

Samenvatting

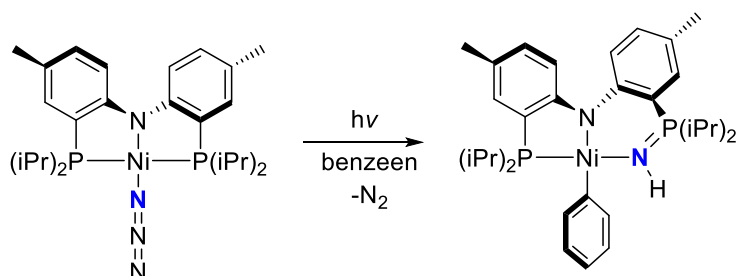
PNP Pincer Liganden in Late Overgangsmetaal Nitrido Chemie en Goud Katalyse

Het belang van katalysatoren voor de samenleving van de eenentwintigste eeuw is groot. Zo zijn deze verbindingen essentieel voor de productie van vele waardevolle en onvervangbare materialen en stoffen zoals medicijnen, petrochemicaliën, landbouwchemicaliën en polymeren (plastics). Katalysatoren kunnen de snelheid van een chemische reactie verhogen en de voor deze reactie benodigde energie verlagen. Daarnaast kunnen katalysatoren voor een hogere selectiviteit zorgen, wat betekent dat per massa-eenheid uitgangsmateriaal netto meer product kan worden verkregen, waarmee de productie van onnodig chemisch afval wordt verlaagd. Door deze eigenschappen kunnen katalysatoren bijdragen aan duurzame en milieuvriendelijke chemische processen. Een belangrijk type homogene katalysatoren zijn de coördinatiecomplexen. Deze bestaan uit een (overgangs)metaalcentrum met daaraan coördinerende liganden. Het is daarom interessant om deze complexen te gebruiken voor onderzoek naar fundamentele coördinatiechemie en toepassingen in katalyse.

Pincer (tang) liganden onderscheiden zich door een drietandige coördinatiemodus en een voorkeur voor een meridionale configuratie. Deze coördinatiemodus leidt normaal gesproken tot stabiele metaal-pincer complexen. Dat maakt deze complexen geschikt om toegepast te worden als katalysator voor hoog-endotherme reacties en om gebruikt te worden voor fundamentele reactiviteitstudies. In **Hoofdstuk 1** wordt de ontwikkeling van monoanionische diarylamine phosphine (PNP) pincer liganden en hun toepassing in late overgangsmetaalcomplexen beschreven. Voorbeelden van zowel de coördinatiechemie van deze structuren als van toepassingen in katalytische reacties worden behandeld. Daarnaast wordt het doel van dit proefschrift beschreven en wordt een kort overzicht van de inhoud van de overige hoofdstukken gegeven. Het PNP^{iPr} ligand is relevant in alle overige hoofdstukken van dit proefschrift.

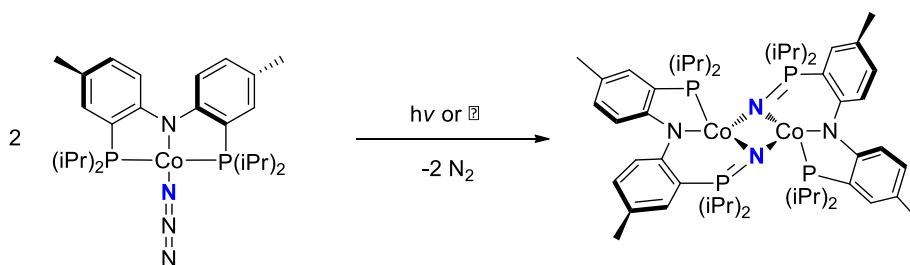
In **Hoofdstuk 2** beschrijven we een studie naar de mogelijkheid om een nikkel-nitrido complex te vormen. Goed gekarakteriseerde Groep 10 nitrido complexen ontbreken nog in de wetenschappelijke literatuur. Deze structuren kunnen model staan voor intermediären in belangrijke stikstofsplitsings- en stikstof-atoomoverdrachtsreacties. Een nieuw Ni(PNP)N₃ complex is als startmateriaal gebruikt voor de studie. Azide (N₃⁻) groepen worden veel gebruikt voor de formatie van nitrido-complexen, omdat activatie van zo'n eenheid kan leiden tot de gewenste functionele groep met uitstoot van N₂ als bijproduct. De synthese van het complex wordt beschreven en een volledige spectroscopische karakterisering wordt gegeven. We laten zien dat het Ni(PNP)N₃ complex onder (elektro)chemische oxidatie en bij hoge temperatuur stabiel is. Bestraling van een benzeenoplossing van het complex resulteert echter in een reactie waarin een stikstofatoom zich in een Ni-P binding gevoegd heeft en C-H activatie van benzeen over de resulterende Ni-N binding heeft plaatsgevonden (Figuur 1). We beschrijven een DFT studie die tot een voorstel van een reactiemechanisme leidt. Dit voorstel behelst de uitstoot van N₂ als gevolg van fotochemische activering van de azide-groep, resulterend in de vorming van een kortlevend nikkel-nitrido complex. Vervolgens migreert het stikstofatoom naar de Ni-P binding, wat resulteert in een onverzadigd Ni^{II}-complex dat in staat is om een C-H binding van benzeen te activeren. Deze laatste stap kan zowel thermisch als fotochemisch geïnitieerd zijn. Deze

resultaten laten zien dat het maken van een nikkel-nitrido complex mogelijk is, hoewel pogingen om een intact Ni-N fragment te vangen niet gelukt zijn.



Figuur 1. Beschrijving van een Ni(PNP)N₃ complex leidt uiteindelijk tot N-insertie en C-H activering van benzeen.

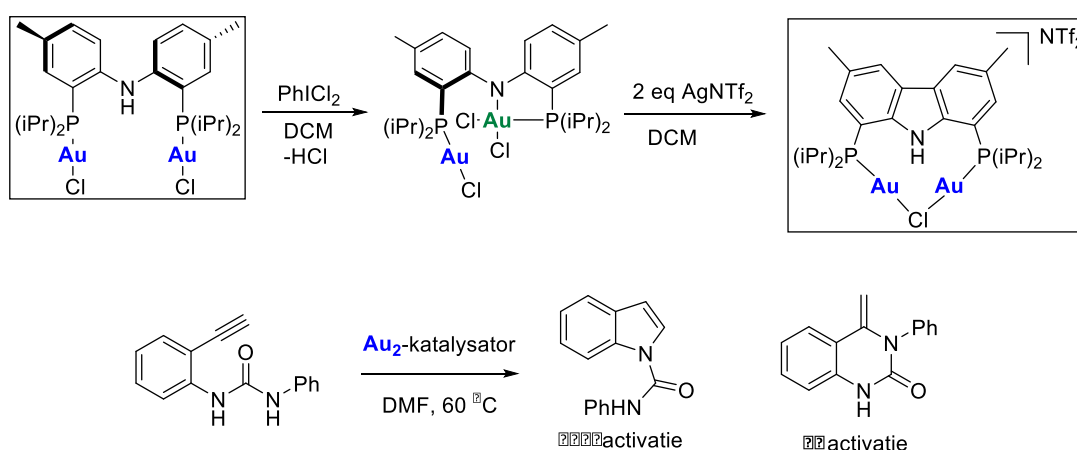
In **Hoofdstuk 3** is de activering van een Co(PNP)N₃ complex onderzocht. We vergelijken de resultaten van onze studie met eerdere publicaties over de activering van Groep 9 metaal-azide complexen. Daarin staat beschreven dat activering van deze azide complexen kan leiden tot intra- of intermoleculaire reactiviteit van resulterende (vergankelijke) kobalt-nitrido fragmenten. We onderzoeken ook of het mogelijk is om een kobalt-nitrido complex met EPR spectroscopie te detecteren door bestralingsexperimenten bij lage temperatuur uit te voeren. Thermische en fotochemische decompositie van de azidegroep leiden tot hetzelfde nieuwe product. De structuur van dit product kon worden bepaald door middel van kristalstructuuranalyse met behulp van Röntgenstralen. Daarmee is vastgesteld dat azide-N insertie in een Co-P binding heeft plaatsgevonden, wat duidt op intramoleculaire reactiviteit. Anders dan bij het corresponderende nikkel complex zijn twee Co-fragmenten samengekomen waarbij een Co₂N₂ kern is ontstaan (Figuur 2). Een ander verschil is het ontbreken van reactie met het oplosmiddel onder fotolytische condities. Het bestuderen van de fotolyse bij lage temperatuur met EPR spectroscopie heeft niet geleid tot definitief bewijs voor het bestaan van een vergankelijk kobalt-nitrido deeltje. DFT berekeningen laten echter zien dat dit wel een waarschijnlijk intermediair is in de reactie. Voorlopige reactiviteitsstudies wijzen erop dat het dimerisatieproduct reageert met fenol- en fenylacetyleen-verbindingen. De activering van de respectievelijke O-H en C-H bindingen genereren de corresponderende mononucleaire complexen met vier gecoördineerde ankerpunten. Een vergelijkbare reactie van het Co-dimeer met HCl resulteert in de isolatie van een Co(PN^PN^H)Cl complex.



Figuur 2. Azide-activering door middel van thermolyse of fotolyse, resulterend in een dimerisatieproduct.

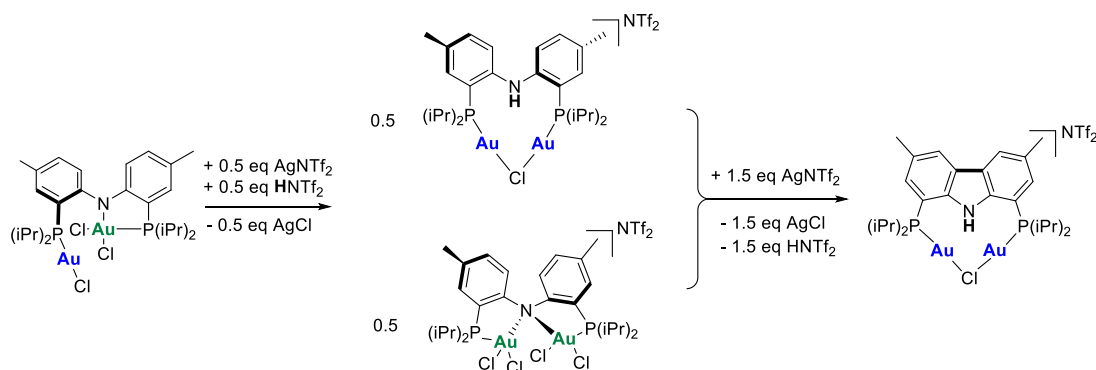
In **Hoofdstuk 4** wordt het PNP ligand gebruikt voor de synthese van een dinucleair (PNP)Au₂Cl₂ complex. Selectieve twee-elektron oxidatie leidt tot een (PNP)Au^IAu^{III}-verbinding (Figuur 3). We beschrijven in dit Hoofdstuk dat dit gemengde-valentie deeltje een opmerkelijke reactie ondergaat bij

blootstelling aan zilverzouten of GaCl_3 . Het product van deze reactie is een nieuw bisgoud(I) carbazool complex. We gebruiken de nieuwe $(\text{PNP})\text{Au}^{\text{I}}_2$ -verbindingen om een concept te onderzoeken waarbij het PNP ligand wordt gebruikt om twee goud-centra zo te organiseren dat σ,π -activatie van alkyne-verbindingen wordt geforceerd. Eerdere studies door andere onderzoeksgroepen hebben laten zien dat deze vorm van duale activering tot een andere selectiviteit in goud katalyse kan leiden dan traditionele π -activering door mononucleaire $[\text{Au}]^+$ -katalysatoren. We gebruiken een heterocyclisatie reactie van een urea-alkyn om het concept te evalueren. We laten in dit Hoofdstuk zien dat een door het ligand geforceerde nabijheid van twee goud centra tot hoge selectiviteit leidt naar het product van σ,π -activering, zelfs bij lage katalysatorhoeveelheden. Verder laten we zien deze aanpak niet geschikt is voor andere vormen van duale activering.



Figuur 3. Boven: synthese van $(\text{PNP})\text{Au}_2$ -complexen. Au^{I} in blauw, Au^{III} in groen. Onder: Au_2 -gekatalyseerde *proof-of-principle* reactie met de producten van de verschillende **activerings**modi.

Het mechanisme achter de in Hoofdstuk 4 beschreven reactie waarbij Ag^+ de omzetting van een gemengd-valente $(\text{PNP})\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}$ verbinding naar een carbazool $(\text{PNP})\text{Au}^{\text{I}}_2$ complex induceert (zie Figuur 3) is het onderwerp van nader onderzoek in **Hoofdstuk 5**. Deze reactie is interessant vanwege de nieuwe type *ortho*-redox reactiviteit die aan het PNP ligand plaatsvindt. We laten zien dat het mogelijk is om deze transformatie in een set stoichiometrische reacties op te delen. Toevoeging van een zilver(I) bron leidt in eerste instantie tot de formatie van een tetranuclear goud complex met het zilver-ion tussen de twee Au_2 elementen. Een door een Brønsted-zuur geïnduceerde disproportioneringsreactie resulteert vervolgens in een $\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{I}}$ - en een $\text{Au}^{\text{III}}\text{Au}^{\text{III}}$ -verbinding (Figuur 4). De laatstgenoemde vormt, als een geschikte twee-elektron reductor wordt toegevoegd, het eindproduct, terwijl de eerstgenoemde naar het $\text{Au}^{\text{III}}\text{Au}^{\text{III}}$ -complex wordt omgezet in een vier-elektron oxidatiereactie. De verzamelde resultaten van de stoichiometrische reacties leiden tot een voorstel voor een mechanisme van de onderzochte reactie.



Figuur 4. Deel van het reactiemechanisme dat omschreven wordt in Hoofdstuk 5.

Met het in dit proefschrift beschreven onderzoek zijn twee nieuwe voorbeelden van vergankelijke Co- en Ni-nitrido complexen geïdentificeerd. Dit heeft het bestaan van zulke verbindingen (verder) bevestigd. Het onderzoek kan daarom dienen als een fundament voor toekomstige studies naar Co- en Ni-complexen met meervoudig gebonden liganden (N, O of S). Spectroscopische karakterisering van de voorgestelde verbindingen ontbreekt echter nog en behoeft nog aandacht in nieuwe studies. Substitutie van de fosfine-atomen in het ligand voor andere donoratomen (zoals N) zou een interessante strategie kunnen zijn om de intramoleculaire reactiviteit van het vergankelijke nitrido component te voorkomen en zo een manier kunnen zijn om deze verbindingen beter te karakteriseren. Dezelfde strategie zou toegepast kunnen worden om intermoleculaire reactiviteit te bereiken met substraten voor N-transfer chemie, met de vergankelijke metaalnitrido's als terminale oxidatoren.

Au(I)-katalyse door σ,π -activering kan worden gebruikt om een andere productselectiviteit te verkrijgen in vergelijking met π -activering door goud(I)-katalysatoren. In dit proefschrift hebben we een nieuw concept geïntroduceerd om de duale-activeringsmodus te forceren door gebruik te maken van ligand-preorganisatie van twee Au(I) centra. Het vinden van de exacte reden van de verschillende selectiviteit van σ,π -activatie vergeleken met π -activatie zou een goede basis voor vervolgstudies kunnen zijn. Die studies zouden dan geconcentreerd moeten worden op het uitbreiden van de bruikbare substraten en op het ontwikkelen van actievere katalysatoren.