Downloaded from UvA-DARE, the institutional repository of the University of Amsterdam (UvA)
http://dare.uva.nl/document/70860

File ID	70860
Filename	Samenvatting

SOURCE (OR PART OF THE FOLLOWING SOURCE):

Type	Dissertation
Title	Terpyridine complexes of Rhodium(I,III)
Author	B.C. de Pater
Faculty	Faculty of Science
Year	2003
Pages	130

FULL BIBLIOGRAPHIC DETAILS:
http://dare.uva.nl/record/129791

Copyright

It is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), other then for strictly personal, individual use.

UvA-DARE is a service provided by the library of the University of Amsterdam (http://dare.uva.nl)

Samenvatting

In dit proefschrift worden voor het eerst de synthese en karakterisering van neutrale vlakvierkante rhodium(I)-κ^3-terpyridine complexen beschreven. De lange traditie in onze groep van onderzoek naar de coördinatie- en organometaalchemie van complexen met bi- en terdentate stikstofdonor liganden werd voorgezet en uitgebreid. Van bijzonder belang voor dit proefschrift zijn de eerder onderzochte Rh(I) complexen met κ^3-gecoördineerde 2,6-diiminopyridinen, [Rh^I(Cl)(2,6-(C(R^1)=N-R^2)$_2$-C$_5$H$_3$N)], die een zeer nucleofiel rhodiumatoom bevatten. Zij vertoonden onder meer een sterke activering van koolstof-chloor bindingen wat snelle en schone oxidatieve additiereacties tot Rh(III)-alkyl verbindingen opleverde. Gebaseerd op een veronderstelde grotere donatie van elektronen door een pyridine stikstofatoom t.o.v. een imine stikstofatoom, werd verwacht dat de Rh(I)-terpyridine complexen mogelijk nog nucleofieler zouden zijn dan de Rh(I)-2,6-diimino-pyridine complexen.

Hoofdstuk 1 bevat een algemene inleiding waarin enkele voorbeelden uit de coördinatie- en organometaalchemie van bidentaat chelerende α-diimine liganden voorgesteld worden, gevolgd door de eerder verkregen resultaten met de terdentate 2,6-diiminopyridines. Vervolgens wordt de synthese van terpyridines en hun coördinatiegedrag besproken, en afsluitend het doel en de onderdelen van dit proefschrift.

In *Hoofdstuk 2* wordt de synthese en karakterisatie van thermisch stabiele, maar zeer luchtgevoelige, Rh(I)-terpyridine complexen uitvoerig beschreven. Na het vinden van de juiste reactiecondities werden de beoogde producten op relatief eenvoudige wijze gesynthetiseerd met zeer hoge opbrengsten. Hoewel de syntheses relatief eenvoudig zijn, is de karakterisering van de verkregen verbindingen vrij lastig. Dat komt vooral door de geringe oplosbaarheid van de Rh(I)-terpyridine complexen in organische oplosmiddelen. NMR spectroscopie kon dan ook maar zeer ten dele gebruikt worden voor de karakterisatie van de producten. De toepassing van een sterisch zeer grote carboranylgroep op de centrale pyridine ring verbeterde de oplosbaarheid helaas ook niet

doorslaggevend. Ondanks de lage oplosbaarheden van de producten was het gelukkig mogelijk om de kristalstructuren van twee RhI-terpyridine complexen op te helderen, namelijk van [Rh(CO)(2,2':6',2'' terpyridine)] en [Rh(CO)(4-*tert* butyldimethylsilyl-*ortho* carboranyl-2,2':6',2'' terpyridine)]. Deze kristallografische studies maken duidelijk waarom de verbindingen slecht oplosbaar zijn, namelijk door het optreden van π stacking (gesubstituteerde terpy) en dimeervorming (terpy met de sterisch grote carboranyl-substituent). Gebaseerd op de kristalstructuur van het complex [Rh(CO)(Tpy)] werden DFT (density functional theory) berekeningen gedaan. De belangrijkste orbitalen van de relevante complexen werden geanalyseerd. Het blijk dat de HOMO (highest occupied molecular orbital) van de RhI-terpyridine complexen geheel gelokaliseerd is op de d_{z^2} orbitaal van het Rh-metaal. De LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) van de bestudeerde complexen is voornamelijk gelokaliseerd op de terpyridine liganden. Tevens konden, m.b.v. TD-DFT berekeningen, de dominante absorptiebanden in het zichtbare gebied van de UV/VIS spectra van relevante complexen toegekend worden aan specifieke ladingsoverdrachten binnen de complexen. Deze behoren tot de metal-to-ligand en ligand-to-ligand charge transfers (MLCT en LLCT, respectievelijk).

Een bewijs dat de RhI-terpyridine complexen zeer electronrijk zijn werd verkregen d.m.v. cyclovoltammometrie. De complexen [Rh(CO)(Tpy)] en [Rh^{I}(Br)(Tpy)] worden in DMF al bij een zeer negatief potentiaal ($E_{1/2}$ = -0,84 V en -0,83 V vs Fc/Fc^{+} respectievelijk) geoxideerd tot RhIII intermediaren. Het feit dat deze complexen zo eenvoudig oxideren is een sterke aanwijzing voor een grote electronendichtheid op het metaalatoom, omdat daar de HOMO gelokaliseerd is en als eerste electronen kwijt zal raken in een oxidatieproces. Tevens kan de reactiviteit ten opzichte van koolstof-halogeen bindingen verklaard worden door de grote electronendichtheid op het metaalcentrum. Helaas zijn de gevonden redoxpotentialen niet te vergelijken met die van de gerelateerde 2,6-diiminopyridine complexen omdat de overeenkomstige metingen toen niet zijn uitgevoerd.

Tenslotte is het vermeldenswaardig dat de Rh-CO en Rh-Br bindingstrillingen, zichtbaar in het verre infrarood, van de complexen [Rh(CO)(Tpy)] en [Rh(Br)(Tpy)] relatief eenvoudig toe te kennen zijn door de twee spectra met elkaar te vergelijken.

In *Hoofdstuk 3* wordt de synthese van ca. twintig RhIII-terpyridine verbindingen beschreven, welke verkregen zijn door oxidatieve addities van het complex [Rh^{I}(Br)(Tpy)] (Tpy = 4'-4

-butylphenyl-2,2′:6′,2″-terpyridine) met reagentia met veelal eindstandige C-Br bindingen. Bijna alle reacties verliepen kwantitatief. De keuze van de te adderen broomkoolwaterstoffen was dusdanig dat een tenminste kwalitatieve rangschikking van hun relatieve reactiviteit verkregen kon worden. Grofweg reageren kleine alkylbromides, met het broom op een sp^3-koolstofatoom, het snelst, grote alkylbromides en vinyl-broom bindingen iets langzamer en de sp^2-C–Br binding van broombenzeen het langzaamst. Omdat noch het [Rh^I(Cl)(Tpy)] noch het [Rh^I(Br)(Tpy)] complex schone reacties met chloorkoolwaterstoffen opleverden, was het helaas onmogelijk om de reactiviteit met die van de overeenkomstige 2,6-diiminopyridine complexen te vergelijken.

De verkregen Rh(III)-terpyridine producten zijn evenals de Rh(I)-terpyridine complexen thermisch stabiel. Echter, de eersten verschillen van de laatstgenoemden in zoverre dat zij wel lichtstabiel en redelijk tot zeer goed oplosbaar zijn. Ondanks de grotere oplosbaarheid van de Rh(III) verbindingen konden geen kristalstructuren worden opgehelderd. De bepaling van de geometrie van de Rh(III)-terpyridine complexen is dan ook geheel gebaseerd op ^{1}H, ^{13}C, ^{15}N en 2D NMR technieken.

De chemie beschreven in hoofdstuk 3 bleek goed gebruikt te kunnen worden voor de synthese van vloeibaar kristallijne verbindingen (*Hoofdstuk 4*). Voor het maken van vloeibare kristallen, is het noodzakelijk om een molecuul te synthetiseren, dat uit een rigide en een flexibel deel is opgebouwd. De neutrale vlakvierkante terdentate Rh(I)-terpyridine complexen zijn zeer rigide. Tevens reageren deze complexen goed met C-Br bindingen. Oxidatieve additie reactie tussen het complex [Rh^I(Br)(Tpy)] en een bulky flexibele dendrimeerwedge met een eindstandige C–Br binding zou dus in principe een product kunnen leveren dat geschikt zou kunnen zijn voor de vorming van vloeibaar kristalachtig materiaal. Na de reactie tussen de twee relevante verbindingen bleek het gevormde product inderdaad lyotroop vloeibaar kristallijn gedrag te vertonen in aanwezigheid van spoortjes dichloormethaan. Dit is één van de eerste voorbeelden, waarbij een vloeibaar kristallijn materiaal wordt gevormd door een eenvoudige oxidatieve additie reactie tussen een metaalcomplex en een organisch reagens. Tot op heden ligt de nadruk bij het ontwerpen van nieuwe vloeibaar kristallijne materialen op het synthetiseren van puur organische verbindingen.

In *Hoofdstuk 5* wordt de kristalstructuur van een zeer interessant Rh(III)-diacetonyl-terpyridine complex beschreven. Tijdens het in hoofdstuk 2 beschreven onderzoek naar de synthese en karakterisering van de Rh(I)-terpyridine complexen werden diverse organische oplosmiddelen

gebruikt. Vrij snel werd het duidelijk, dat er maar een klein aantal verschillende oplosmiddelen voor bepaalde complexen geschikt zijn. Echter, bij een poging het complex [Rh^{I}(Br)(Tpy*)] (Tpy* = 4'-(4-*t*butylphenyl)-2,2':6',2'' terpyridine) in aceton als oplosmiddel te synthetiseren, werd de volledig onverwachte vorming van het thermisch en lucht stabiele complex [Rh^{III}(acetonyl)$_2$(Br)(Tpy*)] ontdekt. Zeer interessant is het feit dat er, zoals uit een Röntgenstructuuranalyse duidelijk werd, twee acetonyl groepen *trans* σ gebonden zijn aan het metaal. Het bestaan van neutrale octaëdrische terdentate stikstof complexen met twee alkylen σ-gebonden aan het rhodium metaal zijn voor zover ons bekend nog niet eerder gepubliceerd. De *in situ* vorming van het complex [Rh^{III}(acetonyl)$_2$(Br)(Tpy*)] onderstreept nogmaals de bijzondere reactiviteit van de terdentaat gecoördineerde Rh(I)-terpyridine complexen.