

Komplekse van rodium en iridium met gesiklometaleerde NHK-ligande: sintese en katalise

E van Vuuren, FP Malan, M Landman

Departement Chemie, Universiteit van Pretoria, Suid-Afrika

Korresponderende outeur: Estefan van Vuuren E-pos: estefanvv@gmail.com

Complexes of rhodium and iridium featuring cyclometallated NHC moieties: synthesis and catalysis: The synthesis of a range of iridium- and rhodium-based *N*-heterocyclic carbenes (NHC) complexes is reported. The catalytic activity of each complex was evaluated in the hydrosilylation of internal alkynes, with the iridium complexes additionally being applied to transfer hydrogenation ketones/aldehydes. The rhodium complexes performed the best in the hydrosilylation of internal alkynes reaction. The iridium complexes performed better as transfer hydrogenation catalysts.

Die sintese van 'n reeks van iridium- en rodium-bevattende *N*-heterosikliese karbeen (NHK)-komplekse word in hierdie navorsing ondersoek en beskryf. Oorgangsmetaalkomplekse wat NHK-ligande bevat word die afgelope twintig jaar as kragtige hulpmiddels in katalise gebruik, met 'n wye verskeidenheid toepassings wat die algemene veelsydigheid van metaal-NHK-komplekse illustreer (Gardiner & Ho, 2018). Twee metaal uitgangstowwe van rodium, $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$, en iridium, $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$, is in hierdie navorsing gebruik vir die sintese van die nuwe komplekse via 'n silwer oordragsreaksie. Die hoofproduk in elke reaksie bevat 'n NHK-ligand as 'n N- en C-geligeerde bidentate ligand wat deur 'n unieke siklometalassie-/isomerisasiemeganisme gevorm het. Elke unieke kompleks is gekarakteriseer deur die gebruik van kern magnetiese resonans spektroskopie (KMR), enkel-kristal X-straal diffraktometrie, vloeistofchromatografie-massaspektrometrie, en elementele analise. Die katalitiese aktiwiteit van elke kompleks is getoets in getoets in die hidrosililasie reaksie van interne alkyne (Andavan et al., 2005), en met die iridiumkomplekse was oordrag hidrogenasie (Malan et al., 2019) van ariel ketone/aldehiede addisioneel getoets met gebruik van iso-propanol as waterstofbron. Die rodiumkomplekse het die beste aktiwiteit getoon in hidrosililasie van interne alkyne (omskakelings van tot 100% na 'n uur, omsetfrequentie (OF) van tot 92.9 u^{-1}), waar die iridiumkomplekse relatief swak aktiwiteit getoon het (omskakelings van tot 59% na 'n uur, en OF van tot 14.8 u^{-1}). Die iridiumkatalisatore het egter steeds beter gevaar in vergelyking met soortgelyke komplekse wat in die literatuur rapporteer word. Die iridiumkomplekse het ook goeie aktiwiteit getoon in die oordraghidrogenasie reaksie met omskakelings van tot 100% na 18 ure (OF van tot 5.5 u^{-1}).

Verwysings

- Andavan, G.T.S., Bauer, E.B., Letko, C.S., et al., 2005, Synthesis and characterization of a free phenylene bis(*N*-heterocyclic carbene) and its di-Rh complex: Catalytic activity of the di-Rh and CCC-NHC Rh pincer complexes in intermolecular hydrosilylation of alkynes. *J Organomet Chem* 690 (24-25), 5938-5947. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2005.07.088>.
- Gardiner, M.G., Ho, C.C., 2018, Recent advances in bidentate bis(*N*-heterocyclic carbene) transition metal complexes and their applications in metal-mediated reactions, *Coord Chem Rev* 375, 373-388. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.02.003>.
- Malan, F.P., Singleton, E., van Rooyen, P.H., et al., 2019, Tandem transfer hydrogenation-epoxidation of ketone substrates catalysed by alkene-tethered Ru(II)-NHC complexes, *New J Chem* 43 (22), 8472-8481. <https://doi.org/10.1039/C9NJ01220F>.

Nota: 'n Seleksie van referaatopsommings: Studentesimposium in die Natuurwetenskappe, 23-24 Oktober 2023, Universiteit van Pretoria. Reëlingskomitee: Prof Rudi Pretorius (Departement Geografie, Universiteit van Suid-Afrika); Dr Hertzog Bisset (Suid-Afrikaanse Kernenergie-korporasie); Dr Jean van Laar (Sentrum vir Navorsing en Voortgesette Ingenieursontwikkeling, Noordwes-Universiteit); Prof Marilé Landman, Dr Danie Pienaar en Dr Frikkie Malan (Departement Chemie, Universiteit van Pretoria); Mnr JW Hurter (Departement Plant- en Grondwetenskappe, Universiteit van Pretoria).