

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).

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.

Vanadium and Iron Complexes for Catalytic Oxidation

Alette Ligtenbarg

Cover picture: The goddess Vanadis, provided by
prof. dr. L. Pettersson, Umeå University, Sweden.

This research project was financially supported by
the Unilever Research Laboratory, Vlaardingen.

RIJKSUNIVERSITEIT GRONINGEN

Vanadium and Iron Complexes for Catalytic Oxidation

PROEFSCHRIFT

ter verkrijging van het doctoraat in de
Wiskunde en Natuurwetenschappen
aan de Rijksuniversiteit Groningen
op gezag van de
Rector Magnificus, dr. D.F.J. Bosscher,
in het openbaar te verdedigen op
vrijdag 1 juni 2001
om 16.00 uur

door

Alette Gerda Jeannet Ligtenbarg

geboren op 19 maart 1974
te Groningen

Promotor: Prof. dr. B.L. Feringa

Referent: Dr. R. Hage

Beoordelingscommissie:

Prof. dr. J.G. de Vries

Prof. dr. A.M. van Leusen

Prof. dr. A.W. Gal

ISBN 90-367-1413-3

Voorwoord

Een groot aantal mensen heeft in meer of mindere mate een bijdrage geleverd aan de totstandkoming van dit proefschrift. In dit voorwoord wil ik dan ook al die personen hartelijk bedanken. Een aantal van hen wil ik echter met name noemen.

Allereerst wil ik mijn promotor prof. dr. Ben Feringa bedanken voor de mogelijkheid om in zijn groep dit promotieonderzoek uit te voeren, voor de vrijheid die ik heb gekregen en voor het in mij gestelde vertrouwen. Dr. Ronald Hage van Unilever Research wil ik niet alleen bedanken voor het schrijven van dit onderzoeksvorstel, maar ook voor zijn ontelbare waardevolle suggesties, hulp en enthousiasme.

De leden van de beoordelingscommissie, prof. dr. J.G. de Vries, prof. dr. A.M. van Leusen, en prof. dr. A.W. Gal wil ik bedanken voor de kritische correctie van het manuscript. Ook dr. Adri Minnaard, die als extra lid van de beoordelingscommissie fungeerde, ben ik veel dank verschuldigd voor de zeer vlotte en grondige correctie van de hoofdstukken.

De (ex-)leden van de oxidatiesubgroep ben ik erkentelijk voor de vele nuttige discussies. Vooral aan Gerard Roelfes en René La Crois heb ik heel veel te danken. Zij stonden altijd voor mij klaar met tips en adviezen en waren zeer royaal met het 'uitlenen' van hun liganden. Hartelijk dank hiervoor!

Dr. František Hartl en Taasje Mahabiersing (Universiteit van Amsterdam) hebben mij de mogelijkheid geboden in hun groep cyclovoltammetrische en spectro-elektrochemische metingen te doen. Ik wil hen hierbij bedanken voor hun hulp en gastvrijheid. Dr. E. Bill, dr. E. Bothe and especially dr. T. Weyhermüller (Max-Planck Institut für Strahlenchemie in Mülheim (Ruhr), Germany) are kindly acknowledged for performing the EPR, magnetic susceptibility, coulometry, and spectro-electrochemical measurements described in chapter 7. Prof. dr. J.G. Vos (Dublin University, Ierland) wil ik bedanken voor het beschikbaar stellen van een triazoolligand, dat geschikt bleek voor complexatie met vanadium (zie hoofdstuk 6). Peter Oosting ben ik zeer erkentelijk voor zijn bijdragen aan hoofdstuk 8. Zijn hoofdvakonderzoek heeft als uitgangspunt gediend voor de verdere bestudering van μ -oxo-ijzer(III)-verbindingen. Maaïke de Loos wil ik hartelijk bedanken voor de prettige samenwerking op het gebied van de triureumverbindingen beschreven in hoofdstuk 4.

Margot Jeronimus-Strating en dr. Andries Bruins hebben in de loop der jaren vele elektro-spray-massaspectra voor mij opgenomen en helpen interpreteren. Ik wil hen dan ook hartelijk bedanken voor hun inspanningen. Dit geldt ook voor Marc van Gelder en Marinus Suijkerbuijck, die hebben geassisteerd bij de vele GC-analyses. Jan Ebels, Harm Draaijer en Jannes Hommes wil ik bedanken voor de elementanalyses, en Albert Kievit voor het opnemen van massaspectra. Dr. Martin Lutz, dr. Ton Spek (Universiteit van Utrecht) en met name Auke Meetsma ben ik zeer erkentelijk voor het ophelderen van de kristalstructuren beschreven in dit proefschrift. Wim Kruijzinga, Jan Herrema en Peter Witte waren altijd erg behulpzaam bij het opnemen van ^{51}V -NMR spectra.

Op het gebied van de vanadiumchemie heb ik veel geleerd van dr. Isabel Arends (Universiteit van Delft). Onze gezamenlijke reis naar een vanadiumsymposium in Mexico was niet alleen leerzaam maar ook erg gezellig. Bedankt hiervoor!

I would like to thank prof. dr. D.C. Crans (Colorado State University, Fort Collins, USA) and prof. dr. L. Pettersson (Umeå University, Sweden) cordially for their efforts to provide me with the picture of the goddess Vanadis.

Alle C-poters en andere OMAC'ers die hebben bijgedragen aan de plezierige werksfeer wil ik bijzonder bedanken. In dit kader wil ik met name noemen mijn (ex-)zaalgenoten Marten Klopstra, Fokke van der Berg, Rob Hoen en Maartje Verdouw-de Vries. Hanneke van der Deen en René La Crois wil ik bedanken voor de gezelligheid op het lab en voor de zeer prettige samenwerking bij het organiseren van de werkweek naar Arnhem.

Tenslotte wil ik mijn ouders, Carsten Jan en Robert bedanken. Hun belangstelling voor het onderzoek en hun steun hebben heel veel voor mij betekend.

Contents

Chapter 1 Introduction

1.1	History and occurrence of vanadium	1
1.2	Vanadium containing enzymes	2
1.3	Vanadium complexes for oxidation chemistry	5
1.4	History and occurrence of iron	8
1.5	History and occurrence of manganese	9
1.6	Research objectives and outline of this thesis	10
1.7	References	12

Chapter 2 Hydrogen Bonding Properties and Intermediate Structure of *N*-(2-Carboxyphenyl)salicylideneimine

2.1	Introduction	17
2.2	Synthesis and characterisation of 2.1	18
2.2.1	X-ray analysis	18
2.2.2	Infrared spectroscopy	22
2.2.3	¹ H NMR analysis	22
2.2.4	Electrospray mass measurements	23
2.2.5	UV spectroscopy	23
2.3	Synthesis and structural analysis of related salicylideneimine 2.3	24
2.4	Conclusions	25
2.5	Experimental section	25
2.5.1	General information	25
2.5.2	X-ray crystallography of 2.1	26
2.5.3	Syntheses	26
2.6	References	28

Chapter 3 A Vanadium Diamidate Complex as Model System for Vanadium Bromoperoxidase

3.1	Vanadium haloperoxidases	31
3.2	Functional mimics for V-BrPO	31
3.3	Vanadium chloroperoxidase	34
3.4	Synthesis of a vanadium(IV) diamidate complex	35
3.5	Bromination reactions	37
3.6	Comparison	38
3.7	Discussion and conclusions	39
3.8	Experimental section	40
3.8.1	General information	40
3.8.2	Catalytic oxidations	41
3.8.3	Syntheses	41
3.9	References	41

Chapter 4 Development of New Ligand Systems for Vanadium

4.1	Dinuclear vanadium compounds	45
4.2	Multidentate O/N-ligands: design and synthesis	46
4.3	Complexation studies with vanadium using dinucleating ligands	50
4.4	Design of a structural mimic for vanadium haloperoxidases	52
4.4.1	Structure of the vanadium haloperoxidases	52
4.4.2	Structural models for vanadium-dependent haloperoxidases	54
4.4.3	Design of the ligand	55
4.4.4	Complexation studies with vanadium	58
4.5	Experimental section	59
4.5.1	General information	59
4.5.2	Syntheses	59
4.6	References	63

Chapter 5 Vanadium(v) Complexes Based on a Bis(pyridine)-imine Ligand

5.1	Introduction	67
5.2	Synthesis and characterisation of 5.1	68
5.3	Synthesis and characterisation of 5.2	70
5.4	Proposed mechanism for the formation of 5.1	72
5.5	Reactivity of 5.1	73
5.6	Conclusions	74
5.7	Experimental section	74
	5.7.1 General information	74
	5.7.2 X-ray crystal determination of 5.1	75
	5.7.3 Syntheses	75
5.8	References	76

Chapter 6 Triazole Ligands for the Formation of Vanadium(v) Complexes

6.1	Introduction	79
6.2	Synthesis and characterisation of complex 6.1	79
6.3	Synthesis of the ligands H₃L² and HL³	83
6.4	Synthesis and characterisation of complex 6.2	84
6.5	Complexation studies using HL³	89
6.6	Catalytic oxidation reactions	90
6.7	Conclusions	95
6.8	Experimental section	95
	6.8.1 General information	95
	6.8.2 Cyclic voltammetry	96
	6.8.3 X-ray crystallography of 6.1	96
	6.8.4 X-ray crystal structure determination of 6.2	97
	6.8.5 Catalytic oxidations	97
	6.8.6 Syntheses	97
6.9	References	98

Chapter 7 Chiral Ligands for Vanadium and Manganese

7.1	Introduction	103
7.2	Asymmetric oxidation reactions	103
7.2.1	Vanadium catalysed asymmetric epoxidations	104
7.2.2	Sulfide oxidations	107
7.3	Synthesis of chiral ligands	109
7.4	Attempted syntheses of chiral vanadium complexes	111
7.5	Synthesis of a chiral manganese complex	112
7.6	Spectro-electrochemical and EPR spectroscopy measurements	115
7.7	Oxidation experiments	118
7.8	Conclusions	119
7.9	Experimental section	120
7.9.1	General information	120
7.9.2	X-ray crystallography of 7.6	120
7.9.3	Spectro-electrochemistry measurements	121
7.9.4	Syntheses	122
7.10	References	124

Chapter 8 Non-heme Iron Complexes for Catalytic Oxidation

8.1	Introduction	129
8.2	Synthesis and characterisation of an oxo diiron(III) complex of HL ¹ .	132
8.3	Catalytic oxidation	135
8.4	Further characterisation	138
8.5	Cyclic voltammetry	139
8.6	Spectro-electrochemical measurements	141
8.7	Other ligands	145
8.8	Conclusions	149
8.9	Experimental section	150
8.9.1	General information	150
8.9.2	Catalytic oxidations	150
8.9.3	Cyclic voltammetry	150

8.9.4	Spectro-electrochemical measurements and instrumentation	151
8.9.5	X-ray crystallography of 8.7	151
8.9.6	Syntheses	152
8.10	References and notes	154

Chapter 9 Conclusions and Future Prospects

9.1	Introduction	159
9.2	Oxidation catalysis with high-valent vanadium complexes	159
9.3	Future prospects	161
9.4	Oxidation catalysis with iron complexes	162
9.5	References	163

Samenvatting		165
---------------------	--	-----

