

S amenvatting

S

Het grootschalige gebruik van fossiele brandstoffen heeft, door het verschaffen van een goedkope en overvloedige energievoorraad, geleid tot indrukwekkende ontwikkelingen in onze samenleving. Het is nu echter duidelijk dat het intensieve gebruik van deze natuurlijke bronnen zijn tol begint te eisen, omdat dit gepaard gaat met de uitstoot van koolstofdioxide, een krachtig broeikasgas dat verantwoordelijk wordt gehouden voor de klaarblijkelijke klimaatverandering. Dit zorgt ervoor dat de afhankelijkheid van fossiele brandstoffen door onze huidige samenleving niet duurzaam is. Om te kunnen blijven beantwoorden aan de enorme en toenemende energiebehoefte is dus een alternatieve energiebron van primair belang. Idealiter is onze toekomstige energiebron van duurzame aard en klimaatneutraal. Als we kijken naar de bronnen die wij tot onze beschikking hebben, levert zonne-energie verreweg de meeste energie. Fotovoltaïsche technieken om zonlicht om te zetten in elektriciteit zijn al mogelijk en worden op grote schaal toegepast. Dit levert echter enkel elektriciteit op, dat slechts 20% van onze huidige totale energievraag omvat. Daarbij is deze techniek volledig afhankelijk van zonlicht, wat betekent dat fotovoltaïsche technieken gevoelig zijn voor discontinuïteit (wolken, nacht) met als gevolg dat er een oplossing moet komen voor energieopslag.

Dit vraagt om een complementaire aanpak waarbij de energie van zonlicht wordt omgezet in chemische (ver)bindingen. De gevormde chemische verbindingen kunnen worden opgeslagen opdat ze later gebruikt kunnen worden. Een dussdanig proces vindt al miljoenen jaren plaats op deze planeet in planten en micro-organismen, genaamd fotosynthese. In dit proces, dat gebruik maakt van zonne-energie, worden reducerende equivalenten gevormd uit water, die de energie leveren om vanuit koolstofdioxide koolhydraten te genereren. Door dit complexe natuurlijke proces onder de loep te nemen, kan een blauwdruk verkregen worden van de licht-gedreven water-oxidatie reactie. Alhoewel het fixeren van koolstofdioxide in koolhydraten wellicht niet de beste aanpak lijkt te zijn om ons energieprobleem op te lossen, heeft de natuur ook de beschikking tot de machinerie om de reducerende equivalenten om te zetten in waterstofgas. Dit proces wordt uitgevoerd door een klasse van enzymen genaamd de hydrogenases, die in verschillende soorten bacteriën voorkomen. Bovendien geeft dit ons een gedetailleerde blauwdruk voor de omzetting van reducerende equivalenten, verkregen uit de door zonlicht gedreven water-oxidatie reactie, in waterstofgas, dat gezien wordt als een veelbelovende energiedrager voor de toekomst.

Een aantrekkelijk doel is daarom om een apparaat te ontwikkelen voor kunstmatige fotosynthese dat in staat is om beide beschreven reacties uit te voeren, namelijk: licht-gedreven water-oxidatie en (licht-gedreven) vorming van waterstof (protonreductie). Momenteel zijn er al verschillende manieren van aanpak bekend in de literatuur en een deel van de interesse gaat uit naar apparaten die gebaseerd zijn op moleculaire componenten. Deze componenten kunnen relatief eenvoudig worden gemodificeerd met behulp van synthese en hebben dus het voordeel van de mogelijkheid tot een rationeel ontwerp en optimalisatie. Om deze reden

is er een grote belangstelling voor de ontwikkeling van passende katalysatoren voor de twee desbetreffende reacties.

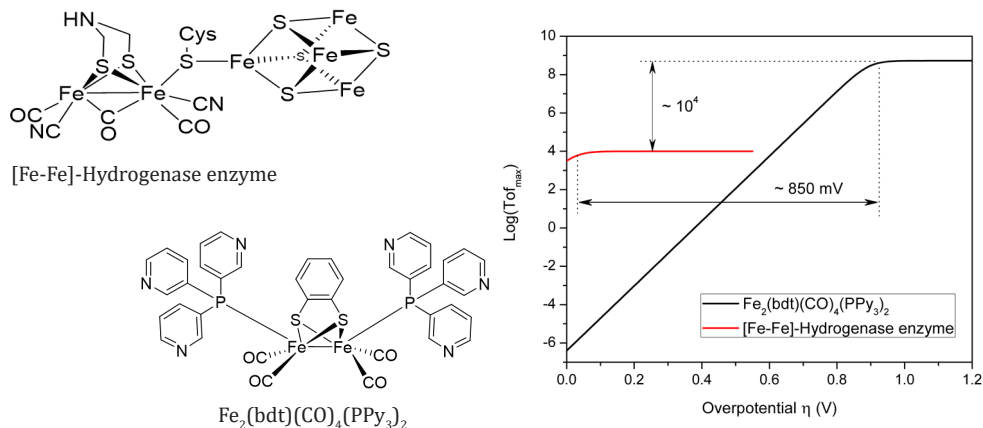
In dit proefschrift wordt de focus gelegd op de ontwikkeling van moleculaire katalysatoren voor de proton-reductie reactie. Tot nog toe zijn de hydrogenase-enzymen excellent en overtreffen deze zelfs de beste edelmetaalbevattende synthetische katalysatoren. Met het oog op een mogelijke toepassing is er dus grote belangstelling voor deze systemen, mede omdat deze enzymen bestaan uit organometaalclusters die alleen volop aanwezige elementen bevatten, zoals koolstof, ijzer, nikkel, zuurstof en zwavel. Het is daarom ook geen verrassing dat de moleculaire constructie van vele proton-reductie katalysatoren geïnspireerd is door de structuur van de hydrogenase katalysatoren die ontstaan zijn in de natuur. Vooral de synthetische modellen van de ijzer-ijzer hydrogenase-enzymen (H-cluster) staan onder de aandacht, aangezien dit zonder twijfel de snelste waterstofproducerende katalysatoren zijn. Vele jaren van onderzoek hebben geleid tot de identificatie van de belangrijkste kenmerken die verantwoordelijk zijn voor de observatie van de hoge activiteit en efficiëntie van de ijzer-ijzersystemen, namelijk:

- Een di-ijzer organometaalcluster
- Een proton-relais (azadithiolaatbrug)
- Een elektronenreservoir ( $\text{Fe}_4\text{S}_4$ -cluster)
- Tweede coördinatieschil rondom het H-cluster (eiwitmatrix)

Vele synthetische modellen zijn binnen handbereik, echter bevatten deze meestal slechts de di-ijzerkern als kenmerk. Daarnaast zijn er verscheidene voorbeelden van een geïntegreerd proton-relais, dat van groot belang blijkt te zijn voor de activiteit van de katalysator. Slechts enkele complexen bevatten een combinatie van de bovenste drie kenmerken die hierboven beschreven zijn, maar zelfs dan is de activiteit en efficiëntie van de complexen ver verwijderd van die van het natuurlijke enzym. Dit suggereert dat de tweede coördinatieschil rondom de synthetische modellen, die in het algemeen niet meegenomen wordt in de lijst met belangrijkste katalysatorkenmerken, van groot belang kan zijn om de enzymatische omzettingssnelheden te benaderen.

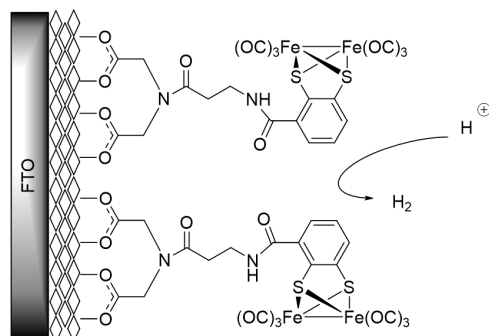
Vooral de synthetische modellen van de ijzer-ijzerhydrogenases en in het bijzonder de benzeendithiolaat-gebrugde complexen worden behandeld in dit proefschrift. In hoofdstuk 2 worden di-ijzer modelcomplexen getoond waar een of twee carbonyl liganden zijn vervangen door elektronenrijkere liganden die een proton-relais bevatten. Het is aangetoond dat de aanwezigheid van een dergelijk proton-relais interessante voordelen met zich meebrengt. Zo zorgt protonering van het proton-relais voor oplosbaarheid van deze complexen in zuur waterig milieu, waar protonreductie al plaatsvindt bij het eerste reductieproces van de com-

plexen. Bovendien kan de toegenomen elektronendichtheid van de di-ijzercomplexen als gevolg van het gebruik van andere liganden gecompenseerd worden door protonering. We stellen vast dat protongekoppelde elektronenoverdracht (PCET) van belang is om de eerste reductiepotentiaal te verlagen van de complexen om zo de katalytische overpotentiaal te verlagen. In dit hoofdstuk wordt aangetoond dat enkel de aanwezigheid van een proton-relais zorgt voor katalytische snelheden die het natuurlijke systeem ruimschoots overstijgen. He- laas blijft voor deze systemen de nodige drijvende kracht (overpotentiaal) nog altijd relatief hoog.



**Figuur 1.** Links: moleculaire structuren van het actieve centrum van het natuurlijke enzym (H-cluster) en synthetisch model  $\text{Fe}_2(\text{bdt})(\text{CO})_4(\text{PPy}_3)_2$ . Rechts: Tafel-plot voor de twee genoemde katalysatoren, waaruit blijkt dat het synthetische model vele malen actiever is dan het natuurlijke enzym, daarentegen is er wel een hogere overpotentiaal nodig.

De eerste stap om apparaten te ontwikkelen die gebaseerd zijn op moleculaire componenten is het vastzetten van katalysatoren op het geleidende oppervlak van een electrode. In hoofdstuk 3 wordt de immobilisering van een benzeendithiolaat di-ijzerkatalysatorcomplex op geleidende (*nano*)FTO oppervlakken bestudeerd. Hierbij wordt aangetoond dat deze electrodes in staat zijn om waterstof te genereren bij een relatief lage overpotentiaal. In vergelijking met de vrij-diffunderende complexen in organische oplosmiddelen blijkt dat identieke geïmmobiliseerde katalysatoren werken bij een lagere overpotentiaal, maar met vergelijkbare snelheden.

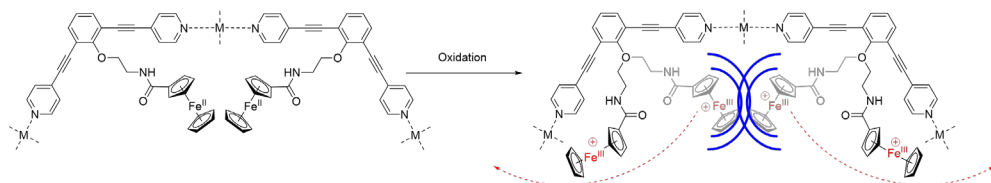


**Figuur 2.** Schematische weergave van het gemodificeerde, vergrote oppervlakte waaraan de katalysator is gebonden. De elektrodes laten een stroomdichtheid zien van ongeveer  $1.6 \text{ mAcm}^{-2}$  bij een overpotentiaal van 500 mV in 0.05 M  $\text{NaHSO}_4$  bufferoplossing bij pH 3.5.

Een onderdeel van dit proefschrift is gewijd aan het nabootsen van de eiwitomgeving rondom het H-cluster. Hierbij wordt voorgesteld dat supramoleculaire kooistructuren passende structuren zijn om dit te kunnen bestuderen. In het bijzonder staan de  $M_{12}L_{24}$ -kooistructuren centraal in dit onderzoek, omdat deze structuren bekend staan om hun grote lege nanoruimte die door middel van synthetische modificatie van de kooibouwstenen op een eenvoudige manier afgesteld kan worden, omdat de beperkte nanoruimtes van de kooistructuren gedefinieerd worden door de structuur van deze bouwstenen. Omdat de kinetiek van elektronenoverdracht van redox-actieve deeltjes die ingevangen zijn in grote supramoleculaire structuren een tamelijk onbekend gebied is, richt hoofdstuk 4 zich op het maken van de  $M_{12}L_{24}$ -nanobollen die redox-actieve verbindingen bevatten. In dit hoofdstuk wordt aangetoond dat elektronenoverdracht naar de ingevangen redox-actieve verbindingen mogelijk is. Het is dus realiseerbaar om elektrokatalytische toepassingen uit te werken met in dit soort supramoleculaire systemen ingevangen elektro-actieve systemen.

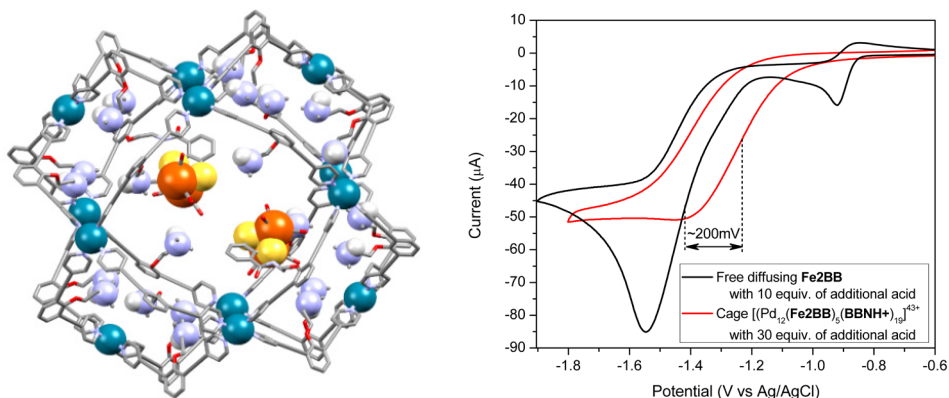
Hoofdstuk 5 gaat verder in op de bevindingen die beschreven zijn in hoofdstuk 4, waarbij in het bijzonder gekeken wordt naar het maken van de  $M_{12}L_{24}$ -nanobollen die verschillende redox-actieve verbindingen bevatten. Uit de elektrochemische metingen blijkt dat deze ingevangen verbindingen elektronisch gezien onafhankelijk zijn omdat er een enkel redoxproces wordt gefaciliteerd, waardoor iedere kooistructuur binnenin meerdere ladingen bevat. Desalniettemin bleek dat het elektrolyt dat gebruikt is tijdens deze metingen een grote rol speelt in het neutraliseren van de ophoping van de ladingen aan de binnenkant van de nanokooien, omdat het elektrolyt gemakkelijk kan diffunderen door de openingen van de kooi. Bovendien kan worden gesteld vanuit Faraday's principe, toegepast op macroscopisch geleidende objecten die een lege ruimte bevatten, dat extra ladingen die worden toegevoegd aan deze objecten zich naar de buitenste randen toe herschikken om de repulsieve krachten te

minimaliseren. Aangezien de  $M_{12}L_{24}$ -kooistructuren bestaan uit volledig geconjugeerde bouwstenen die bij elkaar gehouden worden door metaalionen, waardoor de conjugatie zich uitstrekt over de gehele supramoleculaire structuur, doen de nano-structuren aan als macroscopische Faradaykooien. Daarom is er een exceptioneel groot elektrolyt molecuul gemaakt dat gebruikt is gedurende de elektrochemische metingen. Omdat dit elektrolyt molecuul niet door de openingen in de kooistructuren past als gevolg van sterische hindering, is het in principe mogelijk om ladingophoping binnenin de nanokooien te bewerkstelligen. De voorlopige uitkomsten wijzen uit dat de holte in de  $M_{12}L_{24}$ -kooistructuren overeenkomsten vertoont met macroscopische Faradaykooien. De experimenten tonen aan dat tijdens het ladingsproces van de redox-actieve deeltjes binnenin de nanokooien waarschijnlijk een electrostatische repulsie teweeg wordt gebracht tussen de geladen redox-actieve verbindingen. Het verlies van elektrochemische reversibiliteit bij lage scansnelheden suggereert namelijk dat er een fysische herverdeling van de ladingen naar de buitenste randen van de nanokooi plaatsvindt, hoewel het ook een vervolgreactie kan aanduiden van de geladen redox-actieve verbindingen.



**Figuur 3.** Schematische weergave van de voorgestelde ladingreorganisatie binnenin de holte van de  $M_{12}L_{24}$ -kooistructuur tijdens elektrochemische oxidatie van de redox-actieve verbindingen.

Nadat is vastgesteld dat elektronenoverdracht naar de redox-actieve verbindingen die ingevangen zijn in  $M_{12}L_{24}$ -kooistructuren mogelijk is, worden er in hoofdstuk 6 twee verschillende algemene aanpakken beschreven om di-ijzercomplexen in te vangen in specifieke nano-omgevingen. Het invangen zorgt voor een tweede coördinatieschil rondom de katalysator die de mogelijkheid biedt om de protonen rondom de katalysator te pre-organiseren. Deze pre-organisatie van protonen is belangrijk gebleken voor het bepalen van hogere katalytische snelheden in vergelijking met snelheid van kooien zonder proton pre-organisatie. Bovenal is er voor de eerste keer aangetoond dat het veranderen van de lokale omgeving rondom de katalysator de katalytische overpotential drastisch verlaagt. Dit laat het belang zien van de tweede coördinatieschil in de synthetische hydrogenasemodellen. Onze strategie geeft de mogelijkheid tot een precieze nabootsing van de essentiële aminozuurresiduen die aanwezig zijn in het natuurlijke H-cluster en wij geloven dat dit een noodzakelijke factor is die ons toegang biedt tot synthetische katalysatoren die uiteindelijk de enzymatische snelheden en overpotentialen kunnen benaderen.



**Figuur 4.** Links: Spartanmodel van de  $M_{12}L_{24}$ -kooistructuur met twee ingevangen synthetische di-ijzer hydrogenase modellen (gekenmerkt door oranje en geel in CPK-stijl). Elk van de 22 overige bouwstenen bevat een geprotoneerde ammonium functionaliteit (gekenmerkt in blauw en wit in CPK-stijl) die de proton pre-organisatie bewerkstelligen rondom de hydrogenasemodellen. Rechts: voltammogrammen die wijzen op een 200 mV lagere overpotentiaal voor de protonreductiereactie als de katalysator zich in een kooistructuur bevindt in vergelijking met de vrij-diffunderende katalysator die zich niet in een kooi bevindt maar wel gebonden is aan een bouwsteen (zwarte lijn).

Het onderzoek dat is beschreven in dit proefschrift toont aan dat de tweede coördinatieschil een heel belangrijke rol speelt in protonreductiekatalyse. Protonen pre-organiseren rondom een synthetisch model verhoogt de activiteit van de katalysator op drastische wijze. Daarnaast kan de overpotentiaal verlaagd worden door water als oplosmiddel te gebruiken of door elektronenzuigende groepen in te bouwen in synthetische modellen. Desondanks is het ontwerpen van een geavanceerdere tweede coördinatieschil essentieel om enzymatische efficiëntie te behalen, wat zeggen wil: katalyse bij verwaarloosbare overpotentiaal en toereikende snelheden. In dit werk hebben we een valide strategie laten zien om modelverbindingen in te vangen in specifiek afgestemde omgevingen gebruikmakend van grote supramoleculaire kooien. Deze aanpak kan verder worden uitgebreid door het ontwikkelen van matrices die protonen kunnen pre-organiseren en daarmee protongekoppelde elektronenoverdracht kunnen faciliteren en het di-ijzermodel dwingen om de geroteerde structuur aan te nemen, waarmee het eindstandige hydride reactiepad mogelijk is zoals dat in de natuurlijke enzymen plaatsvindt. Wij geloven dat het nabootsen van de eiwitomgeving de manier is om de katalytische overpotentiaal van de synthetische hydrogenasemodellen terug te dringen.