



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Nickel N-heterocyclic carbene complexes in homogeneous catalysis

Berding, J.

Citation

Berding, J. (2009, October 8). *Nickel N-heterocyclic carbene complexes in homogeneous catalysis*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/14048>

Version: Corrected Publisher's Version

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/14048>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Samenvatting

Nikkel N-heterocyclische carbeencomplexen in homogene katalyse

Inleiding

Hoewel de bijzondere chemie van N-heterocyclische carbenen (NHCs) al ruim veertig jaar wordt onderzocht, is het gebied pas in de afgelopen tien jaar tot volle ontwikkeling gekomen. Ofschoon NHCs voornamelijk werden gezien als een laboratoriumeigenaardigheid, staan ze nu bekend als stabiele, economisch aantrekkelijke en zeer veelzijdige liganden voor een groot aantal toepassingen in homogene katalyse. In eerste instantie werden NHCs voornamelijk onderzocht als fosfaananaloga in door ruthenium en palladium gekatalyseerde reacties, maar tegenwoordig worden NHC-complexen van deze en andere overgangsmetalen gebruikt in vele nieuwe transformaties. Daarom is het opmerkelijk dat nikkel-NHC-complexen nog relatief weinig worden gebruikt in katalytische reacties. Het doel van het in dit proefschrift beschreven onderzoek was de synthese van nikkel-NHC-complexen, met een nadruk op chelerende liganden, en om deze complexen te gebruiken in een verscheidenheid aan homogene katalytische reacties.

Hoofdstuk 1 begint met een overzicht van elektronische en sterische eigenschappen van N-heterocyclische carbenen en hun overgangsmetaal-complexen. Daarna volgt een samenvatting van de verschillende methodes om NHCs en hun complexen te maken. Het hoofdstuk wordt afgerond met een overzicht van katalytische reacties waarin overgangsmetaal-NHC-complexen een rol spelen, met speciale aandacht voor nikkel-NHC-complexen.

Zilver(I) complexen van N-heterocyclische carbenen

Men heeft aangetoond dat de transmetallering van NHCs van zilver(I) naar andere overgangsmetalen een efficiënte route is voor de synthese van overgangsmetaal-NHC-complexen. Pogingen om zilver(I)-NHC-complexen te maken, leidden uiteindelijk tot de bepaling van de kristalstructuur van een dimeer van een zilver(I)-bromidecomplex met een monodentaat NHC, zoals beschreven in Hoofdstuk 2. Verrassend genoeg werd door een andere onderzoeksgroep een beduidend andere structuur gevonden, terwijl een vrijwel identieke syntheseroute werd gevolgd. In dit geval bestond de structuur uit een mononucleair zilver(I)-bromidecomplex met twee monodentate NHC liganden. Een aantal studies, waaronder NMR- en kristallisatie-experimenten is ondernomen om te achterhalen wat de structuur van de verbinding in oplossing is en om te ontdekken waardoor

twee verschillende kristalstructuren konden worden gevonden onder vrijwel dezelfde reactiecondities. De uiteindelijke conclusie is dat het ontstaan van de $[(\text{NHC})_2\text{AgBr}]$ -structuur een toevalstreffer moet zijn. Daarnaast is een nieuwe classificatie van alle bekende kristalstructuren van zilver-NHC-complexen geïntroduceerd.

Het zilver(I)-NHC-complex is gebruikt voor de synthese van het overeenkomstige nikkel(II)-dihalidecomplex, wat de haalbaarheid demonstreert van de transmetallering van monodentate NHCs van zilver(I) naar nikkel(II).

Nikkel N-heterocyclische carbenen in homogene katalyse

In Hoofdstuk 1 is een aantal door nikkel-NHC-complexen gekatalyseerde reacties geïntroduceerd. Het doel van het onderzoek is het gebruik van nikkel-NHC-complexen in homogene katalyse uit te breiden en te verbeteren. Uiteindelijk is het gebruik van nikkel-NHC-complexen succesvol onderzocht in drie verschillende katalysetypes: de hydrosilylering van interne alkynen, de Kumada-koppeling van arylhalides met een aryl-Grignardreagens, en de vinylpolymerizatie van norborneen.

Monodentate NHC liganden - Hydrosilylering

De synthese van een aantal nikkel(II)-dihalidecomplexen met monodentate N-heterocyclische carbeenliganden met kleine substituenten is beschreven in Hoofdstuk 3. Deze complexen zijn gebruikt als katalysator in de hydrosilylering van interne alkynen, wat een belangrijke syntheseroute is voor vinylsilanen. Het grootste deel van de tot nu toe gepubliceerde onderzoeken naar katalytische hydrosilylering is gefocust op eindstandige alkynen en gebruikt kostbare metalen als katalysator. In de in dit proefschrift beschreven studie is de actieve katalysator een nikkel(0)-deeltje, welke *in situ* wordt verkregen door een reactie van het nikkel(II)-precursorcomplex met diethylzink. Met een protocol waarin de katalysator wordt geactiveerd voordat de substraten worden toegevoegd, lieten twee van de $\text{Ni}(\text{NHC})_2\text{L}_2$ -complexen de hoogste activiteit zien; volledige conversie van 3-hexyn met triethylsilaan werd bereikt binnen 60 minuten met 5 mol% katalysator bij 50 °C. In alle gevallen werd selectief het (E)-product verkregen, waarin het waterstofatoom en de silylgroep aan dezelfde zijde van de dubbele band zitten.

Aangezien de NHC-liganden in dit katalytische systeem slechts als monodentate ligand gebonden zijn, bestaat de mogelijkheid dat het ligand dissocieert, wat kan leiden tot vrij nikkelmetaal, of tot nanodeeltjes. Om er zeker van te zijn dat de waargenomen katalytische activiteit niet resulteert uit de aanwezigheid van heterogene nikkeldeeltjes, zijn twee testen uitgevoerd die homogene en heterogene katalyse kunnen onderscheiden. Ten eerste werden alle katalytische experimenten herhaald in aanwezigheid van 100 equivalenten kwik, een bekende deactivator voor heterogene katalysatoren. Ten tweede werd de katalysator-

concentratie gevarieerd, daar in een homogeen systeem de katalytische activiteit linear afhangt van de katalysatorconcentratie, terwijl dit voor een heterogeen systeem niet het geval hoeft te zijn. De resultaten van deze testen laten duidelijk zien dat de activiteit veroorzaakt wordt door een homogene katalysator.

Chelerende NHC liganden – Kumada koppeling

Vroege pogingen om *cis*-chelerende bisNHC-nikkeldihalidecomplexen te verkrijgen waren niet succesvol en leverden slechts dikationische homoleptische tetracarbeencomplexen of onscheidbare mengsels op. Het enige in de literatuur bekende *cis*-[(bisNHC)NiX₂]-complex werd gesynthetiseerd uit een cyclisch bisimidazoliumzout, waarin de twee imidazoliumringen verbonden zijn door twee C₄-bruggen. De succesvolle synthese en karakterisering van een aantal nikkel(II)-dihalidecomplexen met bidentate, op benzimidazool gebaseerde bisNHC-liganden is beschreven in Hoofdstuk 4. De kristalstructuren van vier van deze complexen werden bepaald door middel van röntgendiffractie en daarmee werd bewijs geleverd voor de veronderstelde vlakvierkante *cis*-geometrie. Daarnaast werden twee nikkelcomplexen met macrocyclische bisNHC-liganden succesvol gesynthetiseerd.

De nieuwe nikkel-bisNHC-complexen werden onderzocht op hun katalytische activiteit in de Kumada-koppeling van arylchlorides en -bromides met fenyilmagnesiumchloride bij kamertemperatuur. Deze reactie is een effectieve en economisch aantrekkelijke route voor de synthese van C–C gekoppelde diarylen, hoewel het een vrij lage functionele-groeptolerantie heeft. Met uitzondering van de complexen met macrocyclische liganden waren alle complexen redelijk tot zeer actief in deze reactie. De meest effectieve katalysator voor beide arylhalides gevonden in deze studie is een benzylgesubstitueerd nikkel-bisNHC-complex, welke volledige conversie gaf van 4-chloroanisool in minder dan 14 uur, met een selectiviteit van 99% voor het gewenste product 4-methoxybifenyl met 3 mol% katalysator; met 4-bromoanisool werd volledige conversie bereikt in 75 minuten met een selectiviteit van 82% onder vergelijkbare reactieomstandigheden. Daarnaast werd waargenomen dat de katalytische activiteit van de nikkelcomplexen afhangt van de bulk van de substituenten op het bisNHC-ligand: in het geval van 4-bromoanisool ging de reactiesnelheid omlaag met grotere substituenten, terwijl in het geval van 4-chloroanisool de reactiesnelheid omhoog ging. Hieruit is geconcludeerd dat de snelheidsbepalende stap van de katalytische cyclus afhangt van de vertrekkende groep van het substraat.

De voortgezette zoektocht naar een efficiënte katalysator voor de Kumada-koppeling is beschreven in Hoofdstuk 5. Er werd besloten te proberen nikkelcomplexen te synthetiseren met chelerende NHC-liganden, waarin het NHC-ligand is gefunctionaliseerd met anionische donorgroepen. Op basis van de synthese van bekende complexen werd een aantal complexen met amido- en benzimidazolatogesubstitueerde NHCs bereid en gekarakteriseerd met één-kristal

röntgendiffractie. Verrassend genoeg zijn deze complexen hoogst actief in de Kumada-koppeling van 4-chloroanisool met fenylmagnesiumchloride, onder de condities zoals beschreven in Hoofdstuk 4. Het benzimidazolatogefunctionaliseerde complex laat de hoogst bekende reactiviteit en effectiviteit in deze reactie zien, met een kwantitatieve opbrengst van het gewenste product binnen 30 minuten met slechts 1 mol% katalysator. Zelfs het minder reactieve 4-fluoroanisool kon in 150 minuten kwantitatief worden gekoppeld, onder dezelfde omstandigheden. Verondersteld wordt dat de hoge snelheid van deze katalysatoren kan worden toegeschreven aan een coöperatieve interactie tussen de anionische N-donorgroep, magnesiumhalide en het substraat, waardoor de oxidatieve additie van het substraat aan het nikkelatoom sneller verloopt.

DFT studies

Om het onderzoek naar de nikkelgekatalyseerde Kumada-koppeling te vervolmaken is een poging gedaan om de katalytische resultaten beschreven in Hoofdstuk 4 te rationaliseren. Met behulp van density functional theory (DFT) werd de complete katalytische cyclus van deze reactie met nikkel-bisNHC-complexen berekend. De resultaten van deze kwantumchemische berekeningen worden besproken in Hoofdstuk 6 en laten de waarschijnlijkheid zien van de algemeen geaccepteerde cyclus, welke bestaat uit de oxidatieve additie van het arylhalide, transmetallering van het halide-ion met de arylgroep van het Gignard-reagens, en de reductieve eliminatie van het product. Het is aangetoond dat de oxidatieve additie begint met de coördinatie van het arylhalide aan het initiële Ni(0)-complex, gevolgd door insertie van het nikkelatoom in de C–halide band, wat een *cis*-gecoördineerd nikkel(II)-complex geeft. In de tweede stap is het arylmagnesiumchloride geassocieerd tussen de nikkelgebonden aryl en de halide waarna via een overgangstoestand bestaande uit een Ni–C–Mg–halide ring de nieuwe arylgroep en het halide van positie wisselen. Dit resulteert in een MgXCl-groep, geassocieerd tussen twee nikkelgebonden arylringen, welke vervolgens dissocieert. In de derde stap vormen, via een drieledige overgangstoestand, de twee overgebleven arylringen een C–C-band en het gekoppelde product dissocieert waarna het nikkel(0)-complex achterblijft.

Naast de cyclus die leidt tot het gewenste product is een route voorgesteld die, uitgaande van een intermediair uit de transmetalleringstap, effectief leidt tot een uitwisseling van de arylringen van de twee uitgangsstoffen. Deze route verklaart uitstekend alle bijproducten die experimenteel zijn geobserveerd.

De berekende energieën van de complete katalytische cyclus laten zien dat de drie stappen in de cyclus barrières hebben van vrijwel gelijke grootte. Dit is in overeenstemming met de verandering van snelheidsbepalende stap bij verandering van vertrekkende groep. Helaas verhindert dit ook de bepaling van wat nu echt de snelheidsbepalende stap is onder experimentele omstandigheden.

Vinylpolymerisatie van norborneen

Het laatste type homogene katalyse dat in het kader van dit proefschrift experimenteel is onderzocht is de vinylpolymerisatie van norborneen, welke beschreven staat in Hoofdstuk 7. Vanwege hun goede thermische weerstand en transparantie zijn norborneenpolymeren van belang voor optische en elektronische toepassingen en hun katalytische synthese is gerapporteerd met verscheidene nikkelcomplexen met N-, O- en P-donor liganden. Slechts twee voorbeelden van nikkel-NHC-katalysatoren zijn bekend in deze reactie en er werd besloten om een aantal van de complexen die beschreven zijn in Hoofdstukken 3-5 te testen, namelijk een complex met monodentate NHC-liganden, twee complexen met een chelerend bisNHC-ligand en twee complexen met anionische, bidentate N-donorgefunctionaliseerde NHC liganden.

Na activering met een relatief lage 500-voudige overmaat methylaluminoxan lieten de drie typen complexen goede tot hoge activiteit zien, bij verschillende temperaturen in dichloormethaan en 1,2-dichloorethaan. Met behulp van IR-spectroscopie en NMR-spectrometrie werd aangetoond dat de polymeerproducten van het vinylgepolymeriseerde type zijn met een hoog moleculair gewicht en een lage polydispersiteit (zoals bepaald met size exclusion chromatografie). Van de drie onderzochte katalysatortypes waren de complexen met N-donorgefunctionaliseerde liganden het minst actief, terwijl de hoogste activiteit van 2.6×10^7 g/(mol kat)·h werd behaald met het kleine complex diiodidobis(1,3-dimethylimidazol-2-ylideen)nikkel(II).