

University of Groningen

Bimetallic oxidation catalysts

Gelling, Onko Jan

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:

1990

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

Citation for published version (APA):

Gelling, O. J. (1990). *Bimetallic oxidation catalysts*. [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.

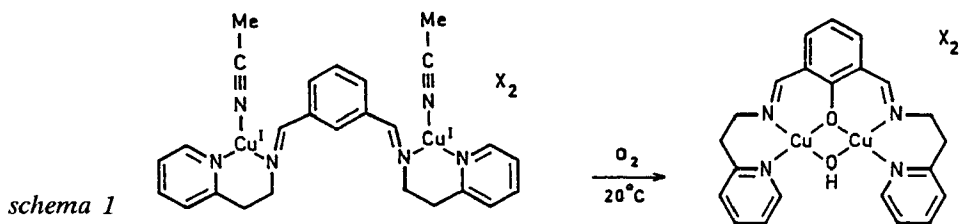
Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

SAMENVATTING

Tot nu toe zijn slechts een beperkt aantal methoden ontwikkeld om zuurstof te gebruiken in een direct proces om belangrijke chemische verbindingen zoals alcoholen of epoxiden te vormen. Slechts een gering aantal metaalcomplexen is in staat zuurstof te binden en te activeren om chemische reacties te bewerkstelligen. Nieuwe ontwikkelingen in de synthese van organische liganden die in staat zijn meerdere metalen te binden en nieuwe inzichten in het verloop van oxidatiereacties met zuurstof in biologische systemen vormen de achtergrond van dit onderzoek. Dit proefschrift beschrijft de synthese, de karakterisatie en de bestudering van de activiteit van nieuwe bimetallische oxidatiekatalysatoren die in staat zijn specifieke chemische conversies met moleculaire zuurstof of mono-zuurstof donoren te bewerkstelligen.

Hoofdstuk 1 begint met een kort overzicht van de mogelijke manieren van zuurstofbinding en activering aan organometaal complexen. Tevens wordt een aantal voorbeelden en de voor- en nadelen van het gebruik van bimetallische katalysatoren in oxidatie reacties besproken.

Hoofdstuk 2 beschrijft de synthese van een nieuw ligandsysteem dat in staat is twee koper(I) ionen te binden. Het bijzondere van dit bis-koper(I) complex is dat beide koper(I) ionen door "slechts" 3 stikstofatomen omringd worden. Dit is het eerste voorbeeld van een bis-koper(I) complex dat zowel bidentaat als monodentaat liganden bevat. Wanneer dit complex geoxideerd wordt met moleculaire zuurstof, blijkt onverwacht een specifieke areen-hydroxylering van het ligand op te treden (schema 1). Deze reactiviteit is te vergelijken met de reactiviteit van bis-koper



bevattende enzymen zoals tyrosinase die in staat zijn externe substraten te hydroxyleren met moleculaire zuurstof.

Het mechanisme van deze bijzondere hydroxyleringsreactie wordt aan een nader onderzoek onderworpen in hoofdstuk 3. Hiervoor werden analoge liganden, met een broom en een methoxy substituent op het reactieve koolstof centrum, gesynthetiseerd. De bis-koper(I) complexen hiervan afgeleid gaven een oxidatieve dehalogenerings- respectievelijk een oxidatieve demethoxyleringsreactie te zien wanneer zij met moleculaire zuurstof reageerden. Deze unieke demethoxyleringsreactie werd nader onderzocht m.b.v. een ^{18}O gelabelled ligand, $^{18}\text{O}_2$ en CD_3OD . Door deze labellings experimenten werd inzicht verkregen in de aard van de intermediaren die in deze reactie voorkomen. Het bleek dat een nucleofiel peroxy-di-koper(II) complex waarschijnlijk als intermediair optreedt. Dit is in tegenstelling met het in de literatuur geponeerde electrofiele peroxy-di-koper(II) deeltje dat voorgesteld wordt als een belangrijk intermediair in een soortgelijke reactie. Bij pogingen om het met een methoxy groep gesubstitueerde bis-koper(I) complex kristallijn te verkrijgen werd onverwacht een coordinatiepolymeer verkregen dat een bijzondere helixstructuur vormde.

Aangezien de in hoofdstukken 2 en 3 beschreven kopercomplexen alleen zichzelf intern oxideerden werd vervolgens getracht een alternatief complex te maken dat in staat is externe substraten te oxideren. In hoofdstuk 4 wordt derhalve de synthese van een ligand beschreven waarin een hydrochinon eenheid is ingebouwd. Het bis-koper(II) complex hiervan afgeleid moet als katalysator voor externe substraatoxidatie fungeren. Het hydrochinon ligand wordt hierbij als electronoverdrachtsmiddel van externe reductoren naar de koper(II) centra gebruikt. Het bis-koper(II) complex van dit ligand bleek echter onverwacht stabiel. Een hydrochinon gebrugd bis-koper(II) complex kon worden geïsoleerd en gekarakteriseerd. Dit is het eerste voorbeeld van een stabiel hydrochinon gebrugd bis-koper(II) complex. Alhoewel de interne electronoverdracht niet plaats vond, bleek dit complex wel een goede katalysator voor de oxidatie van externe hydrochinsonen en α -hydroxyketonen m.b.v. zuurstof te zijn.

Het bleek echter niet mogelijk met deze bis-koper(II) complexen katalytisch zuurstof over te dragen op externe organische substraten, zodat besloten werd op een ander metaal over te gaan. Recent is gevonden dat mononucleaire Ni(II) complexen in staat zijn olefinen te epoxideren met zuurstofdonoren zoals natriumhypochloriet en iodossylbenzeen. Als mogelijk actieve katalysator in deze reacties wordt een dinucleair-nikkel complex voorgesteld. Verder is de epoxidatiereactie interessant, omdat in 1 stap twee nieuwe chirale centra worden gecreëerd. In hoofdstuk 5 wordt daarom de synthese en karakterisatie van nieuwe chirale bis-nikkel(II) complexen beschreven. Deze chirale bis-nikkel(II) complexen werden onderzocht op hun katalytische activiteit in epoxidatiereacties van arylalkenen m.b.v. NaOCl en t-BuOOH. Zij bleken actief te zijn in deze epoxidatiereacties, echter zonder enige inductie in de epoxides tot stand te brengen. Dit zijn de eerste (chirale) bis-nikkel(II) complexen die onderzocht zijn op hun katalytische activiteit in epoxidatiereacties. Het gebruik van t-BuOOH als oxidant in combinatie met nikkelkatalysatoren is uniek.

Tenslotte worden in hoofdstuk 6 enige modificaties van deze chirale bis Ni(II) complexen beschreven teneinde de reactiviteit en stereoselectiviteit in de epoxidatiereacties gunstig te beïnvloeden. De verschillende bis-Ni(II) complexen werden electrochemisch onderzocht m.b.v. cyclische voltammetrie op hun stabiliteit in de geoxideerde toestand. Tot nu toe werd er echter nog geen duidelijke verbetering in de selectiviteit en reactiviteit in epoxidatiereacties, met behulp van deze dinucleaire nikkel(II) complexen, gevonden.