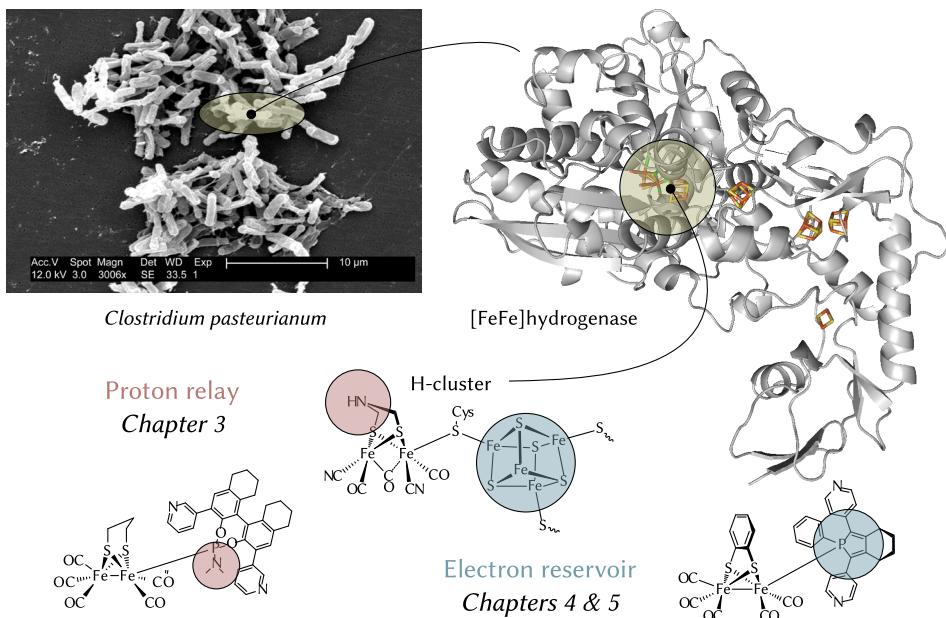

SAMENVATTING

Kunstmatige [FeFe]Hydrogenase-Gebaseerde Proton-Reductie Katalysatoren

Het gebruik van fossiele brandstoffen leidt ontegenzegglijk tot een toename van het broeikas-effect en aldus tot de behoefte aan een alternatieve duurzame brandstof. Waterstofgas (H_2) is een dergelijke brandstof, die kan worden geproduceerd door de ontleding van water. Het enige bijproduct in deze reactie is zuurstof (O_2), dat vrijelijk kan worden uitgestoten. Bij de verbranding van waterstof (een reactie met zuurstof uit de lucht waarbij warmte vrijkomt) is water het enige afval, waardoor een netto gesloten reactiecyclus ontstaat. Om waterstofgas duurzaam te produceren, dient het ontleden van water te gebeuren middels een duurzame energiebron. De zon is een dergelijke energiebron, die in één uur meer energie richting de aarde schijnt dan de mensheid in één jaar gebruikt. Dit schetst het probleem waarvoor de wetenschap momenteel staat: Hoe kan men zonlicht en water met elkaar laten reageren om waterstofgas te produceren voor een concurrerende prijs?

Het ontleden van water middels licht (fotolyse) is al lange tijd mogelijk, bijvoorbeeld door het koppelen van zonnepanelen met een elektrolytische cel. In een dergelijke opstelling wordt zonlicht eerst omgezet in elektriciteit en de elektriciteit vervolgens in chemische energie: waterstofgas en zuurstofgas. Helaas treden er bij de omzetting van en naar elektriciteit energetische verliezen op, en zijn de katalytische materialen in een elektrolytische cel (platina en iridium) schaars en daardoor duur. Om deze problemen op te lossen is het BioSolar Cells consortium opgericht met als doel het produceren van brandstoffen uit zonlicht en water op een directe manier, d.w.z. zonder elektriciteit als tussenvorm. Eén deel van het consortium richt zich op het produceren van zonnebrandstoffen door planten, algen en bacteriën. Het andere deel richt zich op kunstmatige fotosynthese: Door de mens gemaakte systemen die een vergelijkbare werking hebben als het natuurlijk fotosynthetisch systeem, maar toegespitst zijn op de productie van waterstofgas en vergelijkbare brandstoffen.

De natuurlijke fotosynthetische keten begint met de oxidatie van water. In een mangaan-calcium cluster verbonden aan het zgn. Fotosysteem II worden twee watermoleculen geoxideerd in een vier-elektron proces, waarbij één zuurstofmolecuul en vier waterstofionen worden gevormd: $2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$. De vrijgekomen



Figuur 1. Het [FeFe]hydrogenase enzym in *C. pasteurianum* en de kunstmatige katalysatoren bestudeerd in dit proefschrift.

laag-energetische elektronen worden ingevangen door het fotosysteem dat ze omzet in hoog-energetische elektronen middels fotonen afkomstig van de zon. In de natuur worden deze elektronen gebruikt om NADPH te synthetiseren, dat fungeert als energiedrager (brandstof) om werk te verrichten. Kunstmatige fotosynthese werkt via een vergelijkbaar principe, zij het dat het deel dat NADPH produceert vervangen wordt door een katalysator die waterstofgas produceert. In principe zou men dus alle bruikbare onderdelen uit de natuur kunnen isoleren om ze vervolgens te assembleren tot een kunstmatig blad. De praktijk leert echter dat dit erg omslachtig is, en dus duur. Een meer voordehandliggende aanpak is het nabootsen van natuurlijke structuren om aldus op een rationele manier de gewenste synthetische structuren te maken met vergelijkbare eigenschappen als de natuurlijke materialen.

Dit proefschrift behelst slechts één helft van de totale lichtgedreven waterontledingsreactie, namelijk de reductie van protonen tot waterstofgas. Om deze reactie middels licht te laten verlopen maken we gebruik van porfyrynes, die sterk lijken op de chlorofylmoleculen in het natuurlijke fotosysteem. De katalysatoren die de omzetting van protonen naar waterstof voor hun rekening nemen zijn gebaseerd op ijzer-ijzer hydrogenase ($[\text{FeFe}]\text{H}_2\text{ase}$), een natuurlijk enzym dat de gewenste reductie van protonen met dezelfde efficiëntie uitvoert als platina (de beste proton-reductie katalysator die we kennen). Om de katalysator te verbinden met de porfyrynes maken we gebruik van supramoleculaire scheikunde, dat ons in staat stelt om op een gemakkelijke manier verschillende moleculaire bouwblokken met elkaar te verbinden. De $[2\text{Fe}-2\text{S}]$ clusters in Hoofdstuk 3 en 4 zijn uitgerust met pyridinegroepen die kunnen coördineren aan de centrale zinkatomen in de porfyrynes, zoals bijvoorbeeld in de metaal-organische roosters (MOF) beschreven in Hoofdstuk 6. Middels een dergelijke strategie laten we zien hoe een kunstmatig blad kan worden samengesteld uit elementen die op aarde in overvloed aanwezig zijn.

Het natuurlijk voorkomend $[\text{FeFe}]\text{H}_2\text{ase}$ enzym werkt zo efficiënt door twee functionaliteiten nabij het katalytisch actieve $[2\text{Fe}-2\text{S}]$ centrum. Het ene is een *zgn.* proton relay, dat een proton opneemt uit de omgeving en dit vlakbij het $[2\text{Fe}-2\text{S}]$ cluster vasthoudt tot het moment dat het proton nodig is in de reactiecyclus. Het tweede is een *zgn.* elektronenreservoir, dat hetzelfde doet maar dan voor elektronen in plaats van protonen. Op deze manier zijn er dus altijd protonen en elektronen aanwezig naast het katalytisch centrum, wat de reactie zeer efficiënt doet verlopen. In Hoofdstuk 3 laten we zien hoe de dimethylamino groep van een fosforamidiet ligand de functie van een proton relay vervult wanneer dit gekoppeld is aan een $[2\text{Fe}-2\text{S}]$ cluster. Dit leidt tot een hogere katalytische reactieorde in protonen vergeleken met katalysatoren die deze functionaliteit ontberen. Deze resultaten laten zien hoe een

enzymatische functionaliteit kan worden nabootst middels een radicaal andere chemische structuur dan aanwezig in de natuur. Dit inzicht gebruiken we in de daaropvolgende hoofdstukken voor het nabootsen van het elektronenreservoir.

Hoofdstuk 4 beschrijft een [2Fe-2S] katalysator gekoppeld aan een redox-actief dipyridylfosfool ligand, dat de eigenschappen van een elektronenreservoir nabootst. Middels een combinatie van electrochemische analyse, tijdsopgeloste infrarood spectroscopie, dichtheidsfunctionaaltheorie en spectroelectrochemie ontraadselen we de bijzondere eigenschappen van de katalysator en laten we zien dat het elektronenreservoir actief deelneemt aan de katalyse, d.w.z. het doneert een elektron aan het actieve centrum wanneer dat nodig is. Bovendien wordt de elektron-overdracht in zuur medium gefaciliteerd door protonering van de pyridinegroepen middels een gekoppelde elektron-proton overdracht. De katalysator is oplosbaar in waterig zuur milieu door protonering van de pyridinegroepen, wat leidt tot zeer snelle katalyse in verdund zwavelzuur. De katalysator verdraagt de aanwezigheid van zuurstof, waardoor het verwijderen van spoortjes zuurstof in een uiteindelijke toepassing vermeden kan worden.

Hoofdstuk 5 gaat dieper in op de redox- en protoneringeigenschappen van fosfool-gefunctionaliseerde [2Fe-2S] katalysatoren. Een combinatie van dichtheidsfunctionaaltheorie en electrochemische analyse laat zien dat de fosfoolliganden zorgen voor structurele integriteit van het [2Fe-2S] cluster na één-elektron reductie, terwijl bij de analoge fosfinecomplexen één-elektron reductie leidt tot het breken van een Fe-S binding. Deze structurele verschillen leiden tot verschillen in reactiviteit: in tegenstelling tot de fosfine-monoanionen zijn de fosfool-monoanionen basisch genoeg om geprotoneerd te worden door een zwak zuur, terwijl er juist elektronendichtheid weggenomen wordt van het katalytisch centrum. Hoewel de katalytische activiteit vrijwel identiek is voor alle complexen, is het katalytisch mechanisme zeer verschillend. Een implicatie van deze vinding is dat het mogelijk is het mechanisme van een katalysator te veranderen naar believen, zonder dat de efficiëntie afneemt. In fotokatalytische toepassingen kan dit van groot nut zijn, aangezien redox potentialen en de snelheid van individuele katalytische stappen dienen overeen te stemmen met de eigenschappen van de gebruikte chromoforen.

Hoofdstuk 6 beschrijft het ontwerp van macromoleculaire porfyriestructuren voor gebruik in een kunstmatig blad. Op basis van de geometrie van de katalysator uit Hoofdstuk 4 beschrijven we de restricties voor het ontwerp van macromoleculaire materialen die deze katalysator dienen in te kapselen. Vervolgens laten we zien dat deze restricties te rigide zijn om bruikbare supramoleculaire structuren te fabriceren.

ren, waaruit we concluderen dat de inkapseling van de katalysator waarschijnlijk in grote mate sterisch of kinetisch beperkt wordt. Aangezien een kunstmatig blad het meest praktisch op een vaste drager wordt gemaakt is het laatste deel van Hoofdstuk 6 gewijd aan de synthese van metaal-organische roosters (MOF) op transparante elektroden. De voorheen onbekende directe synthese van MOF-545-Zn op fluoride-gedoteerd tin-oxide levert een gelijkmatige, rode laag op die volledig elektrochemisch benaderbaar is. Aangezien deze MOF de grootste poriën heeft van alle tot nu toe bekende porfyriene MOFs zou deze structuur de katalysator met gemak moeten kunnen inkapselen. Toch is dat met de door ons gebruikte omstandigheden niet gelukt. Om alsnog vergelijkbare katalysatoren in deze MOF te kunnen vastzetten beschrijven we enkele alternatieve strategieën die in de wetenschappelijke literatuur bekend zijn en omgezet kunnen worden naar de hier beschreven structuren.

In dit proefschrift hebben we beschreven hoe kleine aanpassingen in de directe nabijheid van een proton reductie katalysator grote invloed kunnen hebben op het katalytisch mechanisme. We kennen deze invloeden hoofdzakelijk toe aan het voororganiseren van elektronen en protonen, en aan de geometrie van de katalytische intermediairen – allen tevens van grote invloed op de efficiëntie van het natuurlijk enzym. Eén eigenschap van kunstmatige [2Fe-2S] katalysatoren (in deze these en in de literatuur) blijft echter ongewijzigd, namelijk de overpotentiaal van ongeveer 0.6 V. We vermoeden dat deze overpotentiaal slechts omlaag gebracht kan worden door het simultaan (gekoppeld) overdragen van protonen en elektronen, of door het gebruik van zeer elektronrijke liganden (*bijv.* cyanide).

In het ontwerp van kunstmatige bladeren verwachten we dat MOFs belangrijke componenten zullen worden vanwege hun grote mate van stabiliteit, aanpasbaarheid, porositeit en gebruiksgemak. De manieren om katalysatoren in te kapselen zijn veelvuldig: door inweken van gastmoleculen, supramoleculaire coordinatie, schip-in-een-fles, covalente bindingen, post-synthetische linker uitwisseling, etc. Door deze grote mate van strategische vrijheid kan men MOFs beschouwen als de *LEGO*[®] van de scheikunde. Eén aspect zorgt er echter voor dat de meeste scheikundigen huiverig zijn voor het werken met MOFs: de noodzakelijkheid van heterogene analysemethodes. Wij hebben een sterk vermoeden dat wanneer de analyse van MOFs een routinemethode wordt, deze tak van chemie sterk zal opbloeien, en het kunstmatig blad langzaam onze daken zal bevolken.