

Substituente en isomeriese effekte op die reduksie- en oksidasiepotensiaal van tris(β -diketonato) mangaan(III) komplekse: DFT en MESP analises

Outeurs:

Adebayo A Adeniyi,^{a,c}
Jeanet Conradie^{b,c}

Affiliaties:

^a Departement Industriële Chemie, Federale Universiteit Oye Ekiti, Nigerië

^b Departement Chemie, Universiteit Tromsø, N-9037 Tromsø, Noorweë

^c Departement Chemie, Universiteit van die Vrystaat, Posbus 339, Bloemfontein, 9300, Suid-Afrika

Korresponderende outeur:

Adebayo A Adeniyi
E-pos: AdeniyiAA@ufs.ac.za;

Datums:

Ontvang: 30/04/19

Aanvaar: 20/08/19

Ge publiseer: 08/11/19

Hoe om hierdie artikel aan te haal:

Adebayo A Adeniyi, Jeanet Conradie, Substituente en isomeriese effekte op die reduksie- en oksidasiepotensiaal van tris(β -diketonato) mangaan(III) komplekse: DFT en MESP analises, *Suid-Afrikaanse Tydskrif vir Natuurwetenskap en Tegnologie* 38(1) (2019). <https://doi.org/10.36303/SATNT.2019.38.1.728>

An English copy of this paper is available online at <http://www.satnt.ac.za/index.php/satnt/article/view/728>

Kopiereg:

© 2019. Authors.
Licensee: *Die Suid-Afrikaanse Akademie vir Wetenskap en Kuns*. Hierdie werk is onder die Creative Commons Attribution License gelisensieer.

Die reduksie van tris(β -diketonato)mangaan(III) ($[\text{Mn}(\beta\text{-diketonato})_3]$) verbindings na tris(β -diketonato)mangaan(II), asook die oksidasie daarvan tot tris(β -diketonato)mangaan(IV), is ondersoek met behulp van DFT-metodes. Die akkuraatheid van die voorspelling van die reduksiepotensiaal of oksidasiepotensiaal is baie belangrik vir die bepaling van die potensiaalomvang wat geskik is vir die ontwerp van spesifiek vereiste toepassings. Die DFT-funksionele metode M06 het die eksperimentele reduksiepotensiaal tot 'n hoër vlak van akkuraatheid weergegee, in vergelyking met die M062X en B3LYP metodes. Hierdie studie het ook getoon dat reduksie van verbindings 'n afname in entropie en ook Gibbs vrye energie, in sowel die gasfase as die oplosmiddelfase, veroorsaak het en gevolglik die hoogste waarde vir totale Gibbs reaksie-energie ($\Delta G_{\text{reaksie}}$) vir die gereduseerde verbinding getoon het, veral vir dié molekules met sterker elektron-onttrekkende groepe, soos CF_3 . Dit het gelei tot 'n reduksiepotensiaalverskuiwing na meer positiewe waardes, vir dié verbindings wat CF_3 bevat. Hierdie meer positiewe reduksiepotensiaal van verbindings in die teenwoordigheid van sterker elektrononttrekkende groepe het ook 'n skuif na meer positiewe oksidasiepotensiaal tot gevolg gehad. Gevolglik kon die oksidasiepotensiaal gaandeweg nie meer binne die eksperimentele venster vir oplosmiddels waargeneem word nie. Die waardes van die molekulêre elektrostatische oppervlakpotensiaal (MESP) minima en die MESP atoompotensiaal van die Mn atoom en sy gekoördineerde suurstofatome, dien as goeie beskrywers vir die waargeneemde eksperimentele reduksiepotensiaal en kan ook bydra om die eksperimentele reduksie van toekomstige molekules tot 'n hoër vlak van akkuraatheid te kan voorspel.

Sleutelwoorde: Redokspotensiaal, β -diketonato, mangaan (III), DFT, MESP

Substituent and isomeric effects on the reduction and oxidation potential of tris(β -diketonato) manganese (III) complexes: DFT and MESP analysis: The reduction of tris(β -diketonato)manganese(III) ($[\text{Mn}(\beta\text{-diketonato})_3]$) derivatives to tris(β -diketonato)manganese(II) and their oxidation to tris(β -diketonato)manganese(IV) was studied using DFT methods. The accuracy of prediction of the reduction potential or oxidation potential is very significant for their customized design, for determining the range of potentials that will be suitable for specific desired applications. The DFT functional method M06 reproduced the experimental reduction potential to a higher level of accuracy compared to M062X and B3LYP. The study also showed that the reduction of the molecules resulted in a decrease in the entropy and the Gibbs free energy of both the gas phase and the solvent phase, consequently yielding the highest value of total Gibbs free energy of reaction (ΔG_{rxn}) for the reduced molecule, especially for those molecules containing stronger electron withdrawing groups like CF_3 . This led to the shifting of the reduction potential of the molecules containing CF_3 to more positive values. The more positive the reduction potential of the molecules became in the presence of stronger electron withdrawing groups, the more positive their oxidation potential shifted. This consequently rendered the oxidation potential impossible to be observed within the experimental solvent window. The values of the molecular electrostatic surface potential (MESP) minima and MESP atomic potential of Mn and coordinating oxygen atoms, served as good descriptors for the observed experimental reduction potential and might also assist in predicting the experimental reduction of further molecules to a high level of accuracy.

Keywords: redox potential, β -diketonato, manganese (III), DFT, MESP

Inleiding

Metaalkomplekse met asetielaetonato-ligande word wyd gebruik as katalisatore, ko-katalisatore, as redoks-medium in kleursensitiewe sonselle (DSSCs) of as elektroliete in enkelmetaal-redoksbattery (RFB). Die bekendste van die $[\text{Mn}(\beta\text{-diketonato})_3]$ -reeks komplekse, naamlik tris(asetielaetonato)mangaan(III), kwalifiseer goed vir hierdie toepassings, aangesien dit relatief maklik gereduseer of geoksideer kan word tot sy verwante Mn(II) en Mn(IV) spesies (Gritzner *et al.*, 1979).

$\text{Mn}(\beta\text{-diketonato})_3$ toon byvoorbeeld belowende resultate as 'n doeltreffende bestanddeel van die elektroliet in 'n enkelmetaal-redoksbattery (RFB), wat onder meer gebruik kan word vir die storing van groot hoeveelhede energie wat deur windturbines en sonselle geproduseer word (Sleightholme *et al.*, 2011). Onder standaardtoestande is die potensiaalimiet vir elektroliete in oplossing 1.23 V. Aangesien die digtheid van 'n RFB se krag en energie bepaal word deur die selpotensiaal, is voorafinligting oor die redoks-eienskappe en stabiliteit van die elektroliet/oplosmiddelstelsel (wat in hierdie geval $[\text{Mn}(\beta\text{-diketonato})_3]$ bevat) baie belangrik.

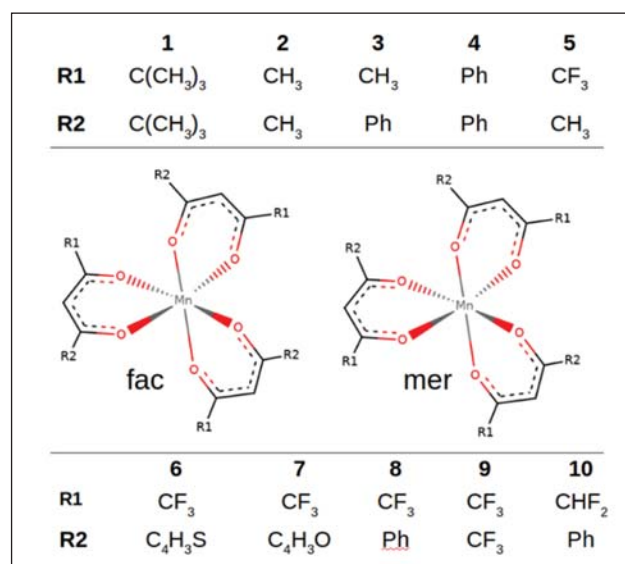
Evaluering van $[\text{Mn}(\beta\text{-diketonato})_3]$ -komplekse as redoks-medium in kleursensitiewe sonselle (DSSCs) (Carli *et al.*, 2016; Perera *et al.*, 2014), het getoon dat die $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ -redokspaar betrokke was by die regenereringsproses van die kleurstof (dye). Alhoewel $[\text{Mn}(\beta\text{-diketonato})_3]$ minder effektief was as kommersiël beskikbare sensiteerders, is daar voorgestel dat substitusie van die CH_3 -groepe deur elektrononttrekkende groepe (bv. CF_3) op die asetielaetonato-ligand, die weg sou baan om mangaan-redokspare te ontwikkel met meer positiewe redokspotensiale, wat mag lei tot DSSCs met hoër oop-stroombaan potensiaalverskil.

Verder het tris(asetielaetonato)mangaan(III) verskillende toepassings as homogene katalisator (Bryant *et al.*, 2002; Dewar en Nakaya, 1968; Khusnutdinov *et al.*, 2002; Magnus *et al.*, 2000; Wang en Chiba, 2009), as katalisator van die drogingsproses van verf (Bouwman en Van Gorkum, 2007; Van Gorkum *et al.*, 2004), as heterogene katalisator (Sodhi en Paul, 2011) of as voorloper van heterogene katalisatore (Kevlin *et al.*, 1991). As katalisator vir die polimerisasie van benzoksazien, is gevind dat vervanging van die CH_3 -groepe op die asetielaetonato-ligand deur die elektrononttrekkende CF_3 -groep, gelei het tot 'n verhoogde katalitiese aktiwiteit (Sudo *et al.*, 2010).

Daar is aangetoon dat die oksidasie en reduksie-eienskappe van Mn(III) fyn ingestel kan word in $[\text{Mn}(\beta\text{-diketonato})_3]$ -verbindinge, deur die CH_3 -groepe op die asetielaetonato-ligand te vervang deur substitusie met 'n verskeidenheid elektron-donerende of elektrononttrekkende eienskappe. Meer elektrononttrekkende substituentte (bv. CF_3) lei tot 'n hoër (meer positiewe) redokspotensiaal vir beide die $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ en $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$ redokspare van $[\text{Mn}(\beta\text{-diketonato})_3]$ -verbindinge (Freitag en Conradie, 2015). Dit was egter nie moontlik om die redokspotensiaal eksperimenteel te meet met sikliese voltammogramme vir die $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$ redokspaar van komplekse met sterk elektrononttrekkende groepe nie, aangesien hulle waardes buite die eksperimentele venster vir oplosmiddels val (weens die beperking van die waarneembare oplosmiddel-elektrolietkombinasie tydens

elektrochemie.) Dit is dus weens bogenoemde redes belangrik om eerder 'n teoretiese manier te vind om betroubare redokspotensiale vir die $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ en $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$ redokspare van $[\text{Mn}(\beta\text{-diketonato})_3]$ -verbindinge akkuraat te bereken.

Hiermee word dus 'n berekeningschemie-onderzoek aangebied om redokspotensiale van $[\text{Mn}(\beta\text{-diketonato})_3]$ -komplekse teoreties te bereken, in goeie ooreenstemming met beskikbare eksperimentele resultate vanuit die literatuur (Carli *et al.*, 2016; Freitag en Conradie, 2015), sien Figuur 1. Boonop word angetoon dat die redokspotensiale van tris(β -diketonato)mangaan(III)-verbindinge voorspel kan word vanaf die molekulêre elektrostatiese oppervlakpotensiaal (MESP) van die verbindinge. MESP-analise is 'n belangrike metode wat bydra tot die begrip van verskillende chemiese verskynsels, vanaf intermolekulêre interaksies (Remya en Suresh, 2018, 2016) tot verskeie ander chemiese eienskappe (Mohan *et al.*, 2013; Politzer *et al.*, 2001; Politzer en Murray, 2002) soos chemiese bindings, resonansie, chemiese reaktiwiteit, induktiewe effek en voorspelling van molekule se redokspotensiaal (Anjali *et al.*, 2016).



FIGUUR 1: *Fac* en *mer* isomere van die $[\text{Mn}(\beta\text{-diketonato})_3]$ -komplekse wat in hierdie studie gebruik is. Verbindings 1, 2, 4 en 9 is simmetries, terwyl 3, 5, 6, 7, 8 en 10 onsimmetries gesubstitueer is.

Berekeningsmetodes

Berekening van redokspotensiaal

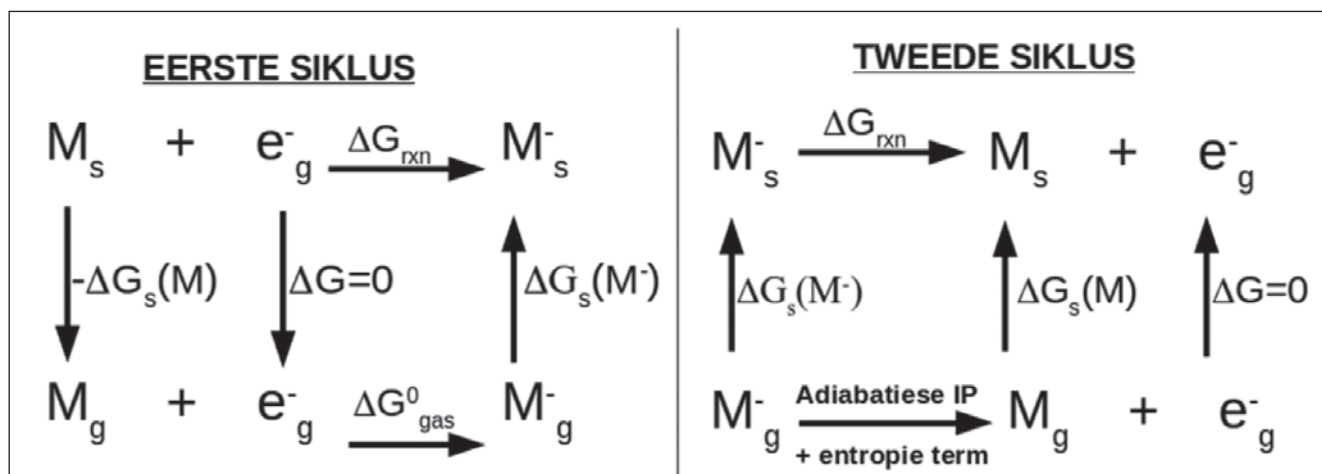
Die reduksiepotensiale is bereken met behulp van twee verwante vrye energiekluise, soos beskryf in ons vorige navorsing (Adeniyi en Conradie, 2019, 2018) en word in Figuur 2 aangetoon.

In die eerste vrye energiekluise word die reduksiepotensiaal (E_{sel}) bereken soos berig in die literatuur (Marenich *et al.*, 2014) deur middel van vergelyking 1:

$$E_{\text{sel}}(\text{vs SHE in V}) = \frac{-\Delta G_{\text{rksie}}}{nF} - E_{\text{SHE}} \quad \dots 1$$

$$\text{where } \Delta G_{\text{rksie}} = \Delta G_{\text{gas}} - \Delta \Delta G_{\text{opt.mid}}$$

$$\text{and } \Delta \Delta G_{\text{opt.mid}} = \Delta G_{\text{s}}(\text{M}^-) - \Delta G_{\text{s}}(\text{M})$$



FIGUUR 2: 'n Skema van die twee vrye energiesiklusse wat gebruik is vir die berekening van die verbindings se redokspotensiaalwaardes (g = gas, s = oplosmiddel en RXN = reaksie).

Die terme $G_s(M)$ en $G_s(M^-)$ verteenwoordig onderskeidelik die oplossing se vrye energie van die verbindings se neutrale en gereduseerde toestande.

In die tweede siklus word die reduksiepotensiaalwaardes bereken deur gebruik te maak van die gasfase-berekenende adiabatiese ionisasie-energieë (IP) en oplossingsenergieë (ΔG_s), soos berig in die literatuur (Fu *et al.*, 2005), deur middel van vergelyking 2:

$$E^0(\text{vs NHE in } V) = IP + \frac{1}{23.06} \{-T\Delta S + \Delta G_s(M) - \Delta G_s(M^-)\} - E_{NHE} \dots 2$$

Aangesien die $[\text{Mn}(\beta\text{-diketonato})_3]$ -komplekse se eksperimentele reduksiepotensiaal uit die literatuur bepaal is teenoor die redokspotensiaal van ferroseen Fc/Fc^+ as verwysingselektrode (Carli *et al.*, 2016; Freitag en Conradie, 2015), is die waarde van die verwysingspotensiaal in vergelyking 1 ook verander vanaf die standaard waterstofelektrode ($E_{\text{SHE}} = 4.28 \text{ V}$) as verwysing (Marenich *et al.*, 2014), na die absolute reduksiepotensiaal van Fc/Fc^+ in asetonitrieloplossing (4.980 V) (Namazian *et al.*, 2010). Soortgelyk is die normale waterstofelektrode ($E_{\text{NHE}} = 4.44 \text{ V}$) in vergelyking 2 ook verander na die absolute reduksiepotensiaal van Fc/Fc^+ in asetonitrieloplossing (4.980 V) (Namazian *et al.*, 2010).

Berekening van elektronaffiniteit en ionisasiepotensiaal

Die ionisasiepotensiaal (IP) en elektronaffiniteit (EA) van die molekules word bereken deur:

$$IP = E(\text{oks}) - E(\text{neut}) \dots 3a$$

$$EA = E(\text{red}) - E(\text{neut}) \dots 3b$$

waar $E(\text{neut})$, $E(\text{oks})$ en $E(\text{red})$ die berekende energieë in die gasfase is vir onderskeidelik die neutrale, geoksideerde en gereduseerde toestand van die molekules.

Berekening van die MESP parameters

Die molekulêre elektrostatische oppervlakpotensiaal (MESP) waarde, $V(r)$ by punt r , word bereken deur die standaardvergelyking,

$$V(r) = \sum_A^N \frac{Z_A}{|r-R_A|} - \frac{\rho(r')d^3r'}{|r-r'|} \dots 4$$

waar Z_A die lading is op kern A by R_A , $\rho(r')$ die elektrondigtheid by punt r en N die totale aantal kerne. Uit die kritieke punte (CP) vir die MESP topologie-analise, is (3, +3) CP in ooreenstemming met die minimum (V_{min}); (3, -3) is die maksimum (V_{maks}), terwyl (3, +1) en (3, -1) infleksiepunte aandui (Gadre en Shirsat, 2001).

DFT metodes

Vir alle berekeninge is die multiplisiteit van die neutrale, gereduseerde en geoksideerde vorme van die tris(β -diketonato)mangaan(III)-komplekse gestel op onderskeidelik 5, 6 en 4, en die geoptimeerde geometrieë is verkry deur gebruik te maak van die funksionele digtheidsteorie (DFT) se B3LYP metode en die basisstel 6-31+G(df, p), soos geïmplementeer in metode G09 (Frisch *et al.*, 2009). Die energiewaardes van dié geoptimeerde komplekse wat benut is in die vrye energiesiklusberekeninge, is herbereken deur die DFT-metodes M06/6-311+G(2df,2p) en M062X/6-311+G(2df,2p), en daarna toegepas in die vrye energieberekening, met die nulpuntenergie bereken volgens die B3LYP/6-31+G(df,p) metode. Hierdie funksionele is gekies, aangesien die M06- en M062X-metodes bekendstaan as goeie keuse vir termodinamiese metodes (Zhao en Truhlar, 2006), terwyl die B3LYP metode goeie geometrieë produseer. Die oplossingsenergie is bereken in 'n asetonitriël-oplosmiddelfase, deur gebruik te maak van die oplosbaarheidsmodelligtheid (SMD) van die polariseerbare kontinuum-model (PCM) (Marenich *et al.*, 2009), wat die nie-homogene Poisson-vergelyking opgelos het deur die integraalvergelykingformule se variante toe te pas. (IEF-PCM) (Skyner *et al.*, 2015).

Die berekening van die molekuleêre elektrostatiese oppervlakspotensiaal (MESP) is gedoen deur dieselfde metode B3LYP/6-31+G(df,p) te gebruik as in die optimalisering, en is bereken in die asetonitriël-oplosmiddelfase. Al die MESP-berekeninge is met behulp van die G09-metode uitgevoer (Frisch *et al.*, 2009), terwyl verdere analise van die golffunksieberekeninge verkry is deur Multiwfn (Lu en Chen, 2012a, 2012b). Die molekuleêre weergawe van die verbindings se MESP iso-oppervlak is gelewer deur sowel vmd (Humphrey *et al.*, 1996) asook Multiwfn (Lu en Chen, 2012a, 2012b) te gebruik.

Data analise

Die lineêre regressievergelyking $Y = b_0 + b_1X_1$ wat die verband aantoon tussen die berekende eienskappe (X_1) en die eksperimentele reduksiepotensiaal (Y), is afgelei deur middel van die R-statistiese pakket (R-Core-Team, 2018). Die genereerde regressieparameters wat gebruik is om die effektiwiteit of vlak van korrelasie te bepaal, is die afsnit (b_0), helling (b_1), korrelasie (R^2), F-statistiek, t-waardes, P-waarde en die Residuele Standaardfout (RSE). Die korrelasievlak kan as meer optimaal beskou word vir R^2 -waardes nader aan een, asook baie hoë waardes vir beide die F-statistiek en die t-waardes, gekombineer met 'n laer P-waarde (bv. 0.05). Wanneer die verwantskap bepaal word tussen eksperimentele en berekende waardes, (in hierdie geval deur middel van grafieke van eksperimentele reduksiepotensiaal teenoor berekende reduksiepotensiaal), sal die beste korrelasie van die berekende met eksperimentele waardes bereik wees wanneer helling b_1 neig na een en afsnit b_0 neig na nul. Besonderhede van die data-analise van hierdie studie se resultate word gelys in Tabel S2 van die Ondersteunende Materiaal.

Resultate en bespreking

Van die tien $[\text{Mn}(\beta\text{-diketonato})_3]$ -komplekse wat in hierdie studie (Figuur 1) ondersoek is, kan die ses komplekse 3, 5, 6, 7, 8 en 10 bestaan as sowel *mer*- asook *fac*-isomere. In alle berekeninge is beide die *fac*- asook *mer*- isomere van hierdie ses komplekse met asimmetriese R1 en R2 substituent ingesluit, behalwe vir die *mer*-isomeer van kompleks 7 wat uit hierdie studie uitgesluit is, aangesien die gereduseerde geometrie daarvan nie korrek geoptimaliseer het nie. Vanuit al hierdie komplekse met *mer*- en *fac*-isomere, het slegs kompleks 10 se *fac*-isomeer 'n relatief laer energie gehad (meer stabiel) as sy *mer*-isomeer, terwyl die *mer*-isomere van komplekse 3, 6, 7 en 8 op hulle beurt meer stabiel was (met laer energie) as hulle *fac*-isomere (Tabel S1). Die maksimum energieverkil tussen die *mer*- en *fac*-isomere was slegs 0,05 eV, wat impliseer dat beide die *mer*- en *fac*-isomere eksperimenteel kan bestaan.

Reduksiepotensiaal van die $[\text{Mn}^{\text{III}}(\beta\text{-diketonato})_3]$ komplekse

Die akkuraatheid van teoretiese berekeninge van oorgangsmetaalkomplekse se reduksie- en oksidasiepotensiale is baie belangrik vir die spesifieke ontwerp van metaal-

komplekse wat bepaalde waardes van reduksie- of oksidasiepotensiale benodig vir spesifieke toepassings. Die eksperimenteel gemete reduksiepotensiale van al tien $[\text{Mn}(\beta\text{-diketonato})_3]$ -komplekse in hierdie studie (Figuur 1), is beskikbaar in die literatuur (Carli *et al.*, 2016; Freitag en Conradie, 2015). Die teoretiese berekening van reduksiepotensiale is verkry deur middel van funksionaal B3LYP/6-31+G(df, p) vir die geometriese optimisering, berekening van nulpunt-energie en vir die oplossingsenergie. Die gas-fase vrye-energie in die termodinamiese siklusse (Figuur 2) is bereken deur teoreties-berekende nulpunt-energie en die berekende energiewaardes verkry deur die M06/6-311+G(2df,2p), M062X/6-311+G(2df,2p) en B3LYP/6-31+G(df,p) metodes. Beide vrye-energie siklusse 1 en 2 (Figuur 2) het die eksperimenteel-gemete reduksiepotensiale tot 'n hoë vlak van akkuraatheid weergegee, met waardes vir $R^2 > 0.96$, sien Tabel S2 a en b.

Vanuit die drie DFT-metodes (B3LYP, M06 en M062X) wat gebruik is om die reduksiepotensiale van die $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ -redokspaar van komplekse 1 - 10 te bereken, het metode M06 'n beter weergawe van die eksperimentele waardes gegee vergeleke met M062X wat die waardes oorskakel het, terwyl B3LYP hulle onderskat het (Tabel 1, Figuur 3a). Die meeste van die eksperimentele reduksiepotensiale is tot 'n beduidende vlak van akkuraatheid herproduseer met toepassing van die M06-funksionaal, behalwe vir kompleks 1 wat 'n beduidende afwyking van die eksperimentele waardes getoon het (Figuur 3). Hierdie afwyking kan moontlik daaraan toegeskryf word dat die eksperimentele reduksiepotensiaal van kompleks 1 in dichloormetaan as oplosmiddel gemeet is, terwyl die ander komplekse 2 - 10 almal in asetonitriël gemeet is. Alle teoreties-berekende reduksiepotensiale is ook verkry met asetonitriël as oplosmiddel in die vrye-energie siklusse uit Figuur 2. Wanneer eksperimentele en teoretiese redokswaardes vergelyk word, word eksperimentele waardes wat onder dieselfde eksperimentele toestande verkry is, egter verkies. Herberekening van kompleks 1 se reduksiepotensiaal deur middel van die M06-funksionaal en met dichloormetaan as oplosmiddel in plaas van asetonitriël, het 'n effens beter teoreties berekende waarde gelewer in vergelyking met die eksperimenteel bepaalde waarde (-0.964 V), naamlik -0.737 en -0.830 V onderskeidelik vir die eerste en tweede termodinamiese siklusse (Figuur 2). Die eerste termodinamiese siklus het die eksperimentele resultate beter herproduseer toe die M06-funksioneel gebruik is (Figuur 3a), met 'n kleinste waarde vir gemiddelde absolute afwyking (MAD) van 0.102 eV (verkry deur die simmetries-gesubstitueerde komplekse te benut saam met die *fac*-isomere van die onsimmetriese komplekse). Die MAD-waarde by die gebruik van die tweede termodinamiese siklus was 0.145 eV (Tabel 1). Alhoewel die teoreties-berekende reduksiepotensiaal effens afwyk van die eksperimentele, was die korrelasie tussen hierdie waardes steeds baie hoog. Die korrelasieresultate van die M062X ($R^2 = 0.973$ tot 0.975) en B3LYP ($R^2 = 0.961$ tot 0.966) metodes was ewe hoog as dié van metode M06 (R^2

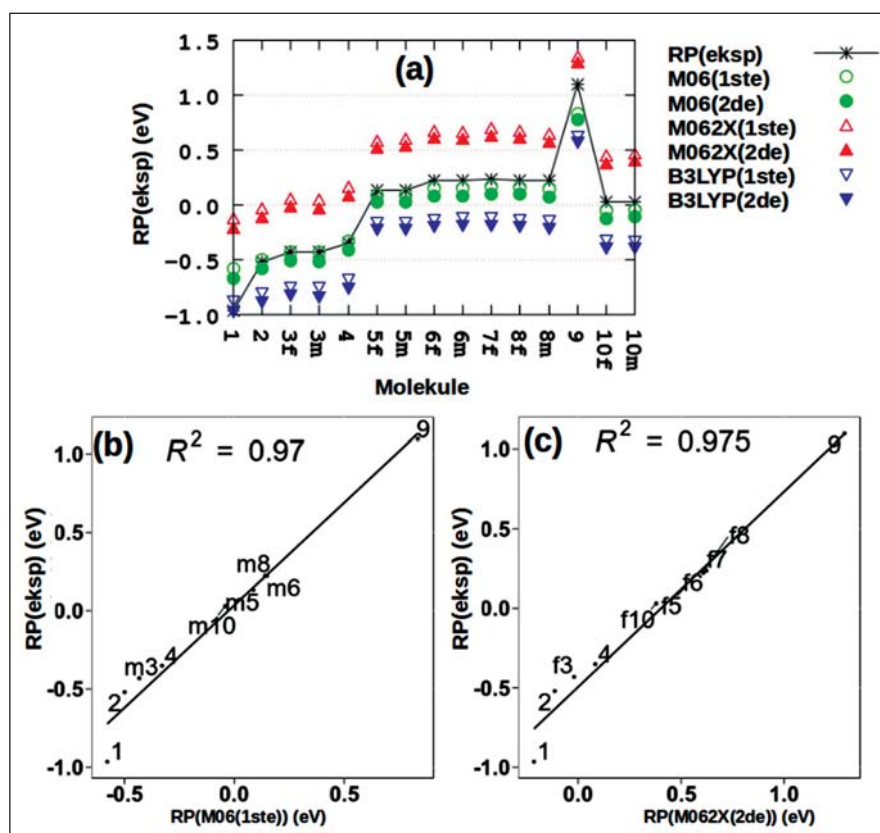
= 0.970 to 0.973), selfs al het hulle 'n groter afwyking vanaf eksperimentele waardes getoon in vergelyking met metode M06 (Tabel S2 a en b, Figuur S1 a en b). Die Y-afsnit van die lineêre regressievergelyking tussen die eksperimentele en die berekende reduksiepotensiale met behulp van die M06-metode, het geneig na waardes van nul (0.5 en 0.035 eV onderskeidelik vir die *fac*- en *mer*- isomere), wat 'n goeie vlak van akkuraatheid aandui. 'n Groter afwyking is egter verkry vir funksionale M062X (met negatiewe waardes, wat beteken die reduksiepotensiaal is oorskat) en B3LYP (met positiewe waardes wat beteken die reduksiepotensiale is onderskat) (Tabel S2 a en b).

Terwyl die effek van elektrononttrekkende substituent R1 en R2 op die β -diketonato-ligand van $[\text{Mn}(\beta\text{-diketonato})_3]$ komplekse 1 – 10 (Figuur 1) reeds duidelik was vanaf die eksperimentele reduksiepotensiale (wat ook herproduseer is in die teoretiese berekening), het die teoretiese metode bykomende insig verleen in die effekte wat isomere het op die verandering in termodinamiese eienskappe van die gemete reduksiepotensiale. Die waardes van die teoreties-berekende verandering in termodinamiese parameters, word in Tabel S3 gelys.

Daar was slegs 'n klein verskil in die waardes van die reduksiepotensiale van die *fac*- en *mer*-isomere, sien Tabel 1. Die resultate van die drie funksionale M06, M062X

en B3LYP, in kombinasie met δf die eerste δf die tweede vrye-energie siklus (Figuur 2), het duidelik getoon dat die berekende reduksiepotensiale van komplekse 3 en 8 se *mer*-isomere groter (meer positief) was as vir die *fac*-isomere. Die relatiewe verskil in reduksiepotensiale van onsimmetriese komplekse 5, 6 en 10 se *mer*- en *fac*-isomere was afhanklik van die metode wat toegepas is. Funksionaal M06 saam met die eerste termodinamiese siklus het die eksperimentele resultate die beste herproduseer. Alhoewel kompleks 5 se berekende reduksiepotensiaal ook groter (meer positief) was vir die *mer*-isomeer in vergelyking met die *fac*-isomeer, was die omgekeerde die geval vir komplekse 6 en 10.

Dit was duidelik vanuit beide eksperimentele en teoretiese waardes vir reduksiepotensiaal dat 'n kombinasie van twee simmetriese, sterk elektrononderende $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ substituentte per β -diketonato-ligand, soos in kompleks 1, 'n meer negatiewe reduksiewaarde tot gevolg gehad het. In teenstelling daarmee het twee simmetriese sterk elektrononttrekkende CF_3 -substituentte per β -diketonato ligand, soos in kompleks 9, gelei tot 'n meer positiewe reduksiewaarde (Figuur 3 en Tabel 1). Die asimetriese kombinasie van beide 'n elektrononttrekkende en 'n elektrononderende groep, soos in komplekse 5 en 10, het 'n hoër en minder negatiewe reduksiepotensiaal gelever, en sodoende die reduksie-aktiwiteit van daardie komplekse verhoog. Die verandering in termodinamiese eienskappe



FIGUUR 3: Grafieke van (a) die eksperimentele reduksiepotensiaal (RP(eksp)) van die $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ redokspaar van $[\text{Mn}(\beta\text{-diketonato})_3]$ -komplekse 1 – 10, teenoor die teoretiese reduksiepotensiaal bereken deur metodes M06, M062X en B3LYP, met beide die eerste en tweede vrye energie-siklus; Korrelasie van eksperimentele reduksiepotensiaal met (b) die berekende waardes van sowel die simmetries gesubstitueerde komplekse 1, 2, 4 en 9, asook as die *mer*-isomere van die onsimmetriese komplekse 3, 5, 6, 7, 8 en 10, bereken volgens metode M06 met die eerste energiesiklus; en ook korrelasie met (c) berekende waardes van die simmetries gesubstitueerde komplekse 1, 2, 4 en 9, sowel as die *fac*-isomere van onsimmetriese komplekse 3, 5, 6, 7, 8 en 10, bereken volgens metode M062X met die tweede energiesiklus. Alle reduksiepotensiale is in V vs Fc/Fc⁺.

TABEL 1: Die teoretiese reduksiepotensiaal van die Mn^{III}/Mn^{IV} redokspaar van [Mn(β -diketonato)₃]-komplekse 1 – 10, bereken met behulp van funksionale M06, M062X en B3LYP volgens beide die eerste asook tweede termodinamiese siklusse, vergelyk met die eksperimentele reduksiepotensiaal (in die eerste kolom). Die gemiddelde absolute afwyking (GAD hier aangetoon as MAD) is bepaal deur die simmetries gesubstitueerde molekules se waardes te vergelyk saam met *of* die *mer* *of* die *fac*-isomere van die onsimmetries gesubstitueerde verbindings, soos aangedui. Alle reduksiepotensiale is in V vs Fc/Fc⁺.

	RP(eksp)	M06(1ste)	M06(2de)	M062X(1ste)	M062X(2de)	B3LYP(1ste)	B3LYP(2de)
1	-0.964	-0.578	-0.671	-0.122	-0.215	-0.877	-0.970
2	-0.520	-0.499	-0.576	-0.038	-0.114	-0.806	-0.883
3f	-0.431	-0.431	-0.505	0.053	-0.020	-0.747	-0.820
3m	-0.431	-0.432	-0.515	0.049	-0.034	-0.754	-0.837
4	-0.351	-0.329	-0.408	0.162	0.083	-0.676	-0.755
5f	0.132	0.090	0.027	0.583	0.520	-0.160	-0.223
5m	0.132	0.087	0.023	0.595	0.532	-0.164	-0.227
6f	0.223	0.148	0.085	0.671	0.608	-0.134	-0.197
6m	0.223	0.149	0.084	0.661	0.595	-0.118	-0.184
7f	0.236	0.171	0.099	0.695	0.623	-0.116	-0.187
8f	0.225	0.161	0.098	0.669	0.606	-0.134	-0.197
8m	0.225	0.140	0.069	0.645	0.574	-0.142	-0.213
9	1.095	0.835	0.780	1.349	1.294	0.627	0.572
10f	0.030	-0.051	-0.122	0.450	0.379	-0.320	-0.391
10m	0.030	-0.041	-0.108	0.465	0.398	-0.327	-0.394
MAD(<i>fac</i>)		0.102	0.145	0.480	0.409	0.319	0.373
MAD(<i>mer</i>)		0.107	0.150	0.481	0.408	0.317	0.370

vanaf die neutrale na gereduseerde toestand word in Tabel S3 gelys. 'n Afname in entropie asook Gibbs vrye-energie, in beide die gasfase as die oplosmiddelfase, is waargeneem vanaf die neutrale toestand na die gereduseerde toestand, wat gevolglik gelei het tot 'n gunstige totale termodinamiese reaksie Gibbs vrye-energie ($\Delta G_{\text{reaksie}}$) vir die reduksie van verbindings. Kompleks 9 met die hoogste, mees positiewe reduksiepotensiaal, was ook geassosieer met die hoogste waarde van $\Delta G_{\text{reaksie}}$, maar met die kleinste verandering in die Gibbs vrye-energie van oplosbaarheid.

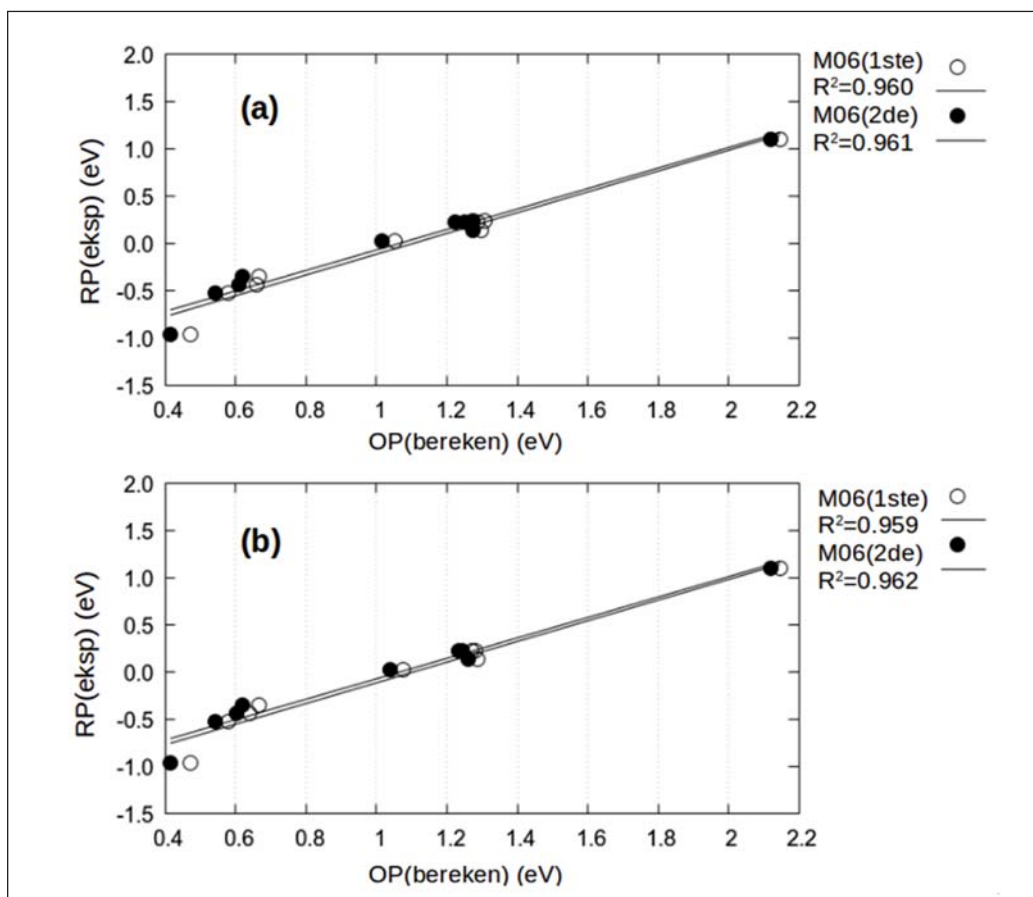
Oksidasiepotensiaal van die [Mn^{III}(β -diketonato)₃] komplekse

Die Mn^{III}/Mn^{IV}-redokspaar se eksperimentele oksidasiepotensiale wat beskikbaar was in die literatuur (Carli *et al.*, 2016; Freitag en Conradie, 2015), asook die teoreties-berekende waardes deur middel van die DFT funksionaal M06, word in Tabel 2 aangetoon. Die berekeningschemie het die verbindings se beskikbare eksperimentele oksidasiepotensiale teoreties gereproduseer tot 'n baie hoë vlak van akkuraatheid, vir beide die eerste en tweede termodinamiese siklusse (MAD = 0.089 en 0.054), deur die resultate te neem van al die simmetries gesubstitueerde molekules saam met die onsimmetriese *fac*-isomere. Soortgelyk soos tydens berekening van die reduksiepotensiale, is die grootste afwyking vanaf eksperimentele oksidasiepotensiaal weereens verkry vir kompleks 1, wat verklaar kan word deur die verskillende eksperimentele toestande wat toegepas is vir kompleks 1 (sien hierbo), in vergelyking met die ander molekules.

Tydens hierdie studie was die teoretiese berekening en gevolglike korrelasie met die beskikbare eksperimentele oksidasiepotensiale slegs moontlik vir verbindings 1-4 en 10. Die waardes vir die oksidasiepotensiale van die ander verbindings (5-9) was nie beskikbaar in die literatuur en meestal nie eksperimenteel meetbaar binne die eksperimentele venster vir oplosmiddels nie, maar

kon wel deur teoretiese berekeninge verkry word. Die teenwoordigheid van CF₃ in verbindings 5 - 9 het 'n baie groter invloed op hulle oksidasiepotensiale gehad as groep CHF₂ in kompleks 10, wat gelei het tot ooreenkomstig hoër oksidasiepotensiale vir komplekse 5 - 9, en wat dus oksidasie van hierdie verbindings moeiliker maak. Die hoër teoreties-berekende oksidasiepotensiale vir komplekse 5 - 9 verklaar ook waarom hierdie oksidasiepotensiale nie eksperimenteel gemeet kan word in CH₃CN nie, aangesien daar 'n boonste waarneembare limiet van ca. 1.1 V vs Fc/Fc⁺ in CH₃CN bestaan.

Uitstekende korrelasie is egter verkry tussen die eksperimentele reduksiepotensiaal van die verbindings en die teoretiese oksidasiepotensiaal, deur sowel gebruik te maak van die eerste asook tweede termodinamiese siklus (Figuur 4). Die berekende oksidasiepotensiaal was direk eweredig aan die eksperimenteelgemete reduksiepotensiaal. Hierdie verwantskap was volgens verwagting, aangesien die verskil in redokspotensiale tussen twee opeenvolgende redoksprosesse in 'n reeks verwante molekules oor die algemeen binne 'n nou gebied val. Byvoorbeeld, vir Ru(III)-verbindings, was die gemiddelde verskil in redokspotensiale tussen die twee opeenvolgende redoksprosesse se twee Ru^{III}/Ru^{II} and Ru^{III}/Ru^{IV} redokspare 1.2 V tot 1.7 V (Bag *et al.*, 1988; Chattopadhyay *et al.*, 1990; Cornioley-Deuschel en Von Zelewsky, 1987; Eskelinen *et al.*, 2005; Holligan *et al.*, 1992; Lahiri *et al.*, 1987; Rillema en Jones, 1979; Yang *et al.*, 1993). In hierdie studie was die eksperimenteel gemete verskil in redokspotensiale tussen die twee Mn^{III}/Mn^{II} en Mn^{III}/Mn^{IV} redokspare van [Mn(β -diketonato)₃] verbindings 0.9–1.2 V. Gevolglik het kompleks 1 met die mees negatiewe reduksiepotensiaal (-0.964 V vs Fc/Fc⁺ eksperimenteel) ook die laagste oksidasiepotensiaalwaarde (0.291 V vs Fc/Fc⁺ eksperimenteel) gehad, terwyl kompleks 9 met die mees positiewe reduksiepotensiaal (1.095 V vs Fc/Fc⁺ eksperimenteel) ook die hoogste oksidasiepotensiaal getoon het (2.1 V vs Fc/Fc⁺ M06 bereken).



FIGUUR 4: Korrelasie van die Mn^{III}/Mn^{IV} redokspaar se eksperimentele reduksiepotensiaal, $RP(\text{eksp})$, met die Mn^{III}/Mn^{IV} redokspaar se berekende oksidasiepotensiaal, $OP(\text{bereken})$, van komplekse 1 – 10, vir al die simmetries-ge-substitueerde komplekse saam met (a) eerstens die *fac*-isomere in die eerste grafiek en (b) daarna met die *mer*-isomere van al die onsimmetries ge-substitueerde komplekse in die tweede grafiek. Alle oksidasie- en reduksiepotensiale is in V vs Fc/Fc^+ .

TABEL 2: Die teoretiese oksidasiepotensiaal (OP) van die Mn^{III}/Mn^{IV} redokspaar van die tien $[Mn(\beta\text{-diketonato})_3]$ -komplekse, bereken met die M06-funksionaal vir beide die eerste en tweede termodinamiese siklusse. Alle oksidasiepotensiale is in V vs Fc/Fc^+ .

	$OP(\text{eksp})$	$OP(\text{M06}(1\text{ste}))$	$OP(\text{M06}(2\text{de}))$
1	0.291	0.472	0.414
2	0.571	0.579	0.542
3f	0.593	0.658	0.607
3m		0.639	0.601
4	0.614	0.665	0.617
5f		1.298	1.273
5m		1.287	1.260
6f		1.286	1.250
6m		1.269	1.235
7f		1.306	1.275
7m		1.290	1.249
8f		1.269	1.223
8m		1.281	1.243
9		2.147	2.120
10f	0.914 ^a	1.053	1.014
10m		1.075	1.039
MAD		0.089	0.054

^a Eksperimentele OP was nie toegeken aan 10f of 10m nie.

Elektron-affiniteit en ionisasie-potensiaal van die $[Mn^{III}(\beta\text{-diketonato})_3]$ komplekse

Die waardes van die elektronaffiniteite (EA) is tydens die reduksie-reaksie van die verbinding bereken, deur middel van funksionele M06, M062X en B3LYP (Tabel 3), terwyl hul ooreenstemmende ionisasiepotensiale (IP) tydens die

oksidasiereaksie bereken is deur funksionaal M06. Soos ver wag, het die komplekse met CF_3 -substituent die hoogste waardes vir elektronaffiniteit getoon, veral kompleks 9 met twee CF_3 -substituent op elke β -diketonato-ligand. Die CHF_2 -groep het 'n kleiner effek op elektronaffiniteit gehad as die CF_3 -groep, wat impliseer dat verbinding met die sterk elektrononttrekkende CF_3 -groepe ook die grootste affiniteit vir elektrone het. Dieselfde patroon is waargeneem vir ionisasiepotensiale, waar kompleks 9 met twee CF_3 -substituent op elke β -diketonato-ligand die hoogste oksidasiepotensiaalwaarde gelever het, wat impliseer dat kompleks 9 die moeilikste sal wees om te oksideer van komplekse 1 - 10.

Daar was 'n hoë vlak van korrelasie tussen die komplekse se eksperimentele reduksiepotensiaal (selpotensiaal benodig (in V), om 'n elektron by die verbinding te voeg) en die berekende elektronaffiniteit (hoeveelheid energie vrygestel (in eV), wanneer 'n elektron bygevoeg word in die gasfase), soos getoon deur R^2 -waardes baie naby mekaar, van 0.927 tot 0.935 (Figuur S1 (c) en (d), Tabel S2 (c) en (d)), afhangende van die keuse van isomere en berekenings-funksionele. Elektronaffiniteit was direk eweredig met die eksperimenteel-gemete reduksiepotensiale. Die berekende elektronaffiniteite het ook 'n redelike korrelasie getoon met die berekende ionisasiepotensiaal (met $R^2 = 0.876$ tot 0.893,

TABEL 3: Die ionisasiepotensiaal (IP) en elektronaffiniteit (EA) van die komplekse in eV.

	EA(M06)	EA(M062X)	EA(B3LYP)	IP(M06)
1	-2.658	-3.114	-2.359	6.495
2	-2.519	-2.980	-2.211	6.724
3f	-2.726	-3.210	-2.410	6.551
3m	-2.720	-3.201	-2.398	6.578
4	-2.900	-3.391	-2.553	6.464
5f	-3.516	-4.009	-3.266	7.755
5m	-3.500	-4.009	-3.250	7.775
6f	-3.570	-4.093	-3.288	7.298
6m	-3.538	-4.050	-3.270	7.319
7f	-3.540	-4.064	-3.254	7.332
8f	-3.613	-4.121	-3.318	7.358
8m	-3.580	-4.085	-3.298	7.389
9	-4.561	-5.075	-4.353	8.834
10f	-3.364	-3.865	-3.095	7.182
10m	-3.398	-3.904	-3.113	7.155

afhange van die funksionale en metodes, Figuur S2). Hierdie waarneming stem ooreen met die korrelasie tussen die molekules se eksperimentele reduksiepotensiaal en berekende oksidasiepotensiaal (Figuur 4).

Molekulêre elektrostatiese potensiaal (MESP) van die $[\text{Mn}^{\text{III}}(\beta\text{-diketonato})_3]$ komplekse

MESP-analises kan wyd toegepas word, van 'n maatstaf om reaktiwiteit te beskryf, tot die bepaling van stabiliteit van chemiese asook biologiese stelsels (Anjali en Suresh, 2018; Remya en Suresh, 2018). Tipiese MESP-parameters, soos atoompotensiaal (V_{atom}) en minimumpotensiaal (V_{min}), kan suksesvol toegepas word om die totale elektroniese effek van ligande (eL) te bepaal en reduksiepotensiale van verbindinge te voorspel (Anjali *et al.*, 2016; Anjali en Suresh, 2018).

Die berekende waardes van die MESP-minima (V_{min}), die elektrostatiese potensiaal van die Mn-atoom (V_{Mn}), die laagste waarde (aangedui deur l) en die hoogste waarde (aangedui deur h) van die koördineerde O-atome se elektrostatiese potensiaal, word in Tabel 4 getoon, vir beide die neutrale en gereduseerde toestand van die verbindinge. Vir al die berekende MESP-parameters was V_{Mn} se waarde altyd hoër as V_{O} en V_{min} . Kompleks 9 met twee CF_3 -groepe per β -diketonato-ligand, het die hoogste waardes gehad vir die berekende MESP-parameters, gevolg deur dié komplekse 5 tot 8 met elk een CF_3 -groep per β -diketonato-ligand. Hierdie MESP-resultate het, net soos by die berekende EA-, IP-, reduksie- en oksidasiepotensiale getoon dat die CF_3 -groep 'n sterker invloed op die verbindinge se MESP-parameters het as die CHF_2 -groep in kompleks 10. Die teenwoordigheid van die sterk elektrononttrekkende CF_3 -groep het gelei tot 'n minder negatiewe (kleiner absolute waarde) MESP-parameter. Die MESP-parameters van die *mer*-isomere was minder negatief as hul ooreenstemmende *fac*-isomere (Tabel 4). Verder was die MESP-parameters vir

die verbindinge se neutrale toestand duidelik meer negatief (groter absolute waarde), relatief tot hulle gereduseerde toestand. Die voorstelling van die V_{min} - en V_{Mn} -waardes vir komplekse 2, 9 en 10 (beide *10fac* en *10mer*) word in Figuur 5 getoon. Dit is duidelik dat V_{min} van elke molekule tussen twee suurstofatome van twee verskillende koördineerde ligande geleë is, verkieslik òf naaste aan 'n kombinasie van sterk elektrononttrekkende en elektrondonerende groepe, soos in *10mer* (aan die kant met beide CF_3 en Ph-substituent), òf naaste aan 'n kombinasie van twee elektrononttrekkende groepe, soos in *10fac* (aan die kant met twee CF_3 -substituent) (sien Figuur 5).

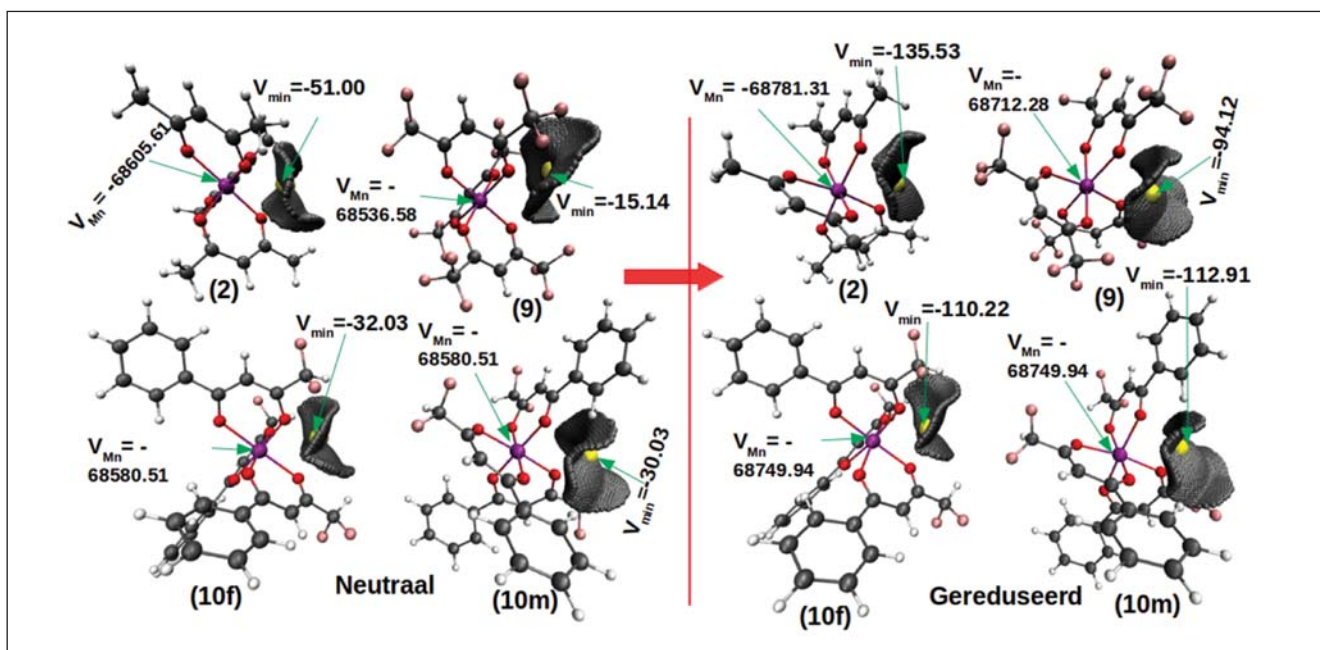
Die lineêre regressie-vergelykings word hieronder gegee en verder opgesom in Tabel S2 van die Ondersteunende Materiaal. Die vergelykings is uitgedruk in terme van relatiewe waardes van V_{min} , V_{Mn} en V_{O} , naamlik ΔV_{min} , ΔV_{Mn} en ΔV_{O} , wat bereken is deur die waardes van kompleks 2 (met slegs CH_3 -groepe op die β -diketonato-ligand as verwysingsmolekule), af te trek van die ooreenkomstige waardes van elk van die ander komplekse. Van al die regressie-passings is die beste korrelasies, gebaseer op regressie-parameters vanaf Tabel S2 (e) - (j), verkry wanneer die simmetriese asook die *mer*-isomere van die onsimmetriese gesubstitueerde komplekse benut is, deur hulle eksperimentele reduksiepotensiale te plot teenoor die MESP-parameters van hulle gereduseerde toestand (aangedui deur * op die tabel). Voorspelling van die eksperimentele reduksiepotensiaal vanaf die beste passing, vanaf waardes $\Delta V_{\text{min}}^*(\text{mer})$, $\Delta V_{\text{Mn}}^*(\text{mer})$ en $\Delta V_{\text{O}}^*(\text{mer})$, lewer die volgende lineêre regressie-vergelykings:

$$\text{RP}_{\text{voorspel}}(\Delta V_{\text{min}}) = -0.479 + 0.036 * (\Delta V_{\text{min}}) \quad R^2 = 0.922 \quad \dots 5a$$

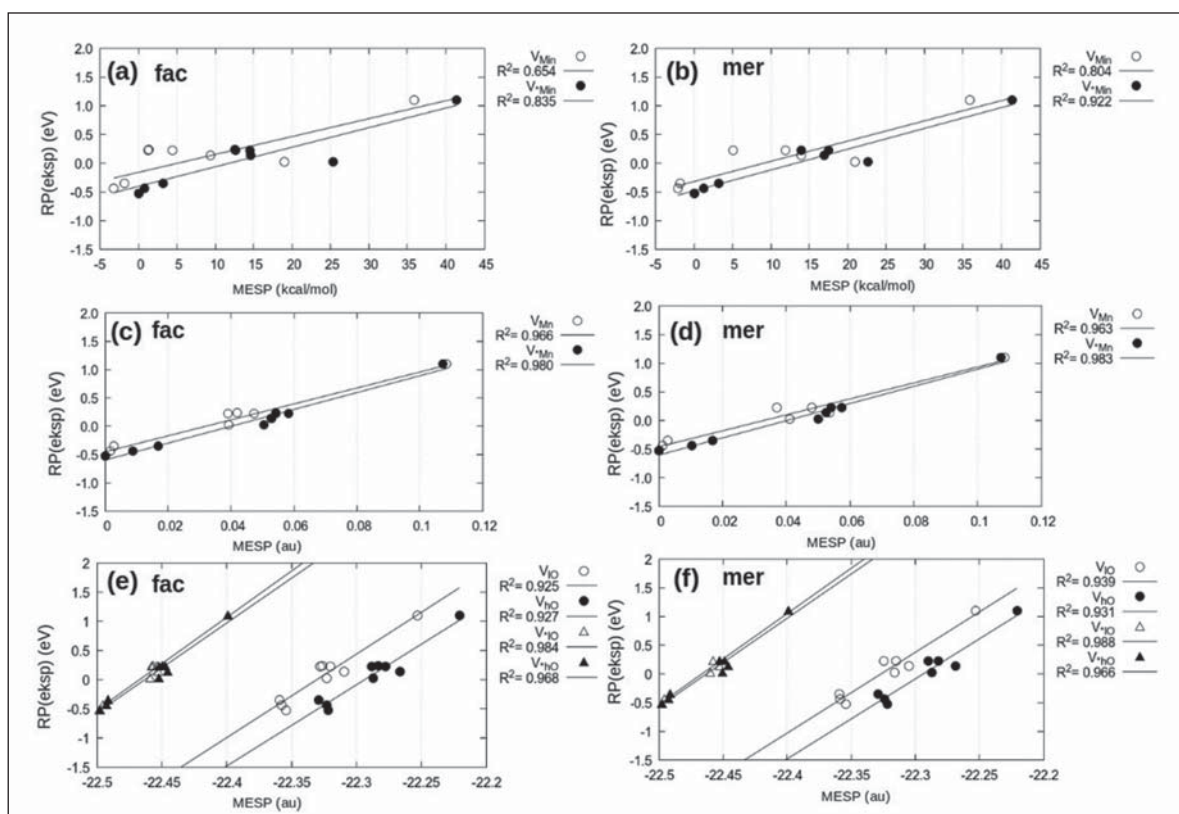
$$\text{RP}_{\text{voorspel}}(\Delta V_{\text{Mn}}) = -0.602 + 14.99 * (\Delta V_{\text{Mn}}) \quad R^2 = 0.983 \quad \dots 5b$$

$$\text{RP}_{\text{voorspel}}(\Delta V_{\text{O}}) = -0.494 + 15.781 * (\Delta V_{\text{O}}) \quad R^2 = 0.988 \quad \dots 5c$$

Grafieke vir die korrelasie van die teoreties berekende MESP-parameters met die eksperimentele reduksiepotensiaal word in Figuur 6 getoon, wat 'n beduidende korrelasie aandui. Die waardes van die voorspelde reduksiepotensiaal ($\text{RP}_{\text{voorspel}}$), soos verkry deur die drie vergelykings (5a - 5c) hierbo, word in Tabel 4 aangetoon. Dit volg vanuit die MAD-waardes dat die voorspellings vanaf parameters ΔV_{Mn} (0.051) en ΔV_{O} (0.053) die eksperimentele waardes die beste weergee het in vergelyking met ΔV_{min} (0.137). Die grootste afwyking vanaf eksperimentele waardes is verkry vir kompleks 1, soos ook waargeneem vir ander verwante passings van kompleks 1 se eksperimentele reduksiepotensiaal met verskeie teoretiese waardes, soos bereken deur die verskillende DFT-metodes. Afgesien van kompleks 1, is die ander verbindinge se eksperimentele reduksiepotensiale tot 'n redelike mate van akkuraatheid weergegee, deur die lineêre regressieformules wat verkry is vanaf ΔV_{Mn} and ΔV_{O} .



FIGUUR 5: Die MESP iso-oppervlak, met die minimum elektrostatiese punt (V_{\min} in kcal/mol) en Mn se atoompotensiaal (V_{Mn} in au) vir verbinding 2 (met twee CH_3 -groepe per β -diketonato ligand), vir 9 (twee CF_3 -groepe per β -diketonato ligand), en vir albei 10 *fac*- en 10 *mer*-isomere (met een CH_3 - en een CF_3 -groep per β -diketonato ligand), in beide hul neutrale en gereduseerde toestand. 1 a.u. = 627,51 kcal/mol.



FIGUUR 6: Korrelasie van die eksperimentele reduksiepotensiaal met (a) en (b) die minimum elektrostatiese punt (V_{\min} in kcal/mol), met (c) en (d) die atoompotensiaal van Mn (V_{Mn} in au), en met (e) en (f) die atoompotensiaal van die twee O-atome (V_{O} in au, waar "l" die O met die laagste waarde aandui, en "h" die O met die hoogste waarde aandui), vir beide die *fac*- (a, c en e) en *mer*-isomere (b, d en f) saam met die simmetriese molekules van die neutrale kompleks asook die gereduseerde kompleks (*), waar van toepassing. Alle reduksiepotensiale is in V vs Fc/Fc⁺. 1 a.u. = 627.51 kcal/mol.

TABEL 4: Teoretiese elektrostatiese potensiaal van die twee O-atome (O met die laagste waarde aangedui deur "l" en die hoogste waarde aangedui deur "h"), bereken die neutrale komplekse asook die gereduseerde kompleks (*). Die V_{\min} and V_c -waardes is in au, en V_{min} -waardes in kcal/mol. MAD is bereken sonder kompleks 1, wat grootliks afgewyk het van die waargenome neigings. Voorspelde reduksiepotensiaal-waardes (RP) (in V vs Fc/Fc⁺) is verkry deur lineêre regressie-passing, soos aangedui.

	MESP parameter									RP _{voorspel} vanaf lineêre regressie-passing (met gebruik van mer + simmetries)		
	RP(eksp)	V_{\min}	V_{\min}^*	V_{Mn}	V_{Mn}^*	V_{IO}	V_{hO}	V_{hO}^*	V_{hO}^*	ΔV_{\min}^*	ΔV_{Mn}^*	ΔV_{IO}^*
1	-0.964	-45.92	-128.36	-109.33	-109.59	-22.35	-22.32	-22.49	-22.49	-0.221	-0.357	-0.428
2	-0.520	-51.00	-135.53	-109.33	-109.61	-22.35	-22.32	-22.50	-22.50	-0.479	-0.602	-0.494
3f	-0.431	-54.19	-134.77	-109.33	-109.60	-22.36	-22.32	-22.50	-22.49	-0.451	-0.471	-0.454
3m	-0.431	-53.12	-134.31	-109.33	-109.60	-22.36	-22.32	-22.50	-22.49	-0.435	-0.448	-0.462
4	-0.351	-52.87	-132.31	-109.33	-109.59	-22.36	-22.33	-22.49	-22.49	-0.363	-0.351	-0.390
5f	0.132	-41.63	-120.93	-109.28	-109.56	-22.31	-22.27	-22.45	-22.45	0.047	0.188	0.213
5m	0.132	-37.06	-118.56	-109.28	-109.56	-22.31	-22.27	-22.45	-22.45	0.132	0.184	0.219
6f	0.223	-49.75	-122.91	-109.29	-109.55	-22.33	-22.29	-22.46	-22.45	-0.024	0.211	0.140
6m	0.223	-45.94	-121.57	-109.30	-109.55	-22.32	-22.29	-22.46	-22.45	0.024	0.207	0.142
7f	0.236	-49.64	-122.98	-109.29	-109.55	-22.33	-22.28	-22.46	-22.45	-0.027	0.210	0.157
7m	0.236	-43.12	-109.29	-109.29	-109.29	-22.32	-22.29	-22.29	-22.29			
8f	0.225	-46.58	-121.04	-109.29	-109.55	-22.32	-22.28	-22.45	-22.45	0.043	0.272	0.200
8m	0.225	-39.12	-118.02	-109.29	-109.55	-22.31	-22.28	-22.45	-22.45	0.152	0.260	0.218
9	1.095	-15.14	-94.12	-109.22	-109.50	-22.25	-22.22	-22.40	-22.40	1.012	1.006	1.068
10f	0.030	-32.03	-110.22	-109.29	-109.56	-22.32	-22.29	-22.46	-22.45	0.432	0.155	0.118
10m	0.030	-30.03	-112.91	-109.29	-109.56	-22.32	-22.29	-22.46	-22.45	0.335	0.148	0.100
MAD										0.137	0.051	0.053

Gevolgtrekking

'n Betroubare teoretiese metode vir die berekening van teoretiese redokspotensiale van die Mn^{III}/Mn^{II}- en Mn^{III}/Mn^{IV}-redokspare van verskeie tris(β -diketonato)mangaan(III) komplekse, is in hierdie studie aangebied. Hierdeur word die voorspelling van onbekende [Mn(β -diketonato)₃]-komplekse se redokspotensiaal moontlik gemaak sonder vooraf chemiese sintesereaksies, en daarmee saam ook hul aktiwiteit en geskiktheid vir 'n spesifieke toepassing. Hierdie metode kom boonop handig te pas by [Mn(β -diketonato)₃] komplekse, om Mn^{III}/Mn^{IV}-redokspare se redokspotensiaal wat nie elektrochemies eksperimenteel gemeet kan word nie, wel teoreties te kan bepaal.

Hierdie berekeningsmetode het die meeste van die eksperimentele reduksiepotensiale tot 'n beduidende vlak van akkuraatheid weergee in die teorie, behalwe vir kompleks 1 wat aansienlik van die eksperimentele waarde afgewyk het, waarskynlik omdat laasgenoemde waardes nie onder dieselfde eksperimentele toestande verkry is as komplekse 2 - 10 nie: kompleks 1 se sikliese voltammogramme is in dichloormetaan gemeet, terwyl die eksperimentele reduksiepotensiale van komplekse 2 - 10, asook die berekende reduksiepotensiale van al tien komplekse, in asetonitriël verkry is. Vanuit die drie DFT metodes het metode M06 (MAD=0.102 eV) die eksperimentele reduksiepotensiaal beter weergegee as beide metodes M062X (MAD = 0.408) wat die waardes oorskakel het en B3LYP (MAD = 0.317) wat die waardes onderskat het. Hierdie drie DFT-metodes het die eksperimentele neiging tot 'n hoë vlak van akkuraatheid weergee. R²-waardes van 0.970, 0.973 and 0.961 is onderskeidelik vir M06, M062X en B3LYP verkry deur gebruik te maak van die eerste termodinamiese siklus (Figuur 2), wat die kleinste afwyking van eksperimentele waardes gee. Die

mer-isomere se energie het 'n relatief hoër stabiliteit getoon as die *fac*-isomere vir onsimmetriese komplekse 3, 5, 6, 7 en 8, terwyl die *fac*-isomeer op sy beurt stabiel was vir kompleks 10. Hierdie neiging is ook weerspieël in die teoretiese reduksiepotensiale, waar die berekende waarde vir die *fac*-isomeer van kompleks 10 groter was as vir die *mer*-isomeer; presies omgekeerd as in komplekse 3 en 8. Wanneer die sterkte van die elektronongroep op die β -diketonato ligande verhoog is, het dit 'n meer negatiewe reduksiepotensiaal vir die [Mn(β -diketonato)₃]-komplekse veroorsaak, terwyl meer elektrononttrekkende groepe op die ligande 'n meer positiewe reduksiepotensiaal gelewer het. Asimmetriese kombinasie van beide 'n elektrononttrekkende- en elektrononderende groep het gelei tot 'n laer reduksiepotensiaal en het sodoende die verbinding se reduksie verbeter. Beter reduksie van die komplekse het gelei tot 'n afname in entropie en Gibbs vrye-energie van sowel die gasfase as die oplosmiddelfase, wat die hoogste waarde vir die totale Gibbs vrye-energie vir die reaksie gegee het ($\Delta G_{\text{reaksie}}$). Hierdie termodinamiese effek was meer prominent in verbindings met sterk elektrononttrekkende groepe, soos kompleks 9 met twee CF₃-groepe per β -diketonato-ligand. Berekeningschemie het ook die eksperimentele oksidasiepotensiale wat beskikbaar was in die literatuur weergee, vir simmetriese komplekse 2, 3, 4 en 10, maar het 'n beduidende afwyking getoon vir kompleks 1, soos ook waargeneem is vir sy reduksiepotensiaal. Die resultate het ook insig gegee in die oksidasiepotensiale van komplekse 5, 6, 7, 8 en 9 wat nie eksperimenteel meetbaar was nie, aangesien hulle waardes buite die eksperimentele oplosmiddelenster val. Daar was 'n beduidende korrelasie, wat toon dat komplekse met 'n hoër reduksiepotensiaal, soos kompleks 9, ook 'n hoër oksidasiepotensiaal het, met gevolglik hoër ionisasiepotensiaal en ooreenstemmende hoër elektronaffiniteit.

Die MESP-minima is gewoonlik aangetref in die area tussen twee koördineerder-suurstofatome van verskillende β -diketonato-ligande. Vir *mer*-isomere was die MESP-minima by voorkeur in die omgewing van die elektrononttrekkende substituent. Die MESP-parameter van die komplekse se gereduseerde toestand het die beste korrelasie getoon en waardes vir eksperimentele reduksie die beste voorspel. Die MESP-waarde van δ die Mn-atoom δ enige van die koördineerder-suurstofatome met die laagste elektrostatische potensiaalwaarde, het die akkuraatste voorspelling gegee vir eksperimentele reduksiepotensiaal.

Outeurbydraes

JC en AA het die projek konseptualiseer en beplan; AA het die berekeningschemie gedoen en die artikel geskryf, met redigering wat deur JC gedoen is.

Erkenning

Die outeurs wil graag erkenning gee aan die Universiteit van die Vrystaat en die Nasionale Navorsingsraad van Suid-Afrika vir finansiële steun (Beurs-nommers: 109673, 113327 en 96111). Die CHPC van Suid-Afrika, die Noorweegse Supercomputer-Program (UNINETT Sigma2, Beurs-nommers. NN9684K) en die UV se UV se hoëverwerkings-rekenaarfasiliteit, word almal erken vir berekeningstyd.

Ondersteunende Materiaal

Bykomende grafieke en tabelle word in die Ondersteunende Materiaal voorsien.

Verwysings

- Adeniyi AA, Conradie J. 2019. Computational insight into the contribution of para-substituents on the reduction potential, proton affinity, and electronic properties of nitrobenzene compounds. *J Mol Model* 25, 78. <https://doi.org/10.1007/s00894-019-3946-2>
- Adeniyi AA, Conradie J. 2018. Influence of substituents on the reduction potential and pKa values of β -diketones tautomers: A theoretical study. *Electrochim Acta* <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.030>
- Anjali BA, Sayyed FB, Suresh CH. 2016. Correlation and prediction of redox potentials of hydrogen evolution mononuclear cobalt catalysts via molecular electrostatic potential: A DFT Study. *J Phys Chem A* 120, 1112–1119. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b11543>
- Anjali BA, Suresh CH. 2018. Electronic effect of ligands vs. reduction potentials of Fischer carbene complexes of chromium: a molecular electrostatic potential analysis. *New J Chem* 42, 18217–18224. <https://doi.org/10.1039/C8NJ04184A>
- Bag N, Lahiri GK, Bhattacharya S, Falvello LR, Chakravorty A. 1988. Ruthenium phenolates. Chemistry of a family of Ru(II)O6 tris chelates. *Inorg Chem* 27, 4396–4402. <https://doi.org/10.1021/ic00297a014>
- Bouwman E, Van Gorkum R. 2007. A study of new manganese complexes as potential driers for alkyd paints. *J Coatings Technol Res* 4, 491–503. <https://doi.org/10.1007/s11998-007-9041-0>
- Bryant JR, Taves JE, Mayer JM. 2002. Oxidations of Hydrocarbons by Manganese(III) Tris(hexafluoroacetylacetonate). *Inorg Chem* 41, 2769–2776. <https://doi.org/10.1021/ic025541z>
- Carli S, Benazzi E, Casarin L, Bernardi T, Bertolasi V, Argazzi R, Caramori S, Bigozzi CA. 2016. On the stability of manganese tris(β -diketonate) complexes as redox mediators in DSSCs. *Phys Chem Chem Phys* 18, 5949–5956. <https://doi.org/10.1039/c5cp05542e>
- Chattopadhyay S, Bag N, Basu P, Lahiri GK, Chakravorty A. 1990. Oxo transfer and metal oxidation in the reaction of [Ru(PPh3)3Cl2] with m-chloroperbenzoic acid: structure of [Ru(PPh3)2(m-ClC6H4CO2)Cl2]. *J Chem Soc Dalton Trans* 3389–3392. <https://doi.org/10.1039/DT9900003389>
- Cornioley-Deuschel C, Von Zelewsky A. 1987. Complexes of platinum(II) and palladium(II) with the 2,2'-biphenyldiyl dianion as a σ -bonded chelate ligand. *Inorg Chem* 26, 3354–3358. <https://doi.org/10.1021/ic00267a028>
- Dewar MJS, Nakaya T. 1968. Oxidative coupling of phenols. *J Am Chem Soc* 90, 7134–7135. <https://doi.org/10.1021/ja01027a051>
- Eskelinen E, Da Costa P, Haukka M. 2005. The synthesis and electrochemical behavior of ruthenium(III) bipyridine complexes: [Ru(dcbpy)Cl4]– (dcbpy=4,4'-dicarboxylic acid-2,2'-bipyridine) and [Ru(bpy)Cl3L] (L=CH3OH, PPh3, 4,4'-bpy, CH3CN). *J Electroanal Chem* 579, 257–265. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.02.014>
- Freitag R, Conradie J. 2015. Electrochemical and Computational Chemistry Study of Mn(β -diketonato)3 complexes. *Electrochim Acta* 158, 418–426. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.147>
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, et al. 2009. Gaussian 09.
- Fu Y, Liu L, Yu H, Wang Y, Guo Q. 2005. Quantum-chemical predictions of absolute standard redox potentials of diverse organomeanic molecules and free radicals in acetonitrile. *J Am Chem Soc* 127, 7227–7234. <https://doi.org/10.1021/ja0421856>
- Gadre SR, Shirsat RN. 2001. Electrostatics of atoms and molecules. Universities Press, India.
- Gritzner G, Murauer H, Gutmann V. 1979. Solvent and salt effects on the redox behaviour of trisacetylacetonatomanganese(III). *J Electroanal Chem* 101, 185–200.
- Holligan BM, Jeffery JC, Norgett MK, Schatz E, Ward MD. 1992. The coordination chemistry of mixed pyridine-phenol ligands; spectroscopic and redox properties of mononuclear ruthenium complexes with (pyridine)6–(phenolate) donor sets (x= 1 or 2). *J Chem Soc Dalton Trans* 3345–3351. <https://doi.org/10.1039/DT9920003345>
- Humphrey W, Dalke A, Schulten K. 1996. VMD: visual molecular dynamics. *J Mol Graph* 14, 27–28,33–38.
- Kervin JC, White MG, Mitchell MB. 1991. Preparation and characterization of supported mononuclear metal complexes as model catalysts. *Langmuir* 7, 1198–1205. <https://doi.org/10.1021/la00054a030>
- Khusnutdinov RI, Shchadneva NA, Baiguzina AR, Lavrentieva YY, Dzhemilev UM. 2002. Generation of alkyl hypochlorites in oxidation of alcohols with carbon tetrachloride catalyzed by vanadium and manganese compounds. *Russ Chem Bull* 51, 2074–2079. <https://doi.org/10.1023/A:1021668011691>
- Lahiri GK, Bhattacharya S, Ghosh BK, Chakravorty A. 1987. Ruthenium and osmium complexes of N,O chelators: syntheses, oxidation levels, and distortion parameters. *Inorg Chem* 26, 4324–4331. <https://doi.org/10.1021/ic00273a010>
- Lu T, Chen F. 2012a. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer. *J Comput Chem* 33, 580–592. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>
- Lu T, Chen F. 2012b. Quantitative analysis of molecular surface based on improved Marching Tetrahedra algorithm. *J Mol Graph Model* 38, 314–323. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2012.07.004>
- Magnus P, Payne AH, Waring MJ, Scott DA, Lynch V. 2000. Conversion of α,β -unsaturated ketones into α -hydroxy ketones using an Mn(III) catalyst, phenylsilane and dioxygen: acceleration of conjugate hydride reduction by dioxygen. *Tetrahedron Lett* 41, 9725–9730. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)01727-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)01727-5)
- Marenich AV, Cramer CJ, Truhlar DG. 2009. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. *J Phys Chem B* 113, 6378–6396.
- Marenich AV, Ho J, Coote ML, Cramer CJ, Truhlar DG. 2014. Computational electrochemistry: prediction of liquid-phase reduction potentials†. *Phys Chem Chem Phys* 16, 15068–15106. <https://doi.org/10.1039/c4cp01572j>
- Mohan N, Suresh CH, Kumar A, Gadre SR. 2013. Molecular electrostatics for probing lone pair–p interactions. *Phys Chem Chem Phys* 15, 18401–18409. <https://doi.org/10.1039/c3cp53379d>
- Namazian M, Lin CY, Coote ML. 2010. Benchmark calculations of absolute reduction potential of Ferricinium/Ferrocene couple in nonaqueous solutions. *J Chem Theory Comput* 6, 2721–2725. <https://doi.org/10.1021/ct1003252>
- Perera IR, Gupta A, Xiang W, Daeneke T, Bach U, Evans RA, et al. 2014. Introducing manganese complexes as redox mediators for dye-sensitized solar cells. *Phys Chem Chem Phys* 16, 12021–12028. <https://doi.org/10.1039/C3CP54894E>
- Politzer P, Murray JS. 2002. The fundamental nature and role of the electrostatic potential in atoms and molecules. *Theor Chem Acc* 108, 134–142. <https://doi.org/10.1007/s00214-002-0363-9>
- Politzer P, Murray JS, Peralta-Inga Z. 2001. Molecular surface electrostatic potentials in relation to noncovalent interactions in biological systems. *Int J Quantum Chem* 85, 676–684. <https://doi.org/10.1002/qua.1706>
- R-Core-Team2018. The R Core Team: A language and environment for statistical computing.

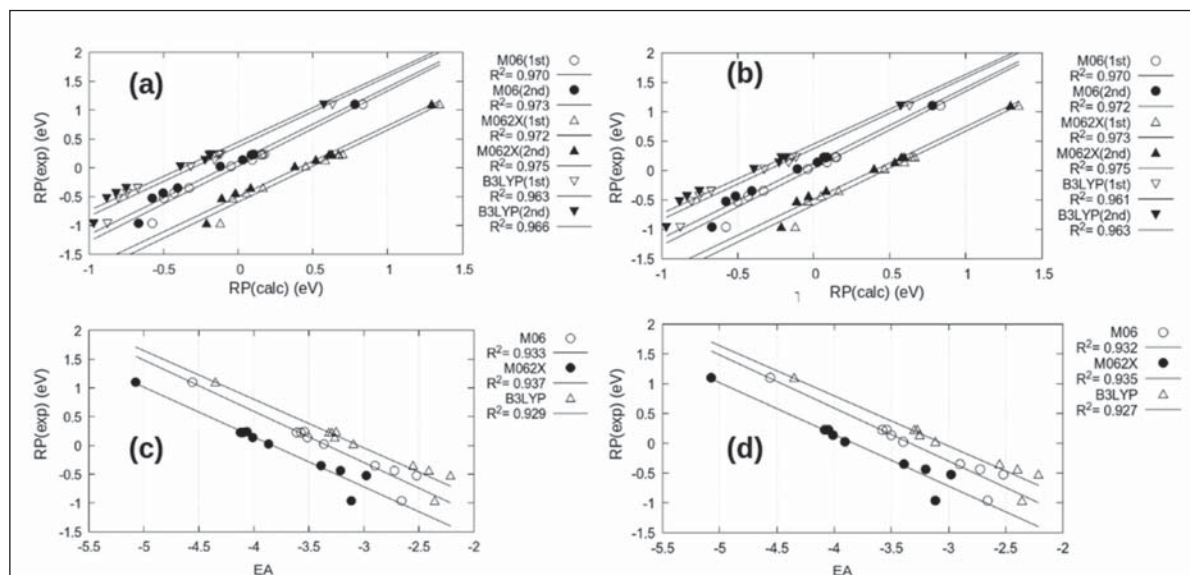
- Remya GS, Suresh CH. 2018. Assessment of the electron donor properties of substituted phenanthroline ligands in molybdenum carbonyl complexes using molecular electrostatic potentials. *New J Chem* 42, 3602–3608. <https://doi.org/10.1039/C7NJ04592A>
- Remya K, Suresh CH. 2016. Carbon rings: a DFT study on geometry, aromaticity, intermolecular carbon–carbon interactions and stability. *R Society Chem Adv* 6, 44261–44271. <https://doi.org/10.1039/c6ra06833b>
- Rillema DP, Jones DS. 1979. Structure of tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) hexafluorophosphate, [Ru(bipy)₃][PF₆]₂; X-ray crystallographic determination. *J Chem Soc Chem Commun* 849–851. <https://doi.org/10.1039/C39790000849>
- Skyner RE, Mcdonagh JL, Groom CR, Van Mourik T. 2015. A review of methods for the calculation of solution free energies and the modelling of systems in solution. *Phys Chem Chem Phys* 17, 6174–6191. <https://doi.org/10.1039/C5CP00288E>
- Sleightholme AES, Shinkle AA, Liu Q, Li Y, Monroe CW, Thompson LT. 2011. Non-aqueous manganese acetylacetonate electrolyte for redox flow batteries. *J Power Sources* 196, 5742–5745. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.02.020>
- Sodhi RK, Paul S. 2011. Nanosized Mn(acac)₃ anchored on amino functionalized silica for the selective oxidative synthesis of 2-arylbenzimidazoles, 2-arylbenzothiazoles and aerobic oxidation of benzoin in water. *Catal Letters* 141, 608–615. <https://doi.org/10.1007/s10562-010-0540-8>
- Sudo A, Hirayama S, Endo T. 2010. Highly efficient catalysts-acetylacetonato complexes of transition metals in the 4th period for ring-opening polymerization of 1,3-benzoxazine. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 48, 479–484. <https://doi.org/10.1002/pola.23810>
- Van Gorkum R, Bouwman E, Reedijk J. 2004. Fast autoxidation of ethyl linoleate catalyzed by [Mn(acac)₃] and bipyridine: A possible drying catalyst for alkyd paints. *Inorg Chem* 43, 2456–2458. <https://doi.org/10.1021/ic0354217>
- Wang Y-F, Chiba S. 2009. Mn(III)-mediated reactions of cyclopropanols with vinyl azides: synthesis of pyridine and 2-Azabicyclo[3.3.1]non-2-en-1-ol derivatives. *J Am Chem Soc* 131, 12570–12572. <https://doi.org/10.1021/ja905110c>
- Yang K, Bott SG, Richmond MG. 1993. Bidentate ligand substitution in PhCCo₃(CO)₉. Synthesis, molecular structure, and redox reactivity of PhCCo₃(CO)₇(cis-Ph₂PCH₂CH₂Ph)₂. *J Organomet Chem* 454, 273–280. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-328X\(93\)83251-P](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-328X(93)83251-P)
- Zhao Y, Truhlar DG. 2006. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. *J Chem Phys* 125, 194101. <https://doi.org/10.1063/1.2370993>

Ondersteunende Materiaal

Inhoud

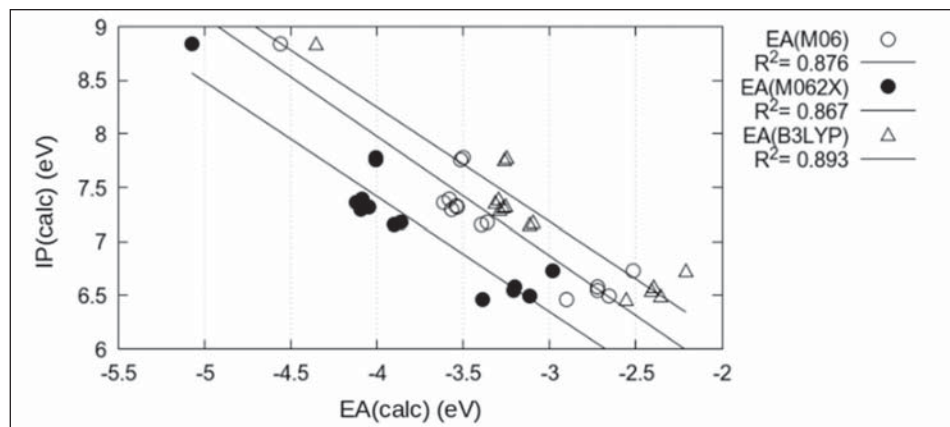
Ondersteunende Materiaal	13
Figuur S1: RP(eksp) vs RP(bereken) en EA(bereken)	13
Figuur S2: IP(bereken) vs EA(bereken)	13
Tabel S1: Energie	14
Tabel S2: Data analise	14
Tabel S3: Termodinamiese parameters van die reduksieproses	15

FIGUUR S1: RP(eksp) vs RP(bereken) en EA(bereken)



FIGUUR S1. Die korrelasie van die eksperimentele reduksiepotensiaal (RP(exp)) met die berekende (a) reduksiepotensiaal, RP(calc), van sowel die simmetries gesubstitueerde komplekse 1, 2, 4 en 9, asook die *fac*-isomere van die onsimmetriese komplekse 3, 5, 6, 7, 8 en 10, (b) reduksiepotensiaal van sowel die simmetries gesubstitueerde komplekse 1, 2, 4 en 9, asook die *mer*-isomere van die onsimmetriese komplekse 3, 5, 6, 7, 8 en 10, (c) elektron-affiniteit van sowel die simmetries gesubstitueerde komplekse 1, 2, 4 en 9, asook die *fac*-isomere van die onsimmetriese komplekse 3, 5, 6, 7, 8 en 10, en (d) elektron-affiniteit van sowel die simmetries gesubstitueerde komplekse 1, 2, 4 en 9, asook die *mer*-isomere van die onsimmetriese komplekse 3, 5, 6, 7, 8 en 10. Alle reduksiepotensiale is in V vs Fc/Fc⁺.

FIGUUR S2: IP(bereken) vs EA(bereken)



FIGUUR S2: Die korrelasie van die berekende ionisasiepotensiaal, IP(calc), met behulp van M06 met die berekende elektronaffiniteite, EA(calc), bereken deur gebruik te maak van M06, M062X en B3LYP.

TABEL S1: Energie

	E(B3LYP)	E(M06)	E(M062X)
1	-78762.70	-78740.45	-78753.60
2	-59505.27	-59494.23	-59500.97
3f	-75158.82	-75138.76	-75151.95
3m	-75158.83	-75138.77	-75151.95
4	-90812.37	-90783.28	-90802.92
5f	-83810.65	-83800.44	-83807.54
5m	-83810.68	-83800.46	-83807.55
6f	-125648.83	-125633.61	-125644.75
6m	-125648.86	-125633.65	-125644.80
7f	-99282.89	-99266.99	-99278.54
7m	-99282.93	-99267.02	-99278.56
8f	-99464.25	-99444.99	-99458.53
8m	-99464.29	-99445.04	-99458.56
9	-108115.54	-108106.17	-108113.62
10f	-91361.76	-91342.00	-91355.49
10m	-91361.75	-91341.98	-91355.46

TABEL S1. Die energie (eV) van die neutrale toestand van die komplekse

TABEL S2. Die parameters van die regressievergelyking $\text{Eksp (RP)} = \mathbf{b_0} + \mathbf{b_1X_1}$ wat die vlak van korrelasie toon van die eksperimentele reduksiepotensiaal (Eksp (RP)) met (a, b) die berekende reduksiepotensiaal met behulp van M06, M062X en B3LYP DFT funksionaal, (c, d) elektronaffiniteit met behulp van M06, M062X en B3LYP DFT funksionaal, (e, f) die verandering in MESP minimum (ΔV_{\min}), en (g, h) elektrostatische potensiaal van Mn atoom (ΔV_{Mn}), (i, j) die laagste (begin met l) en die hoogste (begin met h) elektrostatische potensiaal van die koördinerende O-atome. Die korrelasie is met die simmetries gesubstitueerde molekules en óf die *fac*- of *mer*-isomere soos aangedui.

TABEL S2: Data analise

X1	R2	b0	b1	RSE	t-waarde	Pr(> t)	F-statistiek
(a). Berekende reduksiepotensiaal (RP(bereken)) met M06, M062X en B3LYP vir die simmetriese molekules en <i>fac</i> isomere							
E(M06-1e) <i>fac</i>	0.970	0.030	1.304	0.104	16.085	2.24E-07	258.70
E(M06-2de) <i>fac</i>	0.973	0.120	1.277	0.099	16.943	1.49E-07	287.00
E(M062X-1e) <i>fac</i>	0.973	-0.591	1.250	0.099	16.810	1.59E-07	282.50
E(M062X-2de) <i>fac</i>	0.975	-0.494	1.226	0.094	17.750	1.04E-07	315.10
E(B3LYP-1e) <i>fac</i>	0.963	0.372	1.210	0.116	14.344	5.45E-07	205.70
E(B3LYP-2de) <i>fac</i>	0.966	0.449	1.188	0.111	14.990	3.87E-07	224.70
(b). Berekende reduksiepotensiaal (RP(bereken)) met M06, M062X en B3LYP vir die simmetriese molekules en <i>mer</i> isomere							
E(M06-1e) <i>mer</i>	0.970	0.035	1.310	0.110	15.009	1.4E-06	225.30
E(M06-2de) <i>mer</i>	0.972	0.126	1.282	0.105	15.640	1.06E-06	244.60
E(M062X-1e) <i>mer</i>	0.973	-0.589	1.259	0.104	15.850	9.63E-07	251.30
E(M062X-2de) <i>mer</i>	0.975	-0.489	1.233	0.100	16.500	7.33E-07	272.20
E(B3LYP-1e) <i>mer</i>	0.961	0.372	1.207	0.125	13.067	3.58E-06	170.70
E(B3LYP-2de) <i>mer</i>	0.963	0.449	1.183	0.122	13.493	2.88E-06	182.00
(c). Berekende elektronaffiniteit (EA) met M06, M062X en B3LYP vir die simmetriese molekules en <i>fac</i> isomere							
EA(M06) <i>fac</i>	0.933	-2.967	-0.890	0.155	-10.580	5.56E-06	112.00
EA(M062X) <i>fac</i>	0.938	-3.317	-0.866	0.150	-10.950	4.29E-06	119.90
EA(B3LYP) <i>fac</i>	0.929	-2.576	-0.845	0.160	-10.230	7.15E-06	104.70
(d). Berekende elektronaffiniteite (EA) met M06, M062X en B3LYP vir die simmetriese molekules en <i>mer</i> isomere							
EA(M06) <i>mer</i>	0.932	-2.967	-0.890	0.165	-9.762	2.51E-05	95.29
EA(M062X) <i>mer</i>	0.935	-3.318	-0.867	0.161	-10.030	2.11E-05	100.50
EA(B3LYP) <i>mer</i>	0.928	-2.568	-0.841	0.170	-9.460	3.08E-05	89.50
(e). Verandering in MESP minima (ΔV_{\min}) gebruik simmetriese molekules en die <i>fac</i> -isomere van die neutrale molekule en gereduseerde molekule (*) waar van toepassing							
ΔV_{\min} (<i>fac</i>)	0.654	-0.158	0.031	0.307	3.634	8.36E-03	13.20
Δ^*V_{\min} (<i>fac</i>)	0.835	-0.402	0.034	0.212	5.955	5.67E-04	35.46
(f). Verandering in MESP minima (ΔV_{\min}) gebruik simmetriese molekules en die <i>mer</i> -isomere van die neutrale molekule en gereduseerde molekule (*) waar van toepassing							
ΔV_{\min} (<i>mer</i>)	0.804	-0.318	0.035	0.247	4.967	2.53E-03	24.67
Δ^*V_{\min} (<i>mer</i>)	0.922	-0.479	0.036	0.157	8.399	1.55E-04	70.54
(g). Verandering in elektrostatische potensiaal van Mn (ΔV_{Mn}) gebruik simmetriese molekules en die <i>fac</i> -isomere van die neutrale molekule en gereduseerde molekule (*) waar van toepassing							
ΔV_{Mn} (<i>fac</i>)	0.966	-0.450	14.074	0.097	14.052	2.19E-06	197.50
Δ^*V_{Mn} (<i>fac</i>)	0.980	-0.594	14.873	0.073	18.620	3.20E-07	346.70
(h). Verandering in elektrostatische potensiaal van Mn (ΔV_{Mn}) gebruik simmetriese molekules en die <i>mer</i> -isomere van die neutrale molekule en gereduseerde molekule (*) waar van toepassing							
ΔV_{Mn} (<i>mer</i>)	0.963	-0.457	13.911	0.108	12.440	1.65E-05	154.70
Δ^*V_{Mn} (<i>mer</i>)	0.983	-0.602	14.990	0.074	18.360	1.68E-06	337.10
(i). Verandering in elektrostatische potensiaal van twee O atome (die met die laagste waarde (begin met l) en die hoogste waarde (begin met h)) gebruik simmetriese molekules en die <i>fac</i> -isomere van die neutrale molekule en gereduseerde molekule (*) waar van toepassing							
Δ_{IVO} (<i>fac</i>)	0.925	-0.341	14.322	0.143	9.299	3.45E-05	86.47
Δ_{IVO} (<i>fac</i>)	0.927	-0.389	13.921	0.141	9.427	3.15E-05	88.88
Δ_{IVO} (<i>fac</i>)	0.984	-0.489	15.892	0.066	20.700	1.54E-07	428.60
Δ_{IVO} (<i>fac</i>)	0.968	-0.532	15.379	0.093	14.540	1.73E-06	211.50

TABEL S2: Data analise (vervolg)

X1	R2	b0	b1	RSE	t-waarde	Pr(> t)	F-statistiek
(j). Verandering in elektrostatiese potensiaal van twee O atome (die met die laagste waarde (begin met l) en die hoogste waarde (begin met h)) gebruik simmetriese molekules en die mer-isomere van die neutrale molekule en gereduseerde molekule (*) waar van toepassing							
$\Delta_{\text{IVO}}(\text{mer})$	0.939	-0.387	14.049	0.138	9.642	7.13E-05	92.96
$\Delta_{\text{hVO}}(\text{mer})$	0.931	-0.385	13.922	0.147	9.012	1.05E-04	81.21
$\Delta_{\text{-IVO}}(\text{mer})$	0.988	-0.494	15.781	0.062	22.060	5.67E-07	486.60
$\Delta_{\text{+IVO}}(\text{mer})$	0.966	-0.532	15.379	0.104	13.011	1.27E-05	169.30

TABEL S3. Die berekende waardes van die verandering in entropie (ΔS), gasfase vrye energie (ΔG_{gas}), oplossings energie ($\Delta \Delta G_{\text{sol}}$) en totale reaksie-energie (ΔG_{rxn}) vir die termodinamiese siklus met behulp van DFT funksionaal M06, M062X en B3LYP

TABEL S3: Termodinamiese parameters van die reduksieproses

	ΔS	ΔG_{gas}	$\Delta \Delta G_{\text{sol}}$	$\Delta G_{\text{rxn}}(\text{M06})$	$\Delta G_{\text{rxn}}(\text{M062X})$	$\Delta G_{\text{rxn}}(\text{B3LYP})$
1	-6.26E-04	-0.280	-1.425	-4.363	-4.819	-4.064
2	-5.71E-04	-0.247	-1.673	-4.438	-4.899	-4.131
3f	-5.99E-04	-0.252	-1.528	-4.506	-4.990	-4.190
3m	-5.71E-04	-0.254	-1.529	-4.502	-4.983	-4.181
4	-6.53E-04	-0.274	-1.435	-4.609	-5.100	-4.262
5f	-5.17E-04	-0.217	-1.296	-5.028	-5.521	-4.778
5m	-5.44E-04	-0.225	-1.297	-5.022	-5.531	-4.772
6f	-5.99E-04	-0.242	-1.273	-5.084	-5.607	-4.803
6m	-6.53E-04	-0.260	-1.286	-5.084	-5.596	-4.817
7f	-5.99E-04	-0.250	-1.316	-5.106	-5.630	-4.820
8f	-5.71E-04	-0.233	-1.253	-5.100	-5.608	-4.805
8m	-5.71E-04	-0.241	-1.257	-5.079	-5.583	-4.796
9	-5.71E-04	-0.226	-0.988	-5.775	-6.288	-5.567
10f	-5.99E-04	-0.249	-1.272	-4.885	-5.386	-4.616
10m	-5.44E-04	-0.229	-1.270	-4.898	-5.404	-4.612