Title	Dinuclear manganese complexes for water oxidation: evaluation of electronic effects and catalytic activity
Authors	**Wael A. A. Arafa**, Markus D. Karkas, Bao-Lin Lee, Torbjorn Åkermark, Rong-Zhen Liao, Hans-Martin Berends, Johannes Messinger, Per E. M. Siegbahn, and Bjorn Åkermark
Journal Information	Phys. Chem.Chem.Phys., **2014**, *16*, 11950-11964
ISSN	ISSN: 1463-9076 (Print), 1463-9084 (Online)
Impact factor	4.493

الملخص العربي

يدور محور الدراسة في هذا البحث حول تحضير العديد من المواد المخلابية الجديدة و المحتوية علي البنزوإميدازول بحصيلة تفاعلية عاليه من تفاعل مشتقات الفينول ثنائية الألدهيد مع حمض ٢-أمينو-٣-نيتروبنزويك في وجود ثنائي ثيونيت الصوديوم كماده مختزله. و بتفاعل هذه المواد المخلابية مع أسيتات المنجنيز في وجود أسيتات الصوديوم نتجت سلسلة من المتراكبات ثنائية النواه لأيون المنجنيز. تم إثبات التراكيب الكيميائية للمواد المخلابية و المتراكبات عن طريق أشعة الرنين المغناطيسي (NMR) و طيف الكتلة (HRMS). كذلك تم إثبات أن هذه المتراكبات تحتوي أيونات المنجنيز الثنائية و الثلاثية ($Mn_2^{II,III}$) عن طريق إذابة هذه المواد في محلول مائي يحتوي علي أيونات الفوسفات ثم تعريض الناتج للهواء و بقياس طيف الكتلة للناتج ظهرت قيم تدل علي أن المتراكبات تحتوي علي $Mn_2^{III,III}$. تم دراسة إمكانية إستعمال هذه المتراكبات لأكسده الماء و من ثم تحرير الأكسجين و الهيدروجين كمصدر لطاقه نظيفه. و تم إستنتاج أن كل المتراكبات التي تم تحضيرها تمتلك جهدا يمكنها من أكسدة الماء بسهولة في الأوساط المتعادلة. و كان أكثرها نشاطا في أكسده الماء و تحرير كل من الاكسجين و الهيدروجين المشتق الذي يحتوي علي سلسلة أليفاتية طويلة منتهية بمجموعة كربوكسيل. من خلال الدراسة الكهروكيميائية (CV and DPV) لبعض هذه المتراكبات و التي أظهرت وجود خمسه حالات أكسدة لأيونات المنجنيز و أن جهدي الأكسده و الإختزال لهذه المتراكبات لا يتأثر بشكل كبير بالمجموعات الفرعية. و يمكن تفسير زيادة النشاط الحفزي للمشتق الذي يحتوي علي سلسلة أليفاتية طويلة منتهية بمجموعة كربوكسيل أنه يقوم بجعل جزيئات الماء في وضع يسهل تكوين الرابطة بين ذرتي الاكسجين و ذلك عن طريق أن الماء يكون روابط هيدروجنية مع كل من مجموعة الكربوكسيل الجانبية و مجموعة الهيدروكسيد المتصلة بأيونات المنجنيز و ذرة النيتروجين الموجوده في حلقة الإميدازول و هذا ما أكدته دراسات كيمياء الكم لهذا المشتق.

Abstract

During recent years significant progress has been made towards the realization of a sustainable and carbon-neutral energy economy. One promising approach is photochemical splitting of H_2O into O_2 and solar fuels, such as H_2. However, the bottleneck in such artificial photosynthetic schemes is the H_2O oxidation half reaction where more efficient catalysts are required that lower the kinetic barrier for this process. In particular catalysts based on earth-abundant metals are highly attractive compared to catalysts comprised of noble metals. We have now synthesized a library of dinuclear $Mn_2^{II,III}$ catalysts for

H_2O oxidation and studied how the incorporation of different substituents affected the electronics and catalytic efficiency. It was found that the incorporation of a distal carboxyl group into the ligand scaffold resulted in a catalyst with increased catalytic activity, most likely because of the fact that the distal group is able to promote proton-coupled electron transfer (PCET) from the high-valent Mn species, thus facilitating O–O bond formation.