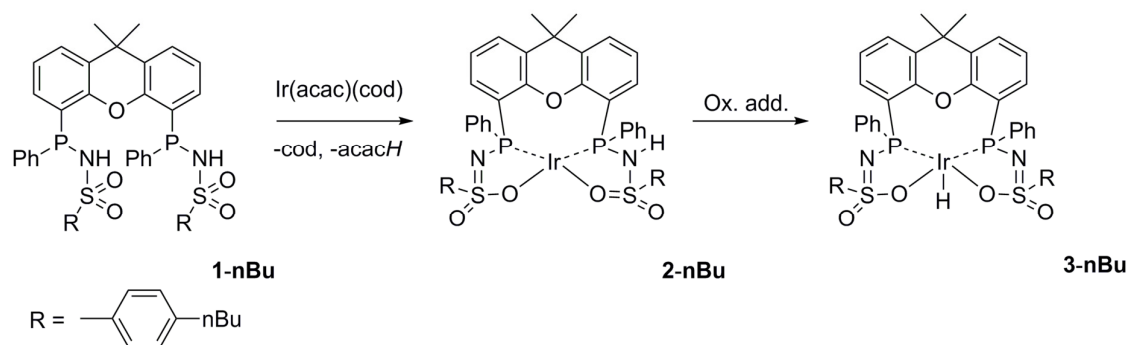


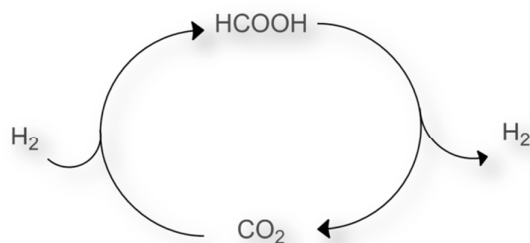
Samenvatting

Katalystoren worden toegepast in de meeste chemische processen voor het maken van producten die van belang zijn voor onze dagelijkse behoeften met betrekking tot voedsel, energie, medicijnen etc. Katalyse speelt daarom een cruciale rol in onze welvarende samenleving. Het ontwikkelen van een diepgaand begrip ten aanzien van het functioneren van katalysatoren is van belang om met de verkregen kennis nieuwe systemen of verbeterde versies van bestaande katalysatoren te ontwikkelen die sneller, selectiever en milieuvriendelijker zijn en mogelijk leiden tot nieuwe chemische reactiviteit. In de homogene katalyse worden de eigenschappen van een katalysator bepaald door het (overgangs)metaal dat wordt toegepast in combinatie met de liganden die aan dit metaal coördineren; het ontwerp (en de onderzoeken) van nieuwe ligand-systemen is derhalve een belangrijk en actief onderzoeksgebied. Van oudsher functioneren liganden als inactieve ‘toeschouwers’ tijdens een katalytische reactie en beïnvloeden ze de reactiviteit van een metaal louter middels hun elektronische en sterische eigenschappen. Liganden kunnen echter zodanig worden aangepast dat ze een actieve rol gaan vervullen tijdens katalyse, door middel van bijvoorbeeld het vormen van waterstofbruggen met substraten. In het algemeen worden dit bifunctionele liganden genoemd. METAMORPhos is een nieuw type (bifunctioneel) ligand dat in het recente verleden ontwikkeld is aan de Universiteit van Amsterdam. Deze liganden vormen de rode draad in dit proefschrift waarin hun coördinatiechemie en reactiviteit met verschillende overgangsmetalen (Ir, Rh en Pd) wordt beschreven. Daarnaast is hun rol in de Ir-gekatalyseerde dehydrogenering van HCOOH gronding onderzocht en in dit proefschrift gepresenteerd. In **Hoofdstuk 1** wordt de synthese en coördinatiechemie van overgangsmetalen met dit type ligand in brede zin beschreven. Verder worden de algemene concepten “waterstofbruggende liganden”, “proton-responsieve liganden” en “bimetallische complexen in katalyse” geïntroduceerd aan de hand van illustratieve voorbeelden uit de literatuur. Deze drie concepten hebben een voorname rol in het onderzoek zoals beschreven in dit proefschrift. In **Hoofdstuk 2** wordt de bereiding van bisMETAMORPhos ligand (**1-nBu**) en de coördinatie met Ir^I(acac)(cod) gepresenteerd (zie Schema 1). Coördinatie van **1-nBu** met Ir^I(acac)(cod) leidt tot de vorming van Ir^I complex **2-nBu**, waarin het ligand monogedeprotoneerd is door acac⁻, wat één anionische en één neutrale arm genereert in het ligand. Vervolgens vindt in complex **2-nBu** oxidatieve additie van de neutrale ligand-arm plaats en wordt er een Ir^{III}H complex (**3-nBu**) gegenereerd waarin het ligand als dianionisch P₂O₂ fragment coordineert.



Schema 1. BisMETAMORPhos ligand **1-nBu** genereert Ir^{I} complex **2-nBu** door middel van coordinatie met Ir(acac)(cod) . Complex **2-nBu** zet vervolgens om tot $\text{Ir}^{\text{III}}\text{H}$ complex **3-nBu** via de oxidatieve additive van de neutrale arm van het ligand.

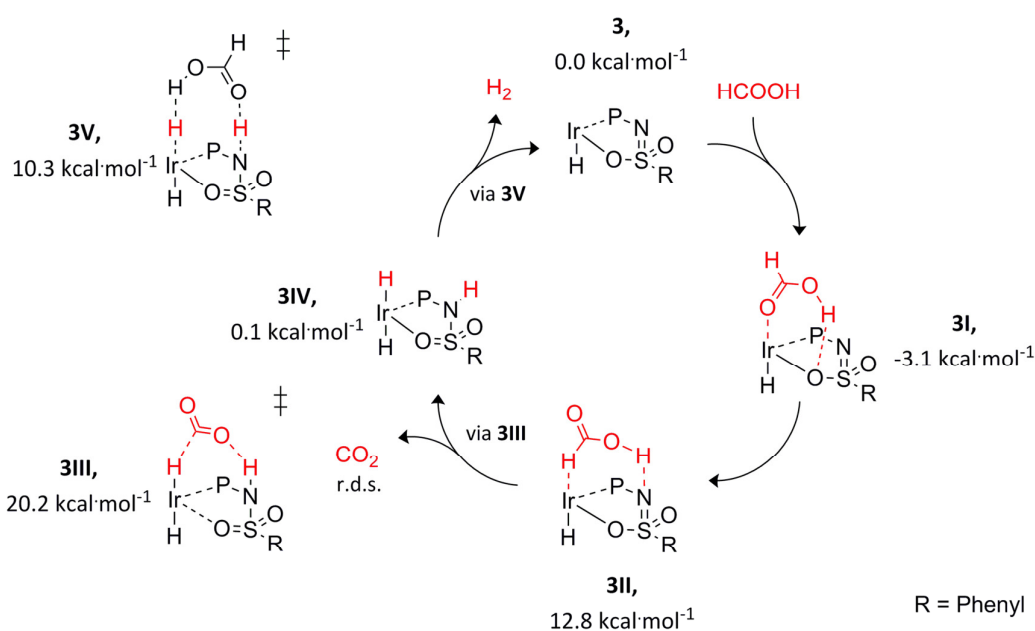
Complex **3-nBu** is vervolgens onderzocht in de (base-vrije) dehydrogenering van mierenzuur (HCOOH), een interessante reactie in de context van waterstof-opslag gebaseerd op een CO_2/HCOOH cyclus, zie Figure 1. Om het gewichtspercentage van waterstof in deze cyclus zo hoog mogelijk te houden (maximaal 4.4%), is het van belang deze reactie zonder externe base uit te voeren. Normaliter vindt deze katalytische reactie plaats onder basische condities (gebruikelijk is een 5:2 mengsel van HCOOH en triethylamine (NEt_3)), maar hierdoor daalt het gewichtspercentage aan waterstof naar 2.3%. Complex **3-nBu** leidde tot goede activiteit in de base-vrije katalytische dehydrogenering van HCOOH en omzettingssnelheden tot 3090 per uur werden verkregen bij $80\text{ }^\circ\text{C}$; de katalysator bleek ook zeer selectief (geen CO vorming) en robuust te zijn.



Figuur 1. H_2 opslag cyclus gebaseerd op $\text{CO}_2\text{-HCOOH}$.

In **Hoofdstuk 3** worden twee nieuwe bisMETAMORPhos liganden met verschillende sterische en elektronische eigenschappen (**1-CF₃**, **1-ⁱPr**) gepresenteerd. De coordinatie van deze liganden met Ir(acac)(cod) leidt tot $\text{Ir}^{\text{III}}\text{hydride}$ complexen (**3-CF₃** and **3-ⁱPr**), vergelijkbaar met complex **3-nBu** zoals beschreven in Hoofdstuk 2. Complexen **3-CF₃** en **3-ⁱPr** zijn ook actief in de base-vrije dehydrogenering van HCOOH en omzettingssnelheden van 877 en 1791 h^{-1} werden verkregen met respectievelijk **3-CF₃** en **3-ⁱPr**. De rol van het ligand tijdens deze katalytische omzetting is bij lage temperatuur onderzocht met behulp van ^1H and ^{31}P NMR spectroscopie. Hierbij werd de vorming van een **3-HCOOH** adduct geobserveerd. DFT berekeningen tonen aan dat de eigenschappen van het ligand (waterstofbrug

acceptor/donor en proton responsief karakter) een belangrijke rol spelen gedurende katalyse. De actieve rol van het ligand resulteert in een ongebruikelijk mechanisme waarin directe hydride-overdracht een rol speelt in plaats van een algemener voorgestelde β -hydride eliminatie mechanisme (zie Figuur 2). Het voorgestelde mechanisme start middels coordinatie van HCOOH aan de katalysator, wat leidt tot de vorming van een HCOOH-adduct (**3I**, exergonisch met $-3.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Vervolgens vindt rotatie van HCOOH plaats, waardoor het formaat-waterstof atoom (HCOOH) goed gepositioneerd wordt voor directe hydride-overdracht (**3II**, endergonisch met $12.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) via overgangstoestand **3III** (exergonisch met $20.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Het afsplitsen van CO_2 genereert Ir-dihydride complex **3IV**, endergonisch met $0.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Vanuit structuur **3IV** wordt H_2 afgesplitst met behulp van een additioneel equivalent HCOOH. Dit deeltje faciliteert de protonering van de Ir-hydride terwijl het zelf simultaan geprotoneerd wordt door het ligand, zie overgangstoestand **3V** (endergonic met $10.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Dit regeneert complex **3**, waardoor de katalytische cyclus rond is. Deze berekeningen tonen aan dat de directe hydride-overdracht (van structuur **3I** naar **3IV**) de snelheidsbepalende stap is. Dit is in overeenstemming met het gevonden kinetische isotoop-effect (KIE) beschreven in Hoofdstuk 2. Deze bevindingen tonen aan dat het ligand niet uitsluitend fungeert als interne base maar dat het ook assisteert in het voororganiseren van mierenzuur in de coordinatiesfeer van Ir. Tevens is dit ligand betrokken bij de katalyse via stabilisatie van (snelheids-bepalende) overgangstoestanden door middel van het vormen van waterstofbruggen.

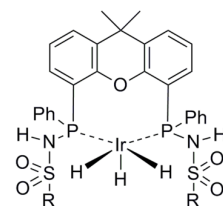


Figuur 2. Voorgesteld mechanisme voor de dehydrogenering van HCOOH met Ir^{III}-hydride complex **3** gebaseerd op NMR en DFT berekeningen. Deze bevestigen de rol van het ligand als interne base en waterstofbrug acceptor/donor.

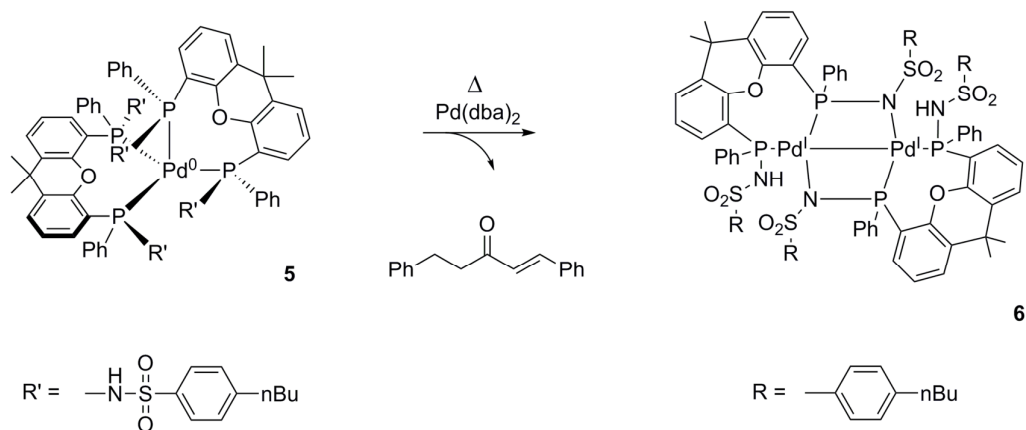
In **Hoofdstuk 4** wordt de hydrogenering van CO₂ met **3-nBu** beschreven, de omgekeerde reactie van HCOOH dehydrogenering. Hydrogenering-experimenten zijn uitgevoerd in een hoge druk (saffieren) NMR buis en zijn gevolgd met ¹H NMR spectroscopie. Voor complex **3-nBu** werd een activiteit van 18 omzettingen per uur bij 373 K gemeten in DMSO-*d*₆ onder 50 bar CO₂/H₂ (1:1). Door het toevoegen van DBU (een base) werd een significante toename in de activiteit waargenomen (een omzettingssnelheid van 636 per uur onder dezelfde reactiecondities). Een *in situ* NMR studie wees uit dat

3-nBu reageert tot een *fac*-trihydride complex (**4-nBu**) bij 373 K onder een CO₂/H₂ atmosfeer (50 bar, 1:1) (zie Figuur 3). DFT berekeningen suggereren dat complex **4-nBu** waarschijnlijk een katalytisch inactief bijproduct is, aangezien de respectievelijke activeringsbarrières voor overdracht van de axiale of de equatoriale hydride naar CO₂ vanuit **4-nBu** hoog zijn (65.6 en 44.2 kcal·mol⁻¹).

In **Hoofdstuk 5** wordt de coördinatiechemie van bisMETAMORPhos ligand **1** met Pd(dba)₂ beschreven. In eerste instantie vindt substitutie van de dba-liganden plaats onder vorming van een **1₂Pd** complex (**5**), waarin het Pd⁰ centrum een verstoorde tetrahedrale geometrie heeft (zie Schema 2). Bij verhoogde temperatuur legt complex **5** om naar een uniek PN-gebrugd dinucleair Pd^I complex (**6**), bestaande uit een volledig vlakke Pd₂N₂P₂ kern (zie schema 2). Er wordt voorgesteld dat complex **6** gevormd wordt volgens een *in situ* comproportionerings-mechanisme bestaande uit: 1) decoördinatie van één equivalent **1** in complex **5**, gevolgd door oxidatieve additie van één ligand arm en de vorming van een **1-Pd^{II}**-hydride complex; 2) reactie van dit **1-Pd^{II}**-hydride complex met vrije dba in oplossing tot het complex **1-Pd^{II}dba**, dat werd gedetecteerd met ¹H NMR spectroscopie en massaspectrometrie; 3) intra- of intermoleculaire protonolyse van de Pd-dba binding, onder vorming van 1,5-difenylnpent-1-en-3-on, wat werd geobserveerd door middel van ¹H NMR spectroscopie en GC-MS, simultaan met de comproportionatie van **1-Pd⁰** tot complex **6** genereert (zie Schema 2). Complex **6** is succesvol toegepast in de Suzuki–Miyaura koppeling van *p*-chloroacetofenon met fenylboorzuur, met goede conversies naar het heterogekoppelde product. Complex **6** is waarschijnlijk niet direct betrokken als complex in de katalyse, maar fungeert vermoedelijk als pre-katalysator voor het katalytisch actieve deeltje.

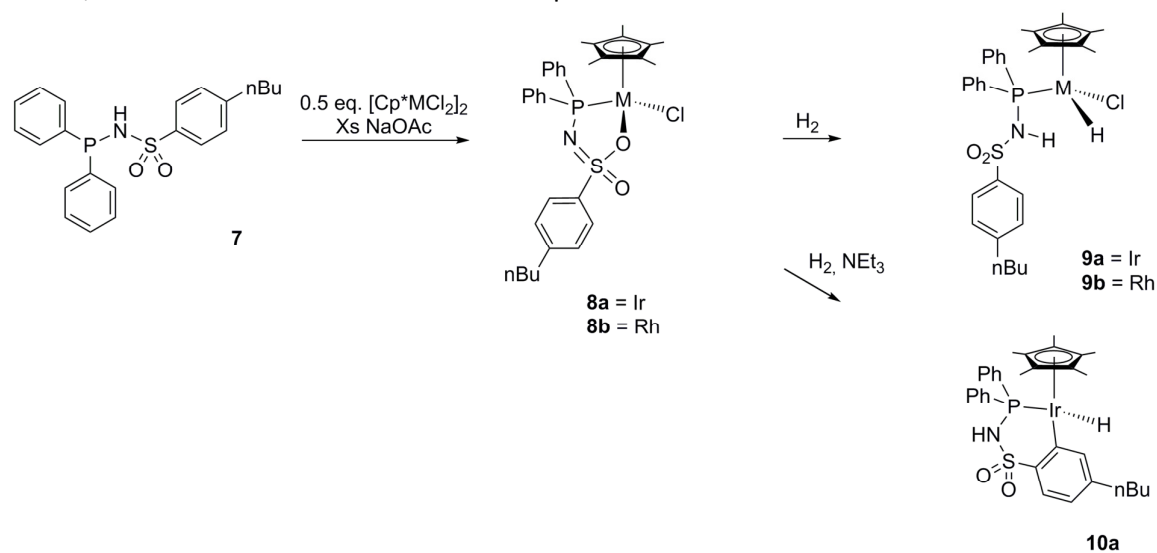


Figuur 3. Complex **4-nBu** gegenereerd onder hoge CO₂/H₂ druk (50 bar) bij 373K vanuit **3-nBu**.



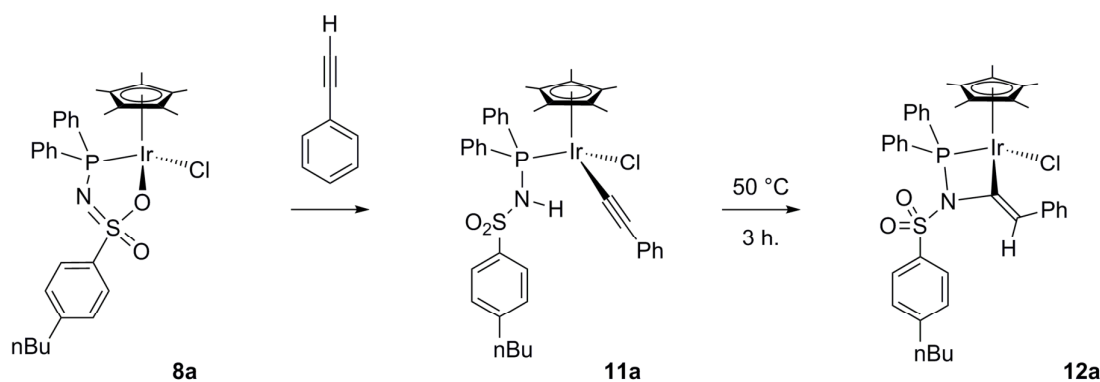
Schema 2. Coördinatie van **1** (2 eq.) met Pd(dba)₂ produceert complex **5** dat omzet tot dinucleair Pd^I complex **6** via *in situ* comproporcionering.

In **Hoofdstuk 6** wordt de coördinatie van METAMORPhos ligand **7** met iridium en rhodium piano-stoel complexen ([Cp**M*Cl₂]₂, *M* = Ir or Rh) en de activering van H₂ en fenylacetyleen met deze complexen beschreven. Complexes **8a** (Ir) en **8b** (Rh), waarin het ligand is gedeprotoneerd en als P,O-chelaat coordineert, zijn gemaakt door middel van de additie van **7** en 0.5 equivalent [Cp**M*Cl₂]₂ (*M* = Ir of Rh) aan een suspensie van NaOAc in CH₂Cl₂ (zie Schema 3). Deze complexen zijn actief in de bifunctionele, heterolytische activering van H₂, waardoor monohydride complexen **9a-b** ontstaan. Complex **8a** bleek ook reactief in een vervolgreactie met H₂ onder basische condities (in aanwezigheid van een overmaat NEt₃) die leidt tot de vorming van complex **10a**, een product van intramoleculaire C-H activering van de sulfonamide-fenyl ring. Dit vindt waarschijnlijk plaats door middel van de vorming van een Ir-dihydride complex dat vervolgens H₂ elimineert en een reactief Ir^I tussenproduct vormt, waarna de C-H oxidatieve additie kan plaatsvinden.



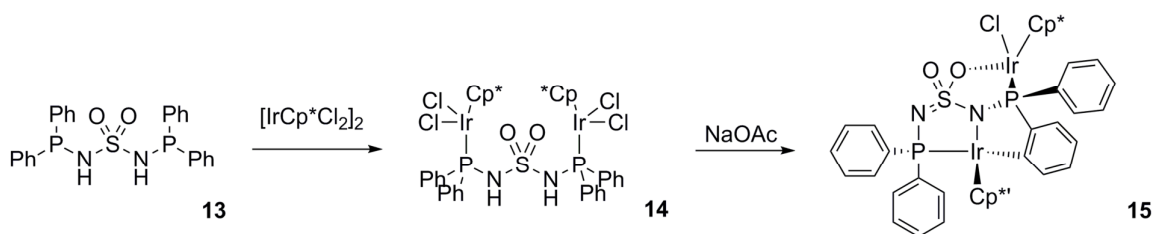
Schema 3. P,O-chelaat complexen **8a-b** worden gevormd uit **7** en [Cp**M*Cl₂]₂ met NaOAc. Complexen **8a-b** zijn actief in de heterolytische splitsing van H₂, waarbij monohydride complexen **9a-b** worden gevormd. Onder basische condities reageert **8a** door met H₂ onder vorming van complex **10a** via intramoleculaire C-H activering.

Complex **8a** is ook bestudeerd ten aanzien van de bifunctionele intermoleculaire activering van fenylacetyleen. Deze reactie resulteert in eerste instantie in de vorming van Ir-acetylide complex **11a** (zie schema 4). Dit complex legt om naar complex **12a** dat een ongebruikelijke Ir-P-N-C ring bevat. DFT berekeningen suggereren dat de vorming van dit complex (**12a**) verloopt via proton-transfer van het ligand naar de β -koolstof atoom van het Ir-acetylide van **11a**, resulterend in een Ir^V-vinylideen tussenproduct. Vervolgens vindt nucleofiele aanval van het stikstofatoom plaats op het elektrofile α -koolstof atoom, met **12a** als eindproduct.



Schema 4. De reactie van **8a** met fenylacetyleen genereert in eerste instantie Ir-acetylide **11a**, deze legt vervolgens om tot complex **12a** bestaande uit een ongebruikelijke Ir-P-N-C ring.

In **Hoofdstuk 7** wordt de synthese van een nieuw bisMETAMORPhos ligand (**13**) gepresenteerd. De coördinatie van één equivalent **13** met $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ geeft P,P-gecoördineerd bimetaalisch complex **14** (zie Schema 5). Deprotonering van het ligand in complex **14** door NaOAc leidt tot de selectieve vorming van complex **15**, middels intramoleculaire C-H activering van een fenylring van het ligand (zie Schema 5). Complex **15** bevat twee iridium centra met verschillende coördinatie-omgevingen (namelijk P,N,C en P,O,Cl). Complex **15** reageert selectief met het Ir-POCl centrum met één equivalent H_2 via heterolytische splitsing van de H-H binding. Hierbij wordt het ligand geprotoneerd waarmee de bifunctionele rol wordt bevestigd. Een vergelijkbaar P,P-gecoördineerd bimetaalisch complex werd verkregen door de reactie van **13** met $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$, maar de reactie met NaOAc leidde niet tot goed gedefinieerde producten.



Schema 5. Bimetaalisch complex **14** is gegenereerd door middel van de additie van ligand **13** aan $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$. Complex **14** reageert met NaOAc en vormt complex **15** via intramoleculaire C-H activering.

In dit manuscript wordt de rol van METAMORPhos liganden in de vorming van Ir, Rh, en Pd complexen en de reactiviteit van de gevormde complexen geschetst. Er is aangetoond dat deze veelzijdige en adaptieve liganden op diverse manieren kunnen coördineren aan deze metalen en dat deze systemen potentie hebben om als bifunctioneel ligand te fungeren op basis van waterstofbrug vorming en proton responsieve eigenschappen. De verkregen kennis uit het onderzoek dat is beschreven in dit proefschrift kan worden gebruikt als bron van inspiratie voor verder onderzoek naar deze liganden. Het is interessant om te onderzoeken of de gevonden reactiviteit, in het bijzonder de dehydrogenering van HCOOH, kan worden vertaald naar eerste rij overgangsmetalen zoals ijzer of cobalt. Andere interessante reactiviteit om verder te exploreren is de intermoleculaire C-H activering met complex **8a** en het genereren van heterobimetallische complexen met ligand **13**.