonteerd op de roerbladen van een mechanische roerder (Hoofdstuk 6). Hydroformyleringsreacties werden achtereenvolgens uitgevoerd op diverse substraten in organische-, waterige- en gasvormige fases. Talloze experimenten werden gedaan met één katalysator-systeem voor meer dan een half jaar zonder dat daarbij de katalysator in kwaliteit achteruitging.

Nieuwe asymmetrische waterstofoverdrachts katalysatoren werden geïmmobiliseerd op silica en werden vervolgens toegepast in batch- en continue-reactoren (Hoofdstuk 7). Een verankerd chiraal ruthenium-aminoalcohol complex gaf een hoge activiteit en selectiviteit in de reductie van acetofenon. Onder geoptimaliseerde condities werd een *ee* van 90% verkregen bij een conversie van 95% en een zeer constante katalysator activiteit werd waargenomen in een continue reactor gedurende een hele week. Het bleek verder dat silica een geschikte drager was voor de vastestof fase synthese van dit type waterstofoverdrachts katalysatoren; de toegepaste methode gaf in korte tijd toegang tot een kleine serie geïmmobiliseerde ruthenium-aminoalcohol complexen die produktverdelingen te zien gaven die vergelijkbaar waren met hun homogene analogen en die na de reactie gemakkelijk konden worden gescheiden van de producten.

Het covalent immobiliseren van palladium-fosfine complexen op silica was een geschikte methode voor het verkrijgen van terug te winnen en her te gebruiken allylisch alkylerings katalysatoren (Hoofdstuk 8). Zowel bidentate als monodentate fosfine liganden vormden stabiele palladium complexen die ge-recycled konden worden zonder afname in katalysator activiteit. Hierbij was een voorbehandeling van het silica oppervlak met dichloordimethylsilane nodig om de katalysator kwaliteit volledig te behouden tijdens het recyclen. De regioselectiviteit voor de ge-alkyleerde producten die de geïmmobiliseerde katalysatoren ten toon spreidden lieten dezelfde trend zien als die, in eerder onderzoek, gevonden is voor homogene katalysatoren.

Naar aanleiding van het werk, beschreven in dit proefschrift, kan worden geconcludeerd dat het immobiliseren van homogene katalysatoren op silicaat materialen kan resulteren in katalysator systemen die een goede katalysator-prestatie verenigen met een kwantitatieve scheiding en recycling van de katalysator. Het verankeren van nauwkeurig geselecteerde homogene katalysatoren op silica resulteerde in duurzame katalysator systemen voor hydroformylering-, hydrogenering-, asymmetrische waterstofoverdracht- en allylische alkylerings-reacties. In alle systemen was de selectiviteit gelijk aan het analoge homogene systeem en was de activiteit niet veel lager terwijl er geen deactivering en weglekking van de katalysatoren werd waargenomen tijdens het recyclen.