



N₂ Fixation and Dehydrogenation of Methanol and Formic Acid with Late Transition Metal Complexes.

F. van de Watering

Samenvatting

Een van de mogelijkheden om de samenleving te verduurzamen op energiegebied is door gebruik te maken van nieuwe technologieën die zonne-energie in brandstof kunnen omzetten. Het gebruik van de zon als de belangrijkste energiebron is veelbelovend omdat: 1) zonne-energie nooit op zal raken; en 2) omdat 1 uur zonlicht dat de aarde bereikt momenteel voldoende energie bevat om de hele wereldbevolking voor een jaar van energie te voorzien. Er zijn verschillende strategieën om zonne-energie om te zetten naar een brandstof. Een mogelijkheid is de watersplitsing reactie waarbij zuurstof en waterstofgas gevormd worden uit water. Deze gasvormige brandstof kan in een brandstofcel worden gebruikt om stroom te genereren op elk gewenst moment. De opslag van H_2 in gasvorm is problematisch om verschillende technische redenen. Een alternatieve (reversibele) manier om zonne-energie op een chemische manier op te slaan is door gebruik te maken van reductiereacties, zoals de reductie van CO_2 of N_2 naar mierenzuur, methanol en andere koolstof-gebaseerde brandstoffen of ammoniak. De energie uit deze opslagmaterialen kan vervolgens weer worden afgegeven, hetzij in een brandstofcel of door dehydrogenering waarna het verkregen moleculaire waterstof in een brandstofcel kan worden gebruikt. Katalytische processen spelen een essentiële rol in al deze transformaties en dus is de ontwikkeling van nieuwe, efficiënte katalysatoren die deze reacties mogelijk maken belangrijk voor een succesvolle zon-gebaseerde brandstofeconomie. Dit proefschrift levert een bijdrage aan het “zonne-energie naar brandstof” thema, waarbij gebruik gemaakt wordt van nieuwe ruthenium gebaseerde katalytische systemen voor de dehydrogenering van koolstof gebaseerde brandstoffen. Daarnaast zijn er verschillende ruthenium, ijzer, kobalt en nikkel gebaseerde complexen onderzocht in relatie tot N_2 -activering.

Hoofdstuk 1 geeft een overzicht van homogene katalysatoren die in staat zijn om protonen en elektronen op een (reversibele) manier in CO_2 en N_2 op te slaan. Hoewel er al veel katalysatoren bestaan die CO_2 en waterstof in mierenzuur kunnen omzetten, zijn de katalysatoren die CO_2 en waterstof in methanol om kunnen zetten schaars en is het rationeel ontwerp voor deze katalysatoren nog niet mogelijk. De omgekeerde reactie, de katalytische ontleding van methanol tot CO_2 en H_2 met homogene katalysatoren, is meer succesvol en de aanwezigheid van een proton-accepterende groep lijkt gunstig te zijn voor het bevorderen van deze reactie. Echter, er bestaan ook katalysatoren zonder een proton-accepterende groep, maar die ook actief zijn.

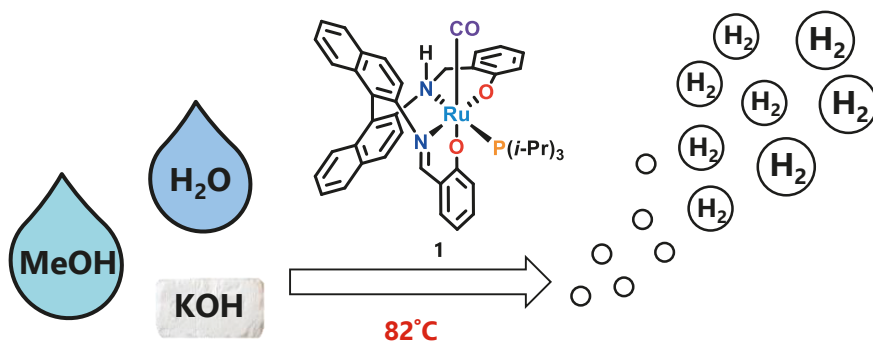
De focus van het inleidende hoofdstuk ligt op de uitdagingen in het vinden van katalysatoren die moleculaire stikstof kunnen omzetten in ammoniak met late eerste rij overgangsmetalen. Tevens wordt de katalytische reductie van stikstofgas naar silylamines besproken. Deze reductie naar silylamines is een alternatieve reductiereactie voor stikstofgas die over het algemeen hogere activiteiten onder mildere reactiecondities geeft en via een ander mechanisme verloopt. Er zijn twee verschillende methodes voor het

ontwerpen van katalysatoren die in staat zijn om stikstofgas te reduceren tot ammoniak: de Haber-Bosch geïnspireerde en de Nitrogenase geïnspireerde methode. De Haber-Bosch methode is gebaseerd op het splitsen van de twee N-atomen van het N_2 -molecuul in twee nitrido-type liganden, waarna reductie plaatsvindt. De beschreven systemen die moleculaire stikstof kunnen splitsen tot nitrido complexen, vormen stoichiometrische hoeveelheden ammoniak in aanwezigheid van protonen en elektronen. Helaas zijn deze systemen nog niet katalytisch actief. De Nitrogenase geïnspireerde katalysatoren opereren via toevoeging van protonen en elektronen aan het N_2 -molecuul, hetzij via een distale, afwisselende of (nieuw voorgestelde) hybride route. De meest actieve katalysatoren bevatten een ijzer centrum gecoördineerd aan een tripodaal of een pincer (of 'tang') ligand. Deze complexen hebben een TON van maximaal 59 equivalenten ammoniak en vormen de basis voor verder rationeel ontwerp van nieuwe katalysatoren. De grootste uitdaging bij het ontwikkelen van een effectief systeem voor de katalytische vorming van ammoniak is de selectiviteit, oftewel het limiteren van de concurrerende proton reductie reactie. Dit kan worden opgelost door gebruik te maken van zuren met een lage oplosbaarheid (resultierend in een lage proton concentratie) en door de reactie uit te voeren bij een lage temperatuur (hetgeen de selectiviteit voor N_2 versus H^+ reductiereactie bevordert). Daarnaast zijn de elektronische eigenschappen van het ligand en de aard van het atoom in trans-positie van het N_2 ligand (voor het optimaal stabiliseren van de tussenproducten) cruciale factoren in het ontwerp van nieuwe katalysatoren. Al deze factoren staan aan de basis voor het verder ontwerpen van nieuwe katalysatoren, zodat er beter begrip ontstaat over het N_2 reductie mechanisme en tevens de reactiviteit kan worden verbeterd.

In hoofdstuk 2 wordt de synthese van salen gebaseerde ruthenium complexen beschreven, welke zijn toegepast als katalysator in de methanol dehydrogeneringsreactie. Het ontwikkelen van nieuwe katalysatoren die moleculaire waterstof uit methanol kunnen halen, is van groot belang in verband met de ontwikkeling van duurzame energiedragers. In dit hoofdstuk wordt de synthese van het rutheniumcomplex $Ru(\text{salbinapht})(CO)(Pi-Pr_3)$ (salbinapht = 2-[(2-[(2-hydroxybenzyl) amino]-[1,1-binaphthalen]-2-yl) imino)methyl] phenolato) (**1**) beschreven. Dit complex kan methanol dehydrogeneren in aanwezigheid van water en base, waarbij H_2 , formaat en carbonaat gevormd worden (Figuur 1). Moleculaire waterstof is het enige gedetecteerde gas in de reactie en wordt gevormd met een omzet frequentie van 55 uur^{-1} bij 82 °C. Complex **1** bezit een carbonyl groep die afkomstig is uit methanol, zoals blijkt uit experimenten met gelabelde verbindingen. Het carbonyl ligand reageert met OH^- wat resulteert in de vorming van formaat ($HCOO^-$) en waterstof. Het CO-ligand is niet aanwezig in het actieve complex, zoals blijkt uit de label experimenten en karakterisering van het metaalcomplex onder de toegepaste reactiecondities. Uit deze experimenten blijkt tevens dat het salen afgeleide

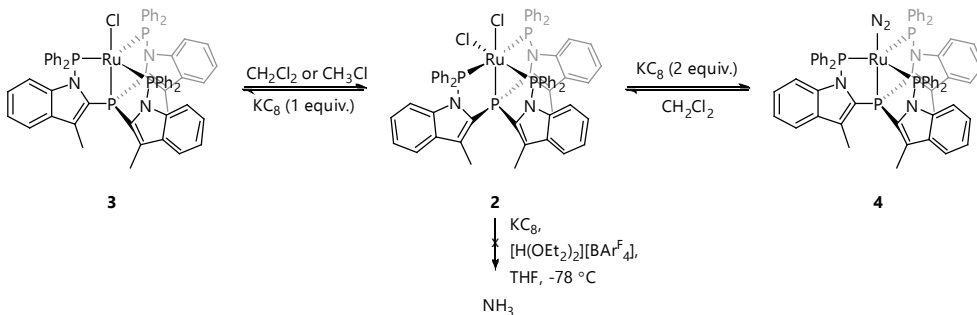
Samenvatting

ligand waarschijnlijk aan ruthenium gebonden blijft zitten. Tijdens katalyse werd echter wel soms de formatie van het $\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{H})_2(\text{P}i\text{-Pr}_3)_2$ complex waargenomen, wat ook een actieve methanol dehydrogeneringskatalysator is.



Figuur 1: Methanol dehydrogenering met complex 1.

Hoofdstuk 3 beschrijft het gebruik van het rigide tetradentaat tris(3-methylindol difenylfosfine)fosfine (PP_3) ligand om ruthenium complexen in lage oxidatietoestanden te vormen. In dit hoofdstuk wordt aangetoond dat het ruthenium(+II) dichlorido PP_3 complex (2) kan worden gereduceerd met één elektron tot het ruthenium(+I) complex (3), zoals blijkt uit EPR-spectroscopie en analyse van de structuur in de vaste stof met behulp van röntgendiffractie (X-ray) analyse. De isolatie van dit $\text{Ru}^{\text{I}}\text{ClPP}_3$ complex toont aan dat neutrale tripodale liganden metallo-radicalen ruthenium centra kunnen stabiliseren. Een tweede reductie leverde het ruthenium(0)- N_2 - PP_3 complex, dat mogelijk van belang is voor N_2 -reductiereacties.

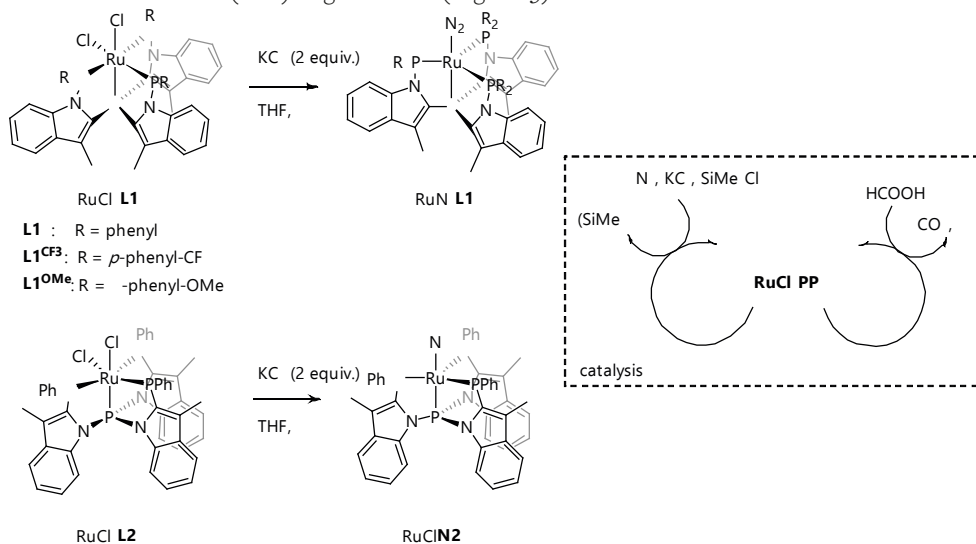


Figuur 2: De synthese van de ruthenium PP_3 complexen in oxidatietoestanden 0, +I, en +II.

Dit complex bleek echter inactief in N_2 reductie naar NH_3 nadat het complex werd gevormd uit ruthenium(+II)-dichlorido- PP_3 en KC_8 in aanwezigheid van $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ uitgevoerd bij lage temperatuur ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) in THF onder een N_2 -atmosfeer. Radicaal-type reactiviteit van de $\text{Ru}^{\text{I}}\text{ClPP}_3$ en $\text{Ru}^0\text{N}_2\text{PP}_3$ complexen werd vervolgens onderzocht door deze complexen te laten reageren met dichloormethaan, en door een

poging te doen tot een Kharasch additie van chloroform en styreen aan $\text{Ru}^{\text{I}}\text{ClPP}_3$. Er werd geen katalytische activiteit waargenomen voor deze reacties. In plaats daarvan, werd de vorming van het $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{PP}_3$ complex waargenomen. Dit is waarschijnlijk het resultaat is van één elektron oxidatie van het rutheniumcentrum door een chloor-radicaal afkomstig van dichloormethaan of chloroform.

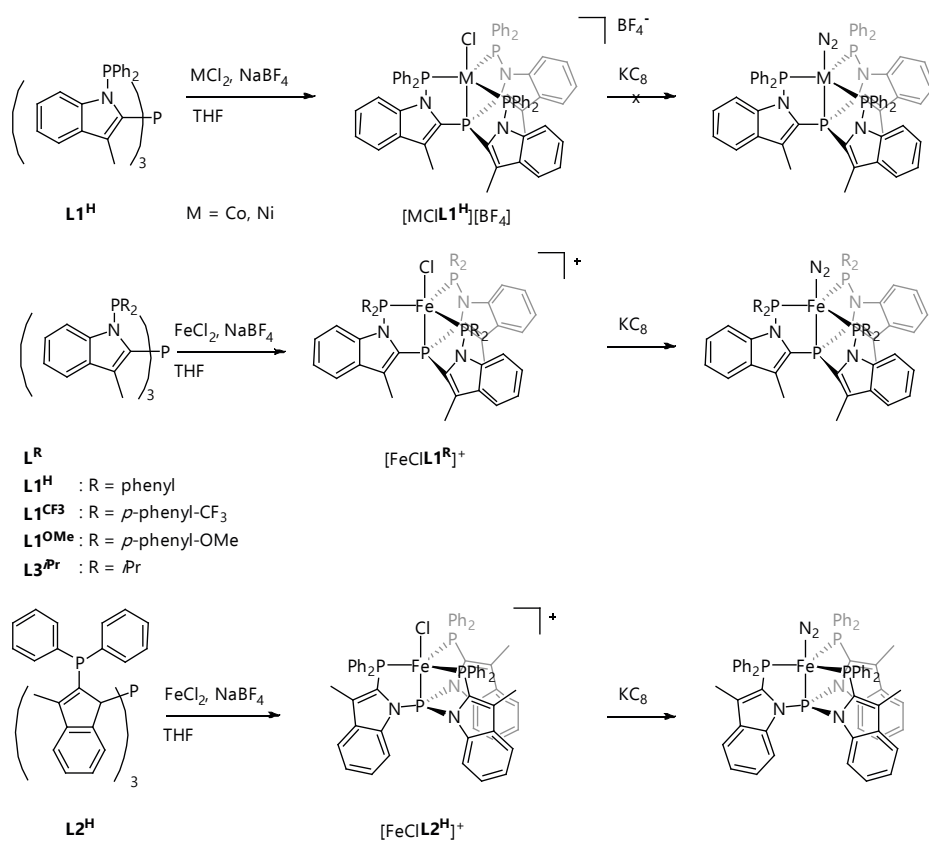
In hoofdstuk 4 wordt de coördinatiechemie van ruthenium complexen met tripodale tetradentaat PP_3 liganden uitgebreid onderzocht door liganden met verschillende elektronische eigenschappen (L1^{R} R = fenyl, *p*-fenyl- CF_3 of *p*-fenyl-OMe) en de bekende structurele isomeer (L2^{H}) te gebruiken (Figuur 3).



Figuur 3: Synthese van de RuCl_2PP_3 complexen en hun reactiviteit.

Daarnaast worden de ligand effecten in katalytische reacties onderzocht. De synthese en coördinatiechemie van de ruthenium(+II) dichlorido PP_3 complexen is beschreven, die elk een octaëdrische geometrie rond het metaalcentrum hebben. De kristalstructuren van deze complexen laten zien dat elk complex uit twee rotameren bestaan. In oplossing kunnen de spiegelbeeldcomplexen op basis van L1^{R} snel uitwisselen op de NMR-tijdschaal, terwijl het complex dat is gebaseerd op L2^{H} de twee afzonderlijke spiegelbeelden behoudt, zoals blijkt uit het meer gecompliceerde ^{31}P -NMR-spectrum voor het laatstgenoemde complex. Alle vier de complexen kunnen stikstofgas binden nadat het complex met twee elektronen gereduceerd is door een reactie met KC_8 . De complexen verschillen in hoe sterk moleculaire stikstof is gebonden, zoals blijkt uit de $\text{N}\equiv\text{N}$ -vibraties gemeten met infraroodspectroscopie, als gevolg van de ligand eigenschappen. De katalytische reductie van stikstofgas met de ruthenium(+II) complexen in aanwezigheid van KC_8 en SiMe_3Cl leverde stoichiometrische hoeveelheden van de overeenkomstige silylamine op. Door

de reductiereactie in de tijd te volgen werd duidelijk dat de reactie gepaard gaat met een incubatieperiode, hetgeen suggereert dat de complexen eerst omgezet moeten worden in hun actieve vorm. De katalytisch actieve deeltjes hebben mogelijk dezelfde structuur voor alle precursor complexen onder de katalytische condities, ongeacht de oorspronkelijke structuur van het startcomplex. De activiteit van deze complexen is ook onderzocht voor de katalytische dehydrogeneringsreactie van mierenzuur. Activiteiten tussen $\text{TOF} = 33$ en 124 h^{-1} werden gevonden, afhankelijk van het gebruikte ligand. Deze bevinding laten zien dat de modificatie van het ligand de snelheid van de mierenzuur dehydrogeneringsreactie onder de gebruikte omstandigheden kan beïnvloeden. Verdere studies met deze complexen moeten worden uitgevoerd om het reactiemechanisme te ontrafelen en de stabiliteit van de katalysatoren te verkennen.



Figuur 4: Coördinatie van het PP₃ ligand aan kobalt, nikkel en ijzer, en reductie tot het metaal(0) complex, waarbij stikstofgas alleen aan de ijzercomplexen bindt.

In Hoofdstuk 5 wordt de coördinatiechemie beschreven van de eerste rij overgangsmetalen Co^{II}, Ni^{II} en Fe^{II} met dezelfde tripodale PP₃ liganden als gerapporteerd in Hoofdstuk 4 (Figuur 4). Kobalt en ijzer complexen met een tripodaal ligand zijn bekende actieve

katalysatoren voor de reductie van moleculaire stikstof. De synthese en coördinatiechemie van de metaal(+II) complexen met $L1^H$ is beschreven en de gevormde complexen vertonen in alle gevallen een vijf-gecoördineerde trigonale bipyramidale coördinatiegeometrie rond het metaalcentrum zoals blijkt uit structuuranalyse middels röntgendiffractie. Vervolgens werd onderzocht of de gevormde $L1^H$ gebaseerde complexen N_2 kunnen coördineren wanneer deze worden gereduceerd met twee elektronen. De M^0-N_2 stretch frequentie in het infraroodspectrum werd echter alleen waargenomen voor het ijzer(O) complex. Waarschijnlijk leidt de coördinatie van een vijfde ligand aan de 17 (kobalt) of 18 (nikkel) VE PP_3 complexen tot een ongunstig 19 of 20 VE-complex. De serie van ijzer complexen werd uitgebreid door complexen te vormen met de andere PP_3 liganden. De coördinatie van stikstofgas aan deze complexen werd met infraroodspectroscopie bestudeerd na *in situ* reductie van deze complexen naar de ijzer(O) oxidatietoestand. Uit deze experimenten kan geconcludeerd worden dat de elektronische eigenschappen van het gebruikte ligand een substantiële invloed hebben op de mate van activering van de stikstofbinding van het aan ijzer gecoördineerde moleculaire stikstof ligand. Dit was ook al gezien voor de corresponderende ruthenium complexen gerapporteerd in hoofdstuk 4. De mate van activering van de N_2 -binding aan de ijzer(O) complexen geeft aan dat N_2 -reductie met deze katalysatoren mogelijk zou kunnen zijn.

Het onderzoek beschreven in dit proefschrift draagt bij aan het vinden van oplossingen voor de uitdagingen die nog te overwinnen zijn voor het gebruik van zonne-energie gebaseerde brandstoffen. De belangrijkste bijdragen aan dit thema zijn de nieuwe katalytische systemen op basis van ruthenium voor methanol en mierenzuur dehydrogenering. Bemoedigende eerste resultaten geven een goed uitgangspunt voor de ontwikkeling van betere katalytische systemen. Hoewel deze systemen niet beter zijn dan de in de literatuur bekende katalysatoren, dragen de verkregen mechanistische inzichten bij aan de verbetering van nieuwe katalysatoren op dit gebied. Verbetering van deze katalysatoren zouden zich moeten richten op de verhoging van de stabiliteit van de ruthenium salen complexen onder de toegepaste reactie-omstandigheden (hoofdstuk 2) en de opheldering van het mechanisme van mierenzuur dehydrogenering met de tripodale tetrachosphine systemen (hoofdstuk 4). Nieuwe coördinatiechemie van de indool gebaseerde tripodale tetradentaat fosfine liganden met ruthenium en ijzer, zoals de stabilisatie van oxidatietoestand(+I) ruthenium en de synthese van ruthenium(O) en ijzer(O) N_2 -complexen (hoofdstuk 3, 4 en 5), openen mogelijkheden voor de ontwikkeling van nieuwe radicaalchemie of activering van moleculaire stikstof. Het gebruik van complexen gebaseerd op beschikbare metalen zoals Fe, Co, Ni en het begrip van hun coördinatiechemie met tripodale indolylphosphine liganden, opent mogelijkheden voor toekomstig gebruik van deze systemen als duurzame katalysatoren voor bijvoorbeeld het

Samenvatting

reduceren van onverzadigde verbindingen. Aangezien er veel onderzoek op het gebied van N_2 reductie gedaan wordt, is het mogelijk dat er in de toekomst nieuwe inzichten en alternatieve reactieomstandigheden worden gevonden die katalyse met de PP_3 gebaseerde complexen mogelijk maken. De gerapporteerde PP_3 distikstofcomplexen van ruthenium en ijzer blijven daarom interessante kandidaten als katalysatoren voor N_2 reductie.