

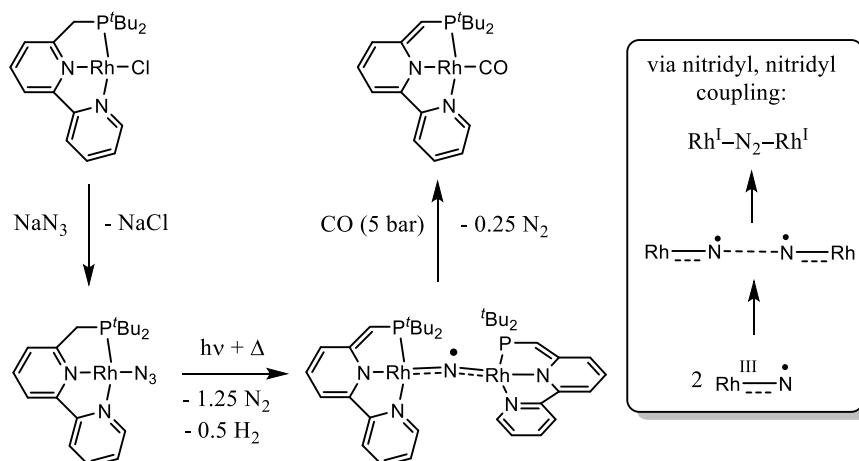
Samenvatting

De Radicaalchemie van Rhodium en Iridium Complexen met Redox-Actieve Nitrido en PNN Pincer Liganden

In dit proefschrift worden onze inspanningen om groep 9 nitrido en nitridyl radicaal complexen te synthetiseren en te karakteriseren beschreven. Verschillende nieuwe complexen zijn geïsoleerd en gekarakteriseerd door (onder meer) éénkristal röntgendiffractie, multinucleaire NMR en IR spectroscopie, elektrochemie en massaspectrometrie, ondersteund door DFT berekeningen.

In **Hoofdstuk 1** wordt een brede introductie in de katalyse beschreven, gevolgd door een meer gedetailleerde analyse van stikstoffixatie. Hierna wordt de rol van metaal-nitrido complexen beschreven ($M\equiv N$) binnen stikstof fixatie. De bindingseigenschappen van nitrido complexen wordt bediscussieerd, alsmede de moeilijkheden betreffende het synthetiseren van (stabiele) $M\equiv N$ complexen met late overgangsmetalen. Zowel geïsoleerde voorbeelden als ook reactieve intermediairen van $M\equiv N$ (en $M=N\cdot$) worden hier beschreven. Verder wordt er een overzicht gegeven van de rol van tridentaat pincerliganden binnen de katalyse, gevolgd door een introductie van de liganden die bij het onderzoek beschreven in dit proefschrift gebruikt zijn, namelijk PNNH (di-(*tert*-butyl)phosfinomethyl-2,2'-bipyridine) en PNP (2,6-bis(di-*tert*-butylphosfinomethyl)pyridine).

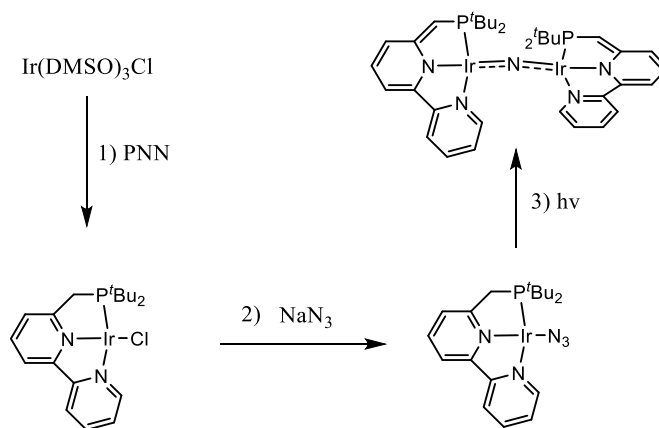
In **Hoofdstuk 2** wordt de fotochemische activering van $[Rh(N_3)(PNNH)]$ beschreven. Deze reactie resulteert in de vorming van het paramagnetische complex ($S = 1/2$) $[(PNN)Rh=N\cdot-Rh(PNN)]$ ($PNN =$ methyleen-gedeprotoneerd PNNH), welke kristallografisch gekarakteriseerd kon worden. Spectroscopisch onderzoek van $[(PNN)Rh=N\cdot-Rh(PNN)]$ toont aan dat dit complex in hoofdzaak een gebrugd nitridyl-fragment ($\cdot N^{2-}$) heeft, wat bevestigd kon worden met de hulp van computerberekeningen. Dit nitridylcomplex reageert selectief met CO, waarna het twee equivalenten $[Rh^I(CO)(PNN)]$ vormt, waarschijnlijk via N-N koppeling van twee nitridyl radicalen (Schema 1).



Schema 1. Synthese van het complex $[(PNN)Rh=N\cdot-Rh(PNN)]$ en zijn reactiviteit met CO.

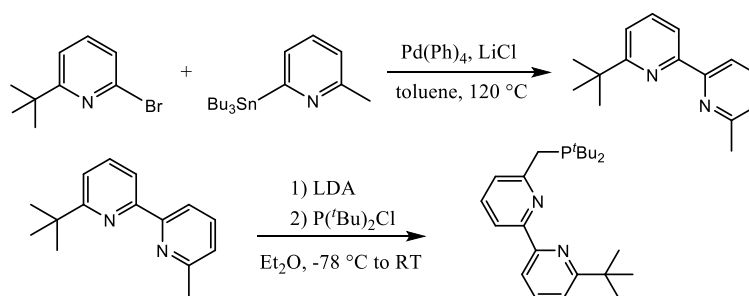
In **Hoofdstuk 3** wordt voortgebouwd op de resultaten beschreven in Hoofdstuk 2. Dit hoofdstuk beschrijft het onderzoek naar de effecten van het vervangen van rhodium door iridium, alsmede de toepassing van een nieuw PNN ligand voor de vorming van gebrugde nitridylverbindingen. Fotochemische activering van $[(Ir(N_3)(PNNH)]$ resulteert in de vorming van de paramagnetische ($S = 1/2$) verbinding $[(PNN)Ir=N\cdot-Ir(PNN)]$ in een zelfde soort reactie als voor het rhodium analoog. Spectroscopisch onderzoek van $[(PNN)Ir=N\cdot-Ir(PNN)]$ laat wederom een voornamelijk gebrugd

nitridylkarakter ($\bullet\text{N}^{2-}$) zien, wat bevestigd kon worden met de hulp van computerberekeningen. Net zoals zijn rhodium analoog reageert $[(\text{PNN})\text{Ir}=\text{N}\bullet-\text{Ir}(\text{PNN})]$ selectief met CO en vormt twee equivalenten $[(\text{Ir}^{\text{I}}(\text{CO})(\text{PNN}))]$, waarschijnlijk via N–N koppeling van twee nitridyl radicalen. Dit laat zien dat het vervangen van rhodium door iridium (Schema 2) niet resulteert in grote veranderingen in de reactiviteit van dit type verbindingen.



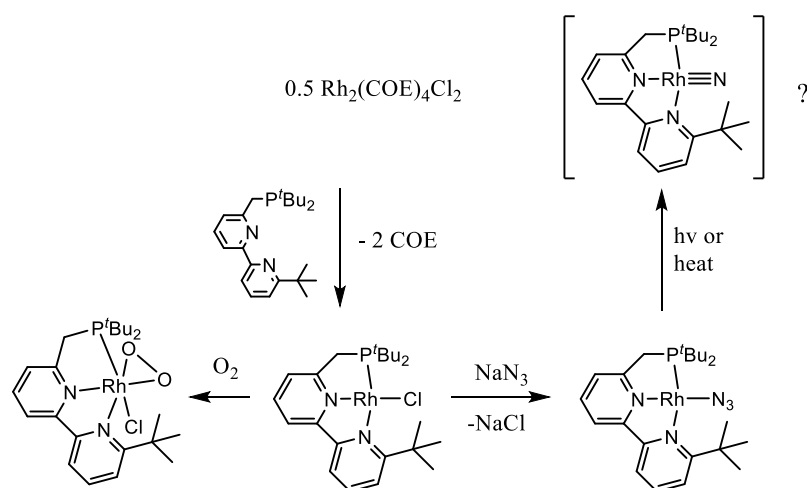
Schema 2. Synthese van $[(\text{Ir}(\text{Cl})(\text{PNNH}))]$, $[(\text{Ir}(\text{N}_3)(\text{PNNH}))]$ en $[(\text{PNN})\text{Ir}=\text{N}\bullet-\text{Ir}(\text{PNN})]$.

In een poging om een mononucleair rhodium nitridylcomplex te maken dat een gereduceerde neiging heeft om N–N koppeling te ondergaan, is een sterisch omvangrijker analoog van het bipyridine bevattende PNNH ligand (zoals gebruikt in Hoofdstuk 2) ontworpen en gesynthetiseerd. Dit nieuwe ligand heeft een *tert*-butyl groep in de 6' positie van het bipyridine deel. Dit nieuwe ${}^t\text{Bu}_3\text{PNNH}$ ligand is te synthetiseren in drie stappen; een nucleofiele substitutie, gevolgd door een Stille-koppeling en als laatste een hydrofosphineringsstap, welke het gewenste 6-(*tert*-butyl)-6'-((di-*tert*-butylphosphino)methyl)-2,2'-bipyridine (${}^t\text{Bu}_3\text{PNNH}$) ligand vormt (zie Schema 3).



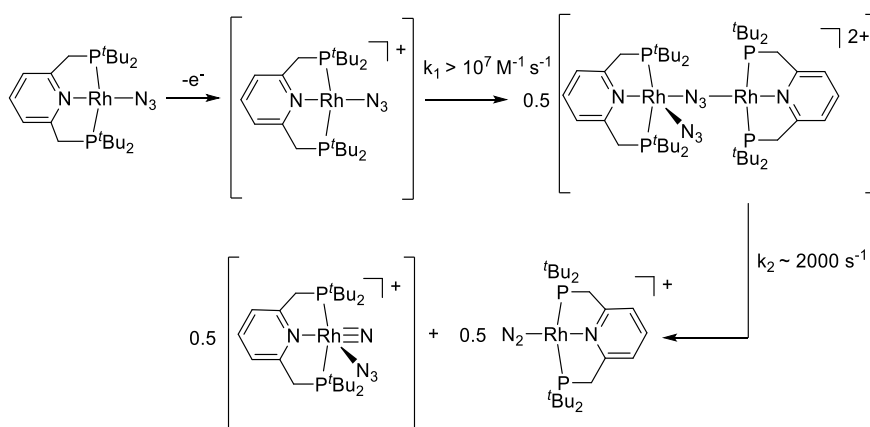
Schema 3. Syntheseschema leidend tot het nieuwe ${}^t\text{Bu}_3\text{PNNH}$ ligand.

Dit nieuw ontwikkelde ${}^t\text{Bu}_3\text{PNNH}$ is gebruikt om het sterisch beschermde rhodium(I) azido complex $[\text{Rh}(\text{N}_3)({}^t\text{Bu}_3\text{PNNH})]$ te synthetiseren (Schema 4). Fotolyse en thermolyse van dit complex zijn bestudeerd in een poging om een mononucleair rhodium complex te synthetiseren dat een eindstandige nitridogroep bevat. Helaas kon de uitkomst van de reactie niet bepaald worden, omdat de gebruikte spectroscopische technieken (multinucleaire NMR, cold-spray HR ESI-MS en EPR spectroscopie) geen eenduidige verklaring van de data toelieten, wat resulteerde in vragen over de samenstelling van de reactieproducten, die in NMR noch in EPR signalen gaven. Interessant genoeg suggereren de data verkregen met behulp van MS spectrometrie de vorming van een dinucleair complex. Ondanks verschillende pogingen is het helaas niet gelukt om voor röntgendiffractie geschikte éénkristallen te groeien. Hierdoor blijft de precieze structuur van dit paramagnetische complex onbekend.



Schema 4. Synthese van $[\text{Rh}(\text{N}_3)(^t\text{Bu}_3\text{PNNH})]$ en de pogingen om een eindstandig rhodium nitrido complex te synthetiseren.

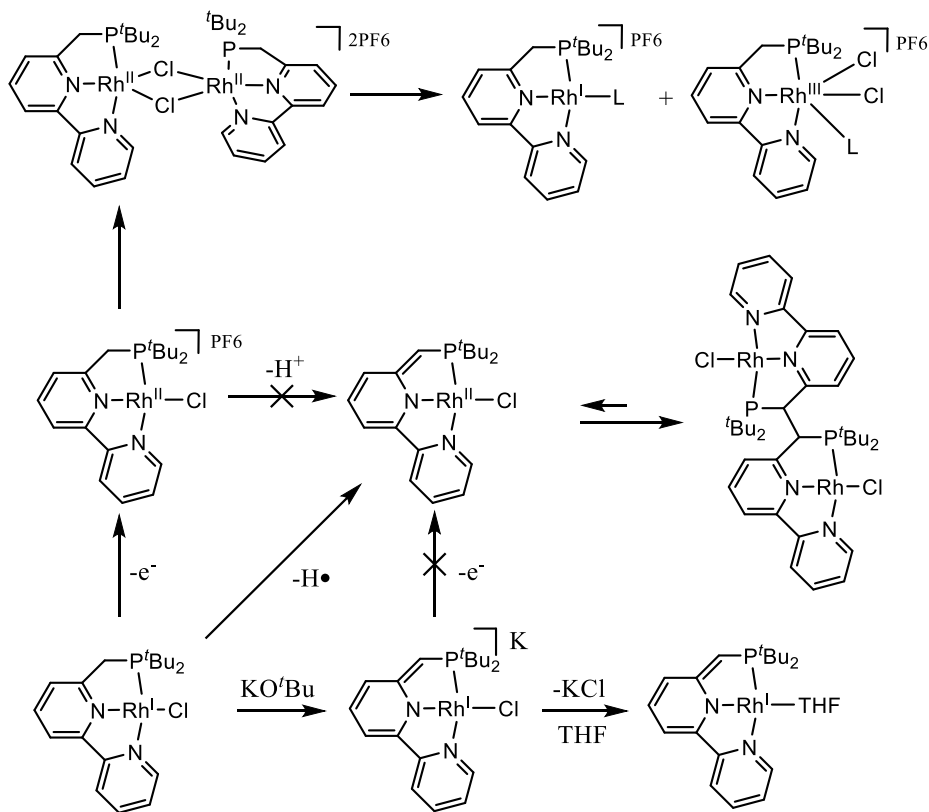
In **Hoofdstuk 4** wordt onderzoek naar de effecten van het vervangen van een PNN ligand (zoals beschreven in Hoofdstuk 2 en 3) door een PNP ligand op de reactiviteit van azido en nitrido/nitridylverbindingen met Rh beschreven. Zodoende is de reactiviteit van een $[\text{Rh}(\text{N}_3)(\text{PNP})]$ complex (Schema 5) onderzocht, met als doel een rhodium nitrido/nitridyl complex te synthetiseren en karakteriseren. Eén-elektron oxidatie van het rhodium(I) azido complex $[\text{Rh}(\text{N}_3)(\text{PNP})]$ leidt tot de directe en selectieve vorming van het mononucleaire rhodium(I)-distikstof complex $[\text{Rh}(\text{N}_2)(\text{PNP})]^+$. Bovendien kan het $[\text{Rh}(\text{N}_3)(\text{PNP})]$ complex functioneren als een katalysator voor elektrochemische azide oxidatie, bij een substantieel lagere potentiaal ($E_p \sim -0.23 \text{ V vs. Fc}^{+/0}$) dan directe oxidatie aan een platina-electrode ($E_p \sim +0.19 \text{ V vs. Fc}^{+/0}$). Cyclische voltammetrie in aanwezigheid van een overmaat aan tetrabutylammonium azide $\text{N}(\text{nBu})_4\text{N}_3$ laat zien dat electrokatalytische azide oxidatie plaatsvindt bij grofweg dezelfde potentiaal als de eerste oxidatie van het $[\text{Rh}(\text{N}_3)(\text{PNP})]$ complex. Het mechanisme van de azide oxidatie is verre van triviaal. In tegenstelling tot het verwachte directe verlies van N_2 van $[\text{M}^{\text{II}}(\text{N}_3)(\text{PNP})]^+$, gevolgd door dinucleaire N–N koppeling van twee nitridylverbindingen, zoals eerder beschreven is in hieraan gerelateerd werk met neutrale complexen ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$), blijkt de kationische rhodium(II)-azido verbinding $[\text{Rh}(\text{PNP})(\text{N}_3)]^+$ te reageren via een ander pad. IR spectro-electrochemie, CV simulaties, EPR spectroscopie en ondersteunende DFT berekeningen wijzen allemaal op een pad waarin twee $[\text{Rh}(\text{PNP})(\text{N}_3)]^+$ verbindingen met elkaar koppelen en het dinucleaire $[(\text{PNP})\text{Rh}^{\text{I}}(\mu-(1,3)\text{-N}_3)\text{Rh}^{\text{III}}(\text{N}_3)(\text{PNP})]^2$ vormen. Vervolgens fragmenteert dit complex door middel van het splitsen van een N–N binding, wat resulteert in de vorming van $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{N}_2)(\text{PNP})]^+$ en $[\text{Rh}^{\text{V}}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{PNP})]^+$. De hieropvolgende intramoleculaire aanval van het azide deel op het terminale nitrido fragment van het formeel rhodium(V) intermediair $[\text{Rh}^{\text{V}}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{PNP})]^+$ leidt uiteindelijk tot het tweede equivalent van $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{N}_2)(\text{PNP})]^+$ (Schema 5). Dit mechanisme wijkt substantieel af van de mechanismen die zijn beschreven in Hoofdstuk 2 en 3 en het laat zien dan het vervangen van het PNNH/PNN[−] ligand-systeem door een neutraal PNP ligand verstrekkinge gevolgen heeft voor de reactiviteit van de bijbehorende azido en nitrido/nitridyl complexen.



Schema 5. Voorgesteld reactiepad na oxidatie van $[\text{Rh}(\text{N}_3)(\text{PNP})]$, met de vorming van het vergankelijke azido-nitrido intermediair $[\text{Rh}^{\text{V}}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{PNP})]^+$. De reactiesnelheidsconstanten zijn geschat met behulp van CV simulaties en ondersteunende DFT berekeningen.

In **Hoofdstuk 5** wordt het onderzoek naar de chemische betrokkenheid van het PNNH ligand op de reactiviteit van de bijbehorende rhodium complexen beschreven. Abstractie van een waterstofatoom met behulp van het phenoxyl-radicaal leidt tot de vorming van het diamagnetische dinucleaire complex $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{PNN})]_2$ (Schema 6). ^1H NMR, kristallografisch onderzoek d.m.v. röntgendiffractie en ondersteunende DFT-berekeningen laten zien dat dit dinucleaire complex bijeengehouden wordt door een C–C binding die ietwat langer is dan gebruikelijk, alsmede door π - π interacties van de bipyridine-ringen. Bij verhoogde temperatuur kan de C–C binding worden gebroken, wat leidt tot de vorming van twee mononucleaire paramagnetische $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{PNN})]$ complexen. Als het reactiemengsel weer gekoeld wordt, vormt het diamagnetische dimeer weer. Het mononucleaire $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{PNN})]$ complex reageert met water, waarna $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{PNNH})]$ wordt gevormd, samen met een ander niet-geïdentificeerd complex, vermoedelijk het gerelateerde hydroxide complex.

Twee-staps procedures om $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{PNN})]_2$ te synthetiseren vanuit $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{PNNH})]$, door middel van aparte deprotonatie en oxidatie stappen, hebben niet geresulteerd in de vorming van $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{PNN})]_2$. Oxidatie van $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{PNNH})]$ leidt tot een disproportioneringsreactie waarin Rh^{I} en Rh^{III} deeltjes gevormd worden. Deprotonering van $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{PNNH})]$ met kalium *tert*-butoxide resulteert in precipitatie van KCl uit de oplossing en de selectieve vorming van een nieuw, neutraal product, welke een methyleen-gedeprotoneerd PNN^- ligand bevat. HR ESI-MS toont de binding van THF als co-ligand aan. Hiernaast werd ook $[\text{Ir}(\text{PNN})(\text{THF})]$ gesynthetiseerd en zijn beide $\text{M}(\text{PNN})(\text{THF})$ complexen ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) getest als katalysator voor de koppeling van amines met alcoholen en voor acceptorloze dehydrogenering van alcoholen. $[\text{Ir}(\text{PNN})(\text{THF})]$ is enigszins actief als een alcohol dehydrogeneringskatalysator, maar functioneert slechter dan eerder beschreven systemen.



Schema 6. Synthese van $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{PNN})]_2$ door abstractie van een waterstofatoom van $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{PNNH})]$ en het resultaat van de pogingen om deze verbinding te synthetiseren door middel van separate oxidatie- en deprotonatiestappen.

We kunnen concluderen dat in dit proefschrift de eerste twee voorbeelden van geïsoleerde nitridylradicaalcomplexen beschreven zijn. De unieke combinatie van een correcte sterische omgeving en de redox-activiteit van het PNNH ligand heeft geleid tot de vorming van deze bruggende nitridylverbindingen. Verschillende ligandsystemen met grotere sterische hinder zorgen voor een andere reactiviteit van azido complexen, zoals intramoleculaire aanval tussen azido en nitrido groepen. Hoewel het vakgebied van late overgangsmetaal-nitrido/nitridyl complexen significant is uitgebreid, bestaat er nog steeds geen goed gekarakteriseerde $\text{Rh}\equiv\text{N}$ verbinding (of nitridyl analoog) die stabiel is bij kamertemperatuur. In de toekomst zouden pogingen hiertoe gedaan kunnen worden door middel van het subtiel aanpassen van de elektronische en sterische omgeving van het ligandsysteem, wat mogelijk zou kunnen leiden tot een $\text{Rh}\equiv\text{N}$ deeltje dat stabiel genoeg is om gekarakteriseerd te worden met behulp van röntgendiffractie. Onderzoek van dien aard zou zich ook kunnen richten op de toepassing van $\text{Rh}\equiv\text{N}$ deeltjes, of nitridyl analogen, in katalyse.

De chemische betrokkenheid van het PNNH ligand in reacties is ook duidelijk aangetoond. Overdracht van een waterstofatoom leidt tot een deels koolstof-gecentreerd radicaal complex dat reversibel kan dimeriseren door een C–C binding te vormen. Zulke complexen, die een elektronenpaar kunnen opslaan, kunnen toegepast worden in het reversibel genereren van ligandradicalen, rhodium(II) metalloradicalen en/of in ‘moleculaire batterijen’.