



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Coordination chemistry of manganese and iron with N,O-donor ligands: oxidation catalysis and magnetochemistry of clusters

Godbole, M.D.

Citation

Godbole, M. D. (2006, January 12). *Coordination chemistry of manganese and iron with N,O-donor ligands: oxidation catalysis and magnetochemistry of clusters*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/4333>

Version: Corrected Publisher's Version

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/4333>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Samenvatting

De ontwikkelingen in het onderzoek aan de coördinatiechemie van mangaan en ijzer worden sterk gestimuleerd door een groot scala aan mogelijke toepassingen van deze verbindingen, zoals is beschreven in Hoofdstuk 1. In het onderzoek dat is beschreven in dit proefschrift zijn drie verschillende aspecten van de mangaan- en ijzercomplexen in beschouwing genomen; functionele modellen voor katalase, selectieve oxidatiekatalysatoren en moleculaire magneten.

Het ligand HMesalim dat is gebruikt in de studies heeft eenzelfde N,O-chelaat als de Hphox liganden (zie Figure 1). Het ligand HMesalim heeft een extra proton op de iminestikstof en een labiel, met oplosmiddel uitwisselbare alkoxygroep in plaats van de oxazolinering. In Hoofdstuk 2 is de synthese van de drie complexen $[\text{Mn}_2(\text{Etsalim})_4(\text{HEtsalim})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**1**), $[\text{Mn}(\text{Mesalim})_2(\text{OAc})(\text{MeOH})]\cdot\text{MeOH}$ (**2**), en $[\text{Mn}(\text{Mesalim})_2\text{Cl}]$ (**3**) beschreven (HMesalim en HEtsalim zijn respectievelijk de methyl- en ethylester van salicylimidaat; zie Figure 1). Deze complexen zijn volledig gekarakteriseerd met behulp van röntgendiffractie, magnetische susceptibiliteitsmetingen, UV-Vis- en IR-spectroscopie; verder is hun reactiviteit ten aanzien van waterstofperoxide in detail onderzocht. De complexen katalyseren de disproportionering van waterstofperoxide, waarbij water en zuurstof gevormd worden; ze hebben een uitermate hoge katalase-activiteit en vertonen verzadigingskinetiek. De snelheid en “turnover numbers” (omzetgetallen) van de gekatalyseerde reactie nemen significant toe wanneer enkele equivalenten van een base (NaOH) worden toegevoegd aan het reactiemengsel. Deze complexen in combinatie met natriumhydroxide behoren tot de weinige katalase-modelsystemen die tot 3000 “turnover numbers” in waterstofperoxide disproportionering kunnen bereiken. Om begrip te krijgen van het mechanisme van de reactie is deze bestudeerd met behulp van kinetiekmetingen, ligandveldspectroscopie, EPR en massaspectrometrie. Het volledige mechanisme van de

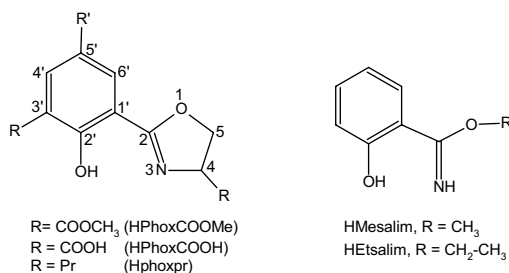


Figure 1: Schematic drawings of the ligands studied in this thesis.

reactie kon echter niet opgehelderd worden. Desondanks hebben de massaspectrometrische analyses van de complexen en de reactiemengsels in gedeutereerde oplosmiddelen belangrijke informatie opgeleverd over de structuur van het actieve deeltje dat wordt gevormd na toevoeging van 5 equivalenten NaOH. Alhoewel de exacte structuur van het actieve deeltje tot op heden niet volledig bekend is, is uit de studie gebleken dat het imineproton uitgewisseld wordt voor een natrium-ion van NaOH en dat de alkoxygroepen in een snel evenwicht uitgewisseld worden met de alkoxygroep van het oplosmiddel (alcohol). Het gebruik van gedeutereerde ethanol bleek uitermatig nuttig bij de interpretatie van de massaspectra: uitwisseling van niet-gedeutereerde met gedeutereerde ethoxygroepen resulteerde in kenmerkende patronen waarmee de massaspectra eenvoudig geïnterpreteerd konden worden.

In Hoofdstuk 3 zijn de synthese en katalytische studies van mangaancomplexen met de liganden HphoxCOOR ($R = \text{H, Me}$, zie Figure 1) beschreven. De complexen zijn gekarakteriseerd met behulp van röntgendiffractie, massaspectrometrie, IR en ligandveldspectroscopie, elektrochemische studies en paramagnetische proton-NMR. De ^1H NMR spectra van de complexen konden eenduidig geïnterpreteerd worden dankzij de relatief hoge symmetrie in de MnL_2 -complexen en door de aanwezigheid van een enkele substituent op de oxazoline-ring. Het gebruik van chiraal-zuivere of racemische liganden beïnvloedt de structuur van de gevormde complexen. Vergelijking van de vaste-stofstructuur met de structuur in oplossing toonde aan dat in oplossing een dynamisch evenwicht aanwezig is. Met behulp van röntgendiffractie aan de complexen $[\text{Mn}(\text{R-phoxCOOMe})_2\text{Br}]$ en $[\text{Mn}(\text{R-phoxCOOMe})_2\text{Br}][\text{Mn}(\text{S-phoxCOOMe})_2\text{Br}]$ is aangetoond dat de verbindingen vrijwel identieke vaste-stofstructuren hebben, waarin twee liganden van dezelfde chiraliteit binden aan een metaal: door de substituent op de oxazoline-ring wordt hierbij een kant van het mangaan-ion volledig afgeschermd, aan de andere kant bindt het bromide-ion. In oplossing echter zijn de twee verbindingen verschillend en ze vertonen ook significant verschillende reactiviteit in de katalytische epoxidatie van styreen. Gebruik makend van gedeeltelijk gedeutereerde liganden is met behulp van massaspectrometrie aangetoond dat in geval van een racemisch mengsel van liganden in oplossing door een dynamisch evenwicht het *meso*-complex $[\text{Mn}(\text{R-phoxCOOMe})(\text{S-phoxCOOMe})]^+$ wordt gevormd, waardoor beide axiale posities van het mangaan-ion wordt afgeschermd. Verder kon worden aangetoond dat het complex met twee liganden van dezelfde chiraliteit (*R* en *R*) imidazool kan binden wanneer dit in 10-voudige overmaat wordt toegevoegd, terwijl het complex met twee verschillende liganden (*R* en *S*) imidazool pas bindt wanneer het in een 1000-voudige

overmaat aanwezig is. Epoxidatiereacties van verschillende alkenen met waterstofperoxide als oxidant laten zien dat de complexen 10–35 “turnovers” geven, waarbij het epoxide het belangrijkste product is. De aanwezigheid van de elektronenstuwende en de elektronenzuigende groepen op de oxazoline-ring veroorzaken, vergeleken met het niet-gesubstitueerde ligand, een lagere activiteit van de mangaancomplexen. De katalytische activiteit van de complexen hangt af van de toegevoegde additieven waarbij een duidelijk effect van de basesterkte zichtbaar is. Het complex $[\text{Mn}(\text{R-phoxCOOMe})_2\text{Br}][\text{Mn}(\text{S-phoxCOOMe})_2\text{Br}]$ heeft een hogere activiteit dan het complex $[\text{Mn}(\text{R-phoxCOOMe})_2\text{Br}]$. De beschreven studies tonen aan dat niet de coördinatie, maar de basesterkte van de base (imidazool) belangrijk is voor een positief effect op katalytische activiteit, hetgeen in contrast staat met de meeste voorstellen in de literatuur. Ondanks de lage activiteit zijn de complexen van groot belang gebleken voor een beter begrip van de coördinatiechemie van de bestudeerde liganden en het effect hiervan op de katalytische activiteit.

In Hoofdstuk 4 is de synthese van ijzercomplexen met de liganden HphoxCOOH en $\text{Hphox}i\text{pr}$ ($i\text{pr}$ = isopropyl, zie Figure 1) beschreven. De complexen zijn gekarakteriseerd met behulp van röntgendiffractie, massaspectrometrie, IR- en ligandveldspectroscopie. De katalytische activiteit van de ijzerverbindingen in de oxidatie van alkanen met waterstofperoxide als oxidant is bestudeerd. Het complex $(\text{NEt}_3)_2[\text{Fe}(\text{phoxCOO})_2](\text{ClO}_4)$ is matig actief in deze katalytische oxidaties, terwijl het complex $[\text{Fe}(\text{phox}i\text{Pr})_3]$ totaal inactief is. Het ijzercomplex van het ligand HphoxCOOH is het eerste structurele model voor een ijzercomplex van een siderofoor.

Grote inspanningen worden wereldwijd verricht in de ontwikkeling van nieuwe materialen die clusters van metalen bevatten, waarbij de mogelijke variatie aan structuren en geometrieën rond de metaalcentra van groot belang zijn. Dit onderzoek kan bijdragen aan de ontdekking van nieuwe moleculaire magneten met hoge temperaturen voor demagnetisatie die een mogelijke toepassing kunnen vinden in bijvoorbeeld dataopslag in computers. In Hoofdstuk 5 is de synthese van twee nieuwe mangaanclusters en een nieuwe ijzercluster beschreven; de magnetische eigenschappen van deze clusters is bestudeerd. Het eenvoudige ligand HMesalim (zie Figure 1) levert in combinatie met mangaan- of ijzerzouten een grote diversiteit aan structuren. Door middel van herkristallisatie van het mononucleaire complex $[\text{Mn}(\text{Mesalim})_2(\text{OAc})(\text{MeOH})]\cdot\text{MeOH}$ kunnen twee verschillende clusters verkregen worden, namelijk de hexanucleaire verbinding $[\text{Mn}_6\text{O}_4(\text{OMe})_2(\text{OAc})_4(\text{Mesalim})_4]$ en de octanucleaire cluster $[\text{Mn}_8\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{OMe})_{12}(\text{OAc})_2(\text{Mesalim})_4]$. Welke van deze twee

gevormd wordt is afhankelijk van de toegepaste oplosmiddelen en reactiecondities. Op eenzelfde wijze kan door omkristallisatie van het paarse mononucleaire complex $[\text{Fe}(\text{Mesalim})_2\text{Cl}]$ een oranjekeurig decanucleaire ijzer(III)-cluster $[\text{Fe}_{10}\text{O}_4(\text{OMe})_{14}\text{Cl}_2(\text{Mesalim})_6]$ verkregen worden. Het hexanucleaire complex $[\text{Mn}_6\text{O}_4(\text{OMe})_2(\text{OAc})_4(\text{Mesalim})_4]$ heeft een ongebruikelijke $[\text{Mn}_6\text{O}_6]$ -kern die is opgebouwd uit twee vlakgekoppelde kubussen. De clusters $[\text{Mn}_8\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{OMe})_{12}(\text{OAc})_2(\text{Mesalim})_4]$ en $[\text{Fe}_{10}\text{O}_4(\text{OMe})_{14}\text{Cl}_2(\text{Mesalim})_6]$ zijn opgebouwd uit open kubussen van eenheden $[\text{M}_3\text{O}_4]$. Alledrie de clusters behoren tot een klasse van oxo-gebrugde kubisch-dichtgepakte structuren (ccp) die lijken op metaaloxide en -hydroxide ertsen.

De verbinding $[\text{Mn}_8\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{OMe})_{12}(\text{OAc})_2(\text{Mesalim})_4]$ is de eerste octanucleaire mangaan(III)-cluster die ferromagnetische interacties vertoont, hetgeen is aangetoond met behulp van DC-magnetische susceptibiliteitsmetingen (1.8 K – 300 K). The frequentie-afhankelijkheid van de AC-susceptibiliteit van deze nieuwe octanucleaire cluster is gemeten bij verschillende temperaturen tot aan 1.83 K bij DC veldsterkte nul. Het complex vertoont moleculair magnetisch gedrag, die wordt aangetoond door een zogenaamd uitfase-sigitaal in de AC-magnetische susceptibiliteitsmetingen. Een Arrhenius-plot laat een relatief hoge experimentele activeringsenergie van 36.0 K zien voor deze cluster. The magnetische eigenschappen van de clusters $[\text{Mn}_6\text{O}_4(\text{OMe})_2(\text{OAc})_4(\text{Mesalim})_4]$ en $[\text{Fe}_{10}\text{O}_4(\text{OMe})_{14}\text{Cl}_2(\text{Mesalim})_6]$ worden gedomineerd door antiferromagnetische interacties die leiden tot een diamagnetische grondtoestand.

Het proefschrift eindigt met een kort hoofdstuk waarin de beschreven resultaten in perspectief worden gezet en waarin kort wordt stilgestaan bij mogelijke toekomstige ontwikkelingen in dit veld van onderzoek.