

UvA-DARE (Digital Academic Repository)

Controlling radical-type reactivity with transition metals and supramolecular cages

Kuijpers, P.F.

Publication date

2017

Document Version

Other version

License

Other

[Link to publication](#)

Citation for published version (APA):

Kuijpers, P. F. (2017). *Controlling radical-type reactivity with transition metals and supramolecular cages*. [Thesis, fully internal, Universiteit van Amsterdam].

General rights

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 than for strictly personal, individual use, unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Disclaimer/Complaints regulations

If you believe that digital publication of certain material infringes any of your rights or (privacy) interests, please let the Library know, stating your reasons. In case of a legitimate complaint, the Library will make the material inaccessible and/or remove it from the website. Please Ask the Library: <https://uba.uva.nl/en/contact>, or a letter to: Library of the University of Amsterdam, Secretariat, Singel 425, 1012 WP Amsterdam, The Netherlands. You will be contacted as soon as possible.

List of abbreviations:

Å	Ångström (1×10^{-10} m)
AIBN	2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile)
bipy	2,2'-bipyridine
Boc ₂ O	di- <i>tert</i> -butyl dicarbonate
Co	Cobalt
COSY	Correlation Spectroscopy
Cu	Copper
d (nmr)	doublet
d.r.	Diastereomeric ratio
DFT	Density Functional Theory
DMF	Dimethylformamide
DOSY	Diffusion Ordered Spectroscopy
e.e.	enantiomeric excess
E _a [‡]	Activation energy
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
EtOAc	Ethyl acetate
Fe	Iron
FWHM	Full-Width Half-Maximum
h	hour
HAT	Hydrogen Atom Transfer
Hz	Hertz
IR	Infrared
k	reaction rate constant
k'	Boltzmann constant
KIE	Kinetic Isotope Effect
k _{obs}	observed reaction rate constant
m (nmr)	multiplet
MeOH	Methanol
MM	Molecular Mechanics
MOF	Metal Organic Framework
MS	Mass Spectrometry
Ni	Nickel

NMR	Nuclear Magnetic Resonance
N(Tf) ₂	Triflimide, bis(trifluoromethanesulfonyl)imide
OTf	Triflate, trifluoromethanesulfonate
PCET	Proton Coupled Electron Transfer
Pd	Palladium
por	Porphyrin
ppm	Parts per million
R	Universal gas constant
s (nmr)	singlet
T	temperature
t (nmr)	triplet
TAPP	5,10,15,20-tetrakis(4-aminophenyl)porphyrin
TMePyP	5,10,15,20-tetrakis(4- <i>N</i> -methylpyridyl)porphyrin
TMP	5,10,15,20-tetramesitylporphyrin
TOF	Turnover Frequency
TON	Turnover Number
TPF ₂₀ P	5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin
TPP	5,10,15,20-tetraphenylporphyrin
TPPS	5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin
TPyP	5,10,15,20-Tetra(4-pyridyl)porphyrin
UHR-ESI-ToF	Ultra High Resolution-Electron Spray Ionisation-Time of Flight
UV	Ultraviolet
vis	visible
XAS	X-ray Absorbtion Spectroscopy
XRD	X-ray diffraction
Zn	Zinc
ZPE	Zero Point Energy
ΔG^\ddagger	Gibbs free energy of activation
ΔH^\ddagger	Enthalpy of activation
ΔS^\ddagger	Entropy of activation

List of publications

Nitrene-radical approach to Saturated Heterocycles; Cobalt Porphyrin Catalyzed Intramolecular Ring-Closing C–H Amination of Aliphatic Azides.

P. F. Kuijpers,^{1,4} M. J. Tiekink,¹ W. B. Breukelaar,¹ D. L. J. Broere,¹ N. P. van Leest,¹ J. I. van der Vlugt,⁴ J. N. H. Reek,⁴ B. de Bruin,^{4,6} Submitted

Catalytic Synthesis of N-Heterocycles via Direct C(sp³)-H Amination using an Air-stable Iron(III) Species with a Redox-Active Ligand.

B. Bagh,^{1,4} D. L. J. Broere,⁵ V. Sinha,⁵ **P. F. Kuijpers**,¹ B. de Bruin,⁴ S. Demeshko,⁷ M. A. Siegler,⁸ J. I. van der Vlugt,^{4,6} In preparation

A Self-Assembled Molecular Cage for Substrate-Selective Epoxidation Reactions in Aqueous Media.

P. F. Kuijpers,^{1,4} M. Otte,⁴ M. Dürr,⁹ I. Ivanović-Burmazović,⁹ J. N. H. Reek,⁴ B. de Bruin,^{4,6} *ACS Catal.* **2016**, *6*, 3106–3112.

Encapsulated Cobalt–Porphyrin as a Catalyst for Size-Selective Radical-type Cyclopropanation Reactions.

M. Otte,^{1,4} **P. F. Kuijpers**,^{1,4} O. Troeppner,⁹ I. Ivanović-Burmazović,⁹ J. N. H. Reek,⁴ B. de Bruin,^{4,6} *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 4880–4884.

Encapsulation of Metalloporphyrins in a Self-Assembled Cubic M8L6 Cage: A New Molecular Flask for Cobalt–Porphyrin-Catalysed Radical-Type Reactions.

M. Otte,^{1,4} **P. F. Kuijpers**,^{1,4} O. Troeppner,⁹ I. Ivanović-Burmazović,⁹ J. N. H. Reek,⁴ B. de Bruin,^{4,6} *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10170–10178.

-
- ¹ Experimental work
 - ² Data interpretation
 - ³ Manuscript preparation
 - ⁴ Conceptual ideas and suggestions
 - ⁵ DFT calculations
 - ⁶ Project supervision
 - ⁷ SQUID measurements
 - ⁸ XRD analysis
 - ⁹ Mass analysis

Acknowledgements / Dankwoord

Finally, the most read and discussed part of my thesis. It took me a little over four years to complete the work described in this thesis and many others contributed to make sure it was possible to finish this work at all. Now, it is my privilege to thank all of you and I would like to still spend a few words on several people in particular.

Iedereen heeft op zijn of haar eigen manier bijgedragen aan het totstandkomen van mijn thesis. Ik heb ongelooflijk veel geleerd en ben gegroeid zowel persoonlijk als professioneel. Allereerst wil ik beginnen met het bedanken van mijn promotor en begeleider **Bas**. Dankzij jou was ik in staat om in oktober 2012 te starten met mijn promotie onderzoek. Jij, toen nog net geen professor, had een beurs binnengehaald voor een interessant nieuw onderzoek waaraan ik kon beginnen. In ons eerste gesprek kwam ik al snel achter jouw radicale kijk op chemie en katalyze. Het contact was direct goed en ik heb in de loop der jaren veel van je geleerd over radicaal chemie, kinetiek, organisch en anorganische synthese en zo nog vele andere onderwerpen. Alleen die berekeningen moest je toch nog voor me blijven doen want hoewel ik wel eens geprobeerd heb om me erin te verdiepen is het me nooit gelukt om er iets zinnigs uit te krijgen. Gelukkig was jij daarin een expert en kon ik voor de benodigde berekeningen altijd even bij je aankloppen, regelmatig kreeg ik de kans niet eens om erover te beginnen want dan vertelde jij al de eerste ‘preliminary’ results van de berekeningen die je al lang gestart was. Daarnaast was je deur altijd open voor een chemische vraag, gesprek over de toekomst of een discussie over wat dan ook. Vervolgens wil ik ook mijn tweede promotor **Joost** bedanken. Jij gaf me altijd een extra kritische kijk op mijn werk. Dit heeft er meer dan eens toe geleid dat ik mijn hele poster, presentatie of artikel ging veranderen. Hier ben ik je echter alleen maar dankbaar voor, want hierdoor werd het altijd duidelijker, leesbaarder en overzichtelijker. Daarnaast kon ik altijd bij je aankloppen voor nieuwe inzichten in de supramoleculaire wereld en de ideeën voor hoe we hier nog meer uit konden halen.

Vervolgens wil ik graag alle leden van mijn commissie bedanken die de tijd hebben genomen om mijn thesis kritisch te beoordelen. **Jarl Ivar**, bedankt voor je suggesties in mini-meetings en bij projecten waar jij of je studenten bij betrokken waren. Ook mijn spelling laat nog af en toe wat te wensen over maar dat lag zeker niet aan jou. **Bert**, ik heb erg veel van je geleerd in Utrecht en wil je daar nogmaals voor bedanken. Mijn eerste stapjes als organisch en homogeen katalyticus deed ik in jouw groep. **Jan**, bedankt voor het beantwoorden van al mijn vragen gerelateerd aan organische chemie.

Als een synthese mislukte had jij altijd nog wel een handjevol mogelijke strategieën paraat die we konden proberen. **Roeland**, als expert op het gebied van supramoleculaire chemie ben ik je erg dankbaar dat je in mijn commissie wilt plaatsnemen. **Gerard**, jouw werk aan biologisch geïnspireerde systemen is enorm belangrijk voor dit onderzoeksgebied en ik ben je daarom dankbaar dat ook jij bereid was om plaats te nemen in mijn commissie. Finally **Tati**, as a specialist on C-H activation chemistry I also greatly value your contribution in my PhD committee.

Dan mijn Paranimfen **Kees** en **Lukas**. **Kees**, ik ken je al (bijna) heel mijn leven en we lijken misschien toch echt een beetje op elkaar. dezelfde droge humor, voorliefde voor rugby, bètawetenschappen enz. enz. Ondanks dat de chemische kant misschien niet je expertise heeft, ben je gelukkig in je PhD me toch een beetje tegemoet gekomen. Hoewel je nu een enorm drukke tijd hebt met je eigen PhD wilde je toch graag mijn paranimf zijn. Iets waarvoor ik je enorm dankbaar ben en ik wens je dan ook heel veel succes met het afmaken van je eigen thesis. **Lukas**, jou ken ik dan weer relatief kort maar zodra je ons kantoor binnenkwam was je altijd aanwezig. Voor wetenschappelijke, politieke, sportieve,... of eigenlijk iedere discussie was je wel in, ook al wist ik meestal al bij voorbaad dat jij niet ging toegeven. Ook in het lab konden we elkaar helpen bij ons gezamenlijk struikelblok van paarse smurrie die in de literatuur dan weer een porfyriene genoemd wordt. Daarnaast, in tegenstelling tot Kees, was je altijd in voor een bierje om de week nog eens goed te overdenken. Ook voor jou heel veel succes met het afsluiten van je PhD maar dat komt helemaal goed voor jullie beiden.

Matthias, sehr vielen dank für alles. You had many contributions to my research from the very first year of my PhD onwards. You allowed me to continue on your project and taught me many things in the lab which led to several very nice joined publications. Additionally you were always there for a laugh and a beer. I wish you the best of luck for your career in Germany and for your family.

Met name tijdens de laatste jaren van mijn PhD heb ik het geluk gehad om met vele verschillende studenten aan mijn projecten te mogen werken. **Ricardo**, als mijn eerste student had je het vaak niet makkelijk, zeker niet omdat de chemie ook al niet mee wilde werken. Ik wil je toch bedanken voor je inzet en wens je veel succes voor je toekomst. **Niels** en **Gijs**, ik hoop dat jullie nog iets meer van me hebben kunnen leren dan alleen kolommen. **Vera**, bedankt voor je ongekende doorzettingsvermogen om uit te zoeken wat er niet met onze katalyzator gedaan kon worden en waarom. **Martijn** en **Willem**, dankzij jullie inzet konden we het project afmaken en gaan publiceren.

Verder wil ik de technicians **Eric**, **Taasje**, **Fatna** en **Lidy** bedanken voor de ondersteuning van equipment, het bestellen van chemicaliën, het waarborgen van de veiligheid en alle zaken die op het eerste gezicht niet direct opvallen maar die noodzakelijk zijn voor het functioneren van een lab. Ook **Ed**, **Dorette** en **Jan-Meine** bedankt voor alle ondersteuning op het gebied van massa en NMR spectroscopie.

Al mijn behulpzame, lieve, kritische collega's die in de loop der jaren bij HomKat zijn geweest verdienen natuurlijk een eervolle vermelding. Allereerst het kantoor E1.12. In de loop der tijd zijn een aantal mij voorgegaan en zijn nieuwe gezichten ervoor in de plaats gekomen. Many thanks to you **Rafa** for helping me out in the lab and with all the helpful suggestions. **Yasemin**, **Pawel** and **Juju** thanks for the motivating environment to work in. **Xiaouwu** for the Chinese wine and endless discussions. **Qiqiang** for the best leaving party! **Pim** voor altijd die gezelligheid (ook als niemand er eigenlijk zin in had :P) Ook hoop ik dat je nieuwste traditie nog lang aan de muur zal schitteren. **Arnoud**, **Bin** and **Charles** good luck on your cages. Ons lab was beroemd (berucht?) voor de muziek maar iedereen was altijd bereid om me een handje te helpen. Bedankt InCatT, **Sander** voor de meest bizarre anekdotes en goede tips. **Zohar**, bedankt voor de discussies over de rommel en muziek. Uiteindelijk mis ik die muziek nu toch. **Lidy**, dankzij jou ken ik nu heel wat trucs die het leven op het lab gemakkelijker maken. **Remco**, bedankt voor je nuchtere blik en de ondersteuning als labchiefduo. **Juju**, thanks for your great music everywhere! **Sandra Nutella**, thanks for endless discussions, help and suggestions and laughter. **Andrei**, good luck on finishing your PhD, I enjoyed our collaboration and discussions about what to do when the PhD life is over.

Daarnaast hebben alle anderen bij HomKat me enorm geholpen. Vandaar wil ik hen dus ook allemaal bedanken (in willekeurige volgorde). **Stefan** (ik begin scooter echt leuk te vinden). **Danny**, Thanks voor de feestjes die me de rest van mijn leven achtervolgen. **Tinus**, Succes in het hoge noorden. Dat biertje kom ik zeker nog eens ophalen. **Anne** en **Colet**, als dynamisch duo toch eigenlijk niet los te zien. Bedankt voor de leuke tijd in Camerino, en de gezelligheid bij de koffietafel (zowel voor koffie als tijdens een van de vele borrels). **Raoul**, succes met je onoplosbare chemie! (ook al is het nu geen probleem meer voor je). **Valentinos**, enjoy your porphyrins! **Klaas**, succes met je azides, hopelijk gaat het publiceren wat makkelijker dan bij ons gezamenlijk paper. **Kaj**, als studentje op het lab maar nu ook gewoon je eigen onderzoek opzetten. Succes, als het makkelijk was geweest had iemand het al gedaan. **Shautau**, bedankt voor alles (your Dutch is probably already sufficient to understand it). **Mona**, Thanks for all the parties, with as a highlight your wedding. Good luck on finishing your PhD as well.

Christophe, ik ben blij dat ik jou niet tegenkom op het rugbyveld. Bedankt voor je expertise van de EPR. **Fenna** en **Riccardo**, succes met de laatste loodjes! **Bid**, thanks for the nice collaboration on our paper. **Braja** and **Vivek** thanks for your contributions to our book chapter. **Wojciech** and **Tidido** Thanks for all your input during minimeetings and discussions. De nieuwste PhDs, **Tessel**, **Marianne** en **Joeri** succes met jullie promotietraject. **Simon**, thanks for all the laughter and your porphyrin knowledge. **Sergio**, good luck on your cages and your future outside of HomKat.

Ook alle voormalig HomKatters bedankt voor de karakteristieke HomKat sfeer. **Sandra**, **Linda**, **Vincent**, **Esther**, **Bart** en **Sander O** bedankt voor de gezellige tijd bij Homkat. **René** and **Avi** thanks for your help with porphyrins. **Annemarie**, bedankt voor het organiseren van een “Bas reunie”. Many thanks to **Fred**, **Sofia**, **Yann**, **Alma**, **Zhou**, **Pauline**, **Andrea**, **Marc**, **Saeed**, **Ping**, **Nicole**, **Dennis**, **Nanda** and all the others, including students, who were a part of HomKat in the past or present.

Ook de collega's van beneden horen natuurlijk eigenlijk gewoon bij de groep. **Kees**, **Moniek**, **Ties**, **Joen**, **David**, **Bas**, **JP**, **Michelle** en uit het verleden natuurlijk ook **Soraya** en **Ruben**. Bedankt voor de gezelligheid en discussies. Ook de dame en heren van ons worstcomitee enorm bedankt voor jullie gelach en discussie tijdens mijn masterthesis en daarna. **Jacco**, **Jop** (wanneer is de volgende vergadering?) en **Christine** enorm bedankt! **Gerard Verzijl**, enorm bedankt voor het kijkje in de industriële kant van de chemie en alles wat je me daarbij hebt kunnen leren. Heel veel succes met het achtervolgen van jouw nieuwe doelen.

Ward en **Nico**, samen zijn we door de scheikunde studie gevlogen en dankzij jullie (en natuurlijk ook door **Reinder**, **Jan-Willem** en **Glenn**) heb ik een geweldige tijd gehad op de marnixlaan. We zijn allerlei feestjes afgegaan waar we ons goed hebben misdragen. **Ward**, jij bent me al voor gegaan door je PhD al in september af te ronden. Heel veel succes in Delft en voor de toekomst. **Nico**, jij was altijd in voor een praatje en hebt gelukkig via een kleine omweg je plek gevonden tussen de chemie, bedrijfsleven en het knutselen in. Samen werden we nogal eens bestempeld als getrouwd stel en praten we een mengelmoes van twents en brabands maar ja, da hej mangs. Mannen iedere keer als we weer samen op een plek zijn is het alsof we nog steeds samen in het krot op de marnixlaan wonen. Bedankt voor de geweldige tijd en we zien elkaar snel!

Mijn eerste stapjes in de scheikunde zijn gedaan op de middelbare school. Waar ik het geluk had een stelletje idioten tegen te komen die vaak nog gekker waren dan ik. Tha Gang was geboren. Met acht man sterk konden wij de middelbare school wel aan om na de lessen gezamenlijk bolletjes worst of pizza te eten. Na de middelbare school gingen we ieder onze eigen weg (nou ja, ik ging naar utrecht jullie allemaal naar eindhoven...) maar bleven we een hechte vriendengroep. Met kampeervakanties, skireisjes, bokbierborrels, LAN parties, nieuwjaar, de eerste bruiloft en al het andere zag ik jullie en discuseerden we over alles of eigenlijk nog liever over niets. **Kees**, ook hier heb jij weer een plekje en wil ik je ook in deze context nog eens bedanken. **Olaf**, jij en ik gaan al terug naar de basisschool. Ik vind het nog steeds fantastisch hoe jij al je energie in tennis kwijt kunt en nog steeds altijd tijd hebt om er eigenlijk altijd bij te zijn. Niet in de laatste plaats omdat bij jou thuis toch de vaste uitvalsbasis gevestigd was. Succes met je carrière en die eerste baan. Dat komt vast helemaal goed! **Jeroen**, jij ging als eerste de arbeidsmarkt op en bent daar goed op je plaats. Veel van de mooiste gang belevingen zijn door jou geïnitieerd en tot een succes geworden. Keep up the good work! **Nick**, jij bent de oudste en loopt inmiddels eindelijk voorop als getrouwd man met je eigen huisje. Bedankt voor alle impulsieve gekkigheid en enthousiasme. **Eelco**, ook jij besloot voor een PhD verder te gaan en doet dit uitmuntend. Daarnaast ben je fanatiek ultimate frisbeer waar je nog wat overtollige energie in kwijtkunt. Maak je niet te druk over je PhD, als ik zo hoor wat je nu al bereikt hebt komt dat helemaal in orde. **Huub**, onze professor van de groep ondanks dat jij niet ging voor je doctoraat. Jij en Nick zijn een dynamisch duo waaruit de meest bizarre ideeën tevoorschijn komen. De rol van monpetitchat was/is je op het lijf geschreven. **J²oey**, met jouw nuchtere opmerkingen en geweldige humor ben je onmisbaar voor de groep. Jij wist als geen ander iedereen in lachen te laten uitbarsten en te bespreken waar het nu echt op stond. Bedankt dat jij gewoon durft te zeggen waar het op staat zodat het voor iedereen duidelijk is. Tegenwoordig horen er natuurlijk ook de nodige dames bij de groep. **Melissa, Yvonne, Eveline, Marieke, Floor** en **Vera**, bedankt dat jullie de mannen een beetje in het gareel houden en de verschillende feestjes en borrels alleen maar mooier maken. Bedankt allemaal dat jullie er altijd voor me zijn geweest en (hopelijk) zullen blijven zijn!

Natuurlijk heb ik ook erg veel hulp gekregen die eigenlijk niets met scheikunde te maken had. Als het eens een dag niet lukte, of ik helemaal moe was van de literatuur in duiken kon ik gelukkig 's avonds en in het weekend lekker alle overtollige energie kwijt op de groene weide van Olympos bij de **USRS**. Daarnaast was er altijd wel iemand van de society beschikbaar voor een gele aquarius met prik, een goudgele pretcilinder of de

specialere gerstenat om het leven eens goed te overdenken of gewoon tot in de kleinste uurtjes nog kleinere problemen op te lossen. Also many thanks to the non-dutch members of our society! Naast de USRS moet ik ook de mannen (en vrouwen) van de **Vets** bedanken. Ook zij waren altijd in voor een praatje of een biertje om over rugby of de toekomst te praten (misschien kom ik inderdaad nog wel eens terug).

Vera, ondanks dat je eigenlijk niet genoemd wilde worden kon ik het niet laten. Tussen rugby en de familie heb jij je plekje verdiend in dit dankwoord. Bedankt voor al je steun bij het afronden van mijn thesis ook al had je dit zelf niet altijd door. Jij hebt geen moment aan me getwijfeld wat ik enorm waardeer. Ook kan ik altijd met je lachen en krijgen we samen nooit genoeg van die ovale bal. 's Nachts naar huis gaan vanuit de kroeg of een feestje is nog wel lastig maar nooit een probleem. Bedankt!

Ook de familie **Kuijpers** en **Couwenberg** wil ik bedanken voor de interesse in wat ik nu eigenlijk doe en de altijd aanwezige gezelligheid. Met daarbij in het bijzonder natuurlijk ons eigen gezin. **Kees** had ik al genoemd maar daarnaast wil ik ook **Dirk** bedanken. We gingen niet altijd goed door een deur maar inmiddels is dat helemaal goed gekomen. Heel veel succes met het afronden van je studie en succes met je carrière in de toekomst, daarover heeft niemand thuis nog getwijfeld. **Bert**, van heel de familie en de rugby ben jij een van de weinige die in deze thesis verder komt dan dit dankwoord. Met plezier discusseer ik graag over onze gezamenlijke passie voor de chemie. Daarnaast blijf je waterpolo spelen op hoog niveau en vind je altijd nog meer dan genoeg tijd om even te informeren hoe het met me gaat. Ook jij heel erg bedankt! **Simone** en **Melissa** jullie horen er inmiddels helemaal bij. Ook jullie betrokkenheid en gezelligheid worden enorm gewaardeerd! **Papa**, Bedankt voor je nuchtere kijk en je goede adviezen. Vaak genoeg stond ik te kijken van jouw kennis en vermogen om goed te luisteren. Je wist eigenlijk altijd precies hoe het ging op de ranglijst van de rugby en wist in enkele woorden eigenlijk alles al te zeggen. Ook samen op de bouw heb ik enorm veel van je geleerd en heb ik een voorliefde voor klussen ontwikkeld. **Mama**, natuurlijk heb jij het slotwoord verdiend. Je bent altijd enorm geïnteresseerd in hoe het met me ging en wat er in me omging. Af en toe tot irritaties aan toe maar uiteindelijk heeft het me vaak toch geholpen. Ondanks dat je er weinig van begreep wat ik precies deed bleef je vragen hoe het nu was met het paper, de presentatie, mijn thesis of natuurlijk met mijzelf ging en wanneer ik nu weer eens mijn gezicht zou laten zien.

Al deze mensen en alle anderen: Bedankt voor alles!