

University of Groningen

## Vanadium and iron complexes for catalytic oxidation

Ligtenbarg, Alette Gerda Jeannet

**IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.**

*Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

*Publication date:*

2001

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

*Citation for published version (APA):*

Ligtenbarg, A. G. J. (2001). *Vanadium and iron complexes for catalytic oxidation*. s.n.

### Copyright

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

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

### Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

# Samenvatting

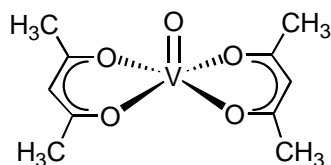
## Vanadium- en ijzercomplexen voor katalytische oxidatie

### Algemene achtergrond: vanadium

Vanadium werd in 1802 in Mexico ontdekt door Andres Manuel del Rio als bestanddeel van een mineraal. Een Frans chemicus was echter van mening dat het hier ging om onzuiver chroom, en de ontdekking werd daarom weer ingetrokken. Het element werd herontdekt in 1831 door de Zweedse chemicus Nils Gabriel Sefström in de overblijfselen van ijzererts uit Småland. Hij vernoemde het element naar de Noorse schoonheidsgodin Vanadis, omdat hij onder de indruk was van de prachtige kleuren van de vanadiumbevattende verbindingen. Vanadis is een andere naam voor Freyja, de Germaanse godin van schoonheid, jeugd en liefde. Vanadium komt voor in oxidatietoestanden variërend van -3 tot +5, uitgezonderd -2. De toestanden +4 en +5 zijn over het algemeen de meest stabiele vormen. Veel van deze verbindingen bevatten een of twee oxogroepen (zie figuur 1). Vanwege de  $d^1$ -configuratie van vanadium(IV)ionen, kunnen vanadium(IV)complexen gemakkelijk worden gekarakteriseerd met behulp van ESR-spectroscopie. Vanadium(V)complexen daarentegen hebben geen ESR-signaal, omdat de complexen door de  $d^0$ -toestand van het ion diamagnetisch zijn. Dat maakt ze uitermate geschikt voor analyse met behulp van NMR. Vooral  $^{51}\text{V}$ -NMR wordt vaak gebruikt voor de karakterisering, omdat de chemische verschuivingen erg beïnvloed worden door de coördinatieomgeving van het ion.

$\text{V(IV)} : d^1$

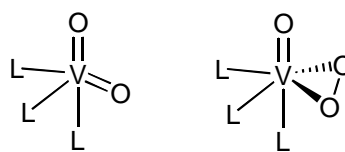
Vaak oxocomplexen, bijv.  $\text{VO}(\text{acac})_2$



oxovanadium(IV)

$\text{V(V)} : d^0$

Vaak oxo- of dioxocomplexen



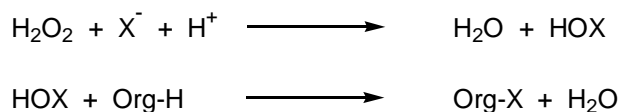
dioxovanadium(V)

oxoperoxovanadium(V)

**Figuur 1** Oxovanadium(IV)- en -(V)verbindingen (*acac* = acetylacetaat; *L* = ligand).

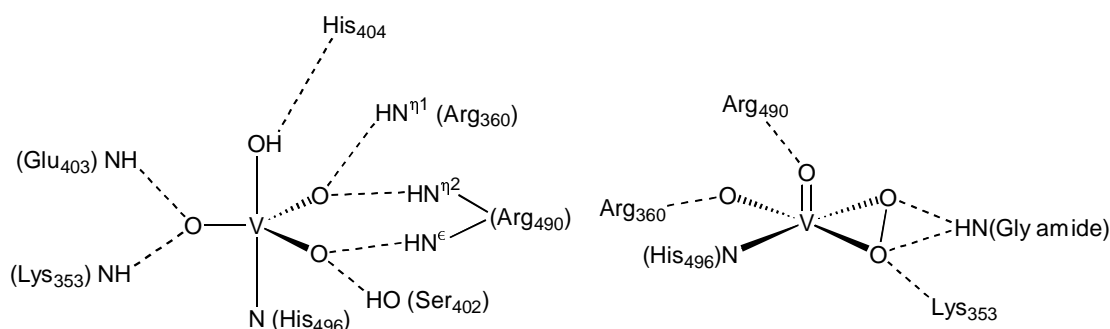
Vanadium maakt 0,014% uit van de aardkorst en is het op een na meest voorkomende overgangsmetaal in de oceanen (50 nM). In 1983 is een enzym ontdekt in bruine zeealgen dat vanadium bevat in zijn actieve centrum: vanadiumbroomperoxidase (V-BrPO). Haloperoxidasen zijn enzymen die de oxidatie van haliden naar hun overeenkomstige hypohalide zuren of naar andere twee-elektron geoxideerde intermediären zoals  $\text{OX}^-$ ,  $\text{X}_3^-$

of  $X^+$  katalyseren. In aanwezigheid van nucleofiele acceptoren worden gehalogeneerde verbindingen geproduceerd:



De naamgeving van deze enzymen is gebaseerd op het meest elektronegatieve halide dat door het enzym geoxideerd kan worden.

In 1996 is door Messerschmidt en Wever de kristalstructuur opgehelderd van een vanadiumchlorperoxidase (V-ClPO) dat werd geïsoleerd uit de schimmel *Curvularia inaequalis*. Hieruit bleek dat het enzym vanadaat ( $\text{VO}_3^-$ ) bevat in zijn actieve centrum. De zuurstofatomen vormen waterstofbruggen met verschillende aminozuurresiduen van de eiwitketen (zie figuur 2). De kristalstructuur van de peroxidevorm werd gepubliceerd in 1997. Om het mechanisme van de halogeneringsreacties beter te kunnen begrijpen zijn er met name veel functionele enzymmodellen voor V-BrPO ontwikkeld en bestudeerd.



**Figuur 2** Het actieve centrum van V-ClPO en de overeenkomstige peroxovorm.

Vanadium(v)ionen zijn in het algemeen erg geschikt voor het activeren van peroxiden en daarom worden vanadium(v)complexen ook gebruikt als katalysator in andere oxidatie-reacties. Enkele voorbeelden hiervan zijn sulfoxidaties, epoxidaties van alkenen en allylische alcoholen, hydroxyleringen van aromaten en alkanen en oxidaties van primaire of secundaire alcoholen tot hun overeenkomstige aldehyden en ketonen.

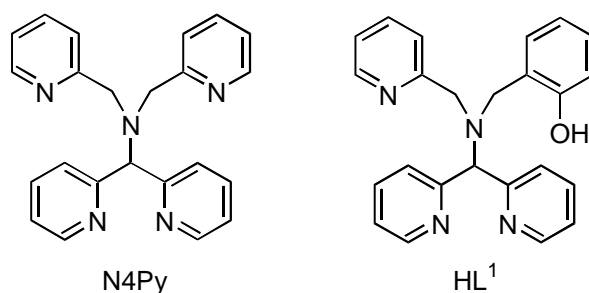
## Algemene achtergrond: ijzer

Ijzer is het meest voorkomende metaal na aluminium en maakt 6,2% uit van de aardkorst. De naam 'ijzer' is afgeleid van het Keltisch-Illyrische woord *isarno* (via het Gotische *eisarn* en het Middenduitse *isen*) en het symbool 'Fe' komt van het Latijnse *ferrum*. De meest voorkomende vormen van ijzer zijn de oxidatietoestanden +2 en +3. Veel ijzer(III)verbindingen hebben een sterke neiging om structuren met een zuurstofbrug erin

[(L)Fe-O-Fe(L)] te vormen. In de natuur zijn vele ijzerbevattende enzymen te vinden die zorgen voor bijvoorbeeld zuurstoftransport of zuurstofactivering.

## Doel van het onderzoek

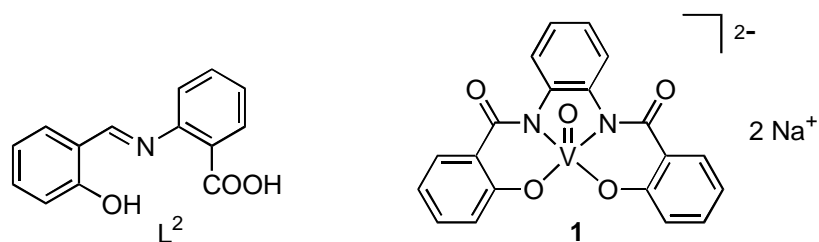
Het hoofddoel van het onderzoek dat beschreven is in dit proefschrift was het synthetiseren van nieuwe oxo- en dioxovanadiumverbindingen en het onderzoeken van hun katalytische eigenschappen in verschillende oxidatiereacties. Want hoewel in de literatuur vele syntheses van vanadium(IV)- en -(V)-verbindingen worden beschreven, zijn maar weinig complexen getest als oxidatiekatalysatoren. Een tweede doelstelling van het onderzoek was het bestuderen van de oxidatiechemie van ijzercomplexen die gebaseerd zijn op liganden afgeleid van N4Py (figuur 3). Het ijzer(II)complex van N4Py is een uitstekend enzymmodel gebleken en is al uitgebreid bestudeerd in onze groep. In dit proefschrift wordt o.a. een dinucleair ijzer(III)complex van een ligand waarbij een pyridinegroep is vervangen door een fenolgroep (HL<sup>1</sup>) uitgebreid beschreven.



**Figuur 3** Het N4Py-ligand en een derivaat hiervan (HL<sup>1</sup>).

## Vanadiumcomplexen en katalytische oxidatie

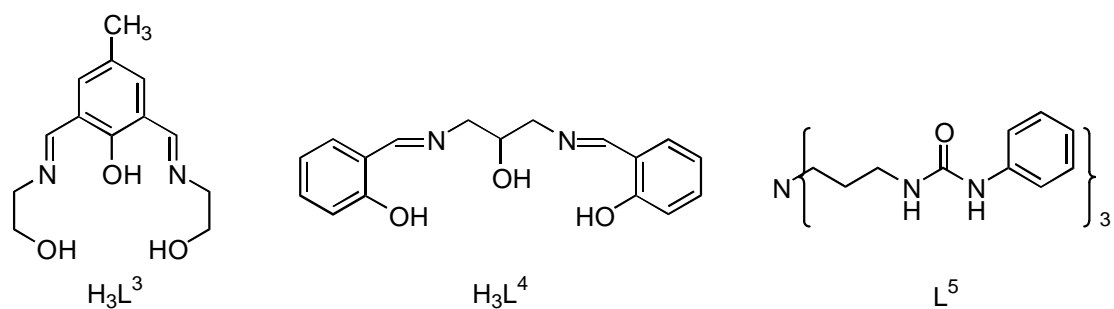
Veel aandacht is besteed aan het ontwikkelen van functionele modelsystemen voor vanadiumbroomperoxidase. Om deze goed te kunnen vergelijken met de beste, tot dusver uit de literatuur bekende, modelsystemen, werden de desbetreffende liganden, waaronder ook L<sup>2</sup> (zie figuur 4) en de vanadiumcomplexen gesynthetiseerd. Hierbij werd ontdekt dat L<sup>2</sup> in de vaste toestand voorkomt als een dimeer met een onverwachte structuur. De twee monomeren worden bijeengehouden door sterke waterstofbruggen. In hoofdstuk 2 wordt de uitgebreide karakterisering van deze verbinding vermeld. Er werd met behulp van <sup>1</sup>H-NMR-studies, IR- en UV-spectroscopie aangetoond dat dimerisatie alleen optreedt in de vaste fase en niet in oplossing. Kristallografische studies bij 130 K en 298 K toonden aan dat de structuur in de vaste toestand het best omschreven kan worden als een intermediair tussen een fenolimine en een quinoïd-tautomere vorm.



**Figuur 4** Imineligand  $L^2$  en vanadium(IV)complex **1**.

In hoofdstuk 3 worden de resultaten van de biomimetische bromeringsreactie, uitgevoerd met complex **1** (figuur 4) als katalysator, vermeld. De synthese van deze oxovanadium(IV)-diamidaatverbinding is bekend in de literatuur, maar complex **1** werd nooit toegepast als oxidatiekatalysator. Waterstofperoxide werd gebruikt als oxidator, trimethoxybenzeen (TMB) als substraat, en tetrabutylammoniumbromide als halidebron. Toevoeging van zuur was nodig om de reactie te laten verlopen. Het beste resultaat werd verkregen door 10 mM TMB, 10 mM  $H_2O_2$  en 8 mM HCl te gebruiken bij een katalysatorconcentratie van 0,25 mM. Na één uur was er 62% conversie naar het monogebromeerde product (TMBBr) bereikt. Zonder katalysator was dit slechts 18%. Hieruit bleek dat deze katalysator qua activiteit vergelijkbaar was met andere modelsystemen bekend uit de literatuur. Grondige NMR- en UV-Vis-studies toonden echter aan dat het ligand onder de zure condities snel dissocieert van het vanadiumion. De waargenomen katalyse wordt daarom hoogstwaarschijnlijk verzorgd door een niet-ligand-gebonden vanadiumreagens. Bovendien werd bewezen dat bijvoorbeeld het commercieel verkrijgbare  $VO(acac)_2$  bijna net zo actief is als de in de literatuur bestudeerde modelsystemen.

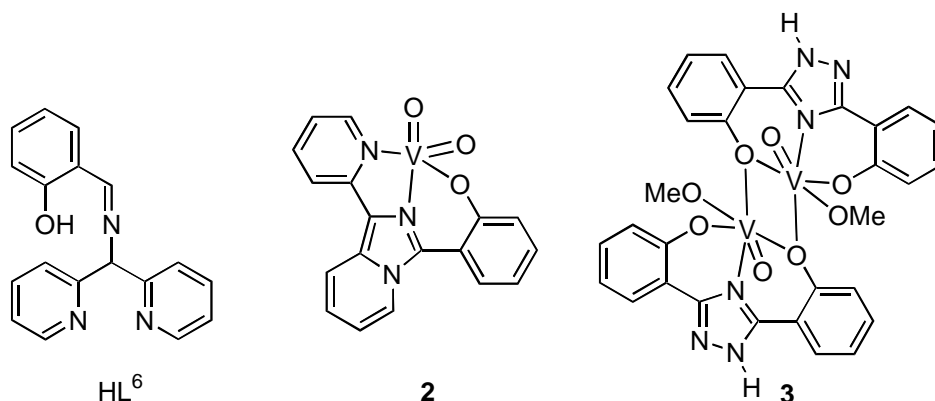
Zoals al eerder is aangegeven, zijn vanadiumcomplexen niet alleen geschikt als katalysatoren voor bromeringsreacties, maar ook voor een aantal andere oxidatiereacties, zoals epoxidaties, hydroxyleringen en sulfoxidaties. Omdat de coördinatieomgeving van het metaal in grote mate van invloed is op de eigenschappen ervan, wordt de keuze van het ligand erg belangrijk. In hoofdstuk 4 wordt daarom aandacht besteed aan het ontwerp en de synthese van nieuwe ligandsystemen voor vanadium. Enkele van de besproken liganden zijn weergegeven in figuur 5.



**Figuur 5** Enkele, voor complexatiestudies met vanadium gebruikte, liganden.

Een aantal liganden, waaronder  $H_3L^3$  en  $H_3L^4$ , werd ontworpen voor de complexatie van twee vanadiumionen. Uitgebreide complexatiestudies, waarbij oplosmiddelen, vanadiumreagentia en reactiecondities gevarieerd werden, leverden echter geen goed gedefinieerde complexen op. Het tweede deel van hoofdstuk 4 behandelt de pogingen om een structureel modelsysteem voor vanadiumbroomperoxidase (V-BrPO) te maken. Hiervoor werden liganden zoals  $L^5$  gebruikt (figuur 5). Binding van vanadaat ( $VO_3^-$ ) via waterstofbruggen aan de aanwezige ureumgroepen zou het actieve centrum van V-BrPO precies nabootsen, maar helaas kon complexatie niet worden aangetoond.

In hoofdstuk 5 wordt beschreven hoe een bis(pyridine)imine-ligand ( $HL^6$  in figuur 6) werd gebruikt voor de complexatie van vanadium. Een onverwachte oxidatieve ligandcyclisatie leidde tot de vorming van complex **2**. Dit dioxovanadium(v)complex, waarvan de röntgenstructuur werd bepaald, werd uitgebreid gekarakteriseerd met behulp van UV-Vis-spectroscopie,  $^1H$ - en  $^{51}V$ -NMR en elektro-spray-massaspectrometrie. Er wordt een mechanisme voor de ligandcyclisatie voorgesteld. Complex **2** werd getest als katalysator in the bromeringsreactie van TMB, maar er werd geen katalytische activiteit waargenomen.

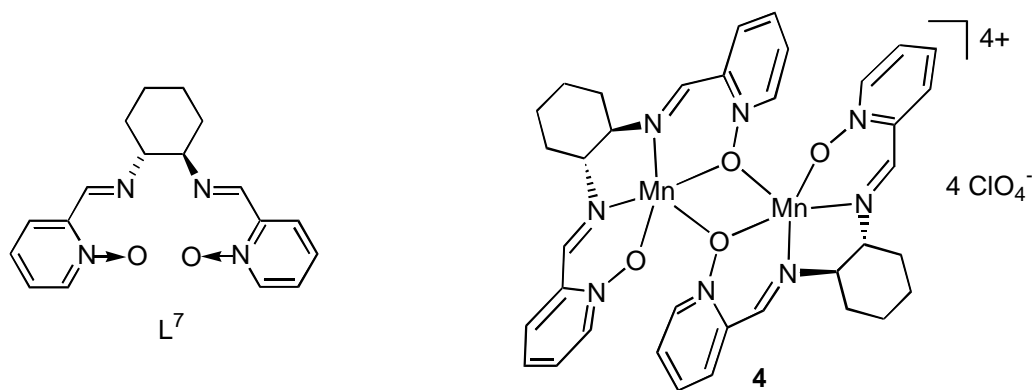


**Figuur 6** Bis(pyridine)imine-ligand  $HL^6$ , het door ligandcyclisatie gevormde vanadium(v)complex **2** en het op een triazoolligand gebaseerde dinucleaire vanadium(v)complex **3**.

Hoofdstuk 6 beschrijft de synthese en karakterisering van vanadiumtriazoolverbindingen. Een voorbeeld van een dergelijk complex is weergegeven in figuur 6 (**3**). Deze complexen werden getest als katalysator in de epoxidatie van kaneelalcohol en styreen. *Tert*-butylhydroperoxide (TBHP) of  $H_2O_2$  werd gebruikt als oxidator. De resultaten werden vergeleken met de gevonden data voor  $VO(acac)_2$ -gekatalyseerde reacties. Vooral voor **3** werden redelijke turnovergetallen gevonden in de epoxidatie van kaneelalcohol met TBHP, maar  $VO(acac)_2$  bleek een actievere katalysator.

In hoofdstuk 7 wordt de synthese van een aantal chirale liganden op basis van pyridine-*N*-oxide beschreven (zie bijvoorbeeld  $L^7$  in figuur 7). Het doel was om de overeenkomstige vanadiumcomplexen te gebruiken als katalysatoren bij de asymmetrische sulfoxidatie of epoxidatie van allylische alcoholen. Helaas leidden de vele pogingen tot complexatie met vanadium niet tot goed gedefinieerde complexen. Daarentegen is er wel een bijzonder,

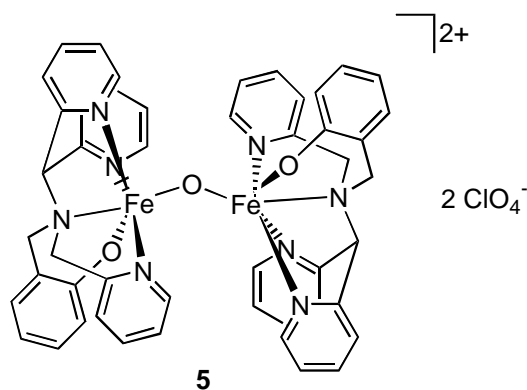
oranjegekleurd, chiraal dinucleair mangaan(II)complex gemaakt op basis van het 'salen'-verwante pyridine-*N*-oxide ligand L<sup>7</sup>. In de röntgenstructuur van **4** is te zien dat een van de pyridine-*N*-oxide-groepen van het ligand een brug vormt tussen de twee mangaanionen. Verder zijn twee perchloraationen gebonden aan mangaan, terwijl de andere twee niet-coördinerend zijn. Spectro-elektrochemische metingen, uitgevoerd met **4**, worden uitvoerig beschreven. Bovendien werd het complex getest in de epoxidatiereactie van styreen met H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Helaas werd er geen epoxide gevormd.



**Figuur 7** Een chiraal 'salen'-verwant pyridine-*N*-oxide-ligand en het overeenkomstige mangaan(II)complex **4**.

## Ijzercomplexen en katalytische oxidatie

In hoofdstuk 8 wordt het gebruik van het pentadentaatligand HL<sup>1</sup> (zie figuur 3) voor de complexatie van ijzer beschreven. Met dit ligand werd een  $\mu$ -oxo-dinucleair ijzer(III)complex gevormd (zie **5** in figuur 8).



**Figuur 8** Het op HL<sup>1</sup> gebaseerde  $\mu$ -oxo-di-ijzer(III)complex.

Dit complex bleek in staat om snel en selectief primaire en secundaire alcoholen te oxideren tot de overeenkomstige aldehyden en ketonen met behulp van H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Er werd gevonden dat toevoeging van één equivalent trifluorsulfonzuur (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H) een dramatische reactieversnelling tot gevolg had. Bij de oxidatie van benzylalcohol bijvoorbeeld, werden

onder normale condities 50 turnovers naar benzaldehyde verkregen na 75 minuten. Ditzelfde aantal werd daarentegen bij toevoeging van 1 equivalent  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  al na 15 minuten verkregen. Overoxidatie van benzaldehyde naar benzoëzuur werd in beide gevallen nauwelijks waargenomen.

Met verbinding **5** werden spectro-elektrochemische metingen uitgevoerd. De resultaten werden vergeleken met die van andere, aan N4Py (figuur 3) gerelateerde, verbindingen.

## Conclusies

Zoals hierboven is aangegeven, was het doel van dit onderzoek de synthese van nieuwe vanadiumcomplexen en het onderzoeken van hun katalytische eigenschappen. De conclusie luidt dat er inderdaad een aantal interessante, nieuwe oxo- en dioxovanadiumverbindingen gesynthetiseerd en uitgebreid gekarakteriseerd zijn. Deze complexen werden getest als katalysator in biomimetische bromeringsreacties en in epoxidaties met TBHP of  $\text{H}_2\text{O}_2$  als oxidator. Vaak werden redelijke turnovergetallen gevonden, maar er is gebleken dat het commercieel verkrijgbare  $\text{VO}(\text{acac})_2$  vaak een even goede en soms zelfs betere katalysator is.

Het tweede deel van dit proefschrift beschrijft de synthese en karakterisering van verschillende nieuwe ijzer(III)complexen. Vooral de katalytische eigenschappen van een dinucleair  $\mu$ -oxo-ijzer(III)complex werden uitgebreid onderzocht. Hieruit bleek dat dit complex een prima katalysator is voor de snelle en selectieve oxidatie van primaire en secundaire alcoholen met behulp van  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



