

University of Groningen

## Magnetic and spectroscopic studies of iron and manganese complexes

Tchouka, Héloïse

**IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.**

*Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

*Publication date:*

2011

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

*Citation for published version (APA):*

Tchouka, H. (2011). *Magnetic and spectroscopic studies of iron and manganese complexes: from molecular materials to catalysis*. s.n.

### Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

### Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

# SAMENVATTING

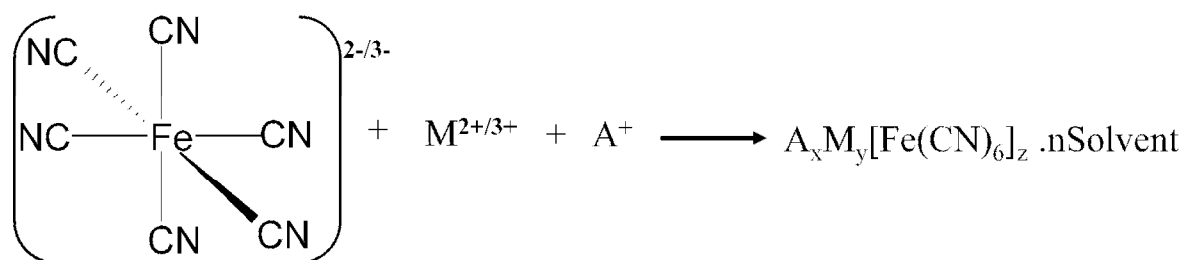
De chemie van de analogen van Pruisisch blauw (PBA's) is uitgebreid onderzocht en heeft geleid tot een breed scala van toepassingen vanwege de wonderlijke eigenschappen van deze PBA's. De meest representatieve familie van PBA's zijn die van het type  $A_xM_y[M'(CN)_6]_z \cdot nH_2O$ ; in deze systemen wordt een anorganische polymeer gevormd waarin de cyano groepen als bruggend ligand optreden tussen twee metaal ionen ( $M^{n+}$  en  $M'^{p+}$ ), hetgeen resulteert in een driedimensionale (3D) structuur. De structuur bevat doorgaans defecten die nuttig zijn aangezien hierdoor de eigenschappen aangepast kunnen worden. De aanwezigheid van twee metaal centra in het molecuul, die magnetische interactie met elkaar kunnen vertonen, geven het systeem de naam molecuul-gebaseerde magneten. Onder invloed van licht kunnen de cyano liganden electron overdracht tussen de beide metaal centra faciliteren wanneer deze centra een verschillende oxidatie toestand hebben. De aanwezigheid van defecten in de structuur van PBA's is gebruikelijk en kan gunstig zijn, alhoewel de controle over het aantal defecten nog steeds niet triviaal is.

In dit proefschrift wordt de synthese van een nieuwe serie van bimetallische verbindingen van het type  $M[M'(CN)_5L] \cdot n(\text{oplosmiddel})$  vanuit gesubstitueerde complexen van het type  $[Fe(CN)_5L]^{2+/3+}$  beschreven. De eigenschappen van deze mononucleaire cyanides werd onderzocht, alsmede hoe deze de stoichiometrie en de structuur van bimetallische systemen kunnen beïnvloeden en in hoeverre het gebruik hiervan als bouwstenen de eigenschappen van nieuwe bimetallische complexen kan aanpassen.

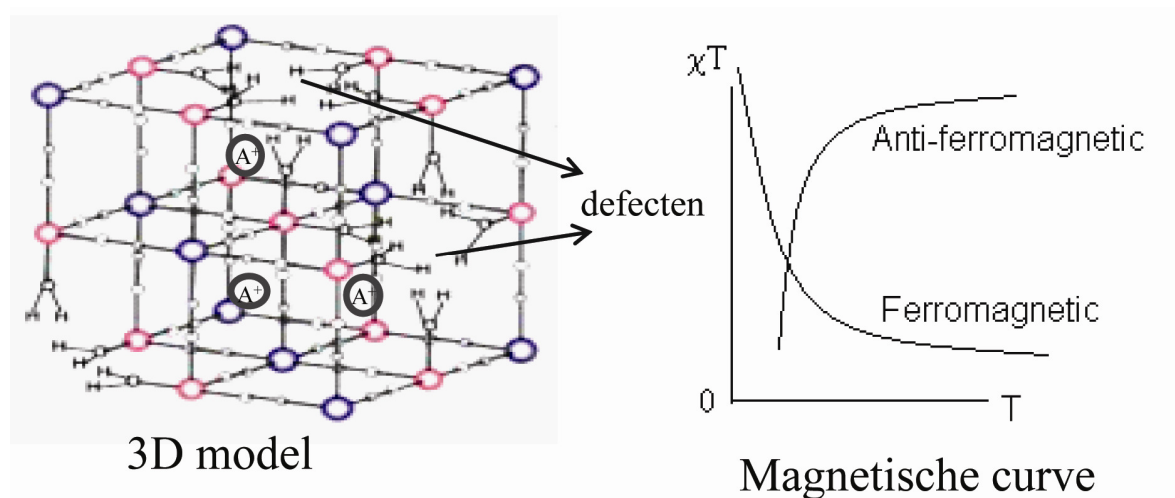
Het werk dat in dit proefschrift gepresenteerd wordt is verdeeld in twee onderwerpen. In het eerste deel van het proefschrift (namelijk hoofdstuk 2, 3 en 4) wordt de vorming en de eigenschappen van de metaal cyano complexen beschreven. Het tweede deel (hoofdstuk 5) behandelt de studie van de relatie tussen electrochemische en spectroscopische data en de selectiviteit en activiteit van een serie katalysatoren die gemaakt zijn vanuit gesubstitueerde benzoëzuren en een mangaan-tmtacn complex (tmtacn = N,N',N''-trimethyl-1,4,7-triazacyclononaan).

Hoofdstuk 1 van dit proefschrift geeft een overzicht van het onderzoek van cyanide-metaal complexen en van de diversen toepassingsgebieden. De vorming van 3D netwerken van

Pruisisch blauw analogen (PBA's) vanuit het mononucleaire hexacyanoferraat complex wordt behandeld.



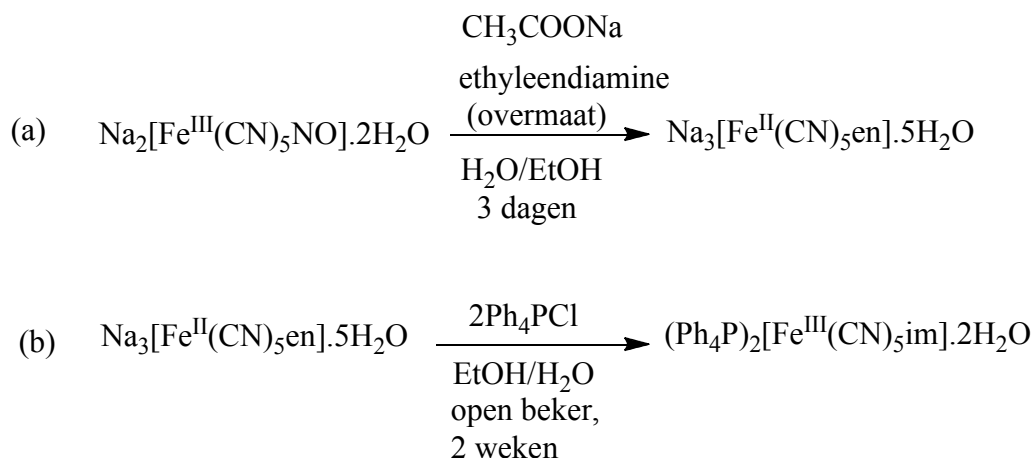
**Figuur 1:** Algemene procedure voor de synthese van PBAs.



**Figuur 2:** 3D representatie van een PBA met defecten en magnetische susceptibiliteits curves zoals verwacht voor ferromagnetisch en anti-ferromagnetisch gedrag.

In hoofdstuk 2 wordt de synthese van de twee mononucleaire cyanide complexen  $\text{Na}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{en}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (en = ethyleen diamine) (**1**) en  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{im}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (im = imidazole) (**2**) beschreven. Complex **1** werd verkregen door reactie van  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  met een overmaat ethyleen diamine, terwijl complex **2** geïsoleerd werd uit een water oplossing van complex **1** na reactie met  $\text{Ph}_4\text{PCl}$ . De karakterisatie van deze complexen laat zien dat beide complexen een octaëdrische omgeving hebben waarbij het metaal centrum gecoördineerd is aan vijf cyano liganden en aan één van de stikstof atomen van het ethyleen diamine of van het imidazole ligand. FT-IR en Raman spectroscopie laten zien dat het  $\text{Fe}(\text{II})$  ion in **1** divalent is, terwijl het in complex **2** trivalent is. Complex **1** laat geen EPR of MCD signaal zien en dit bevestigt dat het metaal centrum diamagnetisch is en daarom low-spin. Magnetische studies aan complex **2** daarentegen

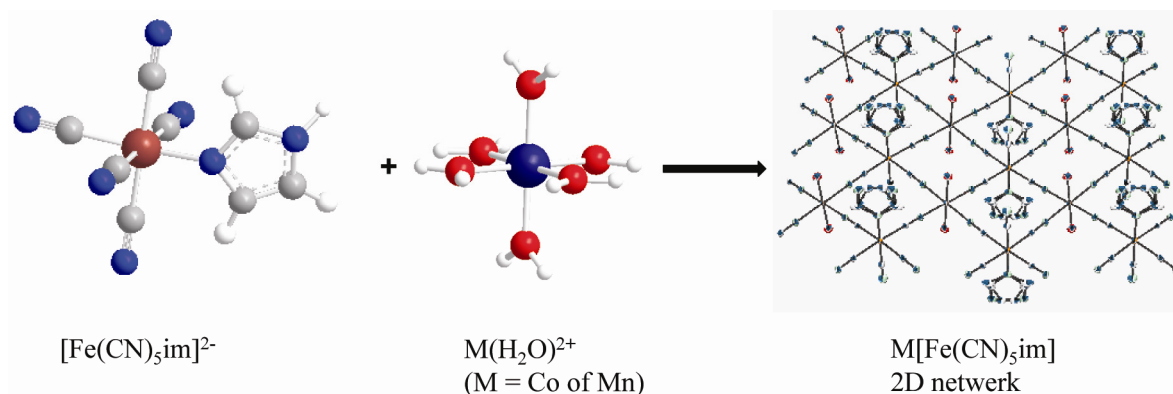
laten een low-spin toestand van het Fe(III) ion en paramagnetische eigenschappen van het complex zien.



**Schema 1:** Synthese van complex **1** (a) en **2** (b).

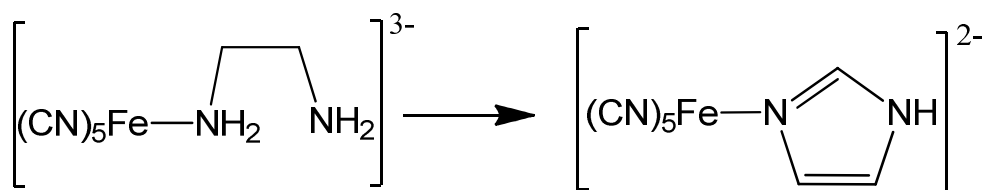
In hoofdstuk 3 wordt het gebruik van  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{im}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  als bouwsteen voor de synthese van een nieuwe serie van bimetallische systemen van het type  $\text{M}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{im}]\cdot n(\text{solvent})$  (M is een overgangsmetaal ion  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  of  $\text{Zn}^{2+}$ ) behandeld. Röntgendiffractie data laat zien dat  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{im}]^{2+}$  een binding vormt met de andere metaal ionen via de vier equatoriale cyano liganden, terwijl de axiale cyano groep niet een bruggend ligand is. Deze verbindingen zorgen voor de vorming van een 2D netwerk. De coördinatie van de imidazole groep aan het Fe(III) ion resulteert in een significant *trans*-effect voor het axiale cyano ligand, hetgeen zijn vermogen om een brug te vormen met een tweede metaal ion vermindert. Een uitzondering is echter het systeem dat gevormd wordt met zink ionen, waar een 3D netwerk gevormd wordt en waarin alle vijf cyano groepen als een bruggend ligand optreden tussen twee metaal ionen. Hoewel de oorspronkelijke mononucleaire complexen met  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  en  $\text{Mn}^{2+}$  paramagnetisch zijn, werd met behulp van SQUID metingen gevonden dat, wanneer een bimetallisch systeem gevormd wordt, magnetische interactie optreedt waarbij of wel ferromagnetisch gedrag (in het geval van  $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ ) dan wel zwak anti-ferromagnetisch gedrag (in het geval van  $\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  (bypiridine)) gevonden wordt. Het systeem gevormd met zink ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ ) laat geen intermetallische interactie zijn aangezien  $\text{Zn}^{2+}$  diamagnetisch is. Het systeem  $\text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{im}]$  geeft een verbeterde Curie temperatuur ( $T_c = 25$  K) vergeleken met die van  $\text{Co}_x[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_y$  ( $T_c = 16$  K). Het gebruik van gesubstitueerde imidazole groepen biedt een goed handvat om de solid state eigenschappen aan te passen. De verbeterde Curie temperatuur is voordeel bij het ontwerpen van nieuwe magnetische toepassingen. Deze

verbinding zou weleens een foto-geïnduceerde verbetering van de magnetisatie bij lage temperatuur kunnen laten zien, welke hoger zal zijn dan die van  $\text{Co}_x[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_y$  (waar  $T_c = 22 \text{ K}$ ). Tevens geldt dat hoe dichter de Curie temperatuur bij kamer temperatuur ligt, des te beter de magneto-optische signalen die een verbinding ten toon kan spreiden.



**Figuur 3:** Vorming van een 2D network in het bimetallische systeem  $\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Im}]$ .

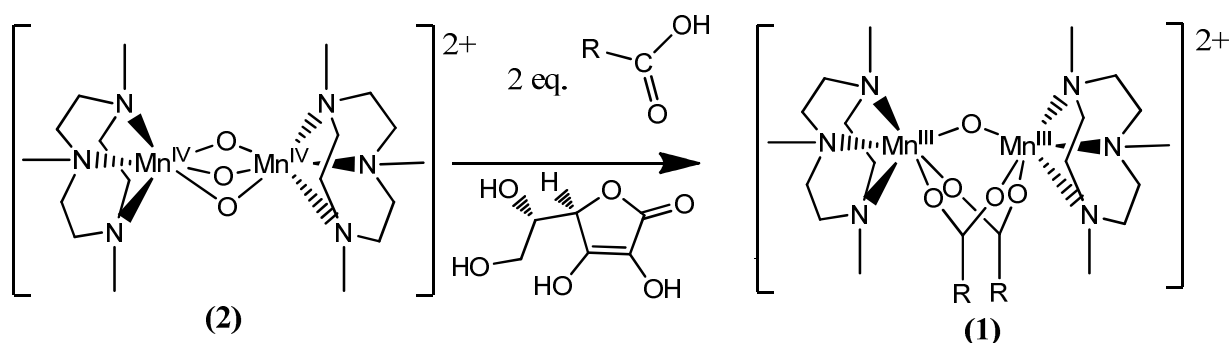
Hoofdstuk 4 richt zich op een mechanistische studie van de vorming van het imidazole complex vanuit het ethyleen diamine complex, inclusief het vaststellen van de bron van het extra koolstof atoom in de imidazole ring (schema 2). Er werd geconstateerd dat de enige mogelijke bronnen van het extra koolstof atoom in het gevormde imidazole de ethyleen diamine en de cyano liganden zijn. De verkregen resultaten van zowel labelling studies uitgevoerd met  $\text{K}^{13}\text{CN}$  als van de verschillende spectroscopische analyses laten zien dat ethyleen diamine de donor is van het koolstof atoom dat nodig is voor de vorming van imidazole. De opbrengst van de reactie (60%) leidt tot de aanname dat drie equivalenten van het ethyleen diamine complex met elkaar reageren onder vorming van twee equivalenten van het imidazole complex. Een beter begrip van dit mechanisme heeft daarom implicaties voor het verbreken van C-C bindingen (van ethyleen diamine).



**Schema 2:** Vorming van het imidazole complex vanuit het ethyleen diamine complex.

In hoofdstuk 5 wordt de invloed van gesubstitueerde R-carboxylate liganden (R = alkyl, alkylhalide of (gesubstitueerd) phenyl) op de algemene eigenschappen van mangaan complexen van het type  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-R-CO}_2)_2(\text{tmtacn})_2]^{2+}$  ( $\text{tmtacn} = \text{N,N',N''}$ ,-trimethyl-

1,4,7-triazacyclononaan) beschreven. Het doel van het hoofdstuk was om vast te stellen of de electrochemische en spectroscopische data een voorspellende waarde kan hebben voor de selectiviteit en activiteit van deze katalysatoren bij de oxidatie van alkenen. De verkregen resultaten suggeren dat, hoewel controle van de selectiviteit en/of activiteit van de katalysator bewerkstelligd wordt door variatie van de substituenten van de benzoaat gebaseerde katalysatoren, de electrochemische en spectroscopische eigenschappen geen relatie vertonen met de katalytische eigenschappen.



**Schema 3:** Synthese van de gesubstitueerde  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-RCO}_2)_2(\text{tmtacn})_2]^{2+}$  complexen.

In hoofdstuk 6 wordt een korte beschrijving gegeven van de analytische technieken die gebruikt zijn om de in dit proefschrift gerapporteerde monsters te karakteriseren.

