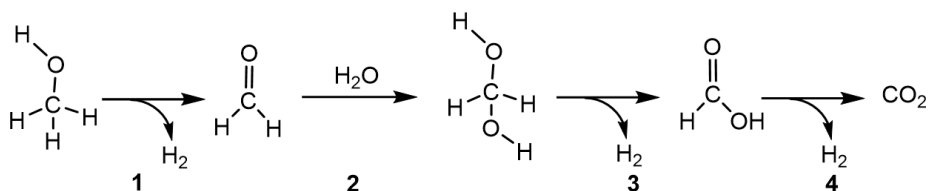


Samenvatting

Samenvatting

Om klimaatverandering tegen te gaan en om een duurzame energie-economie te creëren is het van belang om naar nieuwe energiebronnen te zoeken. Dit is een breed en multidisciplinair probleem aangaande het opwekken, distribueren en opslaan van energie. Op fundamenteel niveau is de oplossing te vinden in de ontwikkeling en het gebruik van moleculaire energievectoren. Waterstof, bijvoorbeeld, is een brandstof die schoon verbrandt en een hoge gravimetrische energiedichtheid heeft, maar het is moeilijk om waterstof op een duurzame manier te produceren, distribueren en op te slaan. Vloeibare organische 'waterstofdragers' zoals methanol bieden echter de mogelijkheid om waterstofequivalenten in stabiele vorm reversibel op te slaan, zonder dat de momenteel aanwezige energie-infrastructuur aangepast hoeft te worden.

Om een energie-economie op basis van waterstof te ontwikkelen door gebruik van vloeibare organische waterstofdragers, zijn ook systemen nodig die energie kunnen opwekken uit de in de waterstofdragers opgeslagen waterstof. Een mengsel van methanol en water is een voorbeeld van een vloeibare waterstofdrager, waarin drie equivalenten waterstof kunnen worden opgeslagen. Methanol is een zeer stabiele vloeistof bij kamertemperatuur en atmosferische druk, en daarom is de energiebarrière voor de productie van waterstof uit methanol vrij hoog. Om deze energiebarrière te verlagen zijn katalytische systemen nodig die efficiënt waterstof kunnen produceren uit methanol-water mengsels. Dit proefschrift is toegespitst op het ophelderen van het mechanisme van dehydrogenering van methanol-water mengsels, gekatalyseerd door homogene katalysatoren. Transformatie van methanol-water mengsels tot CO_2 en waterstof gebeurt in vier stappen, te weten vorming van formaldehyde, methaandiol, mierenzuur en tot slot CO_2 , via het stapsgewijs losmaken van drie equivalenten waterstof (Schema 1).



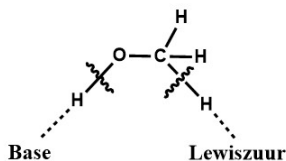
Schema 1. De vier stadia van stapsgewijze dehydrogenering van een methanol-water mengsel om uiteindelijk H_2 en CO_2 te vormen.

Voor de totstandkoming van dit proefschrift zijn methodes uit de computationele chemie gebruikt, zoals dichtheidsfunctionaaltheorie (DFT), die hand in hand gaan met experimenteel werk om meer inzicht te verkrijgen in de elementaire stappen van dehydrogenering van methanol-water mengsels gekatalyseerd door organometalcomplexen op basis van ruthenium (Ru). Dehydrogenering van methanol behelst deprotonatie van de O-H bindingen en een C-H activering waarvoor aanwezigheid van een base en een Lewiszuur in het katalytische systeem vereist is (Schema 2a). Verschillende strategieën voor het ontwerp van dergelijke katalytische systemen zijn beschreven in **Hoofdstuk 1** van dit proefschrift. Van al deze verschillende benaderingen lijkt het principe dat berust op samenwerking tussen het metaal

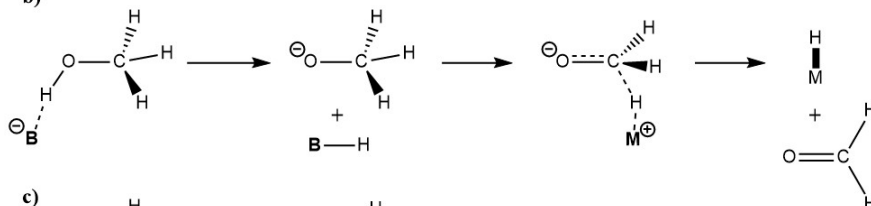
Samenvatting

en het ligand een van de meest gunstige strategieën voor het ontwerp van katalysatoren voor de dehydrogenering van methanol-water mengsels (Schema 2b en 2c).

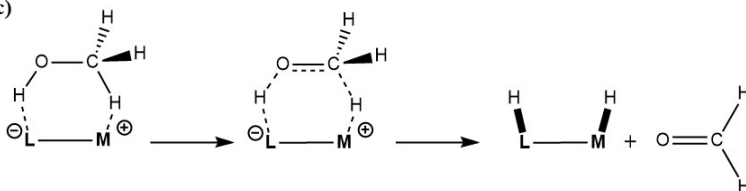
a)



b)



c)



Schema 2. a) Algemene strategie voor het ontwerp van katalysatoren voor dehydrogenering van methanol tot formaldehyde. b) Dehydrogenering van methanol tot formaldehyde over een Lewiszuur metaal (M) met behulp van een externe base (B) voor deprotonatie van de OH-groep. c) Strategie waarbij metaal en ligand samen de dehydrogenering van methanol tot formaldehyde katalyseren en waarbij het ligand als interne base funktioneert.

In de vakliteratuur zijn verschillende katalysatoren gerapporteerd die actief zijn voor de dehydrogenering van methanol-water mengsels. Idealiter zou een katalysator voor deze reactie geen additieven (base en Lewiszuur) nodig moeten hebben. Echter is tot dusver het [Ru(trop₂dad)] complex gerapporteerd door Grützmacher *et al.* de enige katalysator die dehydrogenering van methanol-water mengsels kan bewerkstelligen onder neutrale condities in afwezigheid van een externe base of Lewiszuur. Om die reden is het meeste onderzoek in dit proefschrift gericht op het begrijpen van de katalytische activiteit van het [Ru(trop₂dad)] complex.

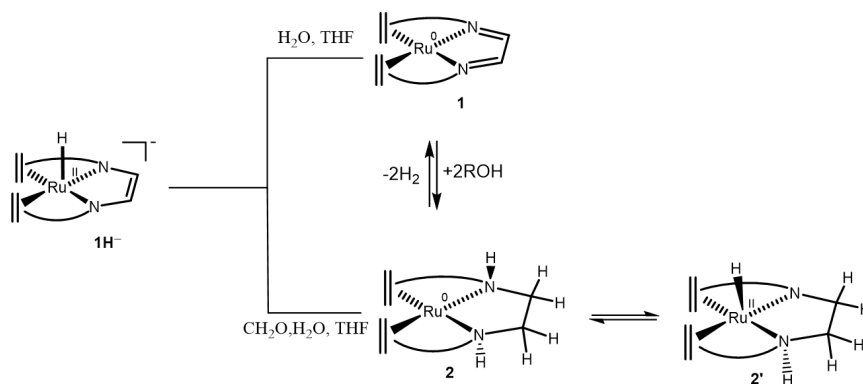
Hoofdstuk 2 beschrijft kort enkele theoretische concepten en methodes uit de computationele chemie. Om chemische reacties op elektronisch niveau te begrijpen moeten we ons richten tot de quantumchemie, en dan met name tot het oplossen van de Schrödingervergelijking. Verschillende benaderende methodes met variërende niveaus van nauwkeurigheid zijn gebruikt om de Schrödingervergelijking op te lossen.

Vanuit een computationeel perspectief is een chemische reactie een herschikking van reactant(en) op een potentiaal energie-opervlak om product(en) te vormen. Praktische

Samenvatting

toepassingen van de computationele chemie zijn gebaseerd op het verkennen en karakteriseren van (delen van) het potentiaal energie-oppervlak of (delen van) de onderzochte moleculen. Een dergelijke analyse is gecompliceerd en behelst optimalisatie van moleculaire geometrieën, het berekenen van energieën, thermochemische parameters en de Hessian matrix, het zoeken naar overgangstoestanden, *etc.*

Hoofdstuk 3 beschrijft een homogene katalysator op basis van ruthenium (Ru) die in staat is tot het produceren van waterstof en CO_2 uit formaldehyde-water mengsels. Formaldehyde is een interessante waterstofdrager (een 1:1 mengsel van formaldehyde en water bevat 8.3 wt% waterstof). Het vrijmaken van waterstofgas uit formaldehyde-water mengsels ($\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$) is een zeer exotherme reactie ($\Delta H_r = -35.8 \text{ kJ mol}^{-1}$), wat een sterke drijvende kracht biedt. Het mengen van formaldehyde in water leidt veelal tot vorming van methaandiol door condensatie van formaldehyde en water (Schema 1, stadium 2). Experimenten toonden aan dat het anionische ruthenium hydride precursor complex het neutrale $[\text{Ru}(\text{trop}_2\text{dad})]$ complex **1** en $[\text{Ru}(\text{trop}_2\text{dae})]$ complex **2** vormt onder katalytische condities (Schema 3).

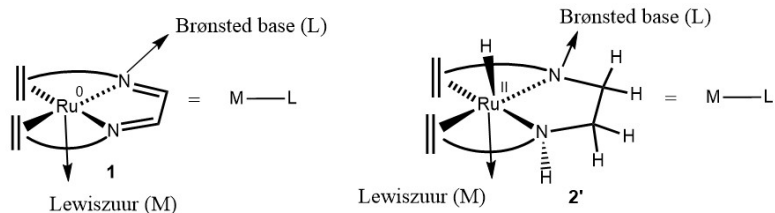


Schema 3. Vorming van $[\text{Ru}(\text{trop}_2\text{dad})]$ en $[\text{Ru}(\text{trop}_2\text{dae})]$ complexen vanuit het anionische Ru hydride precursor complex.

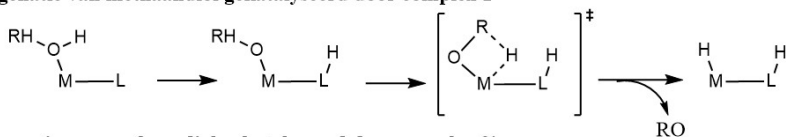
Experimenten en DFT-berekeningen toonden consistent aan dat beide complexen actieve katalysatoren zijn voor de dehydrogenering van methaandiol. Dehydrogenering van methaandiol tot CO_2 en twee equivalenten waterstof verloopt via de vorming van mierenzuur als intermediair (Schema 1, stadia 2-4). DFT berekeningen lieten zien dat complex **2** met een Ru^0 centrum eerst moet worden omgezet tot complex **2'** met een Ru^{II} centrum om het te activeren voor de dehydrogenering van methaandiol. In beide systemen werken het metaal (Ru) en het ligand ($\text{N}_{\text{dad}}/\text{N}_{\text{dae}}$) samen om het substraat (methaandiol/mierenzuur) te dehydrogeneren en waterstof te produceren. De belangrijke stappen in het mechanisme van dehydrogenering van methaandiol gekatalyseerd door complex **1** en **2'** zijn samengevat in Schema 4.

Samenvatting

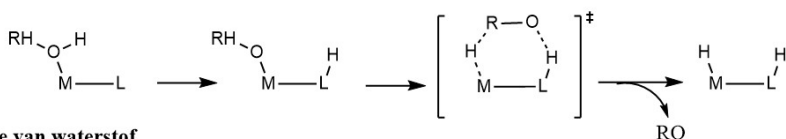
a) Lewiszure en Brønsted basische gedeelten van complexen 1 en 2'



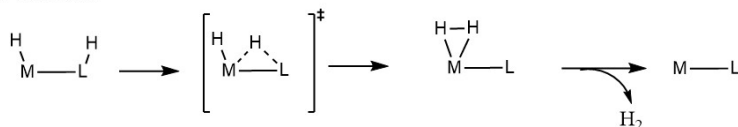
b) Dehydrogenatie van methaandiol gekatalyseerd door complex 1



c) Dehydrogenatie van methaandiol gekatalyseerd door complex 2'



d) Productie van waterstof



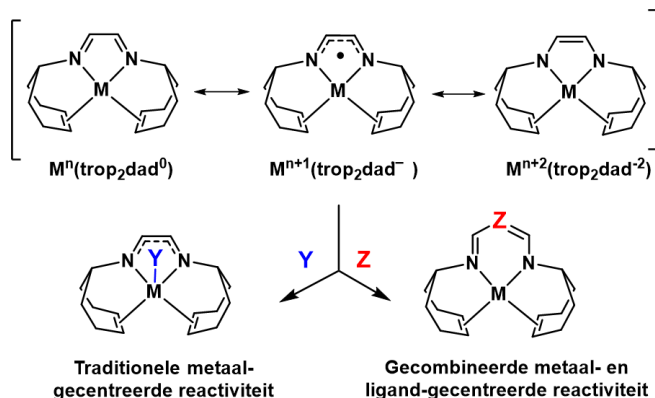
Schema 4. a) De Lewiszure en Brønsted basische gedeelten van complex 1 en 2' werken samen om het substraat te dehydrogeneren. b) Dehydrogenering van methaandiol/mierenzuur gekatalyseerd door complex 1. Terwijl deprotonatie van de O-H groep via een metaal-ligand coöperatieve route verloopt, leidt een klassieke metaal-gecentreerde β-hydride eliminatie overgangstoestand tot C-H activering. c) Dehydrogenering van methaandiol/mierenzuur gekatalyseerd door complex 2'. Deprotonatie van de O-H groep over complex 2' volgt een vergelijkbare route als voor complex 1, maar de C-H activering verloopt via een atypische β-hydride eliminatie. d) In complex 1 en 2' werken het metaal en het ligand op vergelijkbare wijzen samen om waterstof te produceren.

In zowel complex 1 als 2' werken het metaal en het ligand samen om het substraat te dehydrogeneren. Het voornaamste mechanistische verschil tussen de twee systemen komt voort uit het vermogen van het diazadiene ligand om waterstofbrug-interacties aan te gaan met het anionische zuurstofatoom van methoxide of formiaat. Terwijl complex 1 C-H activering faciliteert via een klassieke metaal-gecentreerde β-hydride eliminatie, katalyseert complex 2' dezelfde stap via een minder bekende β-hydride eliminatie waarin het ligand actief meehelpt via waterstofbrug-interacties.

Hoofdstuk 4 beschrijft de elektronische structuur en reactiviteit van het [Ru(trop₂dad)] complex. Coordinatie van het diazadiene bis(alkene) ligand aan het ruthenium centrum vormt

Samenvatting

verschillende complexen van het type $[\text{Ru}(\text{trop}_2\text{dad})\text{L}]$. De redox-activiteit van het dad ligand bemoeilijkt de beschrijving van de elektronische structuur van het $[\text{Ru}(\text{trop}_2\text{dad})]$ complex, die kan worden beschreven als Ru^{II} met een dianionisch bis(amido) dad^{2-} ligand, of als Ru^0 gecoördineerd aan een neutraal bis(imine) dad^0 ligand, of als een Ru^{I} radicaal dat gekoppeld is aan een mono-anionisch $\text{dad}^{\bullet-}$ ligand radicaal (Schema 5, boven). Doordat het ligand deze verschillende elektronische structuren kan aannemen, kan het complex zowel metaal- als ligand-gecentreerde reactiviteit vertonen (Schema 5, beneden).



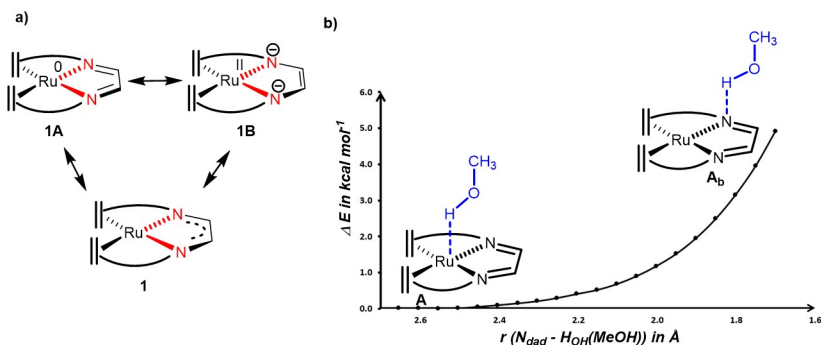
Schema 5. Mogelijke valentie-isomeren van een metaalcomplex gebaseerd op het participerende dad-bis(alkeen) ligand kunnen leiden tot zowel metaal- als ligand-gecentreerde reactiviteit.

DFT studies naar de $[\text{Ru}(\text{trop}_2\text{dad})\text{L}]$ complexen gaven aanwijzingen dat de energieën van de *closed-shell singlet* (CSS), *open-shell singlet* (OSS) en *triplet* spintoestanden dicht bij elkaar liggen, wat mogelijk wijst op een multireferentie golf functie. Om een dergelijk multireferentie karakter verder te onderzoeken werden CASSCF berekeningen uitgevoerd voor de met DFT geoptimaliseerde geometrieën van de CSS, OSS en triplet spintoestanden. In overeenstemming met experimentele data bleek de triplet spintoestand een erg hoge energie te hebben. *Singlet state* CASSCF berekeningen toonden aan dat de golf functie in de grondtoestand inderdaad een significant multireferentie karakter had in deze complexen. Hoewel de *closed-shell singlet* golf functie domineert, mengt een significante bijdrage (~8-16%) van de *open-shell singlet* spintoestand [$d^7\text{-Ru}(\text{I})(\text{L})(\text{trop}_2\text{dad}^{\bullet-})$] in met de *closed-shell singlet* in de grondtoestand. In overeenstemming met de hierboven beschreven ambivalente elektronische structuren, vertonen deze complexen zowel metaal- als ligand-gecentreerde reactiviteit. Door middel van DFT-berekeningen met de B3LYP XC functionaal werd het mechanisme van het verbreken van de $\text{C}-\text{C}_{\text{trop}}$ binding door reactie met AdN_3 en diazomethaan onderzocht. Deze berekeningen toonden aan dat metaal en ligand in deze reacties samenwerken en dat het radicaal karakter van het $\text{dad}^{\bullet-}$ ligand de reactiebarrière verlaagt via OSS en triplet routes.

Hoofdstuk 5 betreft een gedetailleerd DFT onderzoek naar het mechanisme van complete dehydrogenering van methanol-water mengsels gekatalyseerd door het $[\text{Ru}(\text{trop}_2\text{dad})]$

Samenvatting

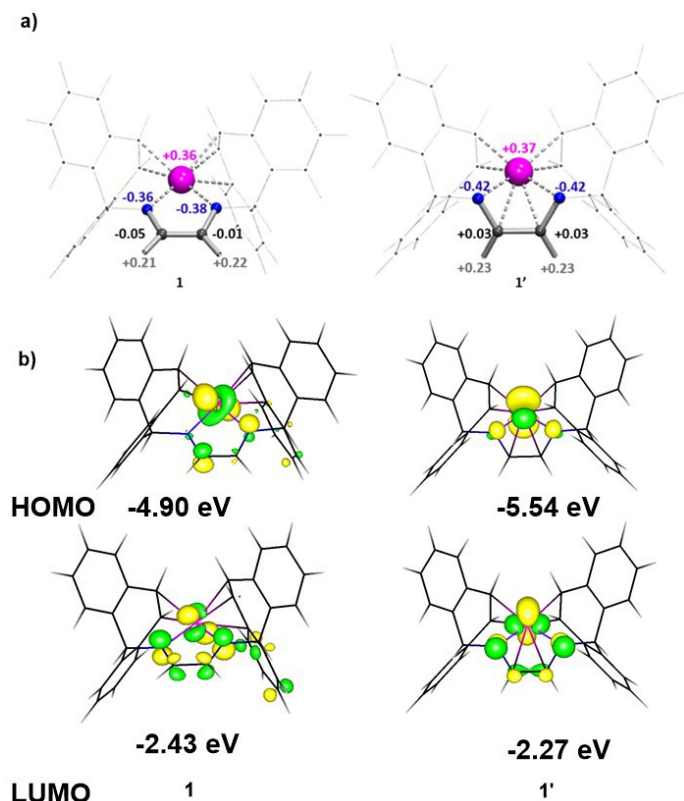
complex. Analyse van de met DFT geoptimaliseerde geometrie en het potentiaal energie-oppervlak van het methanol adduct van $[\text{Ru}(\text{trop}_2\text{dad})]$ wezen op een significante bijdrage van Ru^0 gecoördineerd aan een neutraal bis(imine) dad^0 ligand aan de elektronische structuur van het metaalcomplex.



*Figuur 1. a) De elektronische structuur van complex 1 kan het best worden beschreven aan de hand van twee resonantiestructuren: **1A** met ruthenium in oxidatietoestand 0 gecoördineerd aan een neutraal dad ligand en **1B** met ruthenium in oxidatietoestand +II gecoördineerd aan een dianionisch dad ligand. b) Scan van het potentiaal energie-oppervlak om het H_{OH} proton van methanol ($\text{H}_{\text{OH}}(\text{MeOH})$) naar een van de N_{dad} atomen te sturen. In complex **A** prefereert methanol om met de OH-groep aan het metaal te binden, wijzend op een grotere bijdrage van resonantiestructuur **1A** aan de grondtoestand van complex 1. De verticale as betreft de relatieve SCF energie (ΔE) (BP86/def2-SVP), de horizontale as is de afstand tussen het N_{dad} atoom en het MeOH hydroxyl proton.*

DFT berekeningen lieten zien dat π -coördinatie van het dad ligand aan het ruthenium centrum een energetisch gunstig proces is. Verdere analyse van de grensorbitalen en natuurlijke ladingen duiden erop dat π -coördinatie de Lewis zuurtegraad en de Brønsted basiciteit van respectievelijk het ruthenium centrum en het N_{dad} atoom versterkt (Figuur 2).

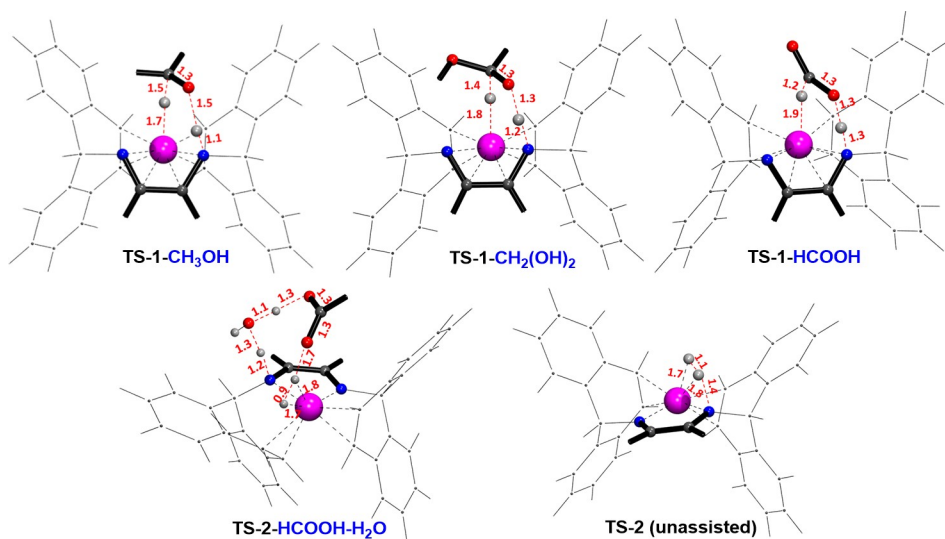
Samenvatting



Figuur 2. a) Natuurlijke populatie analyse van complexen 1 en 1'. De meest relevante gedeelten van de complexen zijn gemarkeerd. b) Grensorbitalen (HOMO-LUMO) van complexen 1 en 1'. (BP86//B3LYP (Water))

Dehydrogenering van een substraatmolecuul (methanol/methaandiol/mierenzuur) verloopt zeer waarschijnlijk via een Noyori-Morris-type mechanisme waarin deprotonatie van de O-H groep en C-H activering over respectievelijk het N_{dad} atoom en het ruthenium centrum gelijktijdig gebeuren en resulteren in hydrogenering van de Ru- N_{dad} binding. Het is derhalve een samenwerking van het metaal en het N_{dad} ligand waardoor waterstofproductie mogelijk wordt gemaakt. De berekende overgangstoestanden met relevante bindingslengten zijn afgebeeld in Figuur 3.

Samenvatting

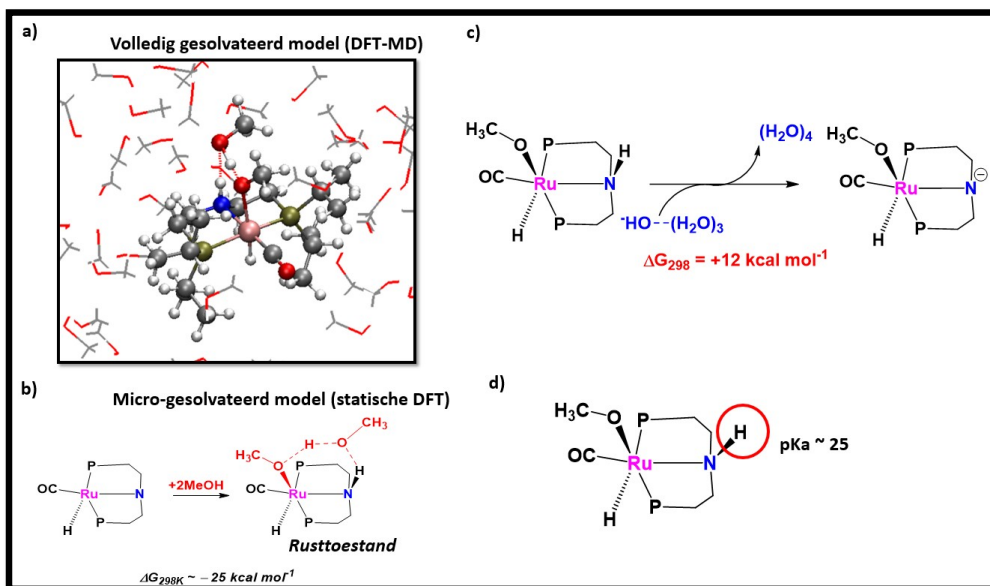


Figuur 3. Momentopnamen van geoptimaliseerde geometrieën van de Noyori-Morris-type overgangstoestanden met relevante bindingslengten (in Å).

Vergelijking van reactiepaden met en zonder π -coördinatie wees erop dat π -coördinatie de overgangstoestandbarrières significant verlaagt en de reactie via een gunstiger reactiepad gidst die lager in energie ligt op het potentiaal energie-oppervlak voor dehydrogenering van methanol-watermengsels. In het licht van deze ontdekking hebben we het mechanisme voor dehydrogenering van methandiol tot CO₂ en twee equivalenten H₂ over het [Ru(trop₂dad)] complex (zoals beschreven in hoofdstuk 3) in dit hoofdstuk herzien. We onderzochten ook het gedrag van complex 2' (zie Schema 4a) als katalysator voor de dehydrogenering van methanol-water mengsels. Voor dit systeem bleek dat expliciete oplosmiddelmoleculen actief deelnemen in belangrijke reactiestappen en de reactiebarrières significant beïnvloeden. Dit onderstreept het belang van inbegrip van expliciete oplosmiddelmoleculen in een computationeel model voor de dehydrogenering van methanol-water mengsels.

Hoofdstuk 6 beschrijft een casusonderzoek naar de effecten van het oplosmiddel op de dehydrogenering van methanol over een Ru(PNP) complex. Moleculaire dynamica DFT (DFT-MD) berekeningen aan het Ru(PNP) systeem in een 'doos' vol expliciete oplosmiddelmoleculen toonden aan dat het N_{PNP} atoom sterk basisch is en dat het onwaarschijnlijk is dat deze gedeprotoneerd wordt door de externe base die aanwezig is onder de experimentele reactiecondities (Figuur 4). Op basis van de (kostbare en tijdrovende) DFT-MD berekeningen met expliciete oplosmiddelmoleculen konden micro-gesolvateerde statische DFT modellen worden ontwikkeld om reactiepaden realistischer en bovendien op een computationeel veel minder kostbare en tijdrovende wijze te modelleren.

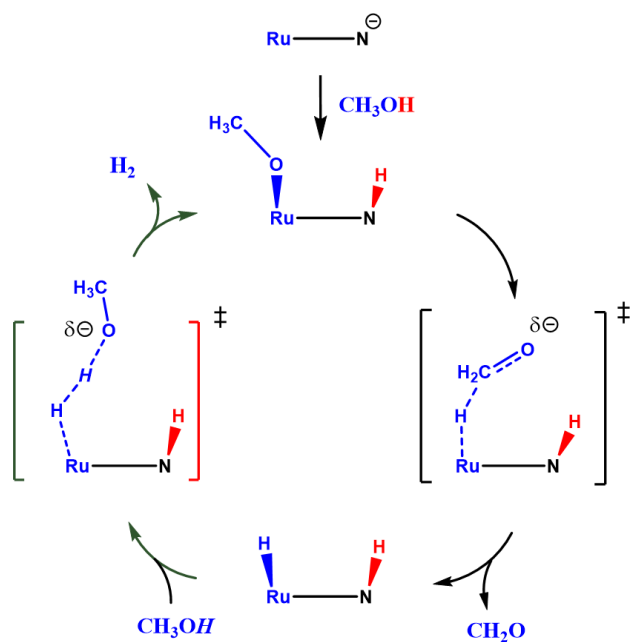
Samenvatting



Figuur 4. a) Methanol adduct van het Ru(PNP) complex in een 'doos' vol expliciete oplosmiddelmoleculen. b) Micro-gesolvateerd statisch DFT model op basis van DFT-MD simulaties. Een methoxide adduct met geprotoneerde amine functie is waarschijnlijk de rusttoestand. c) Deprotonatie van de amine functie van het ligand door een micro-gesolvateerd hydroxide anion bleek 12 kcal mol⁻¹ endergonisch te zijn, wat de sterke basiciteit van de N_{PNP} amine functie demonstreert. d) De pK_a van de N-H functie van het complex waarbij een methoxide anion gecoördineerd is aan het metaalcentrum is geschat op ca. 25, wat aangeeft dat het energetisch moeilijk is om het amine te deprotoneren, zelfs met de 8MKOH die aanwezig is onder katalytische condities.

Deze berekeningen onthulden dat het Ru(PNP) complex een metaal-gecentreerde route volgt. Gedurende de gehele katalytische cyclus is de amine functie geprotoneerd en derhalve niet in staat om een rol als interne base te vervullen (Schema 6). Deprotonatie van methanol vereist daarom de hulp van een externe anorganische base die als promotor fungeert. Stabilisatie van het resulterende methoxide anion door waterstofbrug-interacties met expliciete oplosmiddelmoleculen verhoogt de energiebarrière voor de C-H activering, in vergelijking met een model waarin zulke interacties niet worden meegenomen (Figuur 5). C-H activering leidt tot overdracht van een hydride naar het metaalcentrum om het gehydrogeneerde metaalcomplex te vormen.

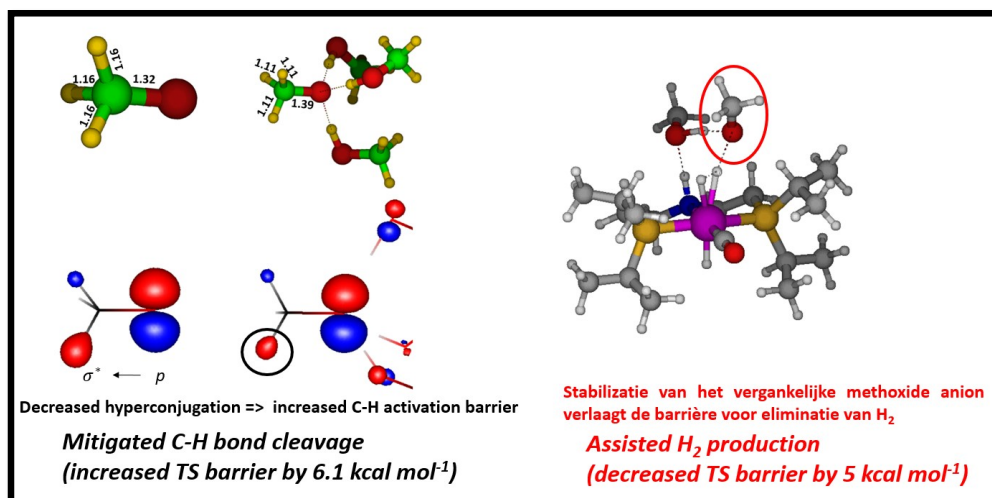
Samenvatting



Schema 6. Berekend mechanisme voor dehydrogenering van methanol en de daaropvolgende waterstofproductie over het Ru(PNP) complex. De amine functie van het ligand (N_{PNP}) blijft geprotoneerd gedurende de gehele katalytische cyclus.

In tegenstelling tot de C-H activering verloopt de vorming van waterstof juist met een lagere energiebarrière wanneer expliciete interacties met het oplosmiddel in acht worden genomen. Dit effect kan worden toegeschreven aan toegenomen stabilisatie van het methoxide anion dat ontstaat tijdens de door oplosmiddel ondersteunde vorming van waterstof (Figuur 5).

Samenvatting



Figuur 5. Links: Bindingslengtes (boven) en HOMO (onder) van een niet gesolvateerd methoxide anion vs. een methoxide anion dat waterstofbrug-interacties heeft met drie methanol moleculen. De lengte van de C-H binding neemt af door solvatie als gevolg van verminderde hyperconjugatie. Het volume van het orbitaal op het hydride krimpt in aanwezigheid van oplosmiddel, wat een afname in hyperconjugatie bevestigt. Rechts: Geometrie van de overgangstoestand gedurende waterstofproductie door het Ru(PNP) complex, met behulp van het oplosmiddel. Het vergankelijke methoxide ion dat gegenereerd wordt door protonatie van de Ru-H binding wordt gunstig gestabiliseerd door het aanwezige oplosmiddelmolecuul dat de barrière naar de overgangstoestand voor waterstofproductie verlaagt.

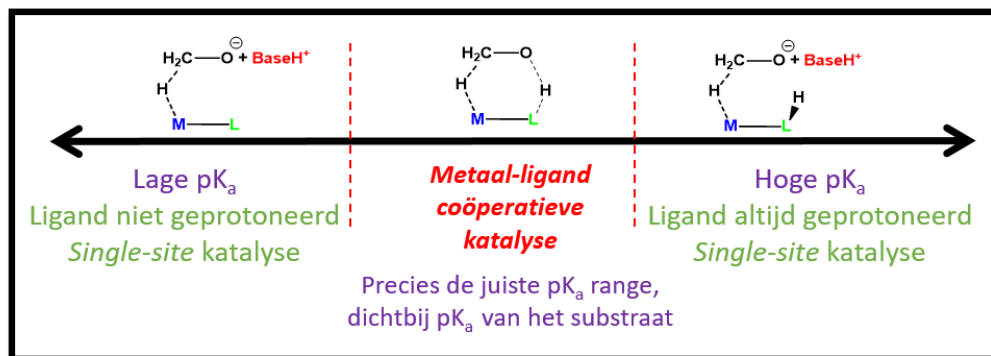
Het computationele onderzoek wat in dit hoofdstuk is beschreven biedt nieuwe inzichten in de dehydrogenering van methanol en in de samenwerking van metaal en ligand in aanwezigheid van een protisch, waterstofbruggend oplosmiddel.

Vooruitblik

Verscheidene nieuwe projecten kunnen gestart worden op basis van de resultaten beschreven in dit proefschrift. Tot dusver is het [Ru(trop₂dad)] complex het enige katalytische systeem dat dehydrogenering van methanol-water mengsels onder neutrale condities zonder additieven (Lewiszuur en base) kan bewerkstelligen. De opmerkelijke metaal-ligand coöperativiteit die voortkomt uit π -coördinatie biedt een richtlijn in de zoektocht naar organometaalcomplexen die efficiënt de dehydrogenering van methanol kunnen katalyseren onder neutrale condities en zonder hulp van additieven. De resultaten geven ook aanleiding tot het zoeken naar andere metaal-ligand combinaties waar een samenwerking van metaal en ligand op vergelijkbare wijze kan worden gebruikt voor de ontwikkeling van efficiëntere katalysatoren.

Samenvatting

Vergelijking van de verschillende mechanismen van de [Ru(trop₂dad)] en Ru(PNP) katalysatoren voor methanol dehydrogenering benadrukken het belang van de pK_a van het ligand voor optimale katalyse. Dit is samengevat in Figuur 6.



Figuur 6. Het belang van het betrekken van de pK_a van het ligand bij het ontwerp van methanol dehydrogenering katalysatoren die gebruik maken van samenwerking tussen metaal en ligand.

Bij het ontwerp van nieuwe katalysatoren die gebruik maken van samenwerking tussen metaal en ligand moet gezocht worden naar een optimale pK_a van het ligand. Als de pK_a van het geprotoneerde ligand te laag is kost het veel energie om het ligand te protoneren en zal een externe base nodig zijn om methanol te deprotoneren voordat er C-H activering kan plaatsvinden. Voor een systeem met een zeer basisch ligand (hoge pK_a na protonatie) zal het juist moeilijk zijn om het ligand te deprotoneren, waardoor er geen amido ligand gevormd kan worden. Ook in dit geval zal dus een externe base nodig zijn. Als de pK_a van het geprotoneerde ligand echter dicht bij die van het oplosmiddel/methanol ligt, zal het makkelijker zijn om het ligand reversibel te (de)protoneren gedurende de katalytische cyclus. Een externe base is dan niet nodig. Deze observatie kan worden gebruikt voor het ontwerp van liganden voor katalysatoren voor dehydrogenering van methanol, die berusten op metaal-ligand coöperativiteit en die actief zijn zonder externe base. Een ander onderzoeksdoel zou kunnen zijn om pK_a berekeningen uit te voeren voor katalysatoren waarvan in de vakliteratuur is gerapporteerd dat zij actief zijn voor methanol dehydrogenering, en om het ligand vervolgens (computationeel) aan te passen, ten einde strategieën te vinden om de pK_a van het geprotoneerde ligand nauwkeurig af te stemmen. Een vergelijkbare strategie zou gebruikt kunnen worden om te onderzoeken hoe de Lewiszuurtegraad van het metaalcentrum gecontroleerd kan worden en om nieuwe katalytische systemen te ontdekken.

De mechanistische studies naar methanol dehydrogenering gekatalyseerd door complex 2' en het Ru(PNP) systeem onderstrepen het belang van inbegrip van expliciete solvatie in computationele modellen. De ontwikkeling van micro-gesolvateerde statische DFT modellen voor realistische simulatie van oplosmiddeleffecten biedt verder kansen voor realistisch mechanistisch onderzoek naar katalytische systemen die functioneren in een protisch medium.