

# 11 Samenvatting

---

*Chemische Binding en Katalyse*

*Moleculair-Orbitaalperspectieven op Katalysatorontwerp en Halogeenbruggen*

Dit proefschrift omvat theoretisch onderzoek naar verschillende aspecten van de oxidatieve-additiereactie, alsmede naar het bindingsmechanisme van halogeenbruggen. In de introductie is reeds vermeld dat deze studies als doel hebben om niet uitsluitend beschrijvend van aard te zijn, maar ook te voorzien in diepere inzichten, en causale verbanden aan te geven. Deze samenvatting zal daarom uitsluitend de hoofdlijnen en belangrijkste algemene bevindingen vermelden, zodat de aandacht zoveel mogelijk op het verklarende karakter kan worden gevestigd.

Alle resultaten zijn verkregen met behulp van berekeningen op basis van dichtheidsfunctionaaltheorie (DFT), uitgevoerd met het softwarepakket ADF. Een belangrijk onderdeel van dit proefschrift is de interpretatie van de numerieke gegevens die met deze berekeningen zijn verkregen, met behulp van een combinatie van het activeringsspanningsmodel en de moleculair-orbitaaltheorie. Binnen het activeringsspanningsmodel (beschreven in paragraaf 2.5), wordt de verandering in energie, die gepaard gaat met een chemische reactie, geanalyseerd met de karakteristieken van de reactanten als uitgangspunt. Daarvoor wordt de energieverandering opgedeeld in twee componenten: de spanningsenergie en de interactie-energie. De eerste van deze twee termen vindt zijn oorsprong in de verandering van de moleculaire geometrie van de reactanten, de tweede term is het resultaat van de wisselwerkingen die plaatsvinden tussen de vervormde reactanten. Beide termen kunnen vervolgens afzonderlijk uitvoeriger worden geanalyseerd met behulp van moleculair-orbitaaltheorie.

In hoofdstuk 3 is deze methodologie toegepast met het doel te begrijpen waarom enkele overgangsmetaalcomplexen  $d^{10}$ - $ML_2$  een niet-lineaire 'bite angle' hebben, oftewel een gebogen L-M-L-hoek, in plaats van de gebruikelijke lineaire L-M-L hoek. De serie

$ML_2$ -complexen wordt gevormd met M één van de metalen  $Co^-$ ,  $Rh^-$ ,  $Ir^-$ , Ni, Pd, Pt,  $Cu^+$ ,  $Ag^+$  of  $Au^+$ , en de liganden L zijn  $NH_3$ ,  $PH_3$  ofwel CO. Onze gedetailleerde analyses van de binding tussen een ML-fragment, en een tweede ligand L tonen aan dat de niet-lineaire geometrie voortkomt uit een toename in  $\pi$ -terugdonatie: als het tweede ligand L zodanig aan ML bindt dat de hoek L–M–L loodrecht is, dan overlappen de accepterende  $\pi^*$ -banen met d-orbitalen van het metaal die niet zijn gestabiliseerd door de binding met het andere ligand. Deze d-orbitalen hebben zodoende een hogere energie, hetgeen resulteert in een sterkere stabilisatie door donor-acceptorinteracties dan met een geometrie met een lineaire L–M–L-hoek het geval zou zijn. Indien deze toename in stabilisatie sterker is dan de toename in sterische repulsie, dan resulteert dit in een niet-lineaire geometrie.

In de praktijk worden echter katalysatoren gebruikt met omvangrijkere liganden. In hoofdstuk 4 is daarom bestudeerd wat het effect is van deze grotere liganden op zowel de geometrie als op de activiteit van een aantal katalysatorcomplexen  $Pd(PR_3)_2$ , met als substituenten R waterstof (H), methyl (Me), isopropyl (*i*Pr), *tert*-butyl (*t*Bu), cyclohexyl (Cy) of fenyl (Ph). Van  $Pd(PH_3)_2$  tot  $Pd(PtBu_3)_2$  hebben alle complexen lineaire L–M–L-hoeken, behalve het licht gebogen  $Pd(PiPr_3)_2$ . Interessanter is echter dat  $Pd(PCy_3)_2$  en  $Pd(PPh_3)_2$  vrij sterk gebogen L–M–L-hoeken blijken te hebben. Het elektronische mechanisme, zoals beschreven in hoofdstuk 3, kan dit niet voldoende verklaren, al levert het wel een belangrijke bijdrage aan de flexibiliteit van deze metaalcomplexen. Onze analyses tonen aan dat tussen liganden van vrij forse omvang, maar die toch enigszins plat zijn (in tegenstelling tot isotropisch omvangrijk), relatief sterke dispersie-interacties kunnen optreden als ze naar elkaar toe worden gebogen. Deze dispersie-interacties tussen de contactoppervlakken van de liganden (“plakkerige pannenkoeken”), zijn een vorm van sterische attractie en stabiliseren het metaalcomplex wanneer dit gebogen wordt. Daaruit blijkt, enigszins contra-intuïtief, dat grotere liganden kunnen leiden tot een toename in de flexibiliteit van de L–M–L-hoek (de ‘bite-angle flexibility’), en zelfs tot evenwichtsgeometrieën waarin deze hoek gebogen is. In oxidatieve-additiereacties speelt dit effect een aanzienlijke rol. Doordat de complexen minder ver hoeven te worden gebogen of omdat dit buigen door de grotere flexibiliteit minder energie vergt, zijn de reactiebarrières voor deze katalysatoren lager.

In hoofdstuk 5 wordt opnieuw een serie palladiumkatalysatoren onder de loep genomen, maar deze keer betreft het een vergelijking van  $Pd(PH_3)_2$  met de serie  $Pd(PX_3)_2$ , waarbij X één van de halogenen F, Cl, Br of I is. Deze substituenten variëren sterk in electronegativiteit en in omvang, en zodoende kan met deze serie katalysatorcomplexen de wisselwerking tussen de elektronische eigenschappen (zoals beschreven in hoofdstuk 3) en de

sterische eigenschappen (zoals beschreven in hoofdstuk 4) worden onderzocht. Hoewel  $\text{Pd}(\text{PH}_3)_2$  een lineaire L–M–L-hoek heeft, blijkt deze hoek in de gehalogeneerde complexen niet lineair te zijn. Ook blijkt opnieuw dat, naarmate de substituenten toenemen in grootte, de complexen meer gebogen zijn. Uit onze analyses blijkt wederom dat deze trend deels wordt veroorzaakt door de attractieve dispersie-interacties tussen de liganden, hetgeen opnieuw duidt op een vorm van sterische aantrekking. De analyses tonen daarnaast ook aan dat de elektronische effecten een belangrijke rol spelen. Alle halogeengesubstitueerde liganden zijn betere  $\pi$ -acceptoren dan het archetypische  $\text{PH}_3$ -ligand, en dat resulteert in gebogen  $\text{Pd}(\text{PX}_3)_2$ -complexen, terwijl  $\text{Pd}(\text{PH}_3)_2$  een lineaire L–M–L-hoek heeft. Echter, de reden dat van  $\text{Pd}(\text{PF}_3)_2$  naar  $\text{Pd}(\text{PI}_3)_2$  de complexen sterker gebogen zijn, is de afname in repulsieve overlap van de hoogst gelegen bezette orbitalen van het  $\text{PdPX}_3$ - en het  $\text{PX}_3$ -fragment.

Wanneer de gehalogeneerde complexen  $\text{Pd}(\text{PX}_3)_2$  als katalysator worden toegepast voor de oxidatieve additie van methaan, blijkt dat de barrières niet veel verschillen van die van het archetypische  $\text{Pd}(\text{PH}_3)_2$ . Uit analyses op basis van het activeringsspanningsmodel volgt, in overeenstemming met de bevindingen in hoofdstuk 4, dat er minder energie nodig is voor het buigen van de katalysator indien die reeds enigszins gebogen is. Tegelijkertijd blijkt deze trend te worden tegengewerkt door een verzwakking van de interactie tussen de katalysator en het substraat, wanneer  $\text{Pd}(\text{PH}_3)_2$  wordt vergeleken met de serie  $\text{Pd}(\text{PX}_3)_2$ , alsmede wanneer de halogeensubstituenten in  $\text{Pd}(\text{PX}_3)_2$  worden gevarieerd van X naar I. Dit wordt ten eerste veroorzaakt door een afname in electrondonerende capaciteit van de katalysator, en ten tweede door een toename in repulsieve wisselwerkingen.

Voor de hoofdstukken 6 en 7 keren we terug naar de serie katalysatoren met formule  $d^{10}\text{-ML}_n$ , die het onderwerp waren van het derde hoofdstuk. Hoofdstuk 6 richt zich op de activiteit van deze complexen in de oxidatieve-additiereactie van methaan. De reactiebarrières blijken sterk toe te nemen als het metaal in de katalysator wordt gevarieerd van een negatief geladen metaal uit groep 9 naar een positief geladen metaal uit groep 11, vanwege de afname in electrondonerende capaciteit van de metaalcentra, en dus zwakkere donor-acceptorinteracties met het substraat. Afdalend in het periodiek systeem der elementen, vinden we typisch dat de katalysatoren met metaalcentra uit de tweede rij van overgangsmetalen de hoogste barrière hebben. Katalysatoren met metalen uit de eerste rij van overgangsmetalen hebben doorgaans hogere orbitaalenergieën, hetgeen een sterkere interactie met het substraat teweegbrengt en zodoende een lagere barrière. De metaalcentra uit de derde rij van overgangsmetalen zijn groter, en profiteren van een betere overlap van de

d-orbitalen met het  $\sigma^*$ -orbitaal van het substraat, wat leidt tot een sterkere interactie en wederom een lagere barrière. Bovendien spelen voor deze metalen relativistische effecten een rol. Deze effecten stabiliseren het electronaccepterende s-orbitaal en versterken zodoende ook de interactie tussen de katalysator en het substraat.

Het effect van liganden kan worden verklaard aan de hand van hoe de electrondonerende en electronaccepterende eigenschappen van het metaal door de liganden worden beïnvloed. Goede  $\pi$ -accepterende liganden reduceren de electrondonerende capaciteit van het metaal, terwijl sterk  $\sigma$ -donerende liganden de electrondonerende kracht van het metaal doen toenemen. Om op betrouwbare wijze te kunnen voorspellen welk effect dit heeft op de hoogte van reactiebarrières is het concept van elektronische regimes geïntroduceerd. In het 'd-regime' wordt het effect van liganden bepaald door hoe de energie van de d-orbitalen van het metaal wordt beïnvloed. In dit regime worden activeringsbarrières hoger wanneer  $\pi$ -accepterende liganden binden aan het metaal, omdat deze de electrondonatie naar het substraat verminderen. In het 's-regime', daarentegen, is het belangrijker om het effect van de liganden op de energie van het s-orbitaal te beschouwen, omdat voor deze katalysatoren de electronaccepterende capaciteit een grote rol speelt. Als een sterk  $\pi$ -accepterend ligand bindt aan een metaal uit het s-regime, wordt het electronaccepterende vermogen van het metaal versterkt, wat leidt tot een verlaging van de reactiebarrière. Het blijkt dus dat liganden een volledig tegenovergesteld effect kunnen hebben op de activeringsbarrière, wanneer ze binden aan metalen uit verschillende elektronische regimes.

Daarnaast komt in hoofdstuk 6 het concept van de 'bite-angle flexibility' opnieuw aan de orde. Onze analyses tonen aan dat de activeringsbarrières enigszins verlaagd zijn voor de katalysatoren die in hoofdstuk 3 een niet-lineaire L–M–L-hoek bleken te hebben. De reden hiervan is dat er minder energie nodig is om de liganden weg te buigen van het substraat. Een interessantere bevinding is echter dat we eenzelfde soort effect waarnemen bij series katalysatoren met evenwichtsgeometrieën waarin deze hoek lineair is, maar waarvan de flexibiliteit toeneemt en het buigen dus wordt vergemakkelijkt.

Hoofdstuk 7 bevat uitvoerige analyses van de activiteit van de katalysatoren in de oxidatieve additie van ethaan, zowel voor het activeren van de C–H-binding als van de C–C-binding. Voor beide bindingen blijken de trends grotendeels gelijk te zijn aan de trends beschreven in hoofdstuk 6 voor het activeren van de C–H-binding in methaan. De subtiele verschillen tussen deze bindingen hebben echter een verschillende uitwerking op de interactie van de katalysator met het substraat. Op basis van een nauwkeurig begrip van deze verschillen, alsmede van de aard van de wisselwerking tussen de katalysator en het substraat,

zijn we er in geslaagd om metaalcomplexen te vinden waarmee deze bindingen selectief kunnen worden geactiveerd. Uit een vergelijking van de bindingsactivering van de C–H- en C–C-bindingen in ethaan volgt dat activering van de C–C-binding in het algemeen gepaard gaat met hogere reactiebarrières, ondanks het feit dat deze binding zwakker is. Dit is het gevolg van een vertraagde ontwikkeling van de stabiliserende interactie tussen de katalysator en het substraat, veroorzaakt door de aanwezigheid van een extra knoopvlak in het  $\sigma_{\text{C-C}}^*$ -orbitaal, in vergelijking met het  $\sigma_{\text{C-H}}^*$ -orbitaal. Dit knoopvlak vermindert de overlap met de donerende orbitalen op het metaalcomplex. Om de selectiviteit naar de C–C-binding te verschuiven, is het noodzakelijk deze vertraging in de opbouw van interactie-energie te beperken. Dit is mogelijk door een s-regimekatalysator te kiezen, omdat voor deze katalysatoren de electrondonatie naar het  $\sigma^*$ -orbitaal slechts een geringe rol speelt.

Om selectief de C–H-binding in methaan, als wel in ethaan te verbreken, kan dezelfde strategie worden gebruikt. De C–H-bindingen in ethaan zijn enigszins zwakker dan die in methaan, maar bij oprekking daalt de energie van het  $\sigma^*$ -orbitaal van methaan sneller dan de energie van het  $\sigma^*$ -orbitaal van ethaan. Sterk electrondonerende d-regimekatalysatoren hebben daardoor een voorkeur voor het activeren van de C–H-binding in methaan, omdat de lagere energie van het  $\sigma^*$ -orbitaal de interactie-energie voldoende versterkt om de meer destabiliserende spanningscurve van deze binding te compenseren. Katalysatoren uit het s-regime hebben echter een vergelijkbare interactie-energiecurve voor beide C–H-bindingen en activeren zodoende de zwakkere binding in ethaan met een lagere barrière.

De laatste twee hoofdstukken van dit proefschrift hebben betrekking op het bindingsmechanisme van halogeenbruggen. In hoofdstuk 8 is dit mechanisme uitvoerig geanalyseerd voor zowel de waterstofbruggen in  $\text{DH}\cdots\text{A}^-$ , als de halogeenbruggen in  $\text{DX}\cdots\text{A}^-$ , waarbij D, X en A de halogenen F, Cl, Br en I kunnen zijn. Consistente vergelijkingen van beide interacties tonen aan dat het bindingsmechanisme van halogeenbruggen grote overeenkomsten vertoont met dat van waterstofbruggen, en dat dit mechanisme eenvoudig kan worden beschreven met behulp van moleculair-orbitaaltheorie. Zowel halogeenbruggen als waterstofbruggen bevatten, naast een electrostatistische component, een aanzienlijke covalente component als gevolg van ladingsoverdracht van het ongebonden electronenpaar op het halogenide naar het  $\sigma^*$ -orbitaal op het DX- of DH-fragment. De electrostatistische component is doorgaans sterker voor waterstofbruggen, omdat de polarisatie van het DH-fragment gunstiger is dan die van het DX-fragment. Desalniettemin kunnen halogeenbruggen sterker zijn dan waterstofbruggen, vanwege een grotere bijdrage van de covalente

component. De reden hiervan is dat het lege  $\sigma^*$ -orbitaal op een dihalogeen DX een lagere energie heeft dan hetzelfde orbitaal op een waterstofhalogenide DH.

Door consistent het D-, X- of A-atoom te variëren en de veranderingen in elektronische structuur van de fragmenten te beschouwen is het relatief eenvoudig om het effect op de bindingskarakteristieken van  $\text{DH}\cdots\text{A}^-$  of  $\text{DX}\cdots\text{A}^-$  te verklaren. Het vervangen van, bijvoorbeeld, het  $\text{A}^-$ -ion door een zwaarder halogenide, verzwakt zowel de waterstofbruggen als de halogeenbruggen, onder andere omdat het zwaardere halogenide een minder goede electrondonor is. Dit geldt ook voor de fluorbruggen, hoewel de trend in bindingssterkte daar is omgekeerd door een complexe samenhang van factoren, gerelateerd aan de relatief grote oprekking van de zwakke D-F-bindingen, en de lage energie van de  $\sigma_{\text{D-F}}^*$ -orbitalen.

Variatie van de waterstof- of halogeenonderende groep D heeft een tegenovergestelde uitwerking op de bindingssterkte van waterstofbruggen en halogeenbruggen. Wanneer echter het activeringsspanningsmodel wordt toegepast op de vormingsreacties van deze bindingen, blijkt dat deze variatie in beide gevallen hetzelfde effect op de spannings- en interactiecomponenten heeft. De interactie-energie wordt zwakker als D wordt gevarieerd van F naar I, omdat de toegenomen electropositiviteit leidt tot een minder gunstige polarisatie van de electronendichtheid van DH of DX, en dus tot een zwakkere electrostatistische aantrekkingskracht. Tevens zorgt dit, met name voor de halogeenbruggen, voor een toename in Pauli-repulsie. Tegelijkertijd neemt de spanningsenergie af, omdat de D-H- en D-X-bindingen zwakker worden. Voor de D-X-bindingen zijn de verschillen echter klein, en de uiteindelijke sterkte van de halogeenbruggen volgt zodoende de trend van de interactie-energieën. De verschillen in D-H-bindingsterkte zijn echter beduidend groter. Van FH naar IH wordt het DH-fragment significant verder opgerekt, waardoor een sterkere wisselwerking ontstaat, wat leidt tot een omgekeerde trend in bindingssterkte: de waterstofbruggen in  $\text{DH}\cdots\text{A}^-$  worden juist sterker als het D-atoom wordt gevarieerd van F naar I.

In het negende hoofdstuk wordt opnieuw een vergelijking gemaakt van halogeenbruggen met waterstofbruggen, maar nu aan de hand van aanzienlijk grotere systemen. De systemen bestaan uit de door waterstofbruggen gebonden Watson-Crick-basenparen, zoals voorkomend in DNA, en analoog daaraan de door halogeenbruggen gebonden N-halobasenparen. In de laatste zijn de N-H-bindingen van de natuurlijke basen vervangen door N-X-bindingen, waarbij X wederom één van de halogenen F, Cl, Br of I is. We hebben opnieuw aangetoond dat het mechanisme van de waterstofbruggen in deze basenparen grotendeels identiek is aan dat van de halogeenbruggen. In beide gevallen is er een belangrijke bijdrage van ladingsoverdracht van een ongebonden electronenpaar op N of O naar het

$\sigma^*$ -orbitaal van de N–H- of N–X-binding. Deze overeenkomsten bevestigen niet alleen het bindingsmechanisme zoals beschreven in hoofdstuk 8 voor kleinere modelsystemen, maar suggereren ook dat het coöperatieve effect, zoals is aangetoond voor de waterstofbruggen in guanine-kwartetten, eveneens kan plaatsvinden in kwartetten die worden gevormd door halogeenbruggen tussen *N*-halo-guaninebasen. Onze berekeningen tonen aan dat dit inderdaad het geval is: de totale bindingsenergie van de *N*-halo-guanine-kwartetten is meer stabiliserend dan vier maal de bindingsenergie van een *N*-halo-guanine-basenpaar. Voor de kwartetten met broom- en joodbruggen vinden we zelfs dat het coöperatieve effect sterker is dan in het kwartet met waterstofbruggen, vanwege de grotere ladingsoverdracht die plaatsvindt bij het vormen van deze halogeenbruggen. Deze conclusies zijn getrokken naar aanleiding van meerdere onafhankelijke redeneringen, gesterkt door een aantal verschillende analysemethoden.

Men kan slechts hopen dat de inzichten die zijn verworven in deze studies het begrip van de chemie zodanig verbeteren dat ze bijdragen aan het bereiken van nieuwe mijlpalen. Hoogstwaarschijnlijk dienen de concepten gepresenteerd in dit proefschrift te worden aangevuld, verbeterd en waar nodig zelfs te worden vervangen door superieure concepten. Dit proces is een belangrijk onderdeel van wetenschap en één van de voornaamste redenen dat wetenschap zo belangrijk is: de wetenschappelijke methode is het enige instrument waarmee we ons begrip van natuurlijke fenomenen werkelijk kunnen verbeteren. En het heeft reeds bewezen bijzonder succesvol te zijn, mits op kritische wijze toegepast.

