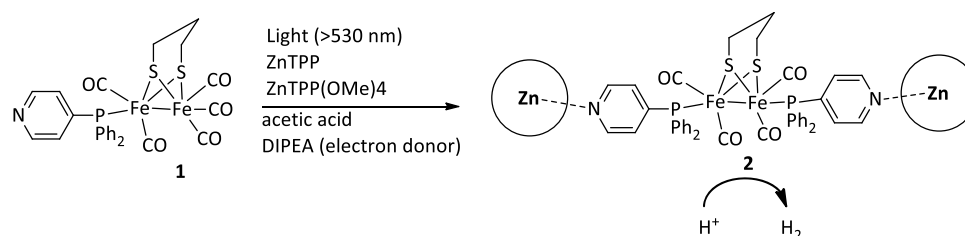


7. Samenvatting

Onze huidige energie-economie is grotendeels gebaseerd op het verbranden van fossiele brandstoffen, zoals olie en gas. De olie- en gasvoorraden slinken echter snel, en bij de verbranding van fossiele brandstoffen komen enorme hoeveelheden broeikasgassen in de atmosfeer van de aarde. Alternatieve, duurzame energiebronnen zijn daarom dringend nodig. Het direct omzetten van zonlicht in brandstoffen is een veelbelovende strategie om de mensheid op een duurzame manier van energie te voorzien. Een manier om dit te doen is de lichtgedreven watersplitsing reactie, die uit twee halfreacties bestaat: de wateroxidatie en de protonreductie reactie. Systemen die deze twee reacties fotokatalytisch kunnen uitvoeren zijn erg interessant voor de ontwikkeling van zogenaamde 'solar-to-fuel devices'. In deze dissertatie wordt de ontwikkeling van systemen voor foto- en/of elektrokatalytische protonreductie beschreven.

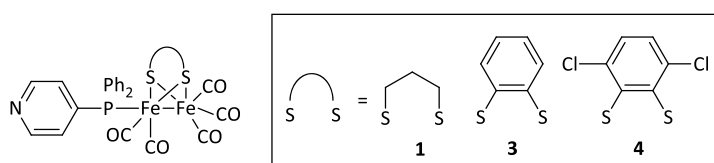
7.1 Hoofdstuk 2

Hydrogenases zijn metalloenzymen die in de natuur voorkomen en de reversibele oxidatie van waterstof kunnen katalyseren. De elementen die cruciaal zijn voor de uitstekende katalytische eigenschappen van deze metalloenzymen worden gekopieerd en toegepast in vereenvoudigde, synthetische hydrogenase-modellen, om zo stabiele en actieve elektrokatalysatoren te verkrijgen. Onderzoek wordt verricht om [FeFe] hydrogenase model complexen te combineren met photosensitizer (PS) moleculen, om zo hybride systemen te verkrijgen die fotokatalytisch protonen kunnen reduceren. Tot op heden zijn zulke hybride systemen die vele equivalenten waterstof kunnen produceren zeldzaam, met name systemen die uit enkel goedkope, goed voorhanden zijnde grondstoffen bestaan, maar veelbelovende resultaten zijn geboekt met verschillende op zink gebaseerde PS's. De onderzoeksgroep van Reek heeft een supramoleculair systeem gerapporteerd dat bestaat uit [FeFe] hydrogenase model systeem **1** en ZnTPP en ZnTPP(Ome)₄^[1]. Wanneer dit systeem in de aanwezigheid van een proton- en elektron donor wordt beschenen met licht, reduceert het fotokatalytisch protonen, waarbij, ten opzichte van de katalysator, 5 equivalenten waterstof geproduceerd worden. Het katalytisch actieve complex is waarschijnlijk complex **2**.



Schema 1 : Na de reductie van complex **1** wordt complex **2** gevormd, welke actief is in fotokatalytische protonreductie.

Het aantal equivalenten waterstof dat wordt geproduceerd (het *turn-over number*, TON) wordt gelimiteerd door katalysator-ontleding, die wordt toegeschreven aan de instabiliteit van het één-elektron gereduceerde complex, dat een intermediair is in de katalytische cyclus. Het doel van het werk dat beschreven is in hoofdstuk 2 is om complex **1** zodanig aan te passen dat het één-elektron gereduceerde complex stabiel wordt. Dit wordt gedaan door elektronenzuigende groepen in de dithioalaat-brug te introduceren. Het is welbekend dat dit resulteert in een lagere elektronendichtheid op het Fe₂ centrum hetgeen de stabiliteit van het één-elektron gereduceerde complex verhoogt^[2]. Complex **2** en **3** zijn gesynthetiseerd en hun elektro- en fotokatalytische eigenschappen zijn onderzocht.

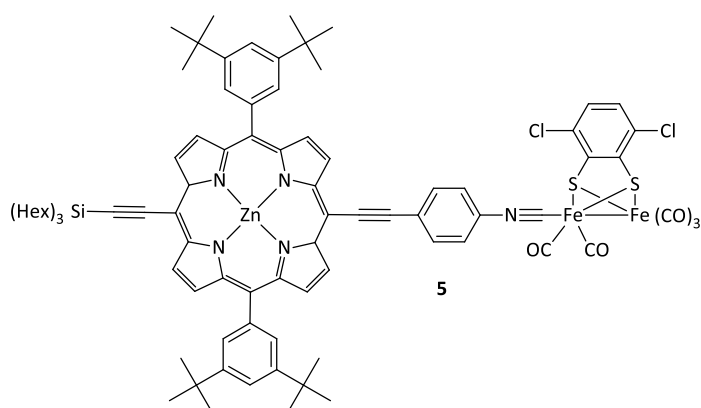


Schema 2 : Complexen **1**, **3**, en **4**.

Met behulp van cyclische voltammetrie (CV) en infrarood spectroscopie gekoppeld aan CV (IR gekoppelde CV) hebben wij aangetoond dat de stabiliteit van het één-elektron gereduceerde complex toeneemt met een toenemend elektronenzuigend karakter van de dithioalaat brug, hetgeen resulteert in een toenemende reversibiliteit van het [Fe^IFe^I]/[Fe^IFe⁰] redox-koppel. Voor complex **1** is deze reductie irreversibel, voor complex **2** is deze reductie 55% reversibel en voor complex **3** is deze 65% reversibel. Verschillende supramoleculaire systemen bestaande uit complex **3** of **4** en verschillende PS's, waaronder PS's die licht absorberen van lange golflengtes ($\lambda > 600$ nm) om katalysator-ontleding te voorkomen, zijn bestudeerd in fotokatalyse. Echter, katalysator-ontleding trad op na licht-geïnduceerde elektronenoverdracht van de PS naar de protonreductie katalysator (PRK). Geen van de systemen was fotokatalytisch actief, wat waarschijnlijk komt door decompositie van de katalysator.

7.2 Hoofdstuk 3

In hoofdstuk 2 hebben we aangetoond dat fotokatalytische protonreductie wordt gehinderd door de instabiliteit van het één-elektron gereduceerde complex. De stabiliteit neemt toe als de elektronendichtheid op het Fe₂ centrum afneemt. Daarom hebben wij de elektronendonorende fosfine liganden uit hoofdstuk 2 vervangen met een minder elektronendonorend isocyanide ligand. Zo hebben wij complex **5** ontwikkeld, waarin een zink porfyriene PS aan een [FeFe] hydrogenase model complex is verankerd met een isocyanide ligand.

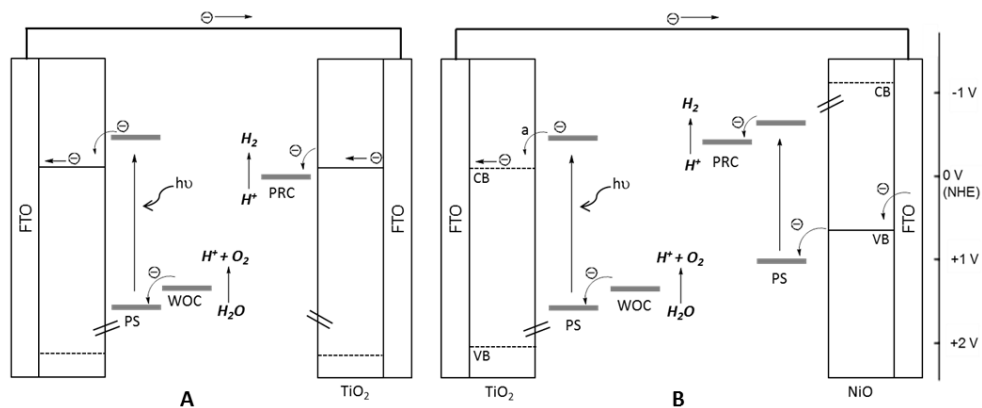


Schema 3 : Complex 5

Met behulp van CV en IR-gekoppelde CV hebben we aangetoond dat het $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}}]/[\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{0}}]$ redox koppel van complex **5** volledig reversibel is, en bij een mild potentiaal plaatsvindt (-1.42 V vs. Fc/Fc+). Echter, de potentiaal waarbij katalyse plaatsvindt is te negatief om door de gebruikte PS fotokatalytisch gedreven te worden. Verder hebben we aangetoond dat de verandering in Gibbs vrije energie voor PET negatief is, maar dat PET niet plaatsvindt.

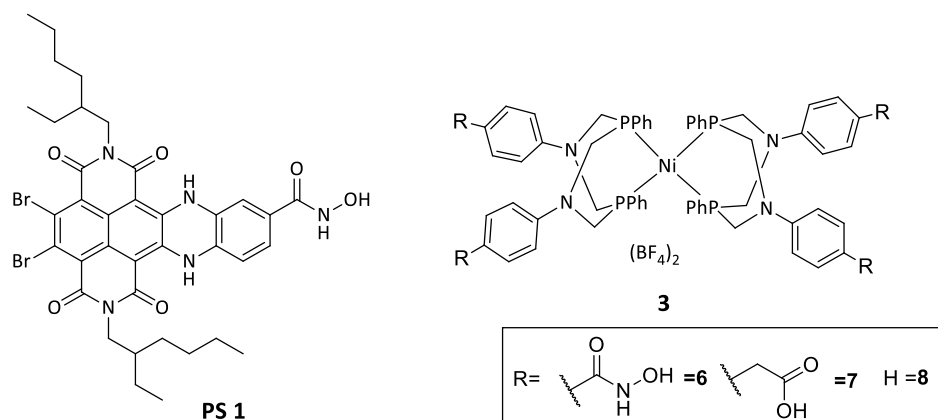
7.3 Hoofdstuk 4

Het tweede gedeelte van deze dissertatie beschrijft de ontwikkeling van elektrodes voor elektrokatalytische (hoofdstuk 4) en fotokatalytische (hoofdstuk 5) protonreductie, die direct geïmplementeerd kunnen worden in devices voor fotokatalytische watersplitsing. Om zo een device te maken moeten de wateroxidatiereactie en die protonreductiereactie elektronisch gekoppeld worden, en alle energieniveaus moeten zo georganiseerd zijn dat er voldoende drijvende kracht is om alle opeenvolgende elektronenoverdracht stappen plaats te laten vinden. In het eerste device ontwerp (schema **A** in figuur 1) wordt de potentiaal die nodig is door lichtabsorptie aan de wateroxidatie-kant gecreëerd, terwijl de protonreductie elektrokatalytisch is gedreven.



Figuur 70 : Devices voor fotokatalytische watersplitsing.

In hoofdstuk 4 beschrijven we de synthese en immobilisatie van PRK **6** (schema 4) op TiO₂ nanobolletjes die gecoat zijn op *fluorine doped* tin oxide (FTO). Wij tonen aan dat dit systeem elektrokatalytisch actief is in de proton-reductie reactie in waterige oplossing bij een lage overpotentiala (280 mV). Helaas is het TON gelimiteerd door katalysator decompositie en/of het loslaten van de katalysator van de elektrode.



Schema 4 : PS **1** en PRK **6** en **7**

7.4 Hoofdstuk 5

In het tweede device ontwerp (schema **B** in figuur 1) zijn zowel de wateroxidatie als de protonreductie reactie licht-gedreven. In hoofdstuk 5 beschrijven we de co-immobilisatie van PS **1** met PRK **6** op NiO nanobolletjes op FTO om zo een elektrode te ontwikkelen die fotokatalytisch protonen kan reduceren. Met behulp van CV en amperometrie tonen we aan dat er een fotostroom ontstaat wanneer we licht op de elektrode schijnen in zure oplossingen (0.1M fosfaat buffer pH2.1, 0.1M TFA buffer 2.1 of DMFH.OTf in MeCN) terwijl

er een bias-potentiaal van -0.1 V vs. Ag/AgCl wordt toegepast. Helaas is er geen fotokatalytische waterstofproductie waargenomen, waarschijnlijk omdat de tweede reductie van de katalysator niet plaatsvindt.

7.5 Conclusie en discussie

We hebben aangetoond dat het verlagen van de elektronendichtheid op het Fe_2 centrum van de bestudeerde [FeFe]-hydrogenase-model complexen resulteert in een toename van de stabiliteit van het één-elektron gereduceerde complex, wat resulteert in een toename van de reversibiliteit van het $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}}]/[\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{0}}]$ redox koppel. In hoofdstuk 1 tonen we aan dat katalysator ontleding optreedt na PET van de PS naar de katalysator. Om dit te voorkomen hebben we een PS/PRK hybride systeem ontwikkeld waarvan de $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}}]/[\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{0}}]$ redox volledig reversibel is. Echter, door de relatief lage elektronendichtheid op het Fe_2 centrum wordt dit complex niet geprotoneerd in zijn neutrale vorm, wat resulteert in een relatief lage katalytisch potentiaal, waardoor de katalyse niet lichtgedreven kan worden met de gebruikte PS. Dit probleem kan worden voorkomen door een katalysator te ontwikkelen die is te protoneren in zijn neutrale vorm, bijvoorbeeld door een interne base te incorporeren, om katalytische activiteit bij een minder negatieve potentiaal te realiseren.

Verder rapporteren we in hoofdstuk 4 een strategie voor het ontwikkelen van een elektrode die enkel uit goedkope, goed voorhanden zijnde materialen bestaat, welke elektrokatalytisch protonen kan reduceren met een mild overpotentiaal. Met deze strategie is een hoge PRK lading bereikt, maar het systeem moet geoptimaliseerd worden om een hogere TON te bereiken. Zoals beschreven staat in hoofdstuk 5 is PS **1** samen met twee PRK's geïmmobiliseerd om zo de katalyse licht-gedreven te maken. Elektron transfer door het elektrode oppervlak is aangetoond, maar er is geen fotokatalytische activiteit waargenomen. Wellicht vindt er betere elektronenoverdracht plaats wanneer de oriëntatie van de PRK ten opzichte van de PS wordt geoptimaliseerd, bijvoorbeeld door deze in serie te plaatsen.

7.6 Referenties

- [1] A. M. Kluwer, R. Kapre, F. Hartl, M. Lutz, A. L. Spek, A. M. Brouwer, P. W. van Leeuwen, J. N. Reek, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2009**, *106*, 10460.
- [2] L. Schwartz, P. S. Singh, L. Eriksson, R. Lomoth, S. Ott, *C. R. Chim.* **2008**, *11*, 875.