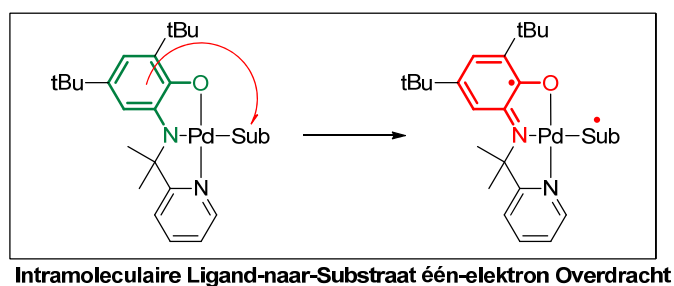
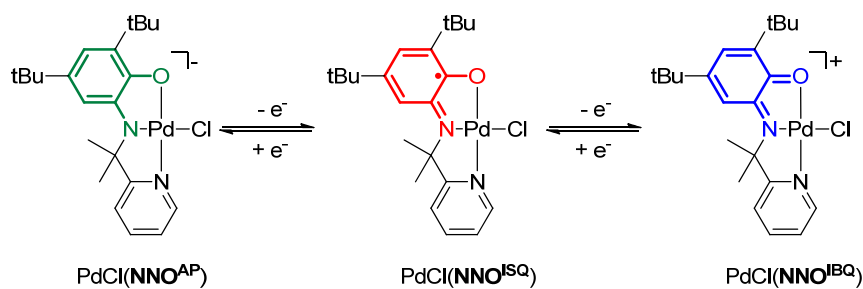

Samenvatting

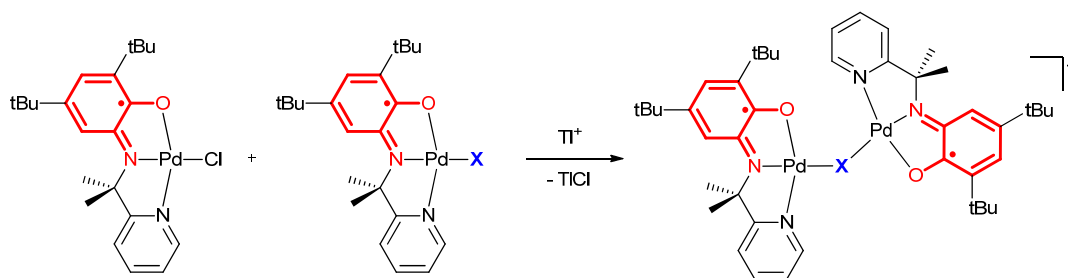
Veel homogene en heterogene katalysatoren bevatten één of meerdere overgangsmetalen. De redenen hiervoor zijn de toegankelijke *d*-orbitalen van deze metalen – die nodig zijn chemische bindingen te activeren – en de eenvoud waarmee de meeste metalen van oxidatietoestand kunnen veranderen. De optimalisatie van homogene katalysatoren wordt normaal bewerkstelligd door het binden van een verscheidenheid aan “toeschouwer-liganden” met verschillende elektronische en sterische eigenschappen. De energie welke vereist is om deze liganden te reduceren of oxideren, is vele malen groter dan de energie die nodig is om de oxidatietoestand van het metaal te veranderen. Daarom gebeuren de redox processen, die noodzakelijk zijn om chemische bindingen te maken en breken, uitsluitend op het metaal centrum. Redox-actieve liganden zijn makkelijker te reduceren of oxideren als ze aan een metaal zijn gebonden. Als gevolg daarvan kunnen enkel redox-stappen op het ligand plaatsvinden, terwijl het metaal in dezelfde oxidatie toestand blijft, of kunnen het metaal en ligand samenwerken door beide aan het redox-proces deel te nemen. Deze liganden werden in eerste instantie beschouwd als een markant spectroscopisch snuffje, maar tegenwoordig worden redox-actieve liganden erkend voor hun vermogen om nieuwe reactiviteit mogelijk te maken voor metalen. In **Hoofdstuk 1** is een overzicht gegeven hoe deze liganden gebruikt kunnen worden in stoichiometrische en katalytische chemische reacties. In dit proefschrift worden nieuwe concepten voor redox-actieve liganden beschreven die het mogelijk maken om de gebruikelijke reactiviteit van metalen te omzeilen.

In **Hoofdstuk 2** introduceren we een nieuw redox-actief tridentaats ligand ($\text{NNO}^{\text{H}2}$) gebaseerd op *o*-aminofenol. Het binden van dit ligand aan Pd^{II} onder aerobe en basische omstandigheden resulteert in de vorming van een paramagnetisch $\text{PdCl}(\text{NNO}^{\text{ISO}})$ complex met een ligand-radicaal. (Schema 1, boven). Opmerkelijk genoeg ondergaat dit complex volledig reversibele één-elektron oxidatie en reductie op het ligand. Het één-elektron gereduceerde complex is een zeer reactieve, diamagnetische, verbinding die radicaal-activiteit met Pd^{II} mogelijk maakt door middel van een concept genaamd “intramoleculaire ligand-naar-substraat één-elektron overdracht” (Schema 1, onder). Om dit concept te demonstreren is de sp^3 C–H aminering van een alkyl azide naar een pyrrolidine bewerkstelligd. Een combinatie van experimentele en computationele data laat zien dat het redox-actieve **NNO** ligand radicaal-activiteit mogelijk maakt met een metaal dat normaliter twee-elektron processen faciliteert.



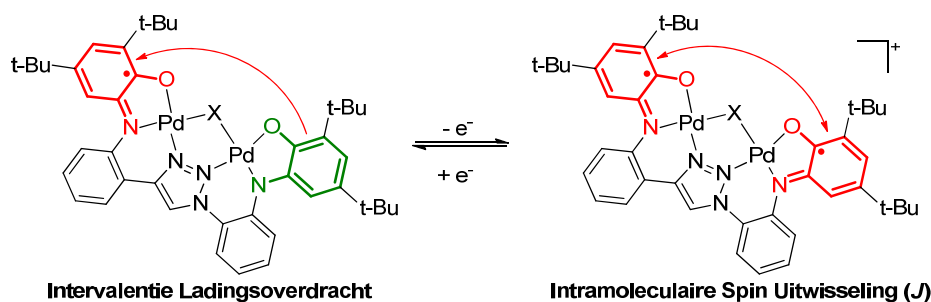
Schema 1. Boven: Redox toestanden van het aan Pd^{II} gebonden NNO ligand. Onder: Het concept van intramoleculaire ligand-naar-substraat één-elektron overdracht.

Een eenvoudige methode om twee unieke tweekernige palladium biradicalen met een chloride of azide brug te synthetiseren staat beschreven in **Hoofdstuk 3** (Schema 2). Het eenkernige PdCl(NNO^{ISQ}) is geneigd om tweekernige verbindingen te vormen wanneer het chloride ligand geabstraheerd wordt in de afwezigheid van een ander ligand. Dit is de drijvende kracht achter de vorming van de tweekernige biradicalen. De kristalstructuren van de verbindingen laten duidelijk zien hoe de variatie van het bruggende ligand de structuur beïnvloedt. Dit is vooral zichtbaar in de verschillende Pd-X-Pd hoeken van 93° (X = Cl) en 120° (X = 1,1-N₃). De korte Pd---Pd afstand in het chloride complex maakt een intramoleculaire d^8-d^8 interactie mogelijk, die tevens is aangetoond met behulp van DFT berekeningen. EPR spectroscopie in de vaste en vloeistoffase en SQUID magnetometrie laten zien hoe de subtiële variatie van het bruggende ligand de elektronische spintoestand van de tweekernige biradicalen beïnvloedt. In het complex met de chloride brug is een matige spin-uitwisseling koppeling ($J = -62.9 \text{ cm}^{-1}$) aanwezig, die resulteert in een singlet ($S = 0$) grondtoestand. Er is echter geen spin-uitwisselingskoppeling in het azide gebrugde complex omdat de twee radicalen zich als onafhankelijke $S = \frac{1}{2}$ spin systemen gedragen zonder enige interactie. In oplossing gedragen beide ligand-gebaseerde biradicaal systemen zich identiek, namelijk als onafhankelijke $S = \frac{1}{2}$ spin systemen, vanwege ongehinderde rotatie om de M-X-M bindingen.



Schema 2. Synthese van de tweekernige palladium biradicalen ($X = \text{Cl}$ or N_3) vanuit de eenkernige bouwstenen door middel van chloride abstractie en het daaropvolgende vangen van $\text{Pd}[(\text{NNO}^{\text{ISQ}})]^+$.

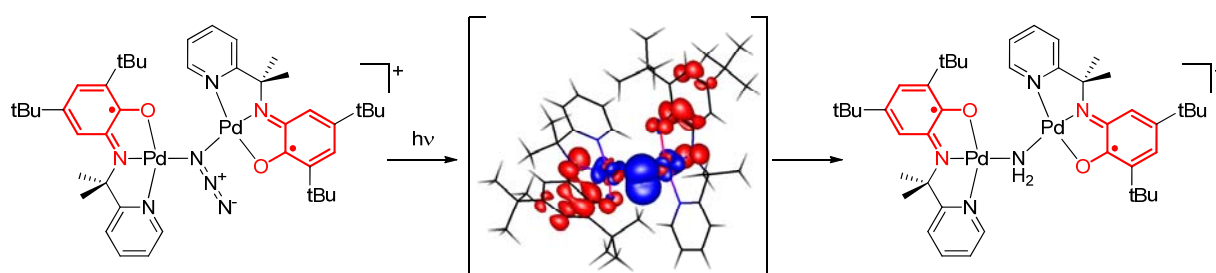
In het verlengde van het werk dat is beschreven in Hoofdstuk 3, beschrijven we in **Hoofdstuk 4** een nieuw rigide redox-actief ligand (L^{H4}) dat twee *o*-aminofenolen verbindt met een triazoolring en daardoor twee metalen kan binden. Het binden van Pd leidt tot het vormen van een tweekernig paramagnetisch Pd complex met een κ^2 -*N,N'* bruggende triazool, een ligand radicaal en een bruggend chloride (Schema 3). Dit bruggende chloride is simpel te vervangen voor een bruggend 1,1-azide ligand. De combinatie van kristallografische, spectroscopische, elektrochemische en computationele data bevestigt een gemengde valentie situatie op het redox-actieve ligand van het type Robin-Day Klasse II. Er is nauwelijks verschil tussen de twee complexen met de verschillende bruggende coliganden. De bijbehorende kationische biradicalen zijn gemaakt door middel van chemische één-elektron oxidatie. SQUID metingen van deze verbindingen tonen een zwakke antiferromagnetische koppeling aan met een singlet ($S = 0$) grondtoestand; de DFT berekeningen zijn hiermee in overeenstemming. De beperkte invloed van het secundaire X-type ligand kan worden toegekend aan de rigiditeit van het redox-actieve ligand.



Schema 3. Links: Structuur van de Pd complexen met een gemengde valentie op het redox-actieve ligand die een intervalentie ladingsoverdrachtsabsorptie vertonen. Rechts: de bijbehorende één-elektron geoxideerde antiferromagnetisch gekoppelde biradicalen. $X = \text{Cl}$ or N_3 .

Naar aanleiding van recente ontwikkelingen in het genereren van nitrido en nitridyl liganden op late overgangsmetalen is besloten om de een- en tweekernige azide complexen uit Hoofdstuk 3 te onderzoeken met betrekking tot de ontleding van het azide ligand (**Hoofdstuk 5**). Eén-elektron

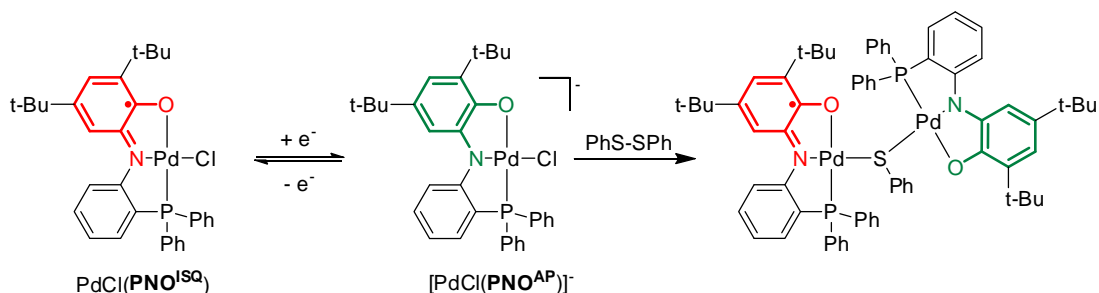
oxidatie van het eenkernige azide complex resulteert in het vormen van het tweekernige 1,1-azide gebrugde biradicaal dat eerder gesynthetiseerd was volgens de synthese in Schema 2. Het exacte mechanisme, waarin N_2 gas gevormd wordt, is nog onduidelijk maar gaat waarschijnlijk via een reactief stikstofradicaal, omdat in de aanwezigheid van een H-atoom donor een ander product gevormd wordt. Het beschijnen van het 1,1-azide gebrugde tweekernige biradicaal met UV licht van hoge intensiteit resulteert in het vormen van het bijbehorende amide gebrugde tweekernige biradicaal, waarvan de structuur met behulp van kristalstructuuranalyse is opgehelderd (Figuur 1). Het voorgestelde mechanisme (gebaseerd op DFT berekeningen) verloopt via de vorming van een nitridyl radicaal na het verliezen van N_2 , gefaciliteerd door intramoleculaire ligand-naar-nitrido één-elektron overdracht. Dit nitridyl radicaal reageert vervolgens met twee H-atomen die waarschijnlijk afkomstig zijn van spoortjes water, op basis van experimenten met verschillende isotoop-varianten van water. Er is meer onderzoek vereist om een beter inzicht te krijgen in het exacte mechanisme van de ontleding van deze azide complexen.



Figuur 1. Fotolyse van het 1,1-azide gebrugde tweekernige biradicaal met UV licht van hoge intensiteit resulteert in het vormen van een kortlevend nitridyl radicaal complex, dat na twee waterstof-atoom abstracties het gebrugde amide complex vormt.

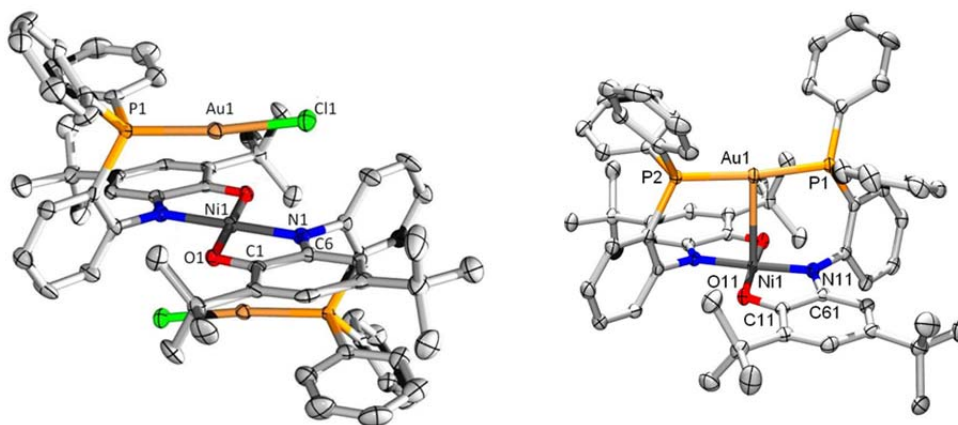
Het eerste redox-actieve aminofenol ligand met een fosfine is beschreven in **Hoofdstuk 6**. Spectroscopische en computationele data alsmede kristalstructuuranalyse tonen aan dat dit PNO^{H2} pincer ligand aan Pd^{II} kan binden als neutraal, monoanionisch radicaal of dianionisch ligand. Cyclische voltammetrie en spectro-electrochemie laten zien dat er volledig reversibele één-elektron redox processen op het ligand mogelijk zijn in het $PdCl(PNO^{ISQ})$ complex. Er is een subtiel maar duidelijk verschil in de redox-potentialen voor redox-processen op het ligand in de $PdCl(NNO^{ISQ})$ en $PdCl(PNO^{ISQ})$ complexen. De fosfine groep en de relatief rigide structuur van het PNO ligand leiden tot een meer sterisch verborgen Pd atoom ten opzichte van het NNO ligand uit Hoofdstuk 2. Eén-elektron reductie genereert het anionische $[PdCl(PNO^{AP}Pd)]^-$ complex dat na chloride abstractie in staat is om de S-S binding in disulfides homolytisch te verbreken door middel van ligand-naar-substraat één-elektron overdracht (Schema 4). Het daarbij gevormde tweekernige Pd complex bevat een bruggend thiolaat co-ligand en het systeem laat een interessante gemengde valentie zien, met één

ligand in de PNO^{ISQ} en één in de PNO^{AP} oxidatie toestand. De aanwezigheid van een fosfine groep in het PNO^{H2} ligand kan mogelijk gebruikt worden om het concept van ligand-geïnduceerde elektronoverdracht en de daar bijbehorende radicaal type reactiviteit verder uit te breiden in combinatie met “zachtere” laag-valente edelmetalen.



Schema 4. Het $\text{PdCl}(\text{PNO}^{\text{ISQ}})$ complex dat na één-elektron reductie in staat is om disulfides homolytisch te splitsen onder vorming van een tweekernig complex met een bruggend thiolaat en gemengde valentie op de PNO liganden.

In **Hoofdstuk 7** gebruiken we het verschil in Lewis hardheid van de drie donor atomen in het PNO^{H2} ligand om unieke diamagnetische driekernige $\text{Au}^{\text{I}}\text{-Ni}^{\text{II}}\text{-Au}^{\text{I}}$ en tweekernige $\text{Au}^{\text{I}}\text{-Ni}^{\text{II}}$ complexen te genereren (Figuur 2). Een combinatie van spectroscopische en computationele data en kristalstructuuranalyse laat zien dat de complexen twee antiferromagnetisch gekoppelde ligand-radicalen en intramoleculaire $d^8\text{-}d^{10}$ interacties tussen de Ni^{II} en Au^{I} atomen bevatten. Beide complexen vertonen interessante elektrochemie, maar alleen het driekernige complex is in staat om op elektrokatalytisch koolstof-halogeene bindingen te activeren en daardoor C-C bindingen te vormen. Het blijkt dat de nikkel-goud interactie in deze heterobimetallische complexen een belangrijke rol speelt in de elektrokatalytische activiteit. Initiële DFT data laat zien dat twee-elektron reductie van het driekernige systeem de $d^8\text{-}d^{10}$ interactie tussen de Ni^{II} en Au^{I} atomen verzwakt, maar dat deze sterker wordt in het tweekernige complex. Er is meer onderzoek nodig om deze observaties op te helderen en te begrijpen waarom alleen het driekernige complex koolstof-halogeene bindingen activeert.



Figuur 2. Kristalstructuren van de driekernige Au-Ni-Au en tweekernige Au-Ni complexen.

In dit proefschrift is aangetoond dat redox-actieve liganden op basis van *o*-aminofenol fascinerende eigenschappen kunnen geven wanneer ze aan overgangsmetalen zijn gebonden. Bovendien zijn ze in staat om de gebruikelijke reactiviteit van metalen uit te breiden door actief deel te nemen in redox-processen met gecoördineerde substraten. We hebben laten zien dat intramoleculaire één-elektron overdrachtsprocessen de vorming van reactieve stikstofradicalen en het homolytisch verbreken van disulfide bindingen mogelijk maakt. Verdere ontwikkeling van deze nieuwe concepten zou het faciliteren van nieuwe chemische transformaties mogelijk maken.