

**CATALYTIC $4e^-/4H^+$ REDUCTION OF OXYGEN BY
NON-HEME IRON COMPLEXES: EXPLORING THE
EFFECT OF SECONDARY COORDINATION SPHERE**

AAKASH SANTRA



**DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI
NEW DELHI 110 016
JULY 2024**

© Indian Institute of Technology, New Delhi, 2024

Catalytic $4e^-/4H^+$ Reduction of Oxygen by Non-Heme Iron Complexes: Exploring the Effect of Secondary Coordination Sphere

by

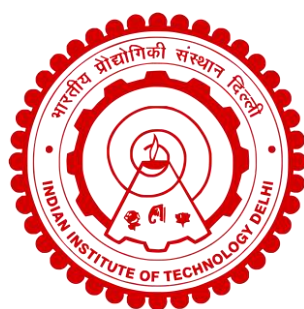
Aakash Santra

Department of Chemistry

Submitted

in fulfillment of the requirements of the degree of Doctor of Philosophy

to the



Indian Institute of Technology Delhi

New Delhi 110 016

July 2024

Dedicated to My Parents



Dr. Sayantan Paria
Associate Professor

Department of Chemistry
Indian Institute Of Technology Delhi
Hauz Khas, New Delhi-110016, India
Tel.: +91 11 26596499
E-mail: sparia@chemistry.iitd.ac.in

CERTIFICATE FROM THE SUPERVISOR

This is to certify that the thesis entitled “*Catalytic $4e^-/4H^+$ Reduction of Oxygen by Non-Heme Iron Complexes: Exploring the Effect of Secondary Coordination Sphere*”, submitted by Mr. Aakash Santra to the Indian Institute of Technology Delhi for the award of the degree of Doctor of Philosophy in Chemistry, is a record of bonafide research work carried out by him. Mr. Aakash Santra worked under my guidance and supervision and has fulfilled the requirements for submitting this thesis, which, to my knowledge, has reached the requisite standard.

The results of this dissertation have not been submitted in part or whole to any other University or Institute for the award of any degree or diploma.

Date:

Thesis Supervisor

(Dr. Sayantan Paria)
Associate Professor
Dept. of Chemistry
IIT Delhi

Acknowledgment

The process of writing a dissertation may be a solitary and isolating experience, but the personal and practical support from various individuals transforms this endeavor into a unique and enduring memory. As I reminisce about my doctoral program, I feel privileged to have been surrounded by a multitude of helping hands. Spending several years in the Department of Chemistry at the Indian Institute of Technology, Delhi, has been a tremendous privilege, and the individuals I encountered there will always be cherished in my memories.

First, I would like to express my deep gratitude to **Dr. Sayantan Paria**, my supervisor, for consistently encouraging me and providing invaluable suggestions throughout this endeavor. Completing this thesis would not have been possible without his help, support, and patience. He has patiently offered the vision, guidance, and advice necessary for me to navigate the doctoral program and bring my dissertation to a successful conclusion.

I would also like to thank all the members of my SRC committee, **Prof. Anil J. Elias**, **Prof. Pravin P. Ingole**, and **Prof. Pintu Das**, for their encouragement, insightful comments, and valuable suggestions on my progress.

I would like to express my gratitude to all the faculty members and staff of the Department of Chemistry at IIT Delhi for their contributions to making my research journey enjoyable and seamless.

My heartiest thanks go to my lab mates- **Dr. Moumita Bera**, **Kritika Keshari**, **Simarjeet Kaur**, **Avijit Das**, **Amit Kr. Bera**, **Rajneesh Kr. Verma**, **Disha Sarkar**, and **Dr. Geetika Gupta** for giving me company daily in the lab and for their support in all the moments during my research work. Thank you all for listening, helping, and creating a homely environment in the lab.

I also want to thank all the M.Sc. project students who have worked with me: **Pankaj**, **Bhramar**, **Sandip**, **Ashish**, and **Shivam**. Your efforts truly ease the progress of my work, and I appreciate your valuable contributions.

I express my gratitude to IIT Delhi for providing me with this platform to work on and the fellowship.

I would like to express my deepest appreciation and gratitude to **Debasmita** for her constant support and motivation throughout my PhD journey. Her presence has been a source of inspiration, and I am forever grateful for the partnership we share in both the challenges and triumphs.

I sincerely thank **Rita Majumdar**, who always makes me feel at home. I owe a special thanks to her for all the academic and non-academic support, as it played a significant role in helping me complete my thesis on time.

I also want to thank my extended Bengali family in Delhi, **Subhasish Bag**, **Adrika Banerjee**, **Jyoti Rani Nath**, and **Arkajyoti De**, for the delightful musical evenings and events. Those occasions played a vital role in reenergizing me after challenging days.

It is a pleasure to thank my friends at IIT Delhi, including Hemant, Vishal, Abhishek, Aparna, and Rohit, who were always there whenever I needed help regarding my journey up to this point.

Above all, I express my gratitude to my parents for offering unwavering moral support and love, which constantly motivated me to stay focused on achieving various milestones in my journey. Your prayers for me have been the pillar of strength that carried me to this point.

Last but not least, I would like to thank the almighty God for blessings and for providing me the strength, courage, and positivity needed to face the challenges laid out before me.

Aakash Santra

Abstract

The thesis entitled “*Catalytic $4e^-/4H^+$ Reduction of Oxygen by Non-Heme Iron Complexes: Exploring the Effect of Secondary Coordination Sphere*” deals with the development and characterization of molecular electrocatalysts based on non-heme iron complexes for the oxygen reduction reaction (ORR). In the ORR reaction, oxygen can be reduced to H_2O by a $4e^-/4H^+$ pathway or to H_2O_2 by a $2e^-/2H^+$ pathway. Cytochrome c oxidases (CcOs) are terminal respiratory enzymes present in the mitochondria of all eukaryotes, catalyse selective $4e^-/4H^+$ reduction of O_2 to H_2O , and the reaction assists in the synthesis of ATP from ADP. Inspired by the biological ORR, several homogeneous transition-metal complexes have been investigated for ORR. Also, extensive efforts were made to study electrochemical ORR by metalloporphyrin, metallocorrole, and metal phthalocyanine complexes at heterogeneous phases. However, examples of molecular non-heme Fe complexes for ORR studies are exceedingly rare. Particularly, the effect of secondary coordination sphere control on the cleavage of M–O versus O–O bond in a hydroperoxide/peroxide intermediate in synthetic non-heme complexes is not well defined. Therefore, new non-heme iron complexes with modified secondary coordination spheres are required to understand the oxygen reduction reaction mechanism and to develop new strategies to improve the catalytic activity. Here we explored the electrocatalytic oxygen reduction activity of molecular iron complexes. Further, we gave attention to the modification of the secondary coordination sphere of the iron complexes via different approaches to systematically improve the rate of the ORR.

Chapter 1. Introduction

This chapter provides a concise introduction to electrocatalytic oxygen reduction reaction (ORR), with a particular emphasis on molecular catalysts centered around iron and the impact of ligand system modifications on oxygen reduction reactions. It also outlines the current challenges that need to be addressed to develop effective electrocatalysts for oxygen reduction reactions.

Chapter 2: Catalytic $4e^-/H^+$ reduction of oxygen to water by non-heme iron complexes

In this study, we prepared non-heme Fe^{III} complexes (1, 2, and 3) of N4 donor set of ligands (H_2L , Me_2L , and BPh_2L). 1 is supported by a monoanionic bispyridine-dioxime ligand (HL). In 2 and 3, the primary coordination sphere of Fe remained similar to 1, except the oxime protons of the ligand were replaced with two methyl groups and a bridging $-BPh_2$ moiety, respectively. X-ray structures of the Fe^{II} complexes (1a and 3a) revealed similar Fe–N

distances; however, they slightly elongated in 2a. The $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ potential of 1, 2, and 3 appeared at -0.31 V, -0.25 V, and 0.07 V vs. Fc^+/Fc , respectively, implying that HL and Me_2L have a comparable donor property. However, LBPh_2 is more electron deficient than HL or Me_2L . 1 showed electrocatalytic oxygen reduction reaction (ORR) in acetonitrile in the presence of trifluoroacetic acid (TFAH) as the proton source at $E_{\text{cat}/2} = -0.45$ V and revealed selective $4\text{e}^-/4\text{H}^+$ reduction of O_2 to H_2O . 1 showed effective overpotential (η_{eff}) of 0.98 V and turnover frequency (TOF_{max}) of $1.02 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$. Kinetic studies revealed a k_{cat} of $2.7 \times 10^7 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Strikingly, 2 and 3 remained inactive for electrocatalytic ORR, which established an essential role of the oxime scaffolds in electrocatalytic ORR of 1. Further, a chemical ORR of 1 has been investigated using decamethylferrocene as the electron source. For 1, a similar rate equation was noted to that of the electrocatalytic pathway. A k_{cat} of $6.07 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ was found chemically. Complex 2, however, showed very slow chemical ORR. Although, 3 chemically enhances the $4\text{e}^-/4\text{H}^+$ reduction of O_2 and exhibits a TOF of 0.24 s^{-1} and a k_{cat} value of $2.47 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Based on the experimental observations, we demonstrate that the oxime backbone of the ligand in 1 works as a proton exchanging site in the $4\text{e}^-/4\text{H}^+$ reduction of O_2 . The study describes how the ORR is affected by the tuning of the ligand scaffold in a family of non-heme Fe complexes.

Chapter 3: Breaking the Scaling Relationship for Oxygen Reduction Reaction Using Molecular Non-Heme Iron Complexes

The development of an efficient earth-abundant catalyst for oxygen reduction reaction (ORR) is crucial, considering the importance of the reaction in fuel cell technology. It has been shown in a series of molecular Fe porphyrin complexes that the turnover frequency (TOF) of ORR increases with increasing the effective overpotential (η_{eff}), which is often referred to as ‘*molecular scaling relationship*’. Likewise, TOF also increases with decreasing the $E_{1/2}$ of the redox couple that initiated the catalysis (such as for ORR, CO_2 reduction, etc.). Thus, a catalyst can be defined as effective if it exhibits a high TOF value without altering the $E_{1/2}$ or η_{eff} . A careful design of a catalyst is, therefore, required to break the scaling relationship.

In a recent investigation, we reported the catalytic ORR of a mononuclear Fe^{III} complex (**1**) of a bis-pyridine-dioxime ligand, where we speculated an essential role of the oxime protons in the catalytic ORR. In this study, we prepared a series of Fe^{III} complexes containing different functional groups, such as $-\text{OCH}_3$ (*ortho* and *para* position of the phenyl ring appended at the secondary coordination sphere of the ligand), $-\text{OH}$, $-\text{C}_6\text{F}_5$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{Cl}$, pyridine,

pyrimidine, etc. Electrocatalytic and chemical ORR studies were performed using the Fe complexes in acetonitrile. All complexes exhibited selective $4e^-/4H^+$ reduction of O_2 . A plot of $\log(\text{TOF})$ vs. $E_{1/2}$ of the catalysts revealed a linear correlation with a slope of $6.6 \log(\text{TOF})/V$. Strikingly, the Fe complex having the $-OCH_3$ group (*ortho*) at the secondary sphere doesn't follow the relation and sits above the line, suggesting that the catalyst exhibits a higher TOF than the value expected with respect to its position in the line. A similar trend we noticed in a plot of $\log(\text{TOF})$ vs. η_{eff} for the electrocatalytic ORR. The higher reactivity of the Fe complex with the OMe group suggests the role of the secondary coordination sphere on ORR. We speculate that the $-OMe$ group makes a hydrogen-bonded adduct with TFAH, which is involved in the proton transfer reaction, which accounts for the enhanced reactivity. The study demonstrates the first example of a scaling relationship with non-heme Fe complexes and represents an example which breaks such a relation.

Chapter 4: Understanding the Effect of Internal Electrostatic Fields Created by Alkaline Earth Metal Ions Poised Over Secondary Coordination Sphere of Molecular Iron Complexes

Understanding the effect of the local electrical field around the reaction center in enzymes and molecular catalysis is an important topic of research. Herein, we explored the electrostatic field exerted by the alkaline earth metal ions ($M^{2+} = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, \text{ and } Sr^{2+}$) around Fe in a $Fe^{III}(Cl)$ complexes by experimental and computational investigations. M^{2+} coordinated dinuclear $Fe^{III}(Cl)$ complexes (**1₂M**) were synthesized and characterized by X-ray crystallography and different spectroscopic techniques. EPR, solid state, and solution magnetic moment measurements exhibited the presence of high-spin Fe^{III} centers in the **1₂M** complexes. Electrochemical investigations revealed Fe^{III}/Fe^{II} reduction potential values shifted anodically in **1₂M** complexes compared to **1**. Likewise, $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$ peaks in the XPS data were found to shift positively in the **1₂M** complexes, demonstrating that redox-inactive metal ions make Fe^{III} more electropositive. However, nearly similar λ_{max} values in the UV-vis spectra were observed in **1** and **1₂M** complexes. The first principle-based computational simulations further revealed the impact of M^{2+} on stabilizing 3d-orbitals of Fe. The distortion in Laplacian distribution ($\nabla^2\rho(r)$) of electron density around M^{2+} also indicates the possibility of having Fe–M interactions in these complexes. The absence of a bond critical point between Fe^{III} and M^{2+} ions in the **1₂M** complexes indicates dominant through-space interaction between these metal centers. Experimental and computational studies collectively imply that the installation

of internal electrostatic fields exerted by M^{2+} ions in 1_2M complexes alters the electronic structure of Fe^{III} .

Chapter 5: Exploring the Effect of Secondary Coordination Sphere on the Oxygen and Hydrogen Peroxide Reduction Reaction Catalyzed by Molecular Fe Complexes

A series of $Fe^{III}(Cl)$ complexes (**1**, **2**, and 1_2M) of bis-pyridine-bis-alkoxide ligand has been synthesized and characterized. Complex **2** has an $-NMe_2$ arm at the secondary coordination sphere. In 1_2M , redox inactive metal ions ($M = Mg^{2+}$, Ca^{2+} , Ba^{2+} , and Sr^{2+}) are present between two $Fe^{III}(Cl)$ units. The oxygen reduction reaction (ORR) of the Fe complexes was explored in an oxygen-saturated acetonitrile solution using trifluoroacetic acid (TFAH) as the proton and decamethylferrocene (Fc^*) as the electron source. The turnover frequency (TOF) of the Fe complexes for chemical ORR was compared, which revealed the order: $1_2Mg > 1_2Ca > 2 > 1_2Sr \sim 1_2Ba > 1$. A k_{cat} of 32, 22.8, and $10.6\ M^{-1}\ s^{-1}$ were determined for 1_2Mg , 1_2Ca , and **2**, respectively, at $25\ ^\circ C$. The study suggests that the presence of redox-inactive metal ions in the secondary coordination sphere influences the ORR and has a positive role in enhancing the reaction. Similarly, the faster reactivity of **2** than **1** may be attributed to the presence of the $-NMe_2$ arm in **2**, which likely assists in the proton transfer reaction from TFAH to the $Fe^{III}(O_2^\bullet)$ through hydrogen bonding interaction. Strikingly, the presence of a stronger Lewis acid (Nd^{3+}) at the secondary sphere of **1** has a detrimental effect on the ORR. Further, all Fe complexes used in this study were found to catalyze the disproportionation reaction of H_2O_2 . Additionally, we examined the H_2O_2 reduction reaction of the Fe complexes in the presence of TFAH and Fc^* . All the Fe complexes were found to catalyze the H_2O_2 reduction reaction (H_2O_2RR) in acetonitrile in the presence of TFAH and Fc^* . The reactions were found to be very fast in acetonitrile and found to follow the reactivity pattern: $2 > 1_2Mg > 1_2Ca > 1$. The investigation suggests that the presence of $-NMe_2$ arm at the secondary sphere has a beneficial effect on H_2O_2RR . The study highlights the importance of the modification of the secondary coordination sphere on the ORR and H_2O_2RR by a series of molecular non-heme Fe complexes.

सार

"कैटलिटिक $4e^-/4H^+$ नॉन-हीम आयरन कॉम्प्लेक्स द्वारा ऑक्सीजन की अपचयन: माध्यमिक समन्वय क्षेत्र के प्रभाव की खोज" शीर्षक वाली थीसिस ऑक्सीजन अपचयन प्रतिक्रिया (ओ.आर.आर) के लिए नॉन-हीम आयरन (Fe) कॉम्प्लेक्स के आधार पर आणविक इलेक्ट्रोकेटलिस्ट के विकास और लक्षण वर्णन से संबंधित है।). ओआरआर प्रतिक्रिया में, ऑक्सीजन को $4e^-/4H^+$ मार्ग द्वारा H_2O तक या $2e^-/2H^+$ मार्ग द्वारा H_2O_2 तक अपचयन किया जा सकता है। साइटोक्रोम सी ऑक्सीडेस (CcOs) सभी यूकेरियोट्स के माइटोकॉन्ड्रिया में मौजूद टर्मिनल श्वसन एंजाइम हैं, जो O_2 से H_2O की चयनात्मक $4e^-/4H^+$ अपचयन को उत्प्रेरित करते हैं, और प्रतिक्रिया ADP से ATP के संश्लेषण में सहायता करती है। जैविक ओआरआर से प्रेरित होकर, ओआरआर के लिए कई सजातीय संक्रमण-धातु कॉम्प्लेक्स की जांच की गई है। इसके अलावा, विषम चरणों में मेटालोपोर्फिरिन, मेटालोकोरोल और मेटल फथलोसाइनिन कॉम्प्लेक्स द्वारा इलेक्ट्रोकेमिकल ओआरआर का अध्ययन करने के लिए व्यापक प्रयास किए गए थे। हालाँकि, ओआरआर अध्ययन के लिए आणविक नॉन-हीम आयरन (Fe) कॉम्प्लेक्स के उदाहरण बेहद दुर्लभ हैं। विशेष रूप से, सिंथेटिक नॉन-हीम कॉम्प्लेक्स में हाइड्रोपेरोक्साइड/पेरोक्साइड मध्यवर्ती में M–O बनाम O–O बांड के दरार पर माध्यमिक समन्वय क्षेत्र नियंत्रण का प्रभाव अच्छी तरह से परिभाषित नहीं है। इसलिए, संशोधित माध्यमिक समन्वय क्षेत्रों के साथ नए नॉन-हीम आयरन (Fe) कॉम्प्लेक्स को ऑक्सीजन अपचयन प्रतिक्रिया तंत्र को समझने और उत्प्रेरक गतिविधि में सुधार के लिए नई रणनीतियों को विकसित करने की आवश्यकता है। यहां हमने आणविक आयरन (Fe) कॉम्प्लेक्स की इलेक्ट्रोकेटलिटिक ऑक्सीजन अपचयन गतिविधि का पता लगाया। इसके अलावा, हमने ओआरआर की दर में व्यवस्थित रूप से सुधार करने के लिए विभिन्न तरीकों के माध्यम से आयरन (Fe) कॉम्प्लेक्स के माध्यमिक समन्वय क्षेत्र के संशोधन पर ध्यान दिया।

अध्याय 1. परिचय

यह अध्याय इलेक्ट्रोकेटलिटिक ऑक्सीजन अपचयन प्रतिक्रिया (ओ.आर.आर) का संक्षिप्त परिचय प्रदान करता है, जिसमें आयरन (Fe) के आसपास केंद्रित आणविक उत्प्रेरक और ऑक्सीजन अपचयन प्रतिक्रियाओं पर लिगेंड सिस्टम संशोधनों के प्रभाव पर विशेष जोर दिया गया है। यह उन मौजूदा चुनौतियों की भी रूपरेखा प्रस्तुत करता है जिन्हें ऑक्सीजन अपचयन प्रतिक्रियाओं के लिए प्रभावी इलेक्ट्रोकेटलिस्ट विकसित करने के लिए संबोधित करने की आवश्यकता है।

अध्याय 2: उत्प्रेरक $4e^-/H^+$ नॉन-हीम लौह परिसरों द्वारा पानी का ऑक्सीजन में अपचयन

इस अध्ययन में, हमने लिगेण्ड्स (H_2L , Me_2L , और BPh_2L) के N_4 डोनर सेट के नॉन-हीम Fe^{III} कॉम्प्लेक्स (1, 2, और 3) तैयार किए। 1 एक मोनोएनियोनिक बिस्पाइरीडीन-डाइऑक्साइम लिगेण्ड (एचएल) द्वारा समर्थित है। 2 और 3 में, Fe का प्राथमिक समन्वय क्षेत्र 1 के समान रहा, सिवाय इसके कि लिगेण्ड के ऑक्सीम प्रोटॉन को क्रमशः दो मिथाइल समूहों और एक ब्रिजिंग $-BPh_2$ मौएटिटी से बदल दिया गया। Fe^{II} कॉम्प्लेक्स (1a और 3a) की एक्स-रे संरचनाओं से समान $Fe-N$ दूरी का पता चला; हालाँकि, वे 2ए में थोड़े लम्बे हो गए। 1, 2, और 3 की Fe^{III}/Fe^{II} क्षमता क्रमशः -0.31 V, -0.25 V, और 0.07 V बनाम Fc^+/Fc पर दिखाई दी, जिसका अर्थ है कि HL और Me_2L में तुलनीय दाता संपत्ति है। हालाँकि, $LBPh_2$ में HL या Me_2L की तुलना में अधिक इलेक्ट्रॉन की कमी है। 1 ने $E_{cat/2} = -0.45$ V पर प्रोटॉन स्रोत के रूप में ट्राइफ्लूरोएसेटिक एसिड (TFAH) की उपस्थिति में एसिटोनिट्राइल में इलेक्ट्रोकेटलिटिक ऑक्सीजन रिडक्शन रिएक्शन (ORR) दिखाया और O_2 से H_2O तक चयनात्मक $4e^-/4H^+$ अपचयन का खुलासा किया। 1 ने 0.98 V की प्रभावी अतिक्षमता (η_{eff}) और 1.02×10^3 s^{-1} की टर्नओवर आवृत्ति (TOF_{max}) दिखाई। काइनेटिक अध्ययनों से 2.7×10^7 $M^{-2} s^{-1}$ की k_{cat} का पता चला। आश्चर्यजनक रूप से, 2 और 3 इलेक्ट्रोकेटलिटिक ओआरआर के लिए निष्क्रिय रहे, जिसने 1 के इलेक्ट्रोकेटलिटिक ओआरआर में ऑक्सीम मचानों की एक आवश्यक भूमिका स्थापित की। इसके अलावा, 1 के रासायनिक ओआरआर की जांच इलेक्ट्रॉन स्रोत के रूप में डेकामेथिलफेरोसीन का उपयोग करके की गई है। 1 के लिए, इलेक्ट्रोकेटलिटिक मार्ग के समान दर समीकरण नोट किया गया था। 6.07×10^4 $M^{-2} s^{-1}$ का एक k_{cat} रासायनिक रूप से पाया गया। हालाँकि, कॉम्प्लेक्स 2 ने बहुत धीमी रासायनिक ओआरआर दिखाया। हालाँकि, 3 रासायनिक रूप से O_2 की $4e^-/4H^+$ अपचयन को बढ़ाता है और 0.24 s^{-1} का TOF और 2.47×10^2 $M^{-1} s^{-1}$ का k_{cat} मान प्रदर्शित करता है। प्रायोगिक अवलोकनों के आधार पर, हम प्रदर्शित करते हैं कि 1 में लिगेण्ड की ऑक्सीम रीढ़ O_2 की $4e^-/4H^+$ अपचयन में एक प्रोटॉन विनिमय स्थल के रूप में काम करती है। अध्ययन में बताया गया है कि नॉन-हीम Fe कॉम्प्लेक्स के परिवार में लिगेण्ड मचान की ट्यूनिंग से ओआरआर कैसे प्रभावित होता है।

अध्याय 3: आणविक नॉन-हीम आयरन कॉम्प्लेक्स का उपयोग करके ऑक्सीजन अपचयन प्रतिक्रियाओं के क्षेत्र में स्केलिंग संबंध को तोड़ना

ईंधन सेल प्रौद्योगिकी में प्रतिक्रिया के महत्व को देखते हुए, ऑक्सीजन अपचयन प्रतिक्रिया (ओआरआर) के लिए एक कुशल पृथ्वी-प्रचुर उत्प्रेरक का विकास महत्वपूर्ण है। आणविक Fe पोर्फिरिन कॉम्प्लेक्स की एक श्रृंखला में यह दिखाया गया है कि ORR की टर्नओवर आवृत्ति (TOF) प्रभावी अतिक्षमता (η_{eff}) में

वृद्धि के साथ बढ़ती है, जिसे अक्सर 'आणविक स्केलिंग संबंध' के रूप में जाना जाता है। इसी तरह, कटैलि का अपचयन, आदि। इस प्रकार, एक उत्प्रेरक को प्रभावी के रूप में परिभाषित किया जा सकता है यदि यह $E_{1/2}$ या η_{eff} को बदले बिना उच्च TOF मान प्रदर्शित करता है। इसलिए, स्केलिंग संबंध को तोड़ने के लिए उत्प्रेरक का सावधानीपूर्वक डिज़ाइन आवश्यक है।

हाल की एक जांच में, हमने बीआईएस-पाइरीडीन-डाइऑक्साइम लिगेंड के एक मोनोन्यूक्लियर Fe^{III} कॉम्प्लेक्स (1) के उत्प्रेरक ओआरआर की सूचना दी, जहां हमने उत्प्रेरक ओआरआर में ऑक्सीम प्रोटॉन की एक आवश्यक भूमिका का अनुमान लगाया। इस अध्ययन में, हमने विभिन्न कार्यात्मक समूहों वाले Fe^{III} कॉम्प्लेक्स की एक श्रृंखला तैयार की, जैसे $-\text{OCH}_3$ (लिगेंड के द्वितीयक समन्वय क्षेत्र में संलग्न फिनाइल रिंग की ऑर्थो और पैरा स्थिति), $-\text{OH}$, $-\text{C}_6\text{F}_5$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{Cl}$, पाइरीडीन, पाइरीमिडीन, आदि। एसीटोनिट्राइल में Fe कॉम्प्लेक्स का उपयोग करके इलेक्ट्रोकेटलिटिक और रासायनिक ORR अध्ययन किए गए। सभी कॉम्प्लेक्स ने O_2 की चयनात्मक $4\text{e}^-/4\text{H}^+$ अपचयन प्रदर्शित की। उत्प्रेरक के $\log(\text{TOF})$ बनाम $E_{1/2}$ के एक प्लॉट से $6.6 \log(\text{TOF})/V$ के ढलान के साथ एक रैखिक सहसंबंध का पता चला। आश्चर्यजनक रूप से, द्वितीयक क्षेत्र में $-\text{OCH}_3$ समूह (ortho) वाला Fe कॉम्प्लेक्स संबंध का पालन नहीं करता है और रेखा के ऊपर बैठता है, यह सुझाव देता है कि उत्प्रेरक लाइन में अपनी स्थिति के संबंध में अपेक्षित मूल्य से अधिक TOF प्रदर्शित करता है। इसी तरह की प्रवृत्ति हमने इलेक्ट्रोकेटलिटिक ओआरआर के लिए $\log(\text{TOF})$ बनाम η_{eff} के प्लॉट में देखी। OMe समूह के साथ Fe कॉम्प्लेक्स की उच्च प्रतिक्रियाशीलता ORR पर द्वितीयक समन्वय क्षेत्र की भूमिका का सुझाव देती है। हम अनुमान लगाते हैं कि $-\text{OMe}$ समूह TFAH के साथ एक हाइड्रोजन-बंधित जोड़ बनाता है, जो प्रोटॉन स्थानांतरण प्रतिक्रिया में शामिल होता है, जो बढ़ी हुई प्रतिक्रियाशीलता के लिए जिम्मेदार होता है। अध्ययन नॉन-हीम Fe कॉम्प्लेक्स के साथ स्केलिंग संबंध का पहला उदाहरण प्रदर्शित करता है और एक उदाहरण प्रस्तुत करता है जो इस तरह के संबंध को तोड़ता है।

अध्याय 4: आणविक लौह परिसरों के माध्यमिक समन्वय क्षेत्र पर स्थित क्षारीय पृथ्वी धातु आयनों द्वारा निर्मित आंतरिक इलेक्ट्रोस्टैटिक क्षेत्रों के प्रभाव को समझना

एंजाइमों और आणविक उत्प्रेरण में प्रतिक्रिया केंद्र के आसपास स्थानीय विद्युत क्षेत्र के प्रभाव को समझना शोध का एक महत्वपूर्ण विषय है। इसमें, हमने प्रायोगिक और कम्प्यूटेशनल जांच द्वारा $\text{FeIII}(\text{Cl})$ कॉम्प्लेक्स में Fe के आसपास क्षारीय पृथ्वी धातु आयनों ($\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$, Ca^{2+} , Ba^{2+} , और Sr^{2+}) द्वारा लगाए गए इलेक्ट्रोस्टैटिक क्षेत्र का पता लगाया। EM^{2+} समन्वित द्विनाभिक $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Cl})$ कॉम्प्लेक्स (1_2M) को एक्स-रे क्रिस्टलोग्राफी और विभिन्न स्पेक्ट्रोस्कोपिक तकनीकों द्वारा संश्लेषित और चित्रित किया गया था।

ईपीआर, ठोस अवस्था और समाधान चुंबकीय क्षण माप ने 1_2M परिसरों में उच्च-स्पिन Fe^{III} केंद्रों की उपस्थिति प्रदर्शित की। इलेक्ट्रोकेमिकल जांच से पता चला कि Fe^{III}/Fe^{II} अपचयन संभावित मान 1 की तुलना में 1_2M कॉम्प्लेक्स में एनोडिक रूप से स्थानांतरित हो गए। इसी तरह, XPS डेटा में $2p_{3/2}$ और $2p_{1/2}$ शिखर 1_2M कॉम्प्लेक्स में सकारात्मक रूप से शिफ्ट पाए गए, जो दर्शाता है कि रेडॉक्स-निष्क्रिय धातु आयन बनाते हैं Fe^{III} अधिक विद्युत धनात्मक। हालाँकि, यूवी-विज़ स्पेक्ट्रा में लगभग समान λ_{max} मान 1 और 1_2M कॉम्प्लेक्स में देखे गए थे। पहले सिद्धांत-आधारित कम्प्यूटेशनल सिमुलेशन ने Fe के $3d$ -ऑर्बिटल्स को स्थिर करने पर M^{2+} के प्रभाव को और अधिक प्रकट किया। M^{2+} के आसपास इलेक्ट्रॉन घनत्व के लाप्लासियन वितरण ($\nabla^2\rho(r)$) में विकृति भी इन परिसरों में $Fe-M$ इंटरैक्शन होने की संभावना को इंगित करती है। 1_2M कॉम्प्लेक्स में Fe^{III} और M^{2+} आयनों के बीच एक बंधन महत्वपूर्ण बिंदु की अनुपस्थिति इन धातु केंद्रों के बीच प्रमुख अंतरिक्ष-अंतःक्रिया को इंगित करती है। प्रायोगिक और कम्प्यूटेशनल अध्ययन सामूहिक रूप से संकेत देते हैं कि 1_2M कॉम्प्लेक्स में M^{2+} आयनों द्वारा लगाए गए आंतरिक इलेक्ट्रोस्टैटिक क्षेत्रों की स्थापना Fe^{III} की इलेक्ट्रॉनिक संरचना को बदल देती है।

अध्याय 5: आणविक Fe परिसरों द्वारा उत्प्रेरित ऑक्सीजन और हाइड्रोजन पेरोक्साइड अपचयन प्रतिक्रिया पर माध्यमिक समन्वय क्षेत्र के प्रभाव की खोज

Bis-pyridine-bis-alkoxide लिगेंड के $Fe^{III}(Cl)$ कॉम्प्लेक्स (1, 2, और 1_2M) की एक श्रृंखला को संश्लेषित और चित्रित किया गया है। कॉम्प्लेक्स 2 में द्वितीयक समन्वय क्षेत्र में एक $-NMe_2$ भुजा है। 1_2M में, रेडॉक्स निष्क्रिय धातु आयन ($M^{2+} = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+},$ और Sr^{2+}) दो $Fe^{III}(Cl)$ इकाइयों के बीच मौजूद होते हैं। Fe कॉम्प्लेक्स की ऑक्सीजन अपचयन प्रतिक्रिया (ORR) को ऑक्सीजन-संतृप्त एसीटोनिट्राइल समाधान में प्रोटॉन के रूप में ट्राइफ्लूरोएसेटिक एसिड (TFAH) और इलेक्ट्रॉन स्रोत के रूप में डेकामेथिलफेरोसीन (Fe^*) का उपयोग करके खोजा गया था। रासायनिक ORR के लिए Fe कॉम्प्लेक्स की टर्नओवर आवृत्ति (TOF) की तुलना की गई, जिससे क्रम का पता चला: $1_2Mg > 1_2Ca > 2 > 1_2Sr \sim 1_2Ba > 1$ । 32, 22.8, और $10.6 M^{-1} s^{-1}$ का एक k_{cat} निर्धारित किया गया था $25^\circ C$ पर क्रमशः 1_2Mg , 1_2Ca , और 2 के लिए। अध्ययन से पता चलता है कि द्वितीयक समन्वय क्षेत्र में रेडॉक्स-निष्क्रिय धातु आयनों की उपस्थिति ओआरआर को प्रभावित करती है और प्रतिक्रिया को बढ़ाने में सकारात्मक भूमिका निभाती है। इसी प्रकार, 1 की तुलना में 2 की तेज़ प्रतिक्रियाशीलता को 2 में $-NMe_2$ भुजा की उपस्थिति के लिए जिम्मेदार ठहराया जा सकता है, जो संभवतः हाइड्रोजन बॉन्डिंग इंटरैक्शन के माध्यम से टीएफएएच से $Fe^{III}(O_2^*)$ तक प्रोटॉन स्थानांतरण प्रतिक्रिया में सहायता करता है। आश्चर्यजनक रूप से, 1 के द्वितीयक क्षेत्र में एक मजबूत लुईस एसिड (Nd^{3+}) की उपस्थिति का ओआरआर पर हानिकारक

प्रभाव पड़ता है। इसके अलावा, इस अध्ययन में उपयोग किए गए सभी Fe कॉम्प्लेक्स H_2O_2 की असंगति प्रतिक्रिया को उत्प्रेरित करते पाए गए। इसके अतिरिक्त, हमने टीएफएएच और Fc^* की उपस्थिति में Fe कॉम्प्लेक्स की H_2O_2 अपचयन प्रतिक्रिया की जांच की। सभी Fe कॉम्प्लेक्स को TFAH और Fc^* की उपस्थिति में एसिटोनिट्राइल में H_2O_2 अपचयन प्रतिक्रिया ($\text{H}_2\text{O}_2\text{RR}$) को उत्प्रेरित करने के लिए पाया गया। एसिटोनिट्राइल में प्रतिक्रियाएं बहुत तेज पाई गईं और प्रतिक्रियाशीलता पैटर्न का पालन करती पाई गईं: $2 > 1_2\text{Mg} > 1_2\text{Ca} > 1$ । जांच से पता चलता है कि द्वितीयक क्षेत्र में $-\text{NMe}_2$ बांध की उपस्थिति $\text{H}_2\text{O}_2\text{RR}$ पर लाभकारी प्रभाव डालती है। अध्ययन आणविक नॉन-हीम Fe परिसरों की एक श्रृंखला द्वारा ORR और $\text{H}_2\text{O}_2\text{RR}$ पर द्वितीयक समन्वय क्षेत्र के संशोधन के महत्व पर प्रकाश डालता है।

Contents

Chapter 1

Oxygen Reduction Reaction by Molecular Iron Complexes: An Overview

Introduction	3
Activation and Reduction of Oxygen	4
Oxygen Reduction Catalyzed by Metalloenzymes	5
Bio-Inspired Synthetic Catalysts for ORR	9
Iron porphyrins as ORR catalysts	10
Non-heme Iron Complex as ORR catalysts	23
References	32

Chapter 2

Catalytic $4e^-/H^+$ reduction of oxygen to water by non-heme iron complexes

Abstract	39
Introduction	39
Results and Discussions	42
Synthesis and Characterization of Iron Complexes	42
Electrocatalytic ORR	48
Chemical ORR Study	53
ORR Mechanism	60
Conclusion	61
Experimental section	63
References	71

Chapter 3

Breaking the Scaling Relationship for Oxygen Reduction Reaction Using Molecular Non-Heme Iron Complexes

Abstract	79
Introduction	79
Results and Discussions	81
Conclusion	92
Experimental Section	93
References	99

Chapter 4

Understanding the Effect of Internal Electrostatic Fields Created by Alkaline Earth Metal Ions Poised Over Secondary Coordination Sphere of Molecular Iron Complexes

Abstract	105
Introduction	105
Results and Discussions	107
Synthesis and Characterization of Iron Complexes	107
Computational Insights	117

Conclusion	120
Experimental Section	121
References	128

Chapter 5

Exploring the Effect of Secondary Coordination Sphere on the Oxygen and Hydrogen Peroxide Reduction Reaction Catalyzed by Molecular Fe Complexes

Abstract	135
Introduction	135
Results and Discussions	137
Oxygen Reduction Reaction Studies	142
Disproportionation of H ₂ O ₂	146
H ₂ O ₂ Reduction Reaction	147
Conclusion	148
Experimental Section	148
References	151

Appendices

Chapter 2	155-194
Chapter 3	195-274
Chapter 4	275-320
Chapter 5	321-352

Others

List of publications	353
Bio-Data	355

Abbreviations

Technical terms

CT:	charge transfer
deg.:	degree ($^{\circ}$)
e ⁻ :	electron
E:	total energy
J:	coupling constant
m/z:	mass per charge
[M] ⁺ :	molecular ion peak
Q:	charge
RT:	Room temperature (293 K)
S:	Electron spin
T:	tesla
TON:	Turnover number
TOF:	Turnover frequency
V:	voltage

Techniques

CV:	cyclic voltammetry
DFT:	density functional theory
EPR:	electron paramagnetic resonance
ESI:	electrospray ionization
GC:	gas chromatography
IR:	infrared spectroscopy
MS:	mass spectrometry
NMR:	nuclear magnetic resonance
SQUID:	superconducting quantum interference device
UV-Vis:	ultraviolet-visible spectroscopy
XPS:	x-ray photoelectron spectroscopy
XRD:	x-ray diffraction

Units

A	ampere
Å	angstrom (10^{-10} m)
C	Coulomb
cal	calorie
$^{\circ}$ C	degree Celsius
cm.	centimeter
eV	electron volt
F	faraday
G	gauss
h	hour
K	Kelvin
Kcal	kilocalorie

μA	micro ampere
m	meter
M	molar
mA	milliampere
min.	minute
mm	millimeter
mT	milli Tesla
mV	millivolt
nm	nanometer
s	second
T	tesla
V	volts
μB	Bohr magneton

Latin expressions

<i>et. al.</i>	and co-workers
<i>e.g.</i>	for example
<i>i.e.</i>	namely
<i>tert</i>	tertiary
<i>vs</i>	versus, against

Symbols

λ	wavelength (nm)
E	electrode potential
ϵ	extinction coefficient ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
i	current
ΔG	Gibbs free energy
$\Delta H^\ddagger$	activation enthalpy
k	rate constant
$\Delta S^\ddagger$	activation entropy
T	temperature
μ_{eff}	magnetic moment
η	overpotential
ν	scan rate

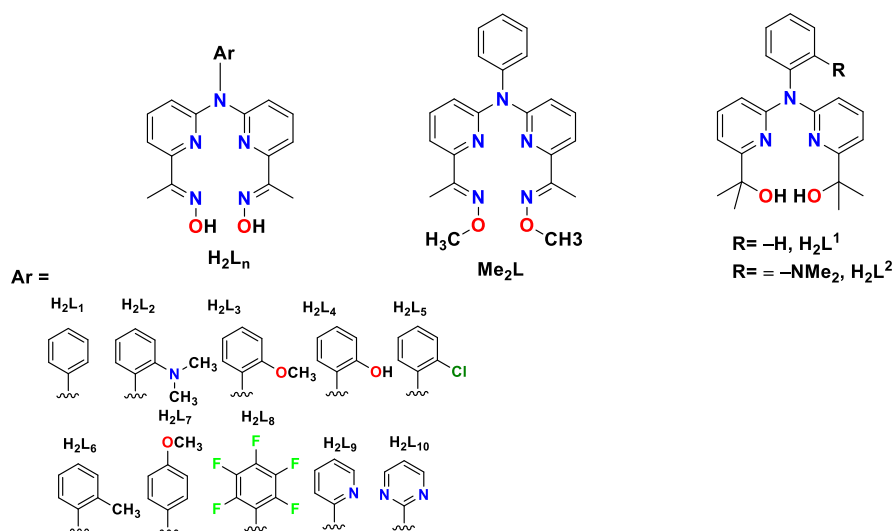
Solvents and reagents

C_6H_{12}	n-hexane
EtOAc	ethyl acetate
CH_2Cl_2	dichloromethane
MeCN	acetonitrile
MeOH	methanol
CH_3COCH_3	acetone
PhCH_3	toluene
Et_2O	diethyl ether
EtOH	ethanol

THF	tetrahydrofuran
p-TSA	p-Toluenesulfonic acid
OHCH ₂ CH ₂ OH	ethylene glycol
Pd ₂ (dba) ₃	Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0)
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene
NaO ^t Bu	sodium tert-butoxide
HCl	hydrogen chloride
NH ₂ OH.HCl	hydroxylamine hydrochloride
NaOAc	sodium acetate
ⁿ BuLi	n-butyllithium
NMe ₄ OH	tetramethylammonium hydroxide
NaBPh ₄	sodium tetraphenylborate
Fe(ClO ₄) ₃	iron (III) perchlorate
Fe(ClO ₄) ₂	iron (II) perchlorate
Fe(OTf) ₃	iron (III) trifluoromethanesulfonate
Fe(OTf) ₂	iron (II) trifluoromethanesulfonate
FeCl ₃	iron (III) chloride
Mg(OTf) ₂	magnesium trifluoromethanesulfonate
Ca(OTf) ₂	calcium trifluoromethanesulfonate
Sr(OTf) ₂	strontium trifluoromethanesulfonate
Ba(OTf) ₂	barium trifluoromethanesulfonate
Nd(OTf) ₃	neodymium trifluoromethanesulfonate
Fc [*]	decamethyl ferrocene
TFAH	trifluoroacetic acid
TFAD	trifluoroacetic acid-d
Urea•H ₂ O ₂	urea hydrogen peroxide
Ti(O)SO ₄	titanium (IV) oxysulfate solution
ⁿ Bu ₄ NPF ₆	tetrabutylammonium hexafluorophosphate
ⁿ Bu ₄ NClO ₄	tetrabutylammonium perchlorate
KBr	Potassium bromide

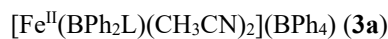
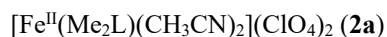
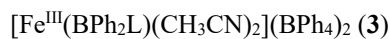
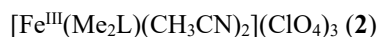
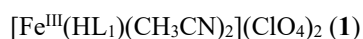
Ligands and Complexes Used

Ligands

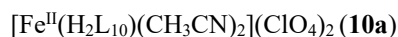
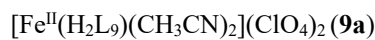
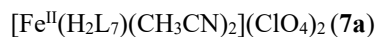
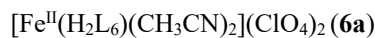
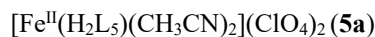
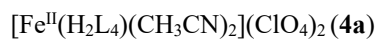
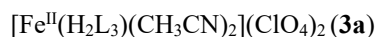
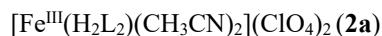
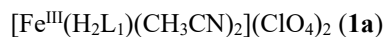
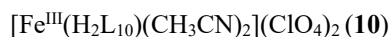
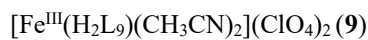
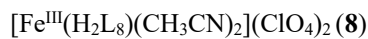
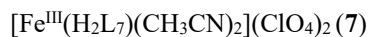
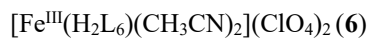
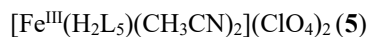
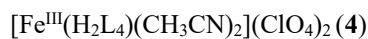
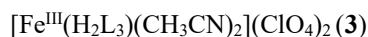
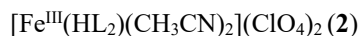
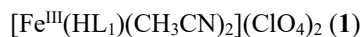


Complexes

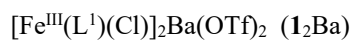
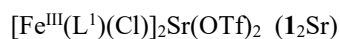
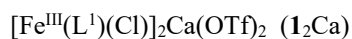
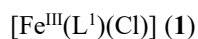
Chapter 2



Chapter 3



Chapter 4



Chapter 5

