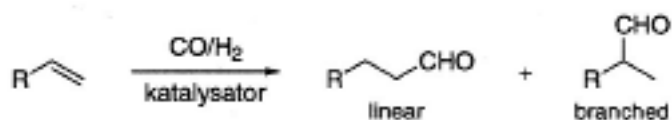


Samenvatting

In dit proefschrift, met de Nederlandse titel 'Nieuwe liganden voor selectieve hydroformylering: het opheldereren van het bijt-hoek effect', worden verschillende nieuwe katalysatoren voor de hydroformyleringsreactie, de omzetting van alkenen met synthesegas naar aldehyden (zie Schema 1), beschreven. Aldehyden zijn belangrijke intermediären voor de synthese van een grote verscheidenheid aan chemicaliën. Deze verbindingen worden toegepast in de farmaceutische- en de geur- en smaakstoffenindustrie en in de productie van agrochemicaliën, weekmakers en oplosmiddelen. Veel van deze producten worden nu bereid via stoichiometrische reacties, die vaak resulteren in aanzienlijke hoeveelheden chemisch afval. Er is een toenemende behoefte aan nieuwe productiemethoden gebaseerd op milde en selectieve reacties met een hoge 'atoom economie' om dit afvalprobleem op te lossen. De hydroformylering van alkenen is een voorbeeld van zo'n mild en schoon proces voor de productie van aldehyden, dat alleen gebruik maakt van CO and H₂ als reagentia en dus helemaal geen afval produceert.

Schema 1



Het doel van het promotie-onderzoek is de ontwikkeling van nieuwe liganden voor de selectieve hydroformylering van eindstandige alkenen naar *lineaire* aldehyden. In de petrochemische industrie wordt deze reactie op grote schaal toegepast voor de productie van oplosmiddelen en weekmakers voor plastics. Het onderzoek is gebaseerd op de recent verkregen inzichten in de structuur van de rhodium-hydride katalysatoren en de toepassing van molecular modeling technieken voor de ontwikkeling van nieuwe liganden. Dit heeft reeds geresulteerd in de ontwikkeling van een nieuwe klasse van difosfine liganden, die een hoge activiteit en selectiviteit vertonen in de hydroformylering van 1-okteen naar *n*-nonanal. Er werd gesuggereerd dat binnen deze klasse van de zogenaamde xantphos liganden de katalytische prestaties gerelateerd zijn aan de 'natural bite angles' van de liganden. Het in dit proefschrift beschreven onderzoek is gericht op de ontwikkeling van nieuwe xantphos liganden, vooral diegene met grote natuurlijke bijt-hoeken, om deze hypothese te verifiëren en om de werking van dit type liganden te optimaliseren. Ook wordt onderzocht wat de

oorsprong van het bijt-hoek effect is en welke andere factoren de katalytische prestaties beïnvloeden.

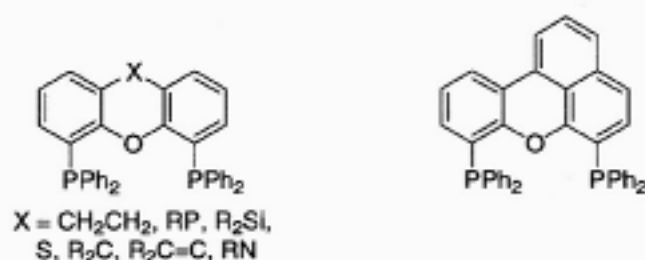
Hoofdstuk 2 behandelt een studie naar de elektronische effecten op de coordinatie-chemie en katalytische prestatie gebruik makend van een serie elektronisch gemodificeerde thixantphos liganden (Figuur 1). Het elektronisch effect in the rhodium-diphosphine gekataly-seerde hydroformylering is reeds eerder onderzocht, maar in deze studies werd waarschijnlijk geen strikte scheiding tussen sterische en elektronische effecten verkregen. Met de serie thixantphos liganden kunnen puur de elektronische effecten worden onderzocht, aangezien in deze serie liganden de sterische verschillen minimaal zijn. Met behulp van IR en NMR spectroscopie werd vastgesteld dat in oplossing de (difosfine)Rh(CO)₂H complexen van de thixantphos liganden bestaan uit dynamisch mengsels van twee isomeren, waarin het ligand diequatoriaal (ee) of equatoriaal-apicaal (ea) is gecoördineerd. De verhouding tussen deze twee isomeren bleek afhankelijk te zijn van de elektronische eigenschappen van het ligand; bij afnemende fosfinebasiciteit nam de ee:ea verhouding toe. Deze experimentele resultaten werden ondersteund door theoretische berekeningen (DFT) aan (PH₃)₂Rh(CO)₂H en (PF₃)₂Rh(CO)₂H complexen. In de hydroformylering van 1-okteen en styreen werd bij afnemende fosfinebasiciteit een toename van de activiteit en de verhouding lineair:vertakt aldehyde gevonden. Opmerkelijk genoeg bleef de totale selectiviteit voor de vorming van lineair aldehyde echter constant. Deze resultaten laten zien dat de coördinatiemodus van het ligand in het (difosfine)Rh(CO)₂H complex geen sleutelrol speelt bij de bepaling van de regioselectiviteit van de hydroformyleringsreactie. Het bijt-hoek effect kan dus niet worden verklaard door ee of ea ligand coördinatie. Een alternatieve verklaring kan worden gevonden in rol van de onverzadigde (difosfine)Rh(CO)H complexen.



Figuur 1

De grote invloed van de natuurlijke bijt-hoek van difosfine liganden op de activiteit en selectiviteit in de rhodium-gekatalyseerde hydroformylering is reeds aangetoond. Hoe de bijt-hoek deze eigenschappen beïnvloed is echter nog niet geheel duidelijk. Het bijt-hoek effect wordt verder onderzocht in *Hoofdstuk 3* met de introductie van nieuwe xantphos-type liganden. De klasse van xantphos liganden is uitgebreid met zes nieuwe liganden en omvat nu negen liganden met natuurlijke bijt-hoeken variërend van 102 to 121 graden (Figuur 2). Uit de kristalstructuren van drie verschillende (difosfine)Rh(CO)H(PPh₃) complexen bleek, dat in tegenstelling tot de natuurlijke bijt-hoek berekeningen, de bijt-hoeken in de rhodium complexen ongeveer gelijk zijn. Ook werd er met IR en NMR spectroscopie geen duidelijk

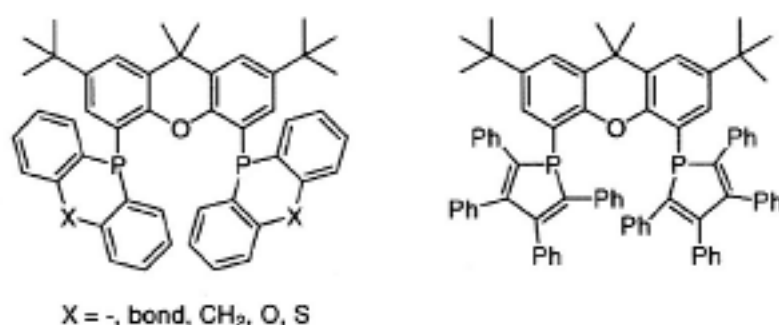
effect van de natuurlijke bijt-hoek op de *ee:ea* verhouding van (difosfine)Rh(CO)₂H complexen van de serie xantphos liganden gevonden. Deze resultaten laten zien dat de coordinatie modus in de rhodium complexen slechts gedeeltelijk door de natuurlijke bijt-hoek wordt bepaald en bevestigen de bevindingen in Hoofdstuk 2. In de hydroformylering van 1-okteen werd wel een duidelijke effect van de natuurlijke bijt-hoek op de activiteit en selectiviteit waargenomen. Om de oorsprong van het bijt-hoek effect op de activiteit te onderzoeken, werd een methode voor de bepaling van de CO dissociatie constanten van (difosfine)Rh(CO)₂H complexen ontwikkeld. Door gebruikmaking van ¹³CO labeling in rapid-scan hoge druk IR experimenten, werden voor het eerst de snelheidsconstanten voor drie verschillende (difosfine)Rh(CO)₂H complexen verkregen. Er werd geen duidelijk effect van de bijt-hoek op de snelheid van CO dissociatie waargenomen, wat betekent dat het bijt-hoek effect op de hydroformyleringsactiviteit wordt bepaald door de reactie van het onverzadigde (difosfine)Rh(CO)H complex met CO en alkeen. De bijt-hoek beïnvloedt de selectiviteit van de stappen van alkeencoördinatie en hydridemigratie.



Figuur 2

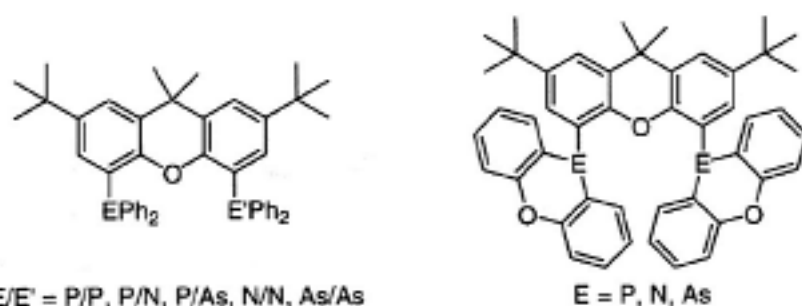
In het algemeen geven grote natuurlijke bijt-hoeken hoge selectiviteiten en activiteiten in de rhodium-difosfine gekatalyseerde hydroformylering. MM2 berekeningen lieten zien dat fosfacyclische xantphos-derivaten zeer grote natuurlijke bijt-hoeken hebben (Figuur 3). In Hoofdstuk 4 worden de synthese en katalytische eigenschappen van deze liganden beschreven. Volgens IR en NMR spectroscopie bleken de fosfacyclische xantphos liganden een grotere voorkeur voor *ee* coordinatie te bezitten dan xantphos zelf. In de hydroformylering van 1-okteen leidde de introductie van de fosfacyclische groepen tot hogere reactie snelheden. Belangrijker was echter dat de dibenzofosfol- en fenoxafosfino-gesubstitueerde xantphos liganden een niet eerder vertoonde, hoge activiteit en selectiviteit ten toon spreidden in de hydroformylering van *trans* 2- en 4-okteen naar *lineair* nonanal. De hoge activiteiten van de fosfacyclische xantphos liganden konden worden verklaard door de lage fosfinebasiciteit en grote natuurlijke bijt-hoeken van de liganden. De zeer hoge activiteit van fenoxafosfino-gesubstitueerd xantphos kon worden toegeschreven aan een vier tot zes keer hogere CO dissociatie snelheid van het (difosfine)Rh(CO)₂H complex van dit ligand vergeleken met die van de andere xantphos liganden.

Gebaseerd op de resultaten verkregen met difosfine liganden, was het interessant te



Figuur 3

onderzoeken of grote natuurlijke bijt-hoeken ook de katalytische eigenschappen kunnen bevorderen van liganden met andere donor-atomen. In *Hoofstuk 5* komen de synthese en toepassingen van xantamine, xantarsine en gemengde xantphos/amine en xantphos/arsine liganden in de rhodium- en platina/tin-gekatalyseerde hydroformylering aan bod (Figuur 4). De xantamine en xantphos/amine liganden bleken helaas zowel voor de rhodium- als voor de platina/tin-gekatalyseerde hydroformylering ongeschikt te zijn. De xantarsine en xantphos/arsine liganden waren wel actief in the rhodium-gekatalyseerde hydroformylering, zij het minder selectief dan xantphos zelf. In de platina/tin-gekatalyseerde hydroformylering daarentegen bleken xantarsine en xantphos/arsine zeer efficiënte katalysatoren te geven. De zeer hoge activiteit en selectiviteit van xantphos/arsine kon worden verklaard door de grote natuurlijke bijt-hoek en cis-coördinatie in de platinacomplexen.



Figuur 4

Afsluitend kan worden geconcludeerd dat de oorsprong van het bijt-hoek effect in de rhodium-gekatalyseerde hydroformyleringsreactie nog niet geheel is opgehelderd. In de serie xantphos liganden is de relatie tussen de natuurlijke bijt-hoek en de katalytische activiteit en selectiviteit nu wel ondubbelzinnig aangetoond. De coordinatiemodus in de (difosfine)-Rh(CO)₂H complexen blijkt hierbij geen sleutelrol te spelen. Deze blijkt sterker te worden beïnvloed door de fosfinebasiciteit dan door de bijt-hoeken van de xantphos liganden. Ook is er geen relatie aangetoond tussen de bijt-hoek en de snelheid van CO dissociatie van de (difosfine)Rh(CO)₂H complexen. De oorsprong van het bijt-hoek effect moet dus gezocht worden in de stappen van alkeencoördinatie en hydridemigratie. Nader onderzoek zal moeten uitwijzen of hier elektronische dan wel sterische oorzaken aan ten grondslag liggen.