

University of Groningen

Catalysis in complex media

Abdolahzadeh, Shaghayegh

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:

2015

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

Citation for published version (APA):

Abdolahzadeh, S. (2015). *Catalysis in complex media: Analytical approaches and mechanisms in manganese catalysed oxidations*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. University of Groningen.

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.

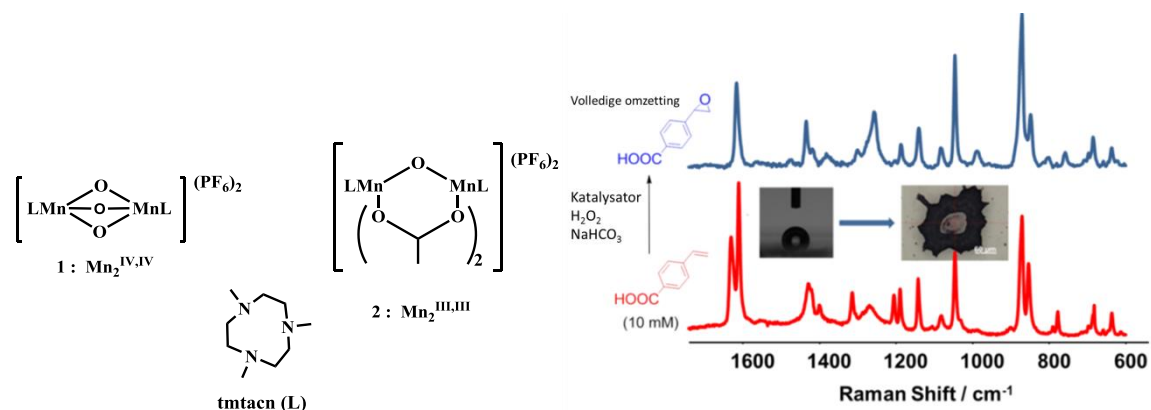
Samenvatting

In de afgelopen decennia heeft mechanistisch onderzoek naar mangaan-gekatalyseerde oxidatie reacties in organische oplosmiddelen een uitgebreid inzicht opgeleverd in de manier waarop deze katalysatoren en diverse parameters de uitkomst van de katalyse beïnvloeden. Het begrijpen van het gedrag van deze katalysatoren in complexe systemen met water als oplosmiddel heeft veel minder aandacht gekregen vanwege de analytische complexiteit van deze systemen. De katalysatorsystemen gebaseerd op een mangaanzout en het tmtacn ligand met waterstofperoxide zijn typische voorbeelden. Op Mn-tmtacn gebaseerde katalysatoren zijn toegepast in gekatalyseerde oxidatiereacties op grote schaal, bijvoorbeeld bij het bleken van ruwe katoen en ook in huishoudelijk vaatwasmiddelen. Het doel van het onderzoek dat beschreven wordt in dit proefschrift was om op moleculair niveau te begrijpen hoe en waarom deze Mn-tmtacn gebaseerde katalysatoren werken in complexe systemen met water als oplosmiddel en om de noodzakelijke analytische technieken te ontwikkelen om dergelijke systemen te kunnen onderzoeken. Een degelijk mechanistisch begrip van het effect van additieven, buffers, pH en de oxidatietoestand van de mangaankatalysatoren is verkregen door dit onderzoek.

In hoofdstuk 1 wordt de chemie behandeld van mangaangebaseerde complexen in oplossing die interessant zijn met betrekking tot de katalyse van oxidatiereacties in zowel biologische als in chemische processen.

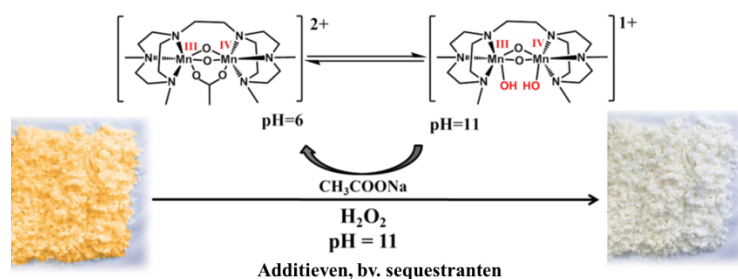
In hoofdstuk 2 wordt de toepassing van de DCDR ('drop coating deposition Raman') methode voor de analyse van reactiemengsels tijdens (organische) syntheses en voor het volgen van de voortgang van gekatalyseerde reacties verkend. Hoewel DCDR spectroscopie recentelijk is toegepast om biologische vloeistoffen te onderzoeken, was de toepassing ervan in andere gebieden niet onderzocht. Het modelsubstraat 4-vinylbenzoëzuur, dat redelijk oplosbaar is in water, is gekozen voor dit onderzoek aangezien de katalytische epoxidatie ervan volledig verloopt in water. De karakteristieke pieken van de fenyl- en alkeengroepen (circa 1600 cm^{-1}) zijn handig voor het volgen van de reactie door middel van Raman spectroscopie. In eerdere onderzoeken heeft de inhomogeniteit van de neergeslagen monsters voor uitdagingen gezorgd bij de toepassing van DCDR voor grote moleculen zoals eiwitten. Het onderzoek zoals beschreven in dit proefschrift, bijvoorbeeld bij moleculen met wezenlijk verschillende oplosbaarheden, wijst daarentegen uit dat bij DCDR van kleine moleculen vrijwel homogene afzettingen worden verkregen. De reproduceerbaarheid van de spectra die verkregen werden door middel van de DCDR techniek is onderzocht en dit wees uit dat de variatie relatief klein was (<2%). Het gebruik van deze methode maakt het tevens mogelijk om gekatalyseerde reacties te onderzoeken waarbij het volume en de beschikbare massa beperkt is. De tijd die nodig is voor het verdampen van het oplosmiddel (*i.e.* H₂O) en de vorming van de afzetting is potentieel een beperkende factor met betrekking tot de tijdsresolutie die gehaald kan worden met de DCDR methode. Vergelijking van deze methode met 'in-line' Raman en 'at-line' ¹H-NMR spectroscopie laat een grote overeenstemming zien. Een groot voordeel van het gebruik van DCDR methode bij het volgen van gekatalyseerde reacties is dat het snelle drogen van het monster zorgt voor het STOPPEN van de reactie, hetgeen de analyse op een

later tijdstip na afloop van de reactie mogelijk maakt. Voor reacties die relatief lang duren (d.w.z. >1 uur), maakt de toepassing van de DCDR methode het mogelijk om 'at-line' analyse van grote aantallen reacties op relatief goedkope wijze uit te voeren in vergelijking met technieken die doorgaans toegepast worden zoals GC, HPLC of 'in-line' monitoren, zowel wat betreft de benodigde voorzieningen als wat betreft tijd.



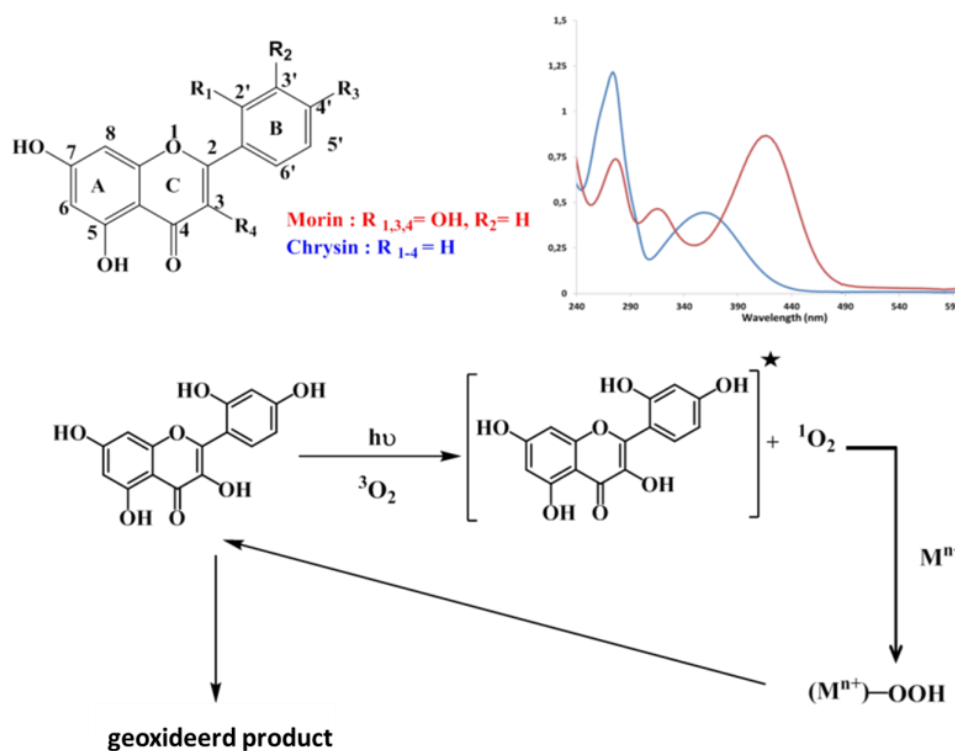
Figuur 1 Links: $[\text{Mn}_2(\text{O})_3(\text{tmtacn})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Mn}_2(\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{tmtacn})_2](\text{PF}_6)_2$ (2) en het ligand, tmtacn (*N,N',N''*-trimethyl-1,4,7-triazacyclononaan). Rechts: Raman spectra (λ_{exc} 785 nm) van (a) 4-vinylbenzoëzuur en (b) 4-(oxiran-2-yl)benzoëzuur verkregen op een behandeld hydrofoob oppervlak. De meest relevante gebieden zijn afgebeeld.

In hoofdstuk 3 worden verschillende spectroscopische technieken, zoals bijvoorbeeld UV/vis absorptie, Raman en EPR spectroscopie en cyclovoltametrie, gebruikt om inzicht te verkrijgen in de chemie in water en in organische media van het complex $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\mu\text{-O})_2(\text{Me}_4\text{dtne})](\text{PF}_6)_2$, waarvan aangetoond is dat het een uitzonderlijk actieve katalysator is voor het bleken van ruwe katoen en in het bijzonder van houtpulp bij hoge pH (> 11). Hoewel de eigenschappen in de vaste fase en de magnetische eigenschappen van deze complexen reeds in detail waren onderzocht heeft het onderzoek naar welke mangaandeeltjes in oplossing voorkomen, en dan met name in water, relatief weinig aandacht gekregen. Het ontbreken van de analyse van welke deeltjes in oplossing voorkomen betekent dat het mechanisme (of mechanismen) waarmee deze complexen H_2O_2 activeren nog grotendeels onbekend was. De verkregen gegevens laten zien dat dissociatie van de μ -acetaatbrug essentieel is voor de activiteit van de katalysator en dit verklaart het afremmende effect van metaalbinders (sequestranten) zoals DTPA op de werking er van.



Figuur 2 Evenwicht tussen $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\mu\text{-O})_2(\text{Me}_4\text{dtne})](\text{PF}_6)_2$ (Me_4dtne = 1,2-bis(4,7-dimethyl-1,4,7-triazacyclonon-1-yl)ethaan) en de vorm bij hoge pH waarbij de acetaat groep gedissocieerd is.

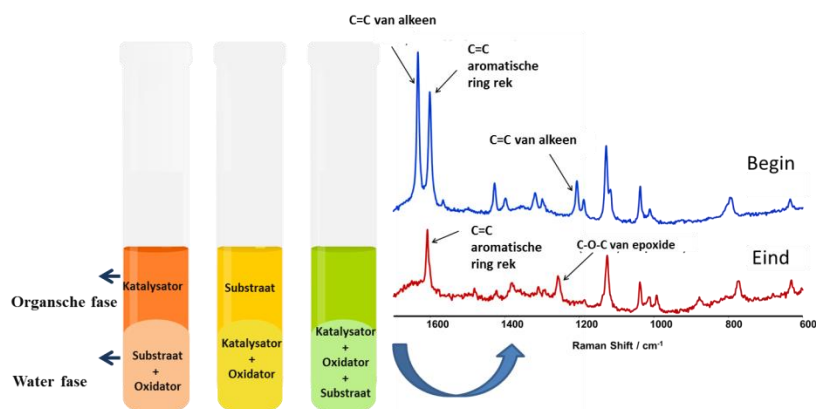
In hoofdstuk 4 wordt de aandacht verlegd naar het identificeren van een geschikt model voor de bestudering van het gedrag van de mangaankatalysatoren bij omstandigheden die relevant zijn voor het bleken van ruwe katoen (i.e. in basisch water). Als eerste wordt een bekende, hoewel problematische, modelverbinding (morin) voor de pigmenten die aanwezig zijn in ruwe katoen behandeld, met name met betrekking tot de beperkingen er van. Er werd gevonden dat morin, ondanks dat het makkelijk geoxideerd wordt, metaalgekatalseerde oxidaties met zuurstof ondergaat die versneld worden door fotochemische activering. Daarentegen wordt chrysin, dat geen OH groep op de C-3 positie heeft en dat vrijwel niet gevoelig is voor foto-oxidatie, geïntroduceerd. Aangezien chrysin alleen door H_2O_2 geoxideerd wordt in aanwezigheid van een katalysator en niet door zuurstof levert het betrouwbaardere informatie op met betrekking tot het modelleren van de pigmenten in katoen en maakt het dus relevant mechanistisch onderzoek mogelijk naar de werking van bleekkatalysatoren onder homogene omstandigheden.



Figuur 3 a) Algemene structuur en nummering van flavonoïden die onderzocht zijn in dit proefschrift. b) UV/vis absorptie spectra van morin en chrysin. c) Voorgesteld mechanisme voor de door licht geïnduceerde en door metaalionen gekatalyseerde afbraak van morin met zuurstof.

In hoofdstuk 5 wordt de activiteit van het complex $[Mn_2^{IV,IV}(\mu-O)_3(tmtacn)_2](PF_6)_2$ en hieraan gerelateerde verbindingen voor de oxidatie van alkenen onder twee-fasen reactieomstandigheden (i.e. organisch oplosmiddel/water) onderzocht. Een centrale vraag bij dergelijke processen die hier behandeld wordt is waar, d.w.z. in welke fase, de gekatalyseerde reactie plaatsvindt. De bestudering van de activiteit van de Mn-tmtacn complexen bij de oxidatie van zowel hydrofiele als van hydrofobe alkenen onder twee-fasen reactieomstandigheden is uitgevoerd in een poging om deze vragen te beantwoorden. Hierbij is gebruik gemaakt van verschillende benaderingswijzen om vast

te stellen in welke fase de katalytische oxidatie plaatsvindt. Er wordt bewijs gepresenteerd dat de gekatalyseerde oxidatie plaatsvindt in de waterfase van een twee-fasen systeem als de tweede fase uit n-heptaan, toluen of een alkeen zoals styreen bestaat. Deze gegevens tonen aan dat bij de onderzochte twee-fasen omstandigheden de oxidatie beperkt wordt tot de waterfase en dat het gebruik van een fase-transfer-katalysator bij deze systemen niet noodzakelijk is. De oplossing van deze vraag is belangrijk voor de industriële toepassing van deze katalysatoren aangezien het gebruik van fase-transfer-katalysatoren een negatief effect zou hebben als de complexen niet actief zijn in de organische fase.



Figuur 4. De benadering die gebruikt is tijdens het onderzoek en een voorbeeld van het 'in-line' volgen van een waterfase met Raman spectroscopie.

In hoofdstuk 6 wordt de activiteit van Mn-tmtacn katalysatoren tijdens één-fase reacties onderzocht. Het doel is om het effect van additieven en van andere parameters op de activiteit van de mangaankatalysatoren tijdens de oxidatie van substraten en tijdens de afbraak van H_2O_2 op moleculair niveau te begrijpen. De epoxidatie van natrium styreensulfonaat en de oxidatie van chrysin in water in het pH-gebied van respectievelijk 6-9 en 10-11, gekatalyseerd door Mn-tmtacn complexen, worden als model reacties met elkaar vergeleken. Hoewel het voor het beheersen van de pH van de oplossing bij dergelijke systemen nodig is om buffers toe te voegen, kunnen de doorgaans gebruikte buffers invloed hebben op de activiteit van de katalysatoren. Tevens werd aangetoond dat de aanvankelijke structuur van het complex een sterk effect heeft op de activiteit van de katalysator.