

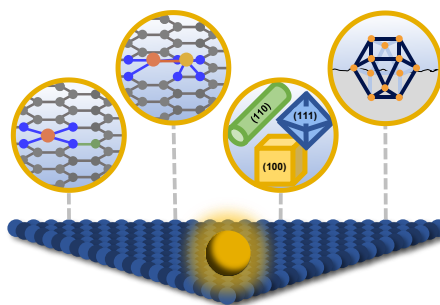
# **Samenvatting**

## **Beheersing van Tweede Coördinatiesfeer Effecten in Heterogene Katalyse**

**Een Moleculaire Wijze**

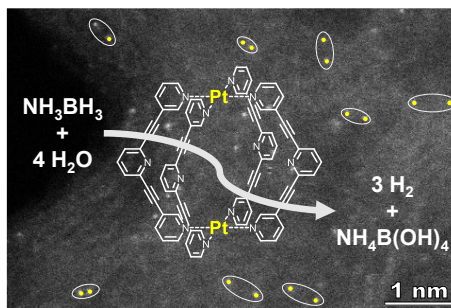
Een cruciale stap op weg naar een koolstof neutrale samenleving is het minimaliseren van de ecologische voetafdruk van de energie- en chemie- sectoren. De snelheid van deze transitie is afhankelijk van de ontwikkeling van betere katalysatoren om hiermee, bijvoorbeeld, de benodigde energie te verminderen of om de selectiviteit van katalytische processen te verhogen. Mijn proefschrift maakt gebruik van alle katalysedisciplines, dat zijn heterogene, homogene en biokatalyse, en richt zich op het implementeren en begrijpen van tweede coördinatiesfeer effecten rond heterogene mono-atomaire katalysatoren.

**Hoofdstuk 1** beschrijft op basis van illustratieve voorbeelden uit de literatuur hoe tweede coördinatiesfeer effecten momenteel worden geïmplementeerd rondom heterogene mono-atomaire katalysatoren. Er zijn vier categorieën: i) oppervlakedoping van mono-atomaire katalysatoren met heteroatomen, ii) oppervlakedoping van mono-atomaire katalysatoren met metaal-atomen om een bi-atomair actief centrum te creëren, iii) structuren van het oppervlakfacet waarop de mono-atomaire katalysatoren worden geïmmobiliseerd en iv) oppervlakte-immobilisatie van supramoleculaire kooien. We laten verschillende voorbeelden zien waarin het beheersen van de omgeving rond heterogene mono-atomaire katalysatoren resulteerde in verbeterde activiteit, selectiviteit en stabiliteit. Een duidelijke verklaring voor deze waargenomen effect(en), een zogeheten structuur-prestatie relatie, ontbreekt doorgaans echter. Door gebruik te maken van goed gedefinieerde katalysatoren, geavanceerde karakteriseringstechnieken en geschikte testreacties, willen we deze relatie tussen de exacte structuur van het actieve centrum en zijn katalytisch gedrag beter begrijpen.



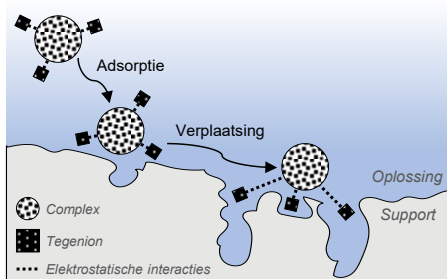
In **Hoofdstuk 2** beschrijven we de synthese, karakterisatie en katalytische toepassing van op Vulcan geïmmobiliseerde supramoleculaire  $Pt_2L_4$  kooien. Deze kooien worden gebruikt om de eerste- en tweede- coördinatiesfeer van de katalysator te controleren door middel van het ontwerp van de organische liganden (L). Immobilisatie resulteerde in een homogene verdeling van deze moleculaire

structuren waardoor alle metaal centra beschikbaar zijn voor katalyse. Vervolgens bestudeerden we de hydrolyse van ammonia boraan bij verschillende temperaturen met gedetailleerde kinetiek. We ontdekten dat een tweede Pt atoom in de tweede



coördinatiesfeer van de katalysator, zoals het geval is in Pt<sub>2</sub>L<sub>4</sub> kooien, een ander reactiemechanisme veroorzaakte waardoor de reactiesnelheid vertienvoudigd werd in vergelijking met het mono-atomaire analoog. Het introduceren van pyridinefunctionaliteiten in de tweede coördinatiesfeer zorgde voor substraatbinding en verhoogde hiermee de katalytische activiteit nog verder. Daarnaast kan deze pyridinegroep een proton abstraheren van water. Hierdoor wordt lokaal OH<sup>-</sup> gegenereerd wat de overgangstoestand van de reactie stabiliseert en resulteerde in nagenoeg perfecte reactiekinetiek. Dit toont het belang aan van een zorgvuldig ontwerp van de reactiepocket en biedt een manier om dit met een tot nu toe onhaalbare precisie te doen.

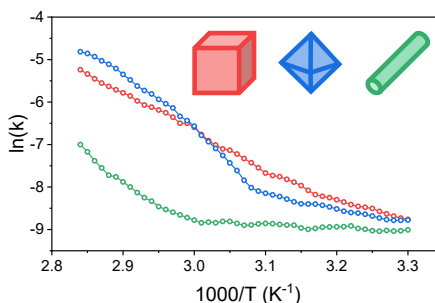
In **Hoofdstuk 3** bestuderen we het bindingsmechanisme van supramoleculaire kooien aan de koolstof gebaseerde support Vulcan. Dit hebben we gedaan door drie verschillende platina kooien te immobiliseren die aanzienlijk variëren in grootte maar wel hetzelfde tegenion



hebben. In alle gevallen lieten stikstof sorptiestudies dezelfde afname zien in één specifieke microporie grootte. De tegenionen van de kooien passen perfect in deze poriën en worden daarin gestabiliseerd door anion- $\pi$ -interacties. Verdere studies hebben aangetoond dat het bindingsproces begint met adsorptie op de support door van der Waals interacties waarna de kooi over het oppervlak beweegt naar een geschikte bindingsplek aldaar het bindt door middel van het encapsuleren van de tegenionen. In lijn met de hypothese van encapsulatie van tegenionen in de microporiën van de support, hebben we een kwadratische verband gevonden

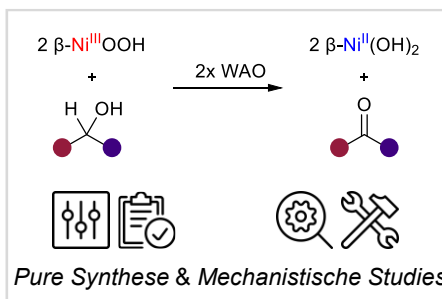
tussen de bindingsconstante van het oppervlak met de complexen en het aantal tegenionen per complex. Hiermee hebben we een algemene en eenvoudige strategie ontwikkeld om moleculaire structuren te immobiliseren op ongeladen oppervlakken met een hoge bindingsaffiniteit en een goede oppervlakteverdeling.

In **Hoofdstuk 4** onderzoeken we faceteffecten van mono-atomaire Pt katalysatoren door deze te synthetiseren op ceriumdioxide kubussen, octaëders en staven die allemaal een ander, goed gestructureerd kristalfacet hebben op het oppervlak. We laten zien dat de



elektronische structuur van de Pt-atomen niet afhankelijk is van het facet, maar dat de dichtheid van oppervlakte defecten dat wel is. Er werden significante verschillen waargenomen bij de toepassing van deze materialen in de katalytische hydrolyse van ammonia boraan tussen de 30 en 80 °C. Deze verschillen werden voornamelijk veroorzaakt door het facet, dat wil zeggen door de tweede coördinatiesfeer van de katalysator. We concludeerden dat de oppervlakte defecten een rol speelden bij de stabilisatie van de Pt-atomen, substraatdiffusie naar de Pt-atomen en de stabilisatie van reactie intermediären. Dit werk geeft inzicht in hoe nano-structurering van het oppervlak kan worden gebruikt om de katalytische prestaties van mono-atomaire katalysatoren te verbeteren.

In **Hoofdstuk 5** laten we een algemeen toepasbare manier zien om het gedrag van NiOOH-elektroden in oxidatiereacties te begrijpen. Normaal gesproken worden de kristalfase en de omgeving bepaald door het cel potentiaal en de chemische omgeving, en bestaan  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>,  $\beta$ -NiOOH en  $\gamma$ -NiOOH allemaal tegelijkertijd op het oppervlak. Om de reactiviteit van



elke component te bestuderen, synthetiseerden we deze nikkel(oxy)hydroxiden in zuivere vorm en lieten ze afzonderlijk reageren met drie typische alcoholen. Deze eenvoudige stoichiometrische reacties vertoonden geen reactiviteit voor  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>,

selectieve omzetting naar de corresponderende aldehydes bij het gebruik van  $\beta$ -NiOOH, en overoxidatie in het geval van  $\gamma$ -NiOOH. Uit diepgaande mechanistische studies is gebleken dat benzylalcohol oxidatief wordt gehydrogeneerd tot benzaldehyde door  $\beta$ -NiOOH via twee opeenvolgende waterstof-atoom-overdracht (WAO) stappen via een koolstof gecentreerd benzylalcohol radicaal.

Al samenvattend toont dit proefschrift het belang aan van het beheersen van coördinatie effecten van heterogene, mono-atomaire katalysatoren, en worden er verschillende strategieën beschreven om dit te bereiken. Door goed gedefinieerde katalysatoren te synthetiseren en gedetailleerde katalytische studies uit te voeren werd een grondig inzicht in de structuur-prestatie relaties verkregen. Ik hoop dat dit anderen motiveert om in deze richting voort te gaan, met de focus op de cruciale stappen richting een koolstof neutrale samenleving.