



Universiteit
Leiden

The Netherlands

Reactivity of cobalt(II)-dichalcogenide complexes: correlation between redox conversion and ligand-field strength

Marvelous, C.

Citation

Marvelous, C. (2022, July 5). *Reactivity of cobalt(II)-dichalcogenide complexes: correlation between redox conversion and ligand-field strength*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/3421554>

Version: 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/1887/3421554>

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

Samenvatting

Inleiding

Onderzoek naar synthetische modellen van actieve plaatsen van enzymen heeft veel begrip opgeleverd van de chemische processen die plaatsvinden in deze enzymen, zoals de katalytische mechanismes of de rol van een specifiek onderdeel in de actieve plaatsen. Gedurende dit soort onderzoek wordt regelmatig unieke reactiviteit van dit soort synthetische modellen gevonden. Één van de vele soorten reactiviteit die in de laatste twintig jaar gevonden is, is de redoxinteractie tussen disulfideliganden en overgangsmetaalionen. Deze redoxinteracties kunnen zodanig te beïnvloed worden dat veranderingen in de oxidatietoestand van het zwavelligand en het overgangsmetaalion plaatsvindt. Dit is bekend onder de naam redoxconversiereactie. Deze redoxconversiereacties zijn belangrijk omdat ze kunnen leiden tot begrip van de redoxreacties die veel voorkomen in de natuur.

Ondanks het belang van redoxconversiereacties van metaal-disulfide- en metaal-thiolaatcomplexen zijn er tot nu toe slechts enkele studies gerapporteerd hierover. De meerderheid van deze studies waren gericht op koper-gebaseerde disulfide/thiolaat conversies. Recent zijn er verschillende studies gerapporteerd die kobalt(II)-disulfide en kobalt(III)-thiolaatcomplexen betreffen. In lijn met de waarnemingen in de op koper-gebaseerde systemen, wordt de kobalt-disulfide/thiolaat conversie beïnvloedt door kleine veranderingen in de coördinatieomgeving, echter zijn er meer voorbeelden nodig om het reactiemechanisme te begrijpen. In Hoofdstuk 1 wordt een uitgebreide uiteenzetting gegeven van relevante, nieuwe redoxconversiereacties.

Het Belang van Ligandveldsterkte en Ligandoriëntatie in de Redoxconversie van Co(II)-disulfide- naar Co(III)-thiolaatcomplexen

Ondanks een aantal recente voorbeelden van kobalt(II)-disulfide naar kobalt(III)-thiolaat redoxconversiereacties, is er een beperkt begrip van hoe de coördinatieomgeving van het metaalion deze reactie beïnvloedt. In de Hoofdstukken 2 en 3 zijn resultaten beschreven van onze zoektocht naar begrip van deze reactie door de ligandveldsterkte van de toegevoegde liganden in beschouwing te nemen. Hiervoor zijn de liganden 2,2'-bipyridine (bpy) en

8-quinolinolaat (quin^-) gebruikt. Beide worden beschouwd als een ligand met een relatief hoge ligandveldsterkte. Daarnaast zou de negatieve lading op het quin^- ligand de positieve lading van het kobalt(III)-thiolaatcomplex kunnen stabiliseren.

Wanneer bpy wordt toegevoegd aan het kobalt(II)-disulfidecomplex $[\text{Co}_2(\text{L}^1\text{SSL}^1)(\text{Cl})_4]$ leidt dit tot de vorming van het kobalt(III)-thiolaatcomplex $[\text{Co}(\text{L}^1\text{S})(\text{bpy})]^{2+}$, zoals beschreven in Hoofdstuk 2. Tegen de verwachting in werden ook de bijproducten $[\text{Co}_2(\text{L}^1\text{SSL}^1)(\text{bpy})_2(\text{Cl})_2](\text{Cl})_2$ en $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{n+}$ gevormd. In Hoofdstuk 3 wordt gerapporteerd dat de reactie met quin^- leidt tot het product $[\text{Co}(\text{L}^1\text{S})(\text{quin})]^+$ in nagenoeg kwantitatieve opbrengst, zonder dat de chloride liganden verwijderd hoeven te worden. Daarnaast leidt het gebruik van quin^- tot de omzetting van het complex $[\text{Co}_2(\text{L}^2\text{SSL}^2)(\text{Cl})_4]$. Verschillende pogingen om ligand L^2SSL^2 met kobalt(II) in de redoxconversiereactie te gebruiken zijn gerapporteerd, maar tot nu toe bleek de vorming van het Co(III)-thiolaatcomplex niet te gebeuren. In dit geval werd echter ook een bijproduct gevonden, namelijk $[\text{Co}_2(\text{L}^2\text{SSL}^2)(\text{quin})_2(\text{Cl})_2]$.

Niettemin geven de kristalstructuren van deze bijproducten waardevolle inzichten in hoe de omzetting van een kobalt(II)-disulfide- naar een kobalt(III)-thiolaatcomplex verloopt. In de structuur van het bijproduct $[\text{Co}_2(\text{L}^1\text{SSL}^1)(\text{bpy})_2(\text{Cl})_2]^{2+}$ zijn de stikstofatomen in een faciale oriëntatie, wat het naderen van de disulfidegroep naar het kobaltcentrum verhindert. In tegenstelling tot de structuur van $[\text{Co}_2(\text{L}^1\text{SSL}^1)(\text{bpy})_2(\text{Cl})_2]^{2+}$, zijn in de structuur van $[\text{Co}_2(\text{L}^2\text{SSL}^2)(\text{quin})_2(\text{Cl})_2]$ de stikstofatomen in een meridionale oriëntatie wat het naderen van de disulfidegroep wel toestaat. Dit maakt een efficiënte elektronenoverdracht mogelijk.

Er zijn DFT berekeningen uitgevoerd om een inschatting te verkrijgen van de ligandveldsterkte van de liganden in de complexen. Molecuulorbitaalanalyses laten zien dat de geschatte *d*-orbitaalsplittingsenergie van het vereenvoudigde Co(II)-disulfidecomplex zeker kleiner is dan die van de Co(III)-thiolaatcomplexen. De geschatte *d*-orbitaalsplittingsenergie van $[\text{Co}(\text{L}^1\text{S})(\text{bpy})]^{2+}$ lijkt kleiner te zijn dan die van $[\text{Co}(\text{L}^1\text{S})(\text{MeCN})_2]^{2+}$, wat suggereert dat bpy zorgt voor een kleinere ligandveldsplitsing dan acetonitril. Naast dat er een overmaat aan acetonitril aanwezig is in de reactie, kan dit ook de bijproducten verklaren die gevonden worden als bpy gebruikt wordt. De geschatte *d*-orbitaalsplittingsenergie voor het complex $[\text{Co}(\text{L}^1\text{S})(\text{quin})]^+$ lijkt iets hoger te zijn dan die

van $[\text{Co}(\text{L}^1\text{S})(\text{bpy})]^{2+}$, wat in overeenstemming is met de experimentele resultaten. Een vergelijking van de geschatte *d*-orbitaalsplitsing van $[\text{Co}(\text{L}^1\text{S})(\text{quin})]^+$ en $[\text{Co}(\text{L}^2\text{S})(\text{quin})]^+$ liet zien dat het ligand L^2SSL^2 een kleinere ligandveldsplitsing veroorzaakt dan L^1SSL^1 . Ondanks het elektronendonende effect, is er gerapporteerd dat *ortho*-methylering van pyridinegroepen in L^2SSL^2 zorgt voor een verminderd donerend vermogen van de pyridinestikstofatomen. Dit is voornamelijk een sterisch effect, resulterend in grotere metaal-stikstof afstanden, en dus een kleinere ligandveldsplitsing.

De resultaten beschreven in Hoofdstukken 2 en 3 laten zien dat ook de oriëntatie van het toegevoegde ligand en van het disulfideligand de redoxconversie beïnvloeden. In Hoofdstuk 2 is het toegevoegde ligand bpy een symmetrisch, bidentaat ligand. Daarom is in dit geval het effect van de oriëntatie van het disulfideligand onderzocht met computationele methodes. Hieruit is gebleken dat het hoogste SOMO niveau van het hypothetische intermediair waarin de stikstofdonoren van het disulfideligand meridionaal gebonden zijn meer gedestabiliseerd is dan dat van het faciale intermediair die in de kristalstructuur is gevonden. Dit duidt erop dat elektronenoverdracht van Co naar S makkelijker gaat wanneer de stikstofatomen van het ligand L^1S in een meridionale oriëntatie zitten. In tegenstelling tot bpy is het ligand quin^- uit Hoofdstuk 3 asymmetrisch; vandaar dat in dit geval de invloed van de oriëntatie van quin^- aan kobalt theoretisch onderzocht is. Het complex $[\text{Co}(\text{L}^1\text{S})(\text{quin})]^+$ is energetisch meer stabiel wanneer de negatief geladen zuurstofdonor *trans* gebonden is ten opzichte van het zwavelatoom vergeleken met wanneer die *trans* zit tot de stikstofdonor van het tertiaire amine. Kwantumchemische analyses lieten zien dat coördinatie van de zuurstofdonor van quin^- tegenover het zwavelatoom van het ligand L^1S voordeel heeft van een hogere elektrostatische interactie van de aromatische ringen van quin^- en het positiefgeladen fragment $[\text{Co}(\text{L}^1\text{S})]^{2+}$.

De Gelijkenis tussen Selenium en Zwavel in de Redoxconversiereactie

We hebben onze studie uitgebreid naar selenium, waarvan bekend is dat het vergelijkbare eigenschappen heeft als zwavel, met name ook in redoxreacties. De eerste redoxconversiereactie voor een Co(II)-diselenide- naar Co(III)-selenolaatcomplex is beschreven in Hoofdstuk 4. Het Co(II)-diselenidecomplex $[\text{Co}_2(\text{L}^1\text{SeSeL}^1)(\text{Cl})_4]$ is verkregen met het ligand L^1SeSeL^1 , een nieuw ligand dat vergelijkbaar is met het ligand L^1SSL^1 dat

beschreven is in de Hoofdstukken 2 en 3. De spectroscopische eigenschappen van het diselenidecomplex $[\text{Co}_2(\text{L}^1\text{SeSeL}^1)(\text{Cl})_4]$ lijken op die van het disulfideanaloog $[\text{Co}_2(\text{L}^1\text{SSL}^1)(\text{Cl})_4]$. De vorming van Co(III)-selenolaatcomplexen werd bewerkstelligd door de reactie van L^1SeSeL^1 met $\text{Co}(\text{SCN})_2$, wat resulteerde in $[\text{Co}(\text{L}^1\text{Se})(\text{NCS})_2]$, door verwijdering van chloride-ionen van $[\text{Co}_2(\text{L}^1\text{SeSeL}^1)(\text{Cl})_4]$ in een acetonitril oplossing wat resulteerde in $[\text{Co}(\text{L}^1\text{Se})(\text{MeCN})_2]^{2+}$, of door de toevoeging van quin^- aan $[\text{Co}_2(\text{L}^1\text{SeSeL}^1)(\text{Cl})_4]$, waardoor $[\text{Co}(\text{L}^1\text{Se})(\text{quin})]^+$ verkregen werd; deze producten vertonen sterke overeenkomsten met de thiolaatanalogen beschreven in Hoofdstukken 2 en 3. Er is echter vastgesteld dat de kobalt(III)-selenolaatcomplexen vrij onstabiel zijn in oplossing. DFT berekeningen gaven de indicatie dat de selenolaatdonor zorgt voor een kleinere ligandveldopsplitsing dan de thiolaatdonor. In combinatie met de opgedane kennis uit de Hoofdstukken 2 en 3, duiden deze resultaten erop dat de omzetting van Co(II)-diselenide naar Co(III)-thiolaat niet moeilijker is dan voor de zwavelanalogen, maar dat de selenolaatverbindingen minder stabiel zijn in oplossing. Deze resultaten laten zien dat selenium en zwavel vergelijkbaar zijn in de redoxconversiereactie, maar duiden ook op de verschillen die relevant kunnen zijn voor verdere studies met betrekking tot de kinetiek van de reactie.

Ligandmodificatie en Stabilisatie van Co(III)-thiolaatcomplexen

In Hoofdstuk 5 zijn de resultaten beschreven van het gebruik van drie verschillende disulfideliganden in pogingen om hiermee de bijbehorende Co(III)-thiolaatcomplexen te verkrijgen. In het ligand L^3SSL^3 zijn alle vier de pyridinegroepen ten opzichte van ligand L^1SSL^1 gemethyleerd. Het ligand L^pSSL^p lijkt op L^1SSL^1 maar bevat twee propyleen structuren tussen de tertiaire amines en de disulfidegroepen. Het ligand $\text{L}^{\text{mpz}}\text{SSL}^{\text{mpz}}$ verschilt aanzienlijk verschillend van L^1SSL^1 aangezien het dimethylpyrazoolgroepen in plaats van pyridinegroepen bevat.

Een reeks van Co(II)-disulfidecomplexen met deze drie verschillende liganden zijn geïsoleerd en gekarakteriseerd. Het ligand in de verbinding $[\text{Co}_2(\text{L}^{\text{mpz}}\text{SSL}^{\text{mpz}})(\text{Br})_4]$ coördineert onverwachts asymmetrisch; één van de disulfidezwavelatomen is gecoördineerd aan één van de kobaltcentra, terwijl het andere zwavelatoom niet coördineert. De reactie tussen het ligand $\text{L}^{\text{mpz}}\text{SSL}^{\text{mpz}}$ met $\text{Co}(\text{SCN})_2$ geeft het kobalt(II)-disulfidecomplex

$[\text{Co}_2(\text{L}^{\text{mpz}}\text{SSL}^{\text{mpz}})(\text{NCS})_4]$, wat een indicatie is dat de ligandveldsterkte van het pyrazoolligand te klein is door om de anionen met een relatief sterk ligandveld gecompenseerd te kunnen worden. Onverwachts leverde de reactie tussen $\text{L}^{\text{p}}\text{SSL}^{\text{p}}$ en $\text{Co}(\text{SCN})_2$ ook een kobalt(II)-disulfidecomplex op.

Gebaseerd op de opgedane kennis in de vorige Hoofdstukken, is geprobeerd om Co(III)-thiolaatcomplexen te vormen van de liganden $\text{L}^{\text{mpz}}\text{SSL}^{\text{mpz}}$, $\text{L}^{\text{p}}\text{SSL}^{\text{p}}$, en L^3SSL^3 door de toevoeging van quin^- . De vorming van de Co(III)-thiolaatcomplexen leek succesvol aangezien de ESI-MS spectra signalen vertoonden die toegekend konden worden aan de verwachte producten. In de meeste pogingen werd echter minstens één bijproduct gevormd en het bleek onmogelijk om de gewenste thiolaatverbindingen zuiver te verkrijgen. Over het algemeen duiden deze resultaten de erop dat de ligandveldsterkte van $\text{L}^{\text{mpz}}\text{SSL}^{\text{mpz}}$, $\text{L}^{\text{p}}\text{SSL}^{\text{p}}$, en L^3SSL^3 niet groot genoeg is om de Co(II)-disulfidecomplexen om te zetten naar de Co(III)-thiolaat redoxisomeren.