

**SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION AND PROTON-
COUPLED ELECTRON TRANSFER REACTIVITY STUDIES
OF LATE 3D-TRANSITION METAL COMPLEXES**

SIMARJEET KAUR



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

© Indian Institute of Technology, New Delhi, 2024

Spectroscopic Characterization and Proton-Coupled Electron Transfer Reactivity Studies of Late 3d-Transition Metal Complexes

by
Simarjeet Kaur
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
September 2024

Dedicated to Papa Coach



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

Dr. Sayantan Paria
Associate Professor

CERTIFICATE FROM THE SUPERVISOR

This is to certify that the thesis entitled “*Spectroscopic Characterization and Proton-Coupled Electron Transfer Reactivity Studies of Late 3d-Transition Metal Complexes*,” submitted by Ms. Simarjeet Kaur 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 her. Ms. Simarjeet Kaur worked under my guidance and supervision and has fulfilled the requirements for the submission of this thesis, which to my knowledge, has reached the requisite standard.

The results contained in this dissertation have not been submitted in part or full 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 journey of completing this PhD thesis has been filled with challenges, discoveries, and immense growth, and I would like to express my heartfelt gratitude to those who have supported me along the way.

First and foremost, I would like to thank my supervisor, **Dr. Sayantan Paria**, for his invaluable guidance, constant encouragement, and patience throughout my doctoral research. His insightful feedback and deep knowledge were instrumental in shaping my thesis.

I am thankful to my **SRC committee members Prof. S. Nagendran, Prof. Kuntal Manna, and Prof. Sujit Manna** for their valuable feedback and encouragement throughout this process.

I am thankful to **CSIR** for providing me with research funding, without which this work would not have been possible. I extend my sincere thanks to the entire **Department of Chemistry at IIT Delhi** for providing me with the resources and an excellent academic environment to pursue my research.

I am deeply appreciative of the contributions of my lab members, **Dr. Moumita Bera, Kritika Keshari, Aakash Santra, Avijit Das, Dr. Geetika Gupta, Amit, Rajneesh, Disha, Shivam and Santosh** who were always ready to help with experiments, offer advice, or simply share a word of encouragement. Your camaraderie made even the toughest days more manageable.

I am particularly grateful to my friends **Aparna, Vishal, Abhishek, and Rohit**, for their unwavering support and constant motivation. Special thanks to **Mr. Hemant Kumar** for making my PhD journey memorable. The collaborative spirit and rich intellectual exchanges with my colleagues have made this experience enriching and memorable.

Most importantly, I want to thank **MSG Papa, My Parents and Family**, for being my greatest strength. Your love, sacrifices, and constant support have been the backbone of my academic journey. This thesis is dedicated to all those who have believed in me and shared in this journey, and to the pursuit of knowledge that drives us all.

Simarjeet Kaur

ABSTRACT

The thesis entitled “**Spectroscopic Characterization and Proton-Coupled Electron Transfer Reactivity Studies of Late 3d-Transition Metal Complexes**” deals with the synthesis, characterization, and proton-coupled electron transfer reactivity study of high-valent 3d metal complexes. Proton-coupled electron transfer (PCET) is fundamentally an important reaction, often cited in versatile metalloenzyme catalysed and synthetic transformation reactions. Any reaction that involves the transfer of a proton and electron can be defined as PCET. It’s lurking in many reactions we routinely observe, including the cleavage of C–H, O–H, N–H, S–H bonds, etc. The reaction can occur in different ways (a-d):

- (a) A concerted transfer of protons and electrons from the donor to the acceptor atom, which is commonly known as concerted proton-electron transfer (CPET) or a hydrogen atom transfer (HAT) reaction.
- (b) A rate-limiting electron transfer and fast proton transfer reaction.
- (c) A rate-determining proton transfer and fast electron transfer reaction.
- (d) An equilibrium proton and electron transfer reaction, where the rate of the electron and proton transfer reactions are comparable to each other.

Understanding such a reaction is also important, considering the application of 3d transition metal ion-based molecular complexes or materials in artificial photosynthesis. Kinetic studies were often performed to elucidate the nature of the reaction. Different research groups have investigated the PCET studies of high valent iron, ruthenium, and manganese complexes in the last decades. Late-transition metal ions (cobalt, nickel, and copper) are frequently utilized as catalysts for C–H activation reactions and catalysis. In many cases, the isolated reaction intermediates of early transition metal complexes have been employed for PCET studies. In contrast, the isolation and characterization of reaction intermediates with late-transition metal complexes is challenging, and thus, PCET studies with such intermediates are not very common in the literature. Thus, we envisioned isolation, spectroscopic characterization, and PCET studies of different metastable late-transition metal complexes.

Chapter 1. Introduction

This chapter describes a brief overview of the involvement of high-valent metal intermediate species in various metalloenzymes, small molecule activation, and synthetic transformation reactions. It also outlines the current challenges that need to be addressed to develop new model systems to stabilize the high valent late transition metal complexes and understand their reactivity towards proton coupled electron transfer mechanism.

Chapter 2. Characterization and Proton Coupled Electron Transfer Reactivity Study of High-Valent Nickel (III) Complex

A mononuclear nickel(II) complex of a bis-amidate-bis-alkoxide ligand, $(\text{NMe}_4)_2[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{HMPAB})]$ (**1**), has been synthesized and characterized. The cyclic voltammetry (CV) scan of **1** exhibited a reversible redox process at -0.42 V versus Fc^+/Fc corresponding to the $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ redox couple. The chemically one-electron oxidized Ni(III) species, $(\text{NMe}_4)[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{HMPAB})]$ (**2**) was characterized by X-ray crystallography and other spectroscopic techniques. Complex **2** displays a positive shift of ~ 2 eV from 8344.87 to 8346.39 eV at a normalized absorption of 0.6, reflecting the higher ionization energy required for ejecting a core 1s electron from a more positively charged Ni^{III} ion. The X-band EPR exhibited g_{xx} , g_{yy} , and g_{zz} values of 2.314, 2.142, and 1.99, respectively. The g_{av} value > 2.1 in the EPR data along with XAS clearly suggest the +III oxidation state of Ni in complex **2**. Reactivity studies of **2** with different 4-X-2,6-ditert-butylphenol (4-X-DTBP) and other phenol derivatives were performed, and based on kinetic studies, we propose the involvement of a proton-coupled electron transfer (PCET) pathway. Analysis of the reaction products after the reaction of **2** with 4-OMe-DTBP showed the formation of a Ni(II) complex (**1a**) where one of the alkoxide arms of the ligand is protonated. A $\text{p}K_a$ value of 24.2 was estimated for **1a**. Our findings furnish important insights into the reaction mechanism involving high-valent nickel species, which are frequently invoked as key intermediates in Ni-mediated enzymatic reactions, solar-fuel catalysis, and biomimetic/synthetic transformation reactions.

Chapter 3. Effect of Redox-Inactive Metal Ion–Nickel (III) Interactions on the Redox Properties and Proton-Coupled Electron Transfer Reactivity

The reaction of redox-inactive metal ions ($\text{M}^{\text{n}+} = \text{Ca}^{2+}$, Mg^{2+} , Zn^{2+} , Y^{3+} , and Sc^{3+}) with **2** resulted in $\text{2-M}^{\text{n}+}$ adducts, which was assessed by an array of spectroscopic techniques including X-ray absorption spectroscopy (XAS), electron paramagnetic resonance (EPR), and

reactivity studies. The X-ray structure of Ca^{2+} coordinated to Ni(III) complexes, **2**- Ca^{2+}T , was determined and exhibited an average Ni–Ca distance of 3.1253 Å, close to the metal ions' covalent radius. XAS analysis of **2**- Ca^{2+} and **2**- Y^{3+} in solution further revealed an additional coordination to Ca and Y in the **2**- M^{n+} adducts with shortened Ni–M distances of 2.15 and 2.11 Å, respectively, implying direct bonding interactions between Ni and Lewis acids (LAs). Such a short interatomic distance between Ni(III) and M is unprecedented and was not observed before. EPR analysis of **2**- M^{n+} species, moreover, displayed rhombic signals with $g_{\text{av}} > 2.12$ for all complexes, supporting the +III oxidation state of Ni. The $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ redox potential of **2**- M^{n+} species was determined, and a plot of $E_{1/2}$ of **2**- M^{n+} versus pK_a of $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{m+}$ exhibited a linear relationship, implying that the $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ potential of **2** can be tuned with different redox-inactive metal ions. Reactivity studies of **2**- M^{n+} with different 4-X-2,6-ditert-butylphenol (4-X-DTBP) derivatives were performed, and based on kinetic studies, we propose the involvement of a proton-coupled electron transfer (PCET) pathway. The reaction of **2**- M^{n+} species was examined with 4-OMe-DTBP, and it was observed that the k_2 values of **2**- M^{n+} species increase by increasing the Lewis acidity of redox-inactive metal ions. However, the obtained k_2 values for **2**- M^{n+} species are much lower compared to the k_2 value for **2**. Such a variation of PCET reactivity between **2** and **2**- M^{n+} species may be attributed to the interactions between Ni(III) and LAs. Our findings show the significance of the secondary coordination sphere effect on the PCET reactivity of Ni(III) complexes.

Chapter 4. Spectroscopic characterization and reactivity study of an acylperoxo-bridged cobalt (III) dimer

A mononuclear Co(III) complex (**1**) of a N_2O_2 donor set of ligand was synthesized and thoroughly characterized. The reaction of **1** with *m*-chloroperbenzoic acid (*m*-CPBA) in acetonitrile at $-40\text{ }^\circ\text{C}$ resulted in the formation of an acylperoxo-bridged Co(III) dimer (**2**), which was thoroughly characterized by different spectroscopic techniques, including X-ray absorption spectroscopy. Reactivity studies towards hydrocarbon C–H bond and triphenylphosphine or thioanisole derivatives revealed that **2** could oxidize these substrates without forming any high-valent Co-oxygen complexes. UV-vis spectroscopy studies showed the appearance of clear isosbestic points during the oxidation of substrates together with a neat transformation of **2** to **1**. Detailed kinetic investigations established that **2** follows a hydrogen atom transfer (HAT) mechanism for hydrocarbon oxidation and has a weak electrophilic

character. This study shows that a dimeric Co-acylperoxide species can also be a strong oxidizing agent for substrate oxidation/oxygenation reactions.

Chapter 5. Spectroscopic Characterization of the Oxidized Cu^{II} Complexes: Comparing the Reactivity of Cu^{III} vs Ligand Oxidized Cu^{II} Species

One electron oxidation of a Cu^{II} complex can form a discrete Cu^{III} or a Cu^{II} species containing an oxidized ligand. In this study, we synthesized a bis-pyridine-dioxime ligand (H₂BPDL) supported Cu^{II} complex ([Cu^{II}(HBPDL)(ClO₄)], **1**) and the oxidized species of **1**, (Cu^{II}(HBPDL[•])(ClO₄))⁺ (**1-ox**). To compare the electronic and redox properties, another Cu^{II} complex ([Cu^{II}(HBADL)]⁻, **2**) of a bis-amidate-dioxime ligand (H₄BADL) and its one electron oxidized species ([Cu^{III}(HBADL)], **2-ox**) have been prepared. All the Cu complexes were thoroughly characterized by various spectroscopic techniques, including X-ray structure determination of **1**, **2**, and **2-ox**. **1** and **2** showed a nearly perfect square pyramidal and distorted square planar geometry around Cu, respectively. The one-electron oxidation potential (E_{ox}) of **1** appeared at 0.48 V vs. Fc⁺/Fc couple, whereas **2** exhibited E_{ox} at 0.04 V vs. Fc⁺/Fc, demonstrating the impact of the primary coordination sphere on the redox process. The proton-coupled electron transfer (PCET) reactivity studies of **1-ox** and **2-ox** were examined using TEMPOH and BNAH substrates, which exhibited faster reaction rates with **1-ox** than **2-ox**. Kinetic studies established a hydrogen atom transfer (HAT) and hydride transfer mechanism for the oxidation of TEMPOH and BNAH by **1-ox** (or **2-ox**) in methanol, respectively. Strikingly, despite anodically shifted E_{red} , **1-ox** is unable to oxidize substrates like xanthene (BDFE = 74 kcal/mol), which underpins the role of acidic oxime protons of the ligand to bring down the ability of **1-ox** in oxidizing substrates with higher C–H bond dissociation free energy (BDFE). Electron transfer (ET) reactivity studies of **1-ox** and **2-ox** were further examined with different ferrocene derivatives. Based on the ET studies, we calculated the reorganization energy (λ) of 2.12 eV for **1-ox/1** couple and 1.68 eV for **2-ox/2**. The λ values are considerably higher than the type 1 protein and synthetic Cu^{III/II}(OH) complexes. A ΔS^0 of $-11.3 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ was determined for **2-ox/2** in methanol, which is considerably more negative than Fc^{•+}/Fc[•], implying the important contribution of outer-sphere reorganization energy.

अमूर्त

"स्पेक्ट्रोस्कोपिक कैरेक्टराइजेशन और लेट 3डी-ट्रांज़िशन मेटल कॉम्प्लेक्स के प्रोटॉन-युग्मित इलेक्ट्रॉन ट्रांसफर रिएक्टिविटी स्टडीज" शीर्षक वाली थीसिस उच्च-वोल्टेज 3डी मेटल कॉम्प्लेक्स के संश्लेषण, लक्षण वर्णन और प्रोटॉन-युग्मित इलेक्ट्रॉन ट्रांसफर रिएक्टिविटी अध्ययन से संबंधित है। प्रोटॉन-युग्मित इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण (पीसीईटी) मूल रूप से एक महत्वपूर्ण प्रतिक्रिया है, जिसे अक्सर बहुमुखी मेटालोएंजाइम उत्प्रेरित और सिंथेटिक परिवर्तन प्रतिक्रियाओं में उद्धृत किया जाता है। कोई भी प्रतिक्रिया जिसमें प्रोटॉन और इलेक्ट्रॉन का स्थानांतरण शामिल होता है उसे पीसीईटी के रूप में परिभाषित किया जा सकता है। यह कई प्रतिक्रियाओं में छिपा हुआ है जिन्हें हम नियमित रूप से देखते हैं, जिसमें C-H, O-H, N-H, S-H बांड आदि का टूटना शामिल है। प्रतिक्रिया अलग-अलग तरीकों से हो सकती है (ए-डी):

(ए) दाता से स्वीकर्ता परमाणु तक प्रोटॉन और इलेक्ट्रॉनों का एक ठोस स्थानांतरण, जिसे आमतौर पर ठोस प्रोटॉन-इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण (सीपीईटी) या हाइड्रोजन परमाणु स्थानांतरण (एचएटी) प्रतिक्रिया के रूप में जाना जाता है।

(बी) एक दर-सीमित इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण और तेज़ प्रोटॉन स्थानांतरण प्रतिक्रिया।

(सी) एक दर-निर्धारक प्रोटॉन स्थानांतरण और तेज़ इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण प्रतिक्रिया।

(डी) एक संतुलन प्रोटॉन और इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण प्रतिक्रिया, जहां इलेक्ट्रॉन और प्रोटॉन स्थानांतरण प्रतिक्रियाओं की दर एक दूसरे से तुलनीय है।

कृत्रिम प्रकाश संश्लेषण में 3डी संक्रमण धातु आयन-आधारित आणविक परिसरों या सामग्रियों के अनुप्रयोग पर विचार करते हुए, ऐसी प्रतिक्रिया को समझना भी महत्वपूर्ण है। प्रतिक्रिया की प्रकृति को स्पष्ट करने के लिए अक्सर काइनेटिक अध्ययन किए जाते थे। विभिन्न शोध समूहों ने पिछले दशकों में उच्च वोल्टेज आयरन, रूथेनियम और मैंगनीज कॉम्प्लेक्स के पीसीईटी अध्ययनों की जांच की है। दर-संक्रमण धातु आयन (कोबाल्ट, निकल और तांबा) का उपयोग अक्सर C-H सक्रियण प्रतिक्रियाओं और उत्प्रेरक के लिए उत्प्रेरक के रूप में किया जाता है। कई मामलों में, प्रारंभिक संक्रमण धातु परिसरों के पृथक प्रतिक्रिया मध्यवर्ती को पीसीईटी अध्ययन के लिए नियोजित किया गया है। इसके विपरीत, दर-संक्रमण धातु परिसरों के साथ प्रतिक्रिया मध्यवर्ती का अलगाव और लक्षण वर्णन चुनौतीपूर्ण है, और इस प्रकार, ऐसे मध्यवर्ती के साथ पीसीईटी अध्ययन साहित्य में बहुत आम नहीं हैं। इस प्रकार, हमने विभिन्न मेटास्टेबल दर-संक्रमण धातु परिसरों के अलगाव, स्पेक्ट्रोस्कोपिक लक्षण वर्णन और पीसीईटी अध्ययन की कल्पना की।

अध्याय 1 परिचय

यह अध्याय विभिन्न मेटलोएंजाइम, छोटे अणु सक्रियण और सिंथेटिक परिवर्तन प्रतिक्रियाओं में उच्च-वैलेंट धातु मध्यवर्ती प्रजातियों की भागीदारी का एक संक्षिप्त अवलोकन बताता है। यह वर्तमान चुनौतियों की भी रूपरेखा तैयार करता है, जिन्हें उच्च वैलेंटाइन देर से संक्रमण धातु परिसरों को स्थिर करने और प्रोटॉन युग्मित इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण तंत्र के प्रति उनकी प्रतिक्रियाशीलता को समझने के लिए नए मॉडल सिस्टम विकसित करने के लिए संबोधित करने की आवश्यकता है।

अध्याय 2. उच्च-वैलेंट निकेल (III) कॉम्प्लेक्स का लक्षण वर्णन और प्रोटॉन युग्मित इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण प्रतिक्रियाशीलता अध्ययन

बीआईएस-एमिडेट-बीआईएस-एल्कोक्साइड लिगेंड का एक मोनोन्यूक्लियर निकल (II) कॉम्प्लेक्स, $(\text{NMe}_4)_2[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{HMPAB})]$ (1) को संश्लेषित और चित्रित किया गया है। 1 के चक्रीय वोल्टामेट्री (CV) स्कैन ने $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ रेडॉक्स जोड़े के अनुरूप -0.42 V बनाम Fc^+/Fc पर एक प्रतिवर्ती रेडॉक्स प्रक्रिया प्रदर्शित की। रासायनिक रूप से एक-इलेक्ट्रॉन ऑक्सीकृत $\text{Ni}(\text{III})$ प्रजाति, $(\text{NMe}_4)[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{HMPAB})]$ (2) की विशेषता एक्स-रे क्रिस्टलोग्राफी और अन्य स्पेक्ट्रोस्कोपिक तकनीकों द्वारा की गई थी। कॉम्प्लेक्स 2 0.6 के सामान्यीकृत अवशोषण पर 8344.87 से 8346.39 eV तक $\sim 2 \text{ eV}$ का सकारात्मक बदलाव प्रदर्शित करता है, जो अधिक सकारात्मक रूप से चार्ज किए गए Ni^{III} आयन से कोर $1s$ इलेक्ट्रॉन को बाहर निकालने के लिए आवश्यक उच्च आयनीकरण ऊर्जा को दर्शाता है। एक्स-बैंड ईपीआर ने क्रमशः 2.314, 2.142 और 1.99 के g_{xx} , g_{yy} और g_{zz} मान प्रदर्शित किए। XAS के साथ EPR डेटा में g_{av} मान > 2.1 स्पष्ट रूप से जटिल 2 में Ni की +III ऑक्सीकरण अवस्था का सुझाव देता है। विभिन्न 4-X-2,6-डाइटर्ट-ब्यूटाइलफेनोल (4-X-DTBP) के साथ 2 की प्रतिक्रियाशीलता अध्ययन और अन्य फिनोल डेरिवेटिव का प्रदर्शन किया गया, और गतिज अध्ययनों के आधार पर, हम एक प्रोटॉन-युग्मित इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण (पीसीईटी) मार्ग की भागीदारी का प्रस्ताव करते हैं। 4-ओएमई-डीटीबीपी के साथ 2 की प्रतिक्रिया के बाद प्रतिक्रिया उत्पादों के विश्लेषण से एक Ni (II) कॉम्प्लेक्स (1a) का निर्माण हुआ, जहां लिगेंड के एल्कोक्साइड बैकबोन में से एक प्रोटोनेटेड है। 1a के लिए 24.2 का pK_a मान अनुमानित किया गया था। हमारे निष्कर्ष उच्च-वैलेंट Ni प्रजातियों से जुड़े प्रतिक्रिया तंत्र में महत्वपूर्ण अंतर्दृष्टि प्रदान करते हैं, जिन्हें अक्सर नी-मध्यस्थता एंजाइमेटिक प्रतिक्रियाओं, सौर-ईंधन कटैलिसिस और बायोमिमेटिक/सिंथेटिक परिवर्तन प्रतिक्रियाओं में प्रमुख मध्यवर्ती के रूप में लागू किया जाता है।

अध्याय 3. रेडॉक्स-निष्क्रिय धातु आयन-निकेल (III) का रेडॉक्स गुणों और प्रोटॉन-युग्मित इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण प्रतिक्रियाशीलता पर प्रभाव

रेडॉक्स-निष्क्रिय धातु आयनों ($M^{n+} = Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Y^{3+}$, और Sc^{3+}) की **2** के साथ प्रतिक्रिया के परिणामस्वरूप $2-M^{n+}$ जोड़ बने, जिसका मूल्यांकन एक्स-रे अवशोषण स्पेक्ट्रोस्कोपी (XAS) सहित स्पेक्ट्रोस्कोपिक तकनीकों की एक श्रृंखला द्वारा किया गया था। इलेक्ट्रॉन पैरामैग्नेटिक रेजोनेंस (ईपीआर), और प्रतिक्रियाशीलता अध्ययन। Ni(III) कॉम्प्लेक्स, $2-Ca^{2+}T$ से समन्वित Ca^{2+} की एक्स-रे संरचना निर्धारित की गई और धातु आयनों के सहसंयोजक त्रिज्या के करीब 3.1253 Å की औसत Ni-Ca दूरी प्रदर्शित की गई। समाधान में $2-Ca^{2+}$ और $2-Y^{3+}$ के XAS विश्लेषण से क्रमशः 2.15 और 2.11 Å की छोटी Ni-M दूरी के साथ $2-M^{n+}$ एडक्ट में Ca और Y के लिए एक अतिरिक्त समन्वय का पता चला, जिसका अर्थ है कि Ni और लुईस एसिड के बीच प्रत्यक्ष संबंध संपर्क है। Ni(III) और M के बीच इतनी कम अंतरपरमाणु दूरी अभूतपूर्व है और पहले कभी नहीं देखी गई थी। इसके अलावा, $2-M^{n+}$ संकुल के ईपीआर विश्लेषण ने सभी कॉम्प्लेक्स के लिए गैव > 2.12 के साथ रैबिक सिग्नल प्रदर्शित किए, जो Ni की +III ऑक्सीकरण अवस्था का समर्थन करते हैं। $2-M^{n+}$ प्रजातियों की Ni^{III}/Ni^{II} रेडॉक्स क्षमता निर्धारित की गई थी, और $2-M^{n+}$ के $E_{1/2}$ बनाम $pK_a [M(H_2O)_n]^{m+}$ के प्लॉट ने एक रैखिक संबंध प्रदर्शित किया, जिसका अर्थ है कि **2** की Ni^{III}/Ni^{II} क्षमता विभिन्न रेडॉक्स-निष्क्रिय धातु आयनों के साथ ट्यून किया जा सकता है। विभिन्न 4-X-2,6-डाइटर्ट-ब्यूटाइलफेनॉल (4-X-DTBP) डेरिवेटिव के साथ $2-M^{n+}$ की प्रतिक्रियाशीलता अध्ययन किए गए, और गतिज अध्ययन के आधार पर, हम एक प्रोटॉन-युग्मित इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण (पीसीईटी) की भागीदारी का प्रस्ताव करते हैं। मार्ग, $2-M^{n+}$ प्रजातियों की प्रतिक्रिया की जांच 4-OMe-DTBP के साथ की गई, और यह देखा गया कि $2-M^{n+}$ प्रजातियों के k_2 मान रेडॉक्स-निष्क्रिय धातु आयनों की लुईस अम्लता में वृद्धि से बढ़ते हैं। हालाँकि, $2-M^{n+}$ प्रजातियों के लिए प्राप्त k_2 मान **2** के लिए k_2 मान की तुलना में बहुत कम हैं। **2** और $2-M^{n+}$ प्रजातियों के बीच PCET प्रतिक्रियाशीलता की ऐसी भिन्नता को Ni(III) और LAs के बीच परस्पर क्रिया के लिए जिम्मेदार ठहराया जा सकता है। हमारे निष्कर्ष Ni (III) परिसरों की पीसीईटी प्रतिक्रियाशीलता पर माध्यमिक समन्वय क्षेत्र प्रभाव के महत्व को दर्शाते हैं।

अध्याय 4. एसाइलपेरोक्सो-ब्रिज्ड कोबाल्ट (III) डिमर का स्पेक्ट्रोस्कोपिक लक्षण वर्णन और प्रतिक्रियाशीलता अध्ययन

लिगेण्ड के N_2O_2 डोनर सेट के एक मोनोन्यूक्लियर Co(III) कॉम्प्लेक्स (**1**) को संश्लेषित किया गया और पूरी तरह से चित्रित किया गया। $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ पर एसिटोनिट्राइल में एम-क्लोरोपरबेंजोइक एसिड (एम-

सीपीबीए) के साथ **1** की प्रतिक्रिया के परिणामस्वरूप एसाइलपेरोक्सो-ब्रिज्ड सीओ (III) डिमर (**2**) का निर्माण हुआ, जिसे एक्स सहित विभिन्न स्पेक्ट्रोस्कोपिक तकनीकों द्वारा पूरी तरह से चित्रित किया गया था। -किरण अवशोषण स्पेक्ट्रोस्कोपी। हाइड्रोकार्बन C-H बॉन्ड और ट्राइफेनिलफॉस्फीन या थियोएनिसोल डेरिवेटिव के प्रति प्रतिक्रियाशीलता अध्ययन से पता चला है कि **2** किसी भी उच्च-वोल्ट सह-ऑक्सीजन कॉम्प्लेक्स के गठन के बिना इन सबस्ट्रेट्स को ऑक्सीकरण कर सकता है। यूवी-विज़ स्पेक्ट्रोस्कोपी अध्ययनों ने सबस्ट्रेट के ऑक्सीकरण के दौरान **2** से **1** के स्वच्छ परिवर्तन के साथ स्पष्ट आइसोस्बेस्टिक बिंदुओं की उपस्थिति दिखाई। विस्तृत गतिज जांच ने स्थापित किया कि **2** हाइड्रोकार्बन ऑक्सीकरण के लिए हाइड्रोजन परमाणु स्थानांतरण (एचएटी) तंत्र का पालन करता है और इसमें कमजोर इलेक्ट्रोफिलिक है चरित्र। इस अध्ययन से पता चलता है कि डिमेरिक को-एसिलपेरोक्साइड प्रजाति सबस्ट्रेट ऑक्सीकरण/ऑक्सीकरण प्रतिक्रियाओं के लिए एक मजबूत ऑक्सीकरण एजेंट भी हो सकती है।

अध्याय 5. ऑक्सीकृत Cu^{II} कॉम्प्लेक्स का स्पेक्ट्रोस्कोपिक लक्षण वर्णन: Cu^{III} बनाम लिगेंड ऑक्सीकृत Cu^{II} प्रजातियों की प्रतिक्रियाशीलता की तुलना करना

Cu^{II} कॉम्प्लेक्स का एक इलेक्ट्रॉन ऑक्सीकरण एक असतत Cu^{III} या एक ऑक्सीकृत लिगेंड युक्त Cu^{II} प्रजाति बना सकता है। इस अध्ययन में, हमने एक बीआईएस-पाइरीडीन-डाइऑक्साइम लिगेंड (H₂BPDL) समर्थित Cu^{II} कॉम्प्लेक्स ([Cu^{II}(HBPDL)(ClO₄)], **1**) और **1**, (Cu^{II}(HBPDL•)(ClO₄))⁺ की ऑक्सीकृत प्रजातियों को संश्लेषित किया। (1-ox)। इलेक्ट्रॉनिक और रेडॉक्स गुणों की तुलना करने के लिए, एक अन्य Cu^{II} कॉम्प्लेक्स ([Cu^{II}(HBADL)]⁻, **2**) एक bis-amidate-dioxime ligand (H₄BADL) और इसकी एक इलेक्ट्रॉन ऑक्सीकृत प्रजाति ([Cu^{III}(HBADL))], **2-ox**) तैयार किए गए हैं। सभी Cu कॉम्प्लेक्स को विभिन्न स्पेक्ट्रोस्कोपिक तकनीकों द्वारा पूरी तरह से चित्रित किया गया था, जिसमें **1**, **2** और **2-ox** की एक्स-रे संरचना निर्धारण शामिल था, जिसमें लगभग पूर्ण वर्ग पिरामिडनुमा और विकृत दिखाया गया था क्रमशः Cu के चारों ओर वर्ग तलीय ज्यामिति। **1** की एक-इलेक्ट्रॉन ऑक्सीकरण क्षमता (E_{ox}) 0.48 V बनाम Fc⁺/Fc युगल पर दिखाई दी, जबकि **2** ने E_{ox} को 0.04 V बनाम Fc⁺/Fc पर प्रदर्शित किया, जो प्राथमिक समन्वय के प्रभाव को प्रदर्शित करता है। रेडॉक्स प्रक्रिया पर गोला। **1-ox** और **2-ox** के प्रोटॉन-युग्मित इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण (पीसीईटी) प्रतिक्रियाशीलता अध्ययन की जांच TEMPOH और BNAH सबस्ट्रेट्स का उपयोग करके की गई, जिसमें **2-ox** की तुलना में **1-ox** के साथ तेज प्रतिक्रिया दर प्रदर्शित हुई। काइनेटिक अध्ययनों ने मेथनॉल में क्रमशः **1-ox** (या **2-ox**) द्वारा TEMPOH और BNAH के ऑक्सीकरण के लिए हाइड्रोजन परमाणु स्थानांतरण (HAT) और हाइड्राइड स्थानांतरण तंत्र की स्थापना की। आश्चर्यजनक रूप से, एनोडिक रूप से स्थानांतरित ईरिड के बावजूद, **1-**

ox ज़ैथीन (बीडीएफई = 74 किलो कैलोरी/मोल) जैसे सब्सट्रेट्स को ऑक्सीकरण करने में असमर्थ है, जो सब्सट्रेट्स के ऑक्सीकरण में 1-ox की क्षमता को कम करने के लिए लिगेंड के अम्लीय ऑक्सीम प्रोटॉन की भूमिका को रेखांकित करता है। उच्च C–H बांड पृथक्करण मुक्त ऊर्जा (BDFE)। 1-ox और 2-ox के इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण (ईटी) प्रतिक्रियाशीलता अध्ययन की आगे विभिन्न फेरोसीन डेरिवेटिव के साथ जांच की गई। ईटी अध्ययनों के आधार पर, हमने 1-ox/1 जोड़े के लिए 2.12 ईवी और 2-ox/2 के लिए 1.68 ईवी की पुनर्गठन ऊर्जा (λ) की गणना की। λ का मान टाइप 1 प्रोटीन और सिंथेटिक $\text{Cu}^{\text{III/II}}(\text{OH})$ कॉम्प्लेक्स से काफी अधिक है। मेथनॉल में 2-ox/2 के लिए $-11.3 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ का ΔS° निर्धारित किया गया था, जो $\text{Fc}^{*+}/\text{Fc}^*$ की तुलना में काफी अधिक नकारात्मक है, जो बाहरी-क्षेत्र पुनर्गठन ऊर्जा के महत्वपूर्ण योगदान को दर्शाता है।

Contents

Chapter 1

<i>General Introduction</i>	1-37
Metals in Biological System	3
Proton Coupled Electron Transfer Reaction	4
Redox Potential Vs Protonation/ Deprotonation	7
PCET in Late 3d Transition Metal complexes	9
High-Valent Cobalt Complexes in PCET	10
High-Valent Nickel Complexes	14
High-Valent Copper Complexes in PCET	22
References	34

Chapter 2

<i>Characterization and Proton Coupled Electron Transfer Reactivity Study of High-Valent Nickel (III) Complex</i>	39-66
---	-------

Abstract	41
Introduction	41
Results and Discussions	42
Synthesis and Characterization	43
Reactivity Studies of Ni(III) complexes	48
Conclusion	53
Experimental section	53
Materials and methods	54
Synthesis	56
(NMe ₄) ₂ [Ni(HMPAB)] (1)	56
(NMe ₄)[Ni(HMPAB)] (2)	57
(NMe ₄) ₂ [Ni(HMPAB-H)] (1a)	57
X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) Methods	58
Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) Analysis	58
DFT calculations	59
References	60

Chapter 3

Effect of Redox-Inactive Metal Ion–Nickel (III) Interactions on the Redox Properties and Proton-Coupled Electron Transfer Reactivity 67-87

Abstract	69
Introduction	69
Results and Discussions	71
Characterization of Ni ^{III} -M ⁿ⁺ Species	71
Reactivity Study of LA-Coordinated Ni(III) Complexes	76
Conclusion	79
Experimental Section	80
Materials and methods	80
Synthesis of 2 -Ca ²⁺ T	83
References	84

Chapter 4

Spectroscopic characterization and reactivity study of an acylperoxo-bridged cobalt (III) dimer 89- 113

Abstract	91
Introduction	91
Results and Discussions	93
Reactivity Studies with C–H substrates	98
Oxygen Atom Transfer Reactivity	101
Conclusion	104
Experimental Section	104
Materials and Methods	105
X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) Methods	106
Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) Analysis	107
DFT calculations	108
Synthesis of [Co ^{III} (L ₂) ⁻] (1)	108
Product Analysis	109
References	109

Chapter 5

Spectroscopic Characterization of the Oxidized Cu^{II} Complexes: Comparing the Reactivity of Cu^{III} vs Ligand Oxidized Cu^{II} Species 115-159

Abstract	117
Introduction	117
Results and Discussions	119
Synthesis and Characterization of Cu complexes	119
Characterization of oxidized Cu ^{II} complexes	124
X-ray absorption Study	127
PCET study of 1-ox and 2-ox	132
Electron Transfer Reactions	137
Conclusion	141
Experimental Section	143
Materials and Methods	144
Determination of ΔS° for the 2-ox/2 couple	145
X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) Methods	146
Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) Analysis	146
DFT calculations	147
Synthesis	149
[Cu ^{II} (HBPD _L)(ClO ₄)] (1)	151
(Me ₄ N)[Cu ^{II} (HBAD _L)] (2), [Cu ^{III} (HBAD _L)(CH ₃ OH)] (2-ox)	151
Product Analysis	152
References	125

Appendices 161-324

Chapter 2	163-195
Chapter 3	199-217
Chapter 4	221-261
Chapter 5	265-324

List of publications 325

Biodata 327

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 (293K)
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 ionisation
EXAFS:	extended x-ray absorption fine structure
GC:	gas chromatography
IR:	infrared spectroscopy
MS:	mass spectroscopy
NMR:	nuclear magnetic resonance
PPMS:	physical property measurement
UV-Vis:	ultraviolet-visible spectroscopy
XANES:	x-ray absorption near edge structure
XPS:	x-ray photoelectron spectroscopy
XRD:	x-ray diffraction

Units

C	coulomb
A:	ampere
Å:	angstrom (10^{-10} m)
cal	calorie
$^{\circ}$ C:	degree celsius
cm.:	centimetre
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:	millitesla
mV	millivolt
nm:	nanometer (10^{-9} m)
s:	second
T	tesla
V	volts
μB :	Bohr magneton

Latin expressions

<i>et al</i> :	and coworker
<i>e.g.</i> :	for example
<i>i.e.</i> :	namely
<i>tert-:</i>	tertiary
vs:	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
v :	scan rate

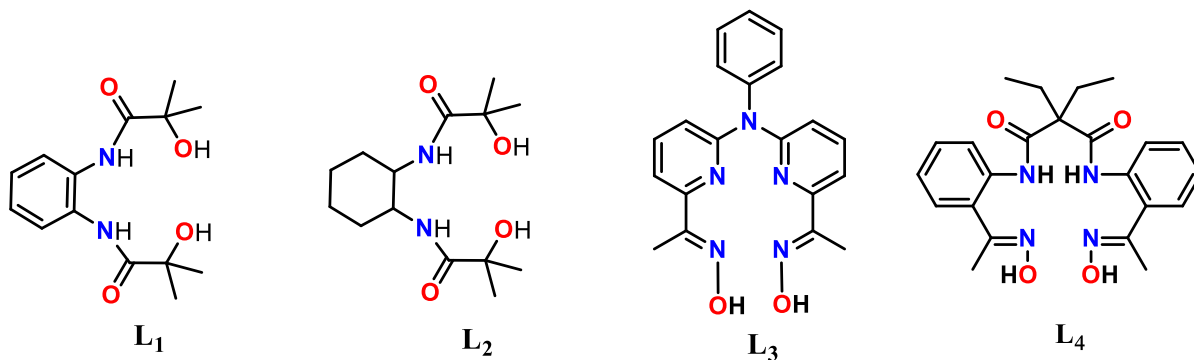
Solvents and reagents

$^n\text{BuLi}$:	n-butyllithium
CH_2Cl_2 :	dichloromethane
Et_2O :	diethylether
Et_3N :	triethylamine
HCl:	Hydrogen chloride
KBr:	Potassium bromide

MeCN:	acetonitrile
MeOH:	methanol
NMe ₄ OH:	tetramethylammonium hydroxide
THF:	tetrahydrofuran
TEMPOH:	1-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidine
BNAH:	1-benzyl-1,4-dihydronicotinamide
4-OMe-2,6-DTBP:	4-methoxy-2,6-ditertbutylphenol
2,6-DTBP:	2,6-ditertbutylphenol
o-PDA:	<i>ortho</i> -phenylenediamine
SOCl ₂ :	thionyl chloride

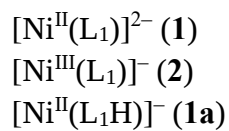
Ligands and Complexes Used

Ligands

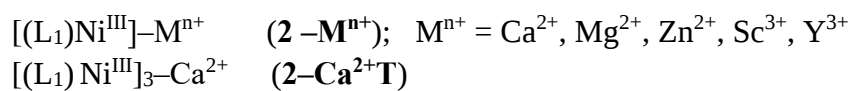


Complexes

Chapter I



Chapter II



Chapter III



Chapter IV

