

**Development of Molecular Cobalt and Copper Catalysts
for Spectrochemical and Electrochemical
Oxygen Reduction Reaction**

Avijit Das



Department of Chemistry
Indian Institute of Technology Delhi
New Delhi 110 016
February 2026

**Development of Molecular Cobalt and Copper Catalysts
for Spectrochemical and Electrochemical
Oxygen Reduction Reaction**

Submitted by
Avijit Das

*in fulfillment of the requirements of the
Degree of Doctor of Philosophy
to the*



**Department of Chemistry
Indian Institute of Technology Delhi
New Delhi 110 016
February 2026**

© Indian Institute of Technology, New Delhi, 2026

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 “*Development of Molecular Cobalt and Copper Catalysts for Spectrochemical and Electrochemical Oxygen Reduction Reaction,*” submitted by Mr. Avijit Das 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. Avijit Das 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 05.02.2026

Thesis Supervisor

A handwritten signature in black ink that reads 'Sayantan Paria'.

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

Acknowledgment

The writing of a dissertation can be a lonely and isolating experience, yet the personal and practical support of numerous people makes this journey a unique and lifetime memory. Going down the memory lane of my doctoral program, I feel honored to be surrounded by so many helping hands. It has been a great privilege to spend several years in the Department of Chemistry at the Indian Institute of Technology, Delhi, and its members will always remain dear to me.

First, I would like to express my heartfelt gratitude to my supervisor **Dr. Sayantan Paria** for his continued encouragement and invaluable suggestions during this work. This thesis would not have been possible without his help, support, and patience. He patiently provided the vision, dream, and advice necessary for me to go through the doctoral program to complete my dissertation.

I would also like to thank all the members of my SRC committee, **Prof. Pravin P. Ingole**, **Prof. Kuntal Manna**, and **Prof. Josemon Jacob**, for their encouragement, insightful comments, and valuable suggestions on me in my progress.

I also gratefully acknowledge all faculty members and staff of the Department of Chemistry, IIT Delhi, for making my research journey jovial and smooth.

My heartiest thanks go to my lab mates, **Dr. Moumita Bera**, **Dr. Kritika Keshari**, **Dr. Simarjeet Kaur**, **Dr. Aakash Santra**, **Amit Kr. Bera**, **Rajaneesh Kr. Verma**, **Disha Sarkar**, **Shivam Sirohi** and **Dr. Geetika Gupta** for giving me company on a daily basis 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 with having fun in the lab.

I also want to thank all the M.Sc., M.Tech and Internship students who have worked with me: **Piyush**, **Bhautik** and **Mansi**. Your efforts truly ease the progress of my work, and I appreciate your valuable contributions.

I am thankful to IIT Delhi for my fellowship and providing me with this platform to work on.

I sincerely thank to my beloved wife **Rashee** and all the **Members of my Family** for their constant support during my Ph.D. Journey.

Finally, 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.



Avijit Das

Abstract

The thesis entitled “*Development of Molecular Cobalt and Copper Catalysts for Spectrochemical and Electrochemical Oxygen Reduction Reaction*” deals with the synthesis and characterization of molecular catalysts based on 3d late transition metal complexes for the oxygen reduction reaction. In the ORR reaction, oxygen can be reduced to H₂O by a 4e⁻/4H⁺ pathway or to H₂O₂ by a 2e⁻/2H⁺ pathway. In biological systems, Cytochrome c oxidases (CcOs) inside mitochondria catalyze selective 4e⁻/4H⁺ reduction of O₂ to H₂O. During this process Compound 4 i.e. Cytochrome c oxidases (CcOs) assist in the synthesis of ATP from ADP. This enzyme consists of a macrocycle iron-porphyrin system attached to a Cu-histidine moiety in the secondary coordination sphere. Inspired by this enzyme, extensive efforts were made to synthesize and study ORR by metalloporphyrin, metalcorrole, and metal phthalocyanine complexes. However, till now very few reports regarding Co-nonmacrocylic systems are reported and studied previously. Hence, here we explored the effect of ORR by several molecular complexes. By modulating the secondary coordination sphere, we can actually determine the scaling relationship which is vital for the determination of better catalyst having lower overpotential.

Chapter 1. Introduction

The oxygen reduction reaction (ORR) is a pivotal biochemical transformation that sustains aerobic life. It represents the terminal step of cellular respiration, in which molecular oxygen (O₂) is reduced to water (H₂O), coupled with the translocation of protons across membranes to generate a proton gradient. This gradient powers ATP synthesis through chemiosmosis, making ORR central to bioenergetics. Further, ORR is critical in fuel cell technology, which inspired chemists to develop various molecular and heterogeneous catalysts for the reaction in the last decades. Nevertheless, the four-electron-four-proton (4e⁻/4H⁺) reduction of O₂ is a sluggish process because of the high O=O bond dissociation energy (119 kcal/mol). The last two decades witnessed the development of various coordination complexes supported by macrocyclic ligands, such as porphyrin, corrole, and phthalocyanine ligands for the ORR studies. Some of the studies further explore the impact of the secondary coordination sphere (SCS) on the mechanism of ORR. However, ORR catalysts of non-heme ligands are relatively rare in the literature. This chapter describes the reaction mechanism of ORR catalyzed by different metalloenzymes and the modeling studies reported in the literature by various molecular 3d transition metal complexes of non-macro

cyclic ligands.

Publication from this Chapter:

Oxygen reduction reaction by metal complexes containing non-macrocyclic ligands

A. Das, M. Bera, L. Mallick, B. Chakraborty, and S. Paria

Elsevier, **2022**, 125-172 (*Oxygen Reduction Reaction: book chapter*)

Chapter 2. Methodology

This chapter comprises of multistep organic synthesis of the ligand followed by metalation with cobalt or copper salts. The synthesized ligand and complexes were thoroughly characterized by several characterized techniques, e.g. NMR, UV-Vis, ESI-MS, EPR, ScXRD, and elemental analysis. The electrochemical analysis and Oxygen Reduction reaction were performed in a three-electrode setup cell consisting of working electrode (Glassy Carbon), counter electrode (Pt Wire) and reference electrode (Ag/AgCl) in both aqueous and organic medium. The reference electrode was later calibrated by an internal ferrocene standard. All cyclic voltammetry data were recorded in both N₂ and O₂ atmosphere to check the redox behavior as well as the catalytic property of the complexes. The number of electron transfer and product selectivity determination were carried out by rotating ring disk electrode Instrument in oxygen saturated condition. Next all spectrochemical kinetic analysis was performed in an Agilent 8454 Diode array spectrophotometer fitted with a UNISOKU cryostat (Japan), where the temperature of the reaction solution can be fixed between -80 to 100 °C. Catalytic ORR reaction in the presence of Co complex was conducted at 25 °C in a 1 cm pathlength cuvette in acetonitrile. Catalytic experiments were conducted in the presence of the catalytic amount of Co complex and excess decamethylferrocene (Fc*), trifluoroacetic acid (TFA), and dioxygen in acetonitrile. Progress of the reaction was monitored at 780 nm in the UV-vis spectrum, where the formation of decamethylferrocenium cation (Fc^{*+}) occurs. The dependence of the concentration of each substrate (complex, TFAH, O₂, and Fc*) towards the catalytic rate law was determined by varying the concentration of one substrate while the concentration of the other substrates was constant. Variations of the complex, TFAH, and Fc* concentrations were performed in a O₂ saturated acetonitrile solution. Pseudo-first-order rate constant (k_{obs}) value for each reaction was obtained from the slope of a plot of $\ln(A_{\infty} - A)$, and second-order rate constant (k_2) values were determined from the slope of a plot of k_{obs} vs. [substrate]. Further to confirm the intermediate species as well as mechanistic insight of ORR DFT

computational studies were performed. To ensure accuracy and reliability of the data, all the experiments were validated by repeated trials.

Chapter 3. Catalytic Four-Electron Reduction of Oxygen to Water by a Molecular Cobalt Complex Consisting of a Proton Exchanging Site at the Secondary Coordination Sphere

Controlling the selectivity of $4e^-/4H^+$ reduction of oxygen over $2e^-/2H^+$ reduction is a key challenge in making efficient catalysts for the fuel cell cathode. A tyrosine residue poised over the active site of cytochrome c oxidase (CcO) has been demonstrated to control the hydrogen atom transfer reactions and cleavage of O–O bond of a Fe–O–O–Cu moiety to yield water. In a couple of small-molecule iron complexes supported by porphyrin derivatives, it was shown that the presence of protonation sites at the secondary coordination sphere plays an important role in directing the selectivity and rate of ORR. In this study, we designed and synthesized a mononuclear Co^{III} complex (**1**) of a bis-pyridine-dioxime ligand where the oxime site can participate in reversible proton exchange reactions. Electrocatalytic ORR of **1** was investigated in aqueous buffer solutions. We observed that in a 0.1 M phosphate buffer solution (PBS), **1** is selective for $4e^-/4H^+$ reduction of O_2 at pH 4, and the selectivity decreases with increasing the buffer medium's pH, producing ca. 75 % H_2O at pH 7. However, in a 0.1 M acetate buffer solution (ABS), **1** remained highly selective for the cleavage of O–O bond to produce H_2O at pH 4 and pH 7. The overpotential (η) of H_2O formation (ca. 0.8–0.65 V) decreased proportionally with increasing pH in PBS and ABS. We conjecture that the oxime scaffold of the ligand works as a proton-exchanging site and assists in the proton-coupled electron transfer (PCET) reactivity to cleave the O–O bond in the acidic buffer solutions and acetonitrile, further corroborated by theoretical studies. DFT calculation suggests that the acetate ion works as a mediator at pH 7.0 for transferring a proton from the oxime scaffold to the distal oxygen of the $Co^{III}(OOH)$ intermediate, responsible for high selectivity towards $4e^-/4H^+$ reduction of O_2 .

Publication from this Chapter:

Catalytic Four-Electron Reduction of Oxygen to Water by a Molecular Cobalt Complex Consisting of a Proton Exchanging Site at the Secondary Coordination Sphere

A. Das, A. Ali, G. Gupta, A. Santra, P. Jain, P. P. Ingole, S. Paul, and S. Paria

ACS Catal. **2023**, *13*, 8, 5285–5297

Chapter 4. Comparing Spectrochemical and Electrochemical Reduction of Oxygen to Water by a Molecular Cobalt(III) Complex in Acetonitrile

A mononuclear Co complex (**1**) ligated by a bis-pyridine-bis-oxime ligand was employed to understand the reactivity behavior of ORR in acetonitrile solvent. In this context, Spectrochemical ORR of **1** in acetonitrile was carried out. where decamethylferrocene (Fc*) was used as a chemical reductant and trifluoroacetic acid (TFAH) as a proton source. A pseudo-first-order condition was carried out to determine the kinetics of ORR by **1**. From kinetic analysis, we found that the rate of spectrochemical ORR depends on **1**, TFAH, and O₂. Further product analysis data suggests the reduced product generated from the reduction of O₂ was selective towards H₂O at 25 °C. Further, the formation of a peroxo dicobalt(III) intermediate species (**1b-OO**) was observed in acetonitrile at -40 °C, which demonstrates the occurrence of a dinuclear reaction pathway at low temperature. Further, Electrochemical ORR was also carried out to determine its efficiency and catalytic activity in the same medium using TFAH as a proton source at an $E_{cat/2} = -0.51V$. **1** showed an effective overpotential (η_{eff}) of 0.76 V and a turnover frequency (TOF) of $2.3 \times 10^2 s^{-1}$ in acetonitrile. We hypothesize that, based on the evidence from theoretical calculations, the oxime scaffold of the ligand serves as a reversible protonation site in the PCET reaction needed for the high selectivity of ORR in the acetonitrile solution. The study highlights the effect of a planar, acyclic N4 ligand system containing a reversible protonation site at the secondary coordination sphere on a Co-catalyzed ORR study organic solvent.

Publication from this Chapter:

Catalytic Four-Electron Reduction of Oxygen to Water by a Molecular Cobalt Complex Consisting of a Proton Exchanging Site at the Secondary Coordination Sphere

A. Das, A. Ali, G. Gupta, A. Santra, P. Jain, P. P. Ingole, S. Paul, and S. Paria

ACS Catal. **2023**, *13*, 8, 5285–5297

Chapter 5. Breaking the Scaling Relationship for Oxygen Reduction Reaction Using Molecular Cobalt Complexes

Developing catalysts that achieve a higher turnover frequency (TOF) with a lower effective overpotential (η_{eff}) in electrocatalytic reactions is an emerging focus of research. A promising approach to this end is modifying the secondary coordination sphere (SCS) that can facilitate hydrogen bonding interactions or electrostatic effects, thereby lowering the activation energy

barrier in the rate-determining step (rds). Herein, we designed and synthesized a series of Co^{III} complexes (**1–8**) featuring a bis-pyridine-dioxime framework, each with a distinct SCS ($-C_6H_5$ (**1**), o -NHMe₂⁺-C₆H₄⁻ (**2**), o -OMe-C₆H₄⁻ (**3**), o -OH-C₆H₄⁻ (**4**), p -NHMe₂⁺-C₆H₄⁻ (**5**), p -OMe-C₆H₄⁻ (**6**), pyridine (**7**), and pyrimidine (**8**)). We investigated their electrocatalytic oxygen reduction reaction (ORR) in acetonitrile, both with CF₃COOH and in a 1:1 CF₃COOH/CF₃COO⁻ buffer solution. All complexes demonstrated selective 4e⁻/4H⁺ reduction of O₂. A linear free energy relationship (LFER) analysis revealed a trend of increasing TOF with η_{eff} , aligning with molecular scaling expectations. However, **2** and **3** with the o -NHMe₂⁺-C₆H₄⁻ and o -OMe-C₆H₄⁻ substituents diverged from this trend, exhibiting TOF values over 1000 and 250 times higher than predicted based on their positions in the log(TOF)/ η_{eff} correlation within the buffer solution. Kinetic investigations indicate that protonation of the Co^{III}(O₂[•]) adduct is the rds for all catalysts, suggesting that the functional groups in the SCS of **2** and **3** facilitate proton transfer, acting as proton relay sites. We propose that this effect reduces the energy activation barrier in the rds, accounting for the observed deviation from the LFER. This study underscores the critical role of designing an appropriate SCS to enhance catalyst efficiency beyond LFER expectations.

Publication from this Chapter:

Breaking the Scaling Relationship for Oxygen Reduction Reaction Using Molecular Cobalt Complexes

A. Das, A. Santra, A. Kumari, D. Ghosh, and S. Paria

J. Am. Chem. Soc. **2025**, *147*, *8*, 6549–6560

Chapter 6. Pendent Amine Group at the Outer Coordination Sphere of a Copper(II) Complex Enhances the Rate of Oxygen Reduction Reaction

Enhancing the rate of an electrocatalytic reaction through the strategic incorporation of SCS interactions—such as hydrogen bonding, proton relays, and electrostatic effects—is a critical factor in influencing both TOF and overpotential. In this study, the ORR is investigated using two Copper complexes (**10** and **11**) supported by a bis-pyridine-dioxime ligand framework. Complex **11** features an o -NMe₂-C₆H₄-substituent in the SCS. Both Cu(II) complexes were characterized thoroughly by various spectroscopic techniques. Comparative electrocatalytic ORR studies of **10** and **11** in phosphate buffer revealed that **11** exhibited ~3 times higher TOF than **10**. Similarly, ORR studies in acetonitrile in the presence of TFAH and Fe* showed that **11** is about twice as

active as **10**. Based on the kinetic investigations, it is suggested that reduction of a $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{O}_2^{\cdot})$ intermediate occurs during the rate-determining step (rds) for complex **10** in acetonitrile, whereas a different rds is noted for complex **11**, which is the protonation of the $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{O}_2^{\cdot})$. Overall, this study underscores the pivotal role of SCS interactions in accelerating ORR and represents one of the few reports detailing the influence of the outer coordination sphere on ORR catalyzed by molecular Cu complexes.

Publication from this Chapter:

Pendent Amine Group at the Outer Coordination Sphere of a Copper(II) Complex Enhances the Rate of Oxygen Reduction Reaction

A. Das, A. Ali, A. K. Bera, M. Chaudhary, and S. Paria

Small, **2025**, *21*, 2505606

Chapter 7. Conclusion and Future Perspectives

The synopsis report entitled “Development of Molecular Cobalt and Copper Catalysts for Spectrochemical and Electrochemical Oxygen Reduction Reaction” focuses on the development of molecular cobalt and copper complexes supported by a series of tetradentate ligands featuring a bis-pyridine-dioxime donor group at the primary coordination sphere and different secondary coordination spheres (SCS). These complexes were well efficient catalyst for ORR. Through combined synthesis, characterization and electrochemical and spectrochemical analysis, the report has highlighted the importance of secondary coordination sphere towards the rate and selectivity of ORR. Mechanistic insight, including the detection of peroxo-bridged dimer complexes was carried out and the role PCET was also thoroughly discussed in the cobalt catalyzed oxygen reduction reaction. These findings advance understanding of how secondary interactions, such as hydrogen bonding and local proton availability, govern efficiency and selectivity in molecular ORR catalysis. This establishes a platform for systematic development of bio-inspired catalysts. Looking ahead, future efforts will be to obtain concrete evidence of the transition state and intermediates, that plays a crucial role in RDS of ORR. Apart from DFT optimized structure, reactive oxygen species generated during ORR should have experimental background evidence, to support the catalytic cycle and the role of secondary coordination sphere. In that we only can enlighten the precise role of the functional groups embedded at the SCS of the Co and Cu complex.

सारांश

"स्पेक्ट्रोकेमिकल और इलेक्ट्रोकेमिकल ऑक्सीजन रिडक्शन रिएक्शन के लिए आणविक कोबाल्ट और कॉपर उत्प्रेरक का विकास" शीर्षक वाली थीसिस ऑक्सीजन ऑक्सीकरण प्रतिक्रिया के लिए 3 डी लेट ट्रांज़िशन मेटल कॉम्प्लेक्स पर आधारित आणविक उत्प्रेरक के संश्लेषण और लक्षण वर्णन से संबंधित है। ओआरआर प्रतिक्रिया में, ऑक्सीजन को $4e^-/4H^+$ मार्ग से H_2O में या $2e^-/2H^+$ मार्ग से H_2O_2 में कम किया जा सकता है। जैविक प्रणाली में माइटोकॉन्ड्रिया के अंदर साइटोक्रोम सी ऑक्सीडेस ($CcOs$) O_2 से H_2O में चयनात्मक $4e^-/4H^+$ कमी को उत्प्रेरित करते हैं। इस प्रक्रिया के दौरान यौगिक 4 यानी साइटोक्रोम सी ऑक्सीडेस ($CcOs$) ADP से ATP के संश्लेषण में सहायता करते हैं। इस एंजाइम से प्रेरित होकर, मेटालोपोर्फिरिन, मेटालोकोरोल और मेटल थैलोसायनिन कॉम्प्लेक्स द्वारा ORR के संश्लेषण और अध्ययन के लिए व्यापक प्रयास किए गए। हालाँकि, अब तक Co -गैर-मैक्रोसाइक्लिक प्रणालियों के बारे में बहुत कम रिपोर्टें प्रकाशित और अध्ययन की गई हैं। इसलिए, यहाँ हमने कई आणविक कॉम्प्लेक्स द्वारा ORR के प्रभाव का अध्ययन किया है। द्वितीयक समन्वय क्षेत्र को संशोधित करके, हम वास्तव में स्केलिंग संबंध निर्धारित कर सकते हैं जो कम अतिविभव वाले बेहतर उत्प्रेरक के निर्धारण के लिए महत्वपूर्ण है।

अध्याय 1. परिचय

ऑक्सीजन अपचयन अभिक्रिया (ओआरआर) एक महत्वपूर्ण जैवरासायनिक परिवर्तन है जो वायवीय जीवन को बनाए रखता है। यह कोशिकीय श्वसन के अंतिम चरण का प्रतिनिधित्व करता है, जिसमें आणविक ऑक्सीजन (O_2) जल (H_2O) में अपचयित हो जाती है, और साथ ही झिल्लियों के आर-पार प्रोटॉनों का स्थानांतरण एक प्रोटॉन प्रवणता उत्पन्न करता है। यह प्रवणता रसायन परासरण द्वारा एटीपी संश्लेषण को शक्ति प्रदान करती है, जिससे ओआरआर जैवऊर्जा विज्ञान का केंद्रबिंदु बन जाता है। इसके अलावा, ईंधन सेल प्रौद्योगिकी में ओआरआर महत्वपूर्ण है, जिसने पिछले दशकों में रसायनज्ञों को इस अभिक्रिया के लिए विभिन्न आणविक और विषमांगी उत्प्रेरक विकसित करने के लिए प्रेरित किया है। फिर भी, उच्च $O=O$ बंध वियोजन ऊर्जा (119 kcal/mol) के कारण O_2 का चार-इलेक्ट्रॉन-चार-प्रोटॉन ($4e^-/4H^+$) अपचयन एक धीमी प्रक्रिया है। पिछले दो दशकों में ओआरआर अध्ययनों के लिए स्थूलचक्रीय लिगैंड्स, जैसे पोर्फिरिन, कोरोल और थैलोसायनिन लिगैंड्स द्वारा समर्थित विभिन्न समन्वय संकुलों का विकास हुआ है। कुछ अध्ययन ओआरआर की क्रियाविधि पर द्वितीयक समन्वय क्षेत्र (एससीएस) के प्रभाव का और अन्वेषण करते हैं। हालाँकि, गैर-हीम लिगैंड्स के ओआरआर उत्प्रेरक साहित्य में अपेक्षाकृत

दुर्लभ हैं। यह अध्याय विभिन्न मेटालोएंजाइम्स द्वारा उत्प्रेरित ओआरआर की अभिक्रिया क्रियाविधि और गैर-स्थूलचक्रीय लिगेण्ड्स के विभिन्न आणविक 3डी संक्रमण धातु संकुलों द्वारा साहित्य में प्रस्तुत मॉडलिंग अध्ययनों का वर्णन करता है।

अध्याय 2. कार्यप्रणाली

इस अध्याय में लिगेण्ड के बहु-चरणीय कार्बनिक संश्लेषण और उसके बाद कोबाल्ट या कॉपर लवणों के साथ धातुकरण का वर्णन है। संश्लेषित लिगेण्ड और संकुलों का कई विशिष्ट तकनीकों, जैसे NMR, UV-Vis, ESI-MS, EPR, ScXRD, और तात्विक विश्लेषण द्वारा गहन रूप से अभिलक्षणन किया गया। विद्युत-रासायनिक विश्लेषण और ऑक्सीजन न्यूनीकरण अभिक्रिया, तीन-इलेक्ट्रोड सेटअप सेल में, जिसमें कार्यशील इलेक्ट्रोड (ग्लासी कार्बन), प्रति इलेक्ट्रोड (Pt तार) और संदर्भ इलेक्ट्रोड (Ag/AgCl) शामिल थे, जलीय और कार्बनिक दोनों माध्यमों में की गई। संदर्भ इलेक्ट्रोड को बाद में एक आंतरिक फेरोसिन मानक द्वारा अंशांकित किया गया। संकुलों के रेडॉक्स व्यवहार और उत्प्रेरक गुण की जाँच के लिए सभी चक्रीय वोल्टमेट्री डेटा N_2 और O_2 दोनों वातावरणों में रिकॉर्ड किए गए। इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण की संख्या और उत्पाद चयनात्मकता निर्धारण ऑक्सीजन संतृप्त अवस्था में रोटेटिंग रिंग डिस्क इलेक्ट्रोड उपकरण द्वारा किया गया। इसके अतिरिक्त, उत्प्रेरक की दीर्घकालिक स्थिरता की जाँच के लिए, नियंत्रण विभव विद्युत-अपघटन प्रयोग किए गए। सभी रिकॉर्ड किए गए डेटा से, गतिज पैरामीटर जैसे कि टर्न ओवर फ्रीक्वेंसी, ओवरपोटेंशियल निकाले गए और बार-बार फैशन में पुनरुत्पादित डेटा प्राप्त करने का प्रयास किया गया। अगला सभी स्पेक्ट्रोकेमिकल गतिज विश्लेषण एक एजिलेंट 8545 डायोड ऐरे स्पेक्ट्रोफोटोमीटर में एक यूनिस्कू क्रायोस्टेट (जापान) के साथ फिट किया गया था, जहां प्रतिक्रिया समाधान का तापमान -80 से 100 डिग्री सेल्सियस के बीच तय किया जा सकता है। C_0 कॉम्प्लेक्स की उपस्थिति में उत्प्रेरक ORR प्रतिक्रिया एसीटोनिट्राइल में 1 सेमी पथलंबाई क्यूवेट में 25 डिग्री सेल्सियस पर आयोजित की गई थी। C_0 कॉम्प्लेक्स की उत्प्रेरक मात्रा और एसीटोनिट्राइल में अतिरिक्त डेकामेथिलफेरोसीन (Fc^*), ट्राइफ्लोरोएसिटिक एसिड (TFA), और डाइऑक्सीजन की उपस्थिति में उत्प्रेरक प्रयोग किए गए थे प्रत्येक सबस्ट्रेट (कॉम्प्लेक्स, TFAH, O_2 , और Fc^*) की सांद्रता की उत्प्रेरक दर नियम पर निर्भरता को एक सबस्ट्रेट की सांद्रता को बदलकर निर्धारित किया गया था जबकि अन्य सबस्ट्रेट की सांद्रता स्थिर थी। कॉम्प्लेक्स, TFAH, और Fc^* सांद्रता के बदलाव O_2 संतृप्त एसीटोनाइट्राइल घोल में किए गए थे। प्रत्येक प्रतिक्रिया के लिए छद्म-प्रथम-क्रम दर स्थिरांक (k_{obs}) का मान $\ln(A_\infty - A)$

के प्लॉट के ढलान से प्राप्त किया गया था, और द्वितीय-क्रम दर स्थिरांक (k_2) के मान k_{obs} बनाम [सब्सट्रेट] के प्लॉट के ढलान से निर्धारित किए गए थे। इसके अलावा मध्यवर्ती प्रजातियों की पुष्टि करने के साथ-साथ ORR DFT की यांत्रिक अंतर्दृष्टि के लिए कम्प्यूटेशनल अध्ययन किए गए थे।

अध्याय 3. द्वितीयक समन्वय क्षेत्र में एक प्रोटॉन विनिमय स्थल वाले आणविक कोबाल्ट संकुल द्वारा ऑक्सीजन का जल में उत्प्रेरकीय चार-इलेक्ट्रॉन अपचयन

$2e^-/2H^+$ अपचयन की तुलना में ऑक्सीजन के $4e^-/4H^+$ अपचयन की चयनात्मकता को नियंत्रित करना ईंधन सेल कैथोड के लिए कुशल उत्प्रेरक बनाने में एक प्रमुख चुनौती है। साइटोक्रोम सी ऑक्सीडेज (CcO) के सक्रिय स्थल पर स्थित एक टायरोसिन अवशेष को हाइड्रोजन परमाणु स्थानांतरण अभिक्रियाओं और Fe–O–O–Cu अंश के O–O बंध के विदलन को नियंत्रित करने और जल प्राप्त करने के लिए प्रदर्शित किया गया है। पोर्फिरिन व्युत्पन्नों द्वारा समर्थित कुछ लघु-अणु लौह संकुलों में, यह दिखाया गया कि द्वितीयक समन्वय क्षेत्र में प्रोटॉनीकरण स्थलों की उपस्थिति ORR की चयनात्मकता और दर को निर्देशित करने में महत्वपूर्ण भूमिका निभाती है। इस अध्ययन में, हमने बिस-पाइरीडीन-डाइऑक्साइम लिगेंड के एक मोनोन्यूक्लियर Co^{III} कॉम्प्लेक्स (1) को डिज़ाइन और संश्लेषित किया, जहाँ ऑक्साइम साइट प्रतिवर्ती प्रोटॉन विनिमय प्रतिक्रियाओं में भाग ले सकती है। जलीय बफर समाधानों में 1 के इलेक्ट्रोकेटलिटिक ORR की जाँच की गई। हमने देखा कि 0.1 M फॉस्फेट बफर समाधान (PBS) में, 1 pH 4 पर O_2 की $4e^-/4H^+$ कमी के लिए चयनात्मक है, और बफर माध्यम का pH बढ़ने के साथ चयनात्मकता कम हो जाती है, जिससे pH 7 पर लगभग 75% H_2O बनता है। हालाँकि, 0.1 M एसीटेट बफर समाधान (ABS) में, 1 pH 4 और pH 7 पर H_2O बनाने के लिए O–O बॉन्ड के विभाजन के लिए अत्यधिक चयनात्मक रहा हमारा अनुमान है कि लिगेंड का ऑक्सिम स्कैफोल्ड एक प्रोटॉन-विनिमय स्थल के रूप में कार्य करता है और अम्लीय बफर विलयनों और एसीटोनाइट्राइल में O–O बंध को विदलित करने के लिए प्रोटॉन-युग्मित इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण (PCET) अभिक्रियाशीलता में सहायता करता है, जिसकी सैद्धांतिक अध्ययनों द्वारा और पुष्टि होती है। DFT गणना से पता चलता है कि एसीटेट आयन pH 7.0 पर ऑक्सिम स्कैफोल्ड से $Co^{III}(OOH)$ मध्यवर्ती के दूरस्थ ऑक्सीजन में एक प्रोटॉन स्थानांतरित करने के लिए एक मध्यस्थ के रूप में कार्य करता है, जो O_2 के $4e^-/4H^+$ अपचयन के प्रति उच्च चयनात्मकता के लिए उत्तरदायी है।

अध्याय 4. एसीटोनाइट्राइल में एक आणविक कोबाल्ट (III) कॉम्प्लेक्स द्वारा ऑक्सीजन से जल में स्पेक्ट्रोकेमिकल और इलेक्ट्रोकेमिकल अपचयन की तुलना

एसीटोनाइट्राइल विलायक में ORR के अभिक्रियात्मक व्यवहार को समझने के लिए एक बिस-पाइरीडीन-बिस-ऑक्सीम लिगेण्ड द्वारा लिगेटेड एक मोनोन्यूक्लियर Co कॉम्प्लेक्स (1) का उपयोग किया गया था। इस संदर्भ में, एसीटोनाइट्राइल में 1 का स्पेक्ट्रोकेमिकल ORR किया गया, जहाँ डेकामेथिलफेरोसिन (Fc*) को रासायनिक अपचायक के रूप में और ट्राइफ्लोरोएसिटिक अम्ल (TFAH) को प्रोटॉन स्रोत के रूप में उपयोग किया गया। 1 द्वारा ORR की गतिकी निर्धारित करने के लिए एक छद्म-प्रथम-क्रम स्थिति का पालन किया गया। गतिज विश्लेषण से, हमने पाया कि स्पेक्ट्रोकेमिकल ORR की दर 1, TFAH और O₂ पर निर्भर करती है। आगे के उत्पाद विश्लेषण डेटा से पता चलता है कि O₂ के अपचयन से उत्पन्न अपचयित उत्पाद 25 °C पर H₂O के प्रति चयनात्मक था। इसके अलावा, पेरोक्सो डाइकोबाल्ट (III) मध्यवर्ती प्रजाति (1b-OO) का गठन एसीटोनाइट्राइल में -40 °C पर देखा गया था, जो कम तापमान पर एक द्वि-परमाणु प्रतिक्रिया मार्ग की घटना को प्रदर्शित करता है। इसके अलावा, E_{cat}/2 = -0.51V पर प्रोटॉन स्रोत के रूप में TFAH का उपयोग करके उसी माध्यम में इसकी दक्षता और उत्प्रेरक गतिविधि को निर्धारित करने के लिए इलेक्ट्रोकेमिकल ORR भी किया गया था। 1 ने एसीटोनाइट्राइल में 0.76 V का एक प्रभावी ओवरपोटेंशियल (η_{eff}) और $2.3 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ का टर्नओवर फ्रीक्वेंसी (TOF) दिखाया। हम यह परिकल्पना करते हैं कि, सैद्धांतिक गणनाओं से प्राप्त साक्ष्य के आधार पर, लिगेण्ड का ऑक्सिम स्कैफोल्ड PCET प्रतिक्रिया में एक प्रतिवर्ती प्रोटॉनीकरण स्थल के रूप में कार्य करता है यह अध्ययन एक समतल, चक्रीय N4 लिगेण्ड प्रणाली, जिसमें द्वितीयक समन्वय क्षेत्र में एक उत्क्रमणीय प्रोटॉनीकरण स्थल होता है, के सह-उत्प्रेरित ORR अध्ययन कार्बनिक विलायक पर प्रभाव पर प्रकाश डालता है।

अध्याय 5. आणविक कोबाल्ट संकुलों का उपयोग करके ऑक्सीजन अपचयन अभिक्रिया के लिए स्केलिंग संबंध को तोड़ना

विद्युत उत्प्रेरक अभिक्रियाओं में कम प्रभावी अधिविभव (η_{eff}) के साथ उच्च टर्नओवर आवृत्ति (TOF) प्राप्त करने वाले उत्प्रेरकों का विकास अनुसंधान का एक उभरता हुआ केंद्र बिंदु है। इस दिशा में एक आशाजनक दृष्टिकोण द्वितीयक समन्वय क्षेत्र (SCS) को संशोधित करना है जो हाइड्रोजन बंधन अंतःक्रियाओं या स्थिरवैद्युत प्रभावों को सुगम बना सकता है, जिससे दर-निर्धारण चरण (rds) में सक्रियण ऊर्जा अवरोध कम हो जाता है। यहाँ, हमने CoIII संकुलों (1-8) की एक श्रृंखला को डिज़ाइन और

संश्लेषित किया है जिसमें एक बिस-पाइरीडीन-डाइऑक्साइम ढाँचा है, जिनमें से प्रत्येक में एक विशिष्ट SCS ($-\text{C}_6\text{H}_5$ (1), $o\text{-NHMe}_2^+-\text{C}_6\text{H}_4-$ (2), $o\text{-OMe}-\text{C}_6\text{H}_4-$ (3), $o\text{-OH}-\text{C}_6\text{H}_4-$ (4), $p\text{-NHMe}_2^+-\text{C}_6\text{H}_4-$ (5), $p\text{-OMe}-\text{C}_6\text{H}_4-$ (6), पाइरीडीन (7), और पाइरीमिडीन (8)) है। हमने एसीटोनाइट्राइल में CF_3COOH और 1:1 $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CF}_3\text{COO}^-$ बफर विलयन, दोनों के साथ उनकी विद्युत-उत्प्रेरक ऑक्सीजन न्यूनीकरण अभिक्रिया (ORR) की जाँच की। सभी संकुलों ने O_2 का चयनात्मक $4e^-/4\text{H}^+$ अपचयन प्रदर्शित किया। एक रैखिक मुक्त ऊर्जा संबंध (LFER) विश्लेषण ने η_{eff} के साथ TOF में वृद्धि की प्रवृत्ति प्रकट की, जो आणविक मापन अपेक्षाओं के अनुरूप थी। हालाँकि, $o\text{-NHMe}_2^+-\text{C}_6\text{H}_4-$ और $o\text{-OMe}-\text{C}_6\text{H}_4-$ प्रतिस्थापियों के साथ 2 और 3 इस प्रवृत्ति से अलग थे, और बफर विलयन के भीतर $\log(\text{TOF})/\eta_{\text{eff}}$ सहसंबंध में उनकी स्थिति के आधार पर अनुमानित TOF मानों से 1000 और 250 गुना अधिक TOF मान प्रदर्शित किए। गतिज जाँच से संकेत मिलता है कि $\text{CoIII}(\text{O}^{2-})$ अभिवर्तन का प्रोटॉनीकरण सभी उत्प्रेरकों के लिए rds है, जो दर्शाता है कि 2 और 3 के SCS में क्रियात्मक समूह प्रोटॉन स्थानांतरण को सुगम बनाते हैं, और प्रोटॉन रिले साइटों के रूप में कार्य करते हैं। हमारा प्रस्ताव है कि यह प्रभाव rds में ऊर्जा सक्रियण अवरोध को कम करता है, जो LFER से देखे गए विचलन को ध्यान में रखता है। यह अध्ययन उत्प्रेरक दक्षता को LFER अपेक्षाओं से अधिक बढ़ाने के लिए एक उपयुक्त SCS डिज़ाइन करने की महत्वपूर्ण भूमिका को रेखांकित करता है।

अध्याय 6. कॉपर (II) कॉम्प्लेक्स के बाहरी समन्वय क्षेत्र में पेंडेंट एमाइन

समूह ऑक्सीजन अपचयन अभिक्रिया की दर को बढ़ाता है SCS अंतःक्रियाओं—जैसे हाइड्रोजन बॉन्डिंग, प्रोटॉन रिले और इलेक्ट्रोस्टैटिक प्रभाव—के रणनीतिक समावेशन के माध्यम से एक इलेक्ट्रोकेटलिटिक अभिक्रिया की दर को बढ़ाना, TOF और अतिविभव दोनों को प्रभावित करने वाला एक महत्वपूर्ण कारक है। इस अध्ययन में, बिस-पाइरीडीन-डाइऑक्साइम लिगैंड ढाँचे द्वारा समर्थित दो Cu(II) कॉम्प्लेक्स (10 और 11) का उपयोग करके ORR की जाँच की गई है। कॉम्प्लेक्स 11 में SCS में एक $o\text{-NMe}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ प्रतिस्थापी मौजूद है। दोनों Cu(II) कॉम्प्लेक्स का विभिन्न स्पेक्ट्रोस्कोपिक तकनीकों द्वारा गहन रूप से वर्णन किया गया है। फॉस्फेट बफर में 10 और 11 के तुलनात्मक इलेक्ट्रोकेटलिटिक ओआरआर अध्ययनों से पता चला कि 11 ने 10 की तुलना में ~ 3 गुना अधिक टीओएफ प्रदर्शित किया। इसी तरह, टीएफएएच और एफसी* की उपस्थिति में एसीटोनाइट्राइल में ओआरआर अध्ययन दिखाया कि 11, 10 से लगभग दोगुना सक्रिय है। गतिज जाँचों के आधार पर, यह सुझाव दिया गया है कि एसीटोनाइट्राइल में कॉम्प्लेक्स

10 के लिए $\text{CuII}(\text{O}^{2-})$ मध्यवर्ती का अपचयन दर-निर्धारण चरण (rds) के दौरान होता है, जबकि कॉम्प्लेक्स 11 के लिए एक अलग rds देखा गया है, जो $\text{CuII}(\text{O}^{2-})$ का प्रोटॉनीकरण है। कुल मिलाकर, यह अध्ययन ORR को त्वरित करने में SCS अंतःक्रियाओं की महत्वपूर्ण भूमिका को रेखांकित करता है और आणविक Cu कॉम्प्लेक्स द्वारा उत्प्रेरित ORR पर बाहरी समन्वय क्षेत्र के प्रभाव का विवरण देने वाली कुछ रिपोर्टों में से एक का प्रतिनिधित्व करता है।

अध्याय 7. निष्कर्ष और भविष्य के परिप्रेक्ष्य

“स्पेक्ट्रोकेमिकल और इलेक्ट्रोकेमिकल ऑक्सीजन अपचयन अभिक्रिया के लिए आणविक कोबाल्ट और कॉपर उत्प्रेरकों का विकास” शीर्षक वाली सारांश रिपोर्ट, प्राथमिक समन्वय क्षेत्र और विभिन्न द्वितीयक समन्वय क्षेत्रों (SCS) पर एक बिस-पाइरीडीन-डाइऑक्साइम दाता समूह युक्त टेट्राडेंटेट लिगैंड्स की एक श्रृंखला द्वारा समर्थित आणविक कोबाल्ट (III) और कॉपर (II) संकुलों के विकास पर केंद्रित है। ये संकुल ORR के लिए अत्यंत कुशल उत्प्रेरक थे। संयुक्त संश्लेषण, लक्षण वर्णन और विद्युत-रासायनिक एवं स्पेक्ट्रोकेमिकल विश्लेषण के माध्यम से, रिपोर्ट ने ORR की दर और चयनात्मकता के लिए द्वितीयक समन्वय क्षेत्र के महत्व पर प्रकाश डाला है। पेरोक्सो-ब्रिज्ड डिमर कॉम्प्लेक्सों का पता लगाने सहित यांत्रिक अंतर्दृष्टि की गई और कोबाल्ट उत्प्रेरित ऑक्सीजन न्यूनीकरण अभिक्रिया में PCET की भूमिका पर भी गहन चर्चा की गई। ये निष्कर्ष इस बात की समझ को आगे बढ़ाते हैं कि द्वितीयक अंतःक्रियाएँ, जैसे हाइड्रोजन बंधन और स्थानीय प्रोटॉन उपलब्धता, आणविक ORR कटैलिसिस में दक्षता और चयनात्मकता को कैसे नियंत्रित करती हैं। यह जैव-प्रेरित उत्प्रेरकों के व्यवस्थित विकास के लिए एक मंच स्थापित करता है। आगे देखते हुए, भविष्य के प्रयास संक्रमण अवस्था और मध्यवर्ती के ठोस प्रमाण प्राप्त करने के होंगे, जो ORR के RDS में महत्वपूर्ण भूमिका निभाते हैं। DFT अनुकूलित संरचना के अलावा, ORR के दौरान उत्पन्न प्रतिक्रियाशील ऑक्सीजन प्रजातियों के पास उत्प्रेरक चक्र और द्वितीयक समन्वय क्षेत्र की भूमिका का समर्थन करने के लिए प्रयोगात्मक पृष्ठभूमि प्रमाण होने चाहिए।

Contents

Chapter 1

Introduction

Introduction	3
Oxygen Reduction Catalyzed by Metalloenzymes	4
Biomimetic Model Complexes for ORR	6
Mononuclear Co Complexes of Non-Heme Ligands	6
Dinuclear Co Complexes of Non-Heme Ligands	15
ORR Catalyzed by Molecular Cu Complexes	18
References	33

Chapter 2

Methodology and Instrumentation

Introduction	39
Research Design	39
Materials and Reagent Used	39
Synthesis of ligand and complexes	40
Characterisation techniques	40
Electrochemical ORR study	40
Spectrochemical ORR	42
Computational Methodology	43
References	44

Chapter 3

Catalytic Four-Electron Reduction of Oxygen to Water by a Molecular Cobalt Complex Consisting of a Proton Exchanging Site at the Secondary Coordination Sphere

Abstract	47
Introduction	49
Synthesis and Characterization	50
ORR Study in Aqueous Buffer Solutions	53
Discussions	57
Conclusion	58
References	61

Chapter 4

Comparing Spectrochemical and Electrochemical Reduction of Oxygen to Water by a Molecular Cobalt(III) Complex in Acetonitrile

Abstract	65
Result and Discussion	67
Electrochemical ORR Study	68
Chemical ORR Study	70
Discussion	74
Conclusion	76
References	78

Chapter 5

Breaking the Scaling Relationship for Oxygen Reduction Reaction Using Molecular Cobalt Complexes

Abstract	83
Introduction	85
Result and Discussions	86
Conclusions	102
References	103

Chapter 6

Pendent Amine Group at the Outer Coordination Sphere of a Copper(II) Complex Enhances the Rate of Oxygen Reduction Reaction

Abstract	109
Introduction	111
Results and Discussion	113
Conclusion	123
References	124

Chapter 7

Conclusion and Future Perspectives

Conclusion and Future Perspectives	129
------------------------------------	-----

Appendices

Chapter 3&4	133
Chapter 5	181
Chapter 6	237

Abbreviations

Technical terms

CT:	charge transfer
deg.:	degree ($^{\circ}$)
e^{-} :	electron
E:	total energy
m/z:	mass per charge
$[M]^{+}$:	molecular ion peak
Q:	charge
RT:	room temperature (298K)
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
GC:	gas chromatography
IR:	infrared spectroscopy
MS:	mass spectroscopy
NMR:	nuclear magnetic resonance
UV-Vis:	ultraviolet-visible spectroscopy
XRD:	x-ray diffraction

Units

A:	ampere
\AA° :	angstrom (10^{-10}m)
C	coulomb
cal	calorie
$^{\circ}\text{C}$:	degree celsius
cm.:	centimeter
eV:	electron volt
F:	faraday
G:	gauss
h:	hour
K	Kelvin

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

Latin expressions

<i>et al.</i> :	and coworker
<i>e.g.</i> :	for example,
<i>i.e.</i> :	namely
<i>vs.</i> :	versus, against

Symbols

λ :	wavelength (nm)
E :	electrode potential
ϵ :	extinction coefficient ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
i :	current
k :	rate constant
T:	temperature
η :	overpotential
ν :	scan rate

Solvents and reagents

Et_2O :	diethylether
CH_2Cl_2	dichloromethane
KBr:	potassium bromide
MeCN:	acetonitrile
MeOH:	methanol
CH_3COCH_3	acetone
PhCH_3	toluene
${}^n\text{BuLi}$	n-butyllithium
EtOH	ethanol
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
Co(ClO ₄) ₂	cobalt perchlorate
Cu(OTf) ₂	copper triflate
Fc*	decamethyl ferrocene
TFAH	trifluoroacetic acid
TFAD	trifluoroacetic acid-d
Urea•H ₂ O ₂	urea hydrogen peroxide
Ti(O)SO ₄	titanium oxysulfate
ⁿ Bu ₄ NPF ₆	tetrabutylammonium perchlorate