



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Redox interconversion between metal thiolate and disulfide compounds

Jiang, F.

Citation

Jiang, F. (2018, December 7). *Redox interconversion between metal thiolate and disulfide compounds*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/68029>

Version: Not Applicable (or Unknown)

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

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/68029>

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

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/68029> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Jiang, F.

Title: Redox interconversion between metal thiolate and disulfide compounds

Issue Date: 2018-12-07

Samenvatting

Inleiding

Metaalenzymen die assisteren bij elektronenoverdrachtreacties komen overal voor en spelen een fundamentele rol in veel biologische systemen, zoals bij het vervoeren van zuurstof in het lichaam, de reductie van nitrietionen, alsook bij de synthese van neurotransmitters [1-4]. Alhoewel deze reacties alom bekend zijn is het nog steeds een uitdaging om een duidelijk mechanisme op te stellen voor veel van deze elektronenoverdrachtreacties [2]. In het afgelopen decennium is door middel van synthese van modellen van de actieve plaatsen van bepaalde enzymen een beter beeld verkregen van de chemische reacties die er plaatsvinden, gebruik makend van goed ontworpen liganden [5-8]. Een van klasse van modellen waar onderzoek naar is gedaan, omvat koper(II)-thiolaatverbindingen met een ruitvormige $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ -structuur. Deze verbindingen kunnen een redox interconversie ondergaan naar de isomere koper(I)-disulfideverbindingen [9-14]. Dit onderzoek was erop gericht om opheldering te verschaffen omtrent de structuur en spectroscopische eigenschappen van de actieve plaats in Cu_A enzymen, alsmede de processen die een rol spelen in de elektronenoverdracht.

Redox interconversie tussen kobalt thiolaat/kobalt(II) verbindingen

Zoals beschreven in hoofdstuk 1 is de redox interconversie tussen koper(II)-thiolaat en koper(I)-disulfideverbindingen uitgebreid onderzocht. Er is echter nog maar weinig onderzoek gedaan naar andere overgangsmetalen welke soortgelijke verbindingen met disulfide/thiolaatliganden kunnen maken. In hoofdstuk 2 is beschreven hoe met het disulfideligand L^1SSL^1 een kobalt(II)-disulfideverbinding en twee kobalt(III)-thiolaatverbindingen kunnen worden gemaakt, door reacties met verschillende kobalt(II)-zouten. Kobalt(III)-thiolaatverbindingen bleken te worden gevormd wanneer een kobalt(II)-zout met BF_4^- , PF_6^- , of NCS^- anionen werden gebruikt in het oplosmiddel acetonitril, terwijl een kobalt(II)-disulfideverbinding werd verkregen bij gebruik van CoCl_2 . Verder onderzoek toonde aan dat er een kobalt(II)-disulfideverbinding wordt gevormd wanneer chloride-ionen worden toegevoegd aan een oplossing van een kobalt(III)-thiolaatverbinding in acetonitril; deze omzetting werd gevolgd met UV-vis spectroscopie. Na toevoeging van AgBF_4 werd de Co(III)-thiolaatverbinding weer gevormd. Computatieel onderzoek door middel van DFT-berekeningen wijzen erop dat de uitwisseling van een gecoördineerd acetonitril molecuul of thiocynaat anion in kobalt(III)-thiolaatverbindingen

met een chloride anion een kleine verandering veroorzaakt in de hoogst-bezette molecuulorbitaal: een verlaging van de bijdrage van een *p*-orbitaal van zwavel en een verhoging van de bijdrage van de *d*-orbitaal van kobalt.

Een dinucleaire ijzer(II)-disulfideverbinding wordt gevormd uit de reactie tussen ligand L^1SSL^1 en $FeCl_2 \cdot 4H_2O$. De twee ijzer(II)-centra in deze verbinding hebben twee verschillende geometrieën, die ook weer anders zijn dan in de gerelateerde kobalt(II)-disulfideverbinding. Reactie van het ligand L^1SSL^1 met $[Fe(MeCN)_6](BF_4)_2$ resulteerde in een ijzer(II)-fluoridecluster in plaats van de verwachte Fe(III)-thiolaatverbinding. Deze nieuwe tetranucleaire cluster bevat zowel eindstandige alsook bruggende fluoride-ionen, en omvat een unieke en bijna volledig vlakke $[Fe_4F_4]$ -structuur, zoals is beschreven in hoofdstuk 5.

Vier kobalt(II)-disulfideverbindingen met twee verschillende disulfideliganden (L^1SSL^1 , L^2SSL^2) en twee verschillende anionen ($PO_2F_2^-$, NO_3^-) zijn geïsoleerd en gekarakteriseerd door middel van verschillende technieken, zoals staat beschreven in hoofdstuk 3; ligand L^2SSL^2 heeft een extra methylgroep op twee van de pyridineringen. De kobalt(II)-verbindingen met $PO_2F_2^-$ anionen werden onverwachts gevormd doordat een oude batch $AgPF_6$ werd gebruikt, maar zijn succesvol gereproduceerd door gebruik van het zout $LiPO_2F_2$. Röntgenkristallografie toonde aan dat alle kobalt(II)-verbindingen kobalt(II)-ionen in een octaëdrische geometrie bevatten. De kobalt(II)-disulfideverbinding met het ligand L^1SSL^1 en $PO_2F_2^-$ anionen is stabiel in oplosmiddelen als dichloormethaan en methanol, maar in acetonitril vindt er een redox interconversie plaats waarbij de kobalt(III)-thiolaatverbinding $[Co^{III}(L^1S)(MeCN)_2]^{2+}$ wordt gevormd. Deze interconversie is niet waargenomen voor de verbinding met NO_3^- anionen. Verder onderzoek liet zien dat beide kobalt(II)-disulfideverbindingen met het disulfideligand L^2SSL^2 geen redox interconversie ondergaan in de onderzochte oplosmiddelen.

Reactiviteit van Fe^{II}- en Co^{II}-disulfideverbindingen met waterstofperoxide

Onderzoek naar de reactiviteit van metaal-thiolaatverbindingen met zuurstof heeft in de laatste decennia veel aandacht getrokken, vooral om een beter beeld te krijgen van de oxidatiegevoeligheid van metaalenzymen in biologische systemen [15-22]. Er is echter nog niet veel onderzoek gedaan naar de oxidatie van metaal-disulfideverbindingen [19]. Oxidatie van de ijzer(II)-disulfideverbinding die beschreven is in hoofdstuk 2, resulteerde in de vorming van een mononucleaire, hoog-spin ($S = 5/2$) Fe(III)-sulfonaatverbinding, terwijl oxidatie van de overeenkomstige kobalt(II)-disulfideverbinding resulteerde in

een laag-spin ($S = 0$) kobalt(III)-sulfinaatverbinding. Massaspectra van de reactiemengsels, in combinatie met de resultaten van vorige studies, duiden erop dat oxidatie van de kobaltverbinding verloopt via een relatief stabiele kobalt(III)-sulfenaatverbinding [23].

Synthese en karakterisatie van een aantal overgangsmetaalverbindingen met thioether- en disulfideliganden

In hoofdstuk 6 is de synthese en karakterisatie beschreven van een aantal overgangsmetaalverbindingen met algemene formule $[M^II(L^1SCH_3)Cl_2]$ ($M = Co, Cu, Mn, Fe$), waarbij L^1SCH_3 een tetradentaat ligand is met een thioether donor. De structurele en spectroscopische eigenschappen van deze verbindingen zijn vergeleken met die van de gerelateerde disulfide verbindingen $[M^{II}_2(L^1SSL^1)Cl_4]$. De kristalstructuren, samen met de resultaten van magnetische metingen, bevestigen dat de metaalcentra in deze verbindingen zich allemaal in de hoog-spin toestand bevinden. De structuren van deze serie $[M^II(L^1SCH_3)Cl_2]$ verbindingen laten een interessante trend zien: terwijl het ijzer(II)-ion in $[M^II(L^1SCH_3)Cl_2]$ zich in een octaëdrische geometrie bevindt met coördinatie van de thioetherzwavel (op 2.6972(6) Å), bevindt de thioetherzwavel zich op steeds grotere afstand van het metaalion gaande via de mangaan(II) (2.8325(4) Å) en koper(II) (2.9961(4) Å) naar de kobalt(II)-verbinding (5.8887(8) Å). Dit resulteert in een verstoorde vierkante-piramide-geometrie voor de koper(II)- en mangaan(II)-ionen en een trigonale-bipiramidale geometrie voor het kobalt(II)-ion. Deze trend is ook deels zichtbaar in de structuren van de dinucleaire verbindingen $[M^{II}_2(L^1SSL^1)Cl_4]$. In het algemeen zijn de M-S afstanden langer in de dinucleaire disulfideverbindingen dan in de gerelateerde mononucleaire thioetherverbindingen, wat erop duidt dat de disulfide-zwavelatomen een iets zwakker ligand zijn dan de thioether-zwavelatomen.

Referenties

- [1] S. Iwata, C. Ostermeier, B. Ludwig, H. Michel, *Nature*, 376 (1995) 660-669.
- [2] C. Jacob, G.L. Giles, N.M. Giles, H. Sies, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 42 (2003) 4742-4758.
- [3] J.A. Kovacs, *Acc. Chem. Res.*, 48 (2015) 2744-2753.
- [4] J.T. Pedersen, C. Hureau, L. Hemmingsen, N.H. Heegaard, J. Østergaard, M. Vašák, P. Faller, *Biochem.*, 51 (2012) 1697-1706.
- [5] K.D. Karlin, *Science*, 261 (1993) 701-708.
- [6] E. Kim, E.E. Chufán, K. Kamaraj, K.D. Karlin, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 1077-1134.
- [7] E.Y. Tshuva, S.J. Lippard, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 987-1012.
- [8] S. Friedle, E. Reisner, S.J. Lippard, *Chem. Soc. Rev.*, 39 (2010) 2768-2779.

- [9] E.C.M. Ording-Wenker, M. van der Plas, M.A. Siegler, S. Bonnet, F.M. Bickelhaupt, C. Fonseca Guerra, E. Bouwman, *Inorg Chem*, 53 (2014) 8494-8504.
- [10] E.C.M. Ording-Wenker, M. van der Plas, M.A. Siegler, C. Fonseca Guerra, E. Bouwman, *Chem. Eur. J.*, 20 (2014) 16913-16921.
- [11] A.M. Thomas, B.L. Lin, E.C. Wasinger, T.D.P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 18912-18919.
- [12] A. Neuba, R. Haase, W. Meyer-Klaucke, U. Flörke, G. Henkel, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 51 (2012) 1714-1718.
- [13] Y. Ueno, Y. Tachi, S. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 12428-12429.
- [14] S. Itoh, M. Nagagawa, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 4087-4088.
- [15] E.C.M. Ording-Wenker, M.A. Siegler, M. Lutz, E. Bouwman, *Inorg. Chem.*, 52 (2013) 13113-13122.
- [16] A. Dutta, M. Flores, S. Roy, J.C. Schmitt, G.A. Hamilton, H.E. Hartnett, J.M. Shearer, A.K. Jones, *Inorg. Chem.*, 52 (2013) 5236-5245.
- [17] A.C. McQuilken, Y. Jiang, M.A. Siegler, D.P. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012) 8758-8761.
- [18] C.S. Mullins, C.A. Grapperhaus, B.C. Frye, L.H. Wood, A.J. Hay, R.M. Buchanan, M.S. Mashuta, *Inorg. Chem.*, 48 (2009) 9974-9976.
- [19] Y. Lee, D.-H. Lee, A.A.N. Sarjeant, K.D. Karlin, *J. Inorg. Biochem.*, 101 (2007) 1845-1858.
- [20] P. Lugo-Mas, A. Dey, L. Xu, S.D. Davin, J. Benedict, W. Kaminsky, K.O. Hodgson, B. Hedman, E.I. Solomon, J.A. Kovacs, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 11211-11221.
- [21] R.A. de Sousa, E. Galardon, M. Rat, M. Giorgi, I. Artaud, *J. Inorg. Biochem.*, 99 (2005) 690-697.
- [22] J.A. Kovacs, *Science*, 299 (2003) 1024-1025.
- [23] F. Jiang, M.A. Siegler, X. Sun, L. Jiang, C. Fonseca Guerra, E. Bouwman, *Inorg. Chem.*, 57(2018) 8796-8805.