

Optimalisatie van de Suzuki-Miyaura koppeling en omzetting van batch naar continue flow met microgolven als energiebron

Douwe Verhoeven

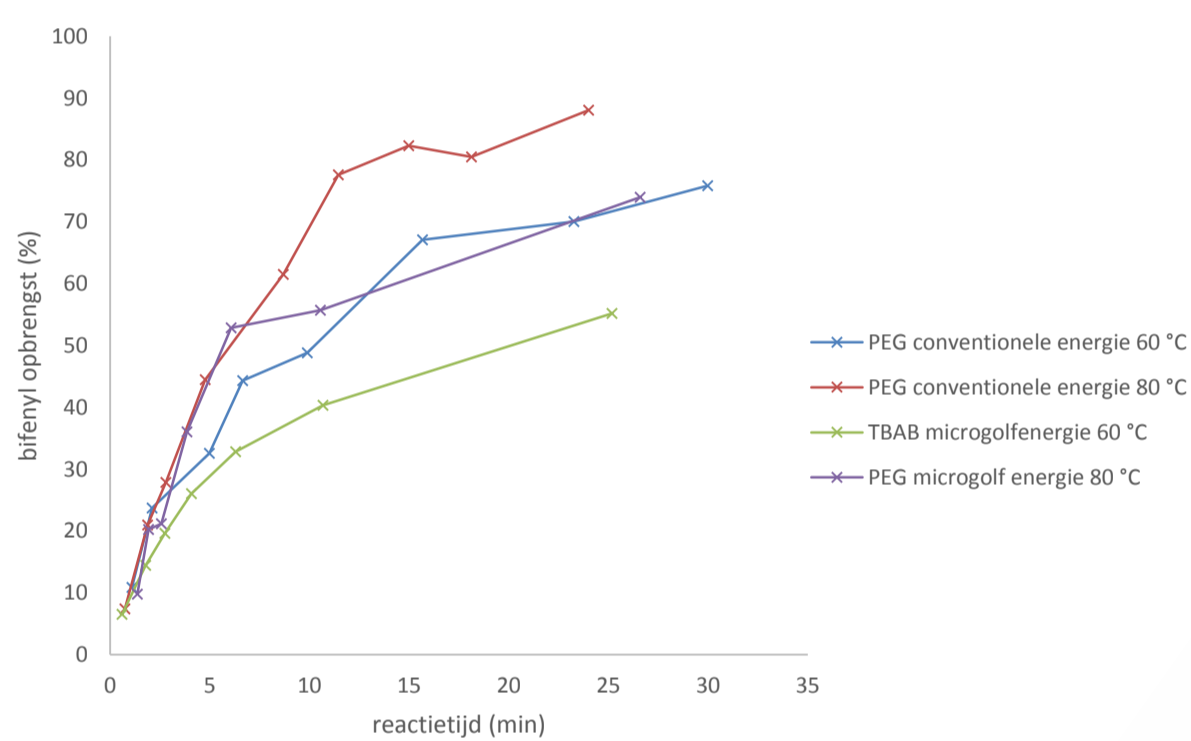
Master IW chemie

Doelstelling

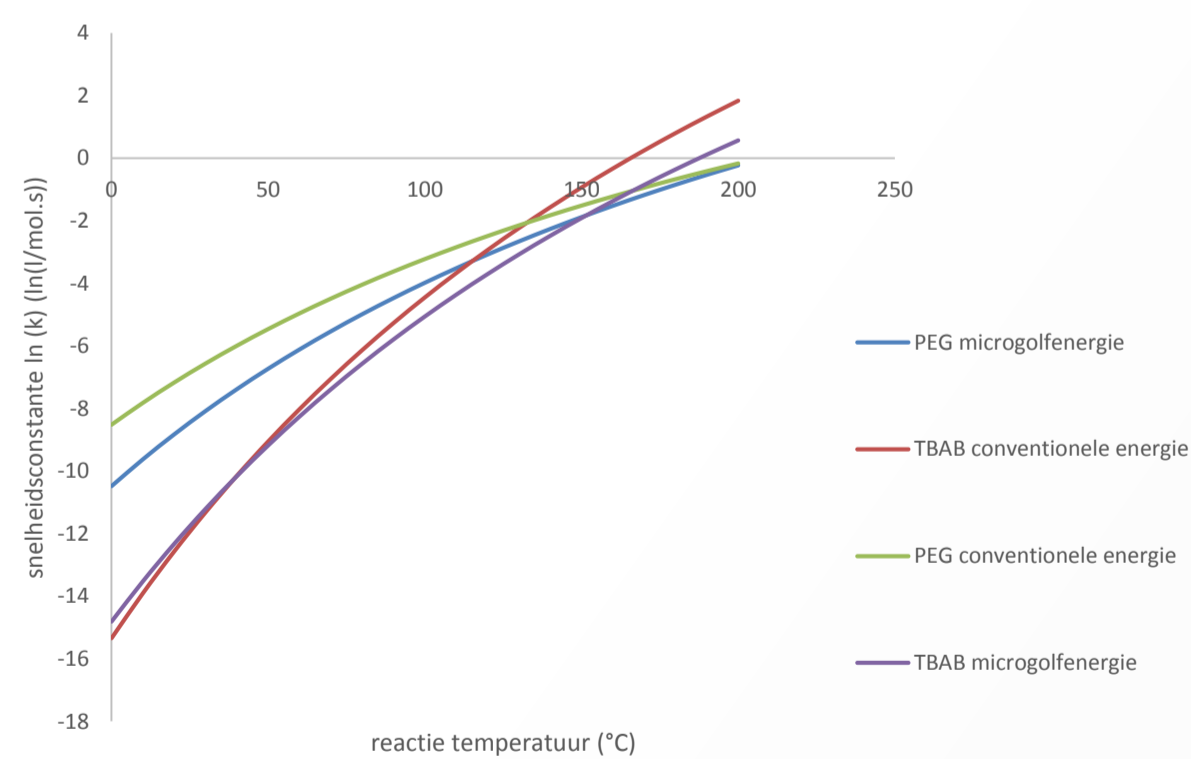
Het gebruik van microgolfstraling als energiebron voor chemische reacties is de laatste jaren een populaire methode voor snelle en efficiënte syntheses. Deze masterproef, in samenwerking met Lab₄U en Janssen Pharmaceutica, heeft 2 doelstellingen. Enerzijds wordt het gebruik van microgolfenergie op de Suzuki-Miyaura koppeling geëvalueerd. Anderzijds wordt de Suzuki-Miyaura reactie uitgevoerd in een microgolf-geassisteerde flow en vervolgens geëvalueerd ten opzichte van conventionele flow en het overeenkomstige batchproces. De Suzuki-Miyaura reactie uitgevoerd in dit onderzoek koppelt fenyloorzuur en joodbenzeen ter vorming van bifenyyl. Hierbij zijn twee katalysatorsystemen onderzocht: Pd(Oac)₂-H₂O-TBAB en Pd(OAc)₂-H₂O-PEG 2000.

Evaluatie microgolfstraling in batch

Om de invloed van microgolfenergie aan te tonen, zijn de reactiekinetica en bifenyyl-opbrengsten nagegaan in een conventionele reactor en een microgolfreactor.



Figuur 1: Vergelijking van microgolfenergie met conventionele energie op de SM-reactie



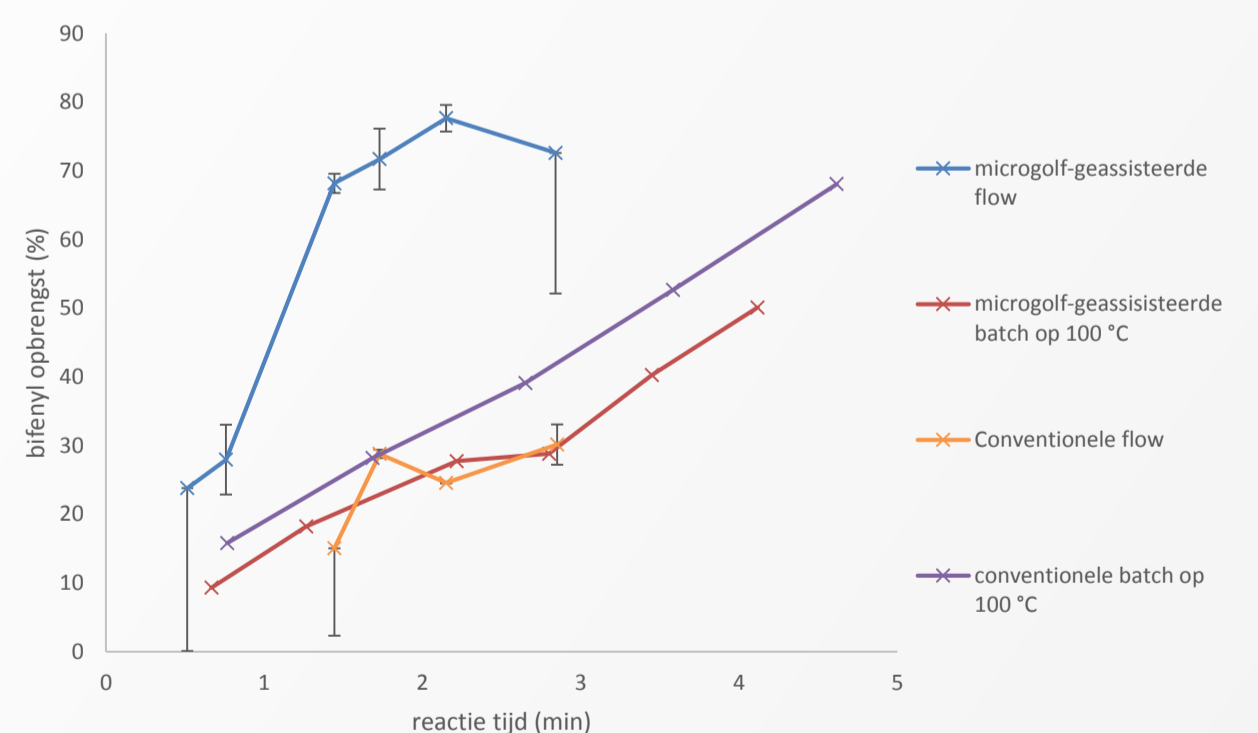
Figuur 2: Vergelijking van de reactiesnelheid op verschillende temperaturen

Evaluatie microgolfstraling in continue flow

Een flow systeem met microgolfstraling als energiebron is ontworpen om de conversies van microgolfenergie op de SM-reactie te vergelijken tussen batch- en continue procesvoering.



Figuur 3: Opstelling microgolf-geassisteerde flow



Figuur 4: Vergelijking van microgolf-geassisteerde flow met conventionele flow en batch

Conclusie

De reactiekinetica en conversies tonen aan dat microgolfstraling minder geschikt is als energiebron voor de Suzuki-Miyaura reactie van joodbenzeen en fenyloorzuur. Dit is mogelijk te wijten aan een verschillend mechanisme in de transmetallatiestap bij gebruik van microgolven. Desondanks dat microgolfstraling minder geschikt is als energiebron, wil niet zeggen dat dit minder efficiënt is. Zo zijn de conversies in de microgolf-geassisteerde flow gemiddeld 3,15 keer hoger dan in de conventionele flow. Dit is te wijten aan het snelle opwarmingseffect van microgolven waardoor een hogere temperatuur binnen dezelfde verblijftijd gehaald wordt, hetgeen gunstig is voor de reactiekinetiek.

Promotoren / Copromotoren: Ing. Lennart Camps
Prof. dr. ir. Leen Braeken

- [1] T. Thomas and A. Thompson, "A reassessment of the transition-metal free Suzuki-type coupling methodology," *Chemtracts*, vol. 18, no. 4, pp. 246–250, 2005.
- [2] L. Liu, Y. Zhang, and Y. Wang, "Phosphine-Free Palladium Acetate Catalyzed Suzuki Reaction in Water. 13a Howe," no. 3, pp. 6122–6125, 2005.
- [3] C. Amatore, A. Jutand, and G. Le Duc, "Kinetic data for the transmetalation/reductive elimination in palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura reactions: Unexpected triple role of hydroxide ions Used as Base," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 17, no. 8, pp. 2492–2503, 2011.